

模拟酸雨作用下红壤中多环芳烃的释放及纵向迁移特征

田文杰¹, 王小庆¹, 李冬¹, 李发生²

(1. 洛阳理工学院环境工程与化学系, 河南 洛阳 471023; 2. 中国环境科学研究院土壤污染与控制研究室, 北京 100012)

摘要:以 USEPA 优先控制的 16 种多环芳烃为研究对象, 通过酸雨的土柱淋溶试验模拟实际降水过程, 分析了不同酸度的模拟酸雨淋溶后红壤中多环芳烃残留量的变化及不同性质多环芳烃在土柱中纵向迁移特征。研究结果表明: 不同酸度模拟酸雨淋溶后红壤中多环芳烃残留量均较淋溶前减少, pH2.5 酸雨淋溶后红壤中多环芳烃含量较淋溶前减小的幅度最大(52.08%), pH5.6 酸雨淋溶后减小的幅度最小(21.55%); 酸雨破坏土壤微结构, 使土壤胶体分散, 粘粒下移, 与土壤粘粒结合在一起的多环芳烃也一起向下迁移, 酸雨 pH 值越小, 多环芳烃在土壤中的纵向迁移能力就越强; 酸雨对土壤中不同性质多环芳烃的纵向迁移影响不同, 对低环多环芳烃(环数 ≤ 4)的迁移影响较大, 对高环多环芳烃(环数 > 4)影响较小, 主要是由于不同性质多环芳烃在土壤中结合的物质不同而引起的。该研究结果为了解酸雨作用下多环芳烃在土壤介质中的稳定性及其对地下水潜在污染的风险评价提供理论依据。

关键词:模拟酸雨; 红壤; 多环芳烃; 释放; 纵向迁移

中图分类号: X523 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)10-1928-05 doi:10.11654/jaes.2014.10.008

Release and Vertical Migration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Red Soil Under Simulated Acid Rain

TIAN Wen-jie¹, WANG Xiao-qing¹, LI Dong¹, LI Fa-sheng²

(1. Department of Environmental Engineering & Chemistry, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China; 2. Department of Soil Pollution Control, Chinese Research Academy of Environment Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have accumulated in many soils. Acid rain may influence their environmental behaviors and ecological effects. This study investigated the impacts of simulated acid rain on release and vertical migration characteristics of USEPA's 16 priority PAHs in red soil columns leached by simulated acid rain in a laboratory experiment. The pH values of the simulated acid rain ranged from 2.5 to 5.6. Leaching with simulated acid rain significantly decreased residues of PAHs in soils. The decline in residual PAHs was the greatest(52.08%) at pH2.5, whereas the least(21.55%) at pH 5.6. Acid rain promoted the vertical migration of PAHs in the soil profile, might due to enhanced concurrent downward migration of soil clay and PAHs resulted from destructed soil microstructures and dispersed soil colloids caused by acid rain. Acid rain had greater effects on the migration of low ring PAHs (ring number ≤ 4) than that of high ring PAHs (ring number > 4). That is because PAHs with different rings are associated to different soil components. These results would advance our understanding of stability and groundwater pollution risk assessment of PAHs in soils under acid rain.

Keywords: simulated acid rain; red soil; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); release; vertical migration

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类持久性有机污染物, 具有致癌性、致畸性和致突变性, 在环境中很难被微生物降解, 容易在生物体内富集, 而且大部分富集在土壤环境中^[1-2]。研究表明, 土壤中 PAHs 是被土壤有机质吸附而富集在

土壤中的^[3-4]。随着经济的高速发展, 我国已成为继欧美之后第三大酸雨区, 且降酸雨的频次越来越高, 降水的 pH 值越来越低, 以湖南和江西两省为代表的华中酸雨区是目前我国酸雨污染最严重的区域, 其中心区年降酸雨频率高达 90% 以上, 几乎到了逢雨必酸的程^[5]。长期的酸沉降导致土壤酸化并对土壤微结构和土壤污染物的环境行为均产生重要影响。目前国内^外学者在土壤酸化对污染物环境行为的影响研究, 主要集中在酸雨对土壤中无机营养元素迁移和重金属的活化、形态转化和移动性等方面的影响^[6-8], 但关于

收稿日期: 2014-04-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20977088); 洛阳理工学院引进人才专项科研基金项目(2012BZ05)

