

夏天翔, 潘吉秀, 姜林, 等. 应用过硫酸盐氧化法预测焦化厂土壤中 PAHs 的生物有效性[J]. 环境科学研究, 2015, 28(7): 1099-1106.

XIA Tianxiang, PAN Jixiu, JIANG Lin *et al.* Application of persulfate oxidation to predict PAHs bioavailability in soils at a coking plant site[J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(7): 1099-1106.

应用过硫酸盐氧化法预测焦化厂土壤中 PAHs 的生物有效性

夏天翔^{1,2}, 潘吉秀^{1,3}, 姜林^{1,2}, 赵丹⁴, 尧水红⁵, 王世杰^{1,2}, 贾晓洋^{1,2}

1. 北京市环境保护科学研究院, 污染场地风险模拟与修复北京市重点实验室, 北京 100037

2. 国家城市环境污染控制工程技术研究中心, 北京 100037

3. 首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京 100048

4. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101

5. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081

摘要: 采用过硫酸盐氧化法测定了北京市某焦化厂表层土壤中 16 种 PAHs 的生物有效性, 并分析了过硫酸盐氧化前、后 SOM (土壤有机质) 的质量分数及其结构组成, 以研究过硫酸盐氧化法预测焦化厂土壤中 PAHs 生物有效性方面的可行性. 结果表明: ①7 个供试土壤样品中 $w(\sum \text{PAHs})$ (16 种 PAHs 质量分数之和) 为 10.80 ~ 249.00 mg/kg, 并以 HPAHs (高分子量 PAHs) 为主. 不同环数 PAHs 的质量分数与 $w(\text{SOM})$ 均呈正相关, 二者关系符合对数方程 (R^2 为 0.653 ~ 0.798). ②依据过硫酸盐氧化前、后土壤中 $w(\text{PAHs})$ 的变化得到 PAHs 的生物有效性, 其中 2 ~ 3 环 PAHs 的生物有效性平均值为 0.46, 略高于 4 环 PAHs (0.22) 和 5 ~ 6 环 PAHs (0.28). 较高 $w(\text{SOM})$ 及 HPAHs 均易引起焦化厂土壤中 PAHs 生物有效性的下降. ③过硫酸盐氧化前不同环数 PAHs 的质量分数与氧化后 PAHs 的残留量呈显著正相关 (R^2 为 0.991 ~ 0.994), 故可利用过硫酸盐氧化前的 $w(\text{PAHs})$ 预测土壤中 PAHs 的生物有效性. ④与过硫酸盐氧化前相比, 氧化后土壤中 $w(\text{SOM})$ 平均下降 23.0%, FTIR (傅里叶变换红外光谱) 分析结果显示, 1448 cm^{-1} 处吸收峰表征的脂肪碳可能是被氧化去除的软质碳的主要组分, 氧化后 SOM 中的芳香碳相对吸光度增幅为 0.88% ~ 11.62%, 可引起 SOM 的缩合程度加剧、憎水性增强. 因此, 过硫酸盐氧化法能够作为测定焦化厂土壤中 PAHs 生物有效性的快速方法, 可利用过硫酸盐氧化前的 $w(\text{PAHs})$ 预测土壤中 PAHs 的生物有效性.

关键词: 过硫酸盐; PAHs; 生物有效性; SOM (土壤有机质); FTIR (傅里叶变换红外光谱)

中图分类号: X53

文章编号: 1001-6929(2015)07-1099-08

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2015.07.12

Application of Persulfate Oxidation to Predict PAHs Bioavailability in Soils at a Coking Plant Site

XIA Tianxiang^{1,2}, PAN Jixiu^{1,3}, JIANG Lin^{1,2}, ZHAO Dan⁴, YAO Shuihong⁵, WANG Shijie^{1,2}, JIA Xiaoyang^{1,2}

1. Beijing Key Laboratory for Risk Modeling and Remediation of Contaminated Sites, Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China

2. National Urban Environment Pollution Control Engineering Techniques Research Center, Beijing 100037, China

3. Capital Normal University, College of Resource Environment and Tourism, Beijing 100048, China

4. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

5. Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China

Abstract: To assess the feasibility of persulfate oxidation for predicting the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils polluted by the coking process, persulfate oxidation was used to determinate bioavailable fraction of 16 priority PAHs (US EPA) in surface soils from a coking plant in Beijing, China. The changes in contents and components of the soil organic matter (SOM) were

investigated before and after oxidation. The results showed: 1)

收稿日期: 2015-01-27

修订日期: 2015-04-13

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (21207122)

作者简介: 夏天翔 (1979-) 男, 江苏镇江人, 副研究员, 博士, 主要从事污染场地调查与修复研究, xtx0715@163.com.

