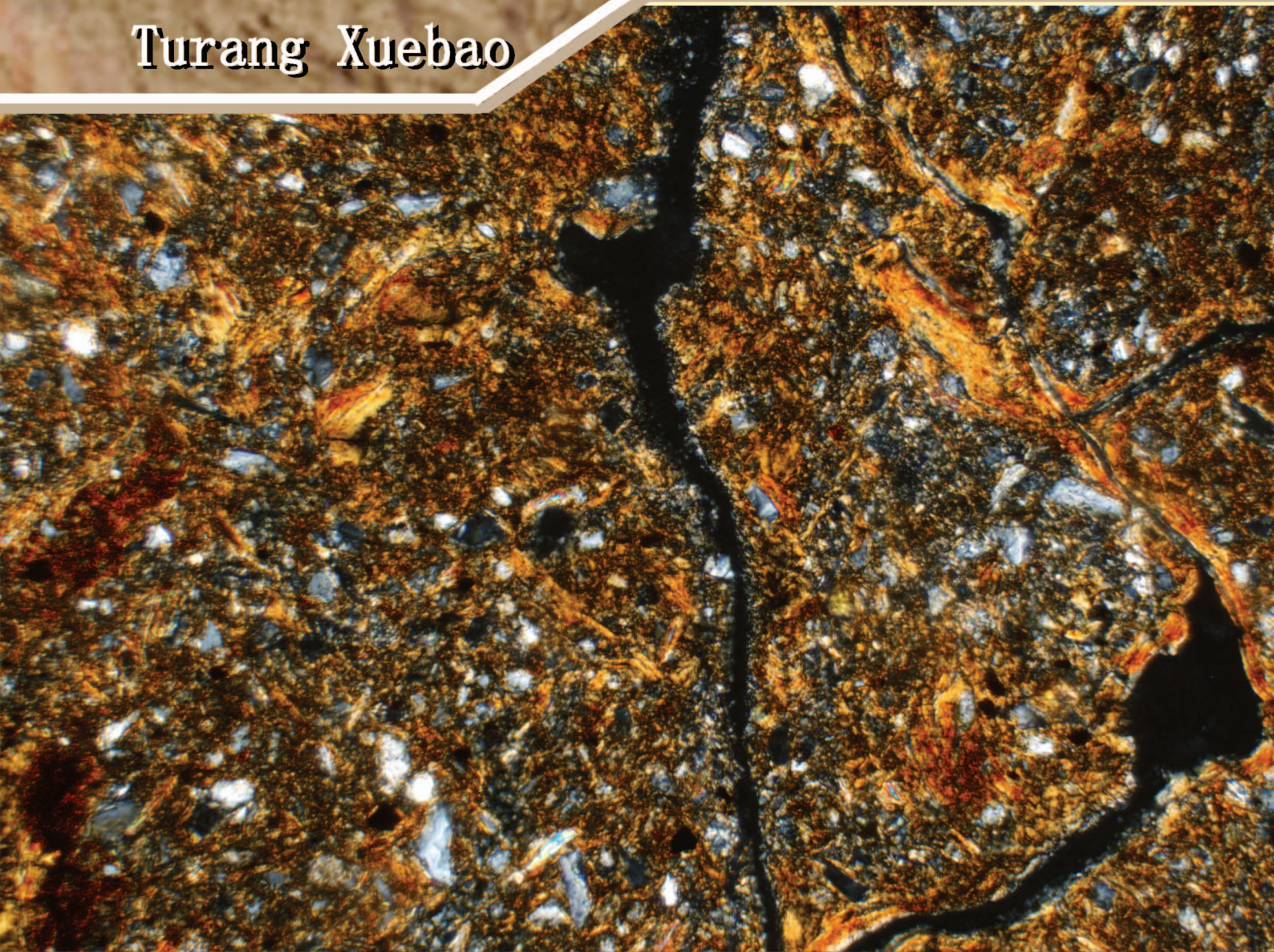


ISSN 0564-3929

Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



中国土壤学会 主办
科学出版社 出版

2015

第 52 卷 第 2 期

Vol.52 No.2

《土壤学报》编辑委员会

主 编: 史学正

执行编委: (按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任: 陈德明

责任编辑: 汪枏生 卢 萍 檀满枝

土 壤 学 报

Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第52卷 第2期 2015年3月

ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 2 Mar., 2015

编 辑 《土壤学报》编辑委员会
地址: 南京市北京东路71号 邮政编码: 210008
电话: 025 - 86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China
Tel: 025 - 86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史学正
主 管 中国科学院
主 办 中国土壤学会
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng
Superintended by Chinese Academy of Sciences
Sponsored by Soil Science Society of China
Undertaken by Institute of Soil Science,
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社
地址: 北京东黄城根北街16号 邮政编码: 100717

Published by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司
总 发 行 科 学 出 版 社
地址: 北京东黄城根北街16号 邮政编码: 100717
电话: 010 - 64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company
Distributed by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China
Tel: 010 - 64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司
地址: 北京399信箱 邮政编码: 100044

Foreign China International Book Trading Corporation
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号: CN 32-1119/P

国内邮发代号: 2-560

国外发行代号: BM45

定价: 60.00元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929



9 770564 392156

DOI: 10.11766/trxb201309050398

活化过硫酸钠氧化土壤对挥发性有机污染物 吸附特性的影响*

丁浩然^{1,2,3} 王磊^{2,3} 龙涛^{2,3} 祝欣^{2,3} 田猛^{2,3}
万金忠^{2,3} 张孝飞^{1,2} 林玉锁^{2,3†}

(1 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

(2 环境保护部南京环境科学研究所, 南京 210042)

(3 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室, 南京 210042)

摘 要 活化过硫酸钠(Sodium persulfate, SPS)氧化技术是一种新型的土壤修复技术。为了更科学地评价化学氧化处理后土壤的环境风险,本文通过亚铁离子活化过硫酸钠法对有机质(Organic matter, OM)含量存在显著差别的两种土壤进行氧化处理,比较了活化过硫酸钠氧化前后两种土壤样品对 3 种挥发性有机污染物的吸附特性。结果表明,亚铁活化的 SPS 能够氧化土壤中腐殖酸和胡敏素类的有机质。对 OM 含量较高的 1 号土,SPS 氧化对有机质的去除率为 71.9%。而对 OM 含量较低的 2 号土,SPS 氧化对有机质的去除率为 49.9%。1 号土样对 3 种挥发性有机物的吸附以分配作用为主,氧化后的 1 号土样对 3 种物质的吸附机制不变,但吸附量有所增加;2 号土样对 3 种挥发性有机污染物的吸附有一定的非线性,而氧化后的 2 号土样对 3 种物质的吸附线性特征增强。吸附数据用对数形式的 Freundlich 方程拟合得到分配系数 $\lg K_f$ 值,比较有机碳标准化后的分配系数 $\lg K_{f,oc}$,氧化后的土壤有机质对 3 种挥发性有机污染物的吸附特性有所提高。分析表明,SPS 氧化了有机质中较多的极性组分(如羧基及羟基等),从而使处理后的土壤中有机质的非极性增强,强化了对非极性化合物的吸附。

