

有机质对多环芳烃环境行为影响的研究进展

平立凤^{1,2} 骆永明¹

(1 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所) 南京 210008; 2 浙江省农业科学院农产品质量标准研究所 杭州 310021)

摘要 多环芳烃(PAHs)的归宿和毒性受其环境行为的影响,主要取决于环境中各个因素的交互作用,而有机质是相当重要的因素,有机质对环境中 PAHs 的物理化学行为、生物过程均有一定的影响。本文着重介绍了有机质对水体、土壤和沉积物中 PAHs 的吸附、溶解和迁移以及生物可利用性和毒性等方面的影响,总结了离子强度、pH、表面活性剂、时间等影响有机质与 PAHs 作用的因素,同时简要介绍了土壤和沉积物中结合残留态 PAHs 的研究情况,指出结合残留态 PAHs 现有的研究方法有热解法和同位素标记法,最后提出系统地研究内源有机质(尤其碳黑和腐殖酸)的组成、性质与土壤 PAHs 的锁定与降解的关系和利用外源有机物强化修复污染的环境是今后研究的重点。

关键词 锁定; 降解; 多环芳烃; 有机质; 土壤; 沉积物

中图分类号 X131

多环芳烃(PAHs)是2个或2个以上的芳香环稠合在一起的一类惰性较强、性质稳定的化合物,因其具有致癌性、致畸性、致突变性,美国环保局已把16种多环芳烃列入优先控制的有毒有机污染物黑名单中^[1~3]。PAHs在环境中虽然是微量的,但其分布较广,人们可以通过呼吸、饮食等多种途径摄入,对人类健康有极大的危害。

PAHs与土壤、沉积物、水体中固体悬浮物质等介质之间的吸附、解吸、生物转化等行为强烈影响PAHs在环境中的迁移和最终命运,同时制约着环境质量标准的确立和PAHs修复的彻底性^[4,5]。受有机质的影响,PAHs在沉积物上吸附比在土壤上的吸附强^[6,7],有机质的吸附,限制了PAHs的降解^[8]和提取^[9];同时有机质作为微生物的营养物质,影响PAHs的生物降解过程,因此有机质对PAHs的环境行为有重要影响^[10],而且影响是多方面的。PAHs和它们的代谢产物与有机质共价结合,形成结合残留态,被认为是腐殖质的一部分,但很难确定是否对环境安全和人体健康构成威胁^[11],因而有机质对PAHs环境行为的影响一直受到众多专家的关注。本文将从有机质对环境中PAHs物理化学行为、生物过程的影响及其相互作用的影响因素和结合残留态的研究等方面进行综述。

1 有机质对环境中PAHs的物理化学行为的影响

PAHs主要是由石油、煤炭、木材、气体燃料、纸张等不完全燃烧以及在还原状态下热分解而产生的;火山活动和微生物内源合成等是环境PAHs的自然来源,但人为活动特别是化石燃料的燃烧是环境PAHs的主要来源^[12]。PAHs作为一种疏水有机污染物,它在环境中的行为受控于一系列物理、化学及生物过程,其中最重要的是物理迁移、化学及生物转化,主要体现在不同环境介质(大气、水、沉积物及生物)中的分布。在土壤、沉积物和水体环境中,有机质对PAHs的行为影响均有一定的研究报道。

1.1 对土壤中PAHs化学行为的影响

吸附作用是控制污染土壤PAHs归宿的主要化学过程,影响PAHs在土壤中吸附能力的主要因素是土壤中有机质的数量和质量^[13,14]。PAHs在土壤中的吸附存在两个不同的过程:“快”和“慢”,其中慢过程持续时间很长,一直到土壤有机质的吸附能力耗尽并达到平衡为止。关于吸附与解吸机理和模型方面,已有详细的叙述^[15,16]。

PAHs在土壤中的滞留通常认为是由于其分配进入土壤颗粒有机质中或土壤微孔隙分子中,因此土壤有机质影响了PAHs的归宿:有机质含量高的土壤对PAHs的吸附量和吸附强度均较高,有机质吸附限制了土壤中PAHs的降解^[17]。曹红英等^[18]研究天津地区菲的空间分异多介质归趋模型结果也证实,PAHs在土壤中的分布主要受控于土壤有机质

对降解的影响。而且, 有机质的质量和 PAHs 吸附的点位对 PAHs 的光降解起决定性作用, 吸附在土壤颗粒或有机质表面的可以被光解, 而吸附在深层的不能发生光解^[19]。

