

土壤经不同氧化剂梯度氧化后吸附芘的模型拟合

沈亚婷, 赵靖宇, 李爱民, 张俊, 王学军*

(北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 使用芬顿试剂(F)和次氯酸钠(Na)2种氧化剂对北京东灵山(DL)和云南曲靖(YN)2种山地土壤进行梯度氧化控制, 并将氧化前后的土壤进行芘的批量吸附实验. 实验结果用6种土壤吸附疏水性有机污染物(HOCs)拟合模型进行拟合, 利用判定系数 R^2 和加权方差MWSE判定拟合优劣程度. Polanyi-Manes模型(PMM)在各氧化梯度下具有较小的 $1-R^2$ 和MWSE值. 模型模拟得到饱和吸附容量(Q^0), 次氯酸钠氧化的YN土壤的 Q^0 大于芬顿试剂氧化的YN土壤的 Q^0 , DL则与之相反; 次氯酸钠氧化的YN土壤的 Q^0 大于其氧化的DL土壤 Q^0 . 2种氧化剂条件下, TOC含量较高的DL土壤(0~2.5%)对芘的最大吸附容量与TOC的含量呈正相关. 相反, TOC含量较低的YN土壤(0.1%~0.5%)对芘的最大吸附容量则与TOC含量呈负相关, 2个分别被芬顿试剂和次氯酸钠氧化后的梯度组吸附容量不由TOC含量主导. 4个氧化梯度组中有效吸附潜力均和TOC之间存在线性相关关系, DL土壤被次氯酸钠氧化后有效吸附潜力与TOC呈负相关, 其余3个组呈正相关.

关键词: 土壤; 梯度氧化; 芘; 吸附; 模型

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)01-0214-06

Model Fitting Results of Pyrene Sorption on Soil After Gradient Oxidations by Different Oxidants

SHEN Ya-ting, ZHAO Jing-yu, LI Ai-min, ZHANG Jun, WANG Xue-jun

(Laboratory of Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The influences of the sorption of pyrene on soils after the gradient oxidations with Fenton and NaClO on soil were investigated using two different soil samples from Dongling, Beijing (DL) and Qujing, Yunnan (YN), China. Six models were used to simulate the sorption using coefficient of determination (R^2) and mean weighted square errors (MWSE) to evaluate the goodness of fitting. The results showed that Polanyi-Manes model fitted best among all these models. Both gradient oxidations secured the positive correlation between adsorption capacity of DL soil and TOC, while the results for YN soil were on the opposite. The adsorption capacities of YN soils oxidated by NaClO were stronger than that oxidated by Fenton while opposite results were identified for DL soils. YN soils oxidated by NaClO had stronger adsorption capacities than DL soils. The adsorption of pyrene was influenced by TOC of soil with high TOC (< 2.5%) while no influences were identified with low TOC (0.1%~0.5%). Both DL and YN soils oxidated by NaClO had more equilibrium adsorption potentials. The equilibrium adsorption potentials had good significant linear relationships with TOC. DL soils oxidated by NaClO secured the positive correlation between equilibrium adsorption potentials and TOC, while opposite results were identified in other three oxidated soil groups.

Key words: soil; oxidation gradient; pyrene; adsorption; model

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是目前较受关注的一类致癌、致畸、具有内分泌干扰作用的疏水性有机污染物^[1, 2]. PAHs具有强疏水性, 它趋于吸附到土壤(沉积物)颗粒上, 并随着外界环境的变化在吸附态和溶解态之间相互转化, 从而影响它在环境介质中的迁移和降解. 土壤是PAHs的重要储库, 研究PAHs在土壤中的吸附行为对认识PAHs在环境中的持留、分布、迁移、转化、归宿及生物降解等环境行为, 以及对土壤有机污染的修复和土壤、地下水的污染评估都有重要意义.