关键词 过硫酸盐氧化;挥发性有机污染物;土壤有机质;吸附;极性

中图分类号 X53;X131.3 **文献标识码** A

活化过硫酸钠(Sodium persulfate, SPS)氧化技术是一种新型土壤原位化学修复技术^[1-2]。SPS 活化后产生的硫酸根自由基 $SO_4^{\cdot-}$ 是水溶液中最强的氧化剂之一,它的氧化还原电势达到 2 400 mV,高于双氧水。SPS 的活化方式主要有四种:热解、光解、辐射以及过渡金属活化。在土壤及地下水修复项目中一般采用过渡金属活化。相对于其他氧化技术,SPS 活化氧化具有以下优点:(1) SPS 溶解度较大,水溶液的比重低,易向地下迁移;(2) 可以在环境中稳定的存在;(3) 可在近中性的 pH 条件下高效降解有机污染物^[3-4]。在 SPS 的几种活化方式中,基于亚铁离子的活化剂也被认为是一种应用性较强、环境较为友好的活化剂之一^[5-7]。目前,在我国污染土壤修复的研究与实践中,活化 SPS 氧化法

已经得到了关注和应用^[1-2]。

挥发性有机污染物(Volatile organic compounds, VOCs)普遍属于疏水性有机污染物(Hydrophobic organic contaminants, HOCs),这类污染物在土壤有机质(Organic matter, OM)上的吸附与解吸作用对污染物在土壤环境中的迁移转化有着至关重要的影响^[8-10]。采用化学氧化技术进行土壤修复时,大量的强氧化剂在降解有机污染物的同时,也可能会与土壤有机质发生反应,从而引起土壤有机质总量和结构的变化。国内外对有机污染物在自然土壤中的吸附开展了大量研究^[8-13],但针对经氧化处理后的土壤的吸附研究较少。只有充分了解氧化后的土壤对有机污染物的吸附作用,才能正确认识污染物在修复后土壤中的环境行为,科学地评价化学氧

* 科技部“863”计划项目(SS2013AA06A608)、环境保护部公益性行业科研专项(201309005)和江苏省环保科研课题(2012037)资助

† 通讯作者,E-mail: lys@nies.org

作者简介:丁浩然(1989—),男,湖北潜江人,硕士研究生,主要从事污染场地的修复与评估。E-mail:dinghr1989@sina.com

收稿日期:2013-09-05;收到修改稿日期:2014-02-20

化处理土壤的环境风险。因此,本文拟通过亚铁离子活化过硫酸钠法对 OM 存在显著差别的两种土壤进行氧化处理,比较土壤氧化前后对甲苯、萘和氯苯 3 种挥发性有机污染物的吸附特征。同时,通过与氢氧化钠处理和马弗炉灼烧后土壤的吸附行为进行对比,研究氧化作用对 OM 组成结构及吸附特性的影响,以期揭示活化 SPS 氧化后的 OM 对 3 种有机化合物的吸附过程和机制。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试土壤分别采自有机质含量相差很大的两种土壤,编号为 1 和 2。1 号土壤样品取自紫金山林地,除去表层的杂草后取地表 0 ~ 15 cm 的土壤;2 号土壤样品取自南通市某污染场地中未遭受污染的区域。1 号土壤样品为壤土,其中粗砂含量为 32.6%,砂粒含量为 32.4%,粉粒含量为 28.7%,黏粒含量为 6.3%;2 号土壤为砂壤土,其中粗砂含量为 1.42%,砂粒含量为 74.84%,粉粒含量为 15.39%,黏

粒含量为 8.35%。两份土样经自然风干后过 60 目筛,在室温下储存于棕色广口玻璃瓶中备用。土壤基本性质列于表 1。

甲苯(分析纯)购自南京化学试剂有限公司;萘(分析纯)购自天津石英钟丁霸州市化工分厂(原天津南开化工厂),熔点范围为 79.5 ~ 82.5 °C;氯苯(化学纯)购自国药集团化学试剂有限公司。实验用的甲醇为色谱纯,购自德国默克公司,其他实验试剂均为分析纯及以上规格,在实验中直接使用。实验用水为超纯水。

1.2 土壤的过硫酸钠氧化

准确称取两份风干后过 60 目的土壤 50 g 于 250 ml 的三角玻璃瓶中,向瓶中分别加入 100 ml 4.2 mmol L⁻¹和 42 mmol L⁻¹的过硫酸钠溶液,然后依次分别向两个瓶中加入 0.12 g 和 1.2 g 七水合硫酸亚铁。将样品瓶封好后放入恒温摇床中,摇床转速为 200 r min⁻¹。待反应 3 d 后取出,分别测定两种土壤经过氧化后的有机质含量以及过硫酸钠浓度。OM 采用国标法(GB9834-88)进行测定,过硫酸钠浓度采用分光光度法^[14]进行测定。

表 1 不同处理后土壤样品有机质含量及 pH 变化

Table 1 Organic matter content and pH of the soil samples relative to treatment

土样 Soil samples	编号 No.	样品处理 Sample preparation	有机碳含量 Organic carbon content (g kg ⁻¹)	有机质含量 Organic matter content (g kg ⁻¹)	pH(H ₂ O)
1 号土样 Soil 1	1-1	原土 Original soil	23.87	41.15	4.88
	1-2	4.2 mmol L ⁻¹ SPS 氧化 Oxidating with 4.2 mmol L ⁻¹ SPS	19.36	33.38	4.53
	1-3	42 mmol L ⁻¹ SPS 氧化 Oxidating with 42 mmol L ⁻¹ SPS	6.71	11.57	7.07
	1-4	0.5 mol L ⁻¹ NaOH	8.36	14.41	10.02
	1-5	马弗炉灼烧 Burning in muffle furnace	0.99	1.71	5.84
2 号土样 Soil 2	2-1	原土 Original soil	3.63	6.26	8.22
	2-2	4.2 mmol L ⁻¹ SPS 氧化 Oxidating with 4.2 mmol L ⁻¹ SPS	2.14	3.69	8.63
	2-3	42 mmol L ⁻¹ SPS 氧化 Oxidating with 42 mmol L ⁻¹ SPS	1.82	3.13	8.48
	2-4	0.5 mol L ⁻¹ NaOH	3.19	5.50	9.99
	2-5	马弗炉灼烧 Burning in muffle furnace	0.72	1.23	10.32

1.3 去除土壤有机质

取风干后过 60 目的土壤两份,一份置于马弗炉内 600 °C 下灼烧 1 h。另一份土壤用 0.5 mol L⁻¹ NaOH 溶液清洗 3 次,随后用超纯水清洗 5 次,至清洗液 pH 为中性^[15],以去除土壤中的腐殖酸。

