土壤中胡敏酸的光化学降解及其对苯并[α]芘结合性质的影响①

汪学军， 楼 涛， 徐绍辉

（青岛大学化学化工与环境学院，山东青岛 266071）

摘 要： 在不同光照时间、pH和溶解氧浓度下，研究了土壤中胡敏酸经模拟太阳光照射后对苯并[α]芘结合性质的影响。结果表明胡敏酸经模拟太阳光照射后，其与苯并[α]芘的结合系数K_{oc}下降。光化过程中胡敏酸的分子量或$SUVA_{270}$与K_{oc}之间有较好的指数回归关系。在pH 4.1 ~ 8.0 范围内，在光照后pH条件下测定经光照处理样品的K_{oc}值平均下降 34.3% ± 4.1%，在光照前pH条件下测定经光照处理样品的K_{oc}值平均下降 33.8% ± 8.3%。溶解氧浓度的升高能加速胡敏酸的光氧化降解过程，与相应的未经光照处理样品相比，在空气饱和与氧气饱和条件下光照后的K_{oc}分别下降 37.2% 和 47.1%。

关键词： 光化学降解；胡敏酸；模拟太阳光；结合系数；苯并[α]芘

中图分类号： X53

土壤中的有机质是土壤圈有机C的主要载体和生物体的主要养分之一，它在控制土壤系统的物理、化学、生物性质中起着重要的作用[1-4]。其中的溶解性有机质，如土壤溶液中的有机质、土壤中能被水、酸和碱溶液等浸提的有机质等，尽管含量不高，但可以通过范德华力、氢键、疏水缔合和配位交换等方式结合生态环境中重要的金属离子 (Hg、Cu、Ni、Fe、Mn、Cd) 和多环芳烃、多氯联苯、农药、除草剂等环境污染物，从而影响土壤中这些污染物的浓度，制约着污染物在土壤中的迁移、毒性和生物可利用率[5-7]。因此，土壤中的溶解有机质已引起许多生态学家、环境学家和土壤学家的浓厚兴趣，对此方面的研究，可以为土壤环境污染的控制和修复工作提供理论依据。

溶解有机质与环境污染物之间的结合能力，可用结合系数K_{oc} (binding coefficient) 来表示。它除了受污染物本身的物化性质影响外，还受到溶解有机质的分子量、组成和其他环境因素，如pH、离子强度等的影响[8-11]。自然界的光化学过程对溶解有机质的结构性质有重要的影响，它通常降低了溶解有机质的分子量、破坏其芳环结构，改变疏水酸、疏水中性物、亲水物的比例和降低溶液的pH值[12-16]。分子量及芳环结构的减少通常会降低溶解有机质的疏水结合能力，而pH的降低既可能增强也可能削弱溶解有机质结合污染物的能力。但是目前对光化学过程如何影响溶解有机质和环境污染物之间的结合能力方面的研究报导还很少，而随着臭氧层的减少带来紫外线的增强更是需要我们深入了解光化学降解对土壤和生态的影响。

本文以德国森林土壤提取的胡敏酸为代表性的一种溶解有机质样品，探讨了在不同光照时间、水体 pH 和溶解氧浓度条件下的模拟光化学降解胡敏酸及其对典型的环境污染物苯并[α]芘结合性质的影响，以期为研究土壤中污染物的迁移提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验试剂和材料

试剂HCl，NaOH，NaN_3，NaCl，$CaCl_2·2H_2O$，$MgSO_4·7H_2O$均为分析纯。C-14 标记苯并[α]芘购自Sigma-Aldrich，11.9 mCi/mmol。渗析袋(Spetra/Por, 分子量截取为 1 kDa，直径 15.9 mm)。液闪溶液Ecolume（美国ICN公司）。

土壤胡敏酸样品取自德国Steigerwald的森林土壤。提取的方法如下：在N_2室中混合 100 g干燥土壤和 400 ml 0.2 mol/L的NaOH。在室温条件下振荡 12 h，离心分离 (10000 r/min, 30 min)。上层含有胡敏酸和黄腐酸的清液用 6 mol/L 的HCl 酸化至pH 1.0 ~ 2.0，静置使胡敏酸在 4℃ 的条件下沉淀。过滤得到沉淀的胡敏酸重新溶解于 200 ml磷酸缓冲溶液 (0.5 mol/L，pH 6.88)，在搅拌的条件下，缓慢加入 0.5 mol/L NaOH 溶液使胡敏酸溶解。过程中控制pH＜7.5，避免胡敏酸在碱性的条件下被氧化。此混合物经离心分离，过滤。过

