

高锰酸钾氧化修复污染土壤中菲和芘的研究

郭 涓^{1,2}, 杨玉盛^{1,2}, 杨红玉^{1,2}, 魏 然^{1,2}, 钱 伟^{1,2}, 倪进治^{1,2}

(1.福建省亚热带资源与环境重点实验室, 福州 350007; 2.福建师范大学地理科学学院, 福州 350007)

摘 要:利用人工污染土壤,研究了高锰酸钾对4种不同土壤中菲和芘的氧化修复效果。结果表明,当高锰酸钾浓度为 $33.33\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,土壤中菲和芘的氧化去除率达到最大。高锰酸钾氧化去除率不仅与高锰酸钾浓度有关,还与土壤性质和老化时间有关。土壤有机质含量的增加会降低高锰酸钾对土壤中菲和芘的氧化去除率;随着老化时间的增加,高锰酸钾的氧化去除率逐渐降低。老化40 d后,4种土壤中菲和芘的氧化去除率显著降低,菲的氧化去除率在14%~67%之间,芘的氧化去除率在61%~84%之间。高锰酸钾氧化前后,4种土壤中有机质含量下降范围为0.77%~9.21%。从土壤有机质含量来看,高锰酸钾氧化修复多环芳烃污染土壤对土壤质量影响较小,具有较好的应用前景。

关键词:高锰酸钾氧化;多环芳烃;老化;土壤有机质

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)03-0471-05

Potassium Permanganate Oxidation of Phenanthrene and Pyrene in Contaminated Soils

GUO Juan^{1,2}, YANG Yu-sheng^{1,2}, YANG Hong-yu^{1,2}, WEI Ran^{1,2}, QIAN Wei^{1,2}, NI Jin-zhi^{1,2}

(1.Key Laboratory of Subtropical Resources and Environment of Fujian Province, Fuzhou 350007, China; 2.School of Geographical Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Remediation of phenanthrene and pyrene in four contaminated soils using potassium permanganate oxidation treatment as a method was investigated in this study. The degradation of phenanthrene and pyrene depended strongly on the dose of oxidant (KMnO_4). The greatest degradation of phenanthrene and pyrene was achieved at a KMnO_4 concentration of $33.33\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. The results showed that the degradation efficiency was not only related to the concentration of potassium permanganate, but also to soil properties and contact time (aging) of a hydrophobic organic compound (HOC) in soils. The degradation efficiency of phenanthrene and pyrene by potassium permanganate treatment decreased with increasing soil organic matter content and aging time. The degradation efficiency of phenanthrene and pyrene in soils decreased significantly after aging for 40 d, ranging from 14% to 67% and from 61% to 84% for phenanthrene and pyrene, respectively. The impact of potassium permanganate oxidation on soil organic matter content was also investigated in this paper. Soil organic matter contents of four soils in this study were reduced by 0.77% to 9.21% after potassium permanganate oxidation. From the aspect of soil organic matter content, oxidation treatment of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons with potassium permanganate has little effect on soil quality and could be a promising remediation method for practical use in the future.

Keywords: potassium permanganate oxidation; polycyclic aromatic hydrocarbons; aging; soil organic matter

疏水性有机污染物在土壤环境中的行为受土壤性质影响较大,而土壤有机质是土壤的主要组成部分,其性质和数量是影响疏水性有机污染物生物有效性的最主要因素。有机质含量高的土壤对疏水性有机

污染物的吸附量和吸附强度均较高,土壤有机质中芳香组分的含量越高,对疏水性有机污染物的吸附也越大^[1-6]。随着老化时间的延长,部分疏水性有机污染物从土壤的外表面缓慢迁移进入到固态有机质的内部,从而不易被解吸和生物利用^[7-9]。

多环芳烃(PAHs)是由两个或两个以上的芳香环耦合在一起的一类性质稳定的疏水性有机化合物,在土壤环境中容易积累。随着国家和区域工业化的发展,土壤中PAHs含量有增加的趋势,特别是城市周

收稿日期:2009-07-20

基金项目:国家自然科学基金项目(40971265);福建省自然科学基金计划项目(2007J0124)

