

纳米 TiO₂ 催化下表层土壤中 BaP 的紫外光降解

张利红^{1,2}, 李培军¹, 李雪梅³, 陈忠林²

(1.中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110016; 2.辽宁大学资源与环境学院, 辽宁 沈阳 110036; 3.沈阳师范大学化学与生命科学学院, 辽宁 沈阳 110034)

摘要:采用光解试验,研究了紫外照射与纳米 TiO₂ 联合作用下,土壤表层中苯并[a]芘(BaP)的降解动力学;同时考察了催化剂的浓度、土壤 pH、腐植酸和光质对 BaP 的光催化降解的影响。结果表明,土壤中 BaP 的光催化降解表现为准一级动力学。催化剂 TiO₂ 可以明显地促进土壤中 BaP 的光降解,较少量的催化剂(0.5%)使光解的半衰期从 363.22 h 减少到 103.26 h。H⁺和 OH⁻离子对 BaP 的催化光解起促进作用,在酸性和碱性土壤中 BaP 光催化降解高于中性土壤,酸性土壤中的降解速率最快。腐殖质吸收紫外光照时,产生的活性氧中间产物能够攻击 BaP,添加腐植酸能增加土壤表层中 BaP 的光催化降解。BaP 的光解半衰期从无外加腐植酸的 89.34 h,减少到添加浓度分别为 5、10、20 和 40 mg·kg⁻¹ 的 29.37、32.69、35.73 和 38.51 h。BaP 的催化降解随波长的增加而降低,在波长 254、310 和 365 nm 下, BaP 降解的一级动力学常数分别为 0.007 8 h⁻¹、0.006 1 h⁻¹ 和 0.005 h⁻¹。

关键词:表层土壤; 纳米; TiO₂; BaP; 紫外光降解; 动力学

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)04-0649-04

Photodegradation of BaP on Soil Surfaces in the Presence of Nano-TiO₂ Under UV-light Irradiation

ZHANG Li-hong^{1,2}, LI Pei-jun¹, LI Xue-mei³, CHEN Zhong-lin²

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. College of Resources and Environment, Liaoning University, Shenyang 110036, China; 3. College of Chemistry and Life Science, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: The dynamics of benzo[a]pyrene (BaP) photodegradation on soil surfaces in the presence of nano-TiO₂ under UV-light irradiation were investigated. The effects of catalyst loads, soil pH, humic acid, and irradiation wavelength on BaP photocatalytic degradation were studied respectively. The results showed that photocatalytic degradation of BaP followed the pseudo-first-order kinetics. Catalyst TiO₂ accelerated the photodegradation of BaP. At low loads (0.5% wt.) of TiO₂ reduced the half-life of BaP photodegradation from 363.22 h to 103.26 h. H⁺ or OH⁻ ions could increase the photocatalytic reactions of BaP. The photocatalytic degradation rate of BaP was the highest in acidic soil followed by in base soil, and was the lowest in neutral soil. Supplementary humic acid (HA) significantly enhanced the photocatalytic degradation of BaP on soil surfaces under UV-light. Humic substances could absorb UV irradiation, the reactive oxygen intermediates were then formed and, therefore, might attack BaP in the soil and initiated its degradation. BaP photocatalytic degradation decreased with UV-wavelength increasing. The pseudo-first-order constants were 0.007 8 h⁻¹, 0.006 1 h⁻¹, and 0.005 h⁻¹ corresponding to the wavelength of 254 nm, 310 nm, and 365 nm, respectively.

Keywords: soil surface; nano; TiO₂; BaP; photodegradation; dynamics

多环芳烃(PAHs)是环境中普遍存在的一类有机污染物。PAHs之所以受到人们的关注,首先是因为有些 PAHs 的致癌、致畸和致突变^[1],其次是由于 PAHs

稳定、难于降解,在环境中呈不断增加的趋势。工业生产及其他人类活动成为土壤中 PAHs 的主要来源^[2-3]。苯并[a]芘(BaP)是具有 5 环结构的典型大分子 PAH,已被美国环保机构确定为优先污染物^[4]。它是最具潜在致癌性的一种 PAHs,因此,也是被研究最多的污染物之一^[5]。污染土壤的修复一直是国内外研究的热点科学问题和前沿领域。近年来,紫外光照射与半导体 TiO₂ 联合作用的光催化过程已被许多研究成果证明是行之有效和非常有益的降解处理污染物的一门新技术^[6-9]。对于液相介质中 PAHs 在纳米 TiO₂ 催化下的

