

多环芳烃在土壤中的环境行为研究进展

葛成军 俞花美

(华南热带农业大学环境与植物保护学院 儋州 571737)

摘 要 综述了土壤环境中多环芳烃(PAHs)来源及其进入环境后的行为和归宿,并提出多环芳烃污染土壤的修复对策。
关键词 多环芳烃 土壤污染 环境行为 迁移 降解

The environmental behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil. GE Cheng-Jun, YU Hua-Mei (College of Environment and Plant Protection, South China University of Tropical Agriculture, Danzhou 571737, China), CJEA, 2006, 14(1): 162 ~ 165
Abstract This paper summarizes the sources, behavior and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soil environment. In addition, it provides some countermeasures to recover the soil polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons.
Key words Polycyclic aromatic hydrocarbons, Soil pollution, Environmental behavior, Distribution, Degradation
(Received Oct. 28, 2004; revised Nov. 30, 2004)

1 土壤中多环芳烃污染的主要途径

多环芳烃(PAHs)污染是最常见的有机污染之一。研究表明居民取暖、焚化、内燃发动机和工业活动,如焦炭生产、油的精炼、铝生产、非铁金属的熔炼等都是 PAHs 的主要来源^[1]。土壤是非常复杂的多相体系,污染物进入土壤后,通过稀释、扩散和迁移等作用降低污染物的浓度;通过酸碱反应或氧化还原反应等改变污染物的形态和毒性,或污染物在胶体表面发生吸附或凝聚而被固持,抑或被生物或微生物降解、吸收与转化。因而土壤对外来污染物有一定的接纳和缓冲能力,而土壤污染往往不易被直观发现^[2]。土壤中多环芳烃(PAHs)的污染程度较重,工业发达地区尤为突出^[11,12]。土壤污染是造成水体与农作物多环芳烃污染的重要来源,土壤中多环芳烃污染的主要途径有污水灌溉、大气沉降、废物倾倒和工业漏渗^[3,4,13]。污水灌溉是我国土壤多环芳烃污染的最主要方式,刘期松^[5]曾报道沈抚灌区抚顺三宝屯四队水稻田因 30 多年的石油污水灌溉而成为重污染农地,1982 年测得其多环芳烃总量 0 ~ 20cm 表层土高达 631.9mg/ kg、20 ~ 35cm 底层土为 602.95mg/ kg。宋玉芳等^[4]研究表明水稻生长期污水灌溉可明显增加土壤中多环芳烃总量,且多

表 1 污染区土壤中典型多环芳烃含量*

多环芳烃 PAHs	污 染 源 Pollution source			
	石化污水灌溉/ mg·kg ⁻¹	木材防腐处理/ mg·kg ⁻¹	焦化厂排放/ mg·kg ⁻¹	天然气厂排放/ mg·kg ⁻¹
	Oil-polluted water irrigation	Wood antisepsis process	Flux of coking plant	Flux of gas factory
萘	-	1 ~ 5796	58 ~ 59	-
菲	0.14 ~ 3.63	76 ~ 3402	27 ~ 277	150 ~ 715
蒽	0.20	15 ~ 693	6 ~ 130	57 ~ 295
荧蒽	0.14 ~ 18.0	21 ~ 1464	34	614 ~ 3664
芘	0.06 ~ 7.0	19 ~ 1303	28 ~ 285	170 ~ 833
	-	8 ~ 1586	11 ~ 135	183 ~ 597
苯并[a]蒽	-	-	16 ~ 200	155 ~ 397
苯并[a]芘	< 1.03	-	14	45 ~ 159
苯并[b]荧蒽	-	-	-	152 ~ 446
苯并[k]荧蒽	-	-	-	108 ~ 552
茚并[1,2,3-cd]芘	-	10 ~ 23	-	121 ~ 316

* 引自刘期松^[5]和孟范平(1995)。

环芳烃在土壤中行为与污染物理化性质有关。大气污染严重的地区土壤中多环芳烃含量亦较高,如苯并[a]芘(Bap)主要吸附在烟尘颗粒物上,且随颗粒物飘散于环境各处。不同污染区土壤中多环芳烃含量的差异很大(见表1),农村、城

郊和市区、工业区土壤中多环芳烃含量亦有很大区别。日本研究人员曾测得人烟稀少地区土壤中苯并[a]芘含量为 $0.07 \sim 11 \mu\text{g}/\text{kg}$, 而大阪市区土壤中苯并[a]芘则达 $1.19 \sim 4.93 \text{mg}/\text{kg}$, 其主要原因是城市工业排出废气、废渣与废液, 加之汽车废气、道路尘土及炉灶烟尘等均为其污染源。

2 多环芳烃污染物在土壤中吸附、迁移与转化

多环芳烃在土壤中的吸附是一种土壤与土壤水的分配过程, 对环境行为有显著影响, 其吸附过程中土壤表面与多环芳烃的作用能量一是来自其作用范围紧靠固体表面的化学力; 二是来自作用距离较远的静电和范德华引力。多环芳烃在土壤中的吸附存在“快”和“慢”两个不同过程, 最初的快过程是多环芳烃快速到达土壤疏水表面吸附; 接着多环芳烃迁移到土壤基体中不易到达的部分, 这一“慢