很多学者采集和分离了自然土壤中的有机质组分进行PAHs的吸附研究^[3~6], 模拟和验证了一些土壤吸附挥发性有机污染物的吸附模型^[4, 7]. 本研究尝试使用不同氧化剂对不同土壤进行梯度氧化的方

法, 这是一种较少被应用来研究土壤吸附有机污染物的方法, 它可以从土壤有机质变化等土壤理化角度研究土壤对有机污染物的吸附特征. 氧化在一定程度上可以模拟土壤在某些自然条件下的土壤变化, 且目前芬顿试剂氧化^[8]和次氯酸钠氧化等原位化学氧化法是修复土壤污染的重要方法. 目前, 对修复后的土壤吸附有机污染物的机制研究较少. Sun等^[9]用芬顿试剂对3种不同的土壤进行氧化, 并探讨了氧化前后土壤对芘的吸附, 但是该研究缺乏多种氧化剂在多个氧化梯度下的比较. 所以本研究用

收稿日期: 2009-02-13; 修订日期: 2009-06-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(40525003); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415004)

作者简介: 沈亚婷(1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为区域环境科学, E-mail: always1204@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xjwang@urban.pku.edu.cn

不同氧化剂对土壤进行梯度氧化的方法来描述氧化后土壤对有机污染物的吸附特征,无论在实验室机制研究,还是在自然界污染评估和治理方面都具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 样品采集

在北京市东灵山和云南省曲靖市山地分别采集

了 PAHs 背景值含量较低的山地土壤,2 个采样点土壤类型分别为棕色壤土和红色砂壤土,东灵山采样点植被为温带阔叶林,云南曲靖市山地样点植被以稀疏灌木-针叶林为代表.采样时取表层 0~10 cm 的土壤,风干,去除表面的动植物残体,过 100 目筛,避光置于干燥处保存.2 种土壤分别用 DL-Bulk 和 YN-Bulk 表示.测定土壤的基本理化性质如表 1 所示.

表 1 土壤理化参数
Table 1 Physical and chemical parameters of soils

土壤名称	TOC/%	pH	阳离子交换量(CEC) /cmol•kg ⁻¹	元素含量/%			
				C	H	O	N
DL-Bulk	2.21	7.85	18.9	1.95	0.61	4.75	0.11
YN-Bulk	0.46	7.01	6.37	0.52	0.96	6.43	未检出

1.2 前处理

称取适量土壤,分别用芬顿试剂和次氯酸钠氧化,控制实验温度为 25℃,控制氧化时间,使得同种土壤的有机质含量产生梯度差异.预实验确定的氧化条件为:芬顿试剂中过氧化氢和三氯化铁比例为 1 体积 10 mmol/L 硫酸亚铁:2 体积 15% 过氧化氢溶液,pH 值为 3,水土比为 1:1.次氯酸钠的氧化 pH 为 8.5~9.0,水土比为 2:3.2 种氧化剂的氧化方式如下.

芬顿试剂的氧化过程:分别称取 200 g 土壤置于 5 个烧杯中,用 100 mL 蒸馏水润湿 1h,加入 100 mL 质量浓度为 10 mmol/L 的硫酸亚铁溶液和 200 mL 15% 的过氧化氢溶液,用 15% 的硫酸调节溶液 pH 值到 3.分别氧化 1、3、5、7、10 d,每天人工振荡烧杯 5 次,同时向还未收取的样品烧杯中补加 10 mL 10 mmol/L 的硫酸亚铁和 20 mL 15% 的过氧化氢溶液.

次氯酸钠的氧化过程:分别称取 200 g 土壤,加入 300 mL 次氯酸钠(分析纯,有效氯含量>10%),用 3%NaOH 调节 pH 值到 8.5~9.0,分别氧化 1、3、5、7、10 d,每天人工振荡烧杯 5 次,同时向还未收取的样品烧杯中补加次氯酸钠 50 mL.

将氧化后的土壤及氧化剂的混合物充分振荡,倾注在 500 mL 的离心瓶中,使用离心机在转速 3 500 r/min 下离心 20 min.弃去上清液,将土壤再次转移到烧杯中,注入 1 000 mL 蒸馏水,再次混匀,离心.重复 8~10 次,直到上清液无色.将土壤转移到烧杯中,冷冻干燥 5 d,轻轻敲散由于冷冻干燥而板结的团聚块,过 60 目筛,置于干燥器中保存待用.

对 2 种土壤、2 种氧化剂的各氧化批次土样进

行标记,1-DL-F、2-DL-F、3-DL-F、4-DL-F 分别表示 DL 土壤被芬顿试剂氧化后的 4 个梯度,1-DL-Na、2-DL-Na、3-DL-Na、4-DL-Na、5-DL-Na 分别表示 DL 土壤被次氯酸钠氧化后的 5 个梯度,1-YN-F、2-YN-F、3-YN-F、4-YN-F、5-YN-F 分别表示 YN 土壤被芬顿试剂氧化后的 5 个梯度,1-YN-Na、2-YN-Na、3-YN-Na、4-YN-Na、5-YN-Na 分别表示 YN 土壤被次氯酸钠氧化后的 5 个梯度.由于 DL 采样点样品量不足,DL 的芬顿试剂梯度氧化组仅设了 4 个梯度.