The total concentrations of PAHs in seven test soils were between 10.80 and 249.00 mg/kg, dominated by high molecular weight PAHs. There was a significant positive correlation between the

PAHs concentrations for different ring groups and the content of SOM in soils, according with a logarithmic equation (R^2 values ranged from 0.653 to 0.798). 2) The bioavailability of PAHs was expressed as the ratio of oxidated PAHs concentration to initial PAHs concentration. Bioavailability of 2-3 ring PAHs was 0.46, higher than 4 ring PAHs (0.22) and 5-6 ring PAHs (0.28). High SOM content and high molecular weight of PAHs caused the decrease in PAHs bioavailability. 3) There was a significant positive linear relationship between initial PAHs concentrations and residual PAHs concentrations for different ring groups (R^2 values ranged from 0.991 to 0.994). Thus, an empirical equation could be built to calculate the PAHs bioavailability based on the initial PAHs concentrations. 4) After persulfate oxidation, average SOM content decreased by 23.0%, and fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopy showed that aliphatic carbons characterized by the absorption peak at 1448 cm^{-1} might be the main component of the oxidized soft carbon in soils. A slight increasing by 0.88% to 11.62% for aromatic carbon in relative absorbance values provided the evidence that the persulfate oxidation would make the residual SOM more condensed and hydrophobic. In summary, persulfate oxidation could be adopted to determine PAHs bioavailability rapidly in coking plant soils, especially using the empirical equation to predict soil PAHs bioavailability based on its initial concentration.

Keywords: persulfate; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); bioavailability; soil organic matter (SOM); fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopy

PAHs 是环境中普遍存在的有机污染物,大多数 PAHs 极其稳定,难以降解,能在环境中长期累积,具有致癌、致畸和致突变性,因此土壤中 PAHs 的污染及其修复受到广泛关注. 土壤中 PAHs 的存在形态(主要包括溶解态、吸附态以及封锁态)是影响其修复效率的关键因素之一. 外源 PAHs 首先通过快速过程进入土壤大孔隙,并吸附在各种有机-无机颗粒表面、非水相液体及 SOM(土壤有机质)的橡胶态无定型结构中,即胡敏酸(humic acid, HA)和富里酸(fulvic acid, FA)等有机组分中^[1],这类有机组分通常多孔、有弹性、亲油、较软、呈凝胶体状、包裹在土壤颗粒表面,为软质炭^[2];随着 PAHs 在土壤中吸附时间的延长,PAHs 经过慢速过程缓慢扩散到土壤微生物无法进入的微孔或分配进入 SOM 的玻璃态浓缩结构中,即胡敏素(humin, HM)等组分中,而胡敏素通常较硬、无弹性、玻璃化、位于颗粒间孔隙中,为硬质炭^[2]. PAHs 进入玻璃态浓缩结构的过程通常称为封锁^[3]. 封锁后 PAHs 的生物有效性和化学可提取性降低. 综上,基于 PAHs 在土壤中的不同存在形态,可将其分为生物有效态 PAHs 和非生物有效态 PAHs,前者指吸附于软质炭的 PAHs,因符合线性吸附且吸附强度低,而易于被生物降解;后者指吸附于硬质炭的 PAHs,属于非线性吸附且吸附强度高(尤其污染物含量较低时),而不易被生物降解^[4].

近年来,土壤中包括 PAHs 在内的有机污染物的生物有效性评价已成为国内外研究热点^[4-10],其中,过硫酸盐氧化法可作为测定土壤中 PAHs 生物有效性的推荐方法^[4-7]. 过硫酸盐在加热条件下分解产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$),能够与 SOM 发生一系列复杂

的激活—链式反应,从而氧化 SOM 以及软质炭中的 PAHs. Cuypers 等^[4]研究表明,经过硫酸盐氧化 3 h 后土壤和沉积物中 PAHs 的残留量与生物降解 21 d 后基本一致,二者呈线性正相关(R^2 为 0.91 ~ 0.97),不同环数 PAHs 的斜率为 0.91 ~ 1.02. 因此,可以根据过硫酸盐氧化前、后 $w(\text{PAHs})$ 的变化情况来测定土壤中 PAHs 的生物有效性. 与传统的环式糊精萃取、温和溶剂提取(正丁醇)、超临界 CO_2 提取等方法相比,过硫酸盐氧化法在测定过程中具有时间短、操作简便等显著优点,并且不易引起 SOM 膨胀,从而不会影响 PAHs 的解吸^[4].

我国焦化生产已有数十年,PAHs 进入土壤介质后,随着时间的延长可通过各种物理、化学和生物过程在土壤中逐渐老化,包括自然降解、SOM 吸附、封锁等过程,导致其生物有效性明显降低^[11];此外,SOM 的来源、组成、异质性等均对 PAHs 的老化过程具有重要影响^[2]. 因此,研究特定场地土壤中 PAHs 的生物有效性不仅有利于合理预测其生物修复效率,同时对于评估其健康风险也非常重要^[12].

目前,关于过硫酸盐氧化法测定焦化场地土壤中 PAHs 生物有效性的研究仍相对较少,对于过硫酸盐氧化前、后 SOM 的结构变化也不十分清楚. 为此,该研究选择我国典型的焦化污染场地,采用过硫酸盐氧化法,分析 $w(\text{SOM})$ 、PAHs 环数及氧化前 $w(\text{PAHs})$ 对 PAHs 生物有效性的影响,并初步探讨过硫酸盐氧化前、后 SOM 的质量分数及其结构组成的变化,以期作为焦化污染场地土壤修复和环境风险管理提供参考.

