

土壤结合态稠环芳烃的生物降解

张锡辉^x, $\rho u O\xi\psi\mid \xi\chi^y$

(xu 清华大学环境科学与工程系,北京 $x\alpha\alpha\alpha EA$;

$y u P\sigma^4 8 u^3 \tau \Pi\varphi\sigma \mid \chi\tau\xi^{\theta} \Sigma^2 \nu \mid \beta^2 \chi^{\theta} \sigma^{\theta 7}\chi^3 \mid 3\tau \in \chi^{\mid 7 3 9 6}\chi^s \Pi^{\theta 0 9} \mid o\chi\xi^s \in \phi \Gamma B y x x s \beta s \Xi$)

摘要 H 研究了土壤结合态稠环芳烃的生物降解过程。结果表明,微生物能够降解土壤中的稠环芳香烃化合物,稠环芳烃与土壤结合是妨碍其生物降解的主要因素,表面活性剂能够显著提高结合态的稠环芳烃被降解的比例。在 $z\tau\rho$ 左右时间内,土壤中稠环芳烃可以被降解至一个稳定水平。

关键词 H 土壤;稠环芳烃;微生物;表面活性剂

中图分类号 $H\epsilon x\Delta y$ 文献标识码 $H\Xi$ 文章编号 $H\tau\alpha\alpha\nu-\tau y\Gamma\Delta\nu y\alpha\alpha x\tau\mu x-\tau\alpha\alpha B-\omega A$

$O\chi^3 \rho\sigma\nu^6 \xi\rho\xi^8 \chi^3 \mid 3\tau \mid \phi^{\theta 3 0 3} \xi^{\theta 3 1} \xi^{\theta}\chi\tau \Pi^{\theta} \mid 1 \mid 4 \mid 3 \mid 9 \mid 2 \mid \rho\tau \mid \phi^{\theta 6} \sigma^{\mid} \sigma^2 8 \chi^2 \mid \Xi\nu\sigma\rho s^3 \chi^{\theta 7}$

$\eta \Phi \Xi \vartheta \Upsilon \in \chi\varphi^{\theta}\chi^{\tau s} \rho u O\xi\psi\mid \xi\chi^y$

$o x u P\sigma^4 8 u^3 \tau \Sigma^2 \circ \chi^{\theta 3 2} \mid u s \pi\chi u \Sigma^2 \nu \mid \alpha^7 \chi^2 \nu \varphi^{\theta} \xi \mid \beta^2 \chi^{\theta} \sigma^{\theta 7}\chi^3 \mid s O\sigma\chi\chi^2 \nu x\alpha\alpha\alpha EA \Pi\varphi\chi^2 \xi \Theta$

$y u P\sigma^4 8 u^3 \tau \Pi\varphi\sigma \mid \chi\tau\xi^{\theta} \Sigma^2 \nu \mid \beta^2 \chi^{\theta} \sigma^{\theta 7}\chi^3 \mid 3\tau \in \chi^{\mid 7 3 9 6}\chi^s \Pi^{\theta 0 9} \mid o\chi\xi^s \in \phi \Gamma B y x x s \beta s \Xi\rho$

