

土壤湿度对土壤中对硝基氯苯提取率的影响^①

王磊¹, 孙成², 朱李俊³, 应蓉蓉¹, 龙涛^{1*}

(1 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室(环境保护部南京环境科学研究所), 南京 210042; 2 污染控制与资源化研究国家重点实验室(南京大学环境学院), 南京 210046; 3 中冶宝钢技术服务有限公司, 上海 200942)

摘要:在“固-气-液”三相体系中,通过土壤加标污染物并控制湿度的实验,研究了土壤湿度对 p-NCB 在土壤及其成分中提取率的影响。结果表明:土壤湿度造成 p-NCB 在两种土样上的提取率较干燥土样显著减小。土壤成分实验中,高岭石中 p-NCB 的提取率受样品湿度的影响较大,腐殖酸的存在大大减小了土壤湿度对高岭石中 p-NCB 老化过程的影响。土壤湿样中 p-NCB 提取率在反应 21 天后开始变缓,说明 p-NCB 在土壤湿样上的老化过程可分为两个阶段:自反应开始至进行到第 21 天是快速老化阶段,之后为缓慢老化阶段。p-NCB 在土壤干样上的老化过程不明显,在实验周期下未发现提取率随反应时间有明显下降。

关键词:土壤;对硝基氯苯;提取率;老化;土壤湿度

中图分类号:X131;O647

污染物进入土壤后,随着与土壤作用时间的增长可能会发生老化,造成可提取量和生物有效性的降低^[1]。以往的研究主要是针对疏水性较强的污染物(如多环芳烃等),而对水溶性较强的有机污染物的研究相对较少。疏水性较强的有机污染物易吸附在土壤中中长期残留,如大部分持久性有机污染物。相比之下,极性化合物更容易在雨水的冲刷作用下对地下水造成污染,并有可能随着植物吸收水分进入植物体和食物链。对硝基氯苯(p-Nitrochlorobenzene, p-NCB)由于其本身溶解度较大因而随土壤水的迁移能力很强,潜在的生态风险较大。另一方面,由于 p-NCB 具有较强的极性和活跃基团,在土壤中的迁移过程可能比疏水性污染物复杂得多。如 Sheng 等^[2]报道土壤中的黏土矿物对硝基芳香族污染物的吸附作用不亚于土壤有机质,这与大部分疏水性有机化合物倾向于分配在土壤有机质中是有较大出入的。Liu 等^[3]也发现一些极性污染物在腐殖酸上的吸附能力明显强于其他非极性污染物。

包气带以下尤其是毛细带的土壤不同于表层土壤能直接接触空气,随季节变化会经过“干-湿”交替,及“冷冻-消融”等过程,也不同于饱和土壤处

于固液两相的体系之中。现有研究多针对于表层土壤发生的自然变化以及这些变化对土壤赋存污染物的影响,如 Kottler 等^[4]和 Makeyeva 等^[5]研究了土壤湿度变化对土壤结构及土壤中污染物的可提取性的影响;Zhao 等^[6]研究了土壤经“冷冻-消融”后土壤中污染物的可提取性变化。包气带土壤具有含水率稳定的特点,然而已有报道的研究中,对恒定湿度条件下土壤中污染物的老化过程(提取率或生物有效性变化)鲜有触及。

本研究拟用一定浓度的氯化钠水溶液(模拟天然水的离子强度)作为提取剂提取恒定湿度下土壤中老化不同时间的 p-NCB,模拟包气带污染土壤中污染物在土壤中的老化过程及土壤湿度的影响。

1 材料与方法

1.1 供试土壤、试剂及仪器

供试土壤选择两类十分具有代表性的包气带土壤:红壤和水稻土,分别采自我国江西鹰潭和湖北潜江,取自地表以下 3 m 深的土样。这两类土壤广泛分布在我国长江以南的广大地区。原始土样经自然风干后过 80 目筛,储存于棕色广口玻璃瓶中备用。供试土壤的基本性质见表 1。供试试剂:p-NCB,分析

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(SS2013AA06A608)和江苏省自然科学基金项目(SBK201342355);(BK2009254)资助。

* 通讯作者(longtao@nies.org)

作者简介:王磊(1986—),男,河北邯郸人,硕士,助理研究员,主要研究方向为土壤与地下水污染控制。Email: leiwang@nies.org

表 1 供试土壤的理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of soils tested

土壤	采样地点	有机质含量 (g/kg)	阳离子交换量 (cmol/kg)	物理黏粒含量 (%)	PH (土:水=1:2.5)	土壤质地
红壤	江西鹰潭	15.1	11.6	62.0	5.32	轻黏土
水稻土	湖北潜江	21.6	14.7	30.8	7.50	中壤土

