

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018092803

贾存珍, 柳修楚, 柴超, 等. 化学氧化修复对农田土壤和菠菜中多环芳烃含量和组成的影响[J]. 环境化学, 2019, 38(7): 1518-1527.

JIA Cunzhen, LIU Xiuchu, CHAI Chao, et al. Effects of chemical oxidation remediation on concentration and composition of PAHs in agricultural soils and spinach[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(7): 1518-1527.

化学氧化修复对农田土壤和菠菜中 多环芳烃含量和组成的影响*

贾存珍¹ 柳修楚¹ 柴超¹ 王继芳¹ 葛蔚^{2**}

(1. 青岛农业大学资源与环境学院, 青岛, 266109; 2. 青岛农业大学生命科学学院, 青岛, 266109)

摘要 采用盆栽实验,研究了过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)和过氧化氢(H_2O_2)两种氧化剂分别与纳米 Fe 粉和硫酸亚铁(FeSO_4)两种活化剂结合,以及加入腐殖酸(HA),对多环芳烃(PAHs)的去除,分析了对土壤和菠菜中溶剂可提取态 PAHs 以及土壤中不同结合态 PAHs 含量和组成的影响,并分析了菠菜中 PAHs 的毒性当量浓度(BaP_{eq}).结果表明,经过 7 周修复,对于土壤中溶剂可提取态 PAHs,氧化剂剂量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, H_2O_2 的氧化效果优于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$;活化剂剂量为 $0.448 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,纳米 Fe 粉的活化效果优于 FeSO_4 ;加入 $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ HA 后 PAHs 含量有所降低,去除率升高. H_2O_2 、纳米 Fe 粉和 HA 联合处理后土壤和菠菜中溶剂可提取态 PAHs 含量均最低,其在土壤中的去除率和菠菜中的减少率均最高,其中土壤中溶剂可提取态 PAHs 的去除率为 36.8%,在菠菜地上部和地下部的减少率分别为 45.3%、36.4%.土壤去除率和菠菜减少率中,2 环和 3 环的 PAHs 高于 4 环、5 环和 6 环.对于结合态 PAHs,经过 H_2O_2 、纳米 Fe 粉和 HA 联合处理后土壤中不同结合态 PAHs 平均去除率最高,达 44.5%.化学处理后,各处理对菠菜的生物量没有影响. H_2O_2 、纳米 Fe 粉和 HA 联合处理后,菠菜地上部总 BaP_{eq} 最低.

关键词 多环芳烃, 氧化剂, 活化剂, 菠菜, 化学氧化修复.

Effects of chemical oxidation remediation on concentration and composition of PAHs in agricultural soils and spinach

JIA Cunzhen¹ LIU Xiuchu¹ CHAI Chao¹ WANG Jifang¹ GE Wei^{2**}

(1. College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao, 266109, China;

2. College of Life Sciences, Qingdao Agricultural University, Qingdao, 266109, China)

Abstract: Two oxidants, sodium persulfate and hydrogen peroxide were used to remove polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in combination with two activators, ferrous sulfate and nanoparticles of zerovalent iron, in the agricultural soils and spinach with pot experiments. Humic acid (HA) was also added. PAHs bound to endogenous soil humus in soils and the effects of chemical oxidation remediation on the concentration and composition of solvent extractable PAHs in soils and spinach were investigated. The toxic equivalent concentrations of benzo(a)pyrene (BaP_{eq}) in spinach were analyzed. The results showed that, after 7 weeks, hydrogen peroxide was better than sodium persulfate to remove solvent extractable PAHs in soils when the oxidants in soils was $0.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; and

2018 年 9 月 28 日收稿 (Received: September 28, 2018).

* 山东省自然科学基金(ZR2017MC068)和公益性行业(农业)科研专项经费项目(201503107)资助.

Supported by the Shandong Provincial Natural Science Foundation (ZR2017MC068) and Special Fund for Agroscientific Research in the Public Interest (201503107).

** 通讯联系人, E-mail: gewei@qau.edu.cn

Corresponding author, E-mail: gewei@qau.edu.cn

nanoparticles of zerovalent iron was better than ferrous sulfate when the activators in soils was $0.448 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. PAH concentration decreased and removal percentage increased in the presence of $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ HA. The combined treatment of hydrogen peroxide, nanoparticles of zerovalent iron and HA showed the lowest concentration of the solvent extractable PAHs both soils and spinach, and the highest PAHs removal percentage in soils and reduction percentage in spinach. The removal percentage of solvent extractable PAHs was 36.8% in soils, and the reduction percentage of spinach in shoots and roots reached up to 36.8%, 45.3% and 36.4%, respectively. The relative removal percentage of 2-ring, 3-ring PAHs in soils and the relative reduction percentage of 2-ring, 3-ring PAHs in spinach were higher than that in 4-ring, 5-ring, 6-ring PAHs. The combined treatment of hydrogen peroxide, nanoparticles of zerovalent iron and HA showed the highest average removal percentage (44.5%) of PAHs bound to endogenous soil humus. Chemical oxidation remediation did not have effect on the spinach biomass. The combined treatment of hydrogen peroxide, nanoparticles of zerovalent iron and HA showed the lowest toxic equivalent concentrations of BaP_{eq} in spinach.

Keywords: PAHs, oxidant, activator, spinach, chemical oxidation remediation.

