

DOM 及 pH 对典型 PAHs 在土壤中迁移影响模拟实验研究

乔肖翠, 何江涛*, 杨蕾, 邹合萍

(中国地质大学(北京)水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要:影响多环芳烃(PAHs)在土壤中垂向迁移的因素很多,通过柱实验模拟研究了溶解性有机质(DOM)浓度及 pH 对多环芳烃在土壤中迁移及转化的影响,以氯离子做示踪剂进行校正,探讨了不同浓度 DOM 及 pH 对多环芳烃迁移的影响。结果表明,校正后的多环芳烃迁移速率随着 DOM 浓度增加呈逐渐增大趋势,与空白柱对照可得低浓度的 DOM 由于累积吸附与共吸附作用对多环芳烃的迁移起抑制作用,随着 DOM 浓度增加,抑制作用逐渐减弱,当浓度达到一定程度时,DOM 形成表面活性剂胶体束,多环芳烃进入胶体束内部,从而迁移速率加快。当 pH 为 6、8、10 时多环芳烃的迁移速率与空白柱相比均较大,且 pH 为 8、10 时多环芳烃迁移速率大于 pH 为 6 时的迁移速率,由此可见 pH 会影响多环芳烃迁移速率,其原因为 pH 的改变会影响 DOM 所带电荷的电性,当 pH 升高到中性或碱性时由于空间排斥理论,DOM 的迁移会加快,从而影响多环芳烃的迁移速率。

关键词:再生水灌溉;多环芳烃;溶解性有机质(DOM);pH

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2014)05-0943-08 **doi:**10.11654/jaes.2014.05.017

Influences of DOM and pH on PAHs Migrations in Soil Columns

QIAO Xiao-cui, HE Jiang-tao*, YANG Lei, ZOU He-ping

(Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environment Engineering, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Vertical migrations of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in soils are influenced by many factors. In a simulated experiment, vertical migrations of PAHs in soil columns were investigated at different levels of DOM and pH. Chloride ion(Cl^-) was used to correct the migration rates of PAHs. The migration rates of PAHs were influenced by DOM concentrations. At low concentrations, DOM restrained the vertical migrations of PAHs, due to its cumulative adsorption and co-adsorption. At high concentrations, however, DOM formed surfactant colloids, and the PAHs could enter the colloids, leading to increased migrations. The migrations of PAHs in the columns increased with increasing pH values, due to promoted electrostatic exclusion from more charges of DOM from the dissociation at higher pH.

Keywords: reclaimed water irrigation; polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs); dissolved organic matter(DOM); pH

近年来,城市再生水利用发展迅速,再生水成为农业灌溉、工业冷却、生态用水等的主要来源。再生水农业灌溉的利用是缓解水资源紧张的重要途径,但是长期灌溉过程中可能存在对土壤质量、地下水质量等方面的影响^[1]。再生水中污染物种类多样,除溶解性盐、重金属和有毒元素等无机污染物外,还含各种致

癌、致畸和致突变的有机污染物,其中多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一种广泛存在于自然界和人类生活环境中的有机污染物,其污染具有环境持久性、生物累积性、高毒性的特点^[2-3],国内外已有很多污灌区地下水中检出 PAHs 的报道^[4-5]。但是 PAHs 本身的难迁移性使得这一现象难以解释,进而引起了国际上众多学者的思考。许多学者对可能影响 PAHs 迁移的因素 DOM(Dissolved organic matter, DOM)及 pH 进行研究,然而针对 DOM 的影响国际上研究所得结论并不一致。水溶性有机质普遍存在于水体环境和陆地生态系统中,是一种天然的络合剂和

收稿日期:2013-10-09

基金项目:水利部公益项目(201101051-2);2012 环保部公益项目(2012-0953-2)

作者简介:乔肖翠(1989—),女,河北邢台人,硕士研究生,主要研究方向为土壤地下水污染控制与修复。E-mail:qiaoxiaocui521@sina.com

* 通信作者:何江涛 E-mail:jthe@cugb.edu.cn

吸附载体,对环境中污染物的迁移、转化和最终归宿有较大影响^[6]。作为环境中的天然配位体,DOM与土壤中有机污染物的迁移活性密切相关^[7]。有学者^[8]认为在DOM存在条件下,PAHs迁移会受到抑制,使PAHs在土壤中的滞留作用增强,也有学者^[9]认为DOM能起表面活性剂作用,促进PAHs在土壤中的迁移。另外一些研究表明,土壤的pH也会影响土壤中有机污染物的迁移转化,不同种类的PAHs淋滤特性表现不同,pH升高能增强低环PAHs的迁移淋滤能力,pH降低则能促进高环PAHs从土壤表层向深部迅速迁移^[10]。

为研究DOM及pH对PAHs迁移的影响,本实验以不同浓度水平萘、菲、芘混合溶液为研究对象,不同DOM含量和pH为控制因素,通过土柱实验研究PAHs在土壤中的迁移行为及不同DOM含量和pH条件对其迁移行为的影响,为进一步揭示PAHs在土壤和地下水中的迁移行为提供依据。