纯, 购于上海晶纯试剂有限公司; 高岭土, 化学纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 腐殖酸, 化学纯, 购于上海巨枫化学科技有限公司。实验仪器: 安捷伦 1200 高效液相色谱仪(HPLC, 美国 Agilent 公司); Sigma 3K15 型冷冻高速离心机(德国 Sigma 公司); 旋转混合器(江苏金坛维诚实验器材厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 p-NCB 在两种土壤上的预吸附实验

首先采用批量平衡的方法进行 p-NCB 在两种土壤上的吸附研究, 以确定下一步土壤中目标污染物的加标量, 具体实验步骤为: 首先, 准确称取一定质量(0.5 g)的干燥土壤样品于 42 ml 棕色玻璃瓶中(吸附实验的样品添加量根据能保证所加入的目标物吸附可以达到 30% ~ 70%); 随后, 加入 40 ml 背景电解质溶液(0.02 mol/L NaCl(模拟天然水的离子强度)和 200 mg/L NaN₃(抑菌剂)的混合溶液), 待土壤与溶液混合 12 h 后, 用微量进样器加入一定量的 10 000 mg/L p-NCB 甲醇储备液(为避免共溶剂效应, 加入的甲醇的体积应不高于溶液总体积的 0.1%); 接着, 盖上带有聚四氟乙烯的盖子并拧紧, 将棕色瓶置于旋转混合器中进行反应; 最后, 在反应进行到 1 天和 36 天时分别进行取样。将样品于 3 500 r/min 的转速离心 20 min, 取 1.0 ml 上清液用于测定溶液中的 p-NCB 浓度, 每组设两个平行和无吸附剂的空白对照。对照试验表明, 在 2 天的实验过程中 p-NCB 因挥发、降解或瓶壁吸附而造成的损失小于 2%, 故可以根据差量法计算 p-NCB 的吸附量。

1.2.2 p-NCB 在土壤上的加标实验

一般来说, 在液相环境中水分子占据了土壤固相表面几乎所有的极性吸附点位, 因此土壤在“固-气”二相体系中的吸附量应高于“固-液”二相体系中的吸附量^[7]。根据“固-液”体系中得到的吸附等温线, 当土壤上污染物的加标浓度低于吸附等温线的饱和吸附量时, 可以认为加入的污染物能够被土壤充分吸附。

加标前, 将灭菌后的样品放入烘箱内 110℃ 条件下进行烘干, 以去除样品上吸附的水分。随后称取一定量的样品放入血清瓶中, 加入事先配制好的 p-NCB

的丙酮储备液(2 000 mg/L), 充分混合后将血清瓶敞口放入通风橱内使丙酮挥发完全。p-NCB 在土壤上的回收率测定采取甲醇超声萃取法。即称取一定质量的加标后的土壤样品, 在超声器上超声萃取 30 min, 重复 3 次后将萃取液混合。

1.2.3 不同湿度条件 p-NCB 在土壤及其不同组分上的老化实验

各供试样品中加入 p-NCB 的丙酮储备液, 待各供试样品中的丙酮基本挥发完全后, 将样品分成两组: 一组不作任何处理作为对照, 进行干燥条件下的提取率测定; 另一组加入超纯水调整样品至不同的湿度, 分别为含水率 4.8% 和 9.1%。调整湿度的方法: 根据样品质量加入不同质量的水, 在旋转混合器上充分混合均匀, 完成后将瓶口用封口带密封, 避光保存。每组样品设置两个平行。分别在反应进行到 5、21、50、120 天取样进行 p-NCB 提取率的测定。测定方法为: 称取一定量的样品加入到 15 ml 的安培瓶中, 加入 0.02 mol/L 氯化钠溶液将瓶子充满, 随后盖上带有聚四氟乙烯的瓶盖并拧紧, 将瓶子置于旋转混合器中进行解吸。解吸 2 天后, 将样品于 3 000 r/min 的转速进行离心 20 min, 随后取一定体积的上清液并测定其中 p-NCB 的浓度。

1.2.4 p-NCB 的分析方法

溶液中 p-NCB 的浓度通过高效液相色谱法测定。液相色谱柱为 4.6 mm × 150 mm Agilent SB18 柱(5 μm 粒径 美国 Agilent 公司), 流动相为甲醇和水(70:30, v/v), 流速为 1.0 ml/min, 柱温为 30℃, 进样量为 80 μl, 检测器为 DAD 检测器, 检测波长为 275 nm。在 80 μl 进样量条件下, 硝基氯苯的检出限为 0.02 mg/L。在实验线性范围内(0.05 ~ 100 mg/L), 每个样品连续进样 3 次的误差小于 1%。

2 结果与讨论

2.1 p-NCB 在两种土壤上的吸附

图 1 为 p-NCB 在两种土壤上的吸附等温线。由图 1 可知, 当加标量为 0.5 mg/g 时, 吸附量远低于固液混合条件下 p-NCB 在土壤上的最大吸附量。