收稿日期:2008-06-23

基金项目:中科院知识创新工程重大项目(kzcx1-yw-06-03);国家重点基础研究发展计划(2004CB418506);国家高新技术研究发展计划(863)项目(2007AA061101)

作者简介:张利红(1967—),男,内蒙古包头市人,副教授,博士,主要从事土壤有机污染修复的研究。

E-mail: lihongzhang132@163.com

通讯作者:李培军 E-mail: lipeijun@iae.ac.cn

紫外光降解已进行了很多的研究^[10-12],而对土壤介质中 PAHs 光催化降解作用还未见报道。本文以土壤为载体,研究了 BaP 在 TiO₂ 催化下的紫外光降解的动力学,同时考察了 TiO₂ 浓度、土壤 pH 值、腐植酸(HA)及紫外光质对 BaP 光催化降解的影响。此项研究可以为降解污染土壤中 PAHs 开辟一个新的领域,为光催化降解治理 BaP 污染土壤提供理论依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

苯并[a]芘为德国 Fluka 公司生产(纯度大于 99%)。纳米 TiO₂ 由 Degussa 生产(锐钛型,表面积:50 m²·g⁻¹,平均直径:20 nm)。甲醇(色谱纯)由山东禹王公司生产,正己烷、二氯甲烷由天津康美德公司生产。腐植酸由天津津科公司生产。

主要仪器有 1090-II 高效液相色谱仪(美国惠普公司),高速离心机(北京生产),超声水浴振荡器(江苏昆山生产)和自制紫外光照装置。

1.2 土壤样品的制备

清洁土采自中国科学院沈阳生态研究所沈阳生态站 0~10 cm 表层草甸棕壤,pH 值为 6.8,有机碳为 17.8 g·kg⁻¹,全氮为 1.1 g·kg⁻¹,全磷为 0.35 g·kg⁻¹。去除杂物,室内风干,研磨后过 1 mm 的筛子,然后应用间歇式高压蒸汽灭菌 2 次(每次 30 min,121 ℃)。

催化剂浓度对 BaP 光降解影响试验的土样按下列方法制备:将 BaP 的甲醇溶液按 40 mg·kg⁻¹ 滴加到待测土壤样品中,混合均匀,通风橱内放置 24 h 使溶剂自然挥发,然后将土样等分后分别加入 0.5%、1%、2%和 3%TiO₂(wt),混合均匀,放入冰箱中避光保存。

土壤 pH 影响试验的土样制备方法如下:将灭菌土壤分别用 H₂SO₄ 和 NaOH 调节 pH 值至 4.2 和 9.7,室内风干,平衡,然后加入 BaP(方法同上),最后向污染的土壤样品中加入 2%的 TiO₂(wt),混匀后放入冰箱避光保存。

HA 影响的土样按下列方法制备:将 100 mg 的 HA 样品溶解于 2.0 mL 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 中,用蒸馏水稀释至 1 000 mL 作为储备液;将储备液以 5、10、20 和 40 mg·kg⁻¹ 的浓度分别加入到灭菌的土样中,在室内风干、平衡,加入 BaP 和 TiO₂(2%,wt),然后按上述方法保存。

光质影响的土样制备方法如下:向灭菌土样中加入 BaP 和 TiO₂(2%,wt),方法同上,放入冰箱避光保

存。

1.3 BaP 光解试验

分别称取不同处理的土壤样品 5 g 置于直径为 9 cm 的培养皿中,通过计算土壤的厚度为 2 mm。将土壤样品置于密闭光解反应箱的有效光照区域(光照均匀,光照强度恒定)进行光照,定时取样,3 次重复。对应各个样品的空白在暗箱中避光放置以考察吸附、挥发及化学降解等因素对 BaP 浓度的影响。紫外光照主波长为 254 nm,光照强度为 1 071 μW·cm⁻²,温度为(30±1)℃,湿度为(35±2)%。光质试验中分别采用主波长为 254、310 和 365 nm 的 3 种光源进行光照。