1 材料及方法

1.1 实验装置

土柱装填土样为北京通州区永乐店10~20 cm沙壤土,土样取回后于阴凉处风干,分选出石块杂草根,

研磨过30目筛后分别装入7根有机玻璃柱,有机玻璃柱长30 cm,内径为5 cm,沙壤土填充高度为27 cm,为保障供水均匀分配到土层表面、土柱及时排水、避免滞水面的形成以及防止淋溶过程中土粒流出,土柱上下两端铺垫纱网和玻璃珠作为垫层。为避免光解作用,柱子用锡纸包裹避光。实验装置见图1,7根土柱的原始理化参数及控制条件见表1。

1.2 供水溶液

PAHs储备液的配置:准确称量0.08 g萘、0.04 g菲、0.02 g芘,分别溶于一定量的甲醇中,充分摇匀溶解,配制成萘(2000 mg·L⁻¹)、菲(2000 mg·L⁻¹)、芘(1000 mg·L⁻¹)标准储备液,密封避光,4℃冷藏保存备用,储备液现用现配。本实验研究的三种多环芳烃污染物的理化性质见表2。

DOM储备液配制:称取腐植酸(化学纯,购于国药集团化学试剂有限公司)15 g于大烧杯中,用去离子水定容至3 L,通过超声仪超声40 min使其水溶性部分充分溶解于水中,过0.45 μm滤膜,滤液4℃冷藏备用。

实验用溶液的配制:每次配置溶液的PAHs储备液均为新鲜配制,实验用溶液用电解液配制,配比为CaCl₂ 300 mg·L⁻¹、NaN₃ 0.1 g·L⁻¹,配制成萘 3400 μg·L⁻¹、

表1 实验柱原始参数及控制条件

Table 1 Original parameters and conditions of experimental columns

土柱编号	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
F _w /%	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
ρ _s /g·cm ⁻³	1.404	1.404	1.404	1.404	1.404	1.404	1.404
孔隙度/n	0.301 9	0.292 8	0.294 4	0.313 2	0.324 6	0.296 6	0.332 9
DOM/mg·L ⁻¹	0	6	10	15	10	10	10
pH	不调节	8	8	8	6	8	10

注:F_w为土壤有机碳含量,表示土壤中有机碳质量占土壤质量的百分比;ρ_s为土壤容重,表示一定容积的土壤烘干后的重量与同容积水重的比值。

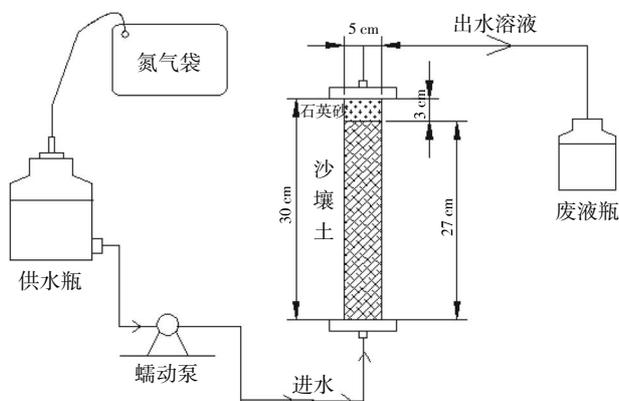


图1 实验装置示意图

Figure 1 Diagram of experiment device

表2 萘、菲、芘的性质

Table 2 Characteristics of naphthalen, phenanthren and pyrene

PAHs	苯环数	水溶解度(25℃)/μg·L ⁻¹	K _{oc}	K _{ow}	致癌分类
萘(Nap)	2	31 700	940	1.95E3	-
菲(Phe)	3	1000	1.4E4	2.8E4	D
芘(Pyrene)	4	130	3.8E4	8.0E4	D

注:K_{oc}为有机碳吸附系数 organic carbon adsorption coefficient 的简称,是指达到吸附平衡时有机化合物被土壤或沉积物中有机碳相吸附的浓度与其在水相中的浓度之比;K_{ow}为辛醇水分配系数,某一化学品在正辛醇相与水相浓度之比。致癌分类:A类为人类致癌物;B类为很可能的人类致癌物,其中B1为人类致癌证据有限,B2为动物致癌证据充足,但人类致癌证据很不足或无证据;C类为可能的人类致癌物;D类为尚不能进行人类致癌分类的组分;E类为有对人类无致癌证据的组分。

菲 $1500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、芘 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液作为供水溶液。稀释过程中,用体积分数不大于 0.5% 的甲醇(色谱纯)助溶,溶液中加入 NaN_3 进行抑菌,抑制微生物对多环芳烃在土壤介质中吸附降解的影响。试验用 CaCl_2 、 NaN_3 、萘、菲与芘等试剂均为分析纯。柱 #1~#7 的供水溶液分别加入不同量的腐植酸储备液,控制其浓度分别为 $0\sim 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。供水采用定流量方式,并用氮气平衡气压。

pH 调节:首先记录每柱供水溶液的初始 pH,然后将配制好的溶液分别用 H_3PO_4 (优级纯, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 NaOH (优级纯, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 按照表 1 控制条件调节 pH。