①基金项目：加拿大自然科学与工程研究理事会 (NRSEC) 基金项目（213327）资助。

作者简介：汪学军（1972—），女，山东青岛人，硕士，副教授，主要从事环境地球化学研究。E-mail：wangxjlt@yahoo.com.cn

滤液在渗析管内 (分子量截取为 1 kDa) 与 10 倍体积的蒸馏水渗析以去除无机盐类和小分子的有机物，重复 5 次。渗析后的样品经冷冻干燥后得到胡敏酸固体，在 4 ℃下保存。得到的胡敏酸元素组成为 C : N : H = 100 : 7.97 : 12.3，C 重量比为 42.4%，灰份 7.86% ± 0.29%。

1.2 光照实验

配制一定浓度的胡敏酸溶液，用 0.10 mol/L的NaOH或HCL调节溶液pH。不同溶解氧浓度的样品采用纯氧气、压缩空气和纯氮气鼓泡样品得到。充满胡敏酸水样的石英试管水平放置在一个黑色聚丙烯托架上，整体浸没在太阳模拟器照射室下方的一个温控水浴中，水面比石英试管高出大约 5 ~ 10 mm。水浴温度控制在 20℃ ± 1℃。总光照时间为 72 h。样品的重复样为 3 个。光照处理与未经光照处理样品分样后测定氧气浓度、pH、紫外可见吸收、重均分子量、溶解有机C浓度等参数。照射实验采用Suntest XLS+ 型太阳光模拟器，在 280 ~ 800 nm波长范围内光照强度为 583 W/m^2。

1.3 结合系数测定

结合系数K_{oc} 采用平衡渗析法测定[7]。C-14 标记苯并 [α] 芘 ([14C]benzo(a)pyrene， 11.9 mCi/mmol，Sigma-Aldrich)溶解于甲醇溶液储存。使用前提取一定量的溶液，挥发甲醇后，溶解于水中，配置成硬度为 0.5 mmol/L的 $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ 溶液，加入NaN_3抑制微生物的活动。胡敏酸样品放入渗析袋中 (Spetra/Por, 分子量截取为 1 kDa)，两端用渗析夹子封住。在 20 倍体积的水中渗析除去无机盐类和小分子有机物。渗析过的样品，放入一个 200 ml的玻璃瓶中，加入大约 180 ml上述配置的C-14 溶液。在暗处室温下 (20℃ ± 1℃) 震荡 72 h以上。经测定苯并[α]芘透过渗析膜，达到渗析膜两侧平衡的时间不超过 48 h。每个样品测定 3 个重复样，各样品经 72 h以上的平衡后，取渗析膜内外样品各 3 ml，放入 15 ml液闪中(Ecolume，ICN，美国), 用 Beckman 6500 液闪计数仪分析 ^{14}C 的浓度，由此计算渗析袋内外苯并[α]芘浓度值。渗析袋内胡敏酸的溶解有机C浓度（DOC）采用Shimadzu TOC 5000 测定。根据渗析袋内外苯并[α]芘浓度值 (C_i，C_o) 和DOC计算K_{oc}。K_{oc}的计算公式为：

$$K_{oc} = (C_i - C_o)/(C_o \times \mathrm{DOC}) \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 光照时间对结合系数的影响

胡敏酸与苯并[α]芘结合系数K_{oc}随模拟太阳光照射时间的变化见图 1。

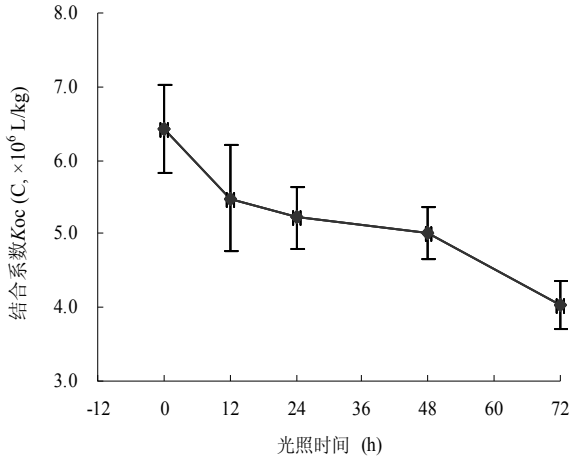


图 1 胡敏酸与苯并[α]芘结合系数K_{oc}随模拟太阳光照射时间的变化

Fig. 1 Changes of humic acid-BaP binding coefficient in time-course of irradiations

