

表层土壤中菲的紫外光降解研究

张利红^{1,2}, 陈忠林¹, 徐成斌¹, 李雪梅³, 李培军²

(1.辽宁大学环境学院, 辽宁 沈阳 110016; 2.中国科学院沈阳应用生态研究所, 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:多环芳烃化合物(PAHs)由于致癌、致畸和致突变而受到广泛关注。本实验以多环芳烃菲(Phe)为目标污染物,研究了温度、腐植酸和紫外辐射强度对 Phe 光降解的影响并对不同因素对降解动力学的影响作了研究。结果表明,Phe 的降解在 20 ℃到 30 ℃范围内,随着温度的升高,光降解率增加;腐植酸在 Phe 污染土壤的光降解中起敏化作用,可显著促进光解,腐植酸浓度为 5 mg·kg⁻¹ 足以达到敏化的效果;Phe 光降解速率常数随辐射强度的降低而降低,呈正相关,光解的半衰期随着辐射强度的降低而增加,呈负相关。

关键词:菲;光降解;土壤;腐植酸;紫外光

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)06-1115-05

The Photodegradation of Phenanthrene on Soil Surface Under UV Light

ZHANG Li-hong^{1,2}, CHEN Zhong-lin¹, XU Cheng-bin¹, LI Xue-mei³, LI Pei-jun²

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

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of major contaminants that are ubiquitous in the environment due to their toxicity, mutagenicity and carcinogenicity. This paper studied the soil borne PAHs photodegradation under UV irradiation with phenanthrene(Phe) as target contaminants. The effects of temperature, humic acids (HA) and the intensity of UV irradiation on the Phe photodegradation were investigated. The dynamics of photodegradation of Phe were studied under different conditions. The results show that the rate of Phe photodegradation increases when the temperature rises from 20 ℃ to 30 ℃. The HA played a sensitizing role during the Phe photodegradation. When the HA concentration was 5 mg·kg⁻¹, HA could efficiently sensitize the Phe photodegradation. The rate of photodegradation decreases with the decreasing UV irradiation intensity, correlated positively. The half-life increases with the decreasing UV irradiation intensity, correlated negatively.

Keywords: phenanthrene; photodegradation; soil surface; humic acids; UV light

多环芳烃化合物(PAHs)是环境中普遍存在的一类有机污染物,暴露的 PAHs 给生活在世界发达地区的人们带来了巨大的健康危害。由于工业活动的增加,通过大气沉降和降雨使 PAHs 在土壤中沉积越来越多,研究土壤和固体表面中 PAHs 光降解逐渐受到人们的重视。通过对水体、气溶胶和颗粒物中 PAHs 的光降解的研究证明^[1-4],光是降解 PAHs 的一种重要途径。对土壤中 PAHs 的光降解研究还不是很多^[5-6]。

因此,研究土壤中 PAHs 的光降解可以为有机污染土壤的修复和治理提供有益的支持。有机污染物在土壤中的光化学行为受到环境条件、光辐射强度、土壤组成和性质、污染物在土壤表层中的分布深度、污染物的吸收光谱特性等影响^[7]。物理过程、化合物在土壤中的迁移、土壤水的流动都有影响,而吸附作用本身受到多种因素影响,如有机物和土壤颗粒物的性质(矿物学特性、有机质含量、表面积、孔隙率等)以及其他(如温度和湿度等)环境参数。本实验以多环芳烃菲(Phe)为目标污染物,研究了温度、腐植酸和紫外辐射强度对 Phe 光降解的影响,并对不同影响因素对降解动力学的影响作了研究。通过此项研究为光降解治理 PAHs 污染土壤提供理论依据和技术参考。

收稿日期:2008-10-31

基金项目:国家重点基础研究发展计划(2004CB418506)

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

1 材料与方法

1.1 实验材料

菲(Phe)为德国 Fluka 公司生产(纯度大于97%)。甲醇(色谱纯)由山东禹王公司生产,正己烷、二氯甲烷(分析纯)由天津康可德公司生产,腐植酸(HA)由天津津科公司生产。