1.4 污染物在土壤上的吸附

实验吸附实验采取批量平衡法。准确称取 0.5 g 干燥土壤样品于 43 ml 棕色玻璃瓶中。预实验表明,在实验浓度范围内,0.5 g 的土壤添加量可以使溶质的吸附量在 30%~70% 之间。土壤添加量根据为保证所加入的目标物吸附可以达到 30%~70%^[16] 而确定。随后加入 43 ml 的去离子水,待两者混合均匀后用微量进样器加入一定量的甲苯、萘和氯苯的甲醇混合储备液(20 000 mg L⁻¹ 或 2 000 mg L⁻¹)。为避免共溶剂效应,加入甲醇的体积不高于溶液总体积的 0.1%^[17]。随后盖上带有聚四氟乙烯的盖子并拧紧,使溶液处于顶空状态,将瓶子置于旋转混合器中进行反应,转速为 8 r min⁻¹。待反应两天后将样品在 2 500 r min⁻¹ 的转速下离心 7 min,直接放入吹扫捕集进样器中,采用 GC-MS 测上清液中有机物的浓度,根据差量法计算各有机物的吸附量。每组设两个平行和无吸附剂的空白对照。对照试验表明,2 天实验过程中甲苯、萘和氯苯因挥发、降解或瓶壁吸附而造成的损失小于 1%。每组实验设置两个平行。

1.5 实验仪器及有机物的分析方法

气质联用仪(Agilent 7890A、5975C),配备吹扫捕集进样器(Eclipse 4552&4660),低温高速离心机(GR21G III),恒温摇床(INNOVA 43R),紫外可见分光光度计(UV-2450),箱式高温炉(合肥科晶材料技术有限公司),旋转混合器。

有机物的测试按照 EPA 方法 8260C 使用吹扫捕集-气相色谱/质谱仪进行测试。吹扫捕集器的主要条件为吹扫时间 11 min,吹扫气体压力 6.201 MPa,吹扫温度 100 °C,脱附时间 2 min,温度 190 °C,烘焙时间 8 min,温度 210 °C,捕集管温度 10 °C。气质联用仪装备有 DB-VRX 30 m × 0.25 mm × 1.4 μm 的毛细管柱。炉温条件为:初始 40 °C,保持 5 min,然后以 8 °C min⁻¹ 升至 200 °C,以 10 °C min⁻¹ 升至 230 °C,保持 2 min。进样口温度为 200 °C,分流进样,分流比为 50:1。载气为高纯氦气,流量为 1 ml min⁻¹,恒流模式。传输线温度为 250 °C;离子源(EI 源)温度为 230 °C;Quadrapole(四级杆)温度为 150 °C;扫描范围为 35~260 amu。

1.6 数据分析

有机物(甲苯、萘、氯苯的性质见表 2 所示)在各个土样上的吸附数据用对数形式的 Freundlich 方程拟合: $\lg q = \lg K_f + n \lg C_w$, 其中 q 为有机物在固相上吸附的浓度(mmol kg⁻¹); C_w 为平衡时的液相浓度。 $\lg K_f$ 和 n 通过软件 Sigmaplot12 将数据转化为对数形式并进行线性拟合得到, K_f 代表吸附亲和力, (mg kg⁻¹)/(mg L⁻¹) ^{n} ; n 代表等温线的非线性程度,无量纲。 K_f 代表单位浓度时的分配系数。

表 2 目标污染物的性质

Table 2 Properties of the target contaminants

目标物的性质 Properties of the target contaminants	甲苯 Toluene	萘 Naphthalene	氯苯 Chlorobenzene
K_{ow} ^[17]	489.78	2137.96	602.56
S_w (mol L ⁻¹) ^[17]	6.0×10^{-3}	2.51×10^{-4}	4.1×10^{-3}

2 结果与讨论

2.1 活化过硫酸钠对土壤有机质的氧化去除作用

两种土壤样品经过不同浓度的 SPS 氧化后,有机质含量均明显下降。其中 1 号土的有机质下降较为显著,在较高 SPS 浓度(42 mmol L⁻¹)下,1 号土的有机质含量由 41.2 g kg⁻¹ 下降至 11.6 g kg⁻¹,降低了 71.9%;在较低 SPS 浓度(4.2 mmol L⁻¹)下,有机质含量下降至 33.4 g kg⁻¹,降低了 18.9%。2 号土有机质含量在较高浓度的 SPS 下由最初的 6.25 g kg⁻¹ 下降至 3.13 g kg⁻¹,降低了 49.9%;在较低浓度的 SPS 下有机质含量下降至 3.69 g kg⁻¹,降低了 41.0%。

如表 1 所示,去除腐殖酸的 1 号土有机质含量为 14.4 g kg⁻¹,高于高浓度 SPS 氧化后的 OM 含量(11.6 g kg⁻¹),说明除腐殖酸外的 OM(如胡敏素)可以部分被亚铁活化的 SPS 氧化。马弗炉灼烧对 OM 的去除率很高,达到 95.4%。对于 2 号土,去除腐殖酸后的有机质含量为 5.50 g kg⁻¹,也明显高于高浓度 SPS 氧化后的 OM 含量,再次说明了亚铁活化的 SPS 可以破坏土壤中的胡敏素类有机质。马弗炉灼烧后的 2 号土有机质含量降为 1.23 g kg⁻¹,总有机质的去除率约为 81.92%。

经比较发现,两种土壤的有机质组成和性质差异较为明显。概括而言,1 号土的有机质含量远高于 2 号土,并且 1 号土的有机质以腐殖酸为主(含量约为 65.0%),是较为新鲜的有机质。2 号土中的腐

殖酸含量仅占总有机质含量的 12%。两种土壤经过不同浓度的 SPS 氧化后,土壤 pH 有不同程度的升高,如 1 号土,土壤 pH 由原土的 4.88 上升至 7.07。对于 2 号土,土壤 pH 也由最初的 8.22 上升至 8.63(低浓度 SPS)和 8.48(高浓度 SPS)。土壤 pH 的来源一般为可电离的羟基和羧基等酸性基团,而这两种基团大多分布于土壤腐殖酸中。对比去除腐殖酸后的土壤样品的 pH,1 号土去除腐殖酸后的 pH 上升了近 5 个单位(由 4.88 上升至 10.02),2 号的 pH 也上升了 1.77 个单位(8.22 至 9.99)。因

此,可以推断氧化作用对腐殖酸中的羟基和羧基等官能团造成了破坏,导致氧化后的土壤 pH 上升。

2.2 污染物在经 SPS 氧化处理土壤样品上的吸附特性

图 1 为 3 种有机污染物在 1 号土样处理前后的吸附等温线,各组吸附等温线可以由 Freundlich 方程较好地拟合($R^2 > 0.94$),拟合结果见表 3。由表 3 可以看出,1 号原土和两种浓度 SPS 氧化后的 1 号土对 3 种有机物的吸附均为线性吸附($n \approx 1$),说明吸附机制是以有机物在 OM 中的分配作用为主^[1]。