1.3 实验方法

土柱装填完成后,用蒸馏水淋滤洗柱,直到淋滤溶液中无杂质离子析出。将浓度 C_0 为 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的示踪剂 CaCl_2 从底部连续通入土柱中(土柱为饱和流),测定不同时刻出水口处的示踪剂氯离子浓度,作出穿透曲线。穿透曲线完成后,开始连续通入供水溶液,溶液平均每 5 d 配一次,采用定流量方式供水,并用氮气袋平衡气压。定期测定并记录出水体积及出水 pH。实验过程中,根据每次取样污染物检出浓度调整取样间隔时间,第一次取样污染物有检出的时间为实验运行的第 91 d,自 2012 年 9 月 3 日至 2013 年 6 月 27 日土柱实验已运行 275 d,最后一次取样为第 261 d。

1.4 测试及表征方法

本实验 DOM 采用 TOC 作为表征手段,通过日本岛津公司的 TOC-Vcpc 总有机碳测定仪完成测试。为进一步研究 DOM 对 PAHs 迁移转化的影响,根据有机物在不同树脂上吸附特性不同并结合特定的化学调节手段将有机物按照憎水性(或疏水性)强弱及酸碱性强弱进行分级分离,此方法可以更详尽、深入地考察有机物的内在组成特性,克服常规 TOC、COD 等指标的模糊性和不确定性。实验材料如下: XAD-8 和 XAD-4 树脂、磷酸(优级纯)、盐酸(优级纯)、氢氧化钠(优级纯)、甲醇(色谱纯)、玻璃小柱($1 \text{ cm}\times 20 \text{ cm}$)。DOM 详细的化学分级方法及流程见参考文献[11-13]。

PAHs 测试方法:实验柱出水中 PAHs 含量测定过程中首先采用小体积液-液萃取法进行前处理^[14-15],用正己烷(农残级)作萃取剂,样品浓缩至 1 mL,采用气相色谱仪进行测定,仪器参数及控制条件如下:气相色谱仪(日本岛津 GC2010),毛细色谱柱 Rxt-5 ($60.0 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 0.25 \mu\text{m}$,日本岛津公司);进样口

温度 $220 \text{ }^\circ\text{C}$,无分流进样,进样量为 $1 \mu\text{L}$;进样时间 0.75 min ;柱流量 $1.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;载气为氮气,控制压力 165.6 kPa 。柱箱升温程序:初始温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$,平衡时间 1 min , $45 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $280 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 10 min 。尾吹气为氮气,尾吹流量 $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;氢气流量 $45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,空气流量 $450 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。进样方式为自动进样,AOC-20i 自动进样器(日本岛津)^[16-17]。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 穿透曲线特征

实验运行 275 d 过程中,供水溶液中三种 PAHs,只有萘发生明显迁移,菲和芘由于具有较高的 K_{ow} ,且供水溶液中的浓度较低,进入土柱后两种物质多积累在土壤表层,难以向下迁移,无明显的迁移曲线,故只给出各土柱萘检出浓度曲线图(图 2)。从图 2 可以看出,柱 #4 中萘检出浓度最大, C/C_0 超过 0.6,其次柱 #7、柱 #6、柱 #3 检出浓度均超过初始浓度的 50%,而柱 #5、柱 #2 中萘迁移较慢,未达到初始浓度的一半,对照柱 #1 中萘的检出浓度最低, C/C_0 仅为 0.4 左右。

各柱萘的检出情况与 Cl⁻ 穿透曲线对比情况如图 3 所示。图 3 表明各实验柱中萘的迁移情况,与 Cl⁻ 穿透曲线相比,可以很清楚的表明目前实验中萘迁移所达到的程度。这一结果表明,由于萘具有高疏水性,与 Cl⁻ 相比,在实际迁移过程中受到土壤吸附作用较强,迁移较慢。

2.2 萘迁移速率校正

由于实验数据较难获取,运用美国盐渍土实验室(U.S. Salinity Laboratory)研制的 CXTFIT 软件的平衡 CDE 模型对柱实验氯离子穿透曲线进行拟合,得出实验柱的物理及水动力参数,并在此基础上分别应用 CDE 平衡模型及非平衡模型对萘已有的数据进行拟

