

太阳光照射土壤中多环芳烃化合物 (PAHs) 光催化降解动力学^{*}

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, 沈阳, 110036; 2 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳, 110016;

3 沈阳师范大学化学与生命科学学院, 沈阳, 110034)

摘 要 以多环芳烃菲 (Phe)、芘 (Pyr) 和苯并 [a] 芘 (BaP) 为目标污染物, 研究了土壤 pH 和腐殖酸对太阳光降解 PAHs 动力学的影响, 以及土壤 pH 对纳米 TiO_2 和半导体 Fe_2O_3 催化太阳光降解 PAHs 动力学的影响. 结果表明, 太阳光照射下酸性和碱性土壤中 PAHs 的降解快于中性, 在 pH 相同的条件下, 三种 PAHs 的降解快慢的顺序为 $\text{BaP} > \text{Pyr} > \text{Phe}$. 在 PAHs 污染土壤中加入腐殖酸后光降解速率加快, $5\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 腐殖酸可有效地促进土壤中 PAHs 的降解, 腐殖酸起到敏化作用. 在酸性条件下纳米 TiO_2 和半导体 Fe_2O_3 催化降解最快, 在碱性和中性条件下相差不大.

关键词 表层土壤, PAHs, 太阳光, 光催化降解, 动力学.

多环芳烃化合物 (PAHs) 是环境中普遍存在的一类有机污染物^[1], 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. 对柴油颗粒物和植物体等固体表面 PAHs 的光解^[2, 3] 及对土壤介质中 PAHs 光催化降解作用都有一些研究, 结果表明, 光催化能明显促进土壤中 PAHs 的降解, 土壤 pH 值和腐殖酸是影响光催化降解的重要因素^[4, 5]. 但是上述研究都是以人为光源进行光解, 自然光源降解土壤 PAHs 还未见报道.

本文研究在太阳直接照射下的光催化降解, 以期能为光催化降解污染土壤中 PAHs 提供理论依据.

1 实验部分

1.1 土壤样品的制备

清洁土采自中国科学院沈阳应用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 $17.8\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 全氮为 $1.1\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 全磷为 $0.35\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 去除杂物, 室内风干, 研磨后过 1mm 的筛子, 然后间歇式高压蒸汽灭菌 2 次 (每次 0.5h, 121°C).

土壤 pH 影响试验的土样制备方法如下: 将灭菌土壤分别用 H_2SO_4 和 NaOH 调节 pH 值至 4.2 和 9.7, 室内风干, 平衡. 将 pH 值调节至 4.2 和 9.7 的土壤样品和 pH 值为 6.8 原土, 分别按 $40\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的浓度加入 PAHs. 将不同 pH 值污染土壤三等分, 其中一份用于 pH 值对光解的影响实验, 一份加入 2% 的 TiO_2 (wt, Degussa 生产锐钛型, 表面积: $50\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均直径: 20 nm), 一份加入 7% 的 Fe_2O_3 , 混匀后放入冰箱避光保存.

腐殖酸 (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 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 中, 用蒸馏水稀释至 1000 mL 作为储备液; 将储备液以 5、10、20 和 $40\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的浓度分别加入到灭菌的土样中, 在室内风干、平衡, 加入 PAHs, 混匀后放入冰箱避光保存.

1.2 PAHs 光解实验

分别称取土壤样品 5 g 置于直径为 9 cm 的培养皿, 于 2006 年 9 月上旬选择晴朗的天气, 每日早晨 8:00 将土壤样品置于中国科学院沈阳生态所南楼顶部, 进行太阳辐射, 下午 16:00 将样品收回, 避光存放. 每天取样, 3 次重复, 每批样品辐射处理 5d. 紫外辐射强度指数为 7—9 级, 对应紫外辐

2009 年 4 月 3 日收稿.

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (2004CB418506).

^{**} 通讯联系人: Tel: 024-62204951, E-mail: lihongzhang132@163.com

射强度为 1500—3000 $\mu\text{w} \cdot \text{cm}^{-2}$. 沈阳 9月平均温度 17.3—19.8 $^{\circ}\text{C}$, 平均月照射时数 238 h

培养皿中土样移入离心管中并加入二氯甲烷 (土 二氯甲烷 = 1g 5 ml), 超声水浴振荡 2 h, 水温不超过 40 $^{\circ}\text{C}$, 4000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 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 HPLC方法测定 PAHs浓度. BaP的回收率为 (95.25 $\pm$ 2.04) %, Pyr的回收率为 (96.07 $\pm$ 2.81) %. Phe的回收率为 (92.43 $\pm$ 3.02) %.

