

土壤不同粒径组分对菲的吸附解吸行为的研究^①

李秀华^{1,2,3}, 倪进治^{1,2,3}, 骆永明^{1,2,3*}

(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, 南京 210008; 2 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; 3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 有机污染物在土壤环境中的行为主要取决于它们与土壤不同组分之间的相互作用, 土壤不同粒径组分中有机质的含量和结构特征以及矿物组成不同, 它们对有机污染物的环境行为影响也不同。本研究用物理方法将两种不同类型土壤水稻土(SEBC-07)和红壤(SEBC-13)分成粒径大小不同的土壤组分($<2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2\sim20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $20\sim54\text{ }\mu\text{m}$ 、 $54\sim105\text{ }\mu\text{m}$ 、 $105\sim280\text{ }\mu\text{m}$ 、 $>280\text{ }\mu\text{m}$) , 研究了它们对菲的吸附解吸行为。SEBC-07 土样不同粒径组分对菲的吸附容量(K_f)从大到小顺序为: $2\sim20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $20\sim54\text{ }\mu\text{m}$ 、 $54\sim105\text{ }\mu\text{m}$ 、 $<2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $>105\text{ }\mu\text{m}$; SEBC-13 土样不同粒径组分的 K_f 值从大到小顺序为: $20\sim54\text{ }\mu\text{m}$ 、 $<2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2\sim20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $54\sim105\text{ }\mu\text{m}$ 、 $105\sim280\text{ }\mu\text{m}$ 、 $>280\text{ }\mu\text{m}$ 。除 $<2\text{ }\mu\text{m}$ 和 $20\sim54\text{ }\mu\text{m}$ 的粒径组分外, 有机质含量较高的水稻土不同粒径组分对菲的吸附容量都明显高于有机质含量较低的红壤。两种土壤 $20\sim54\text{ }\mu\text{m}$ 组分的 K_{oc} 值都最大, 然后向粒径增大和减小的方向都逐渐降低。不同粒径组分的 K_f 和 K_{oc} 值与它们的理化性质(有机碳含量、比表面积)都没有显著的相关性。两种土壤的不同粒径组分对菲的解吸都有不同程度的滞后现象。

关键词: 粒径组分; 菲; 吸附-解吸; 滞后现象

中图分类号: X131.3

多环芳烃(PAHs)是由两个或两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, 在环境中无处不在。由于其强烈的致癌致畸作用, 近年来受到国内外科学界的广泛关注^[1]。土壤是PAHs等持久性有机污染物的一个主要的陆地储存库, PAHs在土壤中的吸附-解吸行为是影响它在环境中的迁移、降解和最终归宿的一个重要因素^[2-4]。

在自然土壤中, 有机质(SOM)和矿物通常结合在一起以有机无机复合体的形态存在^[5], 土壤对疏水性有机污染物的吸附实际上是由土壤中的矿物和有机质共同作用的结果^[6]。土壤可以用物理方法按粒径大小分成不同的有机无机复合体组分, 砂粒组分中的 SOM 主要包括新鲜的或轻度分解的植物残体和碎屑, 它们的碳水化合物含量较高容易被土壤微生物分解^[7]。相比之下, 黏粒和粉粒组分中的 SOM 代表了较高分解阶段, 主要由芳香和脂

肪结构组成, 它们通常是微生物难以降解的。

Zhou等^[8]的研究表明, 不同粒径组分由于总有机碳含量不同, 对PAHs的吸附量随着粒径的减小而增加。其他研究也表明, PAHs在不同粒径组分中分配不均匀, 粉粒是PAHs优先的吸附剂, 可能因为这个组分中有机质芳香结构丰富对PAHs有较高亲合力的缘故^[9]。

本文研究了两种不同类型土壤的不同粒径组分对菲吸附解吸及其影响因素, 为PAHs在土壤中的环境行为及其风险评估提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 不同粒径土壤组分的制备

供试土壤均为表层土(0~20 cm), 其中编号为SEBC-07的土样采自江苏苏州, 土壤类型为水稻土, pH为5.9, 有机碳含量为18.8 g/kg, 矿物组成为: 蒙脱石240 g/kg, 蝇石180 g/kg, 绿泥石220 g/kg,