1 研究方法

1.1 案例场地概况

案例场地为北京市某大型钢铁联合企业的焦化厂,位于石景山区西南部,为永定河冲洪积扇顶部。炼焦生产始于1937年,逐渐发展成为大型煤炭和化工产品综合生产加工基地,占地面积约28 hm²,共有设备1 896台,总装机容量30 000 kW,有5座现代化焦炉及配套的备煤系统、煤气净化系统和质检系统。年产焦炭190×10⁴ t以上,焦炉煤气日产量达210×10⁴ m³,轻苯和焦油年处理能力分别为2.5×10⁴和7.5×10⁴ t,可生产苯、萘、酚、沥青和硫胺等20余种化工产品。涉及备煤、炼焦、筛焦、煤气净化、焦油化产回收、精苯、煤气发生炉制气、两段炉制气等工序。2010年底,随着钢铁活动的压缩停产,炼焦生产停止。为保障土地再开发过程中的健康和环境安全,该焦化厂于2012年8月启动了场地环境调查工作,初步调查结果显示,该场地表层土壤受PAHs污染严重,已经成为制约场地开发的关键因素之一。

1.2 土壤样品采集

于2012年10月—2013年9月,在该场地采集了约100个土壤样品,根据 $w(\text{PAHs})$ 监测结果,选择其中7个(编号为S1~S7)代表该场地PAHs污染的表层(0~1 m)土壤(砂质粉土,pH为7.6~8.7)。将土壤样品风干、去除杂质、密封冷藏,备用。

1.3 $w(\text{PAHs})$ 的测定

采用US EPA 8270D-2007气相色谱质谱法测定土壤中 $w(\text{PAHs})$:定量称取20 g土壤样品,加入 $V(\text{丙酮}):V(\text{水})$ 为4:1、固液比为1:10的溶液,在室温下以150 r/min振荡1 h,13 000 g离心5 min,取20 μL 离心后的萃取液,进行液相色谱检测,测定 $w(\text{PAHs})$ 。

1.4 过硫酸盐氧化法

过硫酸盐氧化过程及PAHs残留量测定:①利用美国Leco公司的TruSpecCN元素分析仪测定 $w(\text{SOM})$ 。②取5 g土壤样品,加入过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)和去离子水,使 $m(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}):m(\text{SOM})$ 为12:1, $\rho(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ 为0.035 7 g/mL,于70 °C下以20 r/min水浴振荡3 h,将处理过的样品过滤,同样采用1.3节方法测定PAHs的残留量^[4]。每个土壤样品设3次重复,结果取其平均值。

1.5 土壤有机碳的FTIR检测

采用FTIR(傅里叶变换红外光谱)法测定SOM的结构组成:将烘干后的待测土壤样品与溴化钾(KBr)以质量比为1:100在玛瑙研钵中混合碾磨均匀,压片,采用傅里叶变换红外光谱仪(VERTEX 70,

Bruker公司,德国)测定SOM的结构组成,采用OPUS软件处理红外图谱。扫描次数为32,分辨率为4.000 cm^{-1} ,扫描范围为600~4 000 cm^{-1} 。对光谱进行校正,以去除水气和CO₂的影响。

2 结果与讨论

2.1 土壤中PAHs的质量分数、组成及其与 $w(\text{SOM})$ 的关系

由表1可见,供试土壤中 $w(\sum\text{PAHs})$ (16种PAHs质量分数之和)为10.80~249.00 mg/kg,与贾晓洋等^[13-15]的研究结果较为接近;其中 $w(2\sim3\text{环PAHs})$ 为2.00~48.80 mg/kg, $w(4\text{环PAHs})$ 为4.40~89.30 mg/kg, $w(5\sim6\text{环PAHs})$ 为4.40~89.30 mg/kg。

通常将2~3环PAHs称为LPAHs(低分子量PAHs),4环及以上的PAHs称为HPAHs(高分子量PAHs)。供试土壤样品的LPAHs/HPAHs仅为0.08~0.29,均低于1,表明该场地表层土壤中PAHs以高分子量为主。有研究^[16]表明,土壤中HPAHs通常比LPAHs降解得慢,并且由于其难以挥发、淋失,导致表层土壤通常以HPAHs为主^[13,17]。

供试土壤中 $w(\text{SOM})$ 为9.90~403.80 g/kg, $w(\sum\text{PAHs})$ 仅占 $w(\text{SOM})$ 的0.11%~0.42%,与Cuypers等^[4]研究结果(0.08%~0.72%)相接近。由于PAHs属于非极性有机污染物,憎水性强,因此易于被SOM所吸附。通常 $w(\text{SOM})>1.00\text{ g/kg}$ 时,土壤中大部分PAHs会被SOM所吸附^[18]。分析结果显示,不同环数PAHs的质量分数与 $w(\text{SOM})$ 均呈正相关,二者关系符合对数方程(R^2 为0.653~0.798),表明土壤中不同环数PAHs质量分数的增速均随 $w(\text{SOM})$ 的增加呈减缓趋势,即与 $w(\text{SOM})$ 为98.21~403.78 g/kg时相比, $w(\text{SOM})$ 为5.92~98.21 g/kg时的 $w(\text{PAHs})$ 增速明显较高(见图1)。