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是指一类含有两个或两个以上苯环的碳氢化合物, 在环境中普遍存在并且是一种持久性有机污染物, 具有致癌、致突变、致畸性^[1]. 有机物燃烧、燃煤和炼焦是我国环境中 PAHs 的主要来源^[2]. 排放到环境中的 90% 的 PAHs, 通过大气沉降等途径最终进入土壤, 导致土壤成为 PAHs 最大的储存库. PAHs 化合物具有低水溶性和难降解性, 进入土壤后易被有机质吸附而长期滞留, 不但对土壤生态功能造成损害^[2], 而且通过植物根系的吸收作用进入植物体内, 经食物链传递对人体健康造成潜在危害.

土壤中有机污染物的去除方法较多, 根据方法和原理的差异性, 主要有物理修复、化学修复和生物修复^[3]. 化学方法具有修复效率高、周期短、处理效果好的特点, 而且相对其他修复方法, 化学方法发展较早, 相对成熟. 目前常用的化学氧化剂有过氧化氢、高锰酸盐、Fenton 试剂、类 Fenton 试剂及过硫酸盐等, 不同氧化剂的修复原理和效果存在差异^[4], 如 H_2O_2 在不同催化条件下产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 使难降解 PAHs 类有机物分解成有机小分子; 过硫酸盐活化产生硫酸根自由基 ($\cdot\text{SO}_4^-$), 主要通过电子转移方式与芳香类化合物发生反应^[5]. 除施用氧化剂外, 腐殖酸 (HA) 是一种天然的表面活性剂^[6], 会增加 PAHs 的溶解度^[7-8], 促进 PAHs 的氧化^[9], 可应用于修复 PAHs 污染土壤^[10-13].

目前, 化学方法主要针对 PAHs 污染场地修复, 主要原因是 PAHs 含量高, 且修复时一般只考虑降低其 PAHs 含量. 对于农田土壤, 化学方法可能带来二次污染问题以及可能对农作物生长产生影响, 所以目前化学方法对农田土壤 PAHs 的修复效果研究相对较少. 此外, PAHs 具有胡敏酸、粗胡敏素、油母质、腐殖质矿物质、富里酸 5 种结合态^[14], 但目前关于化学方法对土壤中不同结合态 PAHs 的去除效果缺乏研究.

本研究以污染农田土壤为研究对象, 由于农田土壤中 PAHs 的浓度低于污染场地, 因此本研究设置了低氧化剂施用量和 HA 辅助条件下, 研究了不同价态铁的活化 H_2O_2 、和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 两种氧化剂时对 PAHs 污染农田土壤的修复效果, 分析了对土壤中不同结合态 PAHs 的去除效果; 在化学方法修复土壤的同时种植菠菜, 分析了菠菜的生长状况、菠菜中 PAHs 的含量及其毒性当量浓度, 为化学方法修复 PAHs 污染农田土壤的提供科学依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 材料

供试土壤取自农田土壤, 土壤类型为棕壤, pH 值为 6.81, 电导率为 $513 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$, 碱解氮为 $110.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 速效钾为 $316.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 速效磷为 $52.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 有机质为 $19.80 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 土壤中 16 种溶剂可提取态 PAHs 的总含量为 $838.92 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中每种 PAHs 的含量如表 1 所示, 包括: 萘 (NAP)、苧

(ACE)、萘烯(ACY)、芴(FLU)、菲(PHE)、蒽(ANT)、荧蒽(FLA)、芘(PYR)、苯并(a)蒽(BaA)、蒽(CHR)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、二苯并(a,h)蒽(DBA)、茚并(1,2,3-cd)芘(IPY)和苯并(g,h,i)芘(BPE).根据 Maliszewska-Kordybach 土壤 PAHs 污染评价标准^[15],供试土壤为中度污染土壤.去除土壤中的砂砾之后混合均匀,供实验用.

表 1 供试土壤中 16 种 PAHs 的含量
Table 1 Concentration of PAHs in tested soils

PAHs	环数 Ring number	含量 Concentration/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
NAP	2	96.67
ACY	3	33.33
ACE	3	22.48
FLU	3	119.33
PHE	3	185.67
ANT	3	99.85
FLA	4	77.37
PYR	4	80.85
BaA	4	20.03
CHR	4	64.85
BbF	5	8.33
BkF	5	11.65
BaP	5	12.33
DBA	5	0.67
BPE	6	3.55
IPY	6	1.95

1.2 方法

1.2.1 盆栽实验

实验共设置 8 个处理,未经处理土壤作为对照 CK.分别向土壤中添加两种氧化剂($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 H_2O_2),每种氧化剂结合纳米 Fe 粉(nZVI)和 FeSO_4 两种活化剂,为了增强土壤中 PAHs 的溶解性,每种氧化剂处理加入 HA,每个处理 3 个重复,具体施用量见表 2.考虑到本研究使用的农田土壤 PAHs 含量低于污染场地,对比污染场地修复中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的施用量,本研究中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的施用量参考了文献中 PAHs 低含量时的施用量, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与活化剂的摩尔比为 10:1^[16].同时为了便于氧化剂间比较, H_2O_2 也设置了相同的施用量. H_2O_2 配制成 0.5‰的溶液分次代替浇灌水,其他试剂均一次性加入.