1.3 土壤总有机碳测定

分别取预处理后的土壤 0.5 g 研磨使之能全部通过 100 目筛并用总有机碳含量分析仪测定总碳和无机碳,差减法得到 TOC 含量,每个样品重复测定 3 次.

1.4 吸附实验

采用批处理研究经不同处理方法处理后的土壤对芘的吸附特征.芘购于 Acros 公司,模型拟合中需要用到的基本参数如表 2 所示^[10,11].

表 2 芘的常用参数
Table 2 Parameters of pyrene

参数	数值
分子质量(MW)/g•mol ⁻¹	202.3
辛醇水分分配系数(lgK _{ow})	5.18
水溶解度(25℃)C _d /mg•L ⁻¹	0.135
密度(d)/g•cm ⁻³	1.271
临界摩尔体积(V _{临界})/cm ³ •mol ⁻¹	620
摩尔体积(V _s)/cm ³ •mol ⁻¹	159.3
分子体积(MV)/nm ³	0.186

将蒸馏水煮沸 10 min 除氧,冷却,配制 0.01 mol/L CaCl₂ 和 200 mg/L NaN₃ 的混合溶液作为背景溶液,为实现土壤吸附前后液相浓度改变范围在

20% ~ 80% 之间以保证数据的可靠性,本研究通过预实验确定 DL 和 YN 的水土比分别为 10 mL: 0.05 g 和 10 mL: 0.2 g, 平衡实验在 10 mL 的玻璃离心管中进行,加磨口玻璃塞并用封口膜密封固定,防止振荡和离心过程中瓶塞脱落.样品避光存放,每天手动轻轻倒置混匀 2 次,避免产生气泡.分别从 0.05 ~ 200 ng/mL 中选择 8 ~ 9 个跨越 3 个数量级的芘浓度.每个样品每种浓度下设 2 ~ 3 个平行.动力学实验确定固液相芘达到平衡的时间为 4.5 d,故平衡 5 d 后,2 000 r/min 离心 15 min,之后用荧光分析仪测定上清液中芘的浓度.

1.5 质量控制和数据分析方法

每组吸附曲线都有 2 个空白样品,校正实验室的本底值产生的影响.荧光测定芘的响应值时,每个液体样品测定 2 次,每次读取 3 次响应数据,每测定 10 个样品以后用标准样品衡量 1 次,确保基线没有发生漂移,如果基线发生漂移则重新调试和测定.将 8 个浓度等级的芘加入到背景溶液中,到达平衡时间后分别以 2 500 r/min 离心分离 15 min,测定芘的液相浓度,并与理论液相浓度进行比较,回收率可达 89% ± 3.5%,实验方法的可靠性得到保证.

本研究使用 Microsoft Excel 和 Origin 7.5 进行数据处理和拟合,6 个用于拟合的吸附模型如下.

(1) Freundlich 模型(FM)

$$q_e = K_f c_e^N$$

式中, K_f [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/N}$] 为 Freundlich 吸附系数, N 为非线性指数, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为固相平衡浓度; c_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为液相平衡浓度.

(2) Langmuir 模型(LM)

$$q_e = Q^0 c_e / (K_d + c_e)$$

式中, K_d ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为吸附系数, Q^0 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为饱和吸附容量.

(3) Brunauer-Emmett-Teller 模型(BET)

$$q_e = (B Q^0 c_e) / \{ (C_s - c_e) [1 + (B - 1)(c_e / C_s)] \}$$

式中, B 为 BET 常数, C_s 溶质的水相溶解度.

(4) Redlich-Pterson 模型(RPM)

$$q_e = A c_e / (1 + B c_e^g)$$

式中, g 为斜率, A 和 B 分别为拟合参数.

(5) Dual mode 模型(DMM)

$$q_e = K_p c_e + Q^0 c_e / (K_d + c_e)$$

式中, K_p ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) 为分配系数, K_d 为吸附系数.