$E\theta^7 8 6 \xi^{\theta}\pi^8 H\alpha\varphi\chi^2 \mid 4 \xi^4 \sigma^6 \chi^2 \circ \sigma^7 8 \chi^{\theta}\xi^8 \sigma^{\theta} \varphi\sigma \mid \chi\tau^{\theta 3} o\chi\xi^{\theta} \rho\sigma\nu^6 \xi\rho\xi^8 \chi^3 \mid 3\tau \mid 4 \mid 3 \mid 0 \mid 3 \mid \xi^{\theta 3 1} \xi^{\theta}\chi\tau \pi^3 \mid 1 \mid 4 \mid 3 \mid 9 \mid 2 \mid \rho\tau \mid 4 \mid 6 \mid \sigma^{\mid} \sigma^2 8 \chi^2 \mid \xi\nu\sigma\rho^7 3 \chi^{\theta 7} \mid u T^{\theta 3 9 6} \mid 8 \mid \sigma^{\theta 7 7} \mid 1 \mid \sigma^{\theta} \pi^3 \mid 2 \mid \rho^9 \pi^8 \sigma\rho \chi^2 \mid \tau^{\theta 5} \tau^{\theta} \omega^{\theta} \chi^2 \mid \pi^{\theta 9} \rho\chi^2 \nu \mid 7 0 9 6 6 3 \mid s \mid \chi^{\theta} \varphi \mid 7 9 6 \tau \xi^{\theta}\pi^8 \xi^2 8 7 \mid \xi\rho\rho\rho s \mid \chi^{\theta} \varphi \mid o \xi^{\theta}\pi^8 \sigma^{\theta}\chi^2 \xi\rho\rho\rho s \xi^2 \rho \mid \chi^{\theta} \varphi \mid o \xi^{\theta}\pi^8 \sigma^{\theta}\chi^2 \xi^2 \rho \mid 7 9 6 \tau \xi^{\theta}\pi^8 \xi^2 8 7 \mid \chi^{\theta} \mid 9 0 8 \xi^2 \sigma^3 9 7 0 3 \mid \xi\rho\rho\rho u \alpha \varphi\sigma \mid 6 \sigma^{\theta} 9 0 8 7 \mid 7 \varphi^3 \mid \sigma^{\theta} \varphi \xi^8 \mid 4 \mid 3 \mid 0 \mid 3 \mid \xi^{\theta 3 1} \xi^{\theta}\chi\tau \pi^3 \mid 1 \mid 4 \mid 3 \mid 9 \mid 2 \mid \rho\tau \mid \pi^2 \mid o \sigma \rho\sigma\nu^6 \xi\rho\rho\rho \mid \chi\tau^{\theta 3} o\chi\xi^{\theta 0 0 3} \mid u s \mid 9 \mid 6 \mid \tau \xi^{\theta}\pi^8 \xi^2 8 7 \mid \xi\rho\rho\rho \mid 8 6 \xi^2 2 \tau^{\theta 6} \sigma^6 \sigma\rho \mid 4 \mid 3 \mid 0 \mid 3 \mid \xi^{\theta 3 1} \xi^{\theta}\chi\tau \pi^3 \mid 1 \mid 4 \mid 3 \mid 9 \mid 2 \mid \rho\tau \mid 6 \mid 3 \mid 1 \mid 0 \mid 3 \mid 9 \mid 2 \mid \rho \mid 7 8 \xi^8 \sigma^8 3 \mid \tau^{\theta} \sigma^{\theta} \mid 7 8 \xi^8 \sigma^8 s \sigma^2 \varphi^2 \mid \pi^{\theta 2} \nu \mid \chi^{\theta 7} \mid o\chi^{\theta} \xi^{\theta} \mid \xi^{\theta}\chi^{\theta} o\chi^{\theta}\chi^{\theta} \mid \nu^6 \sigma^2 \xi^8 \mid 0 3 \mid u \chi^{\theta} \mid 1 \xi^{\theta 7} \mid 7 9 7 4 \mid \sigma^{\theta}\sigma^{\theta} \varphi \xi^8 \varphi^9 \mid \chi^{\theta} \tau^{\theta 9} \mid 0 7 8 \xi^2 \pi^{\theta 7} \mid 4 0 \xi^3 \xi \mid \pi^{\theta}\chi^{\theta}\chi^{\theta}\xi^{\theta} \mid 6 3 0 \sigma \chi^2 \mid o\chi^2 \rho\chi^2 \nu \mid \chi^{\theta} \varphi \mid 4 \mid 3 \mid 0 \mid 3 \mid \xi^{\theta 3 1} \xi^{\theta}\chi\tau \pi^3 \mid 1 \mid 4 \mid 3 \mid 9 \mid 2 \mid \rho\tau \mid u$