作者简介:郭 涓(1985—),女,福建福安人,在读硕士,主要从事土壤有机污染物修复的研究。E-mail:guojuan688@tom.com

通讯作者:倪进治 E-mail:nijz@fjnu.edu.cn

边地区^[10-11]。PAHs 的致癌致畸作用,近年来已受到国内外科学界的广泛关注。因此,急需一项行之有效的修复技术来解决这一环境问题。有研究表明,微生物能有效地降解土壤中低分子量多环芳烃,但对高分子量多环芳烃的修复效果较差^[12-14]。化学修复技术可以克服生物修复技术的这一缺陷,而且化学修复不受污染物类型、含量以及环境因素的影响,具有成本低、见效快、周期短和处理效果好等特点而受到关注。目前化学修复技术中主要用到的氧化剂有臭氧、Fenton 试剂、高锰酸盐、过硫酸盐等^[15-22]。一些研究表明,土壤性质和老化会影响多环芳烃的化学氧化效率。Bogan 等^[15]研究发现,土壤总有机碳、胡敏素含量、孔隙度会影响土壤中多环芳烃的 Fenton 氧化效率。Sun 等^[20]研究发现,随着土壤中有机质含量的升高和老化时间的增加,土壤中芘的 Fenton 氧化效率降低。然而,目前有关土壤性质和老化时间对高锰酸钾氧化修复土壤中多环芳烃的影响研究还鲜见报道。

本文研究了高锰酸钾对土壤中菲和芘的氧化修复效果,筛选出最佳的氧化条件,并在此基础上研究了土壤类型和老化时间对高锰酸钾氧化修复土壤中菲和芘的影响,旨在为高锰酸钾氧化修复土壤中多环芳烃的实际应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试 4 个土样分别采自福州市农业土壤表层土(0~20 cm)和武夷山不同海拔高度的表层土壤(0~20 cm)。福州市农业土壤为水稻土,编号为 2;武夷山不同海拔高度的表层土壤依次为:海拔 350 m 的红壤,编号为 1;海拔 1 050 m 的黄壤,编号为 3;海拔 1 850 m 的黄壤,编号为 4。新鲜土样过 2 mm 筛,自然风干后保存。土壤有机质的测定采用高温外热重铬酸钾-容量法;土壤 pH 值用玻璃电极测定,土水比为 1:2.5。土壤机械组成采用土壤粒径分析系统 (SEDIMAT 4-12,德国 UGT)分析,土壤质地名称采用美国分类制。土壤的基本理化性质见表 1。

1.2 人工污染土壤的制备

称取一定量土壤放入 500 mL 烧杯中,加入一定量含有菲和芘的二氯甲烷溶液,混合均匀,使土壤中菲和芘的含量都为 $35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。然后将烧杯放入通风橱中通风 24 h,使二氯甲烷充分挥发。调节土壤含水量为田间持水量的 30%,再放入 25 °C 恒温培养箱里培养,分别在老化 0、10、20 和 40 d 时取样。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the soil studied

土样号	pH(H ₂ O)	有机质含量/ g·kg ⁻¹	砂粒/ %	粉粒/ %	粘粒/ %	土壤质地
1	4.96	11.50	72.26	16.64	11.09	砂质壤土
2	5.23	26.12	13.61	55.79	30.60	粉质粘壤土
3	4.99	46.68	37.34	45.04	17.62	壤土
4	5.00	65.71	27.12	34.85	38.02	粘壤土

1.3 高锰酸钾最佳氧化浓度的确定

准确称取人工污染土壤 2 g 若干份,加 10 mL 蒸馏水制成泥浆,然后加入一系列不同浓度(10、50、100、150、200 和 250 mmol·L⁻¹)的高锰酸钾溶液 5 mL,置于全温振荡培养箱中,在 25 °C 下以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡 24 h 后,分别加入 10 mL $160 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硫酸氢钠溶液终止反应。每个浓度处理设 4 个重复,对照是用蒸馏水代替一定浓度的 KMnO_4 溶液。将高锰酸钾氧化后的土壤样品用蒸馏水进行多次洗涤,洗涤后的土壤样品进行冷冻干燥。

1.4 多环芳烃的提取和测定

称取等质量的土壤样品和无水硫酸钠,混合均匀后转移至 50 mL 玻璃离心瓶中,加入 20 mL 二氯甲烷溶液。将玻璃离心瓶置于槽型超声波清洗槽内连续超声 2 h,超声水浴温度控制在 35 °C 以下。超声提取后,将玻璃离心瓶放入离心机内,以 $1\,500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min,将上清液过有机相滤膜,移取 1 mL 滤液至刻度试管,氮气吹干,乙腈定容至 1 mL,用于超高效液相色谱测定。

