

溶解性富里酸对土壤中多环芳烃迁移的影响*

韦 婧^{1,3} 宋 静^{1,3†} 黄玉娟¹ 罗 飞^{1,3} 李春平^{1,3} 陈梦舫^{1,3} 骆永明^{1,2,3}

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

(2 中国科学院海岸带环境过程重点实验室(烟台海岸带研究所), 山东烟台 264003)

(3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要 多数多环芳烃(PAHs)因其水溶性低,且易被土壤有机质固持,曾经被认为其迁移能力十分微弱。但土壤中溶解性有机质可能影响 PAHs 的溶解、吸附等环境过程,进而影响其迁移性。本文旨在研究富里酸提取的溶解性有机质(FDOM)对 PAHs 在土-水间迁移的影响及其可能机制。溶液化学稳定性研究结果显示, FDOM 在溶液 pH 2.0~7.0、CaCl₂ 浓度 0~1 500 mmol L⁻¹ 范围内均能保持较好的分散性,未发生絮凝沉淀。室内土柱淋溶试验结果表明, FDOM 在土壤中具有较强的迁移能力,在 FDOM 持续淋溶条件下,菲、芘以及苯并[a]芘在淋出液中的浓度明显提高,并有少量二苯并[a,h]蒽淋出。FDOM 淋溶处理的土柱表层土壤中菲、芘、苯并[a]芘和二苯并[a,h]蒽的淋失率分别为 92.06%、92.07%、84.52% 和 23.27%,显著高于对照组($p < 0.05$)。以上研究结果表明, FDOM 可作为载体提高 PAHs 在土壤中的迁移性,增加 PAHs 向深层土壤和地下水迁移的可能性。

关键词 溶解性有机质;富里酸;多环芳烃;土壤;淋滤

中图分类号 X705

文献标识码 A

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是一类含有两个或两个以上苯环的碳氢化合物,包括萘、蒽、菲、芘等 150 余种化合物。有相当部分 PAHs 具有致癌、致畸和致突变性,半挥发,可远距离传输,难降解,具有生物积累性,可对人体健康及生态环境造成潜在危害。美国环保署(US EPA)将 16 种 PAHs 列入优先控制污染物名录,我国环保部颁布的《水中优先控制污染物名单》中包括其中 7 种 PAHs^[1-2]。环境中的 PAHs 主要来自人为活动,包括炼焦、石油泄漏、化石燃料燃烧以及交通运输等。大部分被排放到大气中的 PAHs 通过干湿沉降等途径进入土壤,造成土壤 PAHs 的污染。吕喆等对某油田油泥堆放场地及其周边土壤中 PAHs 的污染及其垂向分布研究表明,污染场地内及周边土壤剖面中 PAHs 的峰值主要出现在 40~60 和 20~40 cm 的剖层中,在 80~100 cm 的土壤中亦有检出,说明 PAHs 的向下迁移已污染深层土壤,并且随着雨季的来临极易污染地下水^[3]。

作为一类疏水性有机物,PAHs 的水溶性低且

有机碳-水分配系数(K_{oc})高,可被土壤有机质强烈吸附,因而曾经被认为其迁移能力十分微弱^[4]。然而近来有研究表明,土壤中 PAHs 与溶解性有机碳有相似的淋出规律^[5]。从土壤或堆肥中提取的溶解性有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)以及一些表面活性剂可促进 PAHs 自土壤的解吸,提高其在土壤溶液中的表观溶解度,增加其迁移能力^[6-7]。DOM 作为土壤有机质中的活跃组分,对污染物的转化与迁移行为有重要影响。DOM 有效运载疏水性有机污染物的条件,需满足 DOM 在土壤溶液中的浓度足够高并且保持分散稳定,同时 DOM 能与疏水性有机污染物紧密结合^[8]。土壤溶液中的 DOM 组分包括单糖、低聚糖等糖类,脂肪酸、芳香酸、氨基酸等小分子有机酸以及结构复杂的富里酸(Fulvic acid, FA)与胡敏酸(Humic acid, HA)等,其中富里酸所占 DOM 比例最大^[9-10]。富里酸及胡敏酸分子中包含亲水部分及疏水部分,后者是与 PAHs 结合的主要部位^[11]。Yang 等^[12]分析了 6 种中低环 PAHs 在不同土壤有机物组分之间的分配,

* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-Q02-02)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-BR-19)资助