表 3 三种有机物在各土样上的 Freundlich 等温线拟合参数

Table 3 Fitting parameters of the Freundlich model for sorption isotherms of the three compounds on various soils

污染物 Contaminants	编号 No.	$\lg K_f$	$\lg K_{f,oc}$	n	R^2	样本数 Number of sample
甲苯 Toluene	1-1	2.38	99.72	1.02	0.97	16
	1-2	2.27	117.25	0.99	0.97	16
	1-3	2.45	365.13	1.01	0.94	16
	1-4	2.33	278.70	0.99	0.96	16
	1-5	2.13	2 151.52	0.86	0.94	16
萘 Naphthalene	1-1	2.45	102.65	1.03	0.98	16
	1-2	2.34	120.87	1.00	0.98	16
	1-3	2.41	359.16	1.03	0.98	16
	1-4	2.21	264.36	0.92	0.99	16
	1-5	2.19	2 212.12	0.91	0.94	16
氯苯 Chlorobenzene	1-1	2.24	93.84	1.03	0.97	16
	1-2	2.16	111.65	1.01	0.97	16
	1-3	2.36	351.71	1.05	0.97	16
	1-4	2.14	255.98	0.98	0.98	16
	1-5	1.98	2 000.00	0.86	0.95	16
甲苯 Toluene	2-1	1.84	506.89	0.83	0.95	16
	2-2	1.89	883.58	0.84	0.96	16
	2-3	2.04	1 122.08	0.93	0.97	16
	2-4	2.14	670.84	0.89	0.98	16
	2-5	2.31	3 230.78	0.97	0.97	16
萘 Naphthalene	2-1	1.81	498.62	0.83	0.98	16
	2-2	1.80	841.55	0.83	0.97	16
	2-3	1.94	1 067.07	0.89	0.97	16
	2-4	2.16	677.12	0.91	0.99	16
	2-5	2.19	3 062.95	0.91	0.98	16
氯苯 Chlorobenzene	2-1	1.77	487.60	0.88	0.96	16
	2-2	1.75	818.18	0.86	0.97	16
	2-3	1.94	1 067.07	0.96	0.97	16
	2-4	2.00	626.97	0.90	0.98	16
	2-5	2.14	2 993.00	0.95	0.97	16

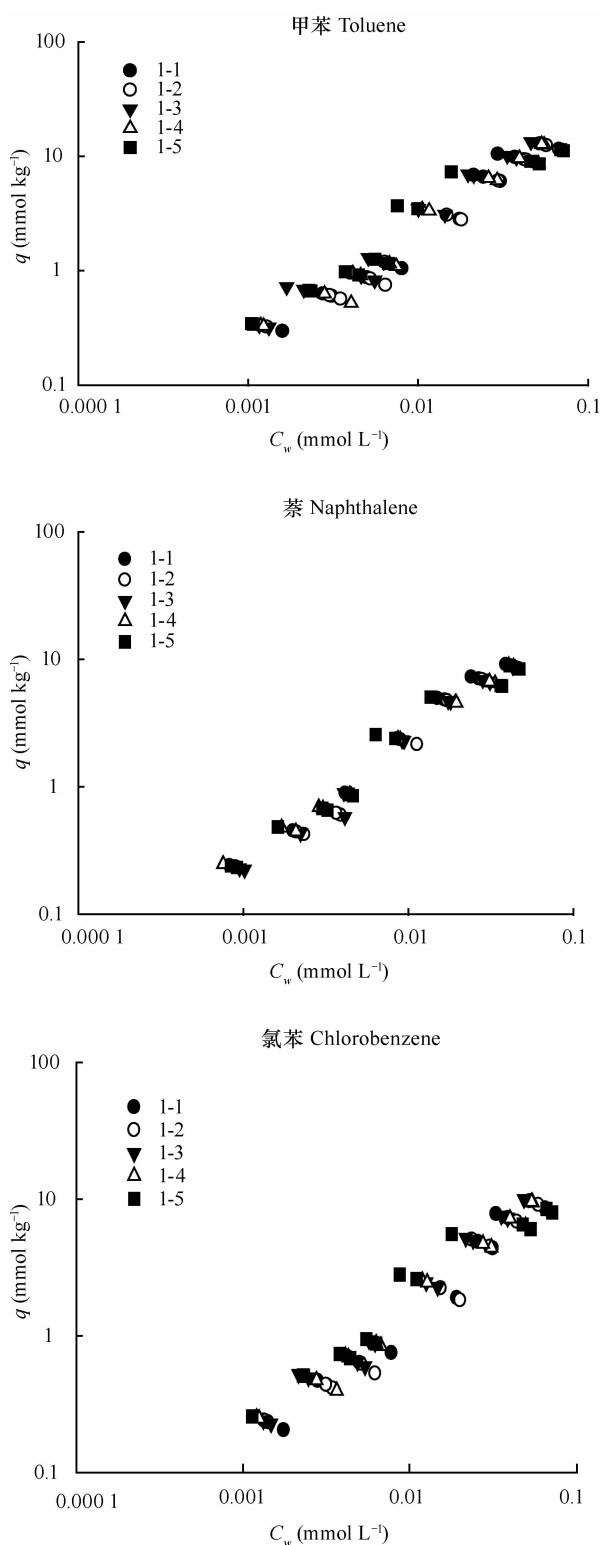


图1 三种有机物在经不同处理后的1号土上的吸附
Fig.1 Sorption of the three contaminants on Soil No. 1 as affected by treatment

总体而言,3种有机物污染物在经不同处理后的1号土上的吸附相差不大,说明尽管OM含量差异明显,但是吸附量与OM含量之间几乎没有相关

性。需要注意的是,经马弗炉灼烧的土样的吸附量(这里比较 $\lg K_f$, K_f 即 C_e 等于1时的分配系数)与原土相比下降不明显。有机碳含量标准化后的 $\lg K_f$ 代表单位质量有机碳的吸附能力,比较土壤氧化前后 $\lg K_{f,oc}$ 可以发现,氧化后的土壤 $\lg K_{f,oc}$ 有不同程度的提高,低SPS浓度氧化的土壤 $\lg K_{f,oc}$ 较原土上升了约20%(甲苯17.6%、萘17.8%、氯苯19.0%),而高浓度SPS氧化的土壤 $\lg K_{f,oc}$ 达到原土的3倍以上(甲苯366.2%、萘349.9%、氯苯377.8%)。氧化前后的样品对3种有机物的吸附均是严格的线性吸附($0.99 < n < 1.05$),说明是以分配作用为主。吸附机制不变而吸附能力提高可以用吸附剂的极性变化解释。如前所述,氧化作用去除了OM中的羧基及羟基等极性基团,造成剩余OM的非极性较原土增强^[17]。挥发性有机污染物多为非极性有机化合物,更容易吸附在非极性较强的OM中^[8],因此氧化后的土壤中,单位质量的OM吸附挥发性有机污染物的能力得到了提高。