^①基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40432005)、国家重点基础研究发展规划项目(2002CB4108010)、中国科学院知识创新项目(KZCX3-SW-429, CXTD-Z2005-4)、江苏省博士后科研计划项目和中国科学院王宽诚博士后工作奖励基金资助。

* 通讯作者 (ymluo@issas.ac.cn)

作者简介: 李秀华(1983—), 女, 江苏姜堰人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境生物修复方面的研究。

云母 150 g/kg, 高岭石 190 g/kg, 石英 20 g/kg; 编号为 SEBC-13 的土样采自浙江舟山, 土壤类型为红壤, pH 为 5.5, 有机碳含量为 2.5 g/kg, 矿物组成为: 云母 350 g/kg, 高岭石 540 g/kg, 石英 110 g/kg。新鲜土壤去除碎石及植物残体, 过 2 mm 筛后, 自然风干备用。供试土样均分成 $<2 \mu\text{m}$ 、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、 $20 \sim 54 \mu\text{m}$ 、 $54 \sim 105 \mu\text{m}$ 、 $105 \sim 280 \mu\text{m}$ 和 $>280 \mu\text{m}$ 6 个组分^[8], 由于 SEBC-07 样品中 $>105 \mu\text{m}$ 以上的组分含量很少, 最终只能作为一个组分。称取 250 g 风干土样, 置于 600 ml 高型烧杯中, 加蒸馏水淹没土样, 用玻棒将土水混合物搅拌均匀后, 放入槽型超声波清洗槽中, 在 40 kHz 下超声 30 min。分散后的土样 $>54 \mu\text{m}$ 的组分用湿筛法分离, $<54 \mu\text{m}$ 的组分按照 Stokes 定律用虹吸法分离^[6]。将所有的粒径组分冷冻干燥, 磨细后备用。

1.2 土壤粒径组分性质的测定

土壤粒径组分的总碳和全氮 (TN) 含量采用元素分析仪测定 (德国 ELEMENTAR 公司)。矿物组成采用日本理学 Rigaku D/MAX-3C 型粉末衍射仪测定, Cu 针 $\text{K}\alpha$ 线, 管压 40 kV, 管流 40 mA。比表面积 (SSA) 用乙二醇乙醚吸附法 (EGME 法) 测定^[10]。

1.3 菲溶液的配制

实验所用菲的标准品购自美国 Supelco 公司, 乙腈为美国 Tedia 公司生产。用乙腈将菲配制成浓度为 500 mg/L 和 400 mg/L 的储备溶液, 在 4℃ 密封保存。背景溶液是 0.005 mol/L 的 CaCl_2 溶液, 并加入 50 mg/L 的 NaN_3 抑制微生物活动。实验前, 用背景溶液将菲的储备液稀释为菲的浓度在 50 ~ 1000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间 6 个梯度。

1.4 高效液相色谱 (HPLC) 条件

高效液相色谱为日本岛津 Class-VP, 荧光检测器 RF-10AXL, 柱温箱 OTO-10ASVP, 二元梯度泵 LC-10AT。测定菲的激发波长为 270 nm, 发射波长为 350 nm, 柱温为 40 ℃, 流动相为 90% 的乙腈和 10% 的超纯水, 流速为 0.5 ml/min, 进样量 20 μl 。

1.5 吸附-解吸实验

称取一定量的不同粒径组分的土样于 30 ml 聚四氟乙烯离心管中, 加入 25 ml 不同浓度菲的稀释液, 每个浓度重复两次, 另设一组对照。将离心管旋紧, 置于恒温振荡培养箱中, 避光, 25 ℃ 条件下以 220 r/min 转速振荡 24 h 后, 离心 (12000 r/min,

15 min), 取上清液于 5 ml 玻璃试管中密封保存, 待测。解吸实验用称重法, 向移去上清液的离心管中加入 CaCl_2 背景溶液使之与吸附实验重量相同, 再以与吸附实验同样的条件振荡、离心, 上清液密封保存于 5 ml 玻璃试管中待测。

1.6 数据分析方法

吸附和解吸数据都用线性模型和 Freundlich 模型进行拟合:

$$\text{线性模型} \quad q_e = K_d C_e \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 模型} \quad q_e = K_f C_e^n \quad (2)$$

