

钟茂生,姜登登,王颖,等. XAD-2 树脂表征焦化厂土壤中高环 PAHs 的生物可给性[J]. 环境科学研究,2015,28(11):1702-1710.

ZHONG Maosheng,JIANG Dengdeng,WANG Ying,et al. Assessing the bioaccessibility of high molecular weight PAHs in soils from a coking plant using XAD-2 assisted desorption method[J]. Research of Environmental Sciences,2015,28(11):1702-1710.

XAD-2 树脂表征焦化厂土壤中高环 PAHs 的生物可给性

钟茂生^{1,2}, 姜登登^{1,2}, 王颖^{1,2,3}, 姜林^{1,2*}, 夏天翔^{1,2}, 韩丹^{1,2}

1. 北京市环境保护科学研究院, 国家城市环境污染控制工程技术研究中心, 北京 100037

2. 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

3. 首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京 100048

摘要: 利用 Amberlite XAD-2 树脂辅助解吸技术表征某焦化厂土样中高环 PAHs 的解吸特征及其生物可给性, 分析风险评估过程中考虑污染物生物可给性的可行性; 采用傅里叶红外光谱法测试解吸前、后土样的红外光谱特征, 判断不同土壤有机官能团对 PAHs 的吸附强弱. 结果表明: 土样中 PAHs 前 30 d 的解吸速率明显大于后 60 d (前者的解吸速率比后者高 2~3 个数量级), 60 d 后污染物解吸基本已达到平衡, 整个过程符合两阶段解吸模型. 渗漏污染途径下土样中高环 PAHs 的生物可给性为 0.18~0.47, 低于大气沉降污染途径下表层土样中对应 PAHs 的生物可给性(1.00), 表明在开展场地健康风险评估过程中, 应考虑具体场地土壤中 PAHs 的生物可给性, 以在一定程度上降低评估结果的保守性. 解吸前、后土样红外光谱特征整体无明显变化, 解吸过程不改变土壤主要有机官能团类型, 但解吸后土壤中羟基和羧基的峰强明显减弱, 吸附于羟基及羧基上的 PAHs 可能更易解吸.

关键词: 高环 PAHs; XAD-2 树脂; 两阶段解吸模型; 生物可给性; 傅里叶红外光谱

中图分类号: X53

文章编号: 1001-6929(2015)11-1702-09

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2015.11.07

Assessing the Bioaccessibility of High Molecular Weight PAHs in Soils from a Coking Plant Using XAD-2 Assisted Desorption Method

ZHONG Maosheng^{1,2}, JIANG Dengdeng^{1,2}, WANG Ying^{1,2,3}, JIANG Lin^{1,2*}, XIA Tianxiang^{1,2}, HAN Dan^{1,2}

1. National Engineering Research Center of Urban Environmental Pollution Control, Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China

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

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

Abstract: To determine the bioaccessible fraction of PAHs concentration, a desorption experiment assisted by XAD-2 resin was employed to characterize the desorption process and bioaccessibility of high molecular weight PAHs (HMW PAHs) in the soils of a coke and chemical plant. In order to evaluate the sorption of PAHs with different functional groups in the soils, FTIR technique was used to characterize the infrared spectrogram of the soil samples before and after the desorption experiments. The desorption leveled off after 60 days, and the rates in the first 30 days (fast desorption phase) were two to three orders of magnitude higher than the ones in the last 60 days (slow desorption phase), which could be regressed by dual-phase model. Bioaccessibilities of the corresponding HMW PAHs were 0.18-0.47 in the soil samples contaminated through leakage of PAHs-containing liquid, while they were 1.00 in the surface soil samples contaminated via precipitation. This suggests that it may be conservative to simply assume bioaccessibility in all soil is 100%. The difference between infrared spectrograms of the samples before and after desorption was negligible, indicating the main function groups in

soil organic matters was not changed during the experiment. However, the peaks of hydroxyl and carboxyl in the spectrograms shrunk, implying that PAHs adsorbed on these function groups might be more bioaccessible. The results suggest that bioaccessibility should be considered in a specific site to reduce the conservativeness of health risk assessment.

Keywords: high molecular weight PAHs; XAD-2 resin; dual-phase desorption model; bioaccessibility; FTIR

收稿日期: 2015-03-30 **修订日期:** 2015-08-20

基金项目: 国家环境保护公益性行业科研专项(201409047); 北京市科学技术委员会重大项目(D08040000360000)

作者简介: 钟茂生(1986-), 男, 江西吉安人, 助理研究员, 主要从事污染场地调查评估与修复研究, zmmss1986@126.com.

* **责任作者:** 姜林(1964-), 男, 浙江长兴人, 研究员, 博士, 主要从事污染场地调查、修复与固体废物污染控制研究, jianglin@cee.cn

我国是世界上 PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbon, 多环芳烃) 排放量最大的国家^[1], PAHs 在大气传输过程中通过干湿沉降后与土壤有机质、腐殖质和无机矿物组分相结合, 使土壤成为 PAHs 主要的累积库^[2], 其污染已成为全球性问题^[3], 来源主要包括生物质燃烧、煤和化石燃料燃烧、炼焦与冶炼生产等^[4].

PAHs 因具有致癌性、致畸性、致突变性等较强的人体毒害作用, 美国国家环境保护局(US EPA) 已将其中的 16 种 PAHs 列为优先控制污染物, 1990 年我国提出的水体中优先控制 68 种污染物中的 PAHs 类化合物就有 7 种. 同时, 对于各种环境介质中 PAHs 含量限制或管控标准也相继出台. 其中, 工业污染场地土壤中 PAHs 的最高允许浓度, 主要通过风险评估来确定. 然而, 在实际应用过程中发现, 基于风险评估中剂量-效应模型理论计算的具备致癌性毒性参数的 PAHs (如苯并[a]芘) 在土壤中的最高允许浓度往往低于目前检测实验室的报告限值, 导致无法为场地风险管理决策提供有力支撑. 究其原因, 目前主要采用耗竭法进行土壤中污染物的提取, 并基于土壤中污染物总量进行环境及健康风险评估, 这很有可能高估土壤中污染物的实际风险^[5]. 这是因为 PAHs 具有一定的疏水性, 进入土壤后将通过各种物理化学作用结合在土壤颗粒的不同部位^[6]. 其中, 吸附于土壤玻璃态有机质及赋存于土壤亚微米、纳米级孔隙中的 PAHs 随着其在土壤中滞留时间的延长, 将出现“老化”或“锁定”而使其不可生物利用, 其环境及健康风险相对较低^[7]. 因此, 有研究者^[8-9]建议在污染评价和风险评估中考虑污染物的生物可给性.