1.4 提取方法

将培养皿中土样移入离心管中并加入二氯甲烷(土:二氯甲烷=1 g:5 mL),超声水浴振荡 2 h,水温不超过 40 ℃,4 000 r·min⁻¹ 离心 5 min,取一定量上清液过湿润的硅胶预处理柱,用正己烷与二氯甲烷的混合液洗脱两次,氮气吹干,甲醇定容后用 HPLC 方法测定 BaP 浓度。

1.5 测定方法

BaP 用惠普 1090-II 高效液相色谱仪测定,仪器配有二极管阵列检测器,色谱柱为 C-18 烷基硅胶柱,流动相:甲醇:水=85:15,流速:0.8 mL·min⁻¹,进样量:10 μL,测定时间 20 min,测定波长 290 nm。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 BaP 光催化降解动力学及 TiO₂ 浓度对 BaP 降解的影响

为考察试验过程中非光照因素对试验结果的影响,在避光条件下进行对照试验。结果表明,在无光对照试验中,非光解作用引起的表层土壤中 BaP 浓度变化量小于加入量的 5%。因此,可以认为试验中 BaP 浓度的降低是由于紫外光解的作用引起的。

用准一级动力学方程对试验结果进行拟合,拟合参数列于表 1 中。结果表明,不同 TiO₂ 浓度条件下,土壤表层的 BaP 光解与模拟结果均有很高的相关系数,这表明 BaP 在土壤中的催化降解符合准一级动力学方程,可以用准一级动力学模型来描述,方程如下:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

式中: C_0 和 C_t 分别表示时间为 0 和 t 时 BaP 的浓度, k 为反应速率常数。

半衰期是通过方程(2)来计算的,它是把方程(1) C_t 中的替换为 $C_0/2$ 推导而来的:

$$t_{1/2} = \ln 2 \cdot 1/k \quad (2)$$

表 1 不同 TiO_2 浓度条件下土壤表层中 BaP 的
紫外光降解的动力学参数

Table 1 The dynamical parameter of BaP photodegradation on soil
surfaces under different TiO_2 concentration

$w(\text{TiO}_2)/\%$	$k(1 \times 10^{-3} \text{h}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{h})$	r^2
0	1.908	363.22	0.912 2
0.5	6.713	103.26	0.962 0
1	7.225	95.94	0.966 2
2	7.758	89.34	0.955 8
3	7.300	94.95	0.965 5

从表 1 中还可以看出催化剂 TiO_2 可以明显地促进土壤中 BaP 的光降解。BaP 在未加催化剂时光解半衰期为 363.22 h, 加入 0.5% 的 TiO_2 后半衰期减少到 103.26 h。比较不同 TiO_2 浓度条件下 BaP 紫外光降解速率, 发现随催化剂浓度的变化 BaP 紫外光降解没有非常显著的差别。这说明很少量的催化剂 TiO_2 足以促进 BaP 的光降解。

纳米 TiO_2 的催化降解机制已被大量的研究证实^[13-14]。 TiO_2 在紫外照射下被一定能量的光激发后产生电子-空穴对, 空穴是一种强氧化剂, 导带电子则是一种强还原剂, 反应过程中进一步产生具有强氧化性物种如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OOH}$ 等, 与土壤中的 BaP 发生氧化还原反应。

BaP 在不同降解条件下的产物会有一些差异, 但是在开环过程中都会产生 4,5-BaP-二氢二醇^[4-5,15], 进一步生成开环的乙醛、邻苯二甲酸衍生物和脂肪酸类的产物。紫外条件下土壤中 BaP 的催化降解产物将在以后的工作中加以研究。

2.2 土壤 pH 值对 BaP 的光催化降解的影响

由于 TiO_2 在酸、碱性条件下表现出两性性, 研究土壤 pH 对 BaP 光催化降解的影响至关重要。本研究采用 3 种不同 pH(4.2、6.8、9.7) 条件的土壤进行光催化降解试验。结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出在酸性和碱性土壤条件下 BaP 光解速率高于中性土壤, 这可能是酸性土壤中 H^+ 和碱性土壤中 OH^- 离子对 BaP 催化光解起促进作用。整个光照期间内都表现出这种趋势。在 3 种 pH 值条件下, 酸性土壤中的残留率最低, 降解速率最快, 说明酸性条件更适合 BaP 的光催化降解。