表 2 实验处理
Table 2 List of treatments

处理 Treatments	Fe 形态 Fe (Type)	Fe/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	H_2O_2 /($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	HA/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
CK	—	—	—	—	—
T1	nZVI	0.448	0.2	—	—
T2	nZVI	0.448	—	0.2	—
T3	nZVI	0.448	0.2	—	2
T4	nZVI	0.448	—	0.2	2
T5	II	0.448	0.2	—	—
T6	II	0.448	—	0.2	—
T7	II	0.448	0.2	—	2
T8	II	0.448	—	0.2	2

称取 1.75 kg 处理后的土壤于塑料盆中,立即在盆中均匀播入菠菜种后盖一层细沙,发芽后每盆保留 10 株菠菜苗并施加适量肥料,生长期间隔 3 d 浇灌 1 次,保持土壤持水量为 60%,7 周后收获菠菜,测

定菠菜的生物量、土壤和菠菜各部位中 PAHs 含量.

1.2.2 PAHs 的提取与净化

土壤和菠菜中溶剂可提取态的 PAHs 采用超声提取法提取^[17],文中没有特别说明的 PAHs 均指溶剂可提取态.超声提取的具体步骤如下:

收获后,蔬菜根和茎叶用蒸馏水清洗干净,吸干表面附着水.称取土样 2 g(植物样也是 2 g),于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 二氯甲烷,盖紧后,于超声水浴中超声萃取 1 h,以 4000 r·min⁻¹离心 10 min,取 3 mL 上清液过层析柱(上层 4 g 无水硫酸钠,下层 4 g 中性硅胶)净化并用 15 mL 二氯甲烷:正己烷=1:1(V/V,下同)洗脱,洗脱液收集至旋转蒸发瓶,40 ℃ 恒温下浓缩近干,用甲醇定容到 2 mL,过 0.22 μm 孔径滤膜后装入样品瓶待测.

而土壤中富里酸结合态、胡敏酸结合态、粗胡敏素结合态、腐殖质矿物质结合、油母质结合态等结合态使用 Doick 等提出的连续提取的方法^[18].具体步骤如下:

(1)称取 10 g 土壤样品,经过二氯甲烷(DCM)提取后,得到溶剂可提取态的 PAHs,将沉淀物烘干并加入 0.1 mol·L⁻¹的 NaOH 30 mL 并超声提取,用 6 mol·L⁻¹的 HCl 酸化至 pH=1,离心后取上清液,向上清液中加入 30 mL DCM 并超声,取 DCM 层的溶液纯化并浓缩,得到富里酸结合态的 PAHs(Fulvic acid-bound Ahs,FAAHs),沉淀物烘干后加入 30 mL DCM 并超声,上清液纯化并浓缩后得到胡敏酸结合态的 PAHs(Humic acid-bound AHs,HAAHs).

(2)经过 NaOH 提取后的沉淀物先后用甲醇、甲醇/DCM(1:1,V:V)、DCM、DCM 各 10 mL 进行超声提取,将上清液合并后纯化并浓缩,得到粗胡敏素结合态的 PAHs(Crude humin-bound Ahs,CHAHs).

(3)向(2)中得到的沉淀物中加入 20 mL 6 mol·L⁻¹的 HCl 和 HF(1:1,V:V),去除土样中的矿物质,超声并离心后取上清液,沉淀物用 DCM 洗 3 次,所得溶液合并到上清液中,再进行纯化并浓缩,得到腐殖质矿物质结合态的 PAHs(Humin mineral-bound Ahs,MIAHs).

(4)去除矿物质后的沉淀物再用甲醇、甲醇/DCM(1:1,V:V)、DCM、DCM 各 10 mL 进行超声提取,离心后取上清液纯化并浓缩,得到油母质结合态的 PAHs(Kerogen-bound Ahs,KEAHs).

所有的土壤样品和植物样品均进行紫外检测器和荧光检测器串联的高效液相色谱(HPLC/UV-FLD)分析.

1.2.3 液相色谱分析检测条件和质量保证

流动相为甲醇-水,采用梯度淋洗和紫外、荧光检测器串联的方法分离检测 16 种 PAHs.紫外和荧光检测均采用波长切换,并且紫外检测器开启双波长检测模式,具体检测方法程序参考文献^[19].流动相流速为 1.0 mL·min⁻¹,柱温 40 ℃,进样量为 20 μL.本实验采用空白实验、平行样品分析以及加标回收率等方法控制数据质量.PAHs 定量分析采用 5 点校正曲线法进行,每条校正曲线相关系数均大于 0.999,NAP 回收率为 62%,其他 15 种 PAHs 回收率均在 86%±15%之间.

1.2.4 菠菜生物量测定

菠菜样品采集后,将根和茎叶分离,用蒸馏水淋洗,滤纸浸干植物表面水分,然后用天平分别称取根和茎叶重量,计算得单株植物根和茎叶的生物量.

1.2.5 土壤中 PAHs 去除率和蔬菜中 PAHs 减少率

计算公式: $R=(C_0-C_s)/C_0$,式中, R :去除率/减少率,%; C_0 :PAHs 初始浓度,即 7 周后所测对照处理中 PAHs 含量,μg·kg⁻¹; C_s :PAHs 剩余浓度,即 7 周后所测加入试剂的处理中 PAHs 含量,μg·kg⁻¹.

1.2.6 菠菜中 PAHs 毒性当量浓度

PAHs 的毒性当量浓度(BaP_{eq})常用苯并(a)芘的毒性当量因子(TEFs)来计算^[20],公式为:

$$\text{BaP}_{\text{eq}} = C_i \times \text{TEF}_i$$

式中, C_i :PAH 含量,ng·g⁻¹; TEF_i :PAH 毒性当量因子.