† 通讯作者, E-mail: jingsong@issas.ac.cn

作者简介: 韦 婧(1987—),女,广西南宁市人,博士研究生,主要从事土壤-地下水污染物运移过程与修复研究。E-mail: jwei@issas.ac.cn

收稿日期: 2012-05-20; 收到修改稿日期: 2012-09-03

结果显示 PAHs 在富里酸、胡敏酸以及胡敏素中含量百分比分别为 63.1%~94.6%、1.5%~10.9% 以及 4.0%~31.0%。已有相关研究工作主要围绕 HA^[13]、污泥堆肥^[14] 及农业常用有机物料^[15] 等有机物料提取的 DOM 理化性质及其对 PAHs 在土壤上吸附-解吸的作用机制,考虑到 FA 在土壤环境中广泛存在以及其与 PAHs 有较强的结合能力,本研究选取 FA 作为提取 DOM 的有机原料,通过考查 pH 与离子强度对 FA 提取的 DOM (FDOM) 分散性的影响,分析不同淋溶条件下 PAHs 污染土壤中 PAHs 的淋出规律,以期阐明富里酸对土壤中 PAHs 的运移作用机制,评估 DOM 存在条件下 PAHs 的土-水迁移风险提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤:土壤采自南京郊区某耕地,采样深度为地表下 60~100 cm,总多环芳烃本底值为 21 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 。土样于室温避光风干,并去除砂砾、大块碎石及植物残体,磨碎过 10 目筛,混匀后避光置于常温土库备用。分别选取菲 (Phe)、芘 (Pyr)、苯并[a]芘 (B[a]P)、二苯并[a,h]蒽 (DBA) 为代表性 PAHs,进行人工污染土壤的制备,老化时间为一周。

供试富里酸:富里酸 (CAS NO.: 479-66-3) 产自南京康满林化工实业有限公司,元素组成为 C:H:O = 14:12:8, pH: 5.0~6.0, 纯度为 78.1%。

16 种 PAHs 混合标准溶液购自德国 DR 公司,包括:萘 (NaP)、二氢萘 (AcPy)、萘 (Ace)、芴 (Flu)、菲 (Phe)、蒽 (Ant)、荧蒽 (FluA)、芘 (Pyr)、苯并[a]蒽 (B[a]A)、蒽 (Chry)、苯并[b]荧蒽 (B[b]F)、苯并[k]荧蒽 (B[k]F)、苯并[a]芘 (B[a]P)、二苯并[a,h]蒽 (DBA)、苯并[g,h,i]芘 (B[ghi]P)、茚并[1,2,3-cd]芘 (In-[1,2,3-cd]P)。分析纯正己烷、甲醇、丙酮等重蒸后使用。分析纯级无水硫酸钠,硅胶 (100~200 目) 和无水硫酸钠参照 US EPA Method 8310^[16] 进行前处理。

1.2 富里酸溶解性有机质提取

称取一定质量的富里酸粉末,按 1:50 的固液比 (w:v) 加入超纯水 (Milli-Q, 18.2 M Ω), 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下,于 200 r min^{-1} 的水平恒温振荡机上振荡 2 h 后,4 $^{\circ}\text{C}$, 12 000 r min^{-1} 离心 5 min,上清液过 0.45 μm 的滤膜,滤液加入 NaN_3 作为生物抑制剂 (100 mg L^{-1}) 并于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰库储存备用。DOM 浓度以溶解性有机碳

(DOC, C mg L^{-1}) 定量,使用 Multi N/C 3100 TOC/TN 分析仪进行测定。

1.3 实验方案设计与实施

pH 与离子强度对 FDOM 稳定性影响:将 FDOM 母液与 CaCl_2 (5 mol L^{-1} , pH = 6.7) 于离心管中混合,用 0.1 mol L^{-1} 盐酸和 NaOH 溶液调节 pH,超纯水定容至 10 ml,得系列不同梯度背景离子浓度以及 pH 的 FDOM 溶液 (C 550 mg L^{-1})。溶液充分振荡均匀后,常温下静置 8 h,然后取上层 3 ml 的溶液,以超纯水做参比,于 660 nm 处测其吸光度 A。与空白对照 FDOM 溶液初始吸光度 A_0 比值作为 FDOM 分散性能的指标。

土柱装置及运行条件:采用长 20 cm、内径 6 cm 的不锈钢柱做为填充土柱进行淋溶实验,特氟龙管输送淋溶液,蠕动泵进行淋溶液流速调控,泵头处采用硅胶管。采用干式填充法装填土柱,土柱填充干容重为 1.34 g cm^{-3} ,上层 3 cm 填充人工污染土壤,下部 15 cm 填充清洁土壤,实际填充土柱土体长 18 cm,柱两端再分别填充 1.0 cm 石英砂以均匀布水。用 FDOM 溶液 (C 550 mg L^{-1} , pH 6.5, CaCl_2 0.005 mol L^{-1} , NaN_3 100 mg L^{-1}) 和空白对照背景离子溶液 (C 0 mg L^{-1} , pH 6.5, CaCl_2 0.005 mol L^{-1} , NaN_3 100 mg L^{-1}) 分别对土柱进行淋溶,孔隙水流速 2.1 cm h^{-1} (1.0 ml min^{-1}),连续淋溶 15 d,每个处理设 3 个重复。