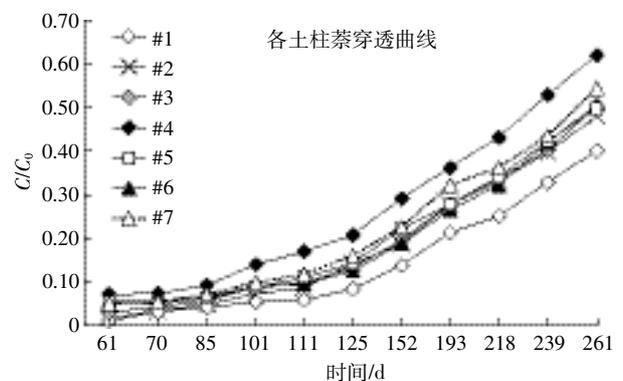


图 2 柱 #1~#7 出水萘检出情况

Figure 2 Concentrations of naphthalen in effluents from #1 to #7

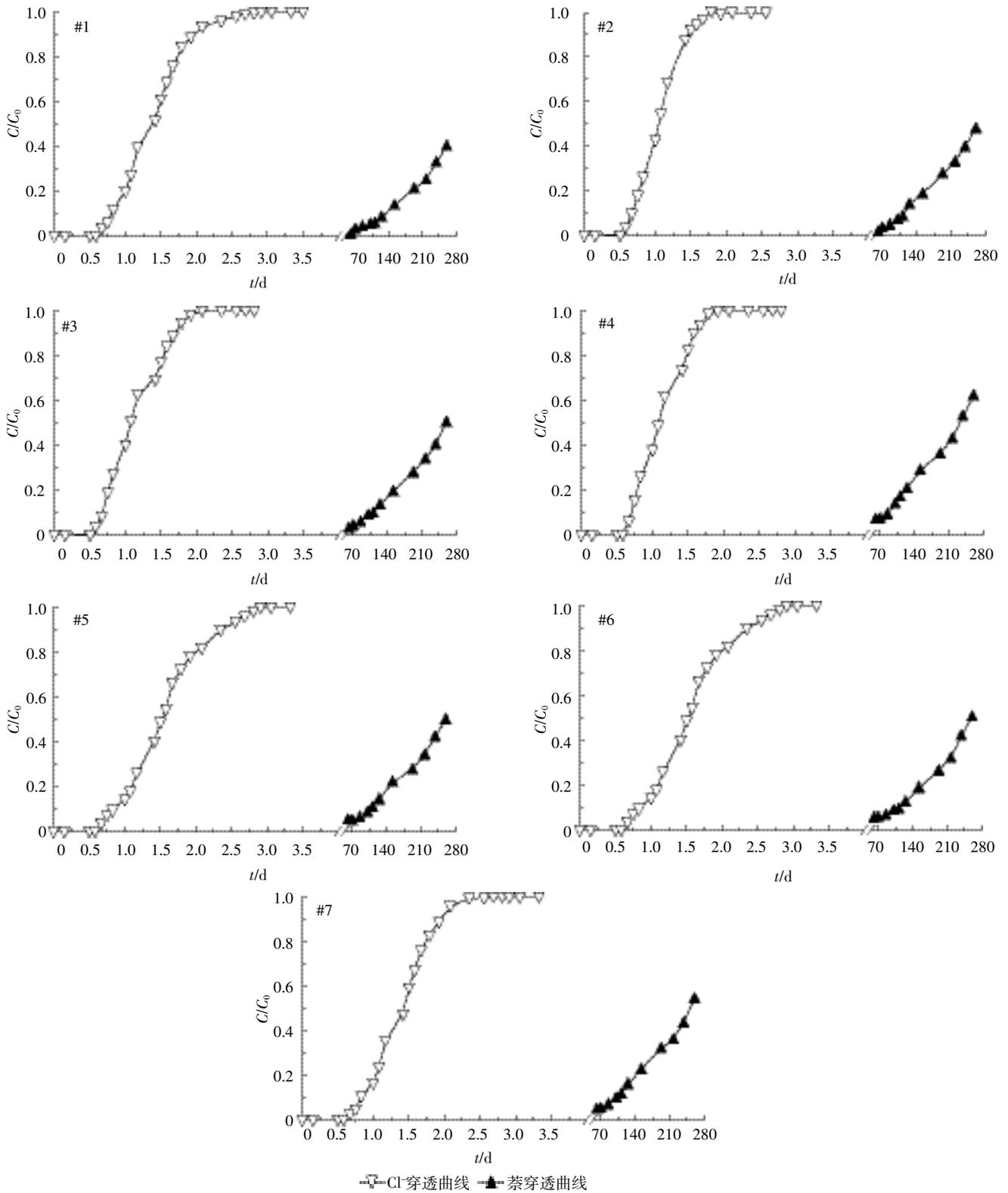


图3 各柱 Cl⁻与萘穿透情况对比图

Figure 3 Percentages of outflow naphthalen and Cl⁻ over their initial concentrations in experimental columns

