

硫酸盐还原条件下多环芳烃在土壤中的迁移转化

谭文捷, 丁爱中*, 王金生

北京师范大学水科学研究院, 教育部水沙科学重点实验室, 北京 100875

摘要: 为研究硫酸盐还原条件下多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 类有机污染物在土壤中的污染分布规律和迁移转化过程, 设计了室内土柱淋溶试验, 选择菲、蒽和芘作为 PAHs 的代表, 模拟硫酸盐还原条件下 PAHs 在土壤中的迁移转化过程. 监测土壤中 PAHs 的垂直分布、淋出液中 (PAHs) 和 (SO_4^{2-}) 、淋出液的氧化还原电位 (E_h) 和总体积, 并通过质量平衡计算出 PAHs 的降解率. 结果表明: 菲和蒽的相对淋出率总体都不超过 2%. 120 d 后菲和蒽在土壤中的残留率分别为 51.87% 和 51.21%, 而芘有 90% 以上吸附在土壤中, 在淋出液中未检出. 随着淋溶时间的延长, 土壤中的氧气逐渐被消耗, 淋出液中 (SO_4^{2-}) 和 E_h 逐渐降低, 并趋于稳定, 硫酸盐还原作用发生. 3 种 PAHs 在硫酸盐还原条件下都存在一定程度的降解. 菲和蒽的降解率相差不大且随淋溶时间的延长逐渐增大, 120 d 后菲和蒽的降解率分别为 47.41% 和 48.10%, 而 4 环的芘降解速率非常低, 120 d 后降解率仅为 3.61%.

关键词: 多环芳烃; 硫酸盐还原; 生物降解

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-6929(2009)02-0236-05

Transportation of PAHs in Soil under Sulfate-Reducing Conditions

TAN Wen-jie, DING Ai-zhong, WANG Jin-sheng

Key Laboratory of Water and Sediment Sciences of Ministry of Education, College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Abstract: The distribution and transportation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in soil under sulfate-reducing conditions were studied through column experimentation. Phenanthrene, anthracene and pyrene were selected as representative PAHs, and their vertical distributions in the soil column, their mass concentrations, and sulfate radical ion and E_h values in leaching solution were detected under simulated sulfate-reducing conditions. Also, the mass balance of PAHs was analyzed to calculate the biodegradation rate of PAHs. The result showed that the leaching ratios of phenanthrene and anthracene were not more than 2%, and their residual ratios after 120 days were 51.87% and 51.21%, respectively. However, more than 90% of pyrene was absorbed in the soil and not detected in the leaching solution. The concentrations of sulfate radical ion and E_h of the leaching solution decreased with leaching time; this was attributed to O_2 depletion. Phenanthrene, anthracene and pyrene degraded under sulfate-reducing conditions, and, after 120 days, their biodegradation ratios were 47.41%, 48.10% and 3.61%, respectively. Pyrene degradation was slowest. The experiment result indicated that phenanthrene, anthracene and pyrene could be degraded by acclimated native microorganisms in soil under sulfate-reducing conditions, which provided a theoretical basis for *in-situ* remediation of PAHs pollution in soil.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); sulfate-reducing; biodegradation

多环芳烃 (PAHs) 是指 2 个或 2 个以上苯环以线状、角状或簇状排列的稠环化合物^[1], 是有机物不完全燃烧或高温裂解的副产物. 具有潜在的致畸性、致

癌性和基因毒性, 且其毒性随着 PAHs 苯环数量的增加而增加^[2]. 由于该类化合物具有极低的水溶性, 在环境中很难降解, 而高分子量的 PAHs 更难降解^[3]. 研究表明, 生物降解是环境中 PAHs 矿化的主要途径^[4]. 关于单体和混合条件下 PAHs 的好氧生物降解已经有很多研究成果^[5-12]. 但是关于 PAHs 厌氧生物降解方面的报道不多. CHANG 等在河流沉积物中发现了能够降解菲的厌氧微生物, 并对其中影响厌氧微生物降解性能的环境因素进行了研究^[13]. CHANG 等研究红树林沉积物中菲和芘的厌氧生物

收稿日期: 2008-04-15 修订日期: 2008-04-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40202026)

作者简介: 谭文捷 (1980-), 女, 山东烟台人, 博士研究生, tanwenjie116@126.com.