PAHs 和它们的代谢产物与有机质结合基于非共价键(疏水吸附、电荷转移, 氢键)和共价键(酯、醚、碳-碳键等)^[20]。在这一结合过程中, 腐殖物质与 PAHs 的结合比其与无机成分结合得更紧密^[21], 因此腐殖质类有机物可能起到关键的作用。高分子量的 PAHs 随土壤有机质分解程度即腐殖化程度的加深而富集, 而低分子量的 PAHs 则是减少^[19], 这主要是因为有机质分解过程中形成含有各种芳烃结构的腐殖物质, 其与不同性质的 PAHs 有不同的亲和性。高分子量、低溶解性的 PAHs 与胡敏素(Hu, 不溶性腐殖物质)结合力比与腐殖酸(HAs, 溶解性腐殖物质, 包括胡敏酸(HA)和富啡酸(FA))结合力强, 而低分子量、高溶解性的 PAHs 则相反。如溶解度很低的苯并[a]芘(B[a]P)与 FA 亲和力很弱(相对于菲和萘而言), 而与整个土壤表现出中等的结合力, 在 FA 的极性部分几乎没有检测到 B[a]P, 几乎所有的结合态 B[a]P 都在 Hu 组分中; 而溶解度较高的萘与 FA 亲和力强^[22], 分配在 FA 组分中的也较多。Nam 和 Kim^[23]把菲投入土壤中老化 100 天后, 将土壤腐殖质分成 HA, FA 和 Hu, 然后用有机溶剂提取测定各组分中菲的含量, 结果表明<12% 的菲结合在 HA 或 FA 上, 而 90%~93% 结合在 Hu-矿物复合体上。与 Hu 组分结合的 PAHs 很大一部分很难去除, 且用一般的有机溶剂很难将其提取出来, 被称为结合残留态。

外源有机质进入土壤, 可能增加对 PAHs 的吸附。实验研究表明, 有煤焦油存在于土壤中时, 作为一种异质有机质(XOM), 由于其无定形性和与萘极端的亲和性, 导致萘主要分配在 XOM 上^[24]。腐殖物质是土壤有机质的活性部分, 对土壤中污染物的吸附、分配等作用有重要的影响。腐殖物质加入土壤, 增加了土壤有机质的含量, 从而增加了 PAHs 的吸附, 降低了其移动性和降解性, 也可能降低其回收率。土壤中加入 HA(从土壤中按国际腐殖酸协会(IHSS)的方法提取), 老化一段时间后, 加入 PAHs, 随 PAHs 疏水性增强和 HA 用量的增加, PAHs 回收率降低^[25], 并且降低了 PAHs 的移动性, 主要是因为外源有机质增加了土壤表面积, 从而增加了对 PAHs 的吸附。但 Laor 等^[26]通过室内模拟实验研究表明, 溶解性 HA 能使矿物-HA 复

合体上的菲释放出来, 增加菲的移动性; 也有研究者在沙粒中进行研究, HA 增加了菲和芘的移动性, 增强了下渗^[27]。存在分歧的原因可能是实验操作的差异, 如前者是将 HA 与土壤或矿物充分吸附反应后, 加入 PAHs 进行实验; 而后者是在矿物-PAHs 结合后, 加入 HA 进行实验, HA 与吸附到矿物上的 PAHs 结合而进入到土壤溶液中。

1.2 对沉积物中 PAHs 化学行为的影响

由于其水溶性低, 辛醇-水分配系数高, PAHs 极易分配到沉积物中, 沉积物成了 PAHs 的蓄积库, 使沉积物中 PAHs 的浓度高出水中浓度几个数量级。在沉积物中 PAHs 的吸附比在土壤上的吸附强, 主要是受含量相当高的有机质的影响^[6], 并且有机质的质量和数量对于吸附 PAHs 的作用比吸附 PCBs(多氯联苯)更强。沉积物由于有较高含量的有机质, 因此具有复杂的孔隙结构, 这些孔隙结构具有快速吸附的外表面和缓慢吸附的内表面^[28]。污染物与沉积物颗粒中有机胶体形成了有机复合物, 从而与沉积物颗粒结合更紧密^[29], 也可能是吸附在有机 C 的碳黑(black carbon)部分, 因为已有研究表明碳黑浓度对 PAHs 的吸附起重要作用^[30]。

碳黑主要是植物、木材和化石燃料等含 C 物质不完全燃烧而产生的, 也可能是工业过程的副产品, 在环境中无处不在, 分布很广^[31]。碳黑具有高度芳香化结构, 生物化学和热稳定性好, 即使通过沉降、掩埋、风化等地质年代的循环过程, 碳黑仍能在土壤和沉积物中大量存在^[32], 多达沉积物有机 C 总量的 20%~80%^[33, 34]。碳黑具有较高的表面积, 能使极性或非极性有机化合物线性吸附发生偏离^[35, 36]。Cornelissen 等^[37]将沉积物在 375 °C 燃烧制成只含有碳黑而没有其他有机 C 的沉积物, 用于研究碳黑对菲的吸附, 表明碳黑是更重要的地球吸附剂组分, 尤其在菲浓度较低时, 碳黑吸附占主导地位。碳黑作为一种有机 C, 对 PAHs 吸附的研究越来越受到重视, 但吸附机理仍不清楚, 有待于深入研究。