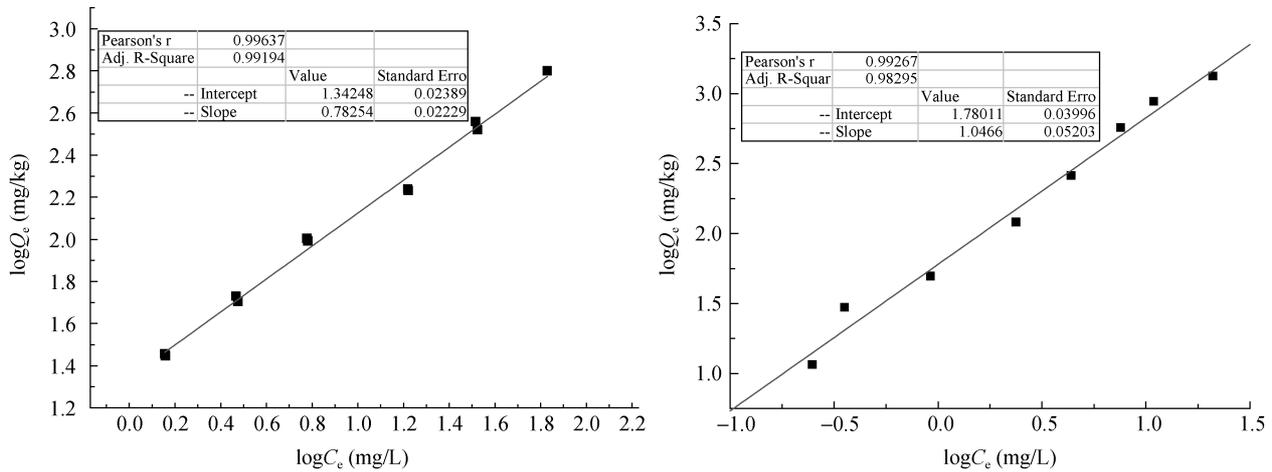


图 1 红壤(A)和水稻土(B)中 p-NCB 的吸附等温线(内插图为对数形式的 **Frendlich** 拟合吸附等温线的拟合参数)
Fig. 1 Adsorption isotherms of p-NCB in red soil (A) and paddy soil (B)

2.2 p-NCB 的加标回收率

加标后红壤上 p-NCB 经甲醇超声萃取法的回收率在 91% 以上, 即便样品保存 50 天同样方法的回收率依然在 90% 左右。水稻土的加标回收率可达到 98%, 老化 50 天的回收率也能达到 80% 以上。

2.3 不同湿度条件 p-NCB 在土壤上的老化过程

图 3 为土壤湿度对 p-NCB 在两种土壤上的提取率随时间变化的影响。可见, 相比土壤干样, 土壤湿样中的 p-NCB 提取率大大降低。对于红壤, 当土壤湿度为 4.8% 和 9.1% 时, 样品中 p-NCB 的提取率分别是干样的 56.4% 和 47.7%, 这种趋势随着老化时间的增加而逐渐变小, 反应至 21 天这一比例分别下降至 25.3% 和 13.9%; 随着反应时间的延长, 21 天后的提取率变化十分微小, 下降速率明显降低。值得注意的是, 对照组中干样的提取率从实验开始至进行到 120 天几乎一直保持在 60% 左右, 未发生明显变化。干样的实验结果与 Reid 等^[8]、Jones 等^[9]、White 等^[10]和 Hatzinger 等^[11]的实验结果有所不同, 他们的研究结果均为随着吸附时间的增加污染物的可提取性和生物有效性明显下降。但在上述研究中均未明确说明土壤样品是否干燥。本实验中, p-NCB 在含水土样中的提取率变化与上述文献报道的结果十分类似, 提取率经历了一次快速下降后继而缓慢下降的过程。

相对于红壤, 土壤湿度对水稻土中 p-NCB 提取率的影响较小。反应 3 天时, 两种含水样品中 p-NCB 提取率分别是干样中提取率的 87.0% 和 86.1%, 反应 21 天时, 两种含水土壤中 p-NCB 的提取率是干样的 72.6% 和 48.7%。此后, 含水样品中 p-NCB 提取率的下降变得缓慢。