2.3 腐植酸对 BaP 的光催化降解的影响

腐植酸是由残留于土壤中的动植物残体分解而形成的复杂有机分子。它在光解过程中可能起促进作用, 也可能起抑制作用。实验研究了添加不同浓度腐

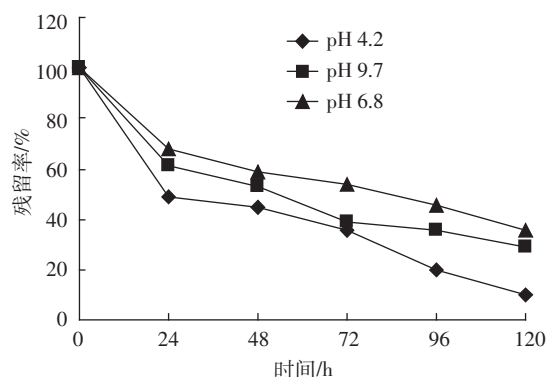


图 1 不同土壤 pH 条件下 BaP 光催化降解的动态变化
(催化剂的浓度为 2%)

Figure 1 The dynamics of BaP photocatalyzed degradation
under different soil pH (catalyst concentration: 2%)

植酸对 BaP 光催化降解的影响。从表 2 中可以看到, BaP 光解半衰期在无外加 HA 为 89.34 h, 添加浓度为 5、10、20 和 40 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的半衰期分别为 29.37、32.69、35.73 和 38.51 h。很显然添加 HA 能加速土壤表层中 BaP 光催化降解。造成这种现象的原因可能有两个: 当腐殖质吸收紫外光照射时, 产生的活性氧中间产物能够攻击 BaP, 使它发生降解^[16]; 此外在酸性条件下, TiO_2 表面释放更多的离子, 这些离子能促进 BaP 光催化降解。HA 的加入量以 5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为最佳, 其 BaP 光催化降解半衰期最短 (29.37 h), 大于此浓度反而使 BaP 半衰期逐渐增加。

表 2 不同 HA 添加浓度下 BaP 光催化降解的动力学参数
(催化剂的浓度 2%)

Table 2 The dynamical parameter of BaP photocatalyzed
degradation under different additive HA concentration
(catalyst concentration: 2%)

$w(\text{HA})/\%$	$k(1 \times 10^{-3} \text{h}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{h})$	r^2
0	0.007 8	89.34	0.955 8
5	0.023 6	29.37	0.957 7
10	0.021 2	32.69	0.960 1
20	0.019 4	35.73	0.982 2
40	0.018 0	38.51	0.983 4

2.4 不同光质条件下的 BaP 光催化降解

土壤中污染物质的催化光解, 除了受到催化剂和土壤本身性质的影响外, 还会受到光学特性的影响。图 2 给出不同紫外波长照射下 BaP 催化降解随时间变化的趋势。试验研究了 3 种波长条件: 254、310 和 365 nm 下 BaP 催化降解。从图中可以看出, 在 254 nm 条件下降解最快, 310 nm 次之, 365 nm 最慢。通过

拟合得到在波长 254、310 和 365 nm 照射下, BaP 降解一级动力学常数分别为 0.0078 h^{-1} 、 0.0061 h^{-1} 、和 0.005 h^{-1} 。BaP 催化降解随波长增加而降低。造成这种情况的原因可能有两个:波长越短,照射时的能量越高而且产生更多的光子;不同波长紫外照射条件下 BaP 的绑定亲和力会发生变化,进而影响 BaP 的吸附和解吸行为^[17]。