PAHs用惠普 1090-II高效液相色谱仪测定, 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 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量: 10 μl , 测定时间 20 min, 波长 290 nm.

2 结果与讨论

2.1 土壤 pH值对太阳光降解 PAHs动力学的影响

研究了三种酸碱 (pH值 4.2, 6.8, 9.7) 条件对 BaP、Pyr和 Phe光降解的影响. 表 1给出了在太阳光照射下, 不同酸碱条件对土壤中 BaP、Pyr和 Phe降解动力学参数的影响. 从光解速率常数看到酸性最大, 降解最快, 碱性次之, 而中性条件最慢, BaP、Pyr和 Phe都表现出一致的变化趋势. 在太阳辐射 5d后, 土壤中 BaP在酸性、中性和碱性的残留率分别 57.71%、64.58%和 61.89%; Pyr在酸性、中性和碱性的残留率分别 60.80%、67.43%和 65.28%; Phe在酸性、中性和碱性的残留率分别 59.51%、72.10%和 63.05%. 这种结果同 Fan等^[6]研究土壤中阿特拉津光解的结果相同, 即在酸性和碱性条件下均有促进污染物在土壤中光解的作用, 在中性土壤中光降解速率会有一个最小值. Lehto等^[7]报道了 pH值对水溶液中 PAHs的光降解的影响, 结果表明, 芘、苯并 (a) 蒽, 二苯并 (a, h) 蒽在 pH 5.6的降解速率高于它们在 pH 7.6的溶液中. 在太阳光照射下酸性和碱性土壤中 PAHs的降解快于中性, 原因是土壤中的 H^{+} 和 OH^{-} 在光降解 PAHs起到催化作用.

BaP在酸性、中性和碱性条件下的光解半衰期分别为 52.51, 66.01, 57.28 h; Pyr光解半衰期分别为 52.51, 67.29, 63.01 h; Phe光解半衰期分别为 53.32, 77.88, 55.90 h 对在中性条件下三种 PAHs的光降解半衰期进行比较, 降解顺序为 BaP > Pyr > Phe; 在酸性条件下 BaP和 Pyr的降解速率都快于 Phe; 在碱性条件下, Phe的降解最快, BaP次之, Pyr最慢. 在 pH相同的条件下, 三种 PAHs的降解快慢的顺序不同, 说明土壤酸碱对污染物光降解的影响是同污染物性质密切相关的.

表 1 土壤 pH值对太阳光降解 PAHs参数的影响

Table 1 The effect of different soil pH on the parameters of PAHs photodegradation on soil under solar light

PAH	pH值	动力学模型	光解速率常数 / h^{-1}	半衰期 /h	相关系数 r^2
BaP	4.2	$C_t = 95.94e^{-0.0132t}$	0.0132	52.51	0.9802
	6.8	$C_t = 95.69e^{-0.0105t}$	0.0105	66.01	0.9664
	9.7	$C_t = 96.66e^{-0.0121t}$	0.0121	57.28	0.9751
Pyr	4.2	$C_t = 102.59e^{-0.0132t}$	0.0132	52.51	0.9645
	6.8	$C_t = 101.29e^{-0.0103t}$	0.0103	67.29	0.9817
	9.7	$C_t = 101.69e^{-0.0110t}$	0.0110	63.01	0.9914
Phe	4.2	$C_t = 101.4e^{-0.0130t}$	0.0130	53.32	0.9869
	6.8	$C_t = 102.2e^{-0.0089t}$	0.0089	77.88	0.9499
	9.7	$C_t = 103.48e^{-0.0124t}$	0.0124	55.90	0.9823

2.2 腐殖酸对太阳光降解 PAHs动力学的影响

表 2列出了在太阳光照射下, 不同浓度腐殖酸对土壤中 PAHs的光解动力学参数的影响. BaP污染土壤在加入腐殖酸后降解速率加快, 在添加 0, 5, 10, 20, 40 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 腐殖酸的土壤样品光照 5 d后, 土壤中 BaP的残留率分别为 64.58%, 26.29%, 37.83%, 41.42%, 43.82%; Pyr的残留率分别为 67.43%, 42.56%, 46.46%, 49.46%, 53.50%; Phe的残留率分别为 72.10%, 52.31%, 50.16%, 45.54%, 58.42%. 结果表明, 在太阳光降解土壤中 PAHs时, 腐殖酸起到敏化作用, 合

理地利用腐殖酸可有效地促进土壤中 PAHs的光降解.