* 责任作者, 丁爱中 (1969-), 男, 安徽怀宁人, 教授, 博士, 博导, 主要从事地下水地球化学、污染控制和修复方面的研究, ading@bnu.edu.cn

降解发现,硫酸根还原细菌在 PAHs 厌氧生物降解中起决定性作用,并分离到 6 种能够厌氧降解 PAHs 的微生物^[14]。但是这些研究多集中于批试验的 PAHs 降解,对硫酸盐还原条件下 PAHs 在动态土柱中厌氧生物降解与迁移方面鲜见报道。笔者选择菲、蒽和芘作为研究对象,以土壤为介质填装土柱进行 PAHs 的动态土柱淋溶试验,模拟硫酸盐还原条件下 PAHs 进入土壤后的迁移转化过程,以期对 PAHs 厌氧降解规律认识的深入及污染原位修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试土壤采自四川德阳农田,风干后过 2 mm 筛,其理化特性如表 1 所示。用比重计法^[15]对该土壤的粒径进行分析,并按国际制将土壤质地定名为砂壤土。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the test soil

pH	w(有机质)/ %	阳离子交换量/ (cmol/kg)	所占比例/%		
			砂粒 ¹⁾	粉粒 ²⁾	黏粒 ³⁾
7.58	2.26	8.29	58.5	23.6	17.9

1) 粒径 > 20 μm; 2) 粒径为 2 ~ 20 μm; 3) 粒径 < 2 μm。

1.2 试验方法

采用室内土柱模拟污染现场,土柱试验由 3 个相同的玻璃柱组成,柱长 35 cm,内径 5 cm。土样自然风干后研细过 2 mm 筛再填装,每个土柱内土壤样品质量为 500 g。试验开始前用去离子水饱和土柱。随后用人工配制的 PAHs 溶液进行淋滤。淋滤液成分: (菲) 为 1.0 mg/L, (蒽) 为 0.05 mg/L, (芘) 为 0.1 mg/L, (SO₄²⁻) 为 2 000 mg/L。通过马氏瓶持续供水,控制水流速度为 15 mL/h。水流方向为自下而上,即从土柱下端进水,上端溢流口出水。所有土柱置于温室(25 ℃)下。用锥形瓶收集土柱所有淋出液,定期监测淋出液中 (PAHs), (SO₄²⁻) 和淋出液 E_h 值。在试验第 30, 60 和 120 天时分别取出一根土柱,将柱内土壤以 2 cm 为单位分层取出,测定 3 种 PAHs 在土柱中的残留量。

1.3 测定方法

1.3.1 PAHs 的提取与测定

淋滤液中 PAHs 选用固相萃取方法^[16]。先用 2 mL 二氯甲烷清洗柱床,抽空流出液,再依次加 5 mL 甲醇和 5 mL 水,抽出流出液,去除 C₁₈ 固相柱本身的一些非极性杂质,同时完成吸附剂的活化程序。准备

250 mL 水样,保持 5 mL/min 的流速,萃取时间控制为 50 min,并维持真空 10 min;待水样全部抽完后,用 5 mL 蒸馏水清洗柱床,再分别用 5, 4 和 3 mL 的二氯甲烷洗脱,收集萃取液,如果萃取液中水分较多,将洗脱液过无水硫酸钠层析柱,以脱去萃取液中的微量水分,如果水分不多,没有形成分层现象,则可以省略该步骤。最后经氮气吹至 1 mL,加入 4 mL 乙腈,再浓缩至 1 mL,装入进样瓶进行高效液相色谱分析^[17]。

将分层取出的土壤样品经冷冻干燥后,进行超声波萃取。具体流程:准确称量 10 g 冻干土样,分别加入 40, 30 和 30 mL 二氯甲烷,超声萃取 20 min;收集萃取液,离心 5 min,将上清液在旋转蒸发下浓缩至 1 mL,再加入 4 mL 乙腈,浓缩至 1 mL,进一步进行高效液相色谱分析测定^[17]。