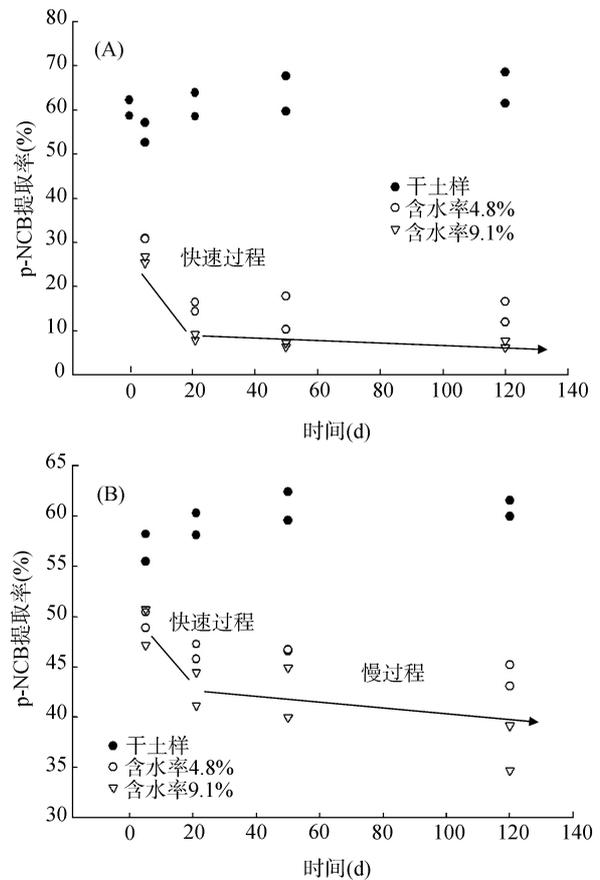


图 3 红壤(A)和水稻土(B)中 p-NCB 在不同湿度条件下的提取率
Fig. 3 Extraction rates of p-NCB in red soil(A) and paddy soil (B) under different moistures

供试两种土壤中 p-NCB 的提取率受湿度的影响差异可能与土壤性质(如有机质和矿物类型)有关。如 Nam 等^[12]报道污染物在土壤中的老化与土壤有机质含量有关, 有机质含量高的土壤老化过程就越明显。Brusseau 等^[13]也认为有机污染物在土壤有机质内部的扩散是造成污染物吸附难以达到平衡的主要原因。

Chung 等^[14]认为除了有机质之外,土壤孔隙度和阳离子交换量也会对污染物的“锁定”(即老化过程)有较大影响。在本研究中虽然水稻土的有机质含量要比红壤高得多,但是老化行为并不明显,这说明老化过程并不受单因素影响,土壤粒径、空隙、有机质类型等因素可能都会不同程度地影响污染物在土壤中的老化。

Xu 等^[15]的研究中发现,当有水存在时吸附在矿物表面的阳离子表面活性剂的疏水性烷基碳链由于疏水作用发生聚集(相比干燥条件),导致有机相的密度增大。Kung 和 Hayes^[16]也发现,当样品由干燥变湿润时,吸附在硅石表面的 CTMA(十六烷基三甲基铵)由分散状的单体聚集成团簇状。Pan 等^[17]报道干湿交替过程会形成新的“有机质-矿物”复合体,这种作用在酸性土中更强烈。Kaiser 等^[18]认为由于静电吸引而导致矿物间作用更加紧密的证据相对较少,但是有很多证据可以表明土壤湿度增加会形成新的“矿物-矿物”和“矿物-有机质”复合体,这些复合体的

稳定性是不同的^[19-21]。这可能是导致吸附态污染物解吸难度变化的原因。

2.4 不同湿度条件 p-NCB 在土壤各主要成分上的老化过程

图 4 为土壤湿度对 p-NCB 在土壤不同组分中提取率随时间变化的影响。可见,土壤湿度对 p-NCB 在腐殖酸和高岭土-腐殖酸的复合物上的提取率没有明显的影响(差别<2%),干样与湿样中 p-NCB 的提取率均随着老化时间的增加而有所下降,说明土壤湿度对 p-NCB 在这两种样品上的老化过程影响不大。然而, p-NCB 在高岭石中的老化情况则不同,样品湿度明显降低了 p-NCB 在高岭石上的提取率,反应 20 天时,二者差异可达到 6 倍以上。高岭石干样与湿样中 p-NCB 的提取率均随反应时间而有所下降,并且也是呈现了先迅速下降后缓慢下降的现象,提取率在最初的 3~20 天下降较为迅速,20~60 天的过程中提取率的下降趋势减缓。这一结果也与马静静等^[22]报道的土壤中菲的生物有效性随培养时间变化类似。