其中, q_e 为固体表面的吸附量, 单位为 $\mu\text{g}/\text{g}$, C_e 为溶液中溶质的平衡浓度, 单位为 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。 K_d 是吸附质的线性分配系数, K_f 是 Freundlich 模型下与吸附容量和吸附强度有关的常数, n 是用来指示等温线吸附特征的常数, $n = 1$ 即为线性吸附等温线, $n \neq 1$ 为非线性吸附等温线。 K_d 和 K_f 值用软件 Origin 7.5 分别按线性和非线性回归求得。

2 结果与分析

2.1 供试样品的理化性质

由于供试两种土壤的 pH 值都 <6.0 , 表明土壤中不含有 CaCO_3 , 因此可以将土壤总碳的含量近似看作总有机碳 (TOC) 的含量。由表 1 知, SEBC-07 样品中, $20 \sim 54 \mu\text{m}$ 的粒径组分有机碳含量和比表面积都最小, 然后向粒径较小和较大的两极有机碳含量和比表面积都逐渐增大, 但有机碳含量和比表面积增大的程度不同。SEBC-13 样品中, 除 $>280 \mu\text{m}$ 外, 粒径组分中有机碳的含量和比表面积都随粒径的减小而逐渐增加。SEBC-07 样品中 $>105 \mu\text{m}$ 和 $54 \sim 105 \mu\text{m}$ 组分以及 SEBC-13 样品中 $>280 \mu\text{m}$ 组分的有机碳含量较高, 主要是本实验中未分离出土壤轻组有机质, 土壤中的植物残体和碎屑主要分配在粒径较大的组分中, 造成了这些组分中有机碳含量较高。又由于 SEBC-13 样品总有机碳含量较低 (2.5 g/kg), 轻组有机质含量较少, 所以 $>280 \mu\text{m}$ 组分中的有机碳含量比 $<105 \mu\text{m}$ 的组分低。SEBC-07 粒径组分中 C/N 比随着粒径的减小而降低, 与文献中报道的结果一致^[7, 11]。而 SEBC-13 粒径组分中 C/N 比没有规律, 这可能与有机碳含量较低, 测定误差会导致计算结果波动较大有关。粒径较小的组分中 C/N 比值较低, 表明了这个组分中有机质的腐殖化程度较高^[12]。

表 1 土壤不同粒径组分基本性质

Table 1 Selected characteristics of soil particle-size fractions

| 样品号 | 粒径组分 | TOC (g/kg) | TN (g/kg) | C/N | SSA (m^2/g) |
|---------|-------------------------|------------|-----------|-------|-------------------------------|
| SEBC-07 | >105 μm | 64.3 | 4.2 | 15.32 | — |
| | 54 ~ 105 μm | 57.7 | 4.8 | 12.05 | 145.6 |
| | 20 ~ 54 μm | 12.2 | 1.0 | 12.04 | 59.4 |
| | 2 ~ 20 μm | 16.4 | 1.5 | 10.75 | 64.4 |
| | <2 μm | 18.7 | 2.3 | 8.17 | 303.0 |
| SEBC-13 | >280 μm | 1.1 | 0.1 | 11.98 | 38.9 |
| | 105 ~ 280 μm | 0.9 | 0.1 | 14.97 | 16.1 |
| | 54 ~ 105 μm | 2.1 | 0.01 | 16.55 | 37.4 |
| | 20 ~ 54 μm | 2.4 | 0.05 | 4.95 | 86.4 |
| | 2 ~ 20 μm | 2.9 | 0.05 | 6.21 | 104.7 |
| | <2 μm | 7.5 | 0.08 | 9.15 | 158.7 |

2.2 不同粒径组分对菲的等温吸附

两种土样不同粒径组分对菲的吸附数据用线性方程和 Freundlich 方程分别进行了拟合, 所得的方程参数值列于表 2。由相关系数可知, 线性方程和 Freundlich 方程吸附数据都能很好地拟合, 但相比较而言, Freundlich 方程拟合得更好。 n 值在 0.817 ~ 0.998 之间, 也表明了不同粒径组分对菲的吸附存在不同程度的非线性。SEBC-07 土样中, 除<2 μm 的组分外, K_f 值随粒径的增大而减小。 K_f 值与不同粒径组分中有机碳的含量以及比表面积都没有直接相关性, 这表明了影响不同粒径组分对菲的吸附容量的大小可能与有机质的结构特征以及有机质与矿