1.5 色谱条件

本实验中菲和芘的测定采用美国 Waters 公司的超高效液相色谱系统 (Waters ACQUITY UPLC™)配 UPLC 荧光检测器,色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH Shield RP 18 ($1.7 \mu\text{m}$, $2.1 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$),柱温 45 °C,进样量为 2 μL ,测定菲的荧光检测器发射波长和激发波长分别为 250 nm 和 366 nm,芘的分别为 270 nm 和 390 nm。

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾浓度对土壤中菲和芘的氧化去除率的影响

图 1 为不同浓度高锰酸钾溶液对土壤中菲和芘氧化去除率的变化曲线。可以看出,土壤中菲和芘的氧化去除率都随着高锰酸钾浓度的增加而增加。当高锰酸钾浓度增加到 $33.33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,土壤中菲和芘

的氧化去除率分别达到 $77\% \pm 4\%$ 和 $89\% \pm 1\%$, 再增加高锰酸钾的浓度至 $83.33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 土壤中菲和芘的氧化去除率无显著变化。因此, 本实验确定高锰酸钾溶液最佳浓度为 $33.33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。土壤中菲和芘的氧化去除率不随高锰酸钾浓度的增加而一直升高, 可能与有机污染物在土壤中的结合状态有关。有些污染物可能进入到土壤颗粒内部, 被土壤颗粒“锁定”, 从而不能被氧化^[20-21]。土壤中芘的氧化去除率明显高于菲的氧化去除率, 这与菲和芘的化学反应活性相关。芘的化学反应活性高于菲, 其氧化去除率也高于菲^[6]。但 Silva 等^[22]研究表明土壤中芘的高锰酸钾氧化去除率比菲的氧化去除率低。有关这方面的原因还有待于进一步研究。

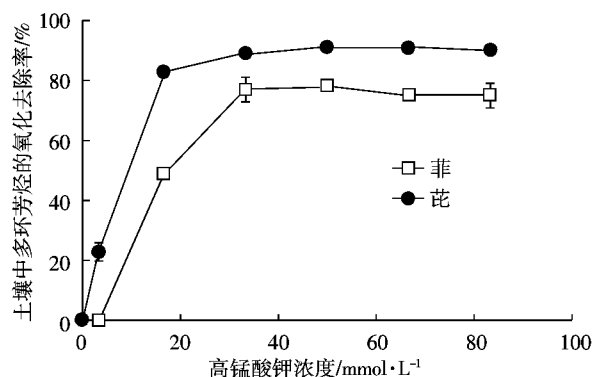


图1 不同浓度高锰酸钾对土壤中菲和芘的氧化去除率

Figure 1 Oxidative degradation efficiency of phenanthrene and pyrene in soils by KMnO_4 solution at different concentrations

2.2 土壤类型对土壤中菲和芘的氧化去除率的影响

1、2、3 和 4 号土样在老化 0、10、20 和 40 d 时, 菲和芘的高锰酸钾氧化去除率 (每个老化时间点都设有对照, 根据对照来计算土壤中菲和芘的氧化去除率) 如图 2 所示。老化 0 d 时, 1、2、3 和 4 号土样中菲的氧化去除率分别为 $84\% \pm 2\%$ 、 $84\% \pm 2\%$ 、 $59\% \pm 2\%$ 和 $31\% \pm 4\%$, 芘的氧化去除率分别为 $95\% \pm 1\%$ 、 $96\% \pm 0\%$ 、 $90\% \pm 1\%$ 和 $81\% \pm 1\%$ 。土壤有机质含量越高, 菲和芘的氧化去除率越低。老化 10、20 和 40 d 时, 1、2、3 和 4 号土样中菲和芘的氧化去除率也呈现相同的趋势。多环芳烃在土壤环境中的行为受土壤性质影响较大, 李俊国等^[23]研究表明有机质含量高于 1% 时, 土壤对芘的吸附平衡常数随着有机质含量的增加而增加; 有机质含量低于 1% 时, 土壤粘粒含量越高, 土壤对芘的吸附平衡常数越高。本实验中土壤样品的有机质含量均高于 1%, 所以土壤有机质含量对土壤吸附多环芳烃有着显著的影响。有机质含量高的土壤会消耗更