在添加腐殖酸的土壤样品光照 40 h后, 土壤中 BaP的光降解速率常数从 0.0105 h^{-1} 增加到 0.0301 h^{-1} ; Pyr的光降解速率常数从 0.0093 h^{-1} 增加到 0.0236 h^{-1} ; Phe的光降解速率常数从 0.0089 h^{-1} 增加到 0.0218 h^{-1} . 可以看到在加入腐殖酸后, 光解速率常数显著增加, 半衰期明显缩短. 土壤中 BaP和 Pyr的降解有相同的变化趋势, 加入 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的腐殖酸后光反应速率明显加快, 随着腐殖酸浓度从 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的增加到 $40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降解速率逐渐减缓. Phe的变化趋势是添加腐殖酸浓度在 $0\text{--}20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间时, 光降解速率加快, 当腐殖酸浓度增加到 $40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 后光解速率减缓.

表 2 不同浓度腐殖酸对太阳光降解 PAHs动力学参数的影响
Table 2 The effect of different HA concentrations on the kinetic parameters of

PAHs photodegradation under solar light					
PAH	腐殖酸浓度 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	动力学模型	光解速率常数 / h^{-1}	半衰期 /h	相关系数 r^2
BaP	0	$C_t = 95.69\text{e}^{-0.0105t}$	0.0105	66.01	0.9664
	5	$C_t = 92.62\text{e}^{-0.0301t}$	0.0301	23.03	0.9664
	10	$C_t = 89.32\text{e}^{-0.0238t}$	0.0238	29.12	0.9514
	20	$C_t = 89.18\text{e}^{-0.0214t}$	0.0214	32.39	0.9394
	40	$C_t = 89.62\text{e}^{-0.0202t}$	0.0202	34.31	0.9284
Pyr	0	$C_t = 101.25\text{e}^{-0.0093t}$	0.0093	74.53	0.9817
	5	$C_t = 103.26\text{e}^{-0.0236t}$	0.0236	29.37	0.9696
	10	$C_t = 104.64\text{e}^{-0.0201t}$	0.0201	34.48	0.9823
	20	$C_t = 106.71\text{e}^{-0.0194t}$	0.0194	35.73	0.9394
	40	$C_t = 104.48\text{e}^{-0.0166t}$	0.0166	41.75	0.9651
Phe	0	$C_t = 102.2\text{e}^{-0.0089t}$	0.0089	77.88	0.9499
	5	$C_t = 104.15\text{e}^{-0.0162t}$	0.0162	42.78	0.9813
	10	$C_t = 106.15\text{e}^{-0.0193t}$	0.0193	35.91	0.9551
	20	$C_t = 105.86\text{e}^{-0.0218t}$	0.0218	31.79	0.9705
	40	$C_t = 102.5\text{e}^{-0.0153t}$	0.0153	45.30	0.9582

2.3 土壤 pH值对 TiO_2 催化太阳光降解 PAHs动力学影响

在 BaP的光催化降解中, 土壤 pH值分别为 4.2, 6.8和 9.7的降解速率常数分别为 0.0311 , 0.0248 和 0.0240 h^{-1} ; Pyr的光催化降解常数分别为 0.0205 , 0.0175 和 0.0173 h^{-1} ; Phe的光催化降解常数分别为 0.021 , 0.0185 和 0.0176 h^{-1} (表 3).