1.2.7 数据处理

使用 SPSS 22.0,采用单因素方差分析方法,按照 $P<0.05$ 的显著性水平对均值之间的差异性进行检验.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 土壤中 PAHs 含量和去除率

土壤中溶剂萃取态 PAHs 的含量见图 1,8 个处理的 PAHs 含量均显著低于对照($P<0.05$),其中经过 H_2O_2 、纳米 Fe 粉和 HA 联合处理(T4)后 PAHs 含量最低,为 $522.97\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,而经 $FeSO_4$ 和 $Na_2S_2O_8$ 处理的 T5 中 PAHs 含量最高,为 $691.23\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

比较两种氧化剂的处理效果发现,T2($575.93\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)和 T6($623.33\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)土壤中 PAHs 的含量分别显著低于 T1 和 T5($P<0.05$),表明 H_2O_2 处理效果明显好于 $Na_2S_2O_8$.

比较两种活化剂发现,T1 中的含量为 $638.68\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,显著低于 T5($691.23\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),同样 T2、T3、T4 中的含量分别显著低于 T6、T7、T8,因此,在氧化剂和 HA 添加一致的情况下,使用纳米 Fe 粉处理土壤中的 PAHs 含量都显著低于使用 $FeSO_4$ 的处理($P<0.05$).

此外,在采用纳米 Fe 粉的 4 个处理中,T4 中的含量($522.97\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)显著低于 T2($P<0.05$),因此添加了 HA 后土壤中的 PAHs 含量会进一步降低.

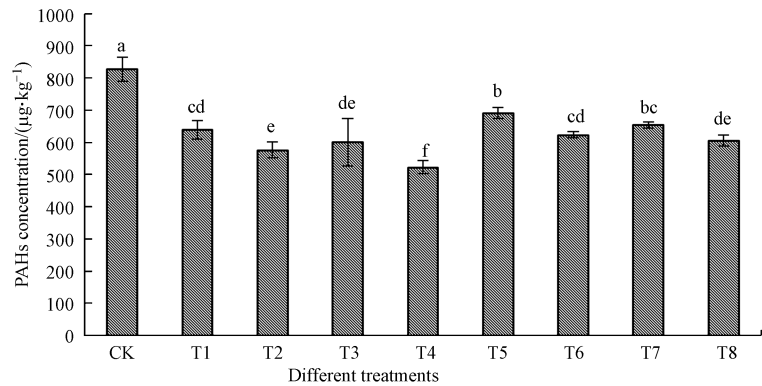


图 1 处理后土壤中 PAHs 含量

(注:字母相同为各处理间无显著性差异($P<0.05$),字母不同为达到显著差异,下同.)

Fig.1 The PAHs concentrations in soils with different treatments

(Note: Same letters mean no significant differences among treatments at 0.05 level, and different letters mean significant differences. The same below.)

土壤中溶剂萃取态 PAHs 的去除率见表 3,T4 的去除率最高,为 36.8%,其中 2 环和 3 环均大于 40%,而 4 环、5 环和 6 环均小于 28%.其他 7 种处理中,除 T5 外,2 环、3 环的去除率也均高于 20%,4 环、5 环和 6 环的去除率相对较低,说明在 H_2O_2 、纳米 Fe 粉和 HA 联合处理下土壤中的 PAHs 去除率最高,但由于高环的 PAHs 的疏水性相比于低环更强,更容易被土壤颗粒吸收,难以被氧化剂氧化^[21],导致高环 PAHs 更难降解.

表 3 土壤中 PAHs 的去除率(%)

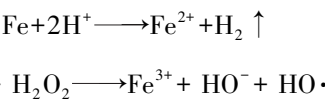
Table 3 Removal percentage of the PAHs in soils(%)

PAHs	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
2 环 2-ring	36.1	46.6	39.1	50.2	24.7	40.9	27.4	35.0
3 环 3-ring	24.6	30.9	28.8	40.2	17.3	26.0	22.4	29.9
4 环 4-ring	16.7	25.3	22.0	27.6	12.8	18.3	17.7	20.8
5 环 5-ring	5.3	16.6	15.9	20.4	8.8	7.7	8.8	7.6
6 环 6-ring	7.4	6.7	11.4	16.0	3.0	3.6	8.9	11.7
Σ16PAH	22.8	30.3	27.4	36.8	16.4	24.6	21.0	26.8

赵丹等^[4]的研究表明,污染场地中 $Na_2S_2O_8$ 对 PAHs 的去除效果比 H_2O_2 好,但在本研究中, H_2O_2 的

去除效果比 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 好,这可能是因为本研究中使用了低剂量的氧化剂, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的效果未能明显发挥,而 H_2O_2 是随灌溉水定期加入,去除效果相对较好.本研究中使用的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度为 $0.2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,总 PAHs 去除率可达到 22.8%.赵丹等^[4] 研究中使用的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度为 $952.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,总 PAHs 的去除率为 92%,这可能是导致去除率出现明显差异的主要原因.赵丹等^[4] 研究的是高度污染场地,土壤中 PAHs 的总含量为 $1.89\times 10^5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,本研究的供试土壤为中度污染的农田土壤,土壤中 PAHs 的总含量为 $838.92\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,因此本研究中向土壤中添加的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 剂量较低.此外,邸莎等^[22] 研究表明,当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度较高时,对土壤化学性质,如土壤 pH 和有机质含量,均有不同程度的影响,而且会对土壤结构造成一定程度的破坏.因此,对于农田土壤的修复应考虑污染修复后土壤再利用的可能性,因此本研究中使用了低剂量氧化剂.