1.3.2 (SO₄²⁻) 和 E_h 的测定

(SO₄²⁻) 采用离子色谱测定, E_h 采用氧化还原电位计测定。

2 结果与讨论

2.1 氧化还原条件分析

淋出液 E_h 和 (SO₄²⁻) 随淋溶时间的变化如图 1 所示。从图 1 可以看出,系统处于还原环境, E_h 随时间延长逐渐降低,从开始的 - 100 mV 下降到 120 d 时的 - 300 mV。(SO₄²⁻) 也随时间延长逐渐降低并趋于相对稳定的平衡值,淋溶时间低于 10 d 时, (SO₄²⁻) 基本处于穿透的状态,即与淋出液中的 (SO₄²⁻) 相等, 10 ~ 20 d 时 (SO₄²⁻) 逐渐降至 1 400 mg/L 左右,在后续的试验中,基本保持这个水平变化不大。试验中发现 10 d 前的淋出液是无味的,而后逐渐出现 H₂S 的味道,到后期淋出液散发出浓重的 H₂S 的味道。这是因为硫酸盐还原菌生长要求的 E_h 为 - 150 mV 以下^[18],体系 E_h 高于 - 150 mV 时,不适于硫酸盐还原菌的生长,SO₄²⁻ 不参与反应,所以 (SO₄²⁻) 较高;淋溶时间高于 10 d 时,体系内的氧逐渐耗尽,体系 E_h 逐渐降低到适合硫酸盐还原菌生长的环境,由于 (SO₄²⁻) 比其他离子高很多而成为电子受体参加反应,还原为 H₂S。硫酸根逐渐被消耗, (SO₄²⁻) 逐渐降低,而且反应中有 H₂S 气体产生,淋出液散发出 H₂S 的味道。

2.2 PAHs 淋出规律

为了直观表现 PAHs 的淋溶性,用相对淋出率和淋出率表示 PAHs 在土柱中的迁移性能,如图 2 所示。

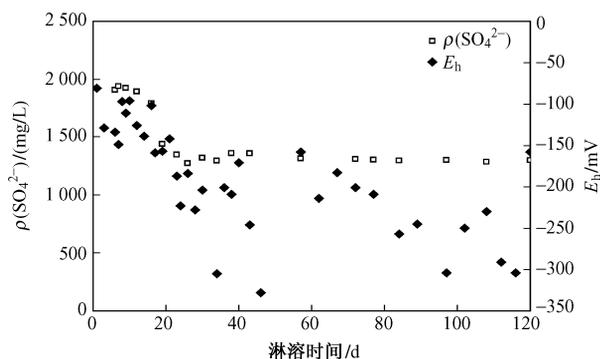


图 1 淋出液 E_h 和 (SO_4^{2-}) 随淋溶时间的变化

Fig. 1 Mass concentration of sulfate and oxidation-reduction potential in the leaching

相对淋出率 = C_i / C_0

淋出率 (R_l) 计算公式:

$$R_l = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i \times V_i)}{C_0 \times \sum_{i=1}^n V_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_i 为第 i 天淋出液的平均质量浓度, mg/L; V_i 为第 i 天淋出液的体积, L; C_0 为淋溶液的初始质量浓度, mg/L; n 为淋溶时间, d.

从图 2(a) 可以看出, 菲和萘的相对淋出率都较低, 不超过 2%. 淋溶时间低于 50 d 时, 萘的相对淋出率比菲略高, 50 ~ 100 d 时, 菲的相对淋出率明显高于萘, 100 d 后二者的相对淋出率都存在下降的趋势. 从图 2(b) 可以看出, 萘的淋出率一直呈下降趋势, 变化较缓, 这是因为随淋溶时间的延长, 土柱中的微生物开始适应并降解污染物; 淋溶时间低于 70 d 时萘的淋出率明显高于菲, 70 d 之后二者基本相同, 且淋出率随时间变化不大. 淋出液中始终没有检