$\Omega\sigma^3 \mid 3 6 \rho\tau \mid H^3 \chi^{\theta} \Theta \mid 4 \mid 3 \mid 0 \mid 3 \mid \xi^{\theta 3 1} \xi^{\theta}\chi\tau \Theta \mid 1 \mid \chi\tau^{\theta 3} \mid o \sigma^{\theta} \Theta \mid 7 9 6 \tau \xi^{\theta}\pi^8 \xi^2 8$

x 背景

稠环芳烃在土壤中的污染正在被引起重视。挥发性芳香烃化合物是引起粮食品质下降的一个主要原因。许多研究证明,石油及其产品中的饱和烃和轻质芳香烃组分能够比较容易地被微生物降解,而高分子的稠环芳香烃则难以被降解^[1-3]。稠环芳烃容易与土壤结合,持久性比较强,危害比较大,被认为是污染环境的优先有毒有机物^[4]。本研究的目的是了解土壤结合态稠环芳烃被微生物降解过程特征及找出提高降解速率的途径等。

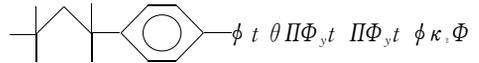
y 实验方法

yw 实验土壤和药品

受稠环芳烃污染的土壤采自美国 $\theta^3 9 \chi^{\theta} \xi^2 \xi$ 州的一个污染地点,土壤含水率为 $E\nu\Delta\%$ 。储存在冰箱

中待用。

为了提高稠环芳烃的降解速率,本研究采用表面活性剂提高稠环芳烃的表观溶解度。表面活性剂为非离子型的 $\alpha^6 \chi^3 2 \in -x\alpha\alpha\nu\theta \beta^2 \chi^3 2 \Pi\xi^6 o\chi\rho\sigma \Pi^3 \varphi$,其分子式为:



其中,聚合度²为 ZuB ,平均分子量为 ΓyB 。临界浓度 $(\Pi\epsilon \Pi)$ 为 $xu\Delta \times xw^{-1} \mid 3 0 \cdot \partial^{-\theta\Delta\kappa}$ 。

yuy 微生物培养

实验用微生物从受污染土壤中富集。所用培养基为 $z\nu \cdot \partial^{-x} \Omega_y \Phi\phi\phi_{\Delta} s x u B\nu \cdot \partial^{-x} \Omega\Phi_y \phi\phi_{\Delta} s x u y B\nu \cdot \partial^{-x} o\vartheta \Phi_{\Delta} \phi_{\Delta} s \tau u B\nu \cdot \partial^{-x}$ 酵母提取物 $s \tau u \omega x \nu \cdot \partial^{-x} \vartheta \xi \Pi s \tau u \omega \nu \cdot \partial^{-x} \epsilon \nu s \phi_{\Delta} s \tau u \omega \alpha x \nu \cdot \partial^{-x} T\sigma s \phi_{\Delta} \cdot \Delta\Phi_y \phi$ 及 $\tau u B\nu \cdot \partial^{-x}$ 乙酸 $s_4 \Phi \Delta u \omega$ 。培养基中加入 $x\tau\alpha\nu^1 \nu \cdot \partial^{-x}$ 菲用以驯化微生物^[5]。

富集程序:取 $x\tau\alpha\nu^1 \nu$ 经过消毒的培养基置于 $yB\nu \mid \partial$ 三角烧瓶中,加入 $B\nu$ 实验土壤、 $\tau u \omega \nu$ 菲,混合均匀后置于摇床上,在 $xB\nu^6 \cdot \mid \chi^2 \tau^{-x}$ 和 $yB^{\circ} C$ 条件下,摇

收稿日期: $y\tau\alpha\alpha\nu-\omega B-xE$

基金项目: 美国国家环保局资助项目

作者简介: 张锡辉, xZ^2-p , 男, 清华大学副教授。

动培养 $\Delta y \varphi$ 。然后取 $B_1 \partial$ 上清液转接于 $ZB_1 \partial$ 新鲜培养基上,重新培养 $z \rho$ 。如此重复 z 次。最后将培养液置于 $A \text{ C}$ 冰箱储存备用。