研究表明,纳米 Fe 粉和 $\text{Fe}(\text{II})$ 都会催化氧化剂产生相应的自由基,酸性条件下纳米 Fe 粉会催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$,其催化机理如下^[23]:



土壤中加入纳米 Fe 粉后,会不断产生 $\text{Fe}(\text{II})$,并随时补充,所以活化效果会比 $\text{Fe}(\text{II})$ 的要好.本研究使用了纳米 Fe 粉的处理去除 PAHs 的效果要比 $\text{Fe}(\text{II})$ 的好,得到结果显然与前面的机理一致.

此外,本研究中 HA 有增加 PAHs 去除效果的作用,这可能是由于两个原因,一方面,HA 相当于表面活性剂,增加 PAHs 的溶解性,促进氧化剂对 PAHs 的去除,另一方面 HA 可促进微生物对 PAHs 的生物降解^[24].

2.2 土壤中不同结合态 PAHs 的含量和去除率

土壤中不同结合态 PAHs 含量见图 2,对比图 1 可以发现,HAAHs 和 CHAHs 等的含量远高于溶剂萃取态 PAHs.有研究者提出^[25],土壤有机质含量越高,结合态的含量就越高.本研究使用农田土壤,有机质含量相对较高,这与前人的研究相一致.经过化学方法处理后,PAHs 的 5 种结合态含量均有降低,但是不同处理下,不同 PAHs 结合态降低的程度有所不同.

FAAHs 和 MIAHs 这两种结合态的含量相对其他结合态较低,这可能是由于 FAAHs 和 MIAHs 会优先被菠菜吸收^[21],导致其在土壤中的含量较低.

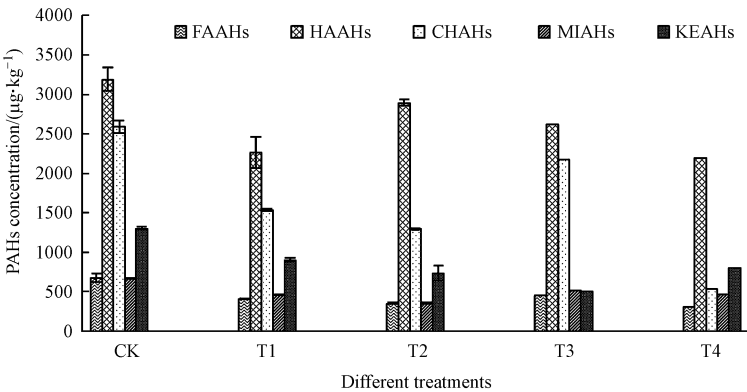


图 2 土壤中不同结合态 PAHs 含量

Fig.2 The concentration of differently combined PAHs in soils

土壤中不同结合态 PAHs 去除率见表 4,T4 中 5 种不同结合态的平均去除率最高,为 44.5%.不同结合态 PAHs 比较,CHAHs 的平均去除率最高,为 46.5%,HAAHs 的去除率最低,为 21.8%.有研究者提出,进入土壤后,经过一定时间,土壤中被 HA 固定的结合态 PAHs 会以不同形式释放出来,这些结合态 PAHs 会向溶剂萃取态转换^[26],从而被施加的氧化剂氧化.这与本研究 T4 中,即经过 H_2O_2 、纳米 Fe 粉和 HA 联合处理后,不同结合态 PAHs 平均去除率较高的结果相符.

表 4 土壤中不同结合态 PAHs 去除率 (%)

Table 4 Removal percentage of PAHs binded to endogenetic soil humus (%)

处理 Treatments	FAAHs	HAAHs	CHAHs	MIAHs	KEAHs	平均 Average
T1	39.9	29.0	40.8	31.5	30.6	32.0
T2	47.9	9.3	50.0	47.2	43.8	37.6
T3	31.8	17.8	15.9	22.1	61.1	29.5
T4	54.4	31.0	79.2	29.5	38.3	44.5
平均 Average	43.5	21.8	46.5	32.6	43.5	35.9

2.3 菠菜中 PAHs 含量及减少率

2.3.1 菠菜生物量

图 3 为修复污染土壤的同时种植菠菜的生物量.从图 3 可以看出,8 个处理中,T2、T4、T6、T8 高于对照,T1、T3、T5、T7 与对照相比没有显著差异,表明化学方法处理没有影响菠菜的生长.有研究者提出使用过硫酸盐对土壤进行修复后,土壤的物理化学性质会受到影响^[27],在修复的土壤上种植的蔬菜的生长也会受到影响.本研究中 Na₂S₂O₈对菠菜的生物量没有影响,可能是因为添加量较低,对土壤的影响较小,进而未影响菠菜的生物量.