生物可给性通常指能够从土壤固相解吸并被生

物摄取或转移至体内的污染物含量(即生物可给量)与土壤中污染物总量的比值^[10], 因此, 土壤中污染物生物可给性的测定方法之一是采用固相提取技术, 测试达到解吸平衡时污染物的最大解吸量^[11]. 解吸试验过程中通常添加固相吸附剂以促进土壤中 PAHs 解吸, 缩短试验周期. 常用的固相吸附剂包括树脂(如 Tenax-TA、XAD-2 树脂等)及被动式采样膜(如 SPMD、SPME 等), 其中, 被动式采样膜通常用于原位测试土壤或沉积物中污染物的生物有效性研究, 而 XAD-2 树脂是一种非极性、疏水性的高分子聚合物, 对芳香类污染物具有很强的吸附能力, 因此多用于评价土壤中疏水性有机污染物的生物可给性研究^[12], 如 Li 等^[13]的研究显示, 采用 XAD-2 树脂测试 PAHs 污染沉积物的快速解吸量与微生物降解量近似.

该研究以某焦化厂 PAHs 污染土壤为对象, 采用 XAD-2 树脂辅助解吸方法分析其解吸特征及生物可给性, 比较解吸前、后土样红外光谱特征变化, 以及土样中与生物可给性 PAHs 吸附结合的潜在官能团, 以期为场地风险评估及风险管理提供参考.

1 材料与方法

1.1 供试土样

供试土样采自北京某焦化厂, 其中, 1#土样取自紧邻焦炉下风向无明显污染痕迹处的表层(0~0.2 m)土壤, 2#、3#土样取自原沥青生产车间附近, 采样深度约 1.0 m. 土样经自然风干后除去杂质, 研磨过 0.2 mm 筛后常温避光保存备用. 土样的基本理化性质见表 1. 土壤 w (有机质)采用重铬酸钾氧化法^[14]测定, 其余基本理化性质具体分析方法见《土壤农业化学分析方法》^[14], w (PAHs)采用 US EPA-8270D 标准方法^[15]进行测定分析.

表 1 土样基本理化性质

Table 1 Physiochemical parameters of soil samples

土样编号	w (有机质)/%	pH	含水率/%	颗粒组成/%		
				黏粒(<2 μm)	粉粒(2~20 μm)	砂粒(>20~200 μm)
1#	0.47	8.1	2.3	6.94	32.29	60.80
2#	0.56	8.3	2.9	5.72	24.35	69.97
3#	1.51	8.9	1.4	4.38	17.29	78.33

1.2 材料与设备

粒径为 0.2~0.3 mm 的 XAD-2 大孔树脂购自美国 Amberlite 公司. 使用前需对 XAD-2 树脂进行活化以去除可能存在的残留有机物: 先用无水乙醇将其浸泡 24 h 后过滤, 再用去离子水清洗直至无乙醇气味, 冷冻干燥后备用. 无水乙醇、叠氮化钠、氯化汞、二氯

甲烷、正己烷等试剂均为分析纯, 购自北京化学试剂公司; 试验所用恒温水浴振荡器购自德国 Spring Medical 公司; 冷冻干燥机购自德国 Christ 公司; 傅里叶变换红外光谱分析仪购自美国 OR-FTIR 公司; 高效液相色谱仪(型号 U3000)购自美国戴安公司.

1.3 试验方法

1.3.1 XAD-2 树脂辅助解吸试验

称取 3 g(控制称量误差 <1%) 土样置于 250 mL 锥形瓶中,加入去离子水,定容至 150 mL. 同时,按照 $m(\text{土}):m(\text{树脂})$ 为 1:1 的比例,称取 3 g 经活化预处理后的 XAD-2 树脂,用 0.15 mm 尼龙布包裹,置于锥形瓶中,依次添加 1 g 叠氮化钠和 1 g 氯化汞(抑止微生物生长)后用封口膜封口. 每个土样设置 2 个平行,将所有锥形瓶放入水浴振荡器中以 37 °C、135 r/min 的条件避光振荡. 试验持续 120 d,分别于解吸的第 1 天、第 7 天、第 15 天、第 30 天、第 60 天、第 120 天取出 XAD-2 树脂,用去离子水洗净,冷冻干燥,并在锥形瓶中放入新的 XAD-2 树脂,继续解吸试验,如此反复直至试验结束. PAHs 解吸率为解吸至 XAD-2 树脂上的 PAHs 质量与试验用土中 PAHs 初始质量之比,累计解吸率为解吸试验进行 t d 后累计解吸至树脂上 PAHs 的质量与试验用土中 PAHs 初始质量之比.

1.3.2 XAD-2 树脂中 $w(\text{PAHs})$ 的测试方法

将冷冻干燥后的 XAD-2 树脂置于洁净的带盖玻璃离心瓶内,依次加入 15 mL 丙酮和 15 mL 二氯甲烷,超声提取 30 min 后离心,并重复一遍,将提取液转移至洁净的玻璃旋转瓶内蒸干,再加入 30 mL 正己烷溶解并蒸干至 10 mL,冷却,过硅胶柱净化并氮吹,吹干后用 10 mL 乙腈溶解并进一步氮吹,定容至 2 mL,过 0.22 μm 滤膜并转移至样品瓶,采用高效液相色谱仪进行 PAHs 定量分析,详细测试过程见文献 [6].

1.3.3 傅里叶变换红外光谱分析

利用傅里叶变换红外光谱分析仪分析解吸试验前土样以及解吸试验结束后离心分离并冷冻干燥后土样的光谱变化特征,土样制备过程见文献 [7].