1.3 对水体中 PAHs 化学行为的影响

水体中 PAHs 主要有两种形式存在: 溶解于水中 and 吸附在固体悬浮颗粒上^[38]。PAHs 由于溶解度较低, 在水体表层浓度通常较低。水体 PAHs 污染主要源于河流输入和大气输入。河流输入是水环境 PAHs 污染的重要来源, 一般在靠近工业发达地区、油田和排污口等污染源的水中 PAHs 的浓度较高; 大气干湿沉降输入使水体表层 PAHs 量比水体下层中高得多, 而接近水底 PAHs 的量比表层水中高

得多,这主要是因为沉积物颗粒的再悬浮作用^[39]。

水体中 PAHs 浓度随颗粒有机 C 浓度和溶解有机 C 浓度增加而增加。Zhou 等^[40]研究了 Humber 河口悬浮颗粒中芴和芘的含量,结果表明颗粒有机质在颗粒/水交换作用之间起主要作用,颗粒有机质是悬浮颗粒物上污染物浓度的良好指示器。水体溶解性有机物质通过与 PAHs 结合和相互作用,能够改变 PAHs 的物理化学状态。腐殖物质类似于表面活性剂^[41],能够提高 PAHs 的水溶性,从而增加水中 PAHs 的浓度,并影响其降解,作用的正负效应取决于腐殖物质来源^[42]。HA 增加了水层中 PAHs 的溶解性,800 mg/L 的 HA 使 PAHs 溶解性增加了 3 倍^[43];溶解性 HA 使水相中芘浓度增加了 3 倍^[44]。

2 有机质对环境中 PAHs 生物过程的影响

有机质对 PAHs 生物过程的影响是双方面的。其一是有机质作为一种营养物质,有利于吸收、转化或降解 PAHs 生物的生存和生长,增强生物修复活性;其二是有机质强烈吸附 PAHs 变成吸附态,其中一部分可能会形成结合残留态,难以被生物利用,从而减少了生物毒性。

植物主要通过 3 种机制降解、去除 PAHs,即植物直接吸收;植物释放分泌物和酶,刺激根际微生物的活性和生物转化作用;植物增强根际的矿化作用。Banks 等^[45]用酥油草进行苯并[a]芘污染土壤的降解研究,发现根际可以促进降解,在 6 个月降解率可以达到 50% 以上,同时说明植物明显地影响土壤中苯并[a]芘的归宿。丁克强等^[46,47]报道,黑麦草能促进根际土壤中菲和苯并[a]芘的降解,在种植黑麦草的盆栽试验过程中,发现土壤中 PAHs 的可提取浓度随时间延长逐渐减少。植物的作用主要体现在根际分泌的有机物对微生物和酶的作用,如增加微生物数量和根际特殊微生物区系的选择性,从而改善土壤的理化性质,提高污染物的腐殖化和吸附性能,从而增加污染物的生物有效性^[48]。PAHs 等有机物染物的生物有效性是植物对污染物降解成功与否的关键,有效性与有机质含量等土壤性质有关^[49],有机质含量高的土壤对 PAHs 的吸附性强,PAHs 植物有效性较低。另外植物根系分泌的有机物可使根际有机质含量增加,使 PAHs 形成结合残留态,用一般的试剂和方法不能检测到,而表面上增加了植物根际的修复效果,PAHs 在根际土壤中分布变少,是否与结合残留有关还有待于研究^[50]。

微生物通过以 PAHs 作为唯一的 C 源和能源

和把 PAHs 与其他有机物进行共代谢(或共氧化)两种方式对 PAHs 进行代谢。关于 PAHs 与有机质结合形成的吸附态,是否可以为微生物利用,看法不一。有研究者认为结合到土壤有机质中的 PAHs 无生物有效性;也有的认为即使菲吸附达到 90%,菲的矿化也没有受到影响,因此微生物能直接利用吸附相的菲^[51],并与利用溶液相中菲的速度相似,在微生物降解石油的研究中,液体介质和土壤中石油的降解率相似^[52],也说明了土壤有机质并没有影响到微生物对芳烃类物质的降解;而且微生物能以腐殖质为营养基质,影响 PAHs 的存在状态,进而影响 PAHs 的降解过程^[21]。有机 C 含量极低的沙粒吸附的 PAHs 在接种 7 天后就降解到检出限以下,而有机 C 含量相对较高的土壤吸附的 PAHs 的生物降解出现了明显的延迟,并且在土壤中有残余的不能降解的 PAHs,大约为最初加入的 23%^[17],这也可能是形成了结合残留态 PAHs 而未能被提取与检测出来。有机质含量高的土壤,菲溶解在土壤悬液中很少,有机质和土壤黏土矿物结合降低了微生物到达的可能性,在被生物降解之前在有机质-黏土矿物表面有短暂的停留,因此在其表面可能有 PAHs 积累。FA、HA 和黏土矿物共存于土壤中形成复合物,那么它们怎样的共存影响 PAHs 的生物降解过程呢?吸附在黏土矿物上的菲比吸附在 HA-矿物复合体上的更有生物活性,容易降解,是吸附在黏土矿物上的菲的解吸比吸附在 HA-黏土矿物复合体上的解吸得快所致;并且由于 FA 比 HA 的疏水性更差^[53],吸附在 FA-黏土矿物上的更容易降解^[54]。