在 pH 5.0 条件下测定未经模拟太阳光照射处理胡敏酸与苯并[α]芘结合系数 K_{oc} 值为 C 6.43 × 10^6 L/kg，经模拟太阳光照射后，其与苯并[α]芘的 K_{oc} 值不断降低，空白样品的 K_{oc} 值测定显示无变化。经模拟太阳光照射 72 h 后 K_{oc} 值下降 37%。K_{oc} 值的变化反映出光化过程中胡敏酸结构组成的变化。已有研究表明溶解有机质与环境污染物之间的 K_{oc} 值与其分子量和芳环的含量密切相关[17-18]，其中芳环的含量通常可以用单位 DOC 浓度下紫外区 270 nm 处的吸光度值（以下简称为 $SUVA_{270}$）来代表[17]。对本实验数据回归的结果表明，分子量或 $SUVA_{270}$ 与 K_{oc} 值之间有较好的指数回归关系（图 2 和图 3）。因此对于一个特定的胡敏酸样品，光化过程中其结构变化所引起的 K_{oc} 值变化可以采用测定胡敏酸的分子量或 $SUVA_{270}$ 的变化来估算。

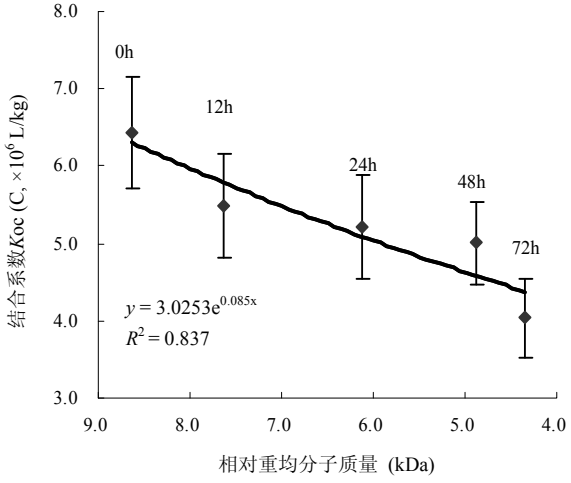


图 2 胡敏酸与苯并[α]芘结合系数K_{oc}与分子量回归关系图

Fig. 2 Correlation between humic acid-BaP binding coefficient and molecular weight

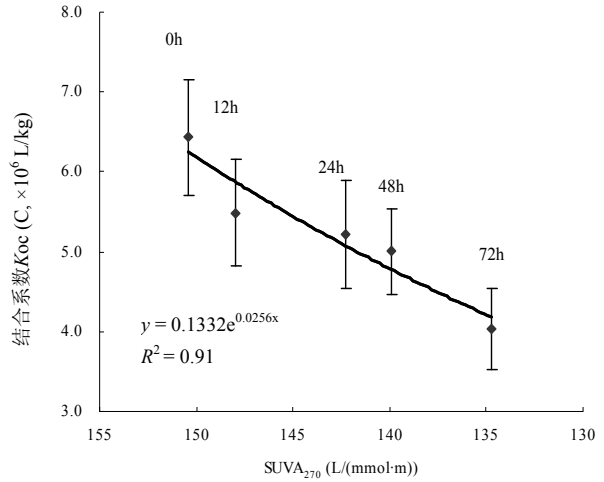


图 3　胡敏酸与苯并[α]芘结合系数K_{oc}与$SUVA_{270}$回归关系图

Fig. 3　Correlation between humic acid-BaP binding coefficient and $SUVA_{270}$

2.2　不同pH条件下光照对结合系数的影响

模拟太阳光照射对不同 pH 条件下胡敏酸与苯并[α]芘结合系数 K_{oc} 的影响见图 4。

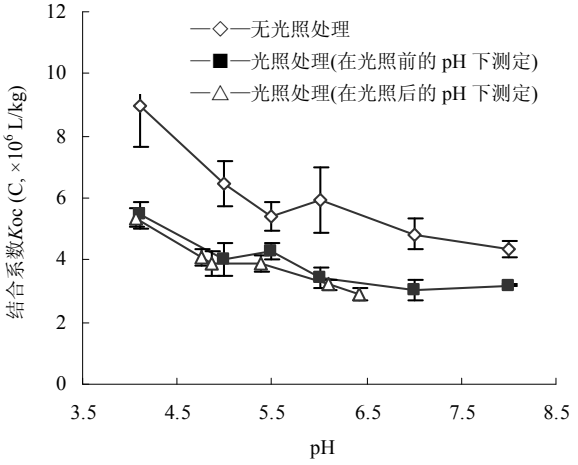


图 4　不同pH下、有无光照处理胡敏酸与苯并[α]芘的结合系数K_{oc}

Fig. 4　Unirradiated and irradiated humic acid-BaP binding coefficients at different pH