合,预测萘在土柱中的迁移趋势^[18-19],以柱 #1 为例拟合结果如图 4 所示。可以看出,与平衡模型相比,非平衡两点模型拟合曲线与实测曲线更加接近,拟合度

高。这是由于 PAHs 在土柱中以非平衡状态存在,而经典 CDE 模型是在线性吸附且是在平衡运移的假设下建立的,这种情况不适合应用经典 CDE 平衡模型

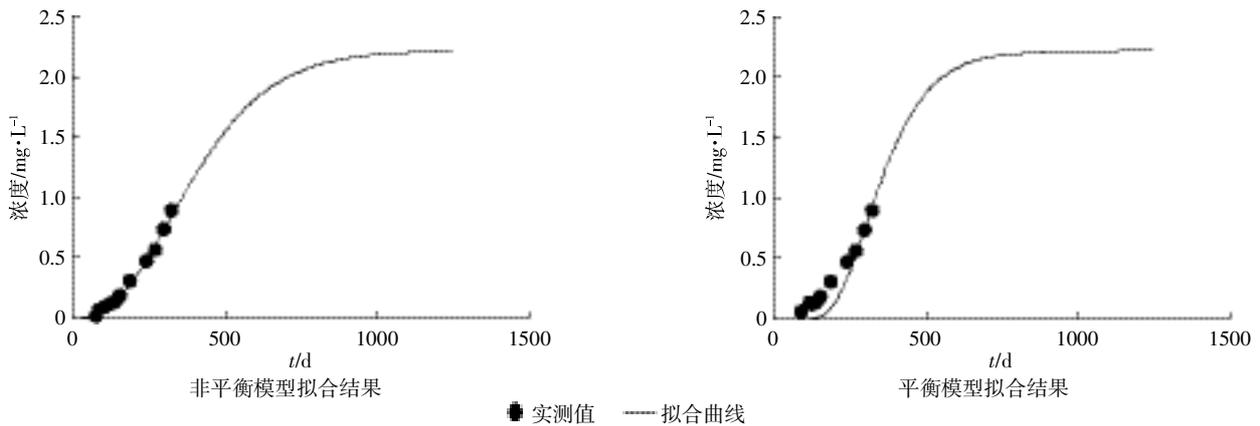


图4 柱#1平衡与非平衡模型拟合结果对比

Figure 4 Comparison of equilibrium CDE and non-equilibrium CDE for column #1

进行拟合,因此萘在实验室土柱中的迁移分布应用CDE非平衡模型进行拟合^[20]。用CXTFIT非平衡模型分别预测柱#1~#7中萘迁移1000d的情况,各柱的拟合结果见表3。由表3可知,除了柱#5实测值与预测结果拟合度为98.7%外,其他柱的拟合度均在99%以上,拟合度较高,据此可知拟合所得参数可信度较高。表中参数 β 值描述了瞬时吸附点位与受反应速率制约的吸附点位的分布; w 值代表了水动力学停留时间与吸附特征时间的比值。表中 R 值为根据现有穿透数据估算的阻滞因子,而 R' 为软件模拟萘穿透完成所求得的阻滞因子,与实际情况更接近,数据更具有代表性。在拟合过程中,设置输出时间步长为5d,

拟合结果会输出随时间变化萘在土柱中穿透情况,由此计算各柱萘穿透50%时的时间。

结合软件模拟所得物理及水力参数对各柱萘迁移速率进行校正,结果见表4。由表4可知,#2、#3和#4的相对迁移速率随着DOM浓度的增加呈增大趋势。而#2的迁移速率与对照柱#1相比较小,表明在低浓度时DOM抑制萘的迁移;#3和#4的迁移速率均大于#1,表明随着DOM浓度的增大,其抑制作用减弱,当浓度增大到一定程度时,DOM反而会促进萘迁移。当实验柱pH控制为6、8、10时,迁移速率均大于空白柱#1(#1供水溶液pH平均值为5.26),即改变pH会影响萘迁移速率;对比#5、#6、#7可知,当DOM浓度相同时,pH为8和10时实验柱的迁移速率比pH为6时的迁移速率大,表明在中性或碱性环境下萘的迁移速率比酸性环境下快。

表3 非平衡模型拟合萘的穿透曲线所得的运移参数

Table 3 Parameters of non-equilibrium CDE of naphthalene

柱号	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
R	223	232	198	174	180	167	161.5
R'	298	347.1	284.3	277.4	257.2	232.8	239.5
拟合度 r^2	99.4%	99.5%	99.8%	99.92%	98.7%	99.3%	99.4%
β	0.226 7	0.296 4	0.236 6	0.218 7	0.143 2	0.000 1	0.187 9
w	0.221 0	0.140 6	0.195 8	0.147 9	0.205 6	0.343 9	0.188 7

2.3 DOM对萘迁移特征的影响

对比#1、#2、#3、#4萘迁移速率校正结果可知,当DOM浓度为 $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,萘迁移速率小于对照柱#1,而当DOM浓度为 $10、15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,萘迁移速率呈增大趋势,与对照柱#1相比萘迁移速率较大,即随着

表4 各柱萘迁移速率校正

Table 4 Corrected migration rates of naphthalene in all columns

柱号	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
Nap $C/C_0=0.5$ 的时间/d	307.6	276.2	243.9	229.8	270.6	243.7	257.6
$\text{Cl}^- C/C_0=0.5$ 的时间/d	1.385	1.052	1.16	1.093	1.421	1.521	1.435
$T_{\text{Nap}}/T_{\text{Cl}}$ (阻滞因子)	222.1	262.5	210.3	210.2	190.4	160.2	179.5
Nap 的穿透时间/d	518.2	486.8	411.8	372.3	396.7	373.9	400.2
$V_{\text{Nap}}/10^{-2}\text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$	0.365 7	0.407 3	0.461 3	0.489 6	0.415 7	0.461 6	0.436 7
$V_{\text{Cl}}/\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$	0.812 3	1.069 4	0.969 8	1.029 3	0.791 7	0.739 6	0.784 0
$V_{\text{Nap}}/V_{\text{Cl}}(10^{-2})$	0.450 3	0.380 9	0.475 6	0.475 7	0.525 1	0.624 1	0.557 1

DOM 浓度增大,其对萘迁移的抑制作用逐渐减弱,当 DOM 浓度增大到一定程度时,DOM 对萘迁移起促进作用。为了更清楚地表明 DOM 对萘迁移的影响,对进水 DOM 贮备液及出水溶液进行分级结果如图 5 所示。