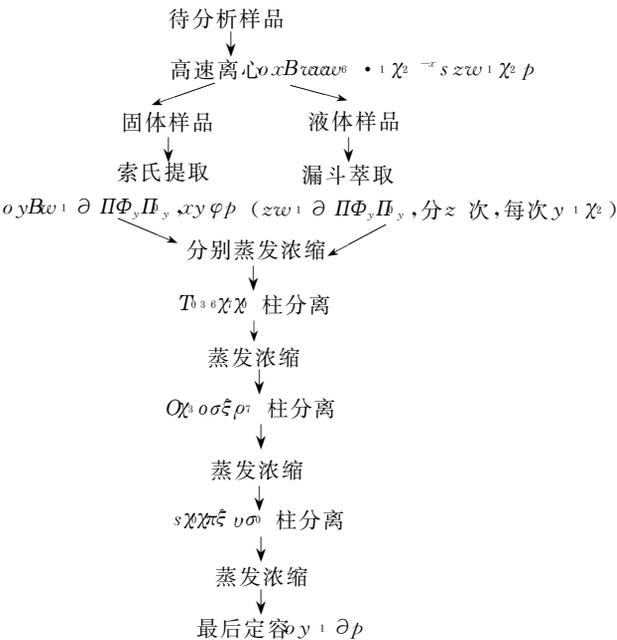
2.1.2 实验步骤

每次实验前,取 $y_1 \partial$ 储存的培养基转接入 $ZE_1 \partial$ 新鲜的培养基,室温培养 $yA \varphi$ 备用。

降解实验在 $yBv_1 \partial$ 三角烧瓶中进行。实验样品总重量为 $xav_1 v$,其中受污染土壤占 $zw\%$,微生物浓度为 $xav_1 v v \partial$,表面活性剂比例为 $x\%$,其余为新鲜培养基。实验烧瓶置于 $xBv_0 \cdot 1 \chi^2$ 的摇床上,在 $yB \text{ C}$ 温度下进行降解过程。在对照实验中,采用新鲜培养基代替微生物。实验取样间隔分别为 z 、 xw 、 yv 、 zw 和 $\Gamma w \rho$,每次取样重量为 Bv 用以分析其中的稠环芳烃的降解程度。

2.1.3 样品预处理

实验样品预处理程序如下:



土壤固体样品和水相液体样品是分别处理的,以便比较稠环芳烃在两相中的分布。经过预处理后的样品在色谱-质谱联机($\Phi \phi BEZ \omega$)上进行分析,分析条件依照美国环保局实验室推荐程序进行。稠环芳烃标准样品来自美国国家标准局混合样品,内标样品回收率为 $Zv\%$ 至 $ZB\%$ 。

2.2 结果与讨论

实验分为A组:第一组没有投加表面活性剂和细菌,仅利用土壤自身带有的少量细菌进行降解(图x);第二组投加表面活性剂但不投加细菌(图y);第

三组投加细菌但不投加表面活性剂(图z);第四组同时投加表面活性剂和经过培养驯化的细菌,如图A所示。本实验采用实际土壤样品,每个实验样品各不相同,因此难于对某一个化合物进行跟踪研究,但是仍然可以获得稠环芳烃化合物的总体降解规律。

由图x看出,受污染的土壤中被检测出的稠环芳烃有 xE 种,且主要分布在固体相中,其浓度约是水相中的 xw 倍。这说明稠环芳烃与土壤结合存在,通过加水稀释和摇动只能将少部分结合态的稠环芳烃转移至水相。萘例外,因萘溶解度比较高,主要分布在水相。

投加表面活性剂后,水相中稠环芳烃浓度在 $yv \rho$ 的时间里有所升高,相应固相中的稠环芳烃在前 $yv \rho$ 浓度明显下降(图y),说明有部分稠环芳烃被转移至水相。但是,在 $yv \rho$ 以后,水相中稠环芳烃浓度又明显下降,相应固相中稠环芳烃浓度逐渐上升。导致这一现象的具体机理尚待进一步研究。

当投加经过驯化培养的细菌至土壤中时,结果发现水相和固相中的稠环芳烃浓度在实验前 $yv \rho$ 内出现上升现象,随后再逐渐下降(图z)。这说明投加的细菌能够将结合态的稠环芳烃首先与土壤分离,然后再逐步降解。