2.2 过硫酸盐氧化后土壤中PAHs的残留量及生物有效性

将氧化后残留的PAHs作为非生物有效态PAHs,被氧化去除的 $w(\text{PAHs})$ (即生物有效态PAHs)与氧化前 $w(\text{PAHs})$ 之间的比值即其生物有效性。由图2可见,2~3环PAHs的生物有效性平均值为0.46,略高于4环PAHs(0.22)和5~6环PAHs(0.28)。由于LPAHs与SOM的吸附较弱,更易被氧化去除^[19-20],故其生物有效性高于HPAHs。但另有研究表明,由于LPAHs更易进入土壤三维孔隙中被封锁^[21],从而不易被氧化。由此可见,PAHs环数并非决定其生物有效性的唯一因素。

表1 供试土壤中 PAHs 的质量分数、组成及 $w(\text{SOM})$

Table 1 Contents and compositions of PAHs, and SOM contents in the soils

项目	土壤样品编号						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Nap	0.95	0.01	1.03	1.17	3.93	3.91	8.01
Acy	0.01	0.05	0.12	0.08	0.51	0.14	0.92
Ace	0.12	0.11	0.26	0.75	1.54	4.13	6.37
Flu	0.11	0.01	0.01	0.01	0.01	3.00	4.21
Phe	1.05	1.52	4.29	6.52	10.90	16.60	22.10
Ant	0.18	0.31	0.76	1.27	5.14	5.35	7.19
Fla	1.85	3.84	10.50	11.40	21.90	20.40	26.60
Pyr	1.60	2.93	8.91	9.43	18.20	17.80	22.70
BaA	0.01	2.43	8.74	9.01	16.30	18.60	22.90
Chr	0.93	2.15	7.53	7.54	12.00	13.60	17.10
BbF	1.29	3.13	11.30	12.30	19.90	22.90	25.80
BkF	0.50	1.19	4.44	3.76	6.80	8.54	12.60
BaP	0.65	1.53	6.70	7.75	11.40	16.40	18.30
IP	0.72	2.08	8.98	12.00	15.50	22.60	27.10
DBA	0.13	0.45	2.13	2.58	3.66	4.97	6.21
BghiP	0.70	2.04	8.90	12.70	13.20	18.60	20.90
Σ PAHs ¹⁾	10.80	23.80	84.60	98.30	160.90	197.50	249.00
2~3 环 PAHs	2.40	2.00	6.50	9.80	22.00	33.10	48.80
4 环 PAHs	4.40	11.40	35.70	37.40	68.40	70.40	89.30
5~6 环 PAHs	4.00	10.40	42.50	51.10	70.50	94.00	110.90
$w(\text{SOM}) / (\text{g/kg})$	9.88	5.92	59.32	60.42	98.21	46.74	403.78
LPAHs/HPAHs	0.29	0.09	0.08	0.11	0.16	0.20	0.24

注: 1) 表示 16 种 PAHs 的总和.

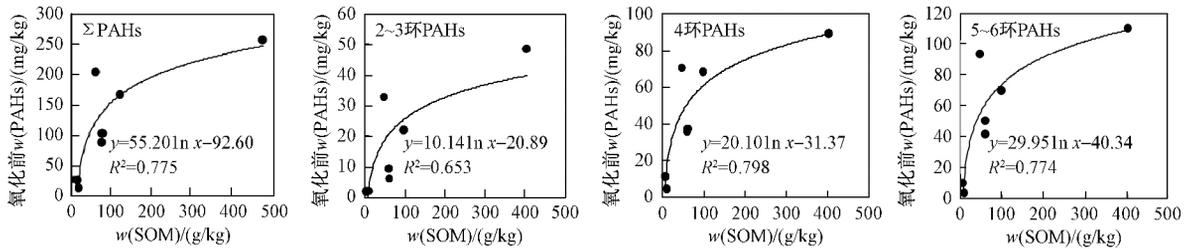


图1 $w(\text{SOM})$ 与不同环数 $w(\text{PAHs})$ 的相关性

Fig. 1 Correlations between SOM contents and PAHs concentrations for different ring groups in the soils

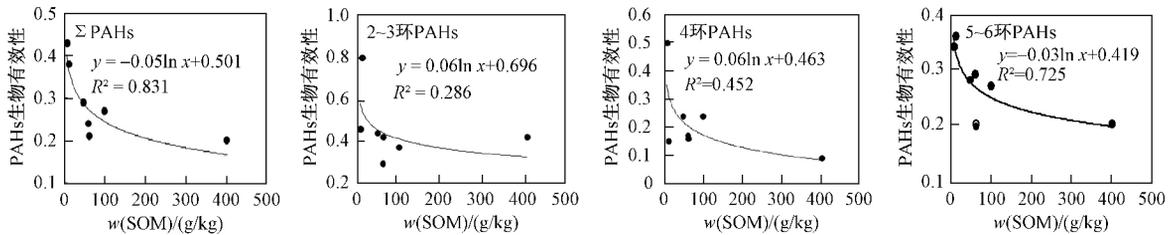


图2 氧化前 $w(\text{SOM})$ 与 PAHs 生物有效性的相关性

Fig. 2 Correlations between SOM contents before oxidation and bioavailability of PAHs for different ring groups in the soils

由图2可知,随着土壤中 $w(\text{SOM})$ 的增加,氧化前土壤中 PAHs 的生物有效性基本呈下降趋势,采用对数方程进行拟合 R^2 表现为 Σ PAHs(0.831) > 5~