1.4 数据处理

所有试验数据均采用 Excel 2007 和 Origin 9.0 进行统计. 对于土壤中 PAHs 解吸量随解吸时间的变化趋势,采用两阶段解吸模型进行非线性拟合,具体如式(1) [8] 所示.

$$S_t/S_0 = 1 - F_{\text{rap}} \times e^{-K_{\text{rap}} \times t} - F_{\text{slow}} \times e^{-K_{\text{slow}} \times t} \quad (1)$$

式中: S_t 为土壤中 PAHs 解吸 t d 后的累计解吸质量, mg; S_0 为土壤中 PAHs 的初始质量, mg; F_{rap} 和 F_{slow} 分别为土壤中 PAHs 快解吸部分和慢解吸部分与土壤中 PAHs 初始质量的比值; K_{rap} 和 K_{slow} 分别为土壤中 PAHs 快解吸部分和慢解吸部分的解吸速率, d^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 PAHs 源解析

3 个采样点供试土样中 16 种 PAHs 初始质量分

数的平均值(见表 2) 分别为 9.67、87.59、6 373.75 mg/kg,均高于 PENG 等 [9] 报道的北京市区域范围内表层土壤中的平均值(1.23 ~ 3.92 mg/kg),可见该场地土壤中 PAHs 污染可能不仅来自交通、无组织散煤燃烧等大气沉降造成的区域性人为污染,其自身生产活动的贡献可能更显著.

表 2 土样中 PAHs 的初始质量分数

Table 2 Initial concentrations of PAHs in soil samples

项目	土样编号		
	1#	2#	3#
萘	0.69	5.36	3.10
二氢萘	0.21	3.76	22.50
芴	1.42	15.70	407.00
芘	0.80	6.50	557.00
菲	0.95	7.64	2 090.00
蒽	0.05	1.27	236.00
荧蒽	0.79	7.72	1 400.00
苊	0.65	5.94	818.00
苯并[a]蒽	0.44	3.94	219.00
蒽	0.52	4.59	208.00
苯并[b]荧蒽	0.88	7.80	134.00
苯并[k]荧蒽	0.30	2.54	54.80
苯并[e]芘	0.51	4.76	99.80
茚并[1,2,3-cd]芘	0.67	4.86	61.80
二苯并[a,h]蒽	0.16	1.31	17.90
苯并[ghi]花	0.63	3.90	44.90
Σ PAHs	9.67	87.59	6 373.80

该研究采集土样中,无论单一的 PAH 还是 16 种 PAHs 的总和,其质量分数均存在数量级差异,表明该焦化厂不同区域土壤 PAHs 污染的途径可能不同,局部区域污染较为严重、风险较高. 其中,1#土样 $w(\Sigma \text{PAHs})$ 相对较低,与侯艳伟等 [9] 报道的福建某钢铁厂非焦化区表层土壤值(1.61 ~ 18.10 mg/kg) 近似,可初步推测该采样点周围土壤可能是炼焦过程中荒煤气泄漏后,PAHs 通过大气干湿沉降进入土壤导致的污染. 2#和 3#土样 $w(\Sigma \text{PAHs})$ 明显高于 1#,其所在区域土壤除可能因荒煤气泄漏导致 PAHs 沉降污染外,储罐、废液的泄漏对其污染的贡献可能更大.

由图 1 可见,3 个土样中不同环数 PAHs 质量分数所占比例的分布规律相似,均表现为 3 环 PAHs > 4 环 PAHs > 5 环 PAHs > 6 环 PAHs > 2 环 PAHs,其中,3 环 ~ 5 环 PAHs 质量分数所占比例很大,而 2 环和 6 环 PAHs 质量分数所占比例很小,而且 $w(3 \text{ 环 PAHs})$ 在 $w(\Sigma \text{PAHs})$ 中所占比例最高,在 3 个土样中分别为 36.15%、39.81%、51.97%,这与王超等 [10] 关于北京大气颗粒物中 PAHs 以 4 环和 5 环为主的研究结

论不同,这也在一定程度上表明该场地土壤中 PAHs 污染来自区域大气沉降的贡献较小。但是,与李恩科等^[2]对焦化过程中 PAHs 的排放特征及牟玲等^[23]对炼焦过程生成的灰灰中 PAHs 组分特征的研究结果类似。可见,该场地土壤中 PAHs 污染主要是由于场地历史上从事炼焦生产活动所致。