作者简介: 田文杰(1972—), 男, 内蒙古乌盟人, 博士, 主要研究方向为土壤环境化学。E-mail: tjw7210@126.com

有机污染物在土壤酸化条件下的环境化学行为研究很少,尤其是酸雨对土壤中多环芳烃的环境行为的影响更是鲜有报道。因此,本文通过模拟酸雨淋溶试验,分析模拟酸雨作用下土壤中 PAHs 溶出性及其在土壤中纵向分布变化,以期探索在酸雨作用下土壤中 PAHs 的释放和纵向迁移行为,为研究酸雨作用下 PAHs 在土壤介质中的稳定性及其对地下水潜在污染的环境风险评价提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自湖南某焦化厂炼焦车间,采样方式为多点混合取样,土壤样品为 0~20 cm 表层土壤。样品采集后经自然风干,去除植物残体、砾石,研磨全部通过 2 mm 筛孔后待用。供试土壤为红壤,其 pH 为 6.45,有机质含量为 4.23%,阳离子交换容量 CEC 为 6.08 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤中 PAHs 含量为 95.04 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.2 实验方法

实验用模拟酸雨按照湖南当地的降雨组成配制,其中 $\text{CaSO}_4:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{MgSO}_4:\text{NaNO}_3:\text{NH}_4\text{Cl}:\text{NaCl}:\text{KF}$ 摩尔比为 33:22:5:15:15:6:8, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $[\text{NO}_3^-]$ 摩尔比为 4:1,然后用硫酸与硝酸摩尔比为 4:1 的酸溶液和去离子水(pH 约为 6.40)将 pH 调节为 2.5、3.5、4.5、5.6 共 4 个不同酸度的模拟酸雨液,不同酸度模拟酸雨中各离子浓度详见笔者前期发表文章^[9]。

实验用淋溶柱为玻璃柱,其尺寸详见图 1。为了更好地模拟当地土壤的实际容重,实验设置土样高度为 20 cm (392.5 cm^3),土样质量 500 g,均匀装入淋溶柱中。土样底部装有玻璃制成的砂板(玻璃滤板, G1 型孔径)

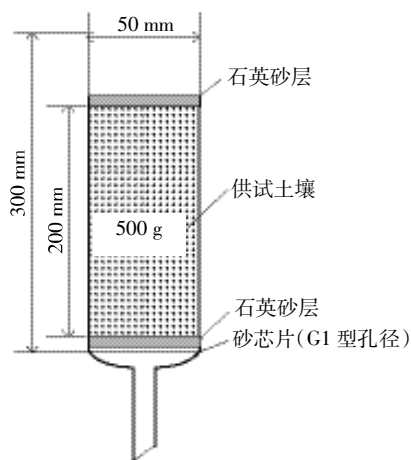


图 1 土柱酸雨淋溶模拟实验装置示意图

Figure 1 Sketch of soil column used in simulation experiment

径,滤水快)和 30 g 石英砂(分析纯、厚 1 cm),以保证土壤颗粒的保持和溶液的流出。为了保证淋洗液均匀浸透土壤且不溅出,在土壤上铺一层厚 1 cm 的石英砂(分析纯, 30 g)。土柱填充完成后,用不同酸度的模拟酸雨溶液淋溶。为了更好地模拟湖南当地的实际降雨过程,本实验采用间歇淋溶法,每天淋溶一次,每次淋溶 250 mL 模拟酸雨溶液,共淋溶 10 d,淋溶量为 2500 mL,相当于湖南当地一年的平均降雨量(有资料表明,湖南年均降水量约为 1250 mm^[10])。实验时每一酸度设置 6 个平行土样,待淋溶结束后,放置 3 d 使土柱内水分排至接近自然状态。将前 3 个土柱自上而下按 2 cm 高进行分层,每层土壤经冷冻干燥后用于分析 PAHs 含量及组成;后 3 个土柱不分层,将淋溶后的土壤经冷冻干燥后分析 PAHs 在土壤中的残留量。PAHs 的测定方法采用加速溶剂萃取仪-高效液相色谱法(ASE-HPLC),对 16 种 PAHs 根据保留时间进行定性,外标法峰面积进行定量,16 种物质提取方法加标回收率在 79%~129%之间^[9]。

2 结果与讨论

2.1 模拟酸雨淋溶前后红壤中多环芳烃总量的释放

多环芳烃是一类疏水性有机污染物,它在土壤(沉积物)中的赋存通常被认为是在土壤(沉积物)有机质中的分配过程。酸雨作用引起土壤有机质含量的变化,进而导致分配在有机质上的 PAHs 含量发生变化。图 2 为模拟酸雨淋溶前后土柱中 ΣPAHs 含量的变化。