淋出液收集及土柱剖面取样:用棕色试剂瓶每 3 个孔隙体积 (Pore Volume, PV) 收集一组淋出液样,测定淋溶液 pH、DOM 浓度与 PAHs 各组分含量。淋溶结束后拆卸土柱,小心推出柱管中土体,每 3 cm 为一层次取土壤样品,样品经冷冻干燥后,过 60 目筛,以供土壤 pH、有机质含量和 PAHs 各组分含量分析。

1.4 PAHs 提取与分析

土壤中 PAHs 提取与分析:称取 2.0 g 土样和等量无水硫酸钠,置于洁净定性滤纸筒内,放入索氏提取器中用 65 ml 丙酮:正己烷 (v:v = 1:1) 混合溶液 70 $^{\circ}\text{C}$ 提取 24 h,提取之后的样品用旋转蒸发器 (压力 500 mbar, 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴及转速 35 r min^{-1}), 旋转至近干,加入 2.0 ml 环己烷溶解。称取 1.0 g 硅胶于 25 ml 小烧杯中,加入 10 ml 正己烷,放置 15 min 后装硅胶柱,冲洗平衡后,从 2.0 ml 环己烷溶液里面吸取 1.0 ml 过硅胶柱,用丙酮:正己烷 (1:1) 混合溶液洗脱。弃去前 1.0 ml 洗脱液后开始收集。收集 2.0 ml 洗脱液,用纯氮吹干 (40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴、流速 3~

4 ml min⁻¹),再用色谱纯乙腈溶解并定容至 2.0 ml 后待上机测定。

淋出液中 PAHs 提取与分析:淋出液用真空抽滤过 0.45 μm 聚偏氟乙烯微孔滤膜,用 Supelclean™ LC-SAX 固相萃取柱富集其中 PAHs。先后取 10 ml 甲醇和纯水加入柱管对萃取柱进行活化,用真空泵以低于 5 ml min⁻¹ 的流量抽至液面接近固相物质;将过膜后的淋出液用真空泵以低于 5 ml min⁻¹ 的流量过柱,抽空,过柱液体弃于废液瓶中;小柱真空抽干 5 min;氮吹 10 min;用 15 ml 丙酮:正己烷(v:v, 1:1)混合溶液以 5 ml min⁻¹ 的流量淋洗,抽空,收集淋洗液于旋蒸管中旋蒸至近干,加入色谱纯乙腈准确定容至 2 ml 待测。

色谱条件:采用岛津 LC-20A 高效液相色谱-二极管阵列-荧光串联检测器分析测定目标 PAHs。色谱柱:Pursuit 5 PAH, S250x4.6Col,柱温为 31℃,进样量为 10 μl,流动相为乙腈/水。梯度洗脱程序修改自丁克强等^[17]。

质量控制:在样品分析过程中同时进行方法空白、平行样以及加标回收测定,除 NaP (<40%)外,其余 15 种 PAHs 单体回收率为 61%~96%。由标准物质的七点校正曲线,根据保留时间对目标物质进行定性分析,采用目标峰面积积分法进行定量分析。

1.5 土壤及淋出液基本理化性质分析

参照《土壤农业化学分析方法》测定了供试土壤 pH 以及有机质含量^[18]。测得原始土壤 pH 为 6.5、有机质含量为 7.38 g kg⁻¹,FDOM 处理及空白对照(CK)处理后土柱的各层次土壤 pH 无显著差异,两组处理组土壤有机质含量分别在 10.75~13.49 kg⁻¹与 7.48~7.68 g kg⁻¹之间。淋出液 pH 由 Sartorius 标准型 pH 计(PB-10)测定,DOM(C mg L⁻¹)浓度使用 Multi N/C 3100 TOC/TN 分析仪进行测定。

1.6 数据统计分析

所有实验数据由 Microsoft Excel 2007 和 Origin-Pro 8 统计软件进行数据处理及作图,使用 SPSS Statistics 17.0 的配对样本 T 检验功能进行差异性显著检验。

2 结果与讨论

2.1 pH 与离子强度对 FDOM 稳定性影响

FDOM 在 pH 为 2.0~7.0 之间具有较好的分散性(A/A₀介于 0.65~0.75),当溶液 pH >8.0 时,FDOM 的分散性开始下降(图 1),这可能是由于 pH

对 FA 分子构型的变化起重要作用。有研究表明,在酸性至中性 pH 范围内(2.0~7.0)FA 分子构型为线形,或呈随 pH 增加而变薄的弯曲纤维状;在 pH 为 8.0~9.0 时,FA 分子构型为片状,而 pH ≥10 时,FA 分子之间发生团聚^[19]。