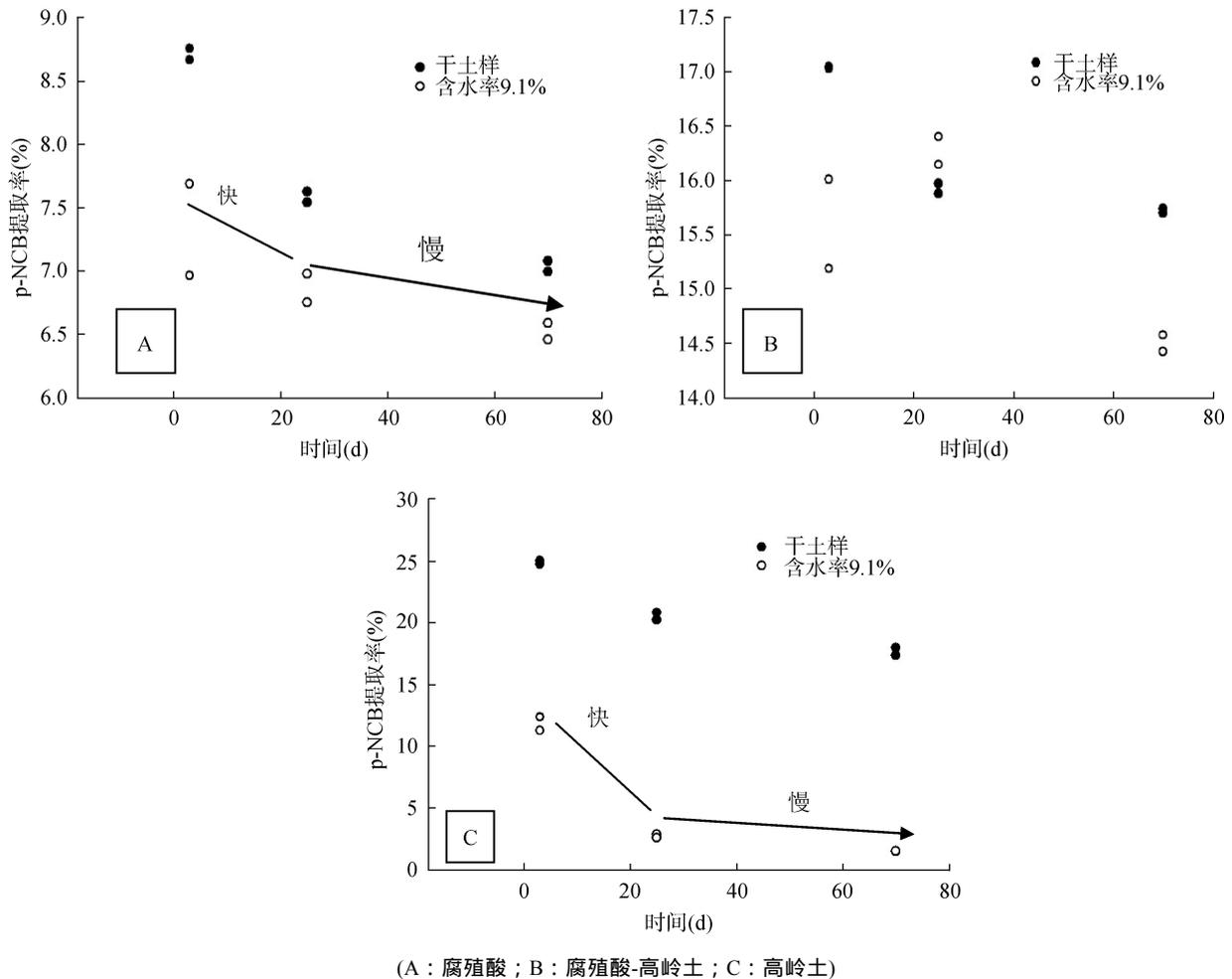


图 4 湿度对 p-NCB 在土壤不同组分上老化过程的影响

Fig. 4 Extraction rates of p-NCB on different soil components under different moistures

Garcia-Valcarcel 和 Tadeo^[23]研究发现土壤湿度可以加速污染物在土壤中被微生物矿化的速率,并推测这可能是由于水分子提高了微生物的活性所致。在本研究中供试土壤经过高温灭菌,并且在实验前进行的高温干燥过程也起到了一定的灭菌效果,即便仍有可以降解 p-NCB 的细菌存在,那么 21 天后的提取率不再变化便很难解释。因此,本研究不存在微生物矿化的情况。Kottler 等^[4]研究了污染物加入土壤前后改变土壤湿度对老化过程的影响,发现土壤经“干-湿”交替处理后再引入污染物,比土壤未做任何处理便引入污染物的提取量大;而土壤加入污染物后再经过“干-湿”交替处理,提取量小于未作任何处理的土壤。他们认为“干-湿”交替过程使一些吸附位点被包裹到土壤当中,难以被吸附质利用。加入污染物后的“干-湿”交替作用使吸附的污染物进入土壤内部,因而较难提取^[4]。Makeyeva^[5]也曾报道“干-湿”交替过程会使土壤发生团聚作用从而导致比表面积的减小。