(6) Polanyi-Manes 模型(PMM)

$$\lg q_e = \lg Q^0 + a(\varepsilon_{sw} / V_s)^b$$

式中, $\varepsilon_{sw} = RT \ln(S_d / c_e)$, ε_{sw} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 为有效吸附潜力, V_s ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) 为溶剂分子体积, a [$(\text{cm}^3)^{b+1} \cdot (\text{kg} \cdot \text{J}^{-1})^{-1}$] 和 b 为拟合参数, $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 为理想气体常数, T (K) 为热力学温度.

2 结果与讨论

2.1 拟合优劣的判断标准

通常来说,在模型拟合过程中选择判定系数 R^2 作为模型拟合优度的判断标准.

$$R^2 = 1 - (\sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2 / \sum Y_i^2)$$

式中, Y_i ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为原始测定的固相中芘的浓度, $\hat{Y}_i$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为拟合后等液相浓度下对应的芘的固相浓度.有的研究也使用加权方差判断拟合优度^[12]:

$$\text{MWSE} = \sum [(Y_i - \hat{Y}_i)^2 / Y_i^2] / v$$

式中, v 为自由度, FM、LM 和 BET 的 v 为 $n - 2$, RPM、DMM 和 PMM 的 v 等于 $n - 3$, n 为参与拟合的点对数量.通常 R^2 较高时, MWSE 也很小,但是有时当拟合结果的 R^2 较低时, MWSE 值可能很大^[12], 本研究参与拟合的实验组较多,为了选择最优的拟合模型,本研究对所有吸附组进行吸附特征的比较,使用 R^2 值和 MWSE 值同时进行拟合优劣判断,再对最优拟合模型的参数进行比较,讨论不同氧化剂在不同氧化梯度下土壤对芘的吸附特征.

2.2 不同模型拟合结果讨论

6 个模型对吸附平衡数据拟合结果的 $1 - R^2$ 和 MWSE 值越低表明拟合优度越大,本研究认为, $1 - R^2$ 小于 0.1 则模型拟合最优,当 $1 - R^2$ 普遍大于 0.3 时,这个模型拟合效果不理想.通过 $1 - R^2$ 值判断后,拟合结果较好的模型 MWSE 值做相对大小比较,选择具有最小拟合结果的模型即为最优拟合模型.

FM 和 PMM 的拟合结果的 $1 - R^2$ 值分别只有 1 次和 3 次大于 0.1,即用 $1 - R^2$ 衡量拟合结果, FM 和 PMM 这 2 个模型可以达到最优.

除了 FM 拟合的 DL-Na-1、DL-Na-3、DL-Na-5 和 YN-F-3 的 MWSE 值显著小于 PMM 拟合 MWSE 值外,其余梯度均表现出 PMM 模型小于 FM 的 MWSE 值, PMM 模型拟合优度高于 FM.综合 $1 - R^2$ 和 MWSE, PMM 的拟合结果最可靠,其次是 FM,所以本研究在后面的吸附特征解释中,主要用这 2 个模型的拟合参数结果. BET 模型拟合结果的 $1 - R^2$ 和 MWSE 值都远大于其余 5 个模型的相应结果,拟合

优度最差.

可以看出, 不同模型对拟合不同土壤的吸附都会表现出一定的局限性, 如果选择不同的拟合优度判定标准, 判定结果也可能发生差异. 本研究选择的 6 个模型有 2~ 3 个模型参数, 有研究指出拟合参数越多, 拟合效果越好^[13]. 在本研究中, PMM 具有最多的拟合参数, 并且具有相对较低的 MWSE 和 $1-R^2$ 值. 但同样具有 3 个拟合参数的 RPM、PMM 的拟合效果对不同的土壤的优越性表现出一定差异, 2 个参数的 Freundlich 拟合 2 种不同的氧化剂氧化的土壤时, 拟合结果也会优于 3 个参数的吸附模型. 所以模型拟合的效果与参数的数量并不一定相关. 本研究中, 由于 PMM 模型具备拟合所有种类土壤的较小的判定系数和 MWSE, 下面将重点讨论该模型表征的不同氧化剂处理后土壤吸附芘的特征.

2.3 PMM 拟合结果

2.3.1 Polanyi 假设

PMM 模型需满足 Polanyi 理论的 3 个假设, 即每种吸着物表面具有被吸附空间, 且吸附实验的液相需要具备和土壤溶液相一致的性质. 由于土壤表面存在吸附空间且在实验设计中保证了背景溶液与土壤溶液性质的一致性, 故前 2 个假设均已满足. 有效吸附潜力独立于温度条件是第 3 个假设, 定义潜在有效吸附潜力 $\varepsilon = RT \ln(C_s/c_e)$ 为克服固相吸着物吸引力把分子从吸附空间中转移到场外的某个点位上需要的能量, Q^0 为吸附体积对 DL-Bulk 和 YN-Bulk 分别做 15、25、35℃ 下的特征曲线. 由图 1 可见, 在 3 个不同的温度下, DL-Bulk 和 YN-Bulk 对芘的吸附独立于温度, 故本研究使用 PMM 模型可以保证拟合参数的有效性.