有机质在水环境中对 PAHs 的生物可利用性和毒性有重要影响。腐殖物质能改善疏水化合物的水解动力学特性,可能会使它们的生物活性增加或者降低^[8]。大部分研究认为微生物主要是利用水相中溶解的 PAHs,也有研究表明微生物能利用吸附到商业(Aldrich)性 HA 和源于肥料或土壤中的 HA 上的菲,与利用水中溶解的 PAHs 相似^[55],只是存在吸附上的差异而已—商业性 HA 可吸附更多的菲。水体中加入有机质作为吸附剂,能作为微生物的 C 源,刺激微生物活性,微生物能降解 HA-菲复合物,但后者的作用更强。Laor 等^[56]研究表明水相中加入 HA 和矿物-HA 复合物,吸附在复合物上的菲生物可利用性更强;另外的一个原因是表面积的增加,在这个表面上菲存在更大的富集,因此生物降解作用体现更明显。

3 影响有机质与 PAHs 作用的因素

对有关影响因素的研究,大多体现在室内模拟上,且大部分以腐殖酸作为目标物进行研究,主要在 HA 与 PAHs 的吸附方面。

3.1 离子强度

离子强度影响有机质对 PAHs 的吸附。HA-PAHs 间吸附受离子强度的强烈影响,随离子强度的增大,HA-PAHs 吸附先降低后升高,然后达到一个相对稳定的水平。Lee 等^[57]假设 HA-PAHs 吸附过程存在 3 个阶段:①加入少量的阳离子,使 HA 分子被迫发生卷曲,分子变小,表面积减小,限制了 HA 吸附反应的能力,HA 对 PAHs 的吸附减少;②进一步增大阳离子浓度,HA 卷曲变小到一定程度,HA 发生团聚,从而吸附更多的 PAHs;表现为非线性相关,其趋势是增加、降低和不变。③HA 继续团聚,形成一种具有疏水内外表面的类似于球型的坚硬胶体。在大孔介质(纯玻璃体系)的模拟实验研究中,低离子强度条件下,HA 大分子增加了 PAHs 的移动性,而增加离子强度可以增加 HA 胶体在大孔介质上的沉淀,减少 PAHs 的移动,因为 HA 吸附 PAHs 的能力大于玻璃表面,因此 PAHs 的移动完全依赖于 HA 胶体的行为,当有较高离子浓度存在时,增加了 HA 在介质上的吸附,并且不同电解液的作用强度不同,CaCl₂ 比 KCl 更能阻止 PAHs 的运输^[58]。

3.2 pH

pH 升高,腐殖物质的极性增强,对疏水有机化合物亲和力和减弱,因此降低 pH 有助于 PAHs 在腐殖物质上的吸附;同时在有其他介质存在时,如土壤矿物或水体中的悬浮颗粒,降低 pH 改变了腐殖物质结构,增强了腐殖物质(如 HA)吸附到介质上的能力。Laor 等^[26]和 Schlautman 等^[59]发现低 pH 有助于菲吸附在矿物-HA 复合体上。Raber 等^[60]也证明随 pH 降低,PAHs 在溶解性有机质上的分配增加。

3.3 表面活性剂

关于表面活性剂在污染修复方面的应用有大量的研究,研究认为表面活性剂增强土壤截留有机污染物的机理是土壤表观有机 C 含量增加^[61,62]。表面活性剂或表面活性剂处理的物质(如膨润土)能使吸附到环境介质中的 PAHs 发生重新分配,改变 PAHs 的迁移行为。朱利中等^[63]指出 PAHs 污染的土壤中加入经 4 种表面活性剂改性的膨润土后,吸

附到土壤有机质中的 PAHs 发生迁移,进入膨润土中。分配行为的改变是表面活性剂与腐殖质和 PAHs 同时作用的结果,表面活性可以改变腐殖质的分子空间结构形态,将 PAHs 玻璃质化,使与腐殖质结合的 PAHs 分离下来^[21],这可能是 PAHs 生物修复中使用表面活性剂等增效试剂产生增溶作用的一个首要原因。

3.4 时间

有机质是多孔的、具有多种组分和复杂结构的物质。其中腐殖质可分成两类区域:HA 与 FA 被描述为弹性的或软的区域;Hu 是硬的区域。污染物分配在 HA/FA 相覆盖在介质(如土壤)颗粒表面或液相中,而在硬的 Hu 上的分配是陷在介质孔隙内部。在足够的时间条件下,污染物才能进入 Hu 相^[64],一旦进入 Hu 相,污染物很难降解。因此随时间延长,PAHs 的回收率下降,并且降解速率也降低,有一部分进入 Hu 相的 PAHs 很可能形成结合残留态,几乎完全被锁定而难以去除。