物结合方式有关。通常, 随着土壤粒径的减小, 有机质的腐殖化程度增加, 有机质中的烷基碳含量和芳香结构增加^[13], 而有机质中的芳香组分和脂肪组分对疏水性有机污染物有着较强的吸附。SEBC-13 土样中, K_f 值与不同粒径组分中有机碳的含量以及比表面积也没有直接相关性, 20 ~ 54 μm 组分的 K_f 值最大, 其他粒径组分的 K_f 值随着粒径的减小而增大, 这也表明了 K_f 值的大小不仅与有机质的含量有关, 而且与有机质的结构也有较大的关系。Wilcke 等^[9]的研究表明, 粉粒对 PAHs 来说是一个优先的吸附剂, 可能是因为这个组分中有机质含有丰富的芳香结构对 PAHs 有较高亲和力的缘故。

表 2 土壤不同粒径组分对菲的吸附参数

Table 2 Sorption isotherm parameters of phenanthrene for soil different particle-size fractions

| 样品号 | 粒径组分 | 线性模型 | | Freundlich 模型 | | K_{oc} | |
|---------|-------------------------|---------------|-------|---------------|---------------|----------|--------|
| | | K_d | R^2 | K_f^b | n | | |
| SEBC-07 | >105 μm | 0.485 (0.012) | 0.997 | 0.612 (0.089) | 0.949 (0.034) | 0.998 | 7.54 |
| | 54 ~ 105 μm | 1.170 (0.051) | 0.992 | 1.203 (0.463) | 0.998 (0.075) | 0.992 | 20.28 |
| | 20 ~ 54 μm | 0.947 (0.043) | 0.992 | 1.636 (0.493) | 0.906 (0.055) | 0.994 | 77.63 |
| | 2 ~ 20 μm | 0.998 (0.065) | 0.983 | 2.903 (0.932) | 0.817 (0.059) | 0.992 | 60.85 |
| | <2 μm | 0.647 (0.015) | 0.998 | 0.722 (0.168) | 0.984 (0.042) | 0.997 | 34.60 |
| SEBC-13 | >280 μm | 0.024 (0.001) | 0.990 | 0.072 (0.023) | 0.823 (0.056) | 0.992 | 21.82 |
| | 105 ~ 280 μm | 0.052 (0.003) | 0.990 | 0.145 (0.045) | 0.830 (0.056) | 0.993 | 57.78 |
| | 54 ~ 105 μm | 0.188 (0.012) | 0.983 | 0.207 (0.118) | 0.985 (0.109) | 0.983 | 89.52 |
| | 20 ~ 54 μm | 0.786 (0.046) | 0.987 | 2.078 (0.551) | 0.838 (0.048) | 0.994 | 327.50 |
| | 2 ~ 20 μm | 0.415 (0.019) | 0.991 | 0.475 (0.190) | 0.977 (0.069) | 0.992 | 143.10 |
| | <2 μm | 0.784 (0.035) | 0.992 | 1.135 (0.404) | 0.937 (0.066) | 0.992 | 104.53 |

注: k_d 单位为 L/g, k_f 单位为 $(\mu\text{g}/\text{g})/(\mu\text{g}/\text{L})^n$; 括号内数值表示参数标准偏差, 下同。

早期的研究认为, 土壤和沉积物对 PAHs 的吸附归因于 PAHs 分子在有机质中的分配^[14]。因此, 定义了有机碳分配系数 K_{oc} :

$$K_{oc} = K_d / f_{oc} \quad (3)$$

式中 f_{oc} 是样品中有机碳的质量分数。由于从吸附等温线单个点得到的 K_d 值随平衡溶液中菲浓度的不同而变化, 因此我们采用了线性方程回归得到的 K_d 值来计算 K_{oc} , 结果列于表 2。SEBC-07 和 SEBC-13 样品不同粒径组分的 K_{oc} 值大小顺序一致, 都是 20~54 μm 的 K_{oc} 值最大, 然后向粒径增大和减小的方向都逐渐降低。然而, 两个样品不同粒径组分的 K_{oc} 值与它们的有机碳含量都没有显著的相关性, 这表明了不同粒径组分中有机质含量

不是决定菲吸附量多少的唯一因素, 有机质的形态和结构特征以及样品的其他性质如矿物组成、比表面积、有机质与矿物结合方式都可能会影响对菲的吸附量。20~54 μm 为粗粉粒, 它的 K_{oc} 值最大可能就是因为这个组分中有机质含有丰富的芳香结构^[9]。