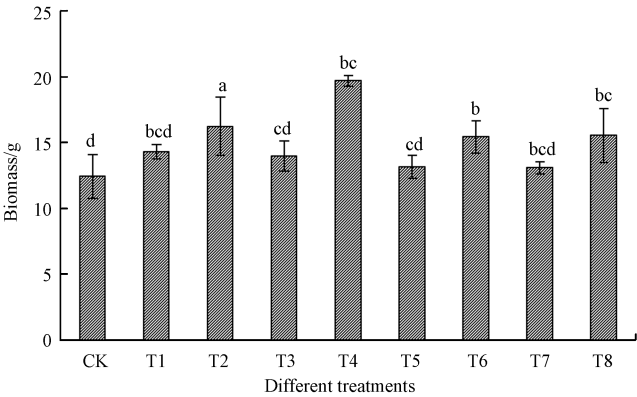


图 3 不同处理下菠菜的生物量

Fig.3 The spinach biomass in different treatments

2.3.2 菠菜中 PAHs 的含量和减少率

菠菜中溶剂萃取态 PAHs 的含量见图 4,地下部中 8 个处理的 PAHs 含量均显著低于对照 ($P < 0.05$),T4 中 PAHs 含量最低,为 245.38 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, T5 中 PAHs 含量最高,为 315.78 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.比较两种氧化剂的处理发现,T3(289.40 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)中 PAHs 的含量显著低于 T4 ($P < 0.05$).在一定程度上,H₂O₂处理效果好于 Na₂S₂O₈.菠菜地上部也有相同的规律.

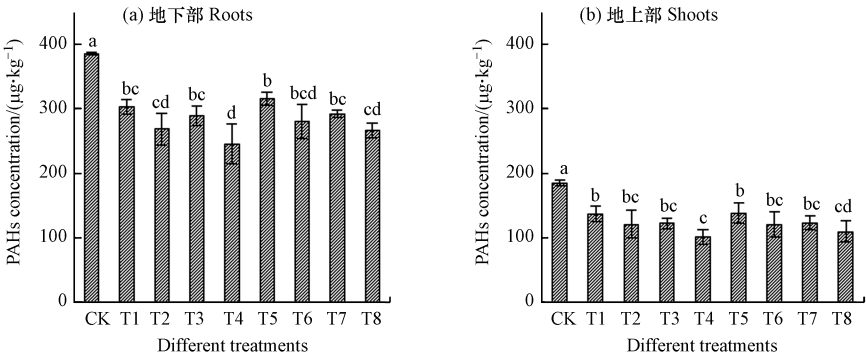


图 4 菠菜中 PAHs 含量

Fig.4 The PAHs concentration in spinach in different treatments

菠菜中溶剂萃取态 PAHs 的减少率见表 5,低环 PAHs 的减少率大多数高于高环 PAHs 的减少率,例如在地下部,T4 中 2 环和 3 环的减少率分别为 52.4%、36.4%,4 环、5 环和 6 环的减少率分别为 30.6%、34.2%和 21.6%,所以一定程度上,菠菜地下部低环 PAHs 的减少率大于高环 PAHs 的减少率.

表 5 菠菜中 PAHs 减少率(%)
Table 5 Reduction percentage of the PAHs in spinach(%)

PAHs		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
地上部 Shoots	2 环 2-ring	39.2	49.0	35.5	49.9	46.5	40.4	20.1	27.7
	3 环 3-ring	24.9	32.2	34.3	47.1	23.0	36.4	36.4	45.4
	4 环 4-ring	21.5	34.7	30.5	39.0	15.0	28.4	30.9	36.9
	5 环 5-ring	32.0	37.1	50.1	44.4	58.0	42.2	47.3	42.1
	6 环 6-ring	26.7	29.4	18.3	68.0	50.2	19.4	30.6	21.1
	Σ16PAH	25.9	34.9	34.0	45.3	25.3	34.9	33.6	40.9
地下部 Roots	2 环 2-ring	46.9	47.0	26.7	52.4	20.5	29.4	27.5	31.8
	3 环 3-ring	18.8	27.7	24.3	36.4	19.4	28.3	27.8	33.4
	4 环 4-ring	12.8	26.7	25.7	30.6	12.1	24.5	16.0	26.1
	5 环 5-ring	41.6	45.5	27.0	34.2	31.8	33.1	27.4	27.0
	6 环 6-ring	13.5	11.5	12.7	21.6	40.2	6.1	22.6	31.2
	Σ16PAH	21.4	30.3	25.0	36.4	18.2	27.4	24.4	30.9

在本研究中,菠菜各部位的 PAHs 含量随着土壤中 PAHs 含量的变化而变化,这与 Khan 等^[28]的发现一致.Kipopoulou 等^[29]发现低环 PAHs 在土壤中的移动性更强大,所以更容易被植物根系所吸收.由表 3 可知,经过化学方法处理后,土壤中低环 PAHs 的去除率高于高环.菠菜中低环 PAHs 的减少与土壤中低环 PAHs 的去除有关,所以菠菜中低环 PAHs 的减少率高于高环.

菠菜地上部中 PAHs 的 BaP_{eq} 见表 6,相比于对照,其他处理下总 BaP_{eq} 都有减少,其中 T4 总 BaP_{eq} 最低,为 1649.1 ng·kg⁻¹,其总 BaP_{eq} 减少最多,达 66.1%,表明经过 H₂O₂、纳米 Fe 粉和 HA 联合处理后减少了菠菜地上中 PAHs 的总 BaP_{eq},提高了人群食用菠菜后的安全性.