在本研究中虽然是保持了土壤的湿度未进行“干-湿”变化处理,但是有理由认为土壤湿样的比表面积相对于土壤干样是大大降低了^[5,24-25]。本研究类似于 Kottler 等人^[4]的研究,加入污染物后再向样品中加水,土壤颗粒因表面吸附水分子形成水膜导致土壤颗粒发生团聚,表面吸附的污染物由于颗粒的团聚作用从而转移至团聚体内部,从而被包裹。解吸时尽管是在水溶液环境中进行,但是由于扰动强度不够大无法将团聚体结构打开,故而造成了这种污染物难以提取的情况。图 5A 所示为团聚体形成过程的示意图。在成分实验中,腐殖酸样品中 p-NCB 的提取率不受湿度的影响,说明并不是先前提到的有机质“聚集”作用而导致的提取率变化。高岭石由于比表面积较大,表面和边缘有较多极性位点很容易吸附水分子,因而更容易在水分子作用下发生团聚作用。当高岭石与腐殖酸形成复合物时,高岭石表面被腐殖酸覆盖,因而复合物的团聚作用减弱,受湿度影响不明显。

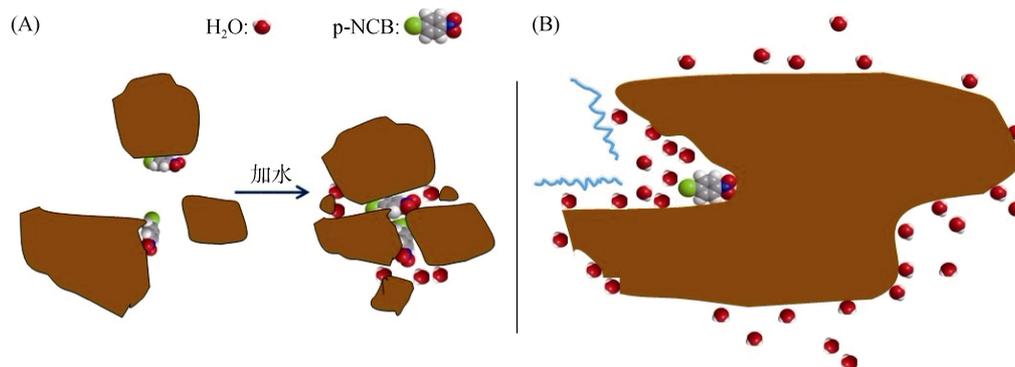


图 5 土壤颗粒在水分子作用下形成团聚体阻止污染物分子解吸的示意图(A)及水分子阻挡吸附的污染物与提取剂的接触示意图(B)

Fig. 5 Schematic diagram of soil particles formed aggregation by water molecules to prevent the desorption of the pollutants (A) and schematic diagram of the water molecules keep the extract solvent from touching the pollutants (B)

Gong 等^[26]用向日葵油比较了干湿土壤样品中污染物的提取率,结果也发现土壤湿样中的污染物比土壤干样中的更难提取,将湿样干燥之后提取率明显提高。Gong 等的所使用的向日葵油中不含水,所以研究结果在湿度对污染物提取率的影响上更有说服力,他们认为非极性的向日葵油无法打破由水分子造成的土壤团聚,被吸附的污染物被困在团聚体内部无法与向日葵油接触,因而向日葵油的增溶作用无法实现。根据这一解释绘制了该机制的示意图,见图 5B 所示。

除此之外,由于水分子的极性较强,除了可以造成土壤颗粒之间发生团聚作用外,在较低的蒸汽压下水分子会吸附到土壤表面的极性位点上^[7]。当土壤水分的引入是在污染物加入之后,那么完全有一种可

能使水分子吸附在容许污染物进出的孔道上,而这样导致了孔道直径的缩小,使污染物无法再从原孔道返回^[23],其作用机制如图 6 所示。

本研究尝试用超声萃取的方法对含水样品中的污染物进行萃取,除此之外其他条件均不变,研究结果见图 7 所示。研究发现与普通提取方法相比,超声过程并没有提高 p-NCB 的萃取效率,可能是超声的方法依然无法打破这种土壤团聚体的结构。其他的几种溶剂萃取的方法也无法达到土壤干样中 p-NCB 的萃取率。如,将样品在常温下经干燥器干燥后再进行提取,提取率与湿样无明显的差别,这与 Kottler 等^[4]的结果是一致的。说明常温干燥可能对土壤微结构没有显著的影响。Kottler 等^[4]还认为,水分蒸发时由于水的张力作用也会对土壤团聚体的结构产生影响。本