多的高锰酸钾, 从而降低高锰酸钾对菲和芘的氧化效率。另外, 有机质含量高的土壤中有机污染物老化效应更明显, 因而也会抑制土壤中多环芳烃的氧化降解。Sun 等^[20]研究表明, 土壤中芘的 Fenton 氧化去除率随着土壤有机质含量的增加而降低, 其中土壤有机质中芳香碳起决定性的作用, 这与本研究的结果相一致。在本实验中, 除 2 号土样外, 高锰酸钾对菲、芘的氧化去除率随着土壤粘粒含量的增加而下降。2 号土样的粘粒含量相对较高, 但高锰酸钾对菲、芘的氧化去除率也较高, 这可能与土壤有机质的结构组成有关。Xing^[24]的研究表明, 土壤有机质质量对 PAHs 的吸附有较大的影响, 土壤有机质中芳香组分的含量越高, 对 PAHs 的吸附也越大。1、3 和 4 号土样都为森林土壤, 受人类活动的影响相对较小; 2 号土样为水稻土, 常年的人工耕作可能会使土壤中易氧化有机质的含量减少, 剩余的有机质结构相对稳定, 难以被氧化, 因而高锰酸钾对菲、芘的氧化去除率较高, 对土壤有机质含量影响较小 (见 2.4 节)。此外, 人为耕作也会改变土壤的机械组成以及有机质在土壤不同粒径组

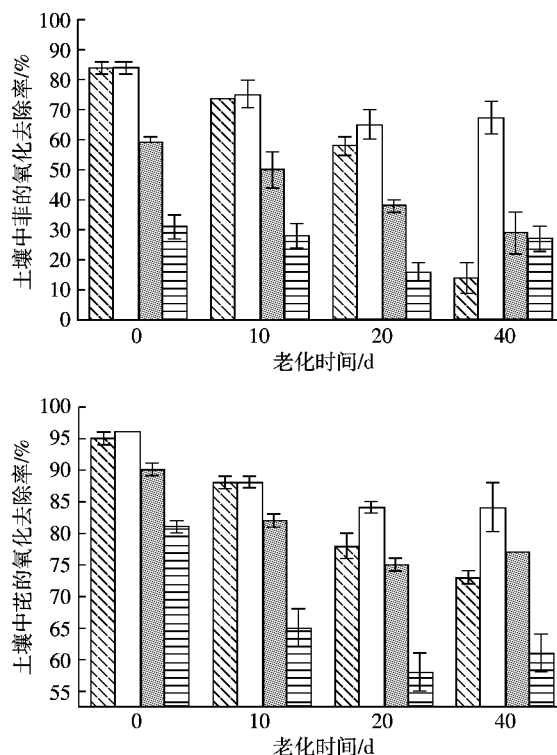


图1 号土样 □ 2号土样 ■ 3号土样 ▨ 4号土样

图2 土壤类型和老化时间对土壤中菲和芘高锰酸钾氧化去除率的影响

Figure 2 Effect of soil type and aging time on the oxidative degradation efficiency of phenanthrene and pyrene in soils by KMnO_4

分中的分配特征,这些都会影响高锰酸钾对土壤中菲和芘的氧化。

2.3 老化时间对土壤中菲和芘的氧化去除率的影响

随着老化时间的延长,土壤中菲和芘的可提取量逐渐降低。如图3所示,老化0、10、20和40 d时,1号土样中菲的可提取量分别为 $(13.7 \pm 1.2) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $(12.4 \pm 3.7) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $(9.7 \pm 2.3) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $(1.546 \pm 0.3) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,芘的可提取量分别为 $(24.8 \pm 2.2) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $(21.1 \pm 1.2) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $(18.9 \pm 0.9) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $(15.3 \pm 1.9) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。2、3和4号土样中菲和芘的可提取量的变化也呈现相同的趋势。随着老化过程的进行,一方面菲和芘在土壤中的结合点位可能发生了改变,有相当一部分有机化合物从容易解吸或具有生物有效性的结合点位迁移到不容易解吸或有效性低的点位,甚至进入不可逆区域而不再具有生物有效性^[25-26];另一方面,粘土矿中存在许多纳米级的微孔或空穴,这些微孔大小正好是有机污染物分子大小的范围,污染物分子一旦进入这些微孔就很难再扩散出来^[26-27],从而使土壤中菲和芘的可提取量降低,这是导致土壤中菲和芘难以被氧化的原因。如图2所示,老化0、10、20和40 d时,1号土样