根据笔者前期研究结果表明^[11],酸雨作用会促使土壤有机质淋失,且有机质的淋失量与酸雨的 pH 值有关, pH 越小有机质的淋失量越大,有机质的淋失必然会导致与之相结合的多环芳烃的淋失。由图 2 可

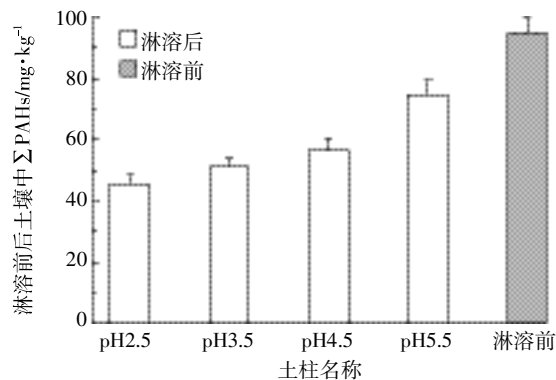


图 2 模拟酸雨淋溶前后土柱中 ΣPAHs 含量的变化

Figure 2 Change of ΣPAHs in red soil after leaching by simulated acid rain

知,酸雨淋溶后红壤中 PAHs 的总量均有不同程度减少,模拟酸雨的酸度不同,红壤中 PAHs 的释放量也不同。淋溶前红壤中 PAHs 的含量为 $95.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,经 pH2.5 的模拟酸雨淋溶 10 d 后,红壤中的 PAHs 总量减少为 $45.54 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,比淋溶前降低了 52.08%;经 pH3.5、pH4.5、pH5.6 的模拟酸雨淋溶 10 d 后,红壤中 PAHs 的总量分别比淋溶前降低了 46.19%、40.57%和 21.55%。这表明在酸雨的作用下,红壤中的 PAHs 能被释放出来,且酸雨的 pH 值越低,PAHs 的释放量也越大。

2.2 模拟酸雨淋溶前后土柱中多环芳烃总量的纵向分布

酸雨淋溶条件下土壤中 PAHs 的释放过程实质上是其在土-水系统中的吸附-解吸的动态平衡过程。在酸雨淋溶的过程中,随着淋溶液在土柱内自上而下流动,土柱中 PAHs 是否会发生迁移且在纵向重新分布是非常值得关注的—个环境问题。图 3 为模拟酸雨淋溶后土壤中残留多环芳烃的纵向分布。

由图 3 可知,在不同酸度酸雨作用下,土柱中多环芳烃在垂直方向上发生了重新分布,这表明在酸雨作用下,酸雨 pH 值的变化能引起 PAHs 在土壤中的

纵向迁移,但不同酸度的模拟酸雨淋溶后,PAHs 在土柱中的分布状况也是不同的。pH2.5 的模拟酸雨淋溶后,土柱内 PAHs 的含量自上而下呈阶段性的降低,淋溶后表层土壤中 PAHs 含量明显降低,随着土柱深度的增加,土壤中 PAHs 的含量逐渐增加,在表层以下 10~12 cm 处达到最大值,再往下其含量突然减小,然后随着深度的增加,PAHs 含量又呈增加趋势,在最底层土壤中 PAHs 含量达到最大值。这表明,土柱中 PAHs 首先在模拟酸雨作用下从土壤中释放出来,然后随着土柱中水流的作用,开始向下迁移,在迁移一定距离后停滞下来。经 pH3.5、4.5、5.6 的模拟酸雨淋溶后土柱内 PAHs 的纵向分布情况与 pH2.5 的相类似,所不同的是其纵向迁移的距离,pH 值越小,PAHs 在土柱中纵向迁移的距离就越大,说明 pH 值越小 PAHs 在土壤中的纵向迁移能力越强。

有研究表明^[12],酸雨能引起团聚体分散,进而导致土壤微结构的破坏,形成土壤侵蚀。垂直侵蚀是其中的一种,它是指在重力作用下,由于水分下渗冲带土壤颗粒或胶体和溶解可溶成分并使其在土壤内部垂直向下移动的侵蚀形式。酸雨的降雨过程实际上就是向土壤中输入大量 H^+ 的过程, H^+ 会取代土壤胶体