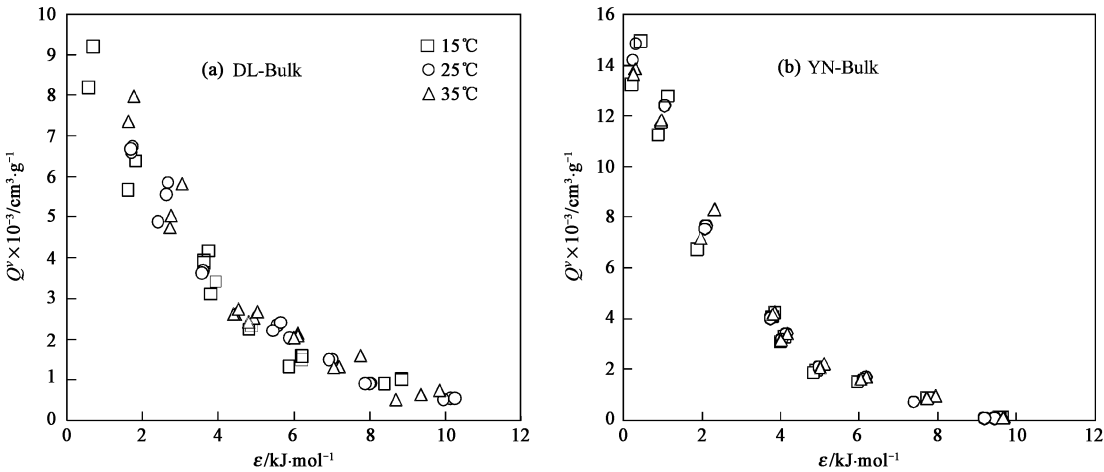


图 1 土壤在不同温度下吸附芘的特征曲线

Fig.1 Characteristic curves of pyrene adsorption

2.3.2 PMM 模型拟合结果

批量吸附实验结果经过 PMM 模型的拟合, 得到 a 、 b 和 Q^0 的参数值, 见表 3.

梯度氧化的假设是土壤的有机质发生变化, 从而导致吸附的非线性和吸附容量发生变化. 分别从梯度变化的角度研究土壤吸附特征参数的变化规律, 并探讨有机质含量与土壤吸附参数之间的关系.

PMM 模型中最重要的参数是 Q^0 , 表征了土壤的饱和和吸附容量. 图 2 比较了 4 个梯度氧化组的 TOC 和 Q^0 的关系.

各梯度组 TOC 数据经 K-S 检验呈正态分布. 东灵山土壤分别经过芬顿试剂和次氯酸钠氧化后, 2 个组之间的 TOC 含量差异显著 ($p < 0.05$), 且 DL-Na