本实验在 pH 4.1 ~ 8.0 条件下，测定了未经模拟太阳光照射处理的胡敏酸样品与苯并[α]芘的结合系数 K_{oc} 值，以及经模拟太阳光照射 72 h 后，各样品分别在光照前后 pH 条件下其与苯并[α]芘的结合系数 K_{oc} 值。结果表明：未经光照处理的胡敏酸与苯并[α]芘的结合系数 K_{oc} 值在 pH 较小的时候最高，随着 pH 的升高，逐渐下降，但在 pH 6.0 处出现一个小峰 (图 4)，De Polis 和 Kukkonen[7]也报导了相似的 K_{oc} 峰值情况。出现 K_{oc} 峰值的可能原因与胡敏酸在此 pH 附近表面吸附特性有较大变化有关。胡敏酸在不同 pH 条件下经光照后，pH 略有升高，尤其在 pH 较高的条件下光照变化更为明显，其原因是胡敏酸在光照过程中生成酸性的降解产物[19]。无论是在光照前还是在光照后的 pH 条件下，测定的经光照处理样品的 K_{oc} 值都比相应未经光照处理样品的 K_{oc} 值要下降很多 (图 4)。在 pH 4.1 ~ 8.0 范围内，在光照后 pH 条件下测定的经光照处理样品的 K_{oc} 值平均下降 34.3% ± 4.1%，在光照前 pH 条件下测定的经光照处理样品的 K_{oc} 值平均下降 33.8% ± 8.3%。而光照前后 pH 值下测定的经光照处理样品的 K_{oc} 值相差都不大，这表明光化过程改变胡敏酸的结构性质后，K_{oc} 对 pH 的依赖程度降低了。但仍可以观察到在 pH 5.5 时，有一个比未经光照处理样品平坦一些的峰 (未经光照处理样品的峰出现在 pH 6.0 处)。此峰的保留，表明胡敏酸结构的相对稳定，峰的移动方向则和光照过程中 pH 降低的方向一致。

2.3　不同溶解氧条件下光照对结合系数的影响

在不同溶解氧条件下光照对结合系数的影响结果见表 1。

氧气浓度的增加增强了胡敏酸的光降解效应。在氧气饱和条件下光照，其 DOC 和分子量的下降都比在空气饱和条件下光照的要快，$SUVA_{270}$ 的升高是由于 DOC 下降的速度要远快于吸光度的变化。与相应的未经光照处理样品相比，在空气饱和与氧气饱和条件下光照后的结合系数 K_{oc} 分别下降 37.2% 和

表 1　在不同溶解氧条件下照射对胡敏酸与苯并[α]芘结合系数的影响

Table 1　Effects of irradiations on humic acid-BaP binding coefficient under different initial levels of oxygen

照射条件	DOC (mmol/L)	$SUVA_{270}$ (L/(mmol·m))	MW (kDa)	K_{oc} (C, ×10⁶L/kg)
未照射	1.37	147.0	8.64	6.43 ± 0.72
N_2饱和照射	1.32	147.8	9.03	3.12 ± 0.12
空气饱和照射	0.95	147.9	4.56	4.04 ± 0.51
O_2饱和照射	0.46	206.3	4.29	3.40 ± 0.24

47.1%，这与其光照后分子量、$SUVA_{270}$ 等的变化相符合(表 1)。N_2 饱和条件下的光照则对胡敏酸结构性质变化的影响较小，分子量和 $SUVA_{270}$ 的少量升高原因可能为：①在缺氧的条件下光降解速率很低；②光化过程有选择性的破坏烷烃链[20]；③光化学过程生成了新的芳环结构或有缩合反应存在[21-22]。尽管 N_2 饱和光照样品胡敏酸分子量和 $SUVA_{270}$ 有少量升高，但其 K_{oc} 仍下降为未经光照样品的 63%，表明 N_2 饱和条件下光照光解胡敏酸机理与有氧状态下有很大的不同，从而对其结构组成的影响不同。可能的原因为胡敏酸在缺氧的条件下的光解改变了疏水性、亲水性和中性组分的比例，从而造成 K_{oc} 的下降。