3.5 其他

土壤风化过程强烈改变土壤有机质的功能团组成、表面电荷等,每个改变都影响着污染物的吸附和解吸^[65]。因此,影响土壤风化的因素均会影响到 PAHs 在有机质上的吸附,如温度、风向和风速等气候因素^[10]影响土壤风化和 PAHs 在环境介质中的迁移和转化,从而间接影响到 PAHs 与有机质之间的作用。

4 土壤和沉积物中结合残留态 PAHs 的研究

PAHs 和它们的代谢产物与土壤有机质共价结合,被认为是腐殖质的一部分,但很难确定结合残留态 PAHs 对环境是否构成威胁^[11],结合残留态有机污染物是土壤或沉积物中有机污染物主要的汇^[66]。结合残留态的形成,影响有机污染物的降解,而且结合残留态 PAHs 化学结构仍不十分清楚,因此结合残留态 PAHs 的研究一直为人们关注。

结合残留态有机污染物通常定义为在土壤、植物或动物组织中的、不能用标准方法或普通方法提取出来的、并且使用这些有机溶剂对其化学特性改变很小的有机污染物。现有的结合残留态研究方法主要是化学热解方法和同位素标记法。化学热解方法是指用有机溶剂提取土壤中的 PAHs,其残留态用化学试剂(酸或碱)热解,产物经有机溶剂提取,用 GC-MS 测定的方法^[9]。同位素标记法包括 ¹⁴C 标记法和 ¹³C 标记法。¹⁴C 标记法是测定残留态

PAHs 的活度, 具体为用液闪仪测定土壤总放射性活度和提取液的放射性活度, 通过二者的差值计算即得出结合残留态 PAHs 的数量^[22]。Guthrie 等^[67, 68]用 ^{14}C 标记芘研究得出, 结合残留态在 HA、FA 和 Hu 组分中有大量分布, 投入芘后只有 22%~45% 的回收率, 有很大一部分形成结合残留态。 ^{13}C 标记法是运用 ^{13}C 标记化合物, 用 ^{13}C -交互极化磁角自旋核磁共振 (CPMAS-NMR) 确定结合残留态 PAHs 的数量和结构特征。 ^{13}C 是稳定性同位素, 因此该方法在实验室中进行非常安全。Käcker 等^[69]研究 $^{13}\text{C}_3$ -荧蒹和 $^{13}\text{C}_1$ -菲与 HA 形成的结合残留态, 发现它们之间除了酯键和醚键外, 还有其他价键的存在, 如极端稳定的 C-C 共价键。Richnow 等^[70]运用 ^{13}C 标记菲, 从总体水平和分子水平, 详细探讨了土壤中 ^{13}C 标记的菲的转化、矿化和非提取态结合残留的形成。也有很多研究将标记法和化学热解法相结合来确定 PAHs 结合残留的情况, 如运用 ^{13}C 标记化合物结合化学热解方法, 通过 GC-MS 和 IRM-GC-MS (Isotope Ratio Monitoring-GC-MS) 联用在土壤分子水平上追踪 ^{13}C , 研究结合残留和 PAHs 的矿化、区分结合残留态中外源 PAHs 的信息以及结合结构信息^[66, 71]。

5 结语与展望

内源有机质组成、性质与土壤 PAHs 的锁定与降解的关系还需要系统地研究。有必要研究不同性质土壤中 PAHs 在有机质各组分上的分配, 从而判断各组分对 PAHs 的固定作用和对微生物降解 PAHs 的影响。作为有机质的重要组成部分的碳黑与环境 PAHs 关系研究较少。碳黑和 PAHs 都源于燃料的不完全燃烧、都具有高度芳香化结构和较强的稳定性, 那么它们是什么关系呢? 是否碳黑中包含了一些 PAHs? 碳黑对 PAHs 环境行为影响如何? 这些方面仍很不清楚, 有待于深入研究。

结合残留态 PAHs 研究虽有一些进展, 但仍然缺乏较为系统的土壤结合残留方面的信息, 例如土壤结合残留与土壤性质的关系以及土壤有机质各组分对结合残留贡献等尚不清楚, 开展这些方面的研究有助于 PAHs 污染环境的风险评价和国家标准的建立, 而且能为土壤 PAHs 的污染修复措施提供理论依据。

现有的相关研究尚未探明外源有机质 (如腐殖酸) 是增强微生物矿化 PAHs 使其去除, 还是在土壤中形成结合残留使其固定。外源有机质如何影响

环境 PAHs 的生物毒性? 能否将外源有机物作为营养型修复剂增加土著微生物活性和共代谢作用, 从而实现 PAHs 污染土壤的强化修复? 所有这些都将是值得进一步研究的课题。