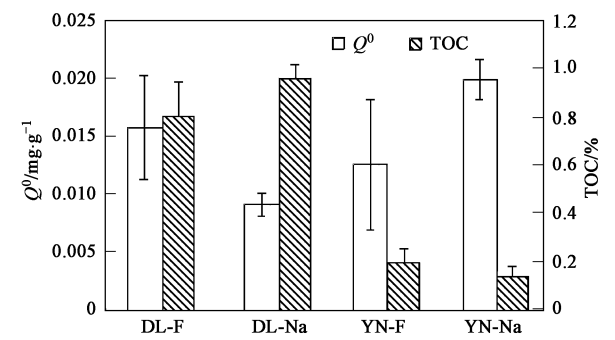


图 2 组间 TOC 与 Q^0 的关系

Fig.2 Relationship of TOC and Q^0

组的 TOC 大于 DL-F 组, 前者的氧化结果比后者表现出更大的饱和吸附容量 ($p > 0.05$). 2 组云南曲靖

表3 PMM 模型拟合结果比较

Table 3 Regression of pyrene adsorbed by soils using PMM model

梯度名称	<i>a</i>	Std. E	<i>b</i>	Std. E	<i>Q</i> ⁰	Std. E	<i>R</i> ²	梯度名称	<i>a</i>	Std. E	<i>b</i>	Std. E	<i>Q</i> ⁰	Std. E	<i>R</i> ²
DL-Bulk	- 20.69	7.03	0.89	0.12	0.0825	0.0143	0.988	YN-Bulk	- 25.23	49.44	0.86	0.51	0.0039	0.0016	0.850
DL-F-1	- 21.24	7.28	0.93	0.10	0.0219	0.0014	0.977	YN-F-1	- 10.81	4.01	0.69	0.12	0.0052	0.0009	0.975
DL-F-2	- 30.30	15.15	1.14	0.17	0.0126	0.0016	0.985	YN-F-2	- 12.93	5.49	0.67	0.14	0.0108	0.0027	0.978
DL-F-3	- 26.75	13.62	1.10	0.16	0.0124	0.0008	0.975	YN-F-3	- 6.59	3.77	0.52	0.22	0.0110	0.0060	0.910
DL-F-4	- 12.02	5.51	0.76	0.15	0.0164	0.0027	0.972	YN-F-4	- 8.37	2.35	0.49	0.12	0.0159	0.0091	0.972
DL-Na-1	- 74.73	86.08	0.89	0.34	0.0083	0.0012	0.946	YN-F-5	- 5.79	3.12	0.39	0.29	0.0201	0.0353	0.894
DL-Na-2	- 1952.96	4229.62	1.32	0.62	0.0084	0.0008	0.941	YN-Na-1	- 43.82	11.18	0.86	0.07	0.0196	0.0007	0.995
DL-Na-3	- 189.78	370.60	2.30	0.58	0.0107	0.0022	0.912	YN-Na-2	- 64.92	19.93	1.13	0.09	0.0202	0.0006	0.995
DL-Na-4	- 913.39	1549.80	1.59	0.49	0.0091	0.0010	0.962	YN-Na-3	- 60.78	22.11	1.25	0.10	0.0184	0.0006	0.991
DL-Na-5	- 276.49	379.34	2.03	0.42	0.0090	0.0008	0.951	YN-Na-4	- 74.68	55.47	1.26	0.20	0.0188	0.0012	0.972
								YN-Na-5	- 32.43	9.17	1.29	0.08	0.0229	0.0011	0.994

土壤被芬顿试剂和次氯酸钠氧化后,TOC 含量没有显著差异($p > 0.05$),但后者比前者表现出更大的饱和和吸附容量($p > 0.05$).被芬顿试剂氧化过的组分 Q^0 的梯度范围大,总体来说,饱和吸附容量 $YN-Na > YN-F, YN-Na > DL-Na, DL-F > DL-Na$.说明此时经过氧化,TOC 含量对土壤饱和吸附容量的影响下降为次要因素,有文献报道,被芬顿试剂氧化后的土壤有机质的含量和结构都会发生变化^[4],土壤的 SOM 结构、无机矿物组分、比表面积、孔隙度等因素中的某个或某几个可能超过了 TOC 从而成为影响土壤饱和吸附的重要因素.

4 个梯度组 TOC 和 Q^0 的变化规律如图 3 所示.经过单因素方差分析,4 个氧化梯度组的 TOC 存在显著的组间差异($p < 0.05$),DL 和 YN 土壤经过芬顿试剂氧化后,表现出较好的 TOC 梯度差异,经过次氯酸钠氧化后梯度之间的 TOC 含量表现出轻微

波动.DL 土壤随着氧化时间即氧化程度的增加, Q^0 呈现递减趋势,与氧化过程中 TOC 的变化表现出相同的规律.云南土壤的结果恰好相反,即随着氧化时间即氧化程度的增加, Q^0 呈增加趋势.

将 DL-F、DL-Na、YN-F、YN-Na 4 个梯度组中 Q^0 值和 TOC 含量线性回归,依次得到如下关系:

$$Q^0 = 0.0088 \cdot \text{TOC} + 0.0087 \quad R^2 = 0.0777$$
$$Q^0 = 0.0159 \cdot \text{TOC} - 0.0063 \quad R^2 = 0.7476$$
$$Q^0 = -0.1093 \cdot \text{TOC} + 0.0349 \quad R^2 = 0.8787$$
$$Q^0 = -0.0192 \cdot \text{TOC} + 0.0227 \quad R^2 = 0.1647$$