6 环 PAHs(0.725) > 4 环 PAHs(0.452) > 2~3 环 PAHs(0.286). 这与已有研究结果相一致,如 Bogan 等^[3, 22] 研究发现, Fenton 试剂对 PAHs 的氧化效率随

着 $w(\text{SOM})$ 的升高而降低; YANG 等^[23] 分析结果也显示 $w(\text{SOM})$ 由 0.2% 升至 7.1% 时,非生物有效态芘、芴、蒽、荧蒽、芘的质量分数的平均值由 0.44 mg/kg 升至 1.21 mg/kg。

由图 3 可见,过硫酸盐氧化后,土壤中 ΣPAHs 、2~3 环 PAHs、4 环 PAHs、5~6 环 PAHs 的残留量分

别为 6.70~198.60、0.45~28.36、3.70~81.20、2.60~89.10 mg/kg, LPAHs 的残留量小于 HPAHs。不同环数 PAHs 的残留量与过硫酸盐氧化前 $w(\text{PAHs})$ 均呈显著正相关, ΣPAHs 、2~3 环 PAHs、4 环 PAHs、5~6 环 PAHs 对应线性方程的斜率分别为 0.774、0.581、0.863、0.776, R^2 为 0.991~0.994。

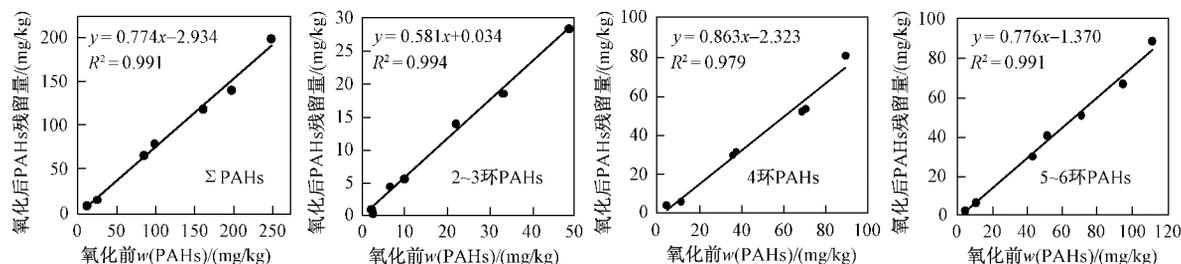


图 3 氧化前土壤 $w(\text{PAHs})$ 和氧化后 PAHs 残留量的相关性

Fig. 3 Correlations between PAHs concentrations before oxidation and residual PAHs concentrations for different ring groups after oxidation in the soils

依据图 3 拟合获得的线性方程,可直接根据氧化前土壤中 $w(\text{PAHs})$ 预测 PAHs 的残留量,进而间接计算其生物有效性,计算公式如式(1)~(4)所示。

$$B_{11} = (0.226 + 2.934/C_{b1}) \quad (1)$$

$$B_{12} = (0.419 - 0.034/C_{b2}) \quad (2)$$

$$B_{13} = (0.137 + 2.323/C_{b3}) \quad (3)$$

$$B_{14} = (0.224 + 1.370/C_{b4}) \quad (4)$$

式中: B_{11} 、 B_{12} 、 B_{13} 、 B_{14} 分别为 ΣPAHs 、2~3 环 PAHs、4 环 PAHs、5~6 环 PAHs 的生物有效性; C_{b1} 、 C_{b2} 、 C_{b3} 、

C_{b4} 分别为氧化前土壤 $w(\Sigma\text{PAHs})$ 、 $w(2\sim3\text{环PAHs})$ 、 $w(4\text{环PAHs})$ 、 $w(5\sim6\text{环PAHs})$, mg/kg。

2.3 过硫酸盐氧化后 SOM 质量分数及其结构的变化

由表 2 可见,与过硫酸盐氧化前相比,过硫酸盐氧化后土壤中 $w(\text{SOM})$ 降幅为 0.8%~90.4% (平均值为 23.0%),与已有研究结果(20%~40%)^[24-26] 较为接近; $w(\Sigma\text{PAHs})$ 降幅为 20.2%~42.8%,其减少量仅占 $w(\text{SOM})$ 减少量(即被氧化去除的 $w(\text{SOM})$) 的 0.05%~4.22%。

表 2 氧化前、后土壤中 $w(\text{SOM})$ 和 $w(\Sigma\text{PAHs})$ 的变化

Table 2 Changes of SOM contents and total PAHs concentrations before and after oxidation in the soils

土壤样品编号	$w(\text{SOM})$ / (g/kg)			$w(\text{SOM})$ 降幅/%	$w(\Sigma\text{PAHs})$ / (mg/kg)			$w(\Sigma\text{PAHs})$ 降幅/%	[$w(\Sigma\text{PAHs})$ 减少量/ $w(\text{SOM})$ 减少量]/%
	氧化前	氧化后	减少量		氧化前	氧化后	减少量		
S1	9.88	6.78	3.10	31.4	10.76	6.70	4.06	37.7	0.13
S2	5.92	0.57	5.35	90.4	23.77	13.59	10.18	42.8	0.19
S3	59.32	58.84	0.48	0.8	84.59	64.48	20.11	23.8	4.22
S4	60.42	59.35	1.07	1.8	98.26	77.93	20.33	20.7	1.89
S5	98.21	85.43	12.78	13.0	160.88	117.34	43.54	27.1	0.34
S6	46.74	42.87	3.87	8.3	197.54	139.48	58.06	29.4	1.50
S7	403.78	308.32	95.46	23.6	249.01	198.61	50.40	20.2	0.05