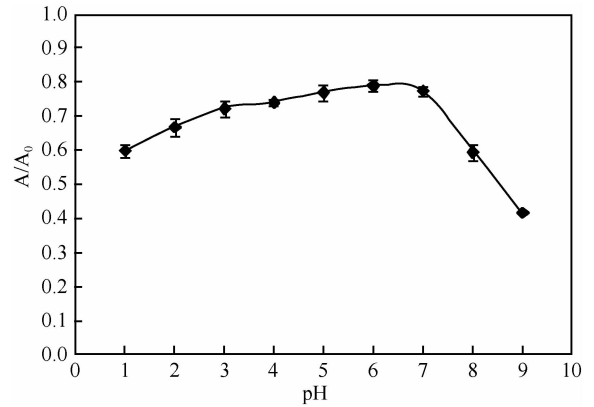


图 1 pH 对 FDOM 分散性的影响

Fig. 1 Effect of pH on dispersivity of FDOM

当溶液 CaCl₂ 浓度在 0~1 500 mmol L⁻¹ 范围内变化时,FDOM 的分散性呈现先增后降的趋势,但始终未发生絮凝沉降(图 2)。Lee 等^[20]提出随着离子强度的增加,水溶液中的 HA 分子构型变化的三段式模型:(1)因加入的少量阳离子与 HA 分子表面酸性官能团发生反应,HA 分子卷曲,体积减小;(2)进一步增大阳离子浓度,HA 分子卷缩到一定程度,分子之间发生团聚;(3)在高离子强度时,HA 团聚体形成一类具有疏水内表面及亲水外表面的刚性球型胶体。本实验中 FDOM 在离子强度渐增条件下的分散性趋势符合该模型描述,且能在较宽离子强度范围内保持分散,而 HA 对溶液离子强度较为敏感,前期实验表明几种供试 HA 在大于 10 mmol L⁻¹ CaCl₂ 条件下即发生絮凝沉淀,与文献中报道一致^[21-22]。

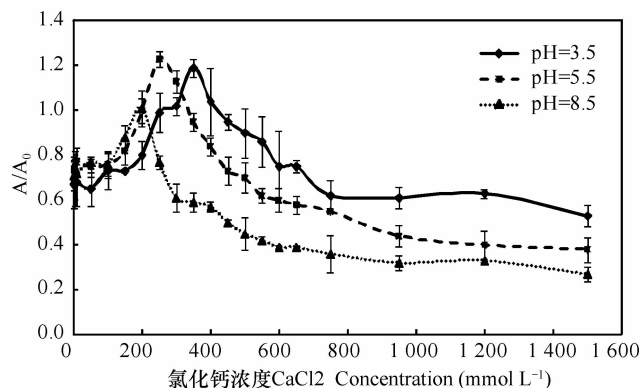


图 2 离子强度对 FDOM 分散性的影响

Fig. 2 Effect of iron strength on dispersivity of FDOM

2.2 淋出液中 FDOM 的相对浓度

两组处理淋出液的 pH 无显著差异,基本保持稳定。对照处理组在淋溶初期(2~3 PV)时有少量土壤原有 DOM 淋出($< C 15 \text{ mg L}^{-1}$),其后几乎无 DOM 淋出($< C 3 \text{ mg L}^{-1}$)。FDOM 淋溶处理土柱淋出液中 FDOM 浓度与初始淋溶液中 FDOM 相对浓度比值随时间变化如图 3 所示。与对照组相似,在淋溶初期时有少量土壤原有 DOM 淋出,在 2.5 PV 时 FDOM 开始淋出,由于土壤对 FDOM 的吸附作用,FDOM 淋出浓度缓慢增大,淋溶至约 20 PV(淋溶时间约为 2.5 d)时,相对浓度达 0.8 后不再上升,此时土柱淋溶过程中 FDOM 与土壤的吸附-解吸基本平衡。

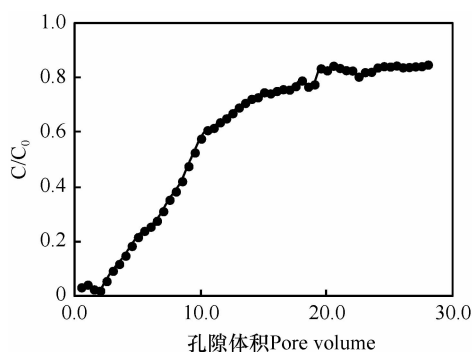


图 3 淋出液中 FDOM 的相对浓度

Fig. 3 Relative FDOM concentration in leachates

综合 FDOM 在不同水化学条件下的稳定性以及土柱淋出液中 FDOM 相对浓度增长趋势可知,FDOM 在较宽 pH 及离子强度范围内均能保持分散及稳定,且在土壤中具有一定的迁移能力,有潜力成为 PAHs 在地下环境中迁移的有效载体,因而需对 FDOM 运载 PAHs 发生迁移的效应与机制开展进一步研究。