参考文献

- 1 Wilson SC, Jones KC. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons: A review. *Environmental Pollution*, 1993, 81: 229 ~ 249
- 2 Keith LH, Telliard WA. Priority pollutants I: A perspective review. *Environmental Science & Technology*, 1976, 13: 416 ~ 423
- 3 Carmichael LM, Christman RF, Pfaender FK. Desorption and mineralization kinetics of phenanthrene and chrysene in contaminated soil. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31: 126 ~ 132
- 4 Luthy RG, Aiken GR, Brussa ML, Cunningham SD, Gschwend PM, Pignatello JJ, Reinhard M, Traina SJ, Weber WJ, John CW. Sequestration of hydrophobic organic contaminant by geosorbent. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(12): 3341 ~ 3347
- 5 Weber Jr WJ, Leboeuf EJ, Young TM, Huang WL. Contaminant interactions with geosorbent organic matter: Insights drawn from polymer sciences. *Water Research*, 2001, 35(4): 853 ~ 868
- 6 Chiou CT, McGroddy RL, Kile DE. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32: 264 ~ 269
- 7 Reid BJ, Jones KC, Semple KT. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments-a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution*, 2000, 108: 103 ~ 112
- 8 Krauss M, Wilcke W. Photochemical oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils - a tool to assess their degradability? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2002, 165: 173 ~ 178
- 9 Richnow HH, Seifert R, Hefter J, Link M, Francke W, Schaefer G, Michaelis W. Organic pollutants associated with macromolecular soil organic matter: Mode of binding. *Organic Geochemistry*, 1997, 26 (11-12): 745 ~ 758
- 10 Wilcke W, Amelung W. Persistent organic pollutants in native grassland soils along a Climosequence in North

- America. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64(6): 2140 ~ 2148
- 11 Achtnich C, Fernandes E, Bollag JM, Knackmuss HJ, Lenke H. Covalent binding of reduced metabolites of [$^{15}\text{N}_3$] TNT to soil organic matter during a bioremediation process analysed by ^{15}N NMR spectroscopy. Environmental Science & Technology, 1999, 33(24): 4448 ~ 4456
- 12 Joner EJ, Corgie SC, Amellal N, Leyval C. Nutritional constraints to degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in a simulated rhizosphere. Soil Biology and Biochemistry, 2002, 34: 859 ~ 864
- 13 Markus N, Annemarie MS, Cristopher H. Monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals in urban soil, compost and vegetation. Environmental Science and Pollution Research, 1995, 2(2): 83 ~ 89
- 14 高学晟, 姜霞, 区自清. 多环芳烃在土壤中的行为. 应用生态学报, 2002, 13 (4): 501 ~ 504
- 15 邢宝山, 宋春雨, 刘晓冰. 土壤有机污染物非理想吸附研究的理论与方法. 土壤与环境, 2002, 11(2): 144 ~ 151
- 16 党志, 于虹, 黄伟林, 刘丛强. 土壤/沉积物吸附有机污染物机理研究的进展. 化学通报, 2001, (2): 81 ~ 85
- 17 Weissenfels WD, Klewer HJ, Langhoff J. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: Influence on biodegradability and biotoxicity. Applied Microbiology and Biotechnology, 1992, 36: 689 ~ 696
- 18 曹红英, 陶澍, 王喜龙, 曹军, 李本, 徐福留, 刘文新, 沈伟然, 秦宝平, 孙韧. 天津地区菲的空间分异多介质归趋模型. 环境科学, 2003, 24 (5): 54 ~ 59
- 19 Krauss M, Wilcke W. Sorption strength of persistent organic pollutants in particle-size fractions of Urban soils. Soil Science Society of America Journal, 2002, 66: 430 ~ 437
- 20 Richnow HH, Seifert R, Hefter J, Kastner M, Mahro B, Michaelis W. Metabolites of xenobiotica and mineral oil constituents linked to macromolecular organic matter in polluted environments. Organic Geochemistry, 1994, 22: 671 ~ 681
- 21 张锡辉, Bajpai R. 土壤结合态稠环芳烃的生物降解. 农业环境保护, 2001, 20 (1): 15 ~ 18
- 22 Kohl SD, Rice JA. The Binding of contaminants to humin: A mass balance. Chemosphere, 1998, 36 (2): 251 ~ 261
- 23 Nam K, Kim JY. Role of loosely bound humic substances and humin in the bioavailability of phenanthrene aged in soil. Environmental Pollution, 2002, 118: 427 ~ 433
- 24 Bayard R, Barna L, Mahjoub B, Gourdon R. Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils. Journal of Contaminant Hydrology, 2000, 46: 61 ~ 80
- 25 Conte P, Zena A, Pilidis G, Piccolo A. Increase retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. Environmental Pollution, 2001, 112: 27 ~ 31
- 26 Laor Y, Farmer WJ, Aochi Y, Strom PF. Phenanthrene binding, and sorption to dissolved and to mineral-associated humic acid. Water Research, 1998, 32(6): 1923 ~ 1931
- 27 Kim YJ, Osako M. Leaching characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from spiked sandy soil. Chemosphere, 2003, 51: 387 ~ 395
- 28 Lueking AD, Huang W, Soderstrom-Schwarz S, Kim M, Weber WJ Jr. The chemical structure of soil/sediment organic matter and its role in the sequestration and bioavailability of sorbed organic contaminants. Journal of Environment Quality, 2000, 29(1): 317 ~ 323
- 29 Johnson MD, Huang W, Dang Z, Weber WJ Jr. Simulated diagenesis of natural sediment organic matter and its impact on sorption/desorption equilibrium. Environmental Science & Technology, 2001, 35: 1680 ~ 1687
- 30 Gustafsson Ö, Haghseta F, Chan C, MacFarlane J, Gschwend PM. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability. Environmental Science & Technology, 1997, 31: 203 ~ 209
- 31 张旭东, 梁超, 诸葛玉平, 姜勇, 解宏图, 何红波, 王晶. 黑碳在土壤有机碳生物地球化学循环中的作用. 土壤通报, 2003, 34 (4): 349 ~ 355
- 32 Middelburg JJ, Nieuwenhuize J, Ban Breugel P. Black carbon in marine sediments. Marine Chemistry, 1999, 65: 245 ~ 252
- 33 Song J, Peng PA, Huang WL. Black carbon and kerogen in soils and sediments: 1. Quantification and characterization. Environmental Science & Technology, 2002, 36: 3960 ~ 3967
- 34 Buckley DR, Rockne KJ, Li A, Mills WJ. Soot deposition in the Great Lakes: Implications for semi-volatile hydrophobic organic pollutant deposition. Environmental Science & Technology 2004, 38: 1732 ~ 1739
- 35 Chiou CT, Kile DE. Deviation from sorption linearity on

- soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(3): 338 ~ 343
- 36 Chiou CT, Kile DE, Rutheford DW. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: Potential sources of the sorption no linearity. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(7): 1254 ~ 1258
- 37 Cornelissen G, Gustafsson Ö. Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38: 148 ~ 155
- 38 Grynkiewicz M, Polkowska Z, Namiesnik J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff waters in an urban region(Poland). *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 361 ~ 369
- 39 杨毅, 刘敏, 侯立军, 许世远. 海岸带水环境中多环芳烃的归宿研究. *海洋环境科学*, 2003, 22 (1) : 69 ~ 74
- 40 Zhou JL, Filman WT, Evans S, Donkin P, Llewellyn C, Readman JW, Mantoura RFC, Rowland SJ. Fluoranthene and pyrene in the suspended particulate matter and surface sediment of the Humber Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 1998, 36(8): 587 ~ 597
- 41 Molson JW, Frind EO, Van Stempvoort DR, Lesage S. Humic acid enhanced remediation of an emplaced diesel source in groundwater.1. Laboratory-based pilot scale test. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2002, 54: 277 ~ 305
- 42 Wang CX, Yediler A, Peng PA, Kettrup A. Photodegradation of phenanthrene in the presence of humic substances and hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 1995, 30(3): 501 ~ 510
- 43 Lesage S, Xu H, Novakowski KS, Brown S, Durham L. Use of humic acids to enhance the removal of aromatic hydrocarbons from contaminated aquifers, Part II: Pilot scale. In: *Proceedings of the 5th Annual Symposium on Groundwater and Soil Remediation*, 1995, 2 ~ 6 October, Toronto, Ontario
- 44 Mackay AA, Gschwend PM. Enhanced concentrations of PAHs in groundwater at a coal tar site. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35: 1320~ 1328
- 45 Banks MK, Lee E, Schwab AP. Evaluation of dissipation mechanisms for benzo[a] pyrene in the rhizosphere of tall fescue. *Journal of Environment Quality*, 1999, 28: 294 ~ 298
- 46 丁克强, 骆永明, 刘世亮, 李振高. 黑麦草对菲污染土壤修复的初步研究. *土壤*, 2002, 4: 233 ~ 236
- 47 丁克强, 骆永明, 刘世亮, 宋静, 吴龙华, 邢维芹, 李振高, 陶澍. 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
- 48 Reilley KA, Banks MK, Schwab AP. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere. *Journal of Environment Quality*, 1996, 25: 212 ~ 219
- 49 沈德中. 污染土壤的植物修复. *生态学杂志*, 1998, 17(2): 59 ~ 64
- 50 Binet P, Portal JM, Leyval C. Dissipation of 3~6-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass. *Soil Biology & Biochemistry*, 2000, 32: 2011 ~ 2017
- 51 Yael L, Peter FS, Walter JF. The effect of sorption on phenanthrene bioavailability. *Journal of Biotechnology*, 1996, 51: 227 ~ 234
- 52 Ding KQ, Luo YM, Sun TH, Li PJ. Bioremediation of soil contaminated with petroleum using forced-aeration composting. *Pedosphere*, 2002, 12(2): 145 ~ 150
- 53 Piccolo A. Humus and soil conservation, In: Piccolo A. ed. *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*. 1996, 225 ~ 264
- 54 Ortega-Calvo JJ, Lahlou M, Saiz-Jimenez C. Effect of organic matter and clays on the biodegradation of phenanthrene in soils. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 1997, 40 (2-4): 101 ~ 106
- 55 Laor Y, Strom PF, Farmer WJ. The effect of sorption on phenanthrene bioavailability. *Journal of Biotechnology*, 1996, 51: 227 ~ 234
- 56 Laor Y, Strom PF, Farmer WJ. Bioavailability of phenanthrene sorbed to mineral-associated humic acid. *Water Research*, 1999, 33(7): 1719 ~ 1729
- 57 Lee CL, Kuo LJ, Wang HL, Hsieh PC. Effects of ionic strength on the binding of phenanthrene and pyrene to humic substances: three-stage variation model. *Water Research*, 2003, 37: 4250 ~ 4258
- 58 Sojitra I, Valsaraj KT, Reible DD, Thibodeaux LJ. Transport of hydrophobic organics by colloids through porous media. 2. Commercial humic acid macromolecules and polyaromatic hydrocarbons, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 110: 141 ~ 157
- 59 Schlautman MA, Morgan JJ. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by