表 6 菠菜地上部 PAHs BaP_{eq}(ng·kg⁻¹)
Table 6 The toxic equivalent concentrations of BaP_{eq} in shoots of spinach(ng·kg⁻¹)

BaP _{eq}	TEFs	CK	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
NAP	0.001	20.5	12.5	10.5	13.3	8.6	11.0	12.3	16.4	14.9
ACY	0.001	7.5	4.2	4.0	4.6	2.2	4.2	4.3	3.0	3.6
ACE	0.001	4.7	4.1	3.9	4.9	2.0	3.2	3.6	3.1	2.7
FLU	0.001	25.2	18.6	16.0	15.3	6.4	25.2	16.6	16.3	14.1
PHE	0.001	45.2	36.8	33.4	29.3	22.0	35.1	30.2	30.8	24.5
ANT	0.01	236.5	161.2	148.0	158.0	90.2	142.0	128.7	144.2	131.2
FLA	0.001	16.3	8.9	8.4	8.8	5.7	20.7	11.4	8.2	7.5
PYR	0.001	18.0	13.0	12.1	12.6	6.8	10.7	13.6	12.0	12.5
BaA	0.1	421.5	358.4	302.4	313.3	65.2	155.0	206.7	213.3	201.7
CHR	0.01	102.3	127.8	83.7	93.5	66.6	85.7	78.8	114.3	87.0
BbF	0.1	232.1	188.3	90.0	185.0	126.5	133.3	171.7	75.3	31.7
BkF	0.1	265.5	113.3	168.3	116.7	158.3	103.3	133.3	133.3	188.3
BaP	1	3245.6	2583.3	2550.0	1048.3	933.3	1050.0	1666.7	2183.3	2516.7
DBA	1	156.6	100.0	133.3	112.5	114.6	105.3	130.0	150.0	133.3
BPE	0.01	9.0	6.5	5.3	6.8	2.5	3.3	6.7	6.4	7.3
IPY	0.1	50.2	38.3	46.7	46.3	38.0	36.7	46.5	33.3	38.3
Σ16PAH		4856.8	3775.3	3615.8	2169.3	1649.1	1924.7	2660.9	3143.2	3415.3
减少率 Reduction percentage/%			22.3	25.6	55.3	66.1	60.4	45.2	35.3	29.7

从表 6 看出,在对照中,BaP 和 BaA 两种致癌 PAHs 的 BaP_{eq}比其他 14 种 PAHs 高,表明菠菜地上部的毒性主要来自这两种 PAHs.经处理后,T4 中 BaP 和 BaA 分别减少到 933.3 ng·kg⁻¹、65.2 ng·kg⁻¹,导致 T4 的总 BaP_{eq}减少.有研究者提出,使用 H₂O₂等氧化剂对土壤中 BaP 的去除效果较好^[30],而蔬菜体内 PAHs 的浓度与其生长土壤环境中 PAHs 的浓度有关^[2],所以土壤经 H₂O₂处理后,上面种植的菠菜中 BaP 的含量也会减少,这与本研究的结果一致.

3 结论(Conclusion)

- (1)不同价态铁活化两种不同氧化剂降解土壤中 PAHs 后,H₂O₂的氧化效果要优于 Na₂S₂O₈,纳米 Fe 粉的活化效果要优于 FeSO₄.加入 HA 后,土壤中 PAHs 的去除效果增强.同时,两种氧化剂对低环 PAHs 的去除率高于高环.
- (2)H₂O₂、纳米 Fe 粉和 HA 联合处理下,土壤中不同结合态 PAHs 的平均去除率最高,其中 CHAHs 的去除率最高.
- (3)化学方法处理后菠菜的生物量未受影响.菠菜在 H₂O₂、纳米 Fe 粉和 HA 联合处理下,PAHs 总含量最低,其中低环 PAHs 的减少率比高环 PAHs 高,同时菠菜地上部中 PAHs 的毒性当量浓度最低.

参考文献(References)

[1] RIVAS F J. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138(2):234-251.

[2] 尹春芹, 蒋新, 杨兴伦, 等. 多环芳烃在土壤-蔬菜界面上的迁移与积累特征[J]. 环境科学, 2008, 29(11):3240-3245.
YIN C Q, JIANG X, YANG X L, et al. Characters of soil-vegetable transfer and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Science, 2008, 29(11):3240-3245(in Chinese).

[3] 周际海, 黄荣霞, 樊后保, 等. 污染土壤修复技术研究进展[J]. 水土保持研究, 2016, 23(3):366-372.
ZHOU J H, HUANG R H, FAN H B, et al. A review on the progresses of remediation technologies for contaminated soils [J]. Research of Soil & Water Conservation, 2016, 23(3):366-372(in Chinese).

[4] 赵丹, 廖晓勇, 阎秀兰, 等. 不同化学氧化剂对焦化污染场地多环芳烃的修复效果[J]. 环境科学, 2011, 32(3):849-856.
ZHAO D, LIAO X Y, YAN X L, et al. Chemical oxidants for remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons at a coking site [J]. Environmental Science, 2011, 32(3):849-856(in Chinese).

[5] 王兵, 李娟, 莫正平, 等. 基于硫酸自由基的高级氧化技术研究及应用进展[J]. 环境工程, 2012, 30(4):53-57.
WANG B, LI J, MO Z P, et al. Progress in advanced oxidation processes based on sulfate radical [J]. Environmental Engineering, 2012, 30(4):53-57(in Chinese).

[6] CONTE P, AGRETTO A, SPACCINI R, et al. Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils [J]. Environmental Pollution, 2008, 135(3):515-522.