表3和图2为3种HOCs在2号土上吸附的Freundlich方程拟合参数及等温线。与1号土不同的是,3种化合物在2号土上的吸附具有明显的非线性($n = 0.83$ 和 0.88)。对2号土壤进行SPS氧化后,其 $\lg K_{f,oc}$ 的变化说明土壤的吸附性较原土有提高。氧化处理后,甲苯、萘、氯苯在低浓度SPS氧化土壤上的 $\lg K_{f,oc}$ 分别是原土的1.74倍、1.68倍和1.69倍,高浓度SPS氧化后土壤的 $\lg K_{f,oc}$ 是原土的2.21倍、2.19倍和2.14倍。由表3可见,氧化后土壤对3种有机物的吸附线性增强,说明氧化后的OM分配能力提高,结合表1,也再次说明了有机质中酸性基团的减少提高了OM的吸附性。

2.3 污染物在经去除腐殖酸后的土壤样品上的吸附特性

去除腐殖酸后的OM以胡敏素为主,后者是土壤腐殖酸中既不能溶于酸也不能溶于碱的成分,其原因在于与土壤矿物结合较紧密^[18]以及较弱的极性^[19-20]。甲苯和氯苯在去除腐殖酸的1号土上依然表现出了较好的线性($n = 0.99$ 和 0.98),说明甲苯和氯苯在去除腐殖酸的1号土上的吸附仍是以分配作用为主。其 $\lg K_{f,oc}$ 是原土的2.8倍,其原因可能是去除腐殖酸后的OM极性基团减少。由表3可见,1号土去除腐殖酸后对3种有机物吸附的 $\lg K_{f,oc}$ 分别为 $278.70 \text{ mg kg}^{-1} \text{ OC}$ (甲苯)、 $264.36 \text{ mg kg}^{-1} \text{ OC}$ (萘)和 $255.98 \text{ mg kg}^{-1} \text{ OC}$ (氯苯),约是原土的3倍(甲苯 $57.84 \text{ mg kg}^{-1} \text{ OC}$ 、萘 $59.54 \text{ mg kg}^{-1} \text{ OC}$ 、

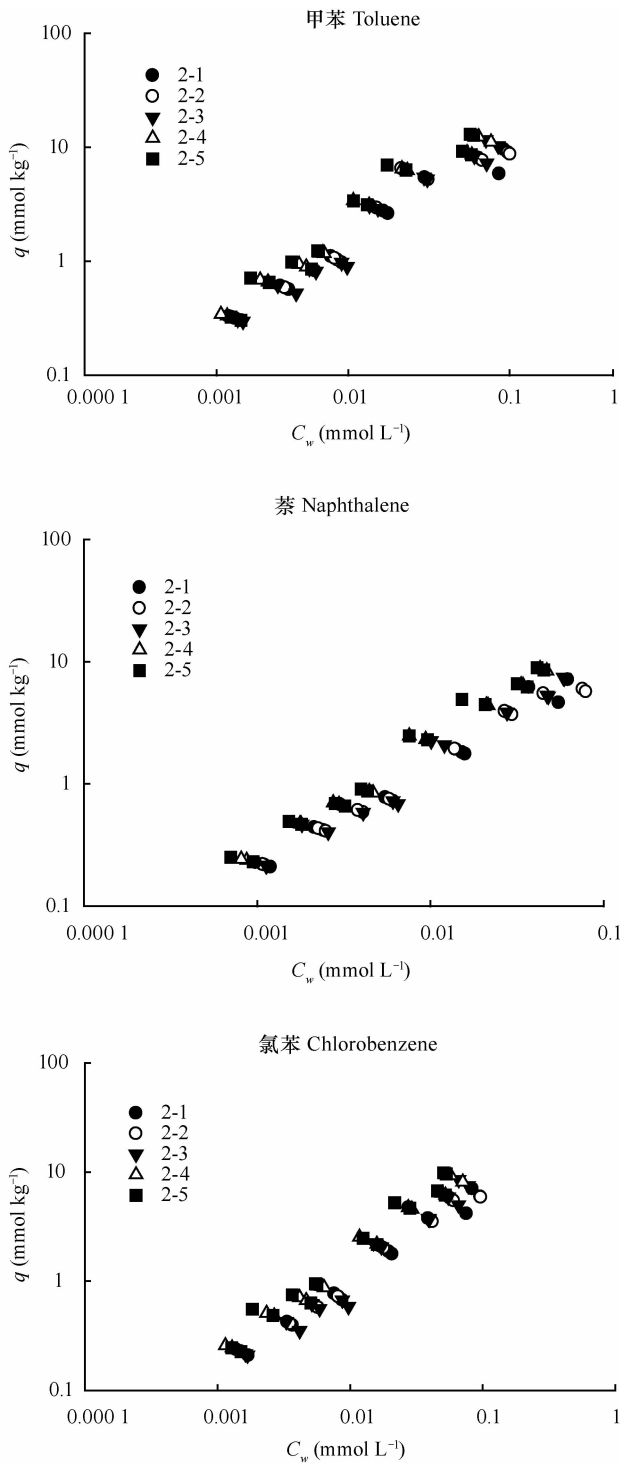


图2 三种有机物在经不同处理后的2号土上的吸附
Fig. 2 Sorption of the three contaminants on Soil No. 2 as affected by treatment

氯苯 $54.43 \text{ mg kg}^{-1} \text{ OC}$)。萘在去除腐殖酸的土壤上呈现出一定的非线性吸附 ($n = 0.92$), 有报道是由于胡敏素与矿物接触的部分相互作用产生“孔穴”所致, 非线性吸附源于孔填充效应^[19]。然而本实验中3种吸附质在同一样品上的吸附差异不能归

结于此。从化合物的性质角度而言, 萘是一种两环的化合物, 较甲苯和氯苯具有更高的 π 电子密度。有证据表明, 萘可作为 π 电子供体与 π 电子密度低的苯系物发生 π - π EDA (Electron Donor-Acceptor) 作用^[21]。因而, 可能是胡敏素类有机质中存在 π 电子受体, 造成了对萘的吸附有了一定的非线性。