表 3 土壤 pH值对 TiO_2 催化太阳光降解 PAHs参数的影响
Table 3 The effect of soil pH on the kinetic parameters of PAHs photocatalytic degradation using TiO_2 on soil under solar light

PAH	pH值	动力学模型	光解速率常数 / h^{-1}	半衰期 /h	相关系数 r^2
BaP	4.2	$C_t = 89.02\text{e}^{-0.0311t}$	0.0311	22.29	0.9704
	6.8	$C_t = 91.84\text{e}^{-0.0248t}$	0.0248	27.95	0.9732
	9.7	$C_t = 88.56\text{e}^{-0.0240t}$	0.0240	28.88	0.9465
Pyr	4.2	$C_t = 103.97\text{e}^{-0.0205t}$	0.0205	33.81	0.9861
	6.8	$C_t = 103.02\text{e}^{-0.0175t}$	0.0175	39.61	0.9808
	9.7	$C_t = 101.12\text{e}^{-0.0173t}$	0.0173	40.06	0.9932
Phe	4.2	$C_t = 99.64\text{e}^{-0.0210t}$	0.0210	33.00	0.9904
	6.8	$C_t = 105.22\text{e}^{-0.0185t}$	0.0185	37.46	0.9751
	9.7	$C_t = 99.69\text{e}^{-0.0176t}$	0.0176	39.38	0.9832

三种多环芳烃的光催化表现出一致的变化趋势, 在酸性条件下 TiO_2 催化降解最快, 在碱性和中性条件下相差不大. 光照 40 h后, 土壤 pH值分别为 4.2, 6.8和 9.7条件下, BaP的残留率分别为

27.88%, 36.56%, 37.09%; Pyr的残留率分别为 44.51%, 52.70%, 49.60%; Phe的残留率分别为 43.33%, 50.55%, 49.69%. TiO_2 表面在酸性介质中 ($\text{pH} < 6.8$)是释放正离子而在碱性条件下 ($\text{pH} > 6.8$)释放负离子^[8]. 在酸性或碱性条件下土壤中可产生更多的 H^+ 或 OH^- , 这些离子能够加速 PAHs的光催化降解.

2.4 土壤 pH值对 Fe_2O_3 催化太阳光降解 PAHs动力学影响

太阳光照射下不同土壤 pH值条件 Fe_2O_3 催化降解 BaP动力学参数见表 4, 在 pH值为 4.2, 6.8, 9.7时的光催化降解半衰期分别为 24.49, 25.58, 30.80 h Phe的变化趋势与 BaP相同, 在 pH值为 4.2, 6.8, 9.7时的光催化降解 Phe的半衰期分别为 36.48, 37.67, 38.51 h Pyr在 pH值为 4.2, 6.8, 9.7时的光催化降解的半衰期分别为 36.87, 41.75, 40.30 h, 在酸性和碱性条件下快于中性. 从表 4中可以看到 BaP在碱性条件下 Fe_2O_3 的催化降解最慢, 在中性和酸性条件下相差不是很大. 在太阳光照射 40 h后, 土壤 pH值为 4.2, 6.8和 9.7条件下, 土壤中 BaP的残留率分别为 31.19%, 30.72%, 39.44%. Pyr在酸性条件和碱性条件都快于中性, 在光照 40 h后, Pyr的残留率分别为 48.04%, 53.08%, 52.25%. 在光照 40 h后, Phe的残留率分别为 46.86%, 47.02%, 48.05%, 随着土壤 pH值的增加, Fe_2O_3 的催化降解速率减慢, 但减慢的幅度不是很大. Phe在碱性条件下 Fe_2O_3 的催化降解最快, Pyr和 BaP在酸性条件下 Fe_2O_3 的催化降解最快.

表 4 土壤 pH值对 Fe_2O_3 催化太阳光降解 PAHs参数的影响
Table 4 The effect of soil pH on the dynamical kinetic of PAHs photocatalytic degradation using Fe_2O_3 on soil under solar light

PAH	pH值	动力学模型	光解速率常数 / h^{-1}	半衰期 /h	相关系数 r^2
BaP	4.2	$C_t = 91.88e^{-0.0283t}$	0.0283	24.49	0.9817
	6.8	$C_t = 89.84e^{-0.0271t}$	0.0271	25.58	0.9664
	9.7	$C_t = 89.86e^{-0.0225t}$	0.0225	30.80	0.9516
Pyr	4.2	$C_t = 99.75e^{-0.0188t}$	0.0188	36.87	0.9896
	6.8	$C_t = 102.34e^{-0.0166t}$	0.0166	41.75	0.9878
	9.7	$C_t = 104.13e^{-0.0172t}$	0.0172	40.30	0.9772
Phe	4.2	$C_t = 99.20e^{-0.0190t}$	0.0190	36.48	0.9975
	6.8	$C_t = 103.83e^{-0.0184t}$	0.0184	37.67	0.9613
	9.7	$C_t = 102.80e^{-0.0180t}$	0.0180	38.51	0.9695