[7] MESBAIAH F Z, MANSOUR F, EDDOUAOUA K, et al. Surfactant effects on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Desalination & Water Treatment, 2016, 57(13):5995-6000.

[8] WANG W H, HOAG G E, COLLINS J B, et al. Evaluation of surfactant-enhanced in Situ chemical oxidation (S-ISCO) in contaminated soil [J]. Water Air & Soil Pollution, 2013, 224(12):1-9.

[9] TEJEDA-AGREDANO M C, MAYER P, ORTEGA-CALVO J J. The effect of humic acids on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons depends on the exposure regime [J]. Environmental Pollution, 2014, 184(104):435-442.

[10] CHENG K Y, WONG J W. Effect of synthetic surfactants on the solubilization and distribution of PAHs in water/soil-water systems [J]. Environmental Technology Letters, 2006, 27(8):835-844.

[11] PENG S, WU W, CHEN J. Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: influencing factors and removal effectiveness [J]. Chemosphere, 2011, 82(8):1173-1177.

[12] 吴应琴, 陈慧, 王永莉, 等. 腐殖酸对蒽的增溶作用及其影响因素 [J]. 环境化学, 2009, 28(4):515-518.
WU Y Q, CHEN H, WANG Y L, et al. Water solubility enhancement of anthracene by using humic acid [J]. Environmental Chemistry, 2009, 28(4):515-518(in Chinese).

[13] ZHOU W, ZHU L. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by anionic-nonionic mixed surfactant [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2005, 255(1):145-152.

[14] HE L, SONG J, PENG P. Characterization of extractable and non-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments from the Pearl River Delta, China [J]. Environmental Pollution, 2008, 156(3):769-774.

- [15] MALISZEWSKA-KORDYBACH B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination[J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(1-2):121-127.
- [16] PELUFFO M, PARDO F, SANTOS A, et al. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563-564:649-656.
- [17] 高彦征, 朱利中, 凌婉婷, 等. 土壤和植物样品的多环芳烃分析方法研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(5):1003-1006.
GAO Y Z, ZHU L Z, LING W T, et al. Analysis method for Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plant and soil samples[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2005, 24(5):1003-1006(in Chinese).
- [18] DOICK K J, BURAUDEL P, JONES K C, et al. Distribution of aged 14C-PCB and 14C-PAH residues in particle-size and humic fractions of an agricultural soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(17):65-75.
- [19] 高彦征, 刘瑞, 康福星. HPLC/紫外-荧光检测器串联用于检测土壤和植物中的 PAHs 方法[P]. 江苏:CN105784910A, 2016-07-20.
GAO Y Z, LIU R, KANG F X. Method for detecting PAHs in soil and plants by HPLC/UV-fluorescence detector in series[P]. Jiangsu: CN105784910A, 2016-07-20(in Chinese).
- [20] SUMAN S, SINHA A, TARAFDAR A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration levels, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 545-546(68):353-360.
- [21] ZHANG J, FAN S K. Influence of PAH speciation in soils on vegetative uptake of PAHs using successive extraction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320:114-122.
- [22] 邸莎, 张超艳, 颜增光, 等. 过硫酸钠对我国典型土壤中多环芳烃氧化降解效果的影响[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(1):95-101.
DI S, ZHANG C Y, YAN Z G, et al. Oxidative degradation effect of sodium persulfate on polycyclic aromatic hydrocarbons in typical Chinese soils[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(1):95-101(in Chinese).
- [23] 邢维芹, 骆永明, 李立平. 影响土壤中 PAHs 降解的环境因素及促进降解的措施[J]. *土壤通报*, 2007, 38(1):173-178.
XING W Q, LUO Y M, LI L P. Aromatic hydrocarbons in soil and measures for faster degradation: A review[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(1):173-178(in Chinese).
- [24] CHEN W, WANG H, GAO Q, et al. Association of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons with humic acid and humin fractions in a peat soil and implications for their long-term retention[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230:882-890.
- [25] 王晨. 典型土壤中多环芳烃的赋存形态及影响因素初探[D]. 杭州:浙江大学, 2015.
WANG C. The speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons in typical soil and its influential factors[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015(in Chinese).
- [26] 王意泽, 高彦征. 根际土壤中 PAHs 结合态残留的时空分布[C]. 全国农业环境科学学术研讨会, 2013.
WANG Y Z, GAO Y Z. Temporal and spatial distribution of PAHs bound residues in rhizosphere soil[C]. *National Symposium on Agricultural Environmental Science*, 2013(in Chinese).
- [27] 李红兵. 化学氧化结合黑麦草修复污染土壤实验研究[D]. 上海:上海大学, 2015.
LI H B. Chemical oxidation coupled with ryegrass on the remediation of pyrene polluted soil[D]. Shanghai: Shanghai University, 2015(in Chinese).
- [28] KHAN S, AIJUN L, ZHANG S, et al. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in lettuce grown in the soils contaminated with long-term wastewater irrigation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2):506-515.
- [29] KIPOPOULOU A M, MANOLI E, SAMARA C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 106(3):369-380.
- [30] 黎舒雯, 陆敏, 刘敏, 等. 化学氧化剂对多环芳烃污染土壤的修复效果研究[J]. *山东农业大学学报(自然科学版)*, 2016, 47(3):378-382.
LI S W, LU M, LIU M, et al. The remedial effect of oxidants on soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Shandong Agricultural University*, 2016, 47(3):378-382(in Chinese).