2.3 PAHs 在土柱中的淋溶

对照处理组仅在淋溶初期(3~5 PV)时有少量($< 3 \mu\text{g L}^{-1}$)低环 PAHs 被淋出,其后未见淋出。在 FDOM 持续淋溶条件下,不仅中低环的芘、菲,且五环的苯并[a]芘在淋出液中的浓度也显著提高,并有少量二苯并[a, h]蒽淋出,其穿透曲线如图 4 所示。菲在淋溶至第 31 个 PV 时出峰,相较之下芘和苯并[a]芘出峰时间略靠后,在第 43 个 PV 时出峰。淋出液中菲、芘、苯并[a]芘和二苯并[a, h]蒽的总量占初始人工添加到表层土壤中各单体总量的比例分别为 57.91%、68.16%、51.93% 和 1.64%。Smith 等^[23]研究发现在 DOC 存在下,菲和

芘等五种 PAHs($\log K_{ow}$ 4.15~5.39)从非水相液体(NAPL)向水相扩散的传质速率可增加 3 倍,并且 PAHs 的初始传质速率随 DOC 浓度的增加而增大,当 DOM 浓度升高,其对 PAHs 的吸附容量增大,导致溶液中 PAHs 的终浓度增加,包括 PAHs 溶解态和 DOM-PAHs 结合态。因而在农业上施用大量有机肥、工业有机污水渗漏等向土壤引入高浓度 DOM 的情况下,可能导致土壤中 PAHs 的表观溶解度增加,并与 DOM 随水力梯度迁移,进而污染地下水。

有机污染物在非均质多孔介质之间的运移,可用物理及化学非平衡吸附模型进行描述,前者认为水流及溶质迁移的非平衡过程受到物理因素的控制,而后者认为该非平衡过程由化学因素控制,少数研究者将两者结合应用^[24]。Philip 等^[25]研究表明,两区化学非平衡模型(two-site nonequilibrium model)计算的预测值与 PAHs 在添加了泥炭的砂柱中的淋溶实测值具有很好的拟合度。本研究中菲、芘和苯并[a]芘的土柱淋溶曲线呈不对称分布,有明显的拖尾产生,表明 PAHs 与 FDOM 在土柱的迁移过程受到非平衡吸附的影响。目前关于模拟 PAHs 在土壤中迁移的工作多关注于 PAHs 自身在迁移过程中发生的吸附、解吸以及降解等,对加入 DOM 这类活动性运载体条件下两者共迁移的模型研究工作尚待进一步开展。

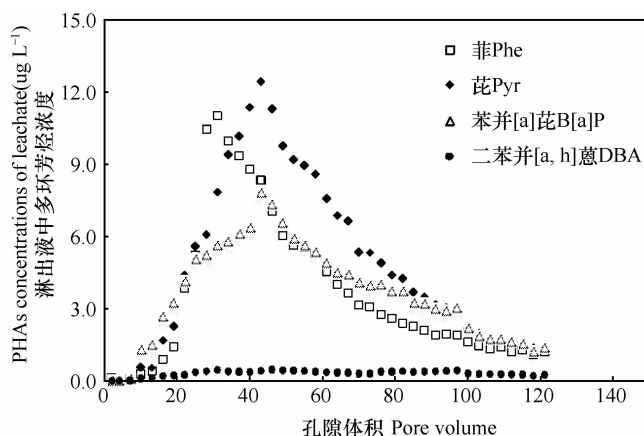


图 4 不同 PAHs 的穿透曲线

Fig. 4 PAHs breakthrough curves

2.4 淋溶后土柱各层次中 PAHs 各组分残留量

表 1 所示为淋溶前后 FDOM 处理和对照处理的土柱表层(0~3 cm)土壤中菲、芘、苯并[a]芘和二苯并[a, h]蒽的含量与淋失率,其中淋失率=(淋溶前土壤 PAHs 单体含量-淋溶后土壤 PAHs 单体含量)/淋溶前土壤 PAHs 单体含量 $\times 100\%$ 。与

对照组相比, FDOM 淋溶处理后表层土壤中 PAHs 淋失率显著提高 ($p < 0.05$)。对照处理土壤中菲和芘的淋失率均超过 50%, 表明人工添加条件下, 中低环 PAHs 仅在水力驱动下也具有较弱的迁移能力。FDOM 对 PAHs 各组分的亲和力强弱是其促进相应 PAHs 迁移性的重要影响因素。PAHs 及其代