从 4 个梯度组 Q^0 和 TOC 的线性关系可以看出,DL-Na 和 YN-F 梯度组中的 TOC 与 Q^0 拟合的 R^2 值较大,且在 DL-Na 梯度组中 Q^0 和 TOC 为正相关关系,而在 YN-F 梯度组中则呈负相关关系.可见 2 种不同土壤和 2 种不同氧化剂条件共同导致了在不同梯度组中用 TOC 预测 Q^0 时产生的组间差异.对

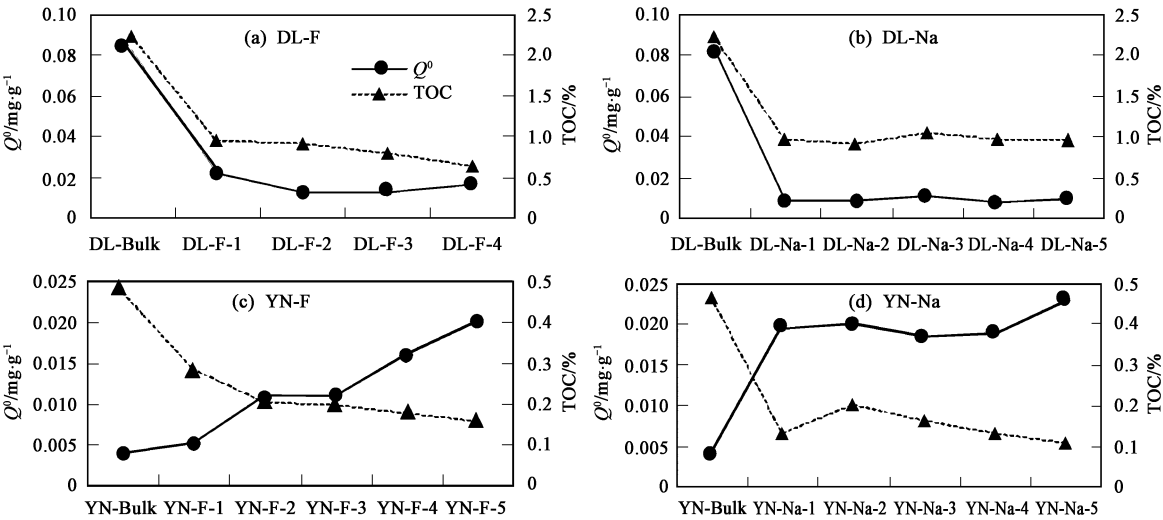


图3 组内 TOC 与 Q^0 的关系

Fig. 3 Relationship between TOC and Q^0 in different oxidation groups

于 TOC 含量在 0~2.5% 之间的 DL 的土壤来说, TOC 仍然是决定饱和吸附容量的主要因素. 有文献报道, 当有机碳含量达 0.01% 时, 无机矿物的作用不显著, 土壤有机质对 HOCs 的吸附成为主导因素^[15], 本研究中 YN 土壤氧化前后 TOC 含量介于 0.1%~0.5% 之间, 尤其是在 YN-F 和 YN-Na 梯度组, 但随着 2 种氧化剂使得 YN 土壤的 TOC 下降, TOC 和 Q^0 之间的负相关关系预示着在 YN 土壤这样的有机质含量较低的土壤条件下, Q^0 很可能与其它土壤理化参数之间存在相关关系, TOC 已经不是影响土壤最大吸附容量的重要因素.

PMM 模型中的另外 2 个参数 a 和 b 均与有效吸附潜力有关, a 或 b 的相对大小可以描述由于吸附质的差异导致的有效吸附潜力的差异^[16, 17], 由于 a 是负值, 且与 b 存在数量级的关系, 用 b 表征有效吸附潜力的相对大小. 将 DL-F、DL-Na、YN-F、YN-Na 4 个梯度组中 b 值和 TOC 含量线性回归, 依次得到如下关系:

$$b = 0.7483 \cdot \text{TOC} + 0.3770 \quad R^2 = 0.3661$$

$$b = -4.7107 \cdot \text{TOC} + 6.3751 \quad R^2 = 0.4209$$

$$b = 2.1808 \cdot \text{TOC} + 0.1074 \quad R^2 = 0.7086$$

$$b = 1.7913 \cdot \text{TOC} + 0.9323 \quad R^2 = 0.3949$$

从 4 个线性回归方程可以观察到, YN-Na 组的 b 和 TOC 有较好的相关关系, 其余 3 个梯度组相关系数均小于 0.5. 在 DL-Na 梯度组中, TOC 和有效吸附潜力呈负相关, 其余 3 个梯度组则表现为 TOC 越大, 有效吸附潜力越大, 且 TOC 与 b 之间的倍数关系也体现了 4 个梯度组中有效吸附潜力随着 TOC 的变化率的差异.