对于去除腐殖酸后的土壤与原土吸附量相差不大的现象, 其他研究也有报道。Shi 等^[15] 发现去除腐殖酸的土壤对3硝基苯和3氯苯的吸附与原土几乎无差异。作者认为土壤中的胡敏素、黑炭和高度老化的油母岩质 (Kerogen) 才是对吸附起主要作用的成分。Mao 等^[23] 研究发现, 吸附剂中无定形脂肪碳含量与菲的吸附量存在明显的正相关。从化学组成上讲, 土壤中的富里酸和腐殖酸带有较多的极性基团, 因而分别可以溶于酸和碱。OM 各成分的极性大小顺序为富里酸 > 腐殖酸 > 胡敏素。不论是表面吸附还是分配作用, 吸附剂的极性越强, 对 HOCs 的吸附越弱^[17, 24-25]。从这个角度而言, 腐殖酸对 HOCs 的吸附作用不及胡敏素。在土壤结构上, 土壤颗粒表面以极性的 OM 成分居多, 由于腐殖酸远离土壤矿物而结合在胡敏素的外围, 因而, 可能阻挡了或者占据了胡敏素的吸附空间。Chefetz 和 Xing^[26]、Chen 等^[27] 认为部分有机质由于所处的位置被其他 OM 阻挡因而难以被 HOCs 分子接近, 很大程度上限制了其吸附能力。

去除腐殖酸后的2号土对3种有机物吸附的 $\lg K_{f,oc}$ 不及经 SPS 氧化后的2号土壤, 其 $\lg K_{f,oc}$ 分别是高浓度 SPS 氧化2号土壤的 59.8% (甲苯)、63.5% (萘) 和 58.8% (氯苯)。氧化后的2号土对3种化合物的分配能力增强, 这种差别可能是由于氧化作用对 OM 的刚性结构产生了破坏, 使更多有效的吸附成分暴露出来。碱溶液处理对 OM 的影响不及化学氧化强烈, 因此 OM 有效吸附成分的暴露程度不及氧化后的土壤。

2.4 污染物在经马弗炉灼烧后的土壤样品上的吸附特性

对 HOCs 在土壤上的吸附而言, 当 OM 含量大于 0.1% 时, OM 对吸附便起主导作用^[28]。经灼烧后的1号土仍有近 0.2% 的 OM 残留。因而, 对于马弗炉灼烧后的样品, OM 对吸附的贡献仍然是主导。马弗炉灼烧后的土壤对3种化合物的吸附量最低, 然而灼烧后的土样对3种化合物的 $\lg K_{f,oc}$ 却最大, 分别达到了 2 151.52 (甲苯)、2 212.12 (萘)、2 000.00 (氯苯), 同时具有明显的非线性 (甲苯,

$n = 0.86$; 萘, $n = 0.91$; 氯苯, $n = 0.86$), 说明此时的吸附主要是来自表面吸附的贡献。对 HOCs 的非线性吸附, 一般而言, 除了可能和 OM 中的配体发生特殊作用外, 这种非线性大多是由于 OM 中存在的微孔造成的^[22,25]。这些微孔可能是 OM 与土壤矿物结合的产物^[18], 也有可能是有机质经长期腐殖化形成的致密结构^[15]。一般而言 600 °C 足以燃烧掉大部分 OM, 本实验中有有机质的残留可能是由于土壤矿物对一些 OM 的保护或者是存在一些高燃点的刚性有机质。由于矿物表面极高的吸附势, 直接与土壤矿物表面接触的有机质具有很强的“刚性”或“硬度”, 不再是有机质本身的状态^[19-20]。因而经过马弗炉灼烧的土壤对 3 种化合物的吸附均表现出明显的非线性吸附。

表 3 中一个较为显著的现象是, 经过马弗炉灼烧后的 2 号土对 3 种化合物的吸附与原土相比线性特征明显增强, n 为 0.97 (甲苯)、为 0.91 (萘)、为 0.95 (氯苯)。这一现象与 1 号土有着明显的区别。灼烧后的土壤对 3 种化合物的线性吸附可能是由于高温灼烧对原本刚性的有机质起到了软化的作用^[18-22]。文献[22]中对有机质提取后进行的处理, 处理温度远没有本实验中的高。本研究中是对原土的灼烧, 有机质受土壤其他成分的保护, 加之不同土壤中 OM 与土壤矿物结合的牢固程度不同, 因而 OM 的稳定性和耐受温度也会有很大差异。本实验中, 经过马弗炉灼烧后土壤的 OM 吸附能力提高更为明显, 甲苯、萘和氯苯在灼烧后的土壤上的 $\lg K_{f,oc}$ 分别是原土的 6.37 倍、6.14 倍和 6.14 倍。

根据前面的讨论, 处理后的 2 号土对 3 种有机物吸附的 $\lg K_{f,oc}$ 增加主要归结于 OM 非极性的增加, 这个现象与前部分的 1 号土类似。值得注意的是, 经过氧化, 3 种 HOCs 在土壤上的吸附线性明显增强, 而且氧化剂 SPS 浓度越高, 线性越好。例如, 甲苯的 Freundlich 方程系数 n 由 0.83 增加至 0.93, 氯苯的 n 由 0.88 增加至 0.96。而 n (萘) 只由最初的 0.83 增加至 0.89, 线性略微增强。因此, 可以认为活化 SPS 氧化过程可能对 OM 中的刚性结构造成了较大的破坏。3 种有机物在去除腐殖酸的 2 号土上均表现出了一定的非线性吸附特征, 如 n 为 0.89 (甲苯), 0.91 (萘), 0.90 (氯苯)。这一结果说明原土对 HOCs 吸附的非线性并非主要由于腐殖酸造成的。OM 中非极性成分中的刚性结构是造成 OM 对 HOCs 非线性吸附的重要原因^[22]。

3 结 论

亚铁活化过硫酸钠能够氧化土壤中部分腐殖酸和胡敏素类的有机质, 氧化后土样吸附能力较氧化前有了一定的提升, 对吸附起主要作用的仍然是土壤有机质。单位有机质的吸附能力 (以 $\lg K_{f,oc}$ 表示) 较原土提高了 18% 至 378% 不等。

对于有机质含量较高的林地土壤, 活化 SPS 主要氧化了土壤有机质中的极性部分, 降低了土壤有机质的极性, 因而提高了对这 3 种非极性 VOCs 的吸附能力。高浓度 SPS 氧化后土壤的 $\lg K_{f,oc}$ 达到原土的 3 倍以上 (甲苯 366.2%、萘 349.9%、氯苯 377.8%)。对于有机质含量较低的城市土壤, 活化 SPS 氧化可能对刚性结构的有机质有一定的破坏, 使氧化后土样对 3 种 VOCs 的吸附线性增强。氧化处理后, 甲苯、萘、氯苯在高浓度 SPS 氧化后土壤的 $\lg K_{f,oc}$ 分别是原土的 2.21 倍、2.19 倍和 2.14 倍。