谢产物与有机质可经非共价键(疏水吸附、电荷转移, 氢键)和共价键(酯、醚、碳-碳键等)作用结合^[26]。李圆园等^[27]提出芘在富里酸上的吸附可能存在两种机制: 一是烷基含量高的组分对芘表现为溶解作用, 二是羧基及羰基含量高的组分主要吸附作用, 可能由于氢键、配位键及 π 键等化学键作用。

表 1 淋溶前后各处理土柱表层(0~3 cm) PAHs 各组分含量及淋失率

Table 1 Concentrations of various fractions of PAHs in the surface soils (0~3 cm) of various soil columns before and after leaching and their leaching loss rate

多环芳烃 PAHs	淋溶前土壤含量 Concentration before leaching ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	淋溶后土壤含量 Concentration after leaching ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		淋失率 Leaching loss rate (%)	
		FDOM 淋溶处理 Leaching with FDOM	对照 CK	FDOM 淋溶处理 Leaching with FDOM	对照 CK
		菲 Phe	975	77	223
芘 Pyr	1 107	88	503	92.07	54.50
苯并[a]芘 B[a]P	1 099	170	742	84.52	32.42
二苯并[a, h]蒽 DBA	3 622	2 484	3 580	23.27	1.16

对淋溶后土柱各层次中 PAHs 组分及浓度进行测定分析, 土柱剖面各组分 PAHs 浓度分布如图 5 所示。FDOM 淋溶处理后, 菲的残留量峰值出现于 -9 ~ -12 cm, 为 $120.9 \mu\text{g kg}^{-1}$; 芘的残留量峰值

出现于 -12 ~ -15 cm, 为 $77.26 \mu\text{g kg}^{-1}$; 苯并[a]芘和二苯并[a, h]蒽的残留量峰值均保留在 -0 ~ -3 cm, 分别为 170.2 和 $2 484 \mu\text{g kg}^{-1}$ 。对照处理的四种 PAHs 残留量峰值均保留在 -0 ~ -3 cm,

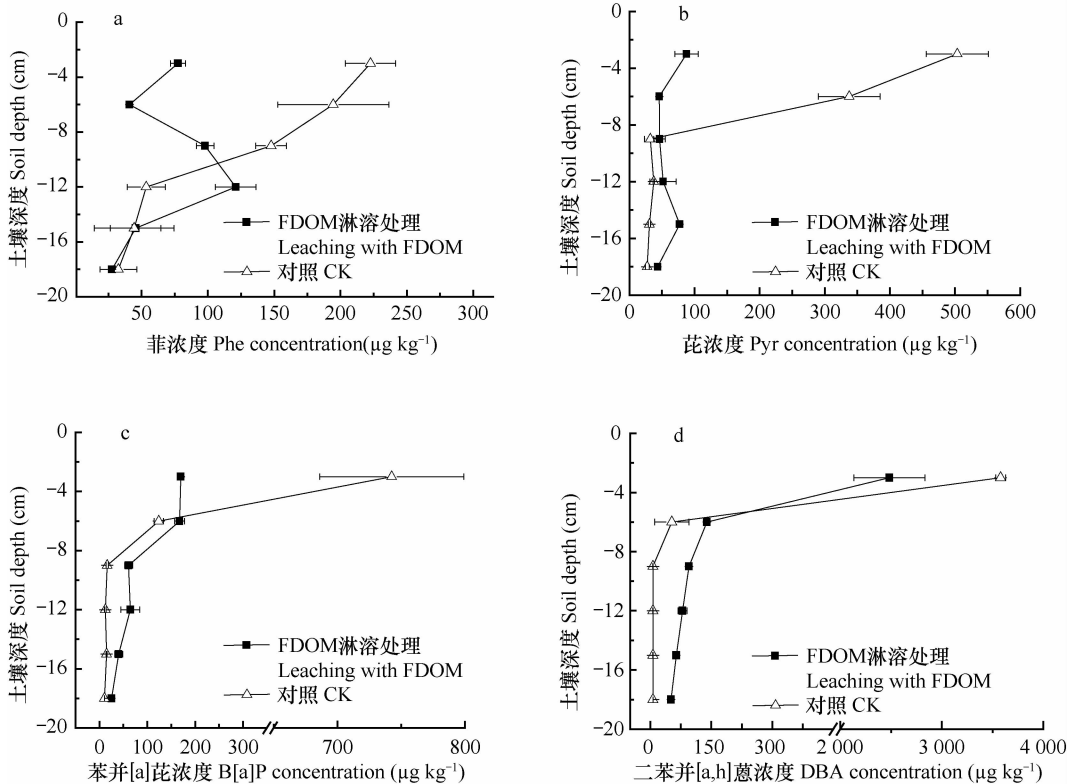


图 5 淋溶后土柱不同深度 PAHs 各组分含量(a. 菲; b. 芘; c. 苯并[a]芘; d. 二苯并[a, h]蒽)