2.3 不同粒径组分对菲的解吸

从表 3 的数据可以看出, Freundlich 模型对菲解吸数据的拟合要好于线性模型。SEBC-13 土样中, 除了 2~20 μm 组分的 K_f 值较小外, 其余组分的 K_f 值随粒径的增大而减小, SEBC-07 土样中, 20~54 μm 组分的 K_f 值最大, 然后向粒径较大和较小的方向 K_f 值都逐渐减小。

表 3 土壤不同粒径组分对菲的解吸参数和滞后指数

Table 3 Desorption isotherm parameters and concentration dependent hysteresis indices of phenanthrene for soil different particle-size fractions

| 样品号 | 粒径组分 | 线性模型 | | Freundlich 模型 | | | 滞后指数 | | |
|---------|------------|---------------|-------|---------------|---------------|-------|---------|----------|-----------|
| | | K_d | R^2 | K_f | N | R^2 | $C_e=1$ | $C_e=10$ | $C_e=100$ |
| | | | | | | | (μg/L) | (μg/L) | (μg/L) |
| SEBC-07 | >105 μm | 0.522 (0.021) | 0.994 | 1.056 (0.091) | 0.843 (0.021) | 0.999 | 0.73 | 0.35 | 0.06 |
| | 54~105 μm | 1.292 (0.043) | 0.996 | 1.536 (0.463) | 0.971 (0.064) | 0.994 | 0.28 | 0.20 | 0.13 |
| | 20~54 μm | 1.832 (0.072) | 0.994 | 3.770 (0.507) | 0.856 (0.029) | 0.998 | 1.30 | 1.05 | 0.83 |
| | 2~20 μm | 2.010 (0.055) | 0.997 | 2.942 (0.558) | 0.924 (0.041) | 0.997 | 0.01 | 0.30 | 0.66 |
| | <2 μm | 0.792 (0.054) | 0.982 | 1.208 (0.542) | 0.921 (0.092) | 0.983 | 0.67 | 0.45 | 0.25 |
| SEBC-13 | >280 μm | 0.059 (0.003) | 0.992 | 0.126 (0.031) | 0.849 (0.055) | 0.993 | 0.75 | 0.86 | 0.97 |
| | 105~280 μm | 0.101 (0.005) | 0.990 | 0.160 (0.047) | 0.909 (0.063) | 0.991 | 0.10 | 0.32 | 0.59 |
| | 54~105 μm | 0.262 (0.012) | 0.992 | 0.580 (0.111) | 0.845 (0.041) | 0.996 | 1.80 | 1.03 | 0.47 |
| | 20~54 μm | 1.140 (0.073) | 0.984 | 1.533 (0.697) | 0.941 (0.098) | 0.984 | -0.26 | -0.06 | 0.19 |
| | 2~20 μm | 0.734 (0.051) | 0.981 | 0.143 (0.054) | 1.327 (0.079) | 0.996 | -0.70 | -0.33 | 0.51 |
| | <2 μm | 1.779 (0.070) | 0.994 | 3.159 (0.915) | 0.883 (0.067) | 0.992 | 1.78 | 1.46 | 1.17 |

由图 1 和图 2 可以看出, 不同粒径组分对菲的解吸有不同程度的滞后现象。为了能够比较滞后程度的大小, Huang 等^[15] 定义了滞后系数 HI (hysteresis index):

$$HI = \frac{q_e^d - q_e^s}{q_e^s} \Big|_{T, C_e} \quad (4)$$

式中 q_e^s 、 q_e^d 分别指在吸附和解吸过程中, 在一定温度和平衡浓度下, 吸附在固相上的吸附质浓度。 T 、 C_e 分别指恒定温度和溶液平衡浓度。HI 值为零

或负值时, 表示解吸无滞后现象。在 25 °C 恒温下, C_e 分别为 1、10、100 μg/L 时的 HI 值列于表 3。SEBC-07 样品中, 随着溶液中菲的平衡浓度增加, 2~20 μm 组分的 HI 值逐渐增加, 而其他组分的 HI 值逐渐减小; SEBC-13 样品中, >280 μm 和 105~280 μm 组分的 HI 值随平衡溶液中菲的浓度的增加而增加, 54~105 μm 和 <2 μm 组分的 HI 值随平衡溶液中菲的浓度的增加而减小, 20~54 μm 和 2~20 μm 组分在菲的平衡浓度较低时(1 μg/L 和 10 μg/L) 无滞后现象。不同粒径组分对菲解吸滞后程