清洁土壤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,去除杂物,室内风干,研磨后过 1 mm 的筛子,然后间歇式高压蒸汽灭菌 2 次(每次 30 min, 121 ℃)。土壤的理化性质如表 1,将 Phe 的甲醇溶液分别单独适量滴加到待测土壤样品中,混合均匀,在通风橱内放置 24 h 使溶剂自然挥发,投入土壤样品中 Phe 的浓度为 40 mg·kg⁻¹。

表 1 土壤的性质

Table 1 Characteristics of the soil

pH(水浸)	TOC/g·kg ⁻¹	土壤颗粒组成/%			土壤质地	比重
		砂	粉砂	粉粒		
6.8	17.8	21.4	46.5	32.1	粉砂质粘土	2.53

1.2 实验仪器及装置

主要仪器有 1090-II 型高效液相色谱仪(美国惠普公司)、LD4-2 高速离心机(北京医用离心机厂)、超声水浴振荡器(江苏昆山市超声仪器有限公司)和自制紫外光照装置。

1.3 Phe 光降解实验

在腐植酸对光解的影响实验中,向含有 Phe 的土壤中分别加入 5、10、20、40 mg·kg⁻¹ 的腐植酸,风干后,称取 5 g 样品。对照的设置是将同样的培养皿用铝铂包好,将接受光照的样品放在对照上,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,样品距光源 15 cm,样品随机摆放。紫外光照射主波长为 254 nm,辐射强度为 1 071 μW·cm⁻²,温度为(30±1)℃,湿度为(35±2)%,3 次重复。定时取样,每次将辐射及对照的样品同时取出。

在温度影响的实验中,称取 5 g 含有 Phe 土壤样品。光照箱的温度设置分别为 20、25、30 ℃,辐射的其他条件、对照的设置、重复方法及取样方法同上。

在紫外辐射强度影响的实验中,称取 5 g 含有 Phe 土壤样品。辐射强度分别为 1 071、856、527 μW·cm⁻²,辐射的其他条件、对照的设置、重复方法及取样方法同上。

1.4 Phe 提取方法

所有土壤样品中 Phe 均用超声振荡法进行萃取。将培养皿中(辐射及对照)全部土样分别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,水温控制在 40 ℃以下,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,待 HPLC 分析。

1.5 Phe 测定方法

惠普 1090-II 高效液相色谱仪,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,测定波长为 250 nm。

数据分析采用单因子方差分析 LSD 多重比较。

2 结果与讨论

2.1 温度对 Phe 光降解的影响

在光降解研究中,通常认为温度不是影响光降解的重要因素,但是在土壤污染的降解研究中,温度影响有机污染物在土壤中的吸附和解吸。因此在研究光降解土壤中 Phe 考虑温度因子是非常必要的。图 1 给出了在 30、25 和 20 ℃时表层土壤 Phe 的光降解率随时间变化的情况,从图中可以看出 Phe 的降解在 20 到 30 ℃范围内,随着温度的升高,光降解率增加。在前 8 d 光降解非常迅速,随后到 24 d 后,光解率一直在增加。

从上面的分析中可以得出温度显著影响土壤表层 Phe 的降解。造成这种情况的原因可能是温度升高降低了土壤对 Phe 的吸附^[8],同时还增加了其溶解性和蒸汽压^[9]。而且温度升高还会增加 Phe 分子和氧等

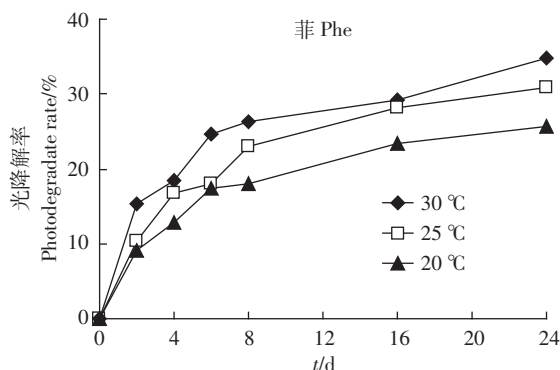


图 1 温度对土壤中 Phe 的紫外光降解率的影响

Figure 1 The effect of temperature on Phe photodegradation rate on soil under UV irradiation