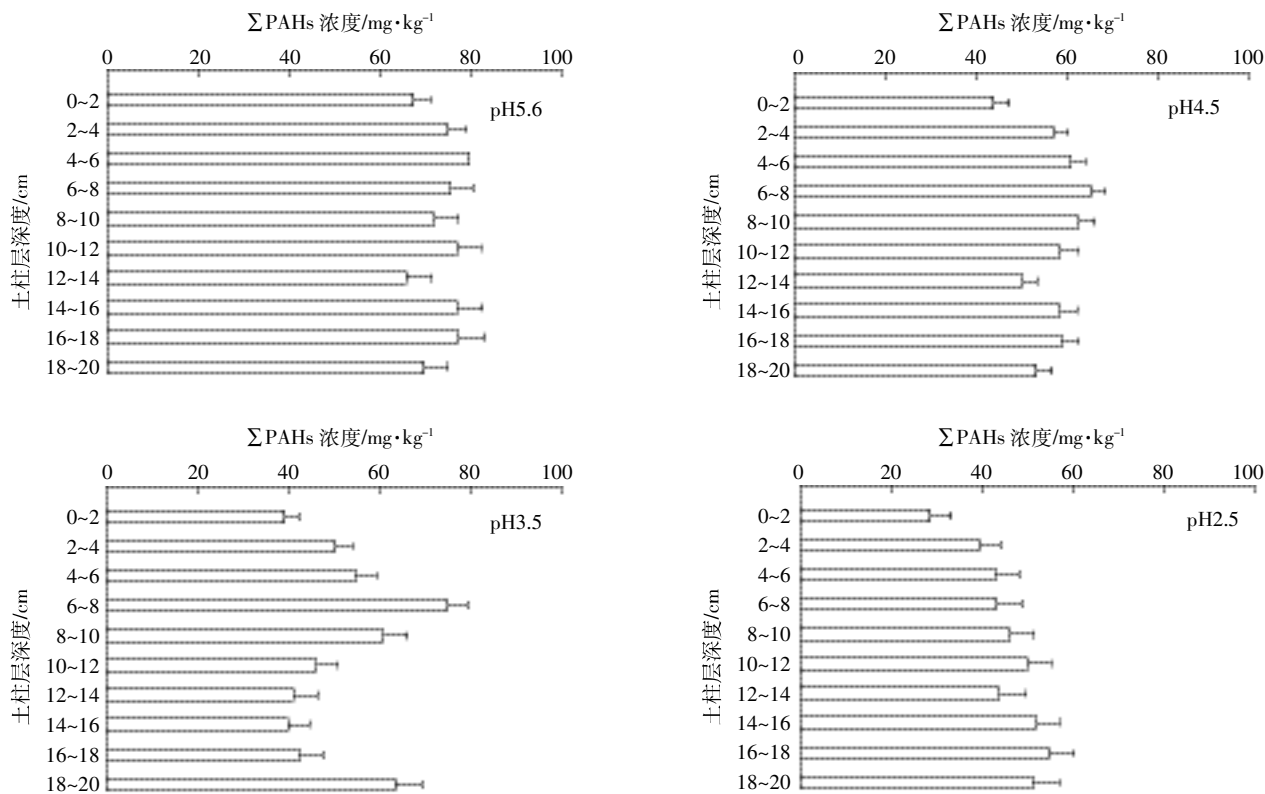


图3 模拟酸雨淋溶后土壤中残留多环芳烃的纵向分布

Figure 3 Vertical distribution of total residues of PAHs in soil after leaching by simulated acid rain

中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等盐基离子, 从而导致这些盐基离子淋失, 由于土壤盐基离子的淋失, 致使土壤中胶体分散、粘粒下移。这是因为盐基离子尤其是 Na^+ 对水的亲和力要比对粘土矿物的亲和力大得多, 遇水后它能快速脱离胶体而进入水体中, 从而使粘土基面因失去阳离子, 表面含有大量剩余负电荷而产生双电层斥力, 层间距无限增大, 直至完全解离成单元晶片, 甚至能形成稳定的悬浮液或溶胶^[5]; 同时, 在酸雨的作用下, 土壤中原生矿物的分解加速, 从而促进了胶体颗粒的下移^[13]。赋存在胶体颗粒上的 PAHs 会随着胶体颗粒的下移而发生迁移, 当下移的胶体颗粒逐渐填满土壤孔隙时, 胶体下移停止, 那么在这一区域的孔隙中含有大量的胶体颗粒, 而与土壤胶体颗粒相结合的多环芳烃也富集在这一区域, 表现为 PAHs 的含量明显增高。