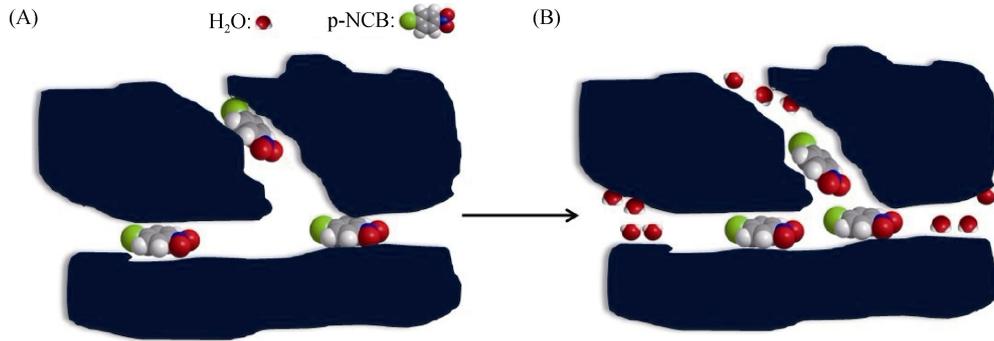


图 6 土壤孔道吸附水分子后导致孔道直径减小影响污染物的解吸示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the particle channel radii decreased after absorbing water molecules which prevent the desorption of the pollutants

研究尝试将样品在 105℃ 下烘干 1 天后考察提取率的变化,发现提取率较烘干前略有下降,推断可能是在高温下吸附态的 p-NCB 略有解吸或是其他原因所导致。

值得关注的是,有机溶剂对含水土壤样品中 p-NCB 的提取较其他手段有明显的提高,尤其是纯正己烷的提取率约是水提取率的 3 倍。Kaiser 等^[18]报道,当干燥土壤样品遇到较多水分子时,土壤矿物及表面有机质会发生一定的“变向”(reorient),即极性的基团会朝向水分子,而非极性位点则会自我团聚或发生粒子间团聚。如前所述本研究中所呈现出的结果,水溶液及极性有机溶剂对这种团聚结构的破坏效果并不理想。而非极性的有机溶剂正己烷却能够明显地提高土壤湿样中 p-NCB 的提取率。此外,江春玉等^[27]的研究发现,干湿交替过程对土壤有机质的性质也会造成影响,如可以造成胡敏酸腐殖化程度增加或结构更加复杂化。这也可能造成土壤有机质中赋存污染物解吸难度增大。Kaiser 等^[18]也指出,干燥过程会使土壤矿物或表面极性有机质“变向”,非极性基团暴露出来。由此,推测认为非极性溶剂可能类似于干燥作用对土壤结构的影响——水分子存在下被包裹的非极性基团暴露,导致提取率的提高。

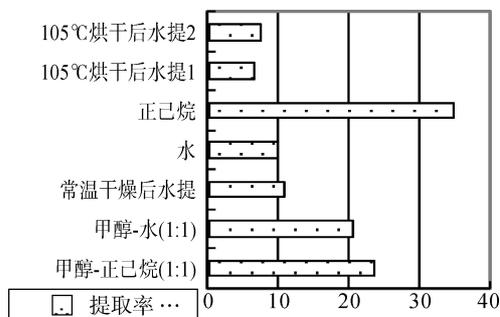


图 7 不同提取方式 p-NCB 提取率的比较(土壤湿度 9.1%)

Fig. 7 Comparison of p-NCB extraction rates between different extraction methods for the humidified soil samples

3 结论

1) p-NCB 在土壤干样上的老化过程不明显,在实验周期下未发现提取率有明显下降;在土壤成分研究中则观察到 p-NCB 的提取率有明显下降。

2) p-NCB 在土壤上的提取率受土壤湿度的影响,加水后造成 p-NCB 在红壤上的提取率大大降低,而这种影响在水稻土上较小。可能是由于土壤在水分的存在时发生团聚作用阻挡了吸附态 p-NCB 的解吸。

3) p-NCB 在土壤湿样上的提取率在反应 21 天后开始变缓,说明 p-NCB 在土壤湿样上的老化可分为两个阶段:反应开始到 21 天是快速阶段,之后为缓慢阶段。

4) 在土壤成分研究中发现高岭石中 p-NCB 的提取率受样品湿度影响较大,腐殖酸的存在大大减小了湿度对土壤中 p-NCB 提取率的影响。

参考文献:

- [1] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(20): 4 259–4 265
- [2] Sheng GY, Johnston CT, Teppen BJ, et al. Potential Contributions of Smectite Clays and Organic Matter to Pesticide Retention in Soils[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(6): 2 899–2 907
- [3] Liu P, Zhu D Q, Zhang H, Shi X, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic compounds to four surface soils of eastern China[J]. Environmental Pollution, 2008, 156(3): 1 053–1 060
- [4] Kottler B D, White J C, Kelsey J W. Influence of soil moisture on the sequestration of organic compounds in soil[J]. Chemosphere, 2001, 42(8): 93–898
- [5] Makeyeva V I. Effect of wetting and drying on the soil structure[J]. Soviet Soil Science, 1989, 21(4): 81–89
- [6] Zhao Q, Li P J, Stagnittic F, et al. Effects of aging and freeze-thawing on extractability of pyrene in soil[J]. Chemosphere, 2009, 76(4): 447–452