自由基的扩散和相互碰撞力度,加速了电荷转移复合物的生成和解离,故反应速度加快。Maliszewska-Kordybach^[10]研究向棕壤和砂壤土中投加 4 种 PAHs (fluorine, anthracene, pyrene and chrysene), 研究了温度对它们降解率的影响及其温度影响的有效范围, 结果表明, 温度从 10 ℃ 升高到 25 ℃, 在两种土壤条件下都会增加 4 种 PAHs 的降解率。我们得到的结果与其相同, 温度在一定范围内升高可以增加土壤中 PAHs 的降解。Coover 和 Sims^[11]研究在非驯化农业土壤中, 温度对 16 种 PAHs 降解动力学的影响, 结果表明在土壤温度在 10~30 ℃ 范围内, 随着温度的升高会明显地增加低分子量 PAHs 的降解率, 这与本研究得到的研究结论一致。

2.2 腐植酸对 Phe 光降解动力学的影响

土壤有机质是土壤对有机化合物、重金属等污染物吸附、分配、络合等作用的活性物质。作为天然的光敏化剂, 腐植酸、富里酸等有机质成分可以将吸收的紫外光能量传递给氧分子而形成 $\cdot\text{O}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 因此作为主要光吸收物质的溶解性有机质 (HA) 在某些情况下能提高有机物光解反应的速率, 但是情况并不总是如此, 有时这些溶解性有机质也能抑制光解反应, 或者对有机物的光降解几乎没有影响。具体的作用效果取决于有机污染物的类型、溶解性有机质的种类和结构以及具体的反应条件。

当腐殖质吸收紫外和太阳辐射时, 形成了活性氧的中间产物, 它们可以引发环境中的化学物质的降解^[12-13]。而且, 腐殖质对紫外照射的屏蔽作用是不可排除的, 由于化学物质和腐殖质之间存在的能量转移和释放转移可以钝化被激发的化学分子。因此腐植酸既可增加^[14-15]又可抑制^[16-17]光解速率。

为探明腐植酸在土壤中 Phe 的光解过程起敏化还是钝化效应, 本实验研究在添加不同浓度腐植酸条件下的紫外降解情况。图 2 给出了添加腐植酸浓度分别为 0、5、10、20、40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, Phe 残留率随辐射时间变化的情况。从图中可以看到添加腐植酸后, Phe 的残留率低于对照。辐射 120 h 后, 在添加 0、5、10、20、40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 腐植酸的条件下, Phe 的残留率为 83.11%、40.57%、44.15%、49.86%、51.91%。

对添加不同浓度腐植酸条件下土壤中 Phe 的光解进行数学模拟, 得到腐植酸对 Phe 光解动力学参数的影响 (表 1)。光解的半衰期明显降低, 在添加 0、5、10、20、40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 腐植酸后, Phe 的半衰期分别为 495.07、93.66、101.93、121.6、128.35 h。污染物降解速

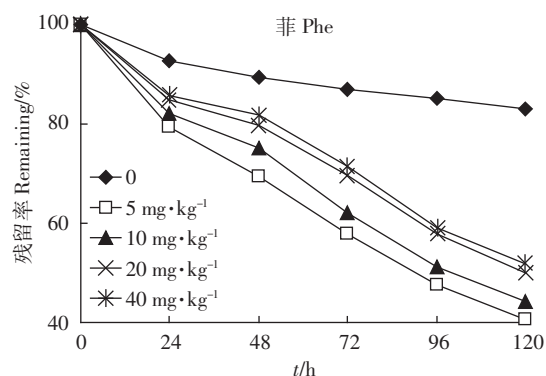


图 2 不同浓度腐植酸下土壤中 Phe 光降解

Figure 2 The Phe photodegradation on soil under different HA concentrations

表 1 不同浓度腐植酸对 Phe 的光降解动力学参数的影响

Table 1 The effect of different HA concentrations on the dynamic parameters of Phe photodegradation