中菲的氧化去除率分别为 $84\% \pm 2\%$ 、 $74\% \pm 0\%$ 、 $59\% \pm 3\%$ 和 $14\% \pm 5\%$,芘的氧化去除率分别为 $95\% \pm 1\%$ 、 $88\% \pm 1\%$ 、 $78\% \pm 2\%$ 和 $73\% \pm 1\%$ 。随着老化时间的增加,土壤中菲和芘的氧化去除率逐渐降低。2、3和4号土样中菲和芘的氧化去除率也有相同的趋势。Sun等^[20]研究表明,老化30 d时,土壤中芘的Fenton氧化去除率显著降低,这与我们的研究结果相一致。

2.4 高锰酸钾氧化对土壤有机质含量的影响

评价一种土壤修复技术的好坏,不仅要考虑它对污染物的修复效果,还要考虑它对土壤质量的影响。土壤有机质含量是土壤质量的一项重要指标。本研究运用高锰酸钾氧化修复土壤中的菲和芘,氧化前1、2、3和4号土样中有机质的含量分别为11.5、26.1、46.7和 $65.7 \text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,氧化后1、2、3和4号土壤中有机质的含量分别为10.7、25.9、42.4和 $62.8 \text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。4种土壤经高锰酸钾氧化后有机质含量下降最小的2号土样为0.77%,有机质含量下降最大的3号土样也只有9.21%。仅从土壤有机质的含量来看,高锰酸钾氧化对土壤肥力没有太大的影响。因此,高锰酸钾氧化既能有效地修复污染土壤中的菲和芘,又对土壤质量影响较小,是一个较好的修复手段。

3 结论

高锰酸钾氧化修复可以有效地去除土壤中的菲和芘,其氧化去除率不仅与高锰酸钾浓度有关,还与土壤性质和老化时间有关。当高锰酸钾浓度为 $33.33 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,土壤中菲和芘的氧化去除率达到最大。随着土壤中有机质含量的增加和老化时间的延长,土壤中菲和芘的氧化去除率都有所下降。高锰酸钾氧化前后土壤中有机质的含量变化不大,从土壤有机质作为土壤肥力的一个特征指标来看,高锰酸钾氧化修复多环芳烃污染的土壤具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] Conte P, Zena A, Pilidis G, et al. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances[J]. *Environment Pollution*, 2001, 112(1):27-31.
- [2] 高敏苓,戴树桂. 土壤中有机污染物生物可利用性研究进展[J]. 华中农业大学学报, 2006, 25(3):334-340.
GAO Min-ling, DAI Shu-gui. Studies on bioavailability of soil organic contaminants[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2006, 25(3):334-340.
- [3] 平立凤,骆永明. 有机质对多环芳烃环境行为影响的研究进展[J]. 土壤, 2005, 37(4):362-369.
PING Li-feng, LUO Yong-ming. Effects of organic matter on environ-

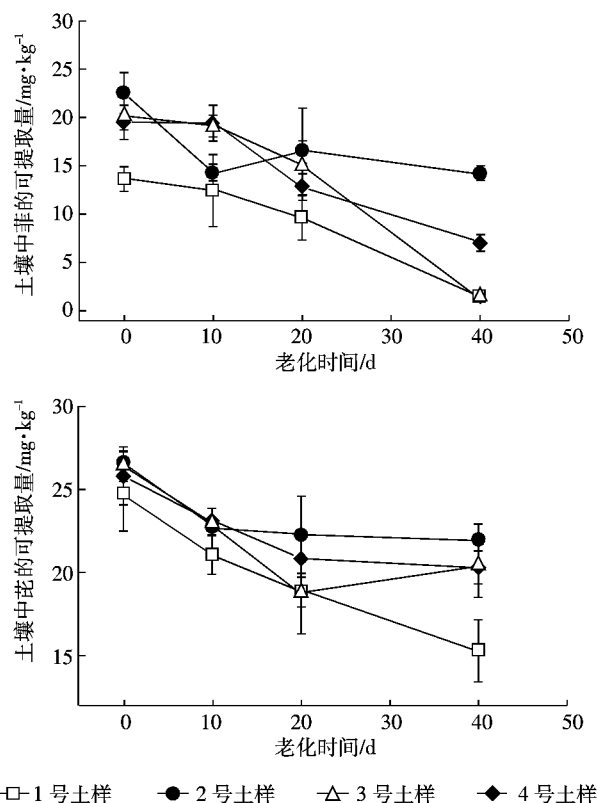


图3 不同老化时间土壤中菲和芘的可提取量

Figure 3 The extractable amount of phenanthrene and pyrene in soils at different aging time