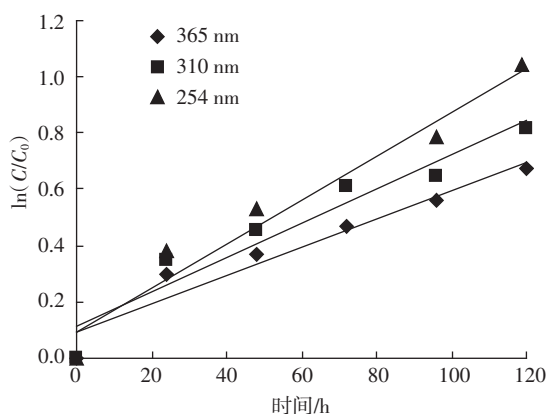


图 2 不同波长条件下 BaP 催化降解的动态变化
(催化剂的浓度为 2%)

Figure 2 The dynamics of BaP photocatalyzed degradation under different wavelength (catalyst concentration: 2%)

3 结论

(1) 纳米 TiO₂ 可以明显促进土壤中 BaP 紫外光降解。BaP 光催化降解符合一级动力模型。

(2) 土壤性质(土壤 pH, 腐植酸)和光学性质(波长)等环境因子会对 BaP 紫外光催化降解产生影响。在酸性条件下土壤 BaP 光催化降解最快, 添加腐植酸能显著促进 BaP 降解, 在波长 254 nm 紫外光照射下土壤 BaP 光催化降解最快。

(3) 通过紫外照射与 TiO₂ 联合作用, 并对一些环境因子进行合理调控, 可以降解土壤中的 BaP, 本研究为光催化降解 BaP 污染土壤技术的应用提供了参考依据。

参考文献:

[1] Wilson S C, Jones K C. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review[J]. *Environmental Pollution*, 1993(1): 229-249.
[2] Jones K C, Stratford J A, Tridridge P, et al. Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: long-term changes in profile distribu-

tion[J]. *Environmental Pollution*, 1989, 56: 337-351.
[3] Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S, et al. Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbons content of an agricultural soil over the last century[J]. *Environmental Science & Technology*, 1989, 23: 95-101.
[4] Juhasz A L, Naidu R. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2000, 45: 57-88.
[5] Kot-Wasik A, Dabrowska D, Namiesnik J. Photodegradation and biodegradation study of benzo[a]pyrene in different liquid media[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2004, 168: 109-115.
[6] Yu J C, Yu Jianguo, Zhao Jincai. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO₂ thin films by sulfuric acid treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2002, 36: 31-43.
[7] Lackhoff M, Niessner R. Photocatalytic atrazine degradation by synthetic minerals, atmospheric aerosols, and soil particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36: 5342-5347.
[8] Han Wenya, Zhu Wanpeng, Zhang Pengyi, et al. Photocatalytic degradation of phenols in aqueous solution under irradiation of 254 and 185 nm UV light[J]. *Catalysis Today*, 2004, 90: 319-324.
[9] Wu Chunghsin, Chang-Chien Guoping, Lee Weishan. Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins: comparison of photocatalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2004, 114: 191-197.
[10] Wen Sheng, Zhao Jincai, Sheng Guoying, et al. Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces[J]. *Chemosphere*, 2002, 46: 871-877.
[11] García-Martínez M J, Canoira L, Blázquez G, et al. Continuous photodegradation of naphthalene in water catalyzed by TiO₂ supported on glass Raschig rings[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 110: 123-128.
[12] Pal B, Sharon M. Photodegradation of polyaromatic hydrocarbons over thin film of TiO₂ nanoparticles: a study of intermediate photoproducts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 160: 453-460.
[13] Li Jingyi, Chen Chuncheng, Zhao Jincai, et al. Photodegradation of dye pollutants on TiO₂ nanoparticles dispersed in silicate under UV-VIS irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2002, 37: 331-338.
[14] Zertal A, Molnár-Gábor D, Malouki M A, et al. Photocatalytic transformation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) on several kinds of TiO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2004, 49: 83-89.
[15] Zeng Yu, Andrew Hong P K, Wavrek D K. Integrated chemical-biological treatment of benzo[a]pyrene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34: 854-862.
[16] Konstantinou I K, Zarkadis A K, Albanis T A. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soil under environmental conditions[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30: 121-130.
[17] Lou Tao, Xie Huixiang, Chen Guohua, et al. Effect of photodegradation of dissolved organic matter on the binding of benzo[a]pyrene[J]. *Chemosphere*, 2006, 64: 1204-1211.