在投加细菌的同时也投加表面活性剂的情况下,取样分析发现水相和固相中稠环芳烃浓度变化曲线(图A)与不投加表面活性剂的图z结果类似。不同之处是,水固两相稠环芳烃浓度升高得幅度更大,达到最高浓度的时间更快,是第 $xv \rho$,而不是第 $yv \rho$ 。

以上实验表明,土壤、稠环芳烃、细菌和表面活性剂之间的相互作用是复杂的过程,包括传质和降解反应。在实验初期,可能以传质为主,稠环芳烃从与土壤结合态中游离出来,由不能被检测的隐性状态转变为能够被检测的游离状态,表现为稠环芳烃浓度升高。在实验中后期,可能以降解反应为主,同时伴随传质过程,稠环芳烃浓度逐渐下降。但是,在实验后期,游离的芳烃大部分被降解,同时仍有部分结合态的芳烃在游离解脱出来,稠环芳烃浓度又有所上升,这一现象在图y表现最典型。以上实验也说明,呈游离态的稠环芳烃能够被微生物所降解。土壤对稠环芳烃的吸附结合是限制其降解的主要因素。利用表面活性剂确实可以加快稠环芳烃由结合态转变为游离态,有利于稠环芳烃的降解。在 $zw \rho$ 以内可以使土壤中稠环芳烃被降解至一个比较稳定的水平。

在土壤与稠环芳烃的结合中,腐殖质类有机物可能起着关键的作用。腐殖质也含有各种芳香烃结构,对稠环芳烃具有亲和性,与稠环芳烃的结合比其与土

图 x 受污染土壤中稠环芳烃的分布
 $T\chi^{9.6}\sigma_x P\chi^{8.6}\chi^{9.8}\chi^{3.2} \tau^{4.303} \xi^{6.3} \chi^{1.1} \xi^{8}\chi^{11} \chi^2 \pi^{3.28} \xi^{1.1} \chi^2 \xi^{8}\sigma\rho^{7.3}\chi$

图 y 表面活性剂对稠环芳烃在土壤中分布的影响
 $T\chi^{9.6}\sigma_y X^{1.4} \xi^{18.3} \tau^{7.967} \xi^{18} \xi^{2.87} \tau^{3.2} \chi^{30.3} \xi^{6.3} \chi^{1.1} \xi^{8}\chi^{11} \rho\chi^{8.6}\chi^{9.8}\chi^{3.2}\chi^2 \tau^{7.3}\chi$

壤无机成分结合的更紧密,仅用水稀释和摇动难于将其分开。表面活性剂可以同时与腐殖质和稠环芳烃作用,改变腐殖质的分子空间结构形态,将稠环芳烃剥离。降解过程中的微生物也能够与腐殖质相互作用,包括利用腐殖质作为营养基质,从而影响稠环芳烃的存在状态。根据实验结果,微生物对结合态稠环芳烃剥离的效果明显不如表面活性剂的作用。由此可见,

稠环芳烃在土壤中的行为是非常复杂的。

A 结论

微生物能降解土壤中的稠环芳香烃化合物。稠环芳烃与土壤结合是妨碍其生物降解的主要因素,腐殖质类有机物可能是与稠环芳烃结合的主要物质。表面活性剂能将结合态的稠环芳烃转变为游离态,提高其

图2 土壤中稠环芳烃的微生物降解过程
 $T\chi\theta^{9\cdot 6}\sigma z \in \chi\tau^{0\cdot 3}o\chi\zeta^0 \rho\sigma\nu^6\hat{\xi}\rho\hat{\xi}^s\chi^2 \cdot 3\tau \cdot 4\cdot 3\cdot 0\cdot 3 \hat{\xi}^{0\cdot 3} \cdot 1 \hat{\xi}^s\chi\tau \chi^2 \cdot 7\cdot 3\cdot \chi$