3 结论

- (1) 在太阳光照射下酸性和碱性土壤中 PAHs的降解快于中性, 在 pH相同的条件下, 三种 PAHs的降解快慢的顺序不同 $\text{BaP} > \text{Pyr} > \text{Phe}$
- (2) PAHs污染土壤中加入腐殖酸后光降解速率加快, 在太阳光降解土壤中 PAHs时, 腐殖酸起到敏化作用, $5\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 腐殖酸可有效地促进土壤中 PAHs的降解. Phe的变化趋势是添加腐殖酸浓度在 $0\text{--}20\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间时, 光降解速率加快, 当腐殖酸浓度增加到 $40\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 后光解速率减缓.
- (3) 太阳光照射下土壤 pH值对 TiO_2 催化降解 PAHs影响的结果表明, 三种 PAHs表现出一致的变化趋势, 在酸性条件下降解最快, 在碱性和中性条件下相差不大.
- (4) 太阳光照射下土壤 pH值对 Fe_2O_3 催化降解 PAHs与 TiO_2 催化降解的结果基本相同, 即在酸性条件下的催化降解最快, 其中 Phe在不同 pH条件下的差异较小.

参 考 文 献

[1] Cemiglia C E, Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [J] . *Biodegradation*, 1992, 3 : 351—368
[2] Matsuzawa S, Nasser-ali L, Garrigues P, Photolytic Behavior of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel Particulate Matter Deposited on the Ground [J] . *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35 : 3139—3143
[3] Niu J F, Chen J W, Dieter M et al., Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Spruce [*Picea abies* (L.) Karst.]

- Needles under Sunlight Irradiation [J]. *Environ. Pollut.*, 2003, **123** (1) : 39—45
- [4] Zhang L H, Li P J, Li X M et al., Photocatalytic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soil Surfaces Using TiO_2 under UV-light [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2008, **158** : 478—484
- [5] Zhang L H, Li P J, Gong Z Q, Photochemical Behavior of Benzo[a]pyrene on Soil Surfaces under UV Light Irradiation [J]. *J. Environ. Sci.*, 2006, **18** (6) : 1226—1232
- [6] Fan X Z, Lu B, Gong A J, Dynamics of Solar Light Photodegradation Behavior of Atrazine on Soil Surface [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2005, **117** : 75—79
- [7] Lehto KM, Vuorima E, Lemmetyinen H, Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Dilute Aqueous Solutions Detected by Fluorescence [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2000, **136** : 53—60
- [8] Higashimura M, Jardim W F, Remediation of Pesticide Contaminated Soil Using TiO_2 Mediated by Solar Light [J]. *Catal. Today*, 2002, **76** : 201—207

KINETICS DYNAMICS OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PAHs ON SOIL SURFACE UNDER SOLAR IRRADIATION

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, 110036, China;

2 Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 110016, China;

3 College of Chemistry and Life Science, Shenyang Normal University, Shenyang, 110034, China)

ABSTRACT

This paper studied the soil borne PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) photodegradation and photocatalytic degradation under solar irradiation with phenanthrene, pyrene and benzo[a]pyrene as target contaminants. The effect of soil pH and humic acids (HA) on the kinetics of photodegradation was studied. The effect of soil pH on the photocatalytic degradation of PAHs was investigated with nano TiO_2 or Fe_2O_3 semi-conductor as catalysts. The results showed that the photodegradation rate of PAHs in acidic or alkaline conditions was greater than that in neutral condition under solar light irradiation. The photodegradation rate of different PAHs follows the order of: BaP > Pyr > Phe at the same soil pH. HA accelerated PAHs photodegradation. HA played a sensitizing role during the PAHs photodegradation. HA concentration of $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ could efficiently sensitized the PAHs photodegradation. In acidic conditions, the photocatalytic degradation rate of PAHs using nano TiO_2 or Fe_2O_3 semi conductor as catalysts were the greatest, while in neutral and alkaline conditions the difference was not obvious.

Keywords: soil surface, PAHs, photocatalytic degradation, solar irradiation, dynamics.