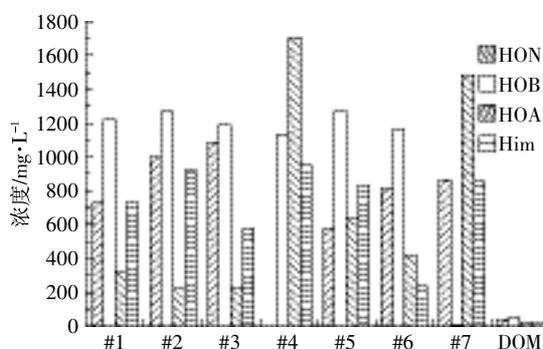
分析低浓度 DOM 的加入抑制萘迁移的原因可能是,当浓度较低时,DOM 增强了萘在土柱中的截留作用,而截留作用的增强主要是发生了共吸附和累积吸附作用^[21-22]。所谓共吸附是指萘优先吸附到土壤 DOM 中的一个或者多个组分之上,形成的络合物和 DOM 同时被吸附到土壤颗粒上。累积吸附是指 DOM 的一个或者多个组分优先吸附到土壤颗粒之上,土壤对 DOM 吸附量的增加增强了土壤颗粒对萘的吸附能力。研究表明,在 DOM 存在的条件下,萘迁移性的降低可能是由于与 DOM 疏水组分络合的萘被吸附到土壤基质上,也可能是由于土壤颗粒对 DOM 的连续吸附,增强了对游离态萘的吸附能力^[21-22]。

随着 DOM 浓度的升高,#2、#3、#4 中萘的相对迁移速率递增,说明 DOM 对萘的抑制作用在减弱,分析原因为:(1)组成 DOM 分子的基团既有亲水基团又有疏水基团。通过对 DOM 储备液进行树脂分级实验的结果可知(图 5),其疏水中性部分和疏水酸性部分占 86%,亲水部分占 14%。虽然除 #1 外,进水溶液 DOM 分级各组分百分含量相同,但由于 DOM 总浓度不同,各组分的含量也随 DOM 总量变化,在 PAHs 迁移的过程中,DOM 分子中的疏水基团与 PAHs 分子结合,而将亲水基团排斥在外围,两种分子相互连结形成一个稳定的 DOM-PAH 分子络合体系,亲水基团的包裹使得 DOM-PAH 络合体的迁移性增强,PAHs 迁移更快,故随着 #2、#3、#4 DOM 的增加,DOM 对萘

迁移的抑制作用逐渐减弱。(2)可能是 DOM 通过疏水作用、配位交换和氢键作用吸附萘^[9],DOM 进入土壤后能够迅速降低土壤水的表面张力,提高萘在土壤水中的溶解性,从而增强萘的迁移性。(3)DOM 充当表面活性剂的作用,提高了 PAHs 的水溶解性,减少了 PAHs 的挥发。当溶液中 DOM 浓度增大到一定程度时,形成表面活性剂胶束,有机污染物能够完全进入胶束内部,或吸附在胶束的疏水基上,使得萘与 DOM 分子一同进入溶液中,从而迁移速率加快^[23-24]。也有学者认为表面活性剂可以激发土壤有机物向土壤水相的释放,而进入液相的这部分可溶性有机物补充了表面活性剂胶束吸附疏水有机物的能力;或者是同胶束的共同作用来稳定土壤中那些吸附 PAHs 的胶体^[22]。针对这一可能原因分析各柱出水分级结果,该结果表明与空白柱相比,#2~#7 出水的总有机碳含量都有所升高,且与进水 DOM 相比,7 根柱出水的总有机碳含量变化很大,对比 #2、#3、#4 可知,随着进水溶液 DOM 浓度增加,出水的总有机碳含量也逐渐增大,即 DOM 起表面活性剂作用激发了土壤有机质向水相中的释放,与 Yang 等^[22]的研究结论一致。将 #1~#4 出水溶液各组分分级结果进行对比可发现,随着 DOM 浓度增加,#2~#4 疏水碱组分呈递减趋势,并且 #2 与 #1 相比疏水碱组分含量较高,#3、#4 与 #1 相比疏水碱组分较低,这一现象与萘迁移速率呈一定相关性。因此,初步得出结论:在 pH 一定时,疏水碱组分影响 PAHs 迁移,当疏水碱组分含量较高时,其对 PAHs 迁移起抑制作用,随着疏水碱组分的降低,抑制作用减弱。

2.4 pH 对萘迁移特征的影响

由于土壤缓冲作用的影响,进水溶液调节的 pH 与出水 pH 差异较大,将其差值取绝对值进行计算,结果并无规律性,因此将各柱进水 pH 求平均并与土壤原液 pH 求差(土壤原液 pH 为土柱在装填前,土样进行测试所得参数)得到 $|\Delta\text{pH}|$ 作为对比参数,结果如表 5 所示。结合表 5 所得的 $|\Delta\text{pH}|$ 与表 4 中计算得到的萘穿透时间和迁移速率校正数据分析可知:与对照柱 #1



HON 为疏水中性组分;HOB 为疏水碱性组分;