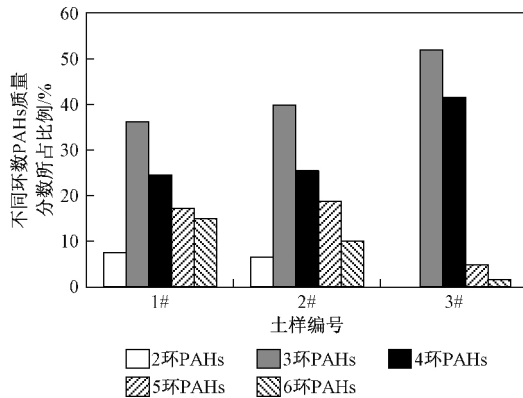


图 1 土样中不同环数 PAHs 质量分数所占比例

Fig. 1 Ratios of PAHs with different benzene rings in soil samples

比值法源解析的评估标准^[24]认为, $w(\text{蒽}) / [w(\text{蒽}) + w(\text{菲})] \leq 0.1$, PAHs 表现为石油泄露源; $w(\text{蒽}) / [w(\text{蒽}) + w(\text{菲})] > 0.1$, PAHs 表现为燃烧源。 $w(\text{荧蒽}) / [w(\text{荧蒽}) + w(\text{芘})] \leq 0.4$ 时, 指示 PAHs 来自石油泄露源; $0.4 < w(\text{荧蒽}) / [w(\text{荧蒽}) + w(\text{芘})] \leq 0.5$, PAHs 来自石油等化石燃料燃烧源; $w(\text{荧蒽}) / [w(\text{荧蒽}) + w(\text{芘})] > 0.5$ 时, PAHs 来自煤油、草、煤炭和木材的燃烧。此外, $w(\text{苯并[a]蒽}) / [w(\text{苯并[a]蒽}) + w(\text{蒽})] \leq 0.2$ 时, PAHs 来自石油泄露源; $0.2 < w(\text{苯并[a]蒽}) / [w(\text{苯并[a]蒽}) + w(\text{蒽})] \leq 0.35$ 时, PAHs 来自石油和高温燃烧的混合源; $w(\text{苯并[a]蒽}) / [w(\text{苯并[a]蒽}) + w(\text{蒽})] > 0.35$ 时, PAHs 则来自燃烧源。分析表明, 该试验 1#~3# 土样中 $w(\text{蒽}) / [w(\text{蒽}) + w(\text{菲})]$ 分别为 0.13、0.14、0.10, $w(\text{荧蒽}) / [w(\text{荧蒽}) + w(\text{芘})]$ 均大于 0.50, 而且 $w(\text{苯并[a]蒽}) / [w(\text{苯并[a]蒽}) + w(\text{蒽})]$ 均大于 0.35。可见, 炼焦过程煤高温气化产生的 PAHs 一部分通过大气沉降进入土壤造成污染(1#土样所在区域); 同时, 一部分 PAHs 随煤气进入煤气净化环节, 通过冷凝、脱硫等环节进入废液并因储罐泄露等进入土壤造成污染(2#、3#土样所在区域)。

2.2 PAHs 解吸特征

该研究重点关注毒性相对较大的高环 PAHs

(5 环~6 环 PAHs, 共 6 种) 的解吸特征, 结果(见表 3) 显示, 1#土样中关注的 6 种高环 PAHs 在试验周期内累计解吸率均达到 1.00, 表明在足够长的接触时间内, 土壤中这 6 种 PAHs 均可能完全从土壤固相中解吸并被微生物摄入。同时, 由于这 6 种 PAHs 因表征其与土壤吸附强弱的有机碳-水分配系数(K_{oc}) 及其在土壤中的初始质量分数均存在一定差异, 导致 1#土样中这 6 种 PAHs 累计解吸率达到 1.00 所需解吸时间也存在差异。5 环 PAHs 中, 仅茚并[1,2,3-cd]芘与 6 环 PAHs 的苯并[ghi]花特征类似(累计解吸率均在 60 d 内达到 1.00), 其余 4 种 5 环 PAHs(苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽)的累计解吸率均在 14 d 内即可达到 1.00。2#与 3#土样中各种 PAHs 的累计解吸率均低于 1.00, 其中, 2#土样中苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[ghi]花的累计解吸率分别为 0.59、0.50、0.45、0.57、0.44、0.62, 3#土样中相应累计解吸率分别为 0.52、0.44、0.37、0.49、0.32、0.47。

PAHs 累计解吸率随时间的变化分析结果(见图 2) 显示, 土样中 PAHs 在前 30 d 内的解吸速率明显高于后 90 d, 解吸进行 60 d 后基本达到平衡, 解吸率随时间的延长并无明显增加, 整个解吸过程呈明显的快解吸和慢解吸 2 个阶段, 这与吕正勇等^[25]采用 Tenax 表征农田土壤中 PAHs 的解吸特征类似。原因在于, 土壤中部分 PAHs 吸附于橡胶态有机质、黏土矿物以及土壤大孔隙表面, 部分 PAHs 吸附于玻璃态有机质及微米和纳米级孔隙中, 前者在外界条件变化时, 极易从原来的吸附点位迅速解吸进入土壤液相环境; 而后者因其解吸活化能较高, 即使外界环境发生变化, 由于不能从环境中获取相应的解吸活化能, 其解吸速率较缓慢^[26-27]。

比较发现, 除 1#土样外, 2#、3#土样中 PAHs 解吸达到平衡所需时间均长于相关文献报道值。如吕正勇等^[25]研究表明, 解吸进行 100 h(约 4 d) 后, 土壤中 PAHs 累计解吸率随解吸时间延长的增量不明显; LI 等^[13]采用 XAD-2 树脂表征沉积物中 PAHs 解吸特征的结果表明, 约 14 d 解吸达到平衡; Ghosh 等^[28]研究沉积物中 PAHs 解吸特征的结果表明, 试验进行 5 d 后, 解吸基本已达到平衡。原因可能是该研究土样中 $w(\text{有机质})$ (0.47%~1.51%) 整体低于上述文献报道值(3%~6%), 而 PAHs 初始质量分数较高(1#样除外), 所以 PAHs 达到解吸平衡的时间相对延长。

表 3 土样中 PAHs 的累计解吸率
Table 3 Cumulative desorption ratios of PAHs in soil samples

土样 编号	污染物	解吸时间/d											
		1		7		14		30		60		120	
		Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD
1#	苯并 [b] 荧蒽	0.22	0.07	0.76	0.57	1.00	—	1.00	—	1.00	—	1.00	—
	苯并 [k] 荧蒽	0.16	0.05	0.55	0.42	1.00	—	1.00	—	1.00	—	1.00	—
	苯并 [g] 芘	0.13	0.09	0.57	0.52	1.00	—	1.00	—	1.00	—	1.00	—
	二苯并 [a,h] 蒽	0.11	0.04	0.26	0.13	1.00	—	1.00	—	1.00	—	1.00	—
	茚并 [1,2,3-cd] 芘	0.16	0.07	0.33	0.14	0.72	0.41	0.83	0.48	0.97	0.54	1.00	—
	苯并 [ghi] 花	0.14	0.05	0.30	0.12	0.82	0.41	0.96	0.49	1.00	—	1.00	—
2#	苯并 [b] 荧蒽	0.19	0.06	0.32	0.04	0.39	0.06	0.46	0.06	0.53	0.06	0.59	0.06
	苯并 [k] 荧蒽	0.16	0.07	0.27	0.05	0.33	0.07	0.39	0.07	0.45	0.07	0.50	0.07
	苯并 [g] 芘	0.13	0.06	0.21	0.04	0.27	0.06	0.32	0.06	0.38	0.06	0.45	0.04
	二苯并 [a,h] 蒽	0.15	0.05	0.27	0.02	0.36	0.03	0.42	0.04	0.51	0.04	0.57	0.04
	茚并 [1,2,3-cd] 芘	0.11	0.04	0.22	0.03	0.28	0.04	0.32	0.04	0.39	0.04	0.44	0.04
	苯并 [ghi] 花	0.17	0.06	0.31	0.03	0.40	0.04	0.46	0.05	0.55	0.05	0.62	0.05
3#	苯并 [b] 荧蒽	0.05	0.01	0.13	0.00	0.25	0.00	0.38	0.01	0.47	0.04	0.52	0.06
	苯并 [k] 荧蒽	0.02	0.00	0.05	0.00	0.13	0.02	0.23	0.03	0.30	0.05	0.44	0.05
	苯并 [g] 芘	0.03	0.00	0.08	0.00	0.16	0.00	0.25	0.01	0.31	0.03	0.37	0.02
	二苯并 [a,h] 蒽	0.02	0.00	0.05	0.00	0.12	0.01	0.23	0.02	0.34	0.02	0.49	0.06
	茚并 [1,2,3-cd] 芘	0.01	0.00	0.04	0.00	0.09	0.00	0.16	0.02	0.25	0.02	0.32	0.02
	苯并 [ghi] 花	0.02	0.00	0.06	0.00	0.12	0.01	0.23	0.02	0.37	0.03	0.47	0.04