2.4 结合容量

结合系数 K_{oc} 是单位 DOC 浓度下，溶解有机物与环境污染物之间的结合能力。这是一个强度的概念，很难反映出溶解有机物结合环境污染物量的变化。因为在光化学过程中，光氧化溶解有机物使之矿化为 CO_2、CO 或是其它小分子的有机酸，溶解有机物的总量减少。而且实验数据表明，光化学氧化所导致的溶解有机物结构、水体 pH 的变化等，都大幅度地降低了溶解有机物结合污染物的能力。因此在土壤中，溶解有机物结合污染物的量既和溶解有机物的浓度有关，也和溶解有机物结合污染物的能力有关。我们提出一个结合容量的概念来表征溶解有机物结合污染物总量的变化，更具有实际的意义。

结合容量 R 定义为：$R = K_{oc} \times [DOC]$ （2）

结合容量的变化 (ΔR) 由光化过程中 DOC 的变化(ΔR_{DOC})和溶解有机物结构变化引起的 Ko_c 的变化(ΔR_K)两部分组成。

在某一时段 δt 内，结合容量 R 的变化，δR_t，可以近似表示为：

$$\delta R_t = \delta K_{oc,t} \times ([DOC]_t + [DOC]_{t+\delta t})/2 + \delta[DOC]_t \times (K_{oc,t} + K_{oc,t+\delta t})/2 \quad (3)$$

方程右边第一项代表结合系数的变化对结合容量的贡献，右边第二项代表 DOC 变化对结合容量的贡献。

以 pH 5.0，空气饱和条件下光照 72 h 后的 Koc 和DOC数据为例，结合容量下降为初始的 43.6%，其中ΔRK 和 ΔRDOC 的贡献分别为 55.7% 和 44.3%。

3 结论

(1) 土壤胡敏酸经模拟太阳光照射后，其与苯并[α]芘的结合系数下降。光化过程中胡敏酸的分子量或 $SUVA_{270}$ 的变化与 K_{oc} 值之间有较好的指数回归关系。

(2) 在pH 4.1～8.0 范围内，在光照后的pH条件下测定光照样品的 K_{oc} 值平均下降 34.3%±4.1%，在光照前的pH条件下测定光照样品的 K_{oc} 值平均下降 33.8%±8.3%。

(3) 溶解氧浓度的升高能加速胡敏酸的光氧化降解过程，使胡敏酸与苯并[α]芘结合系数进一步下降。与相应的未经光照处理样品相比，在空气饱和与氧气饱和条件下光照后的结合系数 K_{oc} 分别下降 37.2% 和 47.1%。

总的来说，光化学过程导致胡敏酸的降解，造成土壤中胡敏酸总量的减少；而且光化学过程中由于胡敏酸结构的变化、分子量的降低和 pH 的变化等都大大降低了胡敏酸结合苯并[α]芘的能力，造成土壤水相中自由态的苯并[α]芘浓度升高，这通常代表着苯并[α]芘对生物体毒性和生物可利用率的增加。但光化学过程，包括土壤其它组分在光化学过程的变化、污染物在胡敏酸等有机质的敏化作用下降解都可能对污染物的迁移、毒性和生物可利用率产生不同程度的影响，在光化学总的影响方面还有待于做进一步深入和细致的研究。

参考文献：

[1] Aluwihare L, Repeta D, Chen R. Chemical composition and cycling of dissolved organic matter in the mid-Atlantic bight. Deep-Sea Research II, 2002, 49(20): 4421-4437

[2] Sutton R, Sposito G. Molecular structure in soil humic substances: The new view. Environ. Sci. Technol., 2005, 39(23): 9009-9015

[3] 倪进治, 骆永明, 张长波. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究 III. 农业土壤不同粒径组分中菲和苯并[a]芘的分配特征. 土壤学报, 2006, 43(5): 717-722

[4] Zsolnay A. Dissolved Organic Matter (DOM): Artefacts definitions and functions. Geoderma, 2003, 113(3/4): 187-209

[5] 周岩梅, 刘瑞霞, 汤鸿霄. 溶解有机质在土壤及沉积物吸附多环芳烃类有机污染物过程中的作用研究. 环境科学学报, 2003, 23(2): 216-223

[6] 何耀武, 区自清, 孙铁珩. 多环芳烃类化合物在土壤上的吸附. 应用生态学报, 1995，6(4): 423-427

[7] De Paolis F, Kukkonen J. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material.Chemosphere, 1997, 34(8): 1693-1704