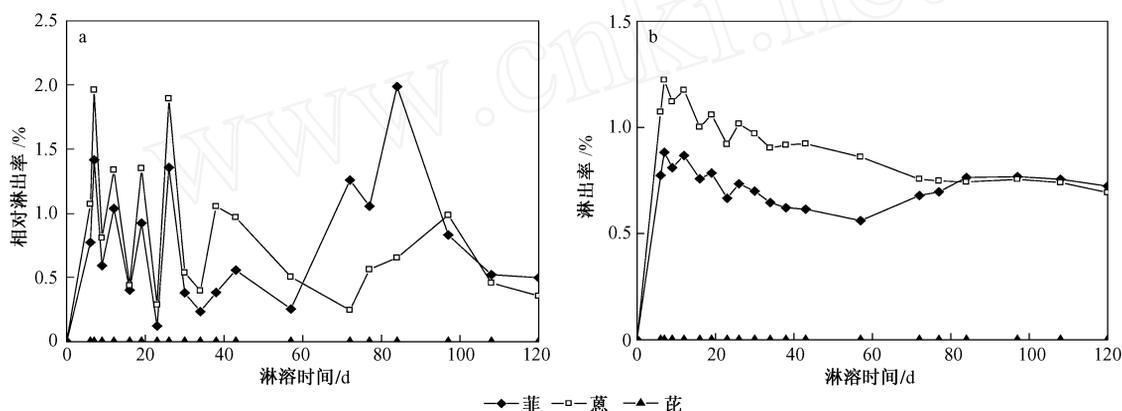


图 2 PAHs 的淋出率和相对淋出率

Fig. 2 Relative and accumulate leaching ratio of PAHs

出芘, 即芘的相对淋出率和淋出率都为 0.

2.3 PAHs 质量平衡计算

分别在试验进行 30, 60 和 120 d 时拆开相应的土柱, 将土柱按 2 cm 间隔分成 10 段, 测定土壤中的 $w(\text{PAHs})$. PAHs 在土柱中的垂直分布结果见表 2. 从表 2 可以看出, 随淋溶时间的延长, 3 种 PAHs 在土柱中的残留量逐渐升高. 在垂直方向上, 菲、萘和芘都自下而上随水流方向逐渐降低, 进水口处 $w(\text{PAHs})$ 最高. 这是由于进入土柱中的 PAHs, 首先被土柱土壤吸附, 截流在土壤表面, 没有被吸附的 PAHs 随水流向上移动后被上层土壤继续吸附. 3 种 PAHs 在土柱中的分布规律也有差异, 10 cm 以下土柱中 $w(\text{菲})$ 和 $w(\text{萘})$ 超过各自总残留量的 90%, 而萘在土柱中的分布则比较均匀. 这 3 种 PAHs 在土柱中分布规律不同可能是由于 PAHs 的辛醇 - 水分

配系数 (K_{ow}) 的差异所致. 污染物的 $\lg K_{ow}$ 越大, 说明其脂溶性越强, 那么就更容易在固相土壤上发生吸附. 菲、萘和芘的 $\lg K_{ow}$ 分别为 4.57, 4.54 和 5.18, 说明这 3 种 PAHs 在土壤中的吸附能力为 芘 > 菲 > 萘. 因此底部进水端芘的相对残留量最高, 其次为菲, 10 cm 以下土柱中的残留量均超过其在土柱中总残留量的 90%; 而萘由于进水质量浓度较小且吸附能力不如菲和芘, 在土柱中的分布比较均匀.

为分析 PAHs 在土壤中迁移转化的程度, 进行 PAHs 的质量平衡计算. 由于 PAHs 主要分布在淋出液和土柱中, 因此分别以淋出率和残留率 (R_r) 定义 PAHs 在淋出液和土柱中的比例.

$$R_r = \frac{\sum_{j=1}^n C_j \times M}{C_0 \times \sum_{i=1}^n V_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_j 为土柱中各层土壤残留的 $w(\text{PAHs})$, mg/kg;

表 2 w(菲), w(蒽) 和 w(芘) 在土柱中的分布

Table 2 Individual PAH levels of phenanthrene, anthracene and pyrene remained in the columns

剖层高度/ cm	w(菲)/(mg/kg)			w(蒽)/(mg/kg)			w(芘)/(mg/kg)		
	30 d	60 d	120 d	30 d	60 d	120 d	30 d	60 d	120 d
> 18 ~ 20	0.32	0.96	2.06	0.27	0.39	1.21	0.36	0.25	0.30
> 16 ~ 18	0.27	0.23	2.12	0.45	0.42	1.81	0.37	0.40	0.45
> 14 ~ 16	0.63	0.32	3.05	0.39	0.65	2.22	0.42	0.39	0.35
> 12 ~ 14	0.69	0.60	2.19	0.61	0.76	2.03	0.43	0.53	0.55
> 10 ~ 12	0.93	1.43	9.50	0.81	0.91	1.75	0.37	0.43	0.85
> 8 ~ 10	1.73	0.54	10.17	1.02	1.18	1.95	0.39	0.50	1.04
> 6 ~ 8	2.61	2.56	10.26	0.95	1.08	3.15	0.46	0.49	2.05
> 4 ~ 6	7.37	4.48	12.86	1.08	1.27	1.58	0.50	0.53	1.89
> 2 ~ 4	15.01	8.06	14.59	1.45	1.29	2.75	0.85	0.90	3.50
0 ~ 2	18.45	16.52	19.82	1.59	1.60	2.96	1.01	1.71	5.12