3 结论

使用芬顿试剂和次氯酸钠分别对北京东灵山和云南曲靖 2 种土壤氧化后, DL 土壤形成良好的 TOC 梯度. 用判定系数 R^2 和加权方差 MWSE 综合判断模型拟合优劣的标准, PMM 模型对各组土壤吸附芘的拟合具有优于其他 5 种模型的 R^2 和 MWSE 值. 使用 PMM 拟合出的模型参数表现出北京东灵山土壤经过 2 种氧化剂的氧化后, 饱和吸附容量均与 TOC 呈正相关, 云南曲靖土壤的结果则与之相反. 总体来说, 饱和吸附容量 YN-Na > YN-F、YN-Na > DL-Na、DL-F > DL-Na. TOC 含量较高的土壤 (DL) 经过 2 种氧化剂梯度氧化后, 对芘的最大吸附容量与 TOC 的影响呈正相关, TOC 含量较低的土壤 (YN) 经过 2

种氧化剂氧化后, 最大吸附容量则与 TOC 含量呈反比, 其吸附容量不由 TOC 含量主导. 有效吸附潜力与 TOC 的线性关系在 4 个梯度组中都表现出差别. 参考文献:

- [1] Santodonato J. Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: Relationship to carcinogenicity[J]. *Chemosphere*, 1997, **34**(4): 835-848.
- [2] May W E, Wask S P, Freeman D H. Determination of Solubility Behavior of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water[J]. *Analytical Chemistry*, 1978, **50**(7): 997-1000.
- [3] Ran Y, Sun K, Yang Y, *et al.* Strong Sorption of Phenanthrene by Condensed Organic Matter in Soils and Sediments[J]. *Environmental Science Technology*, 2007, **41**(11): 3952-3958.
- [4] Pan B, Xing B S, Tao S, *et al.* Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption[J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(7): 1262-1269.
- [5] Wang K J, Xing B S. Chemical extractions affect the structure and phenanthrene sorption of soil humin[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, **39**(21): 8333-8340.
- [6] 吴文铸, 占新华, 周立祥. 水溶性有机物对土壤吸附解吸芘的影响[J]. *环境科学*, 2007, **28**(2): 267-271.
- [7] Walters R W, Luthy R G. Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon[J]. *Environmental Science Technology*, 1984, **18**(6): 395-403.
- [8] Chamorro E, Marco A, Espuglas S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability[J]. *Water Research*, 2001, **35**(4): 1047-1051.
- [9] Sun H W, Yan Q S. Influence of Fenton oxidation on soil organic matter and its sorption and desorption of pyrene[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **144**(1-2): 164-170.
- [10] [http://chrom.tutms.tut.ac.jp/JINN/Q/DATABASE/\[EB/OL\]](http://chrom.tutms.tut.ac.jp/JINN/Q/DATABASE/[EB/OL]).
- [11] [http://www.chemfinder.com/\[EB/OL\]](http://www.chemfinder.com/[EB/OL]).
- [12] Yang K, Zhu L, Xing B. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Carbon Nanomaterials[J]. *Environmental Science Technology*, 2006, **40**(6): 1855-1861.
- [13] Sander M, Pignatelli J J. Characterization of charcoal adsorption sites for aromatic compounds: Insights drawn from single-solute and Bi-solute competitive experiments[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, **39**(6): 1606-1615.
- [14] Gates D D, Siegrist R L. *In-Situ* Chemical Oxidation of Trichloroethylene Using Hydrogen Peroxide[J]. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 1995, **121**(9): 639-644.
- [15] Mader B T, Uwe-Goss K, Eisenreich S J. Sorption of Nonionic, Hydrophobic Organic Chemicals to Mineral Surfaces[J]. *Environmental Science Technology*, 1997, **31**(4): 1079-1086.
- [16] Dubinin M M. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces[J]. *Chemical Reviews*, 1960, **60**(2): 235-241.
- [17] Crittenden J C, Sanonraj S, Bulloch J L, *et al.* Correlation of Aqueous Phase Adsorption Isotherms[J]. *Environmental Science Technology*, 1999, **33**(17): 2926-2933.