注: 5 环 PAHs 包括苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、苯并 [g] 芘、二苯并 [a,h] 蒽、茚并 [1,2,3-cd] 芘, 6 环 PAHs 包括苯并 [ghi] 花。 Ave 为平均值; SD 为标准偏差。 — 表示当解吸率达到 100% 时, 该土样的试验停止, 因此未统计检测结果偏差。

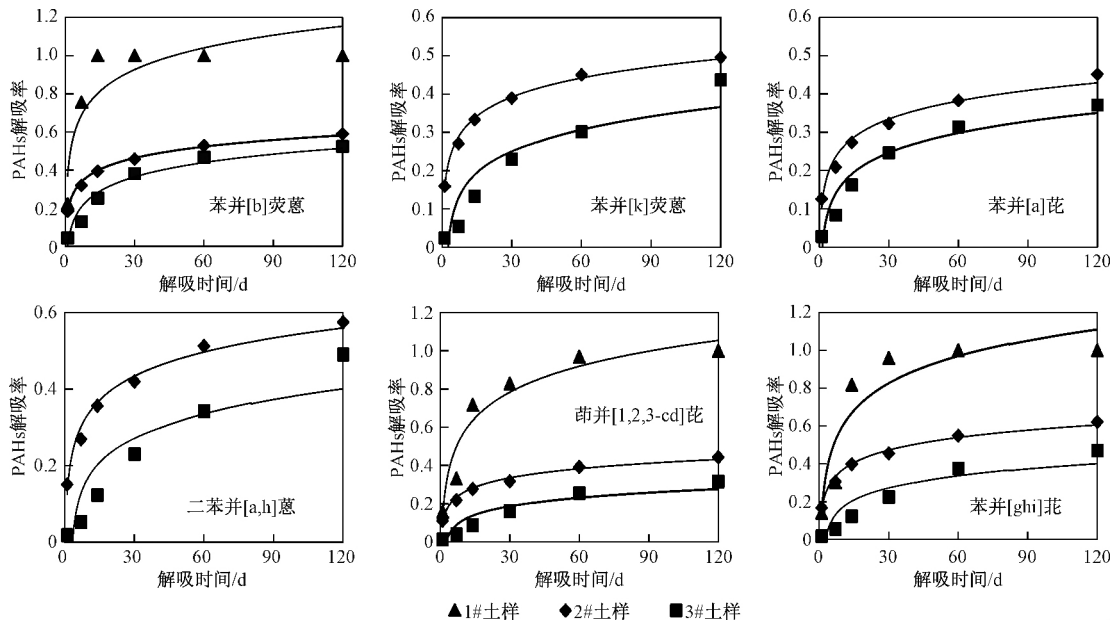


图 2 PAHs 解吸特征曲线

Fig. 2 Desorption curves for PAHs

2.3 动力学参数与可给性

采用两阶段解吸模型对土样中 6 种关注 PAHs 解吸特征进行拟合的结果(见表 4)显示,模型拟合的 R^2 (可决系数) 为 0.98 ~ 1.00,表明土样中 PAHs 的解吸符合两阶段模型。其中,除 1#土样中茚并 [1,2,

3-cd] 芘和苯并 [ghi] 花的 K_{rap} 和 K_{slow} 无明显差异,均可视为快解吸过程外,其余土样中各关注 PAHs 的 K_{rap} ($0.02 \sim 0.80 \text{ d}^{-1}$) 普遍高于 K_{slow} ($3.45 \times 10^{-5} \sim 8.77 \times 10^{-2} \text{ d}^{-1}$) 2 ~ 3 个数量级,与文献 [29-30] 结果相近,表明土样中不同结合点位 PAHs 的解吸速率

存在明显差异. 相关性分析显示, K_{rap} 与 PAHs 的辛醇-水分配系数(K_{ow}) ($R^2=0.98$) 和分子量($R^2=0.90$) 均呈显著负相关, 但 K_{slow} 与二者均无明显相关性($n=6$, $P>0.05$), 这与 Barnier 等^[29] 的研究结论类似.

有研究^[8,31] 认为, 可用土壤中持久性有机污染物快速解吸部分的含量预测其生物可给性. 因此, 该研究 1#土样中关注的 6 种 PAHs 生物可给性均可近似视为 1.00, 2#土样中苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、苯并 [a,h] 芘、二苯并 [a,h] 蒽、茚并 [1,2,3-cd] 芘、苯并 [ghi] 芘的生物可给性分别为 0.34、0.29、0.23、0.32、0.24、0.33, 3#土样对应 PAHs 的生物可给性分别为 0.47、0.18、0.28、0.27、0.31、0.42, 这与文献报道的 0.10~0.50^[8]、0.10~0.30^[32]、0.11~0.76^[33]、0.50

~0.60^[34] 相近, 但高于 Barnier 等^[29] 报道的低于 0.10 的结果. 可见, 如果将场地土壤中 PAHs 的生物可给性均视为 100% 进行风险评估, 可导致结果过于保守.