HOA 为疏水酸性组分;Him 为亲水性组分

图 5 进水及出水 DOM 分级结果

Figure 5 Fractionation of DOM in influents and effluents

表 5 土柱 pH 控制情况

Table 5 pH values of influent and initial soil

项目	#1	#5	#6	#7
平均供水 pH	6.78	6	8	10
土壤本底 pH	8.89	8.89	8.89	8.89
出水 pH	7.23	7.04	7.08	7.72
$ \Delta\text{pH} $	2.11	2.89	0.89	1.11

相比,柱#5、#6、#7 萘迁移速率都较快,且在相同 DOM 含量情况下,当 pH 为 8、10 时萘迁移速率大于 pH 为 6 时的迁移速率。将此结果与表 5 中 ΔpH 进行对比可得,随着 ΔpH 的增大,其对萘迁移速率的促进作用减小,三柱中, #5 的 ΔpH 最大,萘迁移速率最小。

针对以上现象分析原因可能是土壤 pH 的变化加强了萘在土柱中的纵向淋滤能力, pH 的升高和降低均能极大的促进表层土壤中的萘向底层转移;其中 pH 升高的影响更大^[10]。

将 #5、#6、#7 柱的迁移速率进行对比, 可得在腐植酸浓度相同的情况下, #6 与 #7 的迁移速率大于 #5 柱,表明中性或碱性情况下萘的迁移速率较大。这一现象产生的原因首先可能是因为 pH 对土壤本身的影响,从而影响了萘的迁移,对进出水溶液 pH 进行对比,可以得出,将进水溶液 pH 控制在不同值,出水溶液的 pH 也会不同,除 #7 外,其他柱出水溶液 pH 相差较小, #7 进水 pH 为 10,出水溶液 pH 与其他柱相比较,达到 8 左右,即进水 pH 的控制对土壤本身 pH 有一定影响。同时对表 5 结果分析可知,当供水溶液与土壤背景 pH 接近时,萘迁移较快,而 ΔpH 越大,对萘迁移的促进作用越小。根据文献分析可能是因为空间排斥效应,即:当胶体所带电荷与含水介质表面所带电荷的电性相同时,电荷间的排斥作用将极大地促进胶体在含水介质中的迁移,胶体出水含量增加且在中性或碱性环境下胶体较易迁移,而多环芳烃由于吸附在胶体分子上,从而迁移速率也随之加快^[25-26]。 ΔpH 越小,溶液供水 pH 与土壤背景值越接近,所带电荷也更可能相同,因此空间排斥效应越明显,从而导致萘迁移加快。

此外,分析图 5,对 #1、#5、#6、#7 出水的总有机碳(TOC)含量进行对比,结果表明,供水溶液 pH 对 DOM 激发土壤有机质向土壤中释放有一定的影响,当进水溶液 DOM 浓度相同时,出水溶液 TOC 浓度随 pH 增大逐渐降低。

3 结论

通过 DOM 及 pH 对典型 PAHs 在土壤中迁移影响模拟实验研究可得以下结论:

(1)DOM 对萘在土壤中迁移有一定影响。当 DOM 浓度较低时,因为共吸附和累积吸附作用 DOM 会增强萘在土壤中的截留作用,从而抑制其迁移;当 DOM 浓度较高时,DOM 起表面活性剂作用,形成表面活性剂胶束,萘进入胶体束内部随着 DOM 胶体的

迁移而迁移,因此高浓度 DOM 会促进萘迁移。

(2)pH 的改变会影响萘的迁移速率。在本实验中,供水溶液 pH 对土壤本身 pH 的影响促进了萘在土壤中的迁移能力,当供水溶液 pH 与土壤背景 pH 接近时, pH 影响 DOM 胶体表面所带电荷的电性,由于空间排斥效应,DOM 胶体在土壤中迁移会加快,而进入胶体内部的萘随着 DOM 的迁移而迁移,故在中性或碱性环境下,萘迁移较快。

参考文献:

- [1] Al Nasir F, Batarseh M I. Agricultural reuse of reclaimed water and uptake of organic compounds; Pilot study at Mutah University waste-water treatment plant, Jordan[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(8):1203-1214.
- [2] 陈素暖, 何江涛, 金爱芳, 等. 多环芳烃在不同灌区土壤剖面的分布特征研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(10):10-14.
CHEN Su-nuan, HE Jiang-tao, JIN Ai-fang, et al. Distribution characteristics of PAHs in soil profiles of different irrigation areas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(10):10-14.
- [3] Weber S, Khan S, Hollender J. Human risk assessment of organic contaminants in reclaimed wastewater used for irrigation[J]. *Desalination*, 2006, 187(1):53-64.
- [4] Tao S, Cui Y, Xu F, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 320(1):11-24.
- [5] Song Y, Wilke B M, Song X, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and heavy metals (HMs) as well as their genotoxicity in soil after long-term wastewater irrigation[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(10):1859-1868.
- [6] 刘慧, 袁宏伟, 朱方伟, 等. 灌溉方式及腐植酸用量对温室内土壤 Cd 迁移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(7):1310-1314.
LIU Hui, YUAN Hong-wei, ZHU Fang-wei, et al. Effect of irrigation methods and humic acid supply on soil Cd translocation in greenhouse[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(7):1310-1314.
- [7] Leenheer J A, Nanny M A, McIntyre C. Terpenoids as major precursors of dissolved organic matter in landfill leachates, surface water, and groundwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(11):2323-2331.
- [8] 陈静, 王学军, 胡俊栋, 等. 腐植酸对土壤持留多环芳烃的影响[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(5):849-853.
CHEN Jing, WANG Xue-jun, HU Jun-dong, et al. Effect of humic acid on the extraction of PAHs from soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(5):849-853.
- [9] 于红艳, 陈晓芳. 腐植酸对多环芳烃在污染土壤中淋出及截留分解的效果研究[J]. 环境工程学报, 2010(10):2306-2310.
YU Hong-yan, CHEN Xiao-fang. Study on effect of humic acid on the leaching and intercepting of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010(10):2306-2310.
- [10] 康耘, 葛晓立. 土壤 pH 值对土壤多环芳烃纵向迁移影响的模拟