参 考 文 献

- [1] 杨世迎, 陈友媛, 胥慧真, 等. 过硫酸盐活化高级氧化新技术. 化学进展, 2008, 20(9): 1433—1438. Yang S Y, Chen Y Y, Xu H Z, et al. Persulfate activation advanced oxidation technologies (In Chinese). Progress in Chemistry, 2008, 20(9): 1433—1438
- [2] 顾小钢, 吕树光, 邱兆富, 等. 热活化过硫酸钠处理水溶液及泥浆系统中 1,1,1-三氯乙烷的研究. 环境科学学报, 2012, 32(6): 1374—1380. Gu X G, Lü S G, Qiu Z F, et al. Heat-activated sodium persulfate aqueous solution and slurry handling systems 1,1,1-trichloroethane research (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(6): 1374—1380
- [3] Liang C J, Huang C F, Chen Y J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. Water Research, 2008, 42(15): 4091—4100
- [4] Banerjee M, Konar R S. Comment on the paper: Polymerization of acrylonitrile initiated by $K_2S_2O_8$ -Fe(II) redox system. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry, 1984, 22(5): 1193—1195
- [5] Liang C, Bruell C J, Marley M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. Chemosphere, 2004, 55(9): 1213—1223
- [6] Liang C, Bruell C J, Marley M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. Chemosphere, 2004, 55(9): 1225—1233
- [7] Liang C, Lee I L, Hsu I Y, et al. Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media. Chemosphere, 2008, 70(3): 426—435
- [8] Chiou C T. Partition and adsorption of organic contaminants in

- environmental systems. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2002
- [9] Pignatello J J, Xing B S. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(1): 1—11
- [10] Chefetz B, Xing B S. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: A review. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(6): 1680—1688
- [11] Ran Y, Sun K, Yang Y, et al. Strong sorption of phenanthrene by condensed organic matter in soils and sediments. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(11): 3952—3958
- [12] Pan B, Xing B S, Tao S, et al. Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption. *Chemosphere*, 2007, 68(7): 1262—1269
- [13] Wang K J, Xing B S. Chemical extractions affect the structure and phenanthrene sorption of soil humin. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(21): 8333—8340
- [14] Huang K C, Couttenye R A, Hoag G E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere*, 2002, 49(4): 413—420
- [15] Shi X, Ji L L, Zhu D Q. Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compounds. *Environmental Pollution*, 2010, 158(1): 319—324
- [16] Lu Y F, Pignatello J J. Sorption of apolar aromatic compounds to soil humic acid particles affected by aluminum (III) iron cross-linking. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(4): 1314—1321
- [17] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. *Environmental organic chemistry*. 2nd ed. New York: Wiley-Inter-Science, 2003
- [18] Rice J A. Humin. *Soil Science*, 2001, 166(11): 848—857
- [19] Gunasekara A S, Xing B S. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: Importance of aromatic and aliphatic components. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(1): 240—246
- [20] 王磊, 孙成, 郭会琴. 土壤有机质对疏水性有机污染物的非线性吸附机制及影响因素. *土壤*, 2012, 44(3): 366—373. Wang L, Sun C, Guo H Q. Nonlinear Sorption and the influencing factors of Hydrophobic Organic Contaminants on Soil Organic Matter (In Chinese). *Soils*, 2012, 44(3): 366—373
- [21] Zhu D Q, Hyun S, Pignatello J J, et al. Evidence for π - π electron donor-acceptor interactions between π -donor aromatic compounds and π -acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(14): 4361—4368
- [22] Chefetz B, Deshmukh P A, Hatcher P G, et al. Pyrene sorption by natural organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(14): 2925—2930
- [23] Mao J D, Ding G W, Xing B S. Domain mobility of humic acids investigated with one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance: Support for dual-mode sorption model. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2002, 33(9/10): 1679—1688
- [24] Hung H W, Lin T F, Chiou C T. Partition coefficients of organic contaminants with carbohydrates. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(14): 5430—5436
- [25] Xing B S, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low polarity compounds in glassy poly(vinylchloride) and soil organic matter. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 792—799
- [26] Chefetz B, Xing B S. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: A review. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(6): 1680—1688
- [27] Chen B L, Johnson E J, Chefetz B, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: Role of polarity and accessibility. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(16): 6138—6146
- [28] Schwarzenbach R P, Westall J. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environmental Science & Technology*, 1981, 15(11): 1360—1367

EFFECT OF SOIL OXIDATION WITH REACTIVATED SODIUM PERSULFATE ON SORPTION OF VOLATILE ORGANIC CONTAMINANTS

Ding Haoran^{1,2,3} Wang Lei^{2,3} Long Tao^{2,3} Zhu Xin^{2,3} Tian Meng^{2,3} Wan Jinzhong^{2,3}
Zhang Xiaofei^{1,2} Lin Yusuo^{2,3†}

(1 College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

(2 Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Nanjing 210042, China)

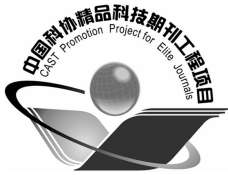
(3 State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control, Nanjing 210042, China)

Abstract Soil oxidation with reactivated sodium persulfate (SPS) is a new kind of *in situ* soil remediation technology. In order to assess scientifically the environmental risks of the chemicals to oxidized soil, two types of soils obviously different in organic matter (OM) content were oxidized with ferrous ion activated SPS and then used to explore the effects of oxidation on sorption behaviors of three volatile organic contaminants (VOCs) in the two soils. Results show that the ox-

idation had great effects on soil organic matter (e. g. , humic acids and humins). It removed 71.9% of the organic matter in Soil No. 1, which was relatively high in soil organic matter and 49.9% in Soil No. 2, which was relatively low in soil organic matter. The sorption of the three compounds in Soil No. 1 was dominated by the mechanism of partition. Soil oxidation did not alter the dominance, but slightly increased its sorption capacity. The sorption of the three compounds in Soil No. 2 was somewhat nonlinear, implying the existence of some other sorption mechanisms. However, the sorption isotherms became more linear after oxidation. The normalized logarithm of partition coefficient of organic carbon content ($\lg K_{f_{oc}}$) was used to evaluate OM sorption capacity of the soils as affected by oxidation. $\lg K_{f_{oc}}$ of the three compounds in the two oxidated soil samples were substantially higher than those in the original soil samples. The analysis indicates that activated SPS oxidized quite a portion of polar components (such as carboxyl and hydroxyl etc.) of OM so that the polarity of the OM was reduced, thus in turn enhancing its sorption of non-polar compounds.