- dissolved humic materials. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27: 961 ~ 969
- 60 Raber B, Koegel-Knabner I, Stein C, Klem D. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils. *Chemosphere*, 1998, 36: 79 ~ 97
- 61 陈宝梁, 朱利中, 林斌, 陶澍. 阳离子表面活性剂增强固定土壤中的苯酚和对硝基苯酚. *土壤学报*, 2004, 41 (1): 148 ~ 151
- 62 Gullick RW, Weber WJ. Evaluation of shale and organoclays as sorbent additives for low-permeability soil containment barriers. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35 (7): 1523 ~ 1530
- 63 朱利中, 陈宝梁. 多环芳烃在水/有机膨润土间的分配行为. *中国环境科学*, 2000, 20 (2): 19 ~ 23
- 64 Bogan BW, Trbovic V. Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: Roles of total organic carbon, humin, and soil porosity. *Journal of Hazardous Materials B*, 2003, 100: 285 ~ 300
- 65 Brady NC, Weil RR. *Elements of the nature and properties of soils*. New Jersey: Prentice-Hall, 2002
- 66 Richnow HH, Eschenbach A, Mahro B, Seifert R, Wehrung P, Albrecht P, Michaelis W. The use of ^{13}C -labelled polycyclic aromatic hydrocarbons for the analysis of their transformation in soil. *Chemosphere*, 1998, 36 (10): 2211 ~ 2224
- 67 Guthrie EA, Pfaender FK. Reduced pyrene bioavailability in microbially active soils. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32: 501 ~ 508
- 68 Nieman JKC, Sims RC, Sims JL, Sorensen DL, Mclean JE, Rice JA. [^{14}C] Pyrene bound residue evaluation using MIBK fractionation method for creosote-contaminated soil. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33: 776 ~ 781
- 69 Kacker T, Haupt ETK, Garms C, Francke W, Steinhart H. Structural characterization of humic acid-bound PAH residues in soil by ^{13}C -CPMAS-NMR-spectroscopy: evidence of covalent bonds. *Chemosphere*, 2002, 48: 117 ~ 131
- 70 Richnow HH, Annweiler E, Koning M, Luth JC, Stegmann R, Garms C, Francke W, Michaelis W. Tracing the transformation of labeled [^{13}C] phenanthrene in a soil bioreactor. *Environmental Pollution*, 2000, 108: 91 ~ 101
- 71 Deshmukh AP, Chefetz B, Hatcher PG. Characterization of organic matter in pristine and contaminated coastal marine sediments using solid-state ^{13}C NMR, pyrolytic and thermochemolytic methods: A case study in the San Diego harbor area. *Chemosphere*, 2001, 45: 1007 ~ 1022

EFFECTS OF ORGANIC MATTER ON ENVIRONMENTAL BEHAVIORS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

PING Li-feng^{1,2} LUO Yong-ming¹

(1 *Soil and Environment Bioremediation Research Centre, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008;*

2 Institute of Quality and Standard for Agricultural Products, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021)

Abstract Fate and toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are influenced by their environmental behaviors and interactions between environmental factors, among which organic matter is the most important factor, affecting physio-chemical behaviors and biological processes of PAHs. This paper reviews current progresses in the research on effects of organic matter on sorption, solubility, transport, bioavailability and toxicity of PAHs in waters, soils and sediments. The paper summarizes that ion intensity, pH, surfactant, and time are the main influencing factors on interaction between organic matter and PAHs and at the same time briefly introduces research on PAHs bound residues in soils and sediments and available methodologies, such as carbon isotope method and pyrolysis method for the research. Sequestration and biodegradation of PAHs in soils in relation to composition and character of native organic matter (especially carbon black and humic acids), and enhanced bioremediation of PAHs contaminated environment with exogenous organic substances should be further studied in the future.

Key words Sequestration, Bioremediation, PAHs, Organic Matter, Soil, Sediment