Fig. 5 Concentrations of various fractions of PAHs in soils at various depths of the columns after leaching (a. Phe; b. Pyr; c. B[a]P; d. DBA)

分别为 222.6、503.5、742.5 以及 3 579 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 。FDOM 存在条件下 PAHs 的淋溶迁移,可以看成是被土壤固相组分如有机质吸附的 PAHs 被 FDOM 解吸重新进入液相向下迁移的吸附-解吸动态再分配过程:在 FDOM 的运载下,部分 PAHs 从污染土壤表层进入下层清洁土壤并被其吸附,在持续 FDOM 淋溶条件下,直至上一层土壤中活动性 PAHs 迁移至尽,残留部分 PAHs 结合在土壤死空隙或刚性吸附区中^[28],下层土壤继续发生吸附-解吸,因而出现一个随水流方向移动的锋面。FDOM 淋溶土柱表层残留的 DBA 含量低于对照组,而其他层次均高于对照组,表明在 FDOM 淋溶下,DBA 迁移量增加,但在土柱中尚未达到吸附平衡。由此可见,PAHs(尤其是高环 PAHs)在土壤中的纵向迁移一个长期而缓慢的过程。

3 结 论

FDOM 在较宽 pH 及离子强度范围内均能保持分散及稳定,且在土壤中具有一定的迁移能力。当不存在外源溶解性有机质时,低环的菲和芘较高环的苯并[a]芘和二苯并[a,h]蒽在土柱剖面的迁移趋势更强。对照处理中,少量苯并[a]芘进入下层土壤,二苯并[a,h]蒽几乎未发生迁移。相比之下,FDOM 淋溶处理可显著促进 4 种 PAHs 在土柱中的垂向迁移并进入淋出液,因此,FDOM 可能成为 PAHs 的有效载体,增加 PAHs 向深层土壤深层和地下水迁移的可能性。

参 考 文 献

[1] Keith L H, Telliard W A. Priority pollutants: I-A perspective view. *Environ Sci Technol*, 1979, 13(4): 416—423

[2] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单. 中国环境监测, 1990, 6(4): 1—3. Zhou W M, Fu D Q, Sun Z G. A Chinese list of preferred controlled organic pollutants in water (In Chinese). *Environ Monit China*, 1990, 6(4): 1—3

[3] 吕喆,曾凡刚,薛南冬,等. 某油泥堆放场地中多环芳烃的污染及其垂向分布特征. 环境科学研究, 2008, 21(1): 85—89. Lv Z, Zeng F G, Xue N D, et al. Contamination and vertical distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons at an oil sludge storage site (In Chinese). *Research Environ Sci*, 2008, 21(1): 85—89

[4] Haigh S D. A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. *Sci Total Environ*, 1996, 185: 161—170

[5] de Jonge L W, Moldrup P, de Jonge H, et al. Sorption and leaching of short-term-aged PAHs in eight European soils: Link to physicochemical properties and leaching of dissolved organic car-

bon. *Soil Sci*, 2008, 173(1): 13—24

[6] Paria S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Adv Colloid Interface*, 2008, 138(1): 24—58

[7] Yu H, Huang G H, An C J, et al. Combined effects of DOM extracted from site soil/compost and biosurfactant on the sorption and desorption of PAHs in a soil-water system. *J Hazard Mater*, 2011, 190(1/3): 883—890

[8] Grant S, Mortimer M, Stevenson G, et al. Facilitated transport of dioxins in soil following unintentional release of pesticide surfactant formulations. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(2): 406—411

[9] Strobel B W, Hansen H C B, Borggaard O K, et al. Composition and reactivity of DOC in forest floor soil solutions in relation to tree species and soil type. *Biogeochemistry*, 2001, 56(1): 1—26

[10] Grasso D, Chin Y P, Weber W J J. Structural and behavioral characteristics of a commercial humic acid and natural dissolved aquatic matter. *Chemosphere*, 1990, 21(10): 1181—1198

[11] Hong L, Ghosh U, Mahajan T, et al. PAH sorption mechanism and partitioning behavior in lampblack-impacted soils from former oil-gas plant sites. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(16): 3625—3634

[12] Yang Y, Zhang N, Xue M, et al. Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils. *Environ Pollut*, 2010, 158(6): 2170—2174

[13] Smith K E C, Thullner M, Wick L Y, et al. Sorption to humic acids enhances polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(19): 7205—7211

[14] 张雪英,周立祥,王世梅,等. 施用污泥堆肥及其水溶性有机物对土壤中蒽解吸-淋滤的影响. 环境科学学报, 2008, 28(10): 2018—2023. Zhang X Y, Zhou L X, Wang S M, et al. Effect of sewage compost and its dissolved organic matter (DOM) on desorption and leaching of fluoranthene from soil (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(10): 2018—2023