2.3 模拟酸雨淋溶前后土柱中不同性质多环芳烃的纵向分布变化

PAHs 结构中所含苯环数不同, 其性质也各有差异, 其对酸雨作用的响应也不同。表 1 为酸雨淋溶前土柱中不同性质 PAHs 含量分布, 图 4 为 pH2.5 模拟酸雨淋溶后土柱中残留不同性质 PAHs 的纵向分布, 图中高环多环芳烃指的是 USEPA 优先控制的 16 种 PAHs 中苯环数大于 4 的化合物, 低环多环芳烃是指苯环数小于等于 4 的多环芳烃。

由表 1 和图 4 可知, 酸雨淋溶前, 土柱中低环(环数 ≤ 4)PAHs 含量为 $76.32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 高环(环数 > 4)PAHs 含量为 $18.76 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 经 pH2.5 模拟酸雨淋溶后, 各层土柱中低环和高环 PAHs 含量均较淋溶前有所降低, 且低环 PAHs 降低的幅度较大而高环 PAHs 降低的幅度较小。在 0~2 cm 处, 低环 PAHs 含量最低, 为 $16.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 较淋溶前降低了 78.66%, 在 16~

表 1 供试土壤中 USEPA 优先控制的 16 种 PAHs 含量

Table 1 Content of 16 USEPA priority PAHs in tested soil

PAHs 名称	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	苯环数	不同环数 PAHs 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
萘	24.14	2	24.14
苊烯	13.75	3	34.54
苊	0.98		
芴	10.74		
菲	8.24		
蒽	0.83		
荧蒽	5.28	4	17.62
芘	5.94		
苯并(a)蒽	4.93		
䓛	1.49		
低环 PAHs 小计	76.32		76.32
苯并(b)荧蒽	1.73	5	12.09
苯并(k)荧蒽	2.27		
苯并(a)芘	2.26		
二苯并(a,h)蒽	5.84		
苯并(ghi)芘	1.09	6	6.66
茚并(1,2,3-cd)芘	5.57		
高环 PAHs 小计	18.76		18.76
Σ PAHs	95.04		95.04

18 cm 处降低的幅度最小, 较淋溶前降低了 52.25%; 对高环 PAHs 而言, 在 0~2 cm 处含量最低, 为 $13.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 较淋溶前降低了 28.89%, 在 8~10 cm 处降低的幅度最小, 较淋溶前降低了 0.96%。这表明在模拟酸雨作用下, 不同性质的 PAHs 在土柱中的纵向分布发生了一定的变化, 其中低环 PAHs 的变化较明显, 而高环 PAHs 变化不太明显。这主要是因为高环和低环 PAHs 的性质以及其在土壤中结合物质的不同造成的。有研究表明^[14], 低环 PAHs 在土壤中主要是与土壤有机质中的胡敏酸和富里酸相结合, 高环

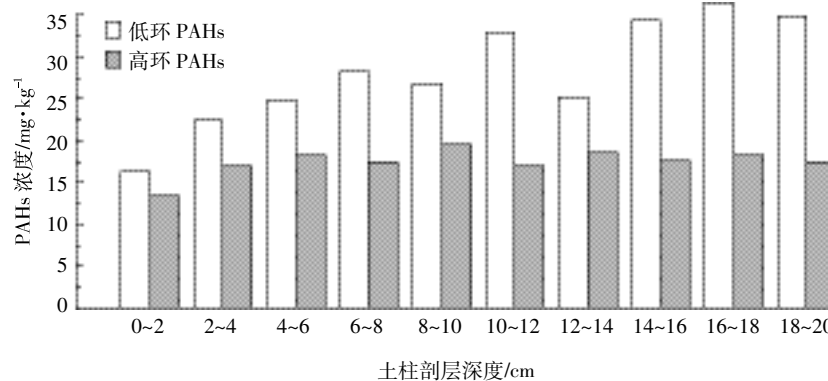


图 4 pH2.5 模拟酸雨淋溶后土柱中残留不同性质多环芳烃的纵向分布

Figure 4 Vertical distribution of residues of different PAHs in soil after leaching by pH2.5 simulated acid rain

PAHs 主要与胡敏素相结合。在酸雨作用下,促进了胡敏酸和富里酸的溶解,促使其从土壤中被释放出来^[16],与之相结合的低环 PAHs 也被一起释放出来,并随着酸雨在土柱中的移动而发生了一定程度的迁移,甚至有些低环 PAHs 随淋溶液穿透土柱而淋失。对胡敏素而言,其性质相对比较稳定,它在酸和碱中的溶解度较低。在酸雨的作用下,胡敏素被释放出来的较少,那么与之相结合的高环 PAHs 被释放出来的也较少,因而其很难发生迁移,表现为酸雨对高环 PAHs 纵向迁移的影响较小。

