

土壤有机和无机组分对多环芳烃环境行为影响的研究进展^①

倪进治^{1,2}, 骆永明^{1,2*}, 魏 然²

(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)

摘 要: 土壤中多环芳烃 (PAHs) 的环境行为取决于它们与土壤不同组分之间的相互作用。本文综述了土壤有机质、黏土矿物以及有机矿质复合体对 PAHs 土壤环境行为影响的研究进展, 期望从土壤基本组成和性质上对 PAHs 的土壤环境行为有一个本质的了解。

关键词: 多环芳烃; 土壤有机质; 土壤矿物; 有机矿质复合体

中图分类号: X131.3

多环芳烃 (PAHs) 在环境中的分布极为广泛, 化石燃料和矿物形成过程中的地热反应, 森林植被和灌木的燃烧, 以及一些植物和细菌的自身合成都能形成 PAHs, 这些是 PAHs 主要的自然来源^[1]。然而, 环境中 PAHs 主要来源于人类活动, 特别是化石燃料的燃烧^[2-4]。在工业发达国家, 土壤中的 PAHs 主要来源于大气沉降。因此, 随着国家和区域工业化的发展, 土壤中 PAHs 含量有增加的趋势, 特别是城市周边地区^[5-6]。

土壤中 PAHs 的环境行为取决于它们与土壤不同组分间的相互作用。有机质和黏土矿物是土壤的主要组成成分, 它们对 PAHs 的环境行为都有较大的影响。自然土壤中, 有机质和矿物通常结合在一起以有机矿质复合体的形式存在, 有机矿质复合体对 PAHs 环境行为的影响与单纯有机质或黏土矿物有所不同。因此, 本文综述了土壤有机质、矿物以及有机矿质复合体等组分对土壤中 PAHs 环境行为的影响, 期望能从土壤本质上了解 PAHs 的土壤环境行为。

1 土壤有机质的影响

有机质是土壤的重要组成部分, 土壤中有有机质的含量虽少, 但它含有各种营养元素, 而且还是土壤微生物生命活动的能源。有机质不仅对土壤水、气、热等各种肥力因素起着重要的调节作用, 对土

壤结构、耕性也有重要的影响。此外, 土壤有机质还是影响疏水性有机污染物在土壤环境中行为的一个重要因素^[7]。土壤有机质的组成很复杂, 包括土壤中各种动、植物残体, 微生物体及其分解和合成的有机物质。土壤有机质的研究方法很多, 按照有机质在酸碱溶液中的溶解性, 可以将有机质分为富啡酸、胡敏酸和胡敏素; 按照有机质在土壤中的存在状态可分为游离态和结合态有机质, 结合态有机质按其土壤无机组分结合的紧密程度又可区分为松结态、稳结态和紧结态有机质^[8]。土壤不同有机质组分的结构组成和形态都会有所不同, 并且随着土壤类型的不同而变化, 所以有关土壤有机质的结构变化及其对环境污染在土壤中吸附解吸的影响还没有确定的结论。

对疏水性有机化合物如 PAHs 来说, 它们在土壤和沉积物中的滞留通常被认为是在土壤和沉积物有机质中的分配^[7,9]。何耀武等^[10]研究表明, PAHs (荧蒹和菲) 在土壤中的吸附量与土壤有机质含量之间呈显著正相关。Means 等^[9]的研究也表明, 土壤和沉积物对 PAHs 的吸附容量也与有机碳的含量显著正相关。然而, 土壤有机质对 PAHs 等疏水性有机污染物的吸附不仅与其含量有关, 有机质的结构特征对吸附也有较大影响。一些研究报道, 土壤有机质中芳香组分的含量越高, 对 PAHs 等芳香化合物的吸附也就越大^[11-14]。另外一些研究报道, 天

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 (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: 倪进治 (1971—), 男, 安徽无为, 博士, 主要从事土壤有机污染化学方面的研究。E-mail: nijinzhi@gmail.com

然有机质中脂肪族结构对多环芳烃也有较强的吸附^[15-16]。Gunasekara 和 Xing^[17]的研究表明,有机质中的芳香组分和脂肪族组分对疏水性有机污染物的吸附都很重要。