[15] 吴文铸,占新华,周立祥. 水溶性有机物对土壤吸附-解吸非的影响. 环境科学, 2007, 28(2): 267—271. Wu W Z, Zhan X H, Zhou L X. Effect of dissolved organic matter on phenanthrene sorption-desorption in soil system (In Chinese). *Environ Sci*, 2007, 28(2): 267—271

[16] US EPA. Test methods for evaluating solid waste, Physical/chemical methods. 1986 [2012]. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8310.pdf>

[17] 丁克强,骆永明,刘世亮,等. 黑麦草对土壤中苯并[a]芘动态变化的影响. 土壤学报, 2004, 41(3): 348—353. Ding K Q, Luo Y M, Liu S L, et al. Dynamics in benzo[a]pyrene concentrations in soil as influenced by ryegrass plants (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3): 348—353

[18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 106—109, 266—290. Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000: 106—109, 266—290

- [19] Bolan N S, Adriano D C, Kunhikrishnan A, et al. Advance in agronomy. Academic Press, 2011: 17
- [20] Lee C L, Kuo L J, Wang H L, et al. Effects of ionic strength on the binding of phenanthrene and pyrene to humic substances: Three-stage variation model. *Water Res*, 2003, 37 (17): 4250—4258
- [21] Weng L P, van Riemsdijk W H, Hiemstra T. Effects of fulvic and humic acids on arsenate adsorption to goethite: Experiments and modeling. *Environ Sci Technol*, 2009, 43 (19): 7198—7204
- [22] Weng L P, van Riemsdijk W H, Hiemstra T. Cu^{2+} and Ca^{2+} adsorption to goethite in the presence of fulvic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(24): 5857—5870
- [23] Smith K E C, Martin T, Wick L Y, et al. Dissolved organic carbon enhances the mass transfer of hydrophobic organic compounds from nonaqueous phase liquids (NAPLs) into the aqueous phase. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(20): 8741—8747
- [24] Simunek J, van Genuchten M T. Modeling nonequilibrium flow and transport processes using HYDRUS. *Vadose Zone J*, 2008, 7(2): 782—797
- [25] Philip T G, Seokjoon K, Alexander Y, et al. Advection dominated transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in amended sediment caps. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(9): 5032—5039
- [26] Richnow H H, Seifert R, Hefter J, et al. Metabolites of xenobiotics and mineral oil constituents linked to macromolecular organic matter in polluted environments. *Org Geochem*, 1994, 22(3/5): 671—681
- [27] 李圆圆, 李夏, 胡林潮, 等. 水田土壤富里酸组分的结构表征及对多环芳烃的吸附特征. *农业环境科学学报*, 2009, 28(2): 269—274. Li Y Y, Li X, Hu L C, et al. Structural characterization and pyrene binding properties of the fulvic acid fractions by pH gradients from paddy soils (In Chinese). *J Agro-Environ Sci*, 2009, 28(2): 269—274
- [28] Isabel R F, Thomas M Y. Modeling and predicting competitive competitive sorption of organic compounds in soil. *Environ Toxicol Chem*, 2010, 29(12): 2676—2684

EFFECT OF DISSOLVABLE FULVIC ACID ON TRANSPORT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SOIL

Wei Jing^{1,3} Song Jing^{1,3†} Huang Yujuan¹ Luo Fei^{1,3} Li Chunping^{1,3} Chen Mengfang^{1,3} Luo Yongming^{1,2,3}

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China)

(3 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Batch experiment was performed to study effects of different aquatic factors (pH and iron intensity) on dispersibility of dissolved organic matter (DOM) extracted from Fulvic acid. It was found that the DOM extracted from fulvic acid (FDOM) remained high in dispersibility and did not precipitate in solutions with pH between 2.0 ~ 7.0 and CaCl_2 concentration between 0 ~ 1 500 mmol L^{-1} without precipitation. Column leaching experiments were conducted to investigate effect of FDOM on transport of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil. With continuous irrigation of FDOM, the concentrations of Phenanthrene (Phe), Pyrene (Pyr), and Benzo[a]pyrene (B[a]P) in leachate were significantly increased, and even a limited amount of Dibenzo(a,h)acenaphthene (DBA) was also detected in the leachate. After leaching, the leaching lost rate of Phe, Pyr, B[a]P and DBA in the surface soil was 92.06%, 92.07%, 84.52% and 23.27%, respectively. These findings indicated that FDOM could act as carrier facilitating PAHs transport in the soil, thus enhancing the possibility of PAHs moving deeper into the soil and ground water.

Key words Dissolved Organic Matter (DOM); Fulvic acid (FA); Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs); Soil; Leaching

(责任编辑:陈德明)