度的不同以及 HI 值随平衡溶液中菲浓度的增加而增加或减小的现象，可能与样品性质和吸附机理的不同有关^[16]。

3 结论

SEBC-07 土样中，除 $<2 \mu\text{m}$ 组分的 K_f 值较小外，其他组分的 K_f 值随粒径的增大而减小。

SEBC-13 土样中，除 $20 \sim 54 \mu\text{m}$ 组分的 K_f 值最大外，其他粒径组分的 K_f 值随着粒径的减小而增大。两种土壤 $20 \sim 54 \mu\text{m}$ 组分的 K_{oc} 值都最大，然后向粒径增大和减小的方向都逐渐降低。两种土壤不同粒径组分的 K_f 和 K_{oc} 值与它们的理化性质都没有直接相关性，表明了影响土壤颗粒对菲吸附的因素很多，而且在多数情况下都是多因素的交互作用。

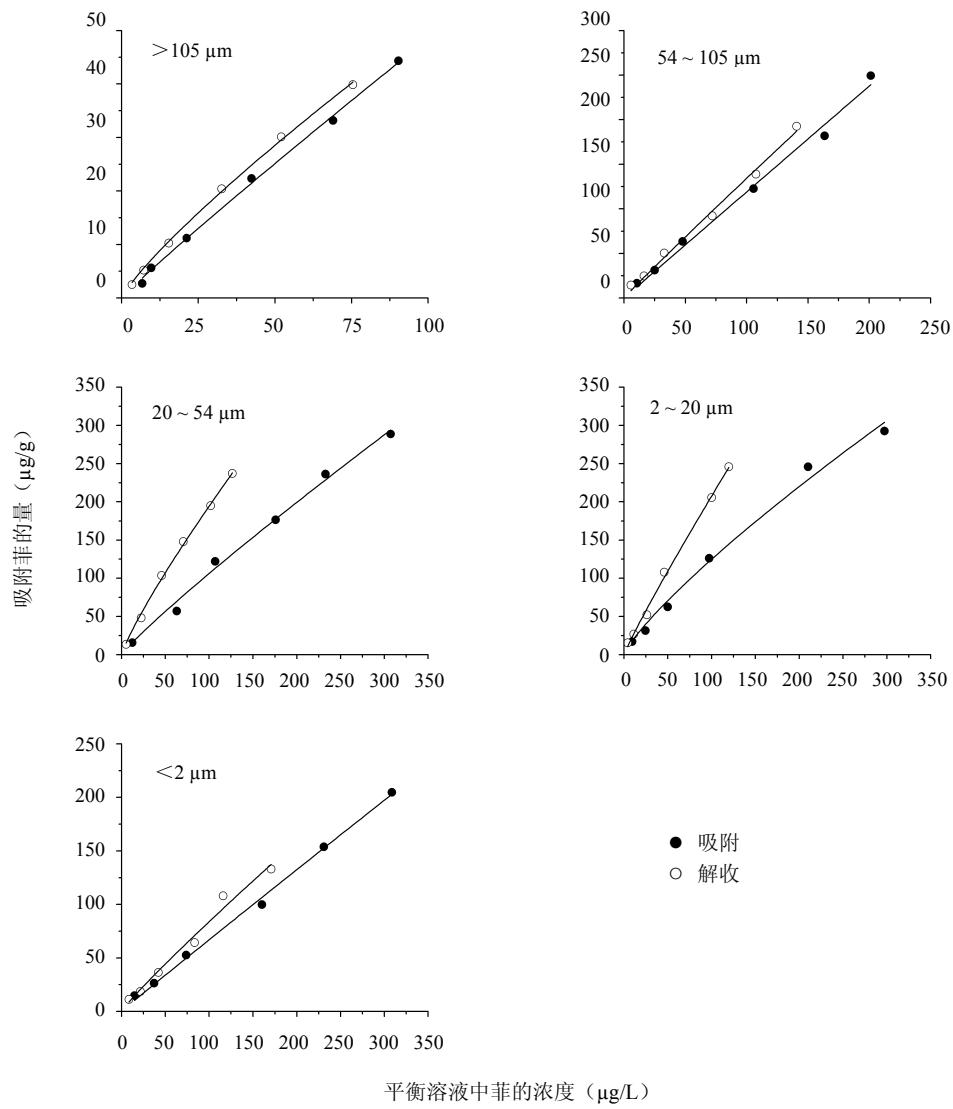


图 1 SEBC-07 土样不同粒径组分对菲的吸附解吸等温线

Fig. 1 Phenanthrene sorption-desorption data and Freundlich isotherms for different particle-size fractions of soil sample SEBC-07

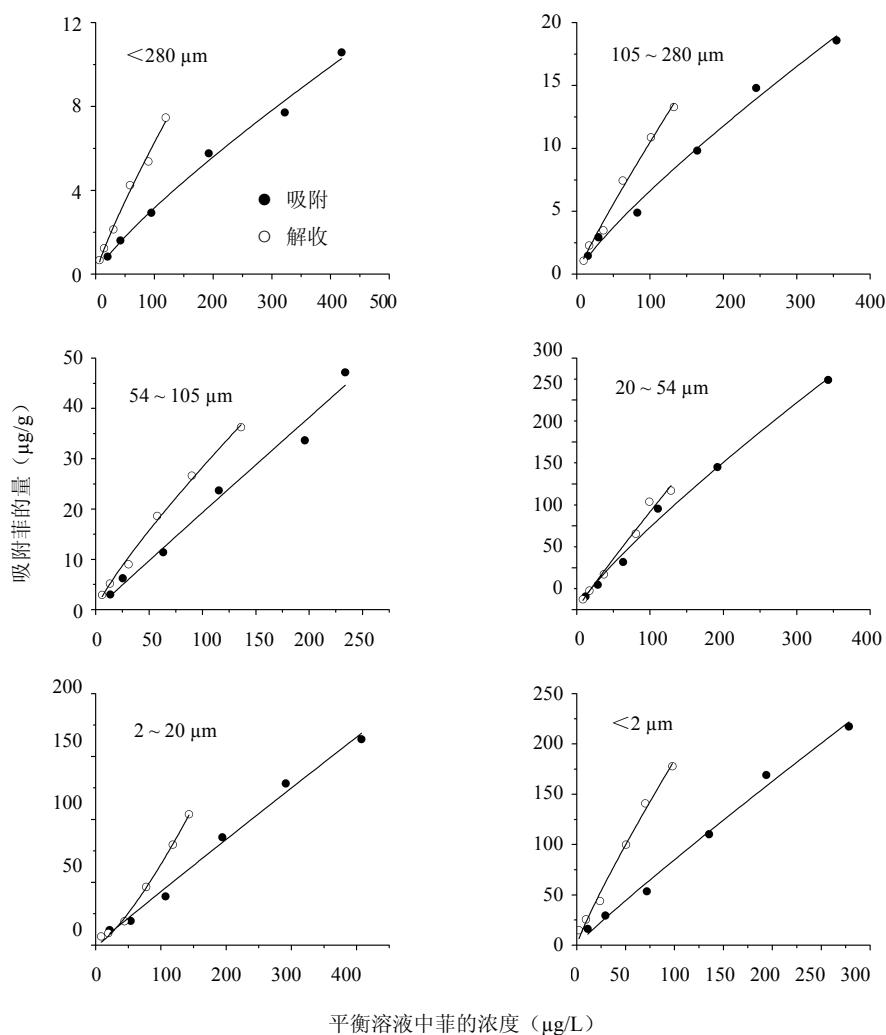


图2 SEBC-13 土样不同粒径组分对菲的吸附解吸等温线

Fig. 2 Phenanthrene sorption-desorption data and Freundlich isotherms for different particle-size fractions of soil sample SEBC-13

参考文献:

- [1] 占新华, 周立祥. 多环芳烃 (PAHs) 在土壤-植物系统中的环境行为. 生态环境, 2003, 12: 487-492
- [2] Alexander M. How toxic are toxic chemicals in soil? Environ. Sci. Technol., 1995, 29: 2713-2717
- [3] Luthy RG, Aiken GR, Brusseau ML. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 3341-3347
- [4] Weber Jr WJ, Leboeuf EJ, Young TM. Contaminant interactions with geosorbent organic matter: insights drawn from polymer sciences. Wat. Res., 2001, 35: 853-868
- [5] 熊毅等编著. 土壤胶体. 北京: 科学出版社, 1985