土壤有机质的含量对 PAHs 在土壤固液间的分配有显著的影响,从而影响到 PAHs 在土壤中的迁移和生物有效性^[18]。有机质的还原和聚合程度越高,污染物的解吸滞后程度越大,解吸速率越慢,生物有效性也就越低^[19]。Bogan 和 Sullivan^[20]研究表明,土壤有机碳含量是影响 PAHs 在土壤中锁定的一个最重要的因素,向胡敏酸/富啡酸含量较低的土壤中加入外源的富啡酸能够提高土壤中芘的矿化。同时,向土壤中加入外源腐殖质不仅能够控制 PAHs 在土壤中的迁移^[21],而且还能降低土壤中 PAHs 的毒性^[22]。此外,胡敏酸还是通过淋洗方法修复 PAHs 污染土壤的一个最友好的天然表面活性剂^[23]。

2 土壤矿物的影响

土壤的矿物质部分是土体的骨架,对土壤性质有很大影响。在水溶液体系中,通常认为矿物表面对非离子型有机污染物没有显著的吸附,是因为非离子型污染物竞争矿物表面有效吸附位点的能力与水分子相比较弱^[24]。然而, Hundal 等^[25]的研究表明,蒙脱石能从水相中吸附大量的菲,吸附容量与含有一定量有机质的土壤黏粒组分相当。Hwang 等^[26]研究表明,土壤矿物组成对芘的吸附解吸行为有较大的影响,其中 2:1 型矿物如蒙脱石的影响要高于 1:1 型矿物高岭石。疏水性有机污染物在矿物表面的吸附机理还不完全清楚, Jaynes 和 Boyd^[27]的研究表明,蒙脱石的硅氧面是疏水性的,能够在水相中吸附疏水性的有机分子。

在土壤这个复杂的体系中,黏土矿物对疏水性有机污染物吸附经常起着重要的作用^[28-29]。在表层土壤中,有机质通常覆盖在土壤矿质组分如黏土矿物、氧化物和金属的氢氧化物表面,可能阻碍了这些组分对有机污染物的吸附。然而,如果黏土矿物含量相对较高,黏土矿物就能克服这种阻碍,并能对土壤中疏水性有机污染物的吸附有显著的影响。Onken 和 Traina^[30]研究发现,有机矿质复合体对 PAHs 吸附的 K_{oc} 值比从 K_{ow} 预测的值要高,这就表明了 PAHs 在复合体有机相上分配的同时,也有相当一部分吸附到矿物的表面。Hassett 等^[31]研究了有机质含量不同的土壤和沉积物对疏水性有机污染物的吸附行为,结果表明,当黏土矿物和有机碳的质

量比 $<40:1$ 时,有机质能掩盖矿物对污染物吸附的贡献。但当黏土矿物和有机碳的质量比 $\geq 40:1$ 时,从有机质角度考虑的分配模型就不能适用。同样, Karickhoff 等^[32]研究表明,当黏土矿物和有机碳的质量比为 30:1 左右,它们对疏水性有机污染物的吸附亲和力和要远高于用简单的分配模型估算的亲合力。他们得出结论,黏土矿物和有机碳的质量比 >60 时,矿物对疏水性有机污染物的相对贡献会很显著。Chiou^[33]研究表明,在水饱和的土壤中,当土壤有机质的含量 $>80\text{ g/kg}$ 时,有机质是疏水性有机污染物的主要吸附剂,并且吸附程度与有机质的含量之间存在显著相关性。然而,当有机质含量低于 60 g/kg 时,有机质和黏土矿物都会对吸附有显著的影响。Celis 等^[34]的研究表明,土壤中矿物对菲直接吸附的贡献可能很小,矿物可能是通过与有机质的相互作用,影响了有机质的可接近性和吸附性能,因而土壤矿物对有机污染物的吸附作用是负面的影响。

有关土壤无机组分对疏水性有机化合物吸附的贡献大小,目前学术界看法还不一致,表明需要进一步研究黏土矿物对疏水性有机污染物吸附的贡献。

3 有机-矿质复合体的影响

在自然土壤中,有机质和矿物通常是结合在一起的,土壤中有 50%~90% 的有机碳是以有机矿质复合体的形态存在^[8]。有机矿质复合体对有机污染物的影响与单纯有机质或矿物的影响有所不同。