FTIR 是定性分析有机物官能团的重要手段之一,该方法根据红外吸收曲线的峰位、峰强以及峰形来判断化合物中是否存在某些官能团。由过硫酸盐氧化前、后土壤红外光谱的变化(见图 4)可知,土壤中出现的红外吸收峰及其对应的碳官能团主要包括: 3 439 cm^{-1} 为酚、醇或羧酸类 O—H 伸缩振动; 2 922

和 2 852 cm^{-1} 为脂肪族 CH_2 的 C—H 伸缩振动; 1 632 cm^{-1} 为芳香环的环伸缩 C=C 振动和羧酸 COO—振动; 1 448 cm^{-1} 为脂肪族 C—H 弯曲振动、酚类 O—H 或羧酸类 COO—振动; 1 033 cm^{-1} 为伯醇或芳香脂中的 C—O 振动; 875 cm^{-1} 可能为黏粒 O—H 弯曲振动^[27]。

根据文献[27],采用相对吸光度表征过硫酸盐氧化前、后 SOM 结构的变化,根据式(5)~(7)计算芳香碳(1 632 cm⁻¹)、脂肪碳 1(1 448 cm⁻¹)和脂肪碳 2(2 852 cm⁻¹和 2 922 cm⁻¹)的相对吸光度.

$$rA_{1\ 632} = A_{1\ 632} / \sum A_{(875 \sim 3\ 439)} \quad (5)$$

$$rA_{1\ 448} = A_{1\ 448} / \sum A_{(875 \sim 3\ 439)} \quad (6)$$

$$rA_{(2\ 852+2\ 922)} = (A_{2\ 852} + A_{2\ 922}) / \sum A_{(875 \sim 3\ 439)} \quad (7)$$

式中, $rA_{1\ 632}$ 、 $rA_{1\ 448}$ 以及 $A_{1\ 632}$ 、 $A_{1\ 448}$ 分别为 1 632、1 448 cm⁻¹ 处吸收峰的相对吸光度以及吸光度, $rA_{(2\ 852+2\ 922)}$ 、 $A_{(2\ 852+2\ 922)}$ 分别为 2 852 和 2 922 cm⁻¹ 处吸收峰的相对吸光度之和以及吸光度之和, $\sum A_{(875 \sim 3\ 439)}$ 为 875 ~ 3 439 cm⁻¹ 范围内主要吸收峰的

吸光度之和.

与过硫酸盐氧化前相比,过硫酸盐氧化后芳香碳的相对吸光度略有增加,增幅为 0.88% ~ 11.62% (见图 5),进一步证明了过硫酸盐氧化将引起 SOM 的缩合程度加剧^[4 28],浓缩的 SOM 憎水性更强^[29]. 所有供试土壤样品中脂肪碳 1 的相对吸光度均明显下降,降幅为 3.60% ~ 20.33%,表明其可能是被氧化去除的软质碳的主要组分. 周江敏等^[30]研究表明,软质炭中的富里酸以含有大量的羧基为主要结构特征,主要由碳水化合物组成,芳香族不饱和物质较少. 而脂肪碳 2 的相对吸光度有所增加(仅 S3 土壤样品除外),增幅为 1.10% ~ 17.70%,则其可能是来自于脂肪族的生物聚合物^[28].

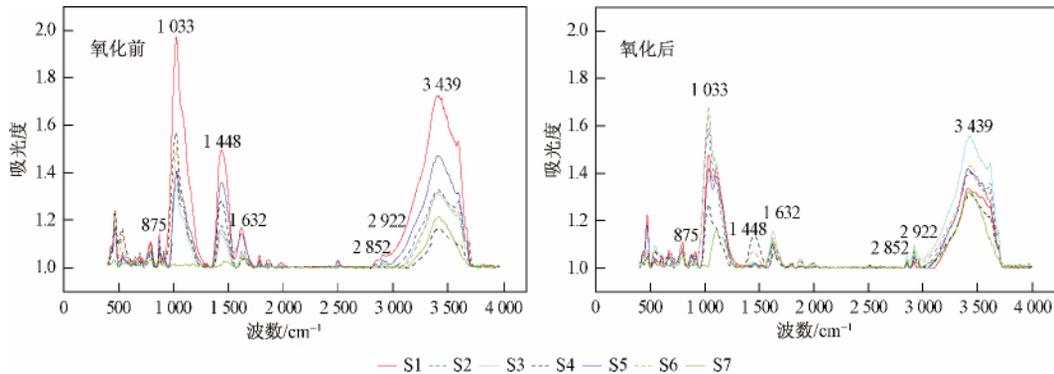


图 4 氧化前、后土壤的红外光谱

Fig. 4 Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectra before and after oxidation in the soils