图A 表面活性剂对土壤稠环芳烃的微生物降解的影响

$$T\chi\theta^{9\cdot 6}\sigma A X \cdot 1 \cdot 4 \hat{\xi}^{\pi^8} \cdot 3\tau \cdot 7 \cdot 9 \cdot 0 \cdot \tau \hat{\xi}^{\pi^8} \hat{\xi}^{2 \cdot 8 \cdot 7} \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 \chi\tau^{0\cdot 3}o\chi\zeta^0 \rho\sigma\nu^6\hat{\xi}\rho\hat{\xi}^s\chi^2 \cdot 3\tau \cdot 7 \cdot 3 \cdot \chi \cdot 4 \cdot 3 \cdot 0 \cdot 3 \hat{\xi}^{0\cdot 3} \cdot 1 \hat{\xi}^s\chi\tau$$

降解比例。在 $z\omega\rho$ 左右时间内,土壤中稠环芳烃可被降解至一个稳定水平。但微生物、表面活性剂、稠环芳烃及土壤成分之间的相互作用机理尚待进一步研究。

参考文献H

$\theta_{z\kappa}$ 李文利^s 王忠彦^s 胡永松^u 土壤和地下水石油污染的生物治理
 $\theta_{y\kappa}$ 重庆环境科学, $xZZZs$ $y\chi(y)$ $zB-z\Delta u$
 $\theta_{y\kappa}$ 何良菊^s 魏德洲^s 张维庆^u 土壤微生物处理石油污染的研究 $\theta_{y\kappa}$ u

环境科学进展, $xZZZs$ $\Delta(z)$ $z\chi\omega\nu-x\chi Bu$
 $\theta_{z\kappa}$ 孙铁珩^s 宋玉英^s 许华夏^s 王鸿雁^u 污染土壤中多环芳烃生物降解的调控研究 $\theta_{y\kappa}$ u 应用生态学报, $xZZEs$ $Z(\Gamma)$ $z\Gamma\chi\nu-\Gamma AAu$
 $\theta_{A\kappa}$ $\partial\chi^6 \eta s \chi\pi^3 o \cdot 7 \cdot 3 \cdot 2 \Xi \in \in s \partial^{9\cdot 8} \varphi_3 \varrho T u O\hat{\xi} \rho\sigma\nu^6\hat{\xi}\rho\hat{\xi}^s\chi^2 \cdot 3\tau \partial\hat{\xi}^1 \varphi^8 \varphi\hat{\xi}^0 \sigma^2 \sigma \chi^2 \Xi^5 \cdot 9 \sigma^3 \cdot 9 \cdot 7 \partial^3 \cdot 2 \chi^3 \cdot 2 \chi\tau s \cdot 9 \cdot 0 \cdot \tau \hat{\xi}^{\pi^8} \hat{\xi}^{2 \cdot 8} s \cdot 3 \cdot 7 \cdot 8 \sigma^1 \cdot 7 \theta_{y\kappa} u \Xi^1 \cdot 4 \cdot 0 \Sigma^2 \cdot 0 \chi^6 \cdot 3 \cdot 2 \in \chi\tau^{0\cdot 3}o\chi\zeta^0 s xZZBs \Gamma\chi\nu \cdot x\cdot p H\chi AB-xB\chi u$
 $\theta_{B\kappa}$ $\varrho^3 \pi \varphi T s \Xi^0 \sigma^2 \hat{\xi}^2 \rho \sigma^6 \in u O\hat{\xi} \rho\sigma\nu^6\hat{\xi}\rho\hat{\xi}^s\chi^2 \cdot 3\tau \Phi^3 \rho^{0\cdot 3} \cdot 4 \varphi^3 o\chi\tau \Pi^5 \cdot 1 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 9 \cdot 2 \rho^1 \chi^2 \cdot 8 \varphi \sigma^1 \sigma^2 \pi \sigma^3 \tau s \cdot 9 \cdot 0 \cdot \tau \hat{\xi}^{\pi^8} \hat{\xi}^{2 \cdot 8 \cdot 7} u \Sigma^2 \cdot 0 \chi^6 \cdot 3 \cdot 2 \theta_{y\kappa} u \alpha^3 \cdot 2 \chi\tau^{0\cdot 3} \delta \cdot \Pi \varphi \sigma^1 s xZZBs xA\Delta p H\chi xB\chi -x\chi BEu$