有关土壤有机矿质复合体对有机污染物环境行为的研究,从研究方法上可以区分为两组,一组是在实验室条件下用纯矿物和有机质人工合成有机矿质复合体,然后研究它们对有机污染物的吸附解吸行为;另一组是采用物理或化学的方法,将土壤分成不同的有机矿质复合体组分,然后研究有机污染物在这些复合体组分中的分配特征和变化规律,以及在实验室条件下研究这些有机矿质复合体组分对有机污染物的吸附解吸特征。Ortega-Calvo 等^[35]的研究表明,土壤中菲的生物有效性不仅受到有机质和黏粒吸附的影响,而且还受到菲与腐殖组分-黏粒复合体相互作用的影响。吸附在矿物-胡敏酸复合体上的有机污染物是生物有效的,并且当微生物和 PAHs 同时吸附在腐殖物质胶体表面会促进 PAHs 的生物降解^[36]。Nam 和 Kim^[37]的研究表明,菲在土壤中老化 100 天后,90%~95% 的菲分布在胡敏素-矿物组分中,而只有不到 12% 的菲分布在胡敏酸和富啡酸组分中。细菌 P5-2 对胡敏素-矿物组分中菲

的矿化速率随时间延长明显降低。实验数据表明, 菲在土壤中的锁定位置主要在胡敏素-矿物组分中, 胡敏酸和富啡酸可能作为理化屏障限制了菲的生物有效性。Kohl 和 Rice^[38]研究了萘、菲和苯并[a]芘在 3 种土壤有机质组分中的分配, 结果表明, PAHs 能与土壤快速结合, 在 30 天内就能形成最大结合残留量(用二氯甲烷提取后, 仍残留于土壤中的 PAHs 称为结合残留态 PAHs); 在所有分析土壤中, >50% 的结合残留态 PAHs 都分配在胡敏素中, 胡敏素中的 PAHs 含量占结合残留总量的百分比主要在 70% ~ 80% 范围内。胡敏素和胡敏酸对 PAHs 的亲合力要高于富啡酸。胡敏酸对 PAHs 亲合力通常比胡敏素略高。如果将胡敏素用甲基异丙酮再分成 3 个组分: 脂类、结合态胡敏酸和不溶性残体, 结合态脂类化合物对污染物有很强的亲和力。

土壤可以用物理方法按粒径大小分成不同的有机矿质复合体组分, 砂粒组分中的有机质主要包括新鲜的或轻度分解的植物物质和碎屑, 它们的碳水化合物含量较高, 容易被土壤微生物分解^[39-40]。相比之下, 黏粒和粉粒组分中的有机质代表了较高分解阶段, 主要由芳香和脂肪结构组成^[41], 它们通常是微生物难降解的。因此, 土壤不同粒径组分中的有机质结构异质性和矿物组成的不均匀性对疏水性有机污染物吸附容量有较大的影响。另外, 疏水性有机污染物如 PAHs 及其代谢物与大分子土壤有机质以共价键结合后, 只有通过土壤有机质的周转才能使 PAHs 矿化, 因而土壤不同粒径组分中的有机污染物的生物有效性不同。生物有效性较低的 PAHs 优先在粒径较小的组分中积累^[42]。Müller 等^[43]的研究表明, PAHs 在不同粒径组分中分配不均匀, 粉粒是优先的 PAHs 吸附剂, 可能因为这个组分中有机质的芳香结构丰富对 PAHs 有较高的亲合力。我们的研究表明, 在农业土壤中, 菲在不同粒径组分中的平均含量大小顺序为粗砂粒>细砂粒>黏粒>细粉粒>粗粉粒, 苯并[a]芘为粗砂粒>细砂粒>粗粉粒>细粉粒>黏粒。不同粒径组分中的有机质对菲富集能力的大小顺序为粗粉粒>细粉粒>细砂粒>粗砂粒>黏粒, 对苯并[a]芘的富集能力为粗粉粒>粗砂粒>细粉粒>细砂粒>黏粒^[44]。

Krauss 和 Wilcke^[45]用比重将 11 个城市土壤表层土(0~5 cm)分成 3 个组分(轻组, <2.0 g/cm³; 中组, 2.0~2.4 g/cm³; 重组, >2.4 g/cm³), 研究了 PAHs 在不同组分中的分配, 结果表明, 不同组分中 PAHs 含量的大小顺序为轻组>中组>重组。如果用