n 为土柱分层数, 取样时把土柱自下而上按 2 cm/层共分 10 层, 因此 $n = 10$; M 为分层取样各层土壤的质量, 0.05 kg.

由于土柱试验中除了进水和出水外再无其他物质流动, 因此根据质量守恒可以知道总量与淋出量和残留量的差值即为损失量. PAHs 在土壤中的损失可能是由挥发、水解、光解、氧化剂氧化和生物降解等方式造成的, 由于选用的 3 种 PAHs 菲、蒽和芘 20 时的饱和蒸汽压分别为 6.8×10^{-4} , 2×10^{-4} 和 6.9×10^{-9} Pa, 均小于 0.01 kPa, 因此可以不考虑挥发对这 3 种 PAHs 的影响; 试验在避光的条件下进行, 土柱中为长期淹水的厌氧环境, 也避免了 PAHs 的光解和氧化; 天然水体中 PAHs 一般不发生水解, 因此可以认为土柱中 PAHs 的损失主要是由生物降解引起的. 因此将损失率定义为降解率 (R_d).

$$R_d = [C_0 \times \sum_{i=1}^n V_i - \sum_{i=1}^n (C_i \times V_i) - \sum_{j=1}^n C_j \times M] / (C_0 \times \sum_{i=1}^n V_i) \times 100\% \quad (3)$$

根据式(1) ~ (3) 对试验数据进行分析, 结果如表 3 所示. 从表 3 可以看出, 菲、蒽和芘都有一定的降解率, 120 d 时降解率分别为 47.41%, 48.10% 和 3.61%. 说明在试验过程中, 3 种 PAHs 都存在一定程度的降解. 菲和蒽的降解率随淋溶时间的延长逐渐增大, 这是由于反应初期, w (PAHs) 较低, 体系处于硫酸盐还原细菌的驯化阶段, 对 PAHs 的降解能力较弱; 随着淋溶时间的延长, 体系 w (PAHs) 越来越高, 污染程度越来越重, 微生物逐渐适应了污染环境, 并显示出相应的降解能力. 这与 CHANG 等^[19] 对污泥中 PAHs 的厌氧生物降解的研究结果一致, 即污染较轻的污泥中 PAHs 的厌氧生物降解速率远低于污染严重的污泥. COATES 等^[20] 在对海洋沉积物的研究中也发现了相同的规律, 即在污染严重的海洋沉积物中, 硫酸盐还原微生物能够降解菲和蒽, 但是污染不严重的沉积物中土著微生物不能降解任何 PAHs.

表 3 PAHs 质量平衡计算

Table 3 Mass balance of PAHs

淋溶时间/ d	菲			蒽			芘		
	残留率	淋出率	降解率	残留率	淋出率	降解率	残留率	淋出率	降解率
30	88.54	0.70	10.76	63.51	0.97	35.52	95.17	0	4.83
60	53.80	0.56	45.64	57.57	0.86	41.57	92.30	0	7.70
120	51.87	0.72	47.41	51.21	0.69	48.10	96.39	0	3.61

从表 3 还可以看出, 芘基本上全部残留在土柱中, 降解率非常低, 这是因为芘在硫酸盐还原条件下发生厌氧生物降解的速率非常慢. 早期人们认为硫酸盐还原微生物不能降解芘, 随着研究的深入, 发现在硫酸盐还原条件下, 芘也可以进行厌氧生物降解,

只是降解速率非常慢^[19].