- [7] Chiou C T. Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.
- [8] Reid B J, Jones K C, Semple K T. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments: A perspective on mechanisms, consequences and assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 108(1): 103–112
- [9] Jones K C, Alcock R E, Johnson D L, et al. Organic chemicals in contaminated land analysis, significance and research priorities[J]. *Land Contamination and Reclamation*, 1996, 4(3): 189–197
- [10] White J C, Kelesey J W, Hatzinger P B. Factors affecting equestration and bioavailability of phenanthrene in soils[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, 16(10): 2 040–2 045
- [11] Hatzinger P, Alexander M. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29 (2): 537–545
- [12] Nam K, Chung N, Alexander M. Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(23): 3 785–3 788
- [13] Brusseau M L, Rao P C, Jessup R E. Nonequilibrium sorption of organic chemicals: Elucidation of rate-limiting processes[J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(1): 134–142
- [14] Chung N, Alexander M. Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil[J]. *Chemosphere*, 2002, 48 (1): 109–115
- [15] Xu L H, Zhu L Z. Structures of OTMA- and DODMA-bentonite and their sorption characteristics towards organic compounds[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 331(331): 8–14
- [16] Kung K H, Hayes K F. Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of cetyltrimethylammomium bromide and cetylpyridinium chloride on silica[J]. *Langmuir*, 1993, 9(1): 263–267
- [17] Pan B, Tao S, Dawson R W, et al. Formation of organo-mineral complexes as affected by particle size, pH, and dry-wet cycles[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(8): 713–719
- [18] Kaiser M, Kleber M, Berhe A A. How air-drying and rewetting modify soil organic matter characteristics: An assessment to improve data interpretation and inference[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2015, 80(80): 324–340
- [19] Kemper W D, Rosenau R C, Dexter A R. Cohesion development in disrupted soils as affected by clay and organic-matter content and temperature[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1987, 51(4): 860–867
- [20] Six J, Elliott E T, Paustian K. Soil structure and soil organic matter: II. A normalized stability index and the effect of mineralogy[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64(3): 1 042–1 049
- [21] Paul S, Martinson G O, Veldkamp E, et al. Sample pretreatment affects the distribution of organic carbon in aggregates of tropical grassland soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2008, 72(2): 500–506
- [22] 马静静, 钱新春, 张伟, 等. 土壤菲多次叠加污染对蚯蚓的毒性效应[J]. *土壤学报*, 2015, 52(6): 1 374–1 382
- [23] Garcia-Valcarcel A I, Tadeo G L. Influence of soil moisture on sorption and degradation of hexazinone and simazine in soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47(9): 3 895–3 900
- [24] Huang W L, Schlautman M A, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. the influence of near-surface characteristics in mineral domains[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(3): 2 993–3 000
- [25] White J C, Quinones-Rivera A, Alexander M. Effect of wetting and drying on the bioavailability of organic compounds sequestered in soil[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(12): 2 378–2 382
- [26] Gong Z Q, Wilke B M, Alef K, et al. Influence of soil moisture on sunflower oil extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from a manufactured gas plant soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 343 (1/2/3): 51–59
- [27] 江春玉, 李忠佩, 崔萌, 等. 水分状况对红壤水稻土中有机物料碳分解和分布的影响[J]. *土壤学报*, 2014, 51(02): 325–334

Effect of Soil Moisture on Extraction Rate of p-NCB in Soil

WANG Lei¹, SUN Cheng², ZHU Lijun³, YING Rongrong¹, LONG Tao^{1*}

(1 *State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control, Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China*; 2 *State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210014, China*; 3 *MCC BAOSTEEL Technology Services CO., LTD., Shanghai 200942, China*)

Abstract: In the “solid-gas-liquid” system, the effects of soil moisture on the extractability of p-NCB in two soils and soil components (e.g. Gaolinite, Humic acids and their complex) were studied to explore the inner mechanisms. The effect of soil moisture on the extractability of p-NCB was conducted by spiking and subsequent moisture control of the soil samples. The results showed that soil moisture decreased the extractability of p-NCB on soils considerably. In the soil constituents-simulation experiments, the effect of sample moisture on the extractability of p-NCB in gaolinite was the maximum. Humic acids eliminated the effect of sample moisture on the extractability. The extractability decreased little after 21 days reaction suggested that aging of p-NCB on soils could be divided into two stage: from the beginning to less than 21 days was the fast aging stage, and after that was the stabilization stage. The extractability of p-NCB on the dry samples was almost unchanged after 120 days experiment, suggesting aging of p-NCB was not obvious on the dry soil samples.

Key words: Soil; p-NCB; Extract rate; Aging; Soil moisture