该研究中, 虽然 2#土样中有机碳含量明显低于 3#土样, 但 2 个土样中同种 PAH 的生物可给性差异不明显($P>0.05$), 表明土壤中有机碳含量可能并非决定 PAHs 生物可给性的唯一重要因素, 有机碳具体组分及其结构对污染物生物可给性的影响可能更为明显^[17], 这与 Barnier 等^[29] 的研究结论类似. 同时, 1#土样中各种关注 PAHs 的生物可给性明显高于 2#土样, 但 2 个土样中有机碳含量无明显差异也在一定程度上支持了上述推测.

表 4 两阶段解吸模型参数拟合结果

Table 4 Regression of parameters in dual-phase desorption model

PAHs	土样编号	F_{rap}	F_{slow}	K_{rap}/d^{-1}	K_{slow}/d^{-1}	R^2
苯并 [b] 荧蒽	2#	0.34	0.66	0.76	4.52×10^{-3}	0.99
	3#	0.47	0.52	0.05	7.39×10^{-4}	1.00
苯并 [k] 荧蒽	2#	0.29	0.7	0.73	3.28×10^{-3}	0.99
	3#	0.18	0.82	0.05	3.16×10^{-3}	1.00
苯并 [a,h] 芘	2#	0.23	0.77	0.80	3.09×10^{-3}	0.99
	3#	0.28	0.72	0.05	1.07×10^{-3}	1.00
二苯并 [a,h] 蒽	2#	0.32	0.65	0.20	3.68×10^{-3}	0.99
	3#	0.27	0.73	0.03	3.16×10^{-3}	1.00
茚并 [1,2,3-cd] 芘	1#	0.46	0.50	0.09	0.05	0.99
	2#	0.24	0.74	0.28	2.48×10^{-3}	0.99
	3#	0.31	0.67	0.02	3.45×10^{-4}	1.00
苯并 [ghi] 芘	1#	0.66	0.34	0.08	0.08	0.98
	2#	0.33	0.66	0.62	5.30×10^{-3}	0.99
	3#	0.42	0.58	0.02	2.05×10^{-3}	0.98

此外, 污染途径也可能是导致 1#土样生物可给性高于其余 2 个土样测试结果以及文献报道值的原因之一. 源解析结果显示, 1#土样中 PAHs 污染主要来自厂区大气中 PAHs 的干湿沉降. 因大气中 PAHs(尤其是高环 PAHs) 主要赋存于细颗粒物上^[21], 其沉降进入土壤后向下迁移的过程并非是吸附于颗粒物上的 PAHs 首先解吸至土壤孔隙水, 之后在降雨淋溶作用下随淋溶液迁移, 而是随着其干湿沉降过程中赋存的细颗粒物一同在降雨淋溶作用下顺着土壤孔隙向下迁移^[35-36]. 由于空气细颗粒物中的碳主要以光化学反应形成的二次低分子有机碳为主, 而对污染物吸附影响显著的元素碳(即“黑炭”) 含量相对较低^[37], 同时, 在解吸试验过程中, 因振荡等强烈外力作用以及解吸试验的固-液体系中添加 XAD-2

树脂作为 PAHs 吸附树脂所形成的巨大浓度梯度势, 使得原本结合在空气细颗粒无机组分及有机碳组分中的 PAHs 能够较快地解吸并被试验体系中的树脂吸附. 2#土样主要是因废液泄漏导致的污染, 因此, 虽然土样中表观有机碳含量与 1#土样无明显差异, 但 PAHs 在随废液向下迁移的过程中, 可被土壤中的有机碳吸附、结合, 并随着时间的延长出现“老化”“锁定”, 最终导致其生物可给性较 1#土样低. 可见, 虽然因大气沉降污染导致的表层土壤 PAHs 污染可能相对较轻, 但因其生物可给性可能较大, 所以在制订相应风险管理对策时应尤其慎重.

综上, 应从土壤有机碳含量、有机碳中关键组分的化学结构、污染物进入土壤的途径、土壤污染负荷等多角度开展更为系统的研究, 探明典型污染情景下

影响土壤中有机污染物生物可给性的关键参数,为相应的风险管理决策提供科学支撑。

2.4 红外光谱变化

3个土样的红外光谱结构(见图3)总体相似,在 $3\ 450$ 、 $1\ 650$ 、 $1\ 434$ 、 $1\ 050$ 及 800 cm^{-1} 附近均出现明显的吸收峰,分别是由 —COOH 、酚及醇中的 —OH 伸缩振动,醛、酮中 —C=O 的伸缩振动或芳香基上的 —C=C 伸缩振动,碳水化合物和脂肪族化合物 —C—H 振动,不饱和烃中的 —C=C 振动和羧基基团中的 —C=O 振动以及芳烃 —C—H 面外弯振动所致^[8]。而且,土样中这5个吸收峰的强度无明显差异,表明相应官能团含量差异不明显。

对比显示,土样解吸前、后红外图谱的峰型基本一致,但峰强不同,表明解吸前、后土壤有机质中 —OH 、 —C=O 、 —C=C 、 —C—H 含量可能发生了

变化,但PAHs与土壤中有机质的吸附并未改变相应官能团的结构,解吸过程也未导致官能团种类发生改变。其中,在 $3\ 450\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰变幅较其他几处吸收峰变幅更为明显。与解吸前相比,解吸后3个土样在 $3\ 450$ 和 $1\ 637\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰增强,表明土样中 —OH 含量增加; $1\ 434\text{ cm}^{-1}$ 附近1#土样吸收峰减弱、2#土样吸收峰增强、3#土样吸收峰发生向右偏移; $1\ 050\text{ cm}^{-1}$ 附近1#土样吸收峰略有增强、2#土样吸收峰增强明显、3#土样吸收峰减弱; 800 cm^{-1} 附近1#和2#土样吸收峰明显增强、3#土样吸收峰变化不明显。对于解吸后明显增强的吸收峰,推测其原因可能是土壤中生物可给性部分的PAHs主要与这些吸收峰对应的官能团吸附结合,由此削弱了其红外光谱特征^[9],解吸后随着PAHs的释放,原本与PAHs结合的官能团将暴露并恢复其红外光谱特征。