Key words Activated SPS oxidation; VOCs; OM; Sorption; Polarity

(责任编辑:卢 萍)



土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 2 期 2015 年 3 月

目 次

综述与评论

- 理论施氮量的改进及验证——兼论确定作物氮肥推荐量的方法 巨晓棠(249)
- 森林土壤氧化亚氮排放对大气氮沉降增加的响应研究进展 方华军 程淑兰 于贵瑞等(262)

研究论文

- 商丹盆地黄土母质发育土壤的微形态特征及其诊断意义 庞奖励 黄春长 查小春等(272)
- 基于土壤氮素平衡的氮肥推荐方法——以水稻为例 宁运旺 张永春(281)
- 三峡库区紫色土的碎石分布特征 王小燕 王天魏 蔡崇法等(293)
- 黄土区坡耕地土壤结皮对入渗的影响 吴秋菊 吴 佳 王林华等(303)
- 基于局部加权回归的土壤全氮含量可见-近红外光谱反演 陈颂超 冯来磊 李 硕等(312)
- 五价砷在中国南方两类典型土壤中的迁移特征 李璐璐 张 华 周世伟等(321)
- 柠檬酸盐对黑云母表面溶解及微结构变化的影响 李继福 张文君 鲁剑巍等(329)
- 活化过硫酸钠氧化土壤对挥发性有机污染物吸附特性的影响 丁浩然 王 磊 龙 涛等(336)
- 退化喀斯特森林植被自然恢复中土壤有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值特征 黄宗胜 喻理飞 符裕红等(345)
- 缓释复合肥对茄子产量和不同采果期品质的影响 王 菲 李银科 王正银等(355)
- 氮肥和秸秆施用对稻麦轮作体系下土壤剖面 N_2O 时空分布的影响 潘晓健 刘平丽 李 露等(364)
- 应用 ^{15}N 示踪法研究咸水滴灌棉田氮肥去向 张 文 周广威 闵 伟等(372)
- 中国南方基础工程建设中土壤生态修复技术体系与实践 徐国钢 程 睿 赖庆旺等(381)
- 黑土农田施加 AM 菌剂对大豆根际菌群结构的影响 宋福强 程 蛟 常 伟等(390)
- 自生固氮菌对土壤钾的活化作用 张 亮 袁 玲 黄建国(399)
- 长期保护性耕作对纤维素降解基因 *cbh 1* 多样性的影响 陈 坤 李传海 朱安宁等(406)
- 模拟条件下土壤硝化作用及硝化微生物对不同水分梯度的响应 刘若萱 张丽梅 白 刃等(415)
- 水力侵蚀影响下土壤有机碳和微生物数量动态变化特征 喻 为 李忠武 黄金权等(423)

研究简报

- 土壤制图中土壤类型配色模型构建与应用 徐爱国 张维理 张怀志等(431)
- 土壤专题图中采样点点位标识模型的构建 张怀志 张维理 徐爱国等(440)
- 非对称混合电解质体系中恒电荷颗粒表面与 Stern 电位的测定 樊会敏 赵 艳 刘新敏等(446)
- 植被重建下露天煤矿排土场边坡土壤碳储量变化 李俊超 党廷辉 薛 江等(453)
- 滨海盐渍化土壤理化性质与小麦生产间的关系 谢文军 张衍鹏 张 森等(461)

信息

- 第 20 届国际土壤与耕作研究组织大会 (414)
- 《土壤学报》2014 年度审稿专家名录 (467)

封面图片: 陕西丹凤盆地土壤黏化层典型微形态(由庞奖励提供)

CONTENTS

Reviews and Comments

- Improvement and validation of theoretical N rate (TNR)—Discussing the methods for N fertilizer recommendation Ju Xiaotang(261)
- Study on the responses of nitrous oxide emission to increased nitrogen deposition in forest soils; A review Fang Huajun, Cheng Shulan, Yu Guirui, et al. (270)

Research Articles

- Micromorphological features of soils derived from loess in Shangdan Basin and their significance in soil diagnosis Pang Jiangli, Huang Chunchang, Zha Xiaochun, et al. (279)
- Soil nitrogen balance based recommendation of nitrogen fertilization; A case study of rice ... Ning Yunwang, Zhang Yongchun(292)
- Spatial distribution of rock fragments in purple soil in Three Gorges Reservoir Area Wang Xiaoyan, Wang Tianwei, Cai Chongfa, et al. (301)
- Effects of soil crusts on infiltration in slope land in the Loess Area Wu Qiuju, Wu Jia, Wang Linhua, et al. (311)
- Vis-NIR spectral inversion for prediction of soil total nitrogen content in laboratory based on locally weighted regression Chen Songchao, Feng Lailei, Li Shuo, et al. (319)
- Migration of pentavalent antimony in two types of soils typical to South China Li Lulu, Zhang Hua, Zhou Shiwei, et al. (327)
- Effects of citrate dissolving surface and altering microstructure of biotite Li Jifu, Zhang Wenjun, Lu Jianwei, et al. (335)
- Effect of soil oxidation with reactivated sodium persulfate on sorption of volatile organic contaminants Ding Haoran, Wang Lei, Long Tao, et al. (343)
- Characteristics of $\delta^{13}\text{C}$ value of soil organic carbon under naturally restoring degenerative karst forest Huang Zongsheng, Yu Lifei, Fu Yuhong, et al. (353)
- Effects of slow-release compound fertilizer on yield and quality of eggplant relative to timing of harvest Wang Fei, Li Yinke, Wang Zhengyin, et al. (362)
- Spatial and temporal distributions of soil profile N_2O as affected by N fertilization and straw incorporation in the rice-wheat rotation system Pan Xiaojian, Liu Pingli, Li Lu, et al. (371)
- Fate of fertilizer N in saline water drip-irrigated cotton field using ^{15}N tracing method Zhang Wen, Zhou Guangwei, Min Wei, et al. (379)
- Soil ecology remediation technical system and its practice in infrastructure construction in South China Xu Guogang, Cheng Rui, Lai Qingwang, et al. (389)
- Impact of inoculation with AM fungi on microbial community structure in soybean rhizosphere in farmland of black soil Song Fuqiang, Cheng Jiao, Chang Wei, et al. (397)
- Mobilization of potassium in soils by *Azotobacter* Zhang Liang, Yuan Ling, Huang Jianguo(404)
- Effects of long-term conservation tillage on diversity of cellulose degradating gene *cbh I* in Fluvo-aquic soil Chen Kun, Li Chuanhai, Zhu Anning, et al. (413)
- Response of nitrification and nitrifier to change in soil moisture content under simulated conditions Liu Ruoxuan, Zhang Limei, Bai Ren, et al. (421)
- Dynamics of soil microbial population and organic carbon under water erosion Yu Wei, Li Zhongwu, Huang Jinquan, et al. (430)

Research Notes

- Construction of a color matching model for soil types and its application to soil mapping Xu Aiguo, Zhang Weili, Zhang Huaizhi, et al. (439)
- Development of soil sampling point labeling model for the matic soil maps Zhang Huaizhi, Zhang Weili, Xu Aiguo, et al. (445)
- Principle for determination of surface potential and Stern plane potential of constant charged particles in asymmetric mixed electrolyte solutions Fan Huimin, Zhao Yan, Liu Xinmin, et al. (452)
- Variability of soil organic carbon storage in dump slope of opencast coal mine under revegetation Li Junchao, Dang Tinghui, Xue Jiang, et al. (460)
- Relationships between soil physicochemical properties and wheat production in coastal saline soil Xie Wenjun, Zhang Yanpeng, Zhang Miao, et al. (466)

Cover Picture: Typical micromorphological photos in Horizon Bt of the soil profile in Danfeng Basin, Shaanxi Province, China (by Pang Jiangli)