3 结论

(1)模拟酸雨作用下能使红壤中 PAHs 释放出来,且酸雨 pH 是影响 PAHs 释放的重要因素,酸雨 pH 越小则 PAHs 释放量越大。

(2)酸雨作用促进 PAHs 在土壤中纵向迁移,pH 值越小,其在土壤中的纵向迁移能力就越强。

(3)酸雨作用对低环 PAHs 的迁移能力影响较大,而对高环 PAHs 的迁移能力影响较小。

参考文献:

- [1] Zuo Q, Duan Y H, Yang Y, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(2):303-310.
- [2] 倪进治, 骆永明, 张长波. 农业土壤不同粒径组分中菲和苯并[a]芘的分配特征[J]. *土壤学报*, 2006, 43(5):717-722.
NI Jin-zhi, LUO Yong-ming, ZHANG Chang-bo. Distribution characteristics of phenanthrene and benzo[a]pyrene in particle-size separates of agricultural soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(5):717-722.
- [3] 范淑秀, 李培军, 何娜, 等. 多环芳烃污染土壤的植物修复研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(6):2007-2013.
FAN Shu-xiu, LI Pei-jun, HE Na, et al. Research of phytoremediation on contaminated soil with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(6):2007-2013.
- [4] Pan B, Xing B S, Tao S. Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(7):1262-1269.
- [5] Li H L, Chen J J, Wu W, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size fractions of soil from a coke oven plant and its relationship to organic carbon content[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1-3):729-734.
- [6] 刘广深, 许中坚, 周根娣, 等. 模拟酸雨作用下红壤镉释放的研究[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(4):419-423.
LIU Guang-shen, XU Zhong-jian, ZHOU Gen-di, et al. Studies on the character and rule of cadmium release from red soils under the action of acid rain[J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(4):419-423.
- [7] 钟晓兰, 周生路, 李江涛, 等. 模拟酸雨对土壤重金属镉形态转化的影响[J]. *土壤*, 2009, 41(4):566-571.
ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, LI Jiang-tao, et al. Effect of simulated acid rains on Cd form transformation in contaminated soil[J]. *Soils*, 2009, 41(4):566-571.
- [8] Zhang J E, Ouyang Y, Ling D J. Impacts of simulated acid rain on cation leaching from the Latosol in South China[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(11):2131-2137.
- [9] 田文杰, 赵芳妮, 何绪文, 等. 模拟酸雨对工业污染场地表层土壤中多环芳烃释放的影响[J]. *环境化学*, 2012, 31(4):497-503.
TIAN Wen-jie, ZHAO Fang-ni, HE Xu-wen, et al. Effects of simulated acid rain on the release of polycyclic aromatic hydrocarbons from top-soils of an industrially contaminated site[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(4):497-503.
- [10] 刘丽, 廖柏寒, 雷鸣, 等. 长沙市酸性降水现状与成因及对策[J]. *湖南农业大学学报(自然科学版)*, 2005, 31(2):216-218.
LIU Li, LIAO Bo-han, LEI Ming, et al. The present situation and formative cause and countermeasure research of the acid precipitation in Changsha City[J]. *Journal of Hunan Agricultural University*, 2005, 31(2):216-218.
- [11] 田文杰, 何绪文, 李发生, 等. 模拟酸雨淋溶条件下紫壤淋出液中溶解性有机质的三维荧光特性[J]. *环境化学*, 2011, 30(11):1844-1850.
TIAN Wen-jie, HE Xu-wen, LI Fa-sheng, et al. Three-dimensional fluorescence characterization of dissolved organic matter in the eluates leached from purple soil with simulated acid rain[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11):1844-1850.
- [12] 商书波. 降雨对土壤胶体释放与迁移的影响研究[J]. *水土保持学报*, 2009, 23(6):199-202.
SHANG Shu-bo. Study on the release and migration of soil colloids with rainfall[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(6):199-202.
- [13] Lapenis A G, Lawrence G B, Andreev A A, et al. Acidification of forest soil in Russia: From 1893 to present[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, 18(11):1-13.
- [14] Yang Y, Tao S, Zhang N, et al. The effect of soil organic matter on fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: A microcosm study[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5):1768-1774.
- [15] Liu L, Song C Y, Yan Z G, et al. Characterizing the release of different composition of dissolved organic matter in soil under acid rain leaching using three-dimensional excitation emission matrix spectroscopy [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(1):15-21.