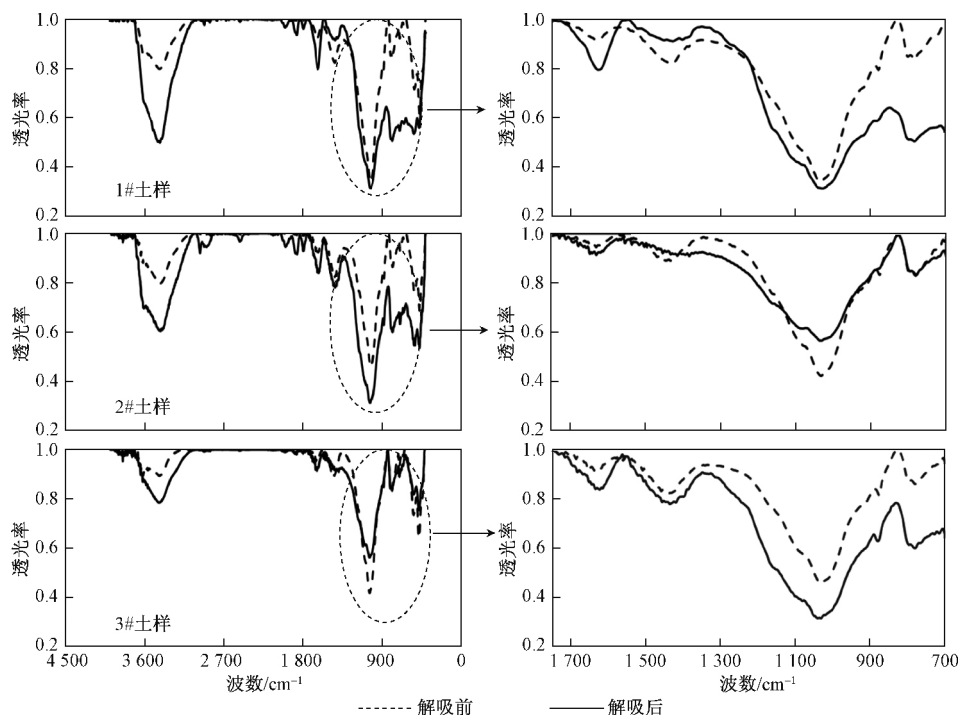


图3 解吸前、后土壤红外光谱图

Fig. 3 Infra-red spectrograms before and after desorption

3 结论

a) 老化土壤中PAHs解吸存在明显的快、慢2个阶段,前60 d(快解吸阶段)的解吸速率常数(K_{rap}) ($0.02 \sim 0.80\text{ d}^{-1}$)普遍高于后60 d(慢解吸阶段)的解吸速率常数(K_{slow}) ($3.45 \times 10^{-5} \sim 8.77 \times 10^{-2}\text{ d}^{-1}$) 2~3个数量级。

b) 大气沉降污染途径下,1#土样中高环PAHs在60 d内累计解吸率达到1.00,生物可给性高于泄

漏污染途径土壤中高环PAHs的生物可给性($18\% \sim 47\%$),其健康及环境风险也较大。

c) 解吸前、后土壤红外光谱整体特征不存在明显差异,PAHs解吸过程不改变土壤有机官能团类型,但吸附于羟基及羧基上的PAHs更易解吸。

参考文献(References):

- [1] ZHANG Yanxu, TAO Shu, SHEN Huizhong, et al. Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung

- cancer risk of Chinese population [J]. Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, 106 (50): 21063-21067.
- [2] STEPHEN D R, MICHAEL D A. Desorption and bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil subjected to long-term *in situ* biostimulation [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2011, 30 (12): 2674-2681.
- [3] BARTHJA C, STEIDLE D, KUNTZ D, *et al.* Deposition, persistence and turnover of pollutants: first results from the EU project Aqua Terra for selected river basins and aquifers [J]. Science of the Total Environment, 2007, 376 (1/2/3): 40-50.
- [4] ZHANG Yanxu, DOU Han, CHANG Biao. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from indoor straw burning and emission inventory updating in China [J]. Annals of New York Academy of Sciences, 2008, 1140 (10): 218-227.
- [5] ALEXANDER M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34 (20): 4259-4265.
- [6] SCHWARZENBACH R P, GSCHWEND P M, IMBODEN D M. Environmental organic chemistry [M]. New York: John Wiley & Sons, 1993.
- [7] PINGATELLO J J, XING Baoshan. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30 (1): 1-11.
- [8] SEMPLE K T, DOICK K J, JONES K C, *et al.* Peer reviewed: defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (12): 228-231.
- [9] LOEH R C. The environmental impact of soil contamination: bioavailability, risk assessment, and policy implications [M]. Los Angeles, CA: Reason Foundation, 1996: 1-21.
- [10] SEMPLE K T, MORRIS A W J, PATON G I. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis [J]. European Journal of Soil Science, 2003, 54 (4): 809-818.
- [11] KRAAIJ R, MAYER P, BUSSE F J, *et al.* Measured pore-water concentrations make equilibrium partitioning work: a data analysis [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37 (2): 268-274.
- [12] PATTERSON C J, SEMPLE K T, PATON G I. Non-exhaustive extraction techniques (NEETs) for the prediction of naphthalene mineralization in soil [J]. FEMS Microbiology Letter, 2014, 241 (2): 215-220.
- [13] LI Lei, MAKRAM T S, AMID P K, *et al.* Assessing the bioavailability of PAHs in field-contaminated sediment using XAD-2 assisted desorption [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (6): 1786-1793.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1999.
- [15] United State Environmental Protection Agency (US EPA). Semi-volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S]. Washington DC: US EPA, 2007.
- [16] 钟茂生, 姜林, 夏天翔, 等. 基于土壤中多环芳烃解吸特性的生物修复效果评价 [J]. 基于土壤中多环芳烃解吸特性的生物修复效果评价 [J]. 环境科学学报, 2012, 32 (3): 726-730.
- ZHONG Maosheng, JIANG Lin, XIA Tianxiang, *et al.* Evaluation of effectiveness of bioremediation based on PAHs desorption characteristics in soil [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32 (3): 726-730.
- [17] HUANG Qing, LI Fasheng, XIAO Ru, *et al.* Characterization of organo-mineral aggregates of chernozem in northeast China and their adsorption behavior to phenanthrene [J]. Soil Science Society of America Journal, 2008, 72 (2): 362-269.
- [18] ANTON P, JONKER M T O, FRITS G, *et al.* Explaining PAH desorption from sediments using Rock Eval analysis [J]. Environmental Pollution, 2014, 193: 247-253.
- [19] PENG Chi, CHEN Weiping, LIAO Xiaolan, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: status, sources, distribution and potential risk [J]. Environmental Pollution, 2011, 159 (3): 802-808.
- [20] 侯艳伟, 张又驰. 福建某钢铁厂区域表层土壤 PAHs 污染特征与风险分析 [J]. 环境化学, 2010, 31 (10): 1542-1549.
- HOU Yanwei, ZHANG Youchi. Assessment on contamination and risk of PAHs in soils in area of steel works in Fujian Province [J]. Environmental Chemistry, 2010, 31 (10): 1542-1549.
- [21] 王超, 张霖琳, 刀谓, 等. 京津冀地区城市空气颗粒物中多环芳烃的污染特征及来源 [J]. 中国环境科学, 2015, 35 (1): 1-6.
- WANG Chao, ZHANG Linlin, DAO Xu, *et al.* Pollution characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates of Beijing-Tianjin-Hebei Region, China [J]. China Environmental Science, 2015, 35 (1): 1-6.
- [22] 李恩科, 程相利, 苍大强, 等. 炼焦过程中多环芳烃产生特性的研究 [J]. 现代化工, 2010, 30 (1): 74-77.
- LI Enke, CHENG Xiangli, CANG Daqiang, *et al.* Study of generation characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons in coking process [J]. Modern Chemical Industry, 2010, 30 (1): 74-77.
- [23] 牟玲, 彭林, 刘效峰, 等. 机械炼焦过程生成飞灰中多环芳烃分布特征研究 [J]. 环境科学, 2013, 34 (3): 1156-1161.
- MU Ling, PENG Lin, LIU Xiaofeng, *et al.* Characterization of PAHs in fly ashes from coke production [J]. Environmental Science, 34 (3): 1156-1161.
- [24] EEVON L, SUYIN G, HOON K N. Distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils from five different locations in Klang Valley, Malaysia [J]. Bulletin Environmental Contamination Toxicology, 2012, 88 (5): 741-746.
- [25] 吕正勇, 杨兴伦, 王芳, 等. Tenax 提取预测老化土壤中多环芳烃的生物有效性 [J]. 中国环境科学, 2011, 31 (4): 647-656.
- LU Zhengyong, YANG Xinglun, WANG Fang, *et al.* The tenax extraction technique to predict the bioavailability of aged PAHs in

- soil [1]. China Environmental Science, 2011, 31(4): 647-656.
- [6] HUANG Weilin, THOMAS M Y, MARK A S, *et al.* A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments 9. general isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model [J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(6): 1703-1710.
- [7] PIGNATELLO J J, XING Baoshan. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(1): 1-11.
- [8] GHOSH U, HAWTHORNE S B. Particle-scale measurement of PAH aqueous equilibrium partitioning in impacted sediments [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4): 1204-1210.
- [9] BARNIER C, OUVARD 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(2): 639-645.
- [10] PAUL C M, GERARD C, TEMODORA E M H, *et al.* Slow and very slow desorption of organic compounds from sediment: influence of sorbate planarity [J]. Water Research, 2003, 37(10): 2317-2322.
- [11] AGNIESZKA E L, ANNIKA L S, BRIAN J R. Environmentally friendly assessment of organic compound bioaccessibility using sub-critical water [J]. Environmental Pollution, 2008, 156(2): 467-473.
- [12] SCHWAB K, BRACK W. Large volume TENAX® extraction of the bioaccessible fraction of sediment-associated organic compounds for a subsequent effect-directed analysis [J]. Journal of Soils and Sediments, 2007, 7(3): 178-186.
- [13] REEVES W R, MCDONALD T J, CIZMAS L, *et al.* Partitioning and desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons from disparate sources [J]. Science of the Total Environment, 2004, 332(1/2/3): 183-192.
- [14] GOMEZ L C, ORTEGA CALVO J J. Effect of slow desorption on the kinetics of biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(22): 8776-8783.
- [15] YASSAR H E, NICOLE M D, JANET S H, *et al.* Mobilization and transport of soil particles during infiltration experiments in an agricultural field, Shenandoah Valley, Virginia [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(17): 3555-3559.
- [16] GROLIMUND D, BORKOVEC M, BARMETTLER K, *et al.* Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: a laboratory column study [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(10): 3118-3123.
- [17] 樊晓燕, 温天雪, 徐仲均, 等. 北京大气颗粒物碳质组分粒径分布的季节变化特征北京大气颗粒物碳质组分粒径分布的季节变化特征 [J]. 环境化学, 2013, 32(5): 742-747.
- FAN Xiaoyan, WEN Tianxue, XU Zhongjun, *et al.* Characteristics and size distributions of organic and element carbon of atmospheric particulate matters in Beijing, China [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(5): 742-747.
- [18] GUO Xueyan, LUO Lei, MA Yibing, *et al.* Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on particulate organic matters [J]. Journal of Hazardous Material, 2010, 173(1/2/3): 130-136.
- [19] MAGDALENA B, BOZENA D, EWA R. Effect of soil pollution with polycyclic aromatic hydrocarbons on the properties of humic acids [J]. Journal of Soils and Sediments, 2014, 14(6): 1169-1178.

(责任编辑: 周巧富)