[8] Khwaja A, Bloom P, Brezonik P. Binding constants of divalent mercury in soil humic acids and soil organic matter. Environ. Sci. Technol., 2006, 40(3): 844-849

[9] Chin YP, Aiken GR, Danielsen KM. Binding of pyrene to aquatic

and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(6): 1630−1635

[10] MaCarthy J, Jimenez B. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: Binding and dissociation. Environ. Sci. Technol., 1985, 19(11):1072−1076

[11] Kacker T, Haupt E, Garms C, Francke W, Steinhart H. Structural characterization of humic acid-bound PAH residues in soil by 13C-CPMAS-NMR-spectroscopy:evidence of covalent bonds. Chemosphere, 2002, 48(1): 117−131

[12] Hader DP, Kumar HD, Smith RC, Worrest RC. Effects on aquatic ecosystems. J. Photochem. Photobio. B: Biology, 1998, 46: 53−68

[13] Xie H, Zafiriou O, Cai W, Zepp R G, Wang Y. Photooxidation and its effects on the carboxyl content of dissolved organic matter in two coastal rivers in the southeastern United States. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(15): 4113−4119

[14] Granéli W, Lindell M, Faria M, Esteves F. Photoproduction of dissolved inorganic carbon in temperate and tropic lakes dependence on wavelength band and dissolved organic carbon concentration. Biogeochemistry, 1998, 43(2): 175−195

[15] Moran M, Zepp RG. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. Limnol. Oceanogr., 1997, 42(6): 1307−1316.

[16] Herner K, Fisher J, Ferry J. A multifactor exploration of the photobleaching of Suwannee river dissolved organic matter across the freshwater/saltwater interface. Environ. Sci. Technol., 2006, 40(12): 3717−3722

[17] Weishaar JL, Aiken R, Bergamaschi BA, Fram MS, Fujii R, Mopper K. Evaluation of specific ultraviolet absorbances as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. Environ. Sci. Technol., 2003, 37(20): 4702−4708

[18] Peuravuori J. Binding of pyrene on lake aquatic humic matter: the role of structural descriptors. Analytica Chimica Acta, 2001, 429: 75−89

[19] Brinkmann T, Horsch P, Sartorius D, Frimmel FH. Photoformation of low-molecular-weight organic acids from brown water dissolved organic matter. Environ. Sci. Technol., 2003, 37(18): 4190−4198

[20] Schmitt-Kopplin P, Hertkorn N, Schulten H, Kettrup A. Structural changes in a dissolved soil humic acid during photochemical degradation process under O_2 and N_2 atmosphere. Environ. Sci. Technol., 1998, 32(17): 2531−2541

[21] Kieber RJ, Hydro H, Seaton PJ. Photooxidation of triglycerides and fatty acids in seawater: Implication toward the formation of marine humic substances. Limnol. Oceanogr., 1997, 42(6): 1454−1462

[22] Harvey GR, Boran DA, Piotrowicz SR, Weisel CP. Synthesis of marine humic substances from unsaturated lipids. Nature, 1984, 309(5965): 244−246

Photochemical Degradation of Dissolved Soil Humic Acid and Its Effects on Binding Property of Benzo(α)pyrene

WANG Xue-jun,　LOU Tao,　XU Shao-hui

(*College of Chemistry, Chemical Engineering & Environment, Qingdao University, Qingdao, Shandong*　266071, *China*)

Abstract: The effects of photochemical degradation of soil humic acid on the binding property of benzo(α)pyrene were investigated under solar-simulated irradiations, in which the influence of O_2 abundance, irradiation time, and pH were discussed in details. The irradiations substantially decreased the binding coefficient K_{oc}, which positively correlated with the molecular weight and aromaticity of humic acid in the time-course of irradiation. After irradiations, K_{oc} decreased averagely by 33.8% ± 8.3% (determined at the initial pH) and 34.3% ± 4.1% (determined at the post-irradiation pH) respectively in the pH range of 4.1 to 8.0. Increasing O_2 abundance accelerated the decrease of the binding coefficient resulted from enhanced photo-degradation of fulvic acids. Compared with the unirradiated sample, the binding coefficient of humic acid-BaP under air-saturated and oxygen-saturated irradiations decreased by 37.2% and 47.1% respectively.

Key words: Photodegradation, Humic acid, Solar-simulated irradiation, Binding coefficient, Benzo(α)pyrene