3 结论

a. 随淋溶时间的延长, 淋出液的 E_h 逐渐降低至 -150 mV 以下, 适合硫酸盐还原菌的生长, 硫酸盐还原菌以硫酸根离子为电子受体, 降解 PAHs, 导

致硫酸根离子大量消耗, (SO_4^{2-}) 逐渐降低并趋于稳定。

b. 菲和蒽的相对淋出率总体都比较低, 不超过 2%。120 d 时在土壤中的残留率分别为 51.87% 和 51.21%; 90% 以上的蒽吸附在土壤中, 没有在淋出液中检出; 随淋溶时间的延长, 3 种 PAHs 在土壤中残留量逐渐升高。在垂直方向上, w (菲), w (蒽) 和 w (芘) 都自下而上随水流方向逐渐降低, 进水口处 w (PAHs) 最高。

c. 3 种 PAHs 在硫酸盐还原条件下都存在一定程度的降解。菲和蒽的降解率相差不大且随淋溶时间的延长逐渐增大, 120 d 时菲和蒽的降解率分别为 47.41% 和 48.10%; 相对与菲和蒽来说, 4 环的芘厌氧降解速率非常低, 120 d 时降解率仅为 3.61%。

参考文献(References):

- [1] 王连生. 有机污染物化学[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [2] HARVEY R. Polycyclic aromatic hydrocarbons: chemistry and carcinogenicity[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- [3] YU S H, KEL WONG W S, *et al.* Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by a bacterial consortium enriched from mangrove sediments[J]. *Environ Int*, 2005, 31: 149-154.
- [4] CERNICLIA C E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon: a review[J]. *Biodegradation*, 1992, 3(2/3): 351-368.
- [5] YE B, SIDDIQI M A, MACCUBBIN A E, *et al.* Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Sphingomonas paucimobilis* [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 136-142.
- [6] 张杰, 刘永生, 冯家勋, 等. 多环芳烃降解菌 ZL5 分离鉴定及其降解质粒[J]. *应用与环境生物学报*, 2003, 9(4): 433-435.
- [7] JASVIR K, PANNU A S, OWEN P W. Influence of peanut oil on microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Canadian J Microbiol*, 2003, 49(8): 508-513.
- [8] OLIVIER P, ETIENNE V, CATHERINE R. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by *Iadosporium sphaerospermum* isolated from an aged PAH contaminated soil [J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 2004, 51: 71-78.
- [9] 夏星辉, 余晖, 陈立. 黄河水体颗粒物对几种多环芳烃生物降解过程的影响[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(9): 1226-1231.
- [10] MOON H S, KAHNG H Y, KIM J Y, *et al.* Determination of biodegradation potential by two culture-independent methods in PAH-contaminated soils [J]. *Environ Pollut*, 2006, 140: 536-545.
- [11] 王春明, 李大平, 刘世贵. 4 株多环芳烃降解菌的分离及鉴定[J]. *应用与环境生物学报*, 2007, 13(4): 546-550.
- [12] ZAIRA L, JOAQUIM V, JOSÉ J, *et al.* Simultaneous biodegradation of creosote-polycyclic aromatic hydrocarbons by a pyrene-degrading *Mycobacterium* [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2008, 78: 165-172.
- [13] CHANG B V, CHANG J S, YUAN S Y. Anaerobic degradation of phenanthrene in river sediment under denitrifying conditions [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2001, 67: 898-905.
- [14] CHANG B V, CHANG I T, YUAN S Y. Anaerobic degradation of phenanthrene and pyrene in mangrove sediment [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2008, 80: 145-149.
- [15] 霍亚贞, 李天杰. 土壤地理实验实习[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [16] US EPA. Method 3535 Solid phase extraction (SPE) [S]. Washington DC: US EPA, 1996: 1-13.
- [17] 张跃进, 朱书全, 肖汝, 等. 浑河沿岸污灌区地下水中 PAHs 分布特征研究[J]. *环境科学研究*, 2007, 20(1): 7-11.
- [18] 李新荣, 沈德中. 硫酸盐还原菌的生态特性及其应用[J]. *应用与环境生物学报*, 1999, 5 (Suppl.): 10-13.
- [19] CHANG B V, CHANG S W, YUAN S Y. Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge [J]. *Advance in Environ Res*, 2003, 7: 623-628.
- [20] COATES J D, WOODWARD J, ALLEN J, *et al.* Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1997, 63: 3589-3593.

(责任编辑: 孔 欣)