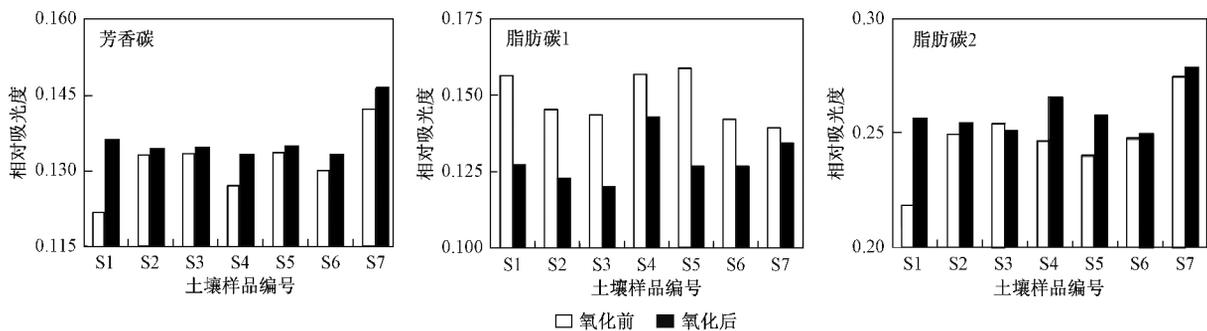


图 5 氧化前、后土壤中芳香碳、脂肪碳 1 和脂肪碳 2 相对吸光度的变化

Fig. 5 Changes of relative Fourier Transform Infra-Red (FTIR) absorption intensity of aromatic-C, aliphatic-C1 and aliphatic C2 before and after oxidation in the soils

3 结论

a) 供试焦化厂表层土壤中 $w(\sum \text{PAHs})$ 为 10.80 ~ 249.00 mg/kg,不同环数 PAHs 的质量分数与 $w(\text{SOM})$ 均呈正相关,二者关系符合对数方程(R^2 为 0.653 ~ 0.798).

b) 较高 $w(\text{SOM})$ 及 HPAHs 均易引起土壤中

PAHs 生物有效性的下降.过硫酸盐氧化后,不同环数 PAHs 的残留量与氧化前 $w(\text{PAHs})$ 均呈正相关(R^2 为 0.991 ~ 0.994),故可利用氧化前 $w(\text{PAHs})$ 预测土壤中 PAHs 的生物有效性.

c) 过硫酸盐氧化后,土壤中 $w(\text{SOM})$ 平均下降 23.0%,芳香碳的相对吸光度增幅为 0.88% ~

11.62% ,脂肪碳 1 的相对吸光度下降 3.60% ~ 20.33% ,不同组分 SOM 相对吸光度的变化有助于进一步阐述过硫酸盐氧化机理。

d) 总体而言,利用该研究建立的过硫酸盐氧化法预测公式,可通过测定土壤氧化前 $w(\text{PAHs})$ 来初步预测 PAHs 的生物有效性,从而为焦化厂 PAHs 污染土壤的治理修复提供依据。

参考文献(References):