PAHs 含量占有机碳的百分含量来计算, 重组中 PAHs 的浓度显著高于其他比重组分。

Zhou 等^[46]将土壤和沉积物分成 120 目、240 目和 360 目不同粒径大小的组分, 研究了它们在不同浓度的 CaCl₂ 溶液中对菲的吸附, 结果表明, 不同粒径组分对 PAHs 的吸附量随着粒径的减小而增加, 主要是因为较细的颗粒组分中有机碳含量较高的原因。

4 其他土壤性质的影响

土壤中微小孔隙对有机污染物的环境行为影响也很重要。直径<100 nm 的孔隙在土壤和沉积物中普遍存在^[47-48], 并且直径为 0.3~1.0 nm 的孔隙也很丰富^[49], 后者与一些毒性意义上的有机分子大小范围相当。土壤有机质含有丰富的微孔隙^[50-51], 有机污染物可以锁定在有机质的这些微小孔隙中。用孔隙直径为 2.5~15 nm 的珠子进行模拟实验表明, 如果孔隙不具有疏水性表面, 菲会快速地被解吸并被微生物迅速代谢。但当孔隙表面是疏水性的, 菲的解吸则很慢, 生物可降解性急剧下降^[52-53]。Chung 和 Alexander^[54]对 16 种土壤的孔隙度(7 nm~10 μm 之间)、阳离子交换量(CEC)、表面积和黏土矿物组成进行了研究, 并分析了它们与菲在土壤中锁定之间的关系。多元线性回归分析表明, 土壤有机碳的含量与土壤质地、CEC 或表面积交互作用决定了菲在土壤中的锁定。其他研究也表明, 土壤微小孔隙是菲在土壤中锁定的一个重要因素^[55]。Boganh 和 Trbovic^[56]研究了土壤有机质、胡敏素和土壤孔隙度对 Fenton 试剂氧化土壤中 PAHs 的影响, 结果表明, 当土壤有机碳含量>50 g/kg 时, 有机碳含量是影响 PAHs 化学氧化的主要因素, 而当土壤有机碳含量较低时, PAHs 的化学氧化主要取决于土壤孔隙度。随着 PAHs 在土壤中老化时间的推移, 土壤孔隙度对 PAHs 的锁定更重要。

土壤团聚体对 PAHs 的生物有效性也有较大的影响。Nam 等^[57]研究表明, 在原土(2 mm 团聚体)中加入菲, 随着老化时间延长菲的生物可降解性下降。而在用不同大小土壤团聚体重新组成的土壤(68% 黏粒-粉粒和 32% 砂粒)中, 老化的菲很容易被降解。将总有机碳含量都约为 15.1 g/kg 的原土、砂粒组分和黏粒-粉粒组分相比较, 原土中老化的菲矿化程度明显较低。这些结果表明, 团聚体是土壤中老化的菲生物有效性降低的一个重要的决定性因素。其他研究表明, 团聚体有效的表面积也是决定

污染物生物降解速率的一个主要因素^[58]。另外,干湿交替也会降低土壤和团聚体中菲的生物有效性,增加菲在土壤中的残留量^[59]。

5 结语

影响 PAHs 在土壤环境中行为的因素很多,而且在多数情况下都是多因素的交互作用。然而,目前对 PAHs 环境行为的影响因素方面的研究,主要集中在土壤有机质上,而对其他因素涉及较少。因此,今后应加强对有机质以外的因素研究,这样才能对 PAHs 在土壤环境中的行为有一个全面的了解。另外,在研究方法上,已有的研究大部分都是用纯有机质或纯矿物来进行研究,这些研究虽然在评价不同土壤组分对 PAHs 吸附的作用上以及污染物与土壤组分相互作用的机理上很有帮助,但在真实土壤中,有机质和矿物通常是结合在一起的,有机矿质复合体对 PAHs 的作用与纯矿物或纯有机质对 PAHs 的作用有很大的不同。还有一部分研究采用人工模拟的有机矿质复合体来进行研究,但由于真实土壤的复杂性,这些也很难反映 PAHs 在真实土壤中的行为。因此,在未来研究中,应该选择更能接近真实土壤的研究方法。如粒径分组方法、比重分组方法以及一些类似的物理方法,对土壤破坏程度较小,用它们来研究 PAHs 在土壤环境中的行为更能贴近真实状态,得到的结果更能揭示自然状态下 PAHs 的环境行为,因而在污染土壤控制和修复上也就更具指导意义。