腐植酸浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	动力模型	光解速率常数/ h^{-1}	半衰期/ h	相关系数/ r^2
0	$C_i=97.40e^{-0.0014t}$	0.001 4	495.07	0.930 9
5	$C_i=97.96e^{-0.0074t}$	0.007 4	93.66	0.996 5
10	$C_i=99.90e^{-0.0068t}$	0.006 8	101.93	0.993 2
20	$C_i=100.82e^{-0.0057t}$	0.005 7	121.60	0.984 0
40	$C_i=101.09e^{-0.0054t}$	0.005 4	128.35	0.980 1

率常数通常取决于不同腐植酸产生自由基的能力, 同样污染底物结构的差异也会影响到腐植酸产生自由基的能力, 那些本身具有较低光活性的物质可能对腐植酸的作用较敏感, 受到的影响更大。

从以上结果可以得出, 腐植酸在 Phe 污染土壤的光降解中起敏化作用, 可大大促进光解。Holman 等^[18]在研究腐植酸对 Pyr 的生物降解影响时发现, 腐植酸可以使 PAH 生物降解的时间由 168 h 急剧地降低到 2 h, 证实了腐植酸在降解 PAHs 所起的敏化作用。但是随着腐植酸浓度的增加, PAHs 光解的速率逐渐降低。原因是浓度为 5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 足以达到敏化的效果, 浓度增加后, 腐植酸对紫外的屏蔽作用逐渐增强, 使到达污染物的光子数量减少, 进而降低光解的效率。在研究土壤中 PAHs 光解时, 土壤的有机质含量是要考虑的一个非常重要的因素, 在比较不同土壤的有机质后, 进行光解的比较更有实际意义。

2.3 紫外辐射强度对 Phe 光降解动力学的影响

实验在 3×20 W、6×20 W、9×20 W 紫外灯辐射条件下进行, 距光源 15 cm 测得的平均紫外辐射强度分别为 527、856、1 071 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

通过对残留率的对数与时间进行模拟,可以得到它们是呈直线变化的(图 3),直线的斜率表现出降解速率的变化。结果表明,随着辐射强度的增加,直线的斜率逐渐增加,降解速率增加,表明辐射强度是影响光降解的重要因素。

辐射强度对光降解参数的影响见表 2。辐射强度为 $1\,071$ 、 856 、 $527\ \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, Phe 光降解的半衰期分别为 495.07 、 693.10 、 $866.37\ \text{h}$ 。光解的半衰期随着辐射强度的降低而增加,呈负相关,光降解速率常数随辐射强度的降低而降低,呈正相关。

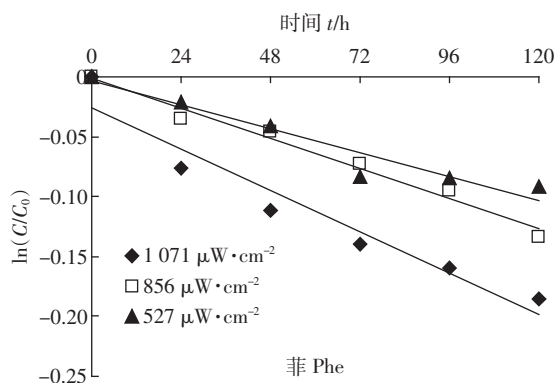


图 3 不同紫外辐射强度条件下土壤中 Phe 的光降解

Figure 3 The Phe photodegradation on soil under different UV radiant intensity

表 2 不同紫外辐射强度对 Phe 的光降解动力学参数的影响

Table 2 The effect of different UV radiant intensity on the dynamic parameters of Phe photodegradation

辐射强度/ $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	动力模型	光解速率常数/ h^{-1}	半衰期/ h	相关系数/ r^2
1 071	$C_t=97.40e^{-0.0014t}$	0.001 4	495.07	0.930 9
856	$C_t=99.88e^{-0.0010t}$	0.001 0	693.10	0.980 2
527	$C_t=99.61e^{-0.0008t}$	0.000 8	866.37	0.926 5