- [6] Huang W, Schlaautman MA, Weber Jr WJ. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains. Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 2993-3000
- [7] Amelung W, Zech W, Zhang X. Carbon, nitrogen, and sulfur pools in particle-size fractions as influenced by climate. Soil Sci. Soc. Am. J., 1998, 62: 172-181
- [8] Zhou Y, Liu R, Tang H. Sorption interaction of phenanthrene with soil and sediment of different particle sizes and in various CaCl_2 solutions. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 270: 37-46
- [9] Wilcke W, Zech W, Kobza J. PAH-pools in soils along a PAH-deposition gradient. Environ. Pollut., 1996, 92:

307–313

- [10] 徐建民, 马毅杰. 土壤胶体比表面的测定 // 鲁如坤主编, 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 37–41
- [11] Guggenberger G, Christensen BT, Zech W. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: I. Lignin and carbohydrate signature. *Eur. J. Soil Sci.*, 1994, 45: 449–458
- [12] Christensen BT. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle-size and density separates. *Adv. Soil Sci.*, 1992, 20: 1–90
- [13] Chen JS, Chiu CY. Characterization of soil organic matter in different particle-size fractions in humid subalpine soils by CP/MAS ^{13}C NMR. *Geoderma*, 2003, 117: 129–141
- [14] Chiou C, McGroddy SE, Kile DE. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 264–269
- [15] Huang W, Weber WJ Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 2562–2569
- [16] 梁重山, 党志, 刘从强, 黄伟林. 菲在土壤/沉积物上的吸附-解吸过程及滞后现象的研究. *土壤学报*, 2004, 41: 329–335

Sorption and Desorption of Phenanthrene by Soil Different Particle-Size Separates

LI Xiu-hua^{1, 2, 3}, NI Jin-zhi^{1, 2, 3}, LUO Yong-ming^{1, 2, 3}

(1 *Soil and Environment Bioremediation Research Centre, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*;

2 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China*;

3 *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Fate and behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil environment are mainly controlled by their interactions with different soil components. Generally, the content and structure characteristics of organic matter and mineral composition in different soil particle-size separates are different. Hence, the environmental fate of organic pollutants affected by different soil particle-size separates is different. In this paper, two different type soils, paddy soil (SEBC-07) and red soil (SEBC-13) were separated into different particle-size separates ($<2\text{ }\mu\text{m}$, $2\sim20\text{ }\mu\text{m}$, $20\sim54\text{ }\mu\text{m}$, $54\sim105\text{ }\mu\text{m}$, $105\sim280\text{ }\mu\text{m}$, $>280\text{ }\mu\text{m}$) by physical method, and the sorption and desorption of phenanthrene by them were studied. The rankings of the sorption capacities (K_f) of phenanthrene by different particle-size separates of SEBC-07 and SEBC-13 were $2\sim20\text{ }\mu\text{m} > 20\sim54\text{ }\mu\text{m} > 54\sim105\text{ }\mu\text{m} > <2\text{ }\mu\text{m} > >105\text{ }\mu\text{m}$ and $20\sim54\text{ }\mu\text{m} > <2\text{ }\mu\text{m} > 2\sim20\text{ }\mu\text{m} > 54\sim105\text{ }\mu\text{m} > 105\sim280\text{ }\mu\text{m} > >280\text{ }\mu\text{m}$, respectively. The sorption capacities of all the particle-size separates of the paddy soil with high organic matter content were significantly greater than those of in the red soil with low organic matter content, except $<2\text{ }\mu\text{m}$ and $20\sim54\text{ }\mu\text{m}$ separates. In both soils, K_{oc} values of $20\sim54\text{ }\mu\text{m}$ separates were greatest, and then decreased with increasing or decreasing particle-size. The values of K_f and K_{oc} of different particle-size separates of two soils had no significant correlation with their physio-chemical properties (e.g. organic content and specific surface area). Desorption hysteresis were observed of different particle-size separates of both soils.

Key words: Particle-size separates, Phenanthrene, Sorption-desorption, Hysteresis