- mental behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Soils*, 2005, 37(4):362-369.
- [4] Chin Y P, Aiken G R, Danielson K M. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances; The role of molecular weight and aromaticity[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(6):1630-1635.
- [5] 倪进治, 骆永明, 魏 然. 土壤有机和无机组分对多环芳烃环境行为影响的研究进展[J]. *土壤*, 2006, 38(5):559-564.
NI Jin-zhi, LUO Yong-ming, WEI Ran. Effects of soil organic and inorganic Fractions on the fate and behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil environment[J]. *Soils*, 2006, 38(5):559-564.
- [6] Xing B. The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene[J]. *Chemosphere*, 1997, 35(3):633-642.
- [7] 李久海, 潘根兴. 土壤中有机污染物的老化及其环境意义[J]. *土壤通报*, 2006, 37(2):378-382.
LI Jiu-hai, PAN Gen-xing. Aging of organic pollutants in soil and its environmental significance[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(2):378-382.
- [8] Weber W J Jr, McInley 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, 26:1955-1962.
- [9] Xing B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 111(2):303-309.
- [10] Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S, et al. Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century[J]. *Environmental Science & Technology*, 1989, 23(1):95-101.
- [11] 张天彬, 杨国义, 万洪富, 等. 东莞市土壤中多环芳烃的含量、代表物及其来源[J]. *土壤*, 2005, 37(3):265-271.
ZHANG Tian-bin, YANG Guo-yi, WAN Hong-fu, et al. Concentration, indicators, and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil in Dongguan[J]. *Soils*, 2005, 37(3):265-271.
- [12] 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.
- [13] Cerniglia C E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Biodegradation*, 1992, 3:351-368.
- [14] Cerniglia C E. Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: Past, present and future applications in bioremediation [J]. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 1997, 19:324-333.
- [15] Bogan B W, Trbovic V. Effect of sequestration on PAHs degradability with Fenton's reagent; Roles of total organic carbon, humin, and soil porosity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 100:285-300.
- [16] Brown G S, Barton L L, Thomson B M. Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Waste Management*, 2003, 23(8):737-740.
- [17] Chen W, Hou L, Luo X L, et al. Effects of chemical oxidation on sorption and desorption of PAHs in typical Chinese soils[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(6):1894-1903.
- [18] Ferrarese E, Andreottola G, Oprea I A. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1):128-139.
- [19] O'Mahony M M, Dobson A D W, Barnes J D, et al. The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(2):307-314.
- [20] Sun H W, Yan Q S. Influence of pyrene combination state in soils on its treatment efficiency by Fenton oxidation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2008, 88(3):556-563.
- [21] 燕启社, 孙红文, 周长波, 等. 类 Fenton 氧化在污染土壤修复中的应用[J]. *生态环境*, 2008, 17(1):216-220.
YAN Qi-she, SUN Hong-wen, ZHOU Chang-bo, et al. Application of like-Fenton oxidation on remediation of contaminated soil[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(1):216-220.
- [22] Silva P T de souza e, Silva V L, Neto B B, et al. Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168:1269-1273.
- [23] 李俊国, 孙红文. 芘在土壤中的长期解吸与吸附[J]. *环境科学*, 2006, 27(1):165-170.
LI Jun-guo, SUN Hong-wen. Long-term sorption/desorption behavior of pyrene in soils[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(1):165-170.
- [24] Xing B. The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene[J]. *Chemosphere*, 1997, 35:633-642.
- [25] Reeves W R, McDonald T J, Bordelon N R, et al. Impacts of aging on in vivo and in vitro measurements of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbon availability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(8):1637-1643.
- [26] 李俊国, 李存国, 孙红文. 老化对土壤中芘的生物有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*. 2005, 24:77-80.
LI Jun-guo, LI Cun-guo, SUN Hong-wen. Effects of aging on bioavailability of pyrene[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24:77-80.
- [27] Nam K, Chung N, Alexander M. Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(23):3785-3788.