在相同的辐射时间下, PAHs 的降解率随着辐射强度的增加而提高。这是因为 Phe 降解的能量来源于紫外光的辐射。一般情况下 Phe 都处于它们的稳定状态, 这种稳定的状态被称为基态(ground state)。在吸收紫外光后, 其分子的电子吸收光能, 从原来的能级跃迁到更高的能级, 处于一个高能不稳定的状态, 被称为激发态(excited)。激发态很容易失去激发时获得的能量, 重新回到稳定的基态。紫外光的辐射强度大, 提供的能量多, 使更多的 Phe 分子达到激发态, 并参与降解反应, 所以降解速率也越快。

3 结论

(1) 温度的变化对光降解有影响, 温度从 $20\ ^\circ\text{C}$ 升高到 $30\ ^\circ\text{C}$, 光解速率逐渐增加。

(2) 腐植酸在 Phe 污染土壤的光降解中起敏化作用, 可大大促进光解。腐植酸浓度为 $5\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 足以达到敏化的效果, 但是随着腐植酸浓度的增加, Phe 光解的速率逐渐降低。浓度增加后, 腐植酸对紫外的屏蔽作用逐渐增强, 使到达污染物的光子数量减少, 进而降低光解的效率。

(3) 紫外辐射强度影响 Phe 的降解, 随着紫外辐射强度的增加, 光降解速率加快。紫外光的辐射强度大, 提供的能量多, 使更多的 Phe 分子达到激发态, 并参与降解反应, 所以降解速率也越快。

参考文献:

- [1] 王连生, 孔令仁, 常 城. 17 种多环芳烃在水溶液中的光解[J]. 环境化学, 1991, 10(2): 15–20.
WANG Lian-sheng, KONG Ling-ren, CHANG Cheng. Photodegradation of 17 PAHs in methanol (or aetonitrile)-water solution[J]. *Environmental Chemistry*, 1991, 10(2): 15–20.
- [2] 郭 嘉, 罗 晔, 陈延林, 等. 燃煤烟气中多环芳烃(PAHs)光化学降解的研究[J]. 能源环境保护, 2006, 20(2): 25–28.
GUO Jia, LUO Ye, CHEN Yan-lin, et al. Study on photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coal-fired flue gas[J]. *Energy Environmental Protection*, 2006, 20(2): 25–28.
- [3] 罗 晔, 郭 嘉, 陈延林, 等. 光化学降解汽车尾气中多环芳烃污染物的研究[J]. 应用化工, 2005, 34(12): 754–756, 758.
LUO Ye, GUO Jia, CHEN Yan-lin, et al. Study on photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon pollutants from car exhaust[J]. *Applied Chemical Industry*, 2005, 34(12): 754–756, 758.
- [4] 黄国兰, 庄源益, 戴树桂. 颗粒物上多环芳烃的光转化作用[J]. 南开大学学报(自然科学版), 1997, 30: 98–101.
HUANG Guo-lan, ZHUANG Yuan-yi, DAI Shu-gui. Study on photochemical transformation of PAHs deposited upon particulates[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis*, 1997, 30: 98–101.
- [5] 张利红, 李培军, 巩宗强. 土壤条件对 PAHs 紫外光降解影响及动力学研究[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2007, 26(1): 132–135.
ZHANG Li-hong, LI Pei-jun, GONG Zong-qiang. Effect of soil condition on UV photodegradation of PAHs and kinetics study[J]. *Journal of Liaoning Technical University*, 2007, 26(1): 132–135.
- [6] Zhang L H, Li P J, Gong Z Q, et al. Photochemical behavior of benzo[a]pyrene on soil surfaces under UV light irradiation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(6): 1226–1232.
- [7] 陈怀满主编. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
CHENG Huai-man. *Environmental soil*[M]. Beijing: Science Press, 2005.
- [8] Podoll R T, Irwin K C, Parish H J. Dynamic studies of naphthalene sorption on soil from aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 1989, 18: 2399–2412.