- [1] WEBER W J ,MCGINLEY P M ,KATZ L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. I. conceptual basis and equilibrium assessments[J]. *Environmental Science & Technology* , 1992 26(10) : 1955-1962.
- [2] AHANGAR A G. Sorption of PAHs in the soil environment with emphasis on the role of soil organic matter: a review [J]. *World Applied Sciences Journal* 2010 11(7) : 759-765.
- [3] BOGAN B W ,TRBOVIC V. Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: roles of total organic carbon , humin and soil porosity [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2003 , 100(1/2/3) : 285-300.
- [4] CUYPERS C ,GROTHENHUIS T ,JOZIASSE J *et al.* Rapid persulfate oxidation predicts PAH bioavailability in soils and sediments [J]. *Environmental Science & Technology* 2000 34(10) : 2057-2063.
- [5] CUI Xinyi ,MAYER P ,GAN J. Methods to assess bioavailability of hydrophobic organic contaminants: principles , operations , and limitations [J]. *Environmental Pollution* 2013 172: 223-234.
- [6] RIDING M J ,DOICK K J ,MARTIN F L *et al.* Chemical measures of bioavailability/bioaccessibility of PAHs in soil: fundamental to application [J]. *Journal of Hazardous Material* ,2013 ,261: 687-700.
- [7] CACHADA A ,PEREIRA R ,DA SILVA E F *et al.* The prediction of PAHs bioavailability in soils using chemical methods: state of the art and future challenges [J]. *Science of the Total Environment* , 2014 472: 463-480.
- [8] BARNIER C ,OUVRARD S ,ROBIN C *et al.* Desorption kinetics of PAHs from aged industrial soils for availability assessment [J]. *Science of the Total Environment* 2014 470/471: 639-645.
- [9] 吕正勇,杨兴伦,王芳,等.温和溶剂提取预测土壤中多环芳烃的生物有效性[J].*环境科学* 2011 32(8) : 2462-2469.
LÜ Zhengyong ,YANG Xinglun ,WANG Fang *et al.* Mild solvent extraction technique for the evaluation of PAHs bioavailability [J]. *Environmental Science* 2011 32(8) : 2462-2469.
- [10] 胡庆亮,黄宁宝,王艳,等.模拟胃肠液用 Tenax 提取法测定多溴联苯醚的生物有效性[J].*环境化学* ,2014 ,33(8) : 1253-1260.
HU Qingliang ,HUANG Ningbao ,WANG Yan *et al.* Determination of bioaccessibility of polybrominated diphenyl ethers using Tenax extraction in gastrointestinal solution [J]. *Environmental Chemistry* 2014 33(8) : 1253-1260.
- [11] LING Wanting ,ZENG Yuechun ,GAO Yanzheng *et al.* Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aging soils [J]. *Journal of Soils and Sediments* 2010 10(5) : 799-807.
- [12] ROSTAMI I ,JUHASZ A L. Assessment of persistent organic pollutant (POPs) bioavailability and bioaccessibility for human health exposure assessment: a critical review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2011 41(7) : 623-656.
- [13] 贾晓洋,姜林,夏天翔,等.焦化厂土壤中 PAHs 的累积、垂向分布特征及来源分析[J].*化工学报* 2011 62(12) : 3525-3531.
JIA Xiaoyang ,JIANG Lin ,XIA Tianxiang *et al.* Analysis on accumulation , distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils under a coking plant [J]. *CIESC Journal* , 2011 62(12) : 3525-3531.
- [14] 王培俊,刘俐,李发生,等.西南某焦化场地土壤中典型污染物的特征分布[J].*煤炭学报* 2011 36(9) : 1587-1592.
WANG Peijun ,LIU Li ,LI Fasheng *et al.* Characteristic distribution of typical contaminants in the soil of a coking plant site in the southwest of China [J]. *Journal of China Coal Society* ,2011 36(9) : 1587-1592.
- [15] DAZY M ,FERARD J F ,MASFARAUD J F. Use of a plant multiple-species experiment for assessing the habitat function of a coke factory soil before and after thermal desorption treatment [J]. *Ecological Engineering* 2009 35(10) : 1493-1500.
- [16] JOHNSEN A R ,DE LIPHTAY J R ,REICHENBERG F *et al.* Biodegradation , bioaccessibility and genotoxicity of diffuse polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution at a motorway site [J]. *Environmental Science & Technology* ,2006 ,40(10) : 3293-3298.
- [17] 张娟,范书凯,杜晓明,等.浑蒲灌区土壤中多环芳烃的分布及生态响应[J].*环境科学研究* 2014 27(5) : 505-512.
ZHANG Juan ,FAN Shukai ,DU Xiaoming *et al.* Distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in Hunpu ,Liaoning ,China [J]. *Research of Environmental Sciences* , 2014 27(5) : 505-512.
- [18] SCHWARZENBACH R P ,WESTALL J. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater laboratory sorption studies [J]. *Environmental Science & Technology* ,1981 , 15(11) : 1360-1367.
- [19] NAM K ,KUKOR J J. Combined ozonation and biodegradation for remediation of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil [J]. *Biodegradation* 2000 11(1) : 1-9.
- [20] NAM K ,RODRIGUEZ W ,KUKOR J J. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction [J]. *Chemosphere* ,2001 45(1) : 11-20.
- [21] BRION D ,PELLETIER E. Modelling PAHs adsorption and sequestration in freshwater and marine sediments [J]. *Chemosphere* 2005 61(6) : 867-876.
- [22] SUN Hongwen ,YAN Qishe. Influence of Fenton oxidation on soil organic matter and its sorption and desorption of pyrene [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2007 144(1/2) : 164-170.
- [23] YANG Y ,ZHANG N ,XUE M *et al.* Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in

- soils[J]. *Environmental Pollution* 2010 ,158(6) : 2170-2174.
- [24] MARTIN F , SAIZ-JIMENEZ C , GONZALEZ-VILA F J. The persulfate oxidation of a soil humic acid [J]. *Soil Science* ,1981 , 132(3) : 200-203.
- [25] MARTIN F , GONZALEZ-VILA F J. Persulfate oxidation of humic acids extracted from three different soils [J]. *Soil Biology and Biochemistry* ,1984 ,16(3) : 207-210.
- [26] POWELL R M , BLEDSOE B E , CURTIS G P *et al.* Interlaboratory methods comparison for the total organic carbon analysis of aquifer materials [J]. *Environmental Science & Technology* ,1989 ,23 (10) : 1246-1249.
- [27] TIVET F , DE MORAES SÁ J C , LAL R , *et al.* Assessing humification and organic C compounds by laser-induced fluorescence and FTIR spectroscopies under conventional and no-till management in Brazilian Oxisols [J]. *Geoderma* ,2013 ,207/ 208: 71-81.
- [28] CUYPERS C , GROTENHUIS T , NIEROP K G J *et al.* Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter [J]. *Chemosphere* 2002 ,48(9) : 919-931.
- [29] GUATHIER T D , SEITZ W R , GRANT C L. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic material on pyrene Koc values [J]. *Environmental Science & Technology* ,1987 ,21 (3) : 243-248.
- [30] 周江敏 , 代静玉 , 潘根兴. 土壤中水溶性有机质的结构特征及其与富里酸、胡敏酸的比较[J]. *土壤* 2004 ,36(1) : 46-50.
ZHOU Jiangmin , DAI Jingyu , PAN Genxing. Structural characteristics of dissolved organic matter: fulvic and humic acids in soil [J]. *Soils* 2004 ,36(1) : 46-50.

(责任编辑:周巧富)