参考文献:

- [1] Blumer M. Polycyclic aromatic compounds in nature. *Scientific American*, 1976, 234: 34-45
- [2] Freeman DJ, Cattell FCR. Woodburing as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24: 1581-1585
- [3] Benner BA Jr, Bryner NP, Wise SA. Polycyclic aromatic hydrocarbon emission from the combustion of crude oil on water. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24: 1418-1427
- [4] Sims RC, Overcash MR. Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Residue Reviews*, 1983, 88: 1-68
- [5] Jones KC, Stratford JA, Waterhouse KS, Furlong ET, Giger G, Hites RA, Schaffner C, Johnston AE. Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century. *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23: 95-101
- [6] 张天彬, 杨国义, 万洪富等. 东莞市土壤中多环芳烃的含量、代表物及其来源. *土壤*, 2005, 37: 265-271
- [7] Chiou CT, Porter PE, Schmedding DW. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, 1983, 17: 227-231
- [8] 熊毅等编著. 土壤胶体(第二册). 北京: 科学出版社, 1985
- [9] Means JC, Wood SG, Hassett JJ, Banwart WL. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.*, 1980, 14: 1524-1528
- [10] 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: 423-427
- [11] Xing B, McGill WB, Dudas MJ. Cross-correlation of polarity curves to predict partition coefficient of nonionic organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28: 1929-1933
- [12] Xing B. The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene. *Chemosphere*, 1997, 35: 633-642
- [13] Chin YP, Aiken GR, Danielsen KM. Binding pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 1630-1635
- [14] Chiou CT, Kile DE. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 338-343
- [15] Chefetz B, Deshmukh AP, Hatcher PG, Guthrie EA. Pyrene sorption by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 2925-2930
- [16] Salloum MJ, Chefetz B, Hatcher PG. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 1953-1958
- [17] Gunasekara AS, Xing B. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components. *J. Environ. Qual.*, 2003, 32: 240-246
- [18] Drolet C, Banton O, Lafrance P, Villeneuve JP. Assessing the fate of polynuclear aromatic hydrocarbons from oily waste land spreading by modelling. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 1996, 23: 211-217
- [19] Lueking AD, Huang W, Soderstrom-Schwarz S, Kim M,

- Weber WJ Jr. Relationship of soil organic matter characteristics to organic contaminant sequestration and bioavailability. *J. Environ. Qual.*, 2000, 29: 317–323
- [20] Bogan BW, Sullivan WR. Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Chemosphere*, 2003, 52: 1717–1726
- [21] Conte P, Zena A, Pilidis G, Piccolo A. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. *Environmental Pollution*, 2001, 112: 27–31
- [22] Perminova IV, Grechishcheva NY, Kovalevskii DV, Kudryavtsev AV, Petrosyan VS, Matorin DN. Quantification and prediction of the detoxifying properties of humic substances related to their chemical binding to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 3841–3848
- [23] Conte P, Agretto A, Spaccini R, Piccolo A. Soil remediation: Humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. *Environmental Pollution*, 2005, 135: 515–522
- [24] Karimi-Lotfabad S, Pickard MA, Gray MR. Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons on soil. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 1145–1151
- [25] Hundal L, Thompson M, Laird D, Carmo M. Sorption of phenanthrene by reference smectites. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 3456–3461
- [26] Hwang S, Cutright TJ. Statistical implications of pyrene and phenanthrene sorptive phenomena: Effects of sorbent and solute properties. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2003, 44: 152–159
- [27] Jaynes WF, Boyd SA. Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clay and Clay Minerals*, 1991, 39: 428–436
- [28] Ukrainczyk L, Rashid N. Irreversible sorption of nicosulfuron on clay minerals. *J. Agric. Food Chem.*, 1995, 43: 855–857
- [29] Gonzalez JM, Ukrainczyk L. Adsorption and desorption of nicosulfuron in soils. *J. Environ. Qual.*, 1996, 25: 1186–1192
- [30] Onken BM, Traina SJ. The sorption of pyrene and anthracene to humic acid-mineral complexes: Effect of fractional organic carbon content. *J. Environ. Qual.*, 1997, 26: 126–132
- [31] Hassett JJ, Means JC, Banwart WL. Sorption of benzidine by sediments and soils. *J. Environ. Qual.*, 1980, 9: 184–186
- [32] Karickhoff SW. Organic pollutant sorption in aquatic systems. *J. Hydraul. Eng.*, 1984, 110: 707–735
- [33] Chiou CT. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter//Sawhney BL, Brown K. *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. Madison: SSSA Special Publication no.22, 1989: 1–29
- [34] Celis R, De Jonge H, De Jonge LW, Real M, Hermosin MC, Cornejo J. The role of mineral and organic components in phenanthrene and dibenzofuran sorption by soil. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57: 308–319
- [35] 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: 101–106
- [36] Laor Y, Strom PF, Farmer WJ. Bioavailability of phenanthrene sorbed to mineral-associated humic acid. *Water Res.*, 1999, 33: 1719–1729
- [37] 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
- [38] Kohl SD, Rice JA. The binding of contaminants to humin: A mass balance. *Chemosphere*, 1998, 36: 251–261
- [39] Guggenberger G, Christensen BT, Zech W. Land-use 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
- [40] Amelung W, Zech W, Zhang X, Follett RF, Tiessen H, Knox E, Flach KW. Carbon, nitrogen, and sulfur pools in particle-size fractions as influenced by climate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1998, 62: 172–181
- [41] Guggenberger G, Zech W, Haumaier L, Christensen BT. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: II. CPMAS and solution ^{13}C NMR analysis. *Eur. J. Soil Sci.*, 1995, 46: 147–158
- [42] Krauss M, Wilcke W. Sorption strength of persistent organic pollutants in particle-size fractions of urban soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2002, 66: 430–437
- [43] Müller S, Wilcke W, Kanchanakool N, Zech W.

- Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in particle-size separates of urban soils in Bangkok, Thailand. *Soil Sci.*, 2000, 165: 412–419
- [44] 倪进治, 骆永明, 张长波. 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 (待刊)
- [45] Krauss M, Wilcke W. Persistent organic pollutants in soil density fractions: Distribution and sorption strength. *Chemosphere*, 2005, 59: 1507–1515
- [46] 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
- [47] Chung N, Alexander M. Relationship between nanoporosity and other properties of soil. *Soil Sci.*, 1999, 164: 726–730
- [48] Mayer LM. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chem. Geol.*, 1994, 114: 347–363
- [49] White JC, Ravikovitch PI, Russo R, Neimark A, Pignatello JJ // 1996–1998 Bioremediation Research Program Review. EPA/600/R-89/122, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, 1998: 19–20
- [50] Malekani K, Rice JA, Lin JS. The effect of sequential removal of organic matter on the surface morphology of humin. *Soil Sci.*, 1997, 162, 333–342
- [51] Xing B, Pignatello JJ. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy polyvinylchloride and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 792–799
- [52] Nam K, Alexander M. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: Tests with model solids. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 71–74
- [53] Cornelissen G, Van Noort PCM, Govers HAJ. Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediment: A study using model sorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 3124–3131
- [54] Chung N, Alexander M. Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil. *Chemosphere*, 2002, 48: 109–115
- [55] Hatzinger PB, Alexander M. Biodegradation of organic compounds sequestered in organic solids or in nanopores within silica particles. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1997, 16: 2215–2221
- [56] 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*, 2003, B100: 285–300
- [57] Nam K, Kim JY, Oh DI. Effect of soil aggregation on the biodegradation of phenanthrene aged in soil. *Environmental Pollution*, 2003, 121: 147–151
- [58] Stella CM, Groenevelt PH, Voroney RP. Biodegradation of gas oil applied to aggregates of different sizes. *J. Environ. Qual.*, 1990, 19: 257–260
- [59] White JC, Kelsey JW, Hatzinger PB, Alexander M. Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1997, 16: 2040–2045

Effects of Soil Organic and Inorganic Fractions on the Fate and Behavior of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Environment

NI Jin-zhi^{1,2}, LUO Yong-ming^{1,2}, WEI Ran²

(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*)

Abstract: Fate and behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil environment is mainly controlled by their interactions with soil components. In this paper, the effects of soil organic matter, soil clay minerals and soil organo-mineral complexes on the fate and behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons were reviewed. The aim is to understand the fate and behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil environment essentially from the basic soil composition and properties.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbons, Soil organic matter, Soil clay minerals, Soil organo-mineral complexes