- 实验研究[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2):123-126.
- KANG Yun, GE Xiao-li. Simulation experiments on influences of pH level on the vertical migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(2):123-126.
- [11] 周永强, Fabris R B, Drikas M, 等. 溶解性有机物的快速表征技术及其应用[J]. 供水技术, 2007, 1(5):6-10.
- Chow Chirs W K, Fabris R B, Drikas M, et al. Rapid characterization method and its application of DOM[J]. *Water Technology*, 2007, 1(5):6-10.
- [12] Kitis M, Karanfil T, Wigton A, et al. Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation[J]. *Water Research*, 2002, 36(15):3834-3848.
- [13] Bertilsson S, Bergh S. Photochemical reactivity of XAD-4 and XAD-8 adsorbable dissolved organic compounds from humic waters[J]. *Chemosphere*, 1999, 39(13):2289-2300.
- [14] 张立涛, 孙红杰. 多环芳烃前处理技术的研究进展[J]. 当代生态农业, 2012(1):103-106.
- ZHANG Li-tao, SUN Hong-jie. Research progress in PAHs preparation technology[J]. *Contemporary Eco-Agri Culture*, 2012(1):103-106.
- [15] 魏 峰, 吕爱娟, 陈海英, 等. 水中多环芳烃前处理过程中的污染来源及去除方法[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2):169-173.
- WEI Feng, LÜ Ai-juan, CHEN Hai-ying, et al. The source of some contaminants during pretreatment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and the purification method[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(2):169-173.
- [16] 王海娇, 王 娜, 宋丽华, 等. GC-MS-MS 法测定土壤中的 16 种多环芳烃[J]. 分析试验室, 2010(增刊 1):412-414.
- WANG Hai-jiao, WANG Na, SONG Li-hua, et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by GC-MS-MS method[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2010(Suppl 1):412-414.
- [17] Poster D L, Schantz M M, Sander L C, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: A critical review of gas chromatographic (GC) methods[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386(4):859-881.
- [18] Fonseca B, Teixeira A, Figueiredo H, et al. Modelling of the Cr(VI) transport in typical soils of the North of Portugal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1):756-762.
- [19] Tang G, Mayes M A, Parker J C, et al. CXTFIT/Excel A modular adaptable code for parameter estimation, sensitivity analysis and uncertainty analysis for laboratory or field tracer experiments[J]. *Computers & Geosciences*, 2010, 36(9):1200-1209.
- [20] 胡俊栋, 陈 静, 王学军, 等. 多环芳烃室内土柱淋溶行为的 CDE 模型模拟[J]. 环境科学学报, 2005, 25(6):821-828.
- HU Jun-dong, CHEN Jing, WANG Xue-jun, et al. CDE model simulation of PAHs transport in laboratory soil columns[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(6):821-828.
- [21] Totsche K, Danzer J, K GEL-Knabner I. Dissolved organic matter-enhanced retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil miscible displacement experiments[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26(4):1090-1100.
- [22] Yang Y, Ratte D, Smets B, et al. Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption[J]. *Chemosphere*, 2001, 43(8):1013-1021.
- [23] 陈 静, 胡俊栋, 王学军, 等. 表面活性剂对土壤中多环芳烃解吸行为的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(2):361-365.
- CHEN Jing, HU Jun-dong, WANG Xue-jun, et al. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil in presence of surfactants[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(2):361-365.
- [24] 陈 静, 胡俊栋, 王学军, 等. 表面活性剂对采油区土壤装填土柱中 PAHs 迁移渗透的影响[J]. 环境化学, 2005, 24(1):12-16.
- CHEN Jing, HU Jun-dong, WANG Xue-jun, et al. Influence of surfactant on the transport of PAHs in oil-contaminated soil column[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(1):12-16.
- [25] 贾晓玉, 李海明, 王 博, 等. 不同酸碱条件下胶体迁移对含水介质渗透性的影响[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(5):45-47.
- JIA Xiao-yu, LI Hai-ming, WANG Bo, et al. Effect of colloid transport on porous medium permeability in different acidic and basic environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 32(5):45-47.
- [26] Grolimund D, Elimelech M, Borkovec M, et al. Transport of *in situ* mobilized colloidal particles in packed soil columns[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(22):3562-3569.