- [9] Miller G C, Herbert V R, Miller W W. Effect of sunlight on organic contaminants at the atmosphere-soil interface[C]//in reaction and movement of organic chemicals in soil. Soil Science Society of America(SS-SA), Special Publication No. 22, Madison, WI, USA, 1989.
- [10] Maliszewska-Kordybach B. The effect of temperature on the rate of disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils[J]. *Environ Poll*, 1993, 79: 15-20.
- [11] Coover M P, Sims R C. The effect of temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons' persistence in an unacclimated agricultural soil[J]. *Hazard Waste Hazard Mater*, 1987(4): 69-82.
- [12] Mill T. Predicting photoreaction rates in surface water[J]. *Chemosphere*, 1999, 38: 1779-1790.
- [13] Konstantinou I K, Zarkadis A K, Albanis T A. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions[J]. *J Environ Qual*, 2001, 30: 121-130.
- [14] Kamiya M, Kameyama K. Photochemical effects of humic substances on the degradation of organophosphorus pesticides[J]. *Chemosphere*, 1998, 36: 2337-2344.
- [15] Hustert K, Moza P N, Kettrup A. Photochemical degradation of carboxin and oxycarboxin in the presence of humic substances and soil[J]. *Chemosphere*, 1999, 38: 3423-3429.
- [16] Wang C X, Yediler A, Peng A, et al. Photodegradation of phenanthrene in the presence of humic substances and hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 1995, 30: 501-510.
- [17] Bachman J, Patterson H. Photodecomposition of the carbamate pesticide carbofuran: kinetics and the influence of dissolved organic matter[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 874-881.
- [18] Holman H N, Nieman K, Sorensen D, et al. Catalysis of PAH biodegradation by humic acid shown in synchrotron infrared studies[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 1276-1280.

“第三届全国农业环境科学学术研讨会” 征文通知

第三届全国农业环境科学学术研讨会拟于 2009 年 10 月中旬在天津召开。大会将对我国近年来农业环境科学各个领域的最新研究成果进行交流,现将有关征文等事项通知如下:

一、论文征集范围

- (1)农业面源污染与控制:农用化学品、畜禽养殖、水体环境等方面;
- (2)土壤污染与修复:重金属、有机及无机、放射性污染等土壤的修复理论与技术;污染物在区域土壤中的空间变异规律研究;农业环境污染监测与农田环境污染风险评价;农业环境污染监控与预警的新技术等;
- (3)污染生态过程及控制:环境污染物在植物、畜禽、水产、微生物等方面的迁移转化过程的研究及其控制。
- (4)农药残留:农药科学使用及安全性评价、残留快速测定技术的研究及应用等;
- (5)固废处理及资源化:农业有机固体废物、秸秆、畜禽粪便等处理及资源化利用;
- (6)全球气候变化与农作物适应性调整;
- (7)其他有关农业环境科学领域(如农业环境影响评价、水土保持等等)的新理论、新技术及新方法研究。

二、论文要求

- (1)论文应是未公开发表或未在全国性学术会议上交流的学术论文;
- (2)论文请用 Word 格式录入,并通过网上投稿,投稿前须严格审查,文责自负;
- (3)论文格式请按《农业环境科学学报》征稿简则的要求撰写;
- (4)截稿日期:2009 年 9 月 10 日;
- (5)投稿邮箱:E-mail:caep@vip.163.com (来稿请务必注明“学术会议论文”)。

审阅合格的论文编入《第三届全国农业环境科学学术研讨会论文集》,入选 CNKI《中国重要会议论文全文数据库》。此次收录的论文均可公开发表(本着作者自愿,版面费自理),研讨会上评选的优秀会议论文将集中刊登在《农业环境科学学报》正刊上,其他论文可刊登在《农业环境科学学报》增刊上。

三、会议详细事宜可在中国农业生态环境保护协会网站上、《农业环境科学学报》等相关网站上查询。拟参加会议交流者可将会会议回执表在 2009 年 8 月 30 日前寄至《农业环境科学学报》编辑部,以便寄发第二轮通知。

四、联系方式

通讯地址:300191 天津市南开区复康路 31 号 《农业环境科学学报》编辑部

联系人:李无双 潘淑君

电话:022-23674336 022-23006209 13920028209(潘淑君)

传真:022-23006209 E-mail:caep@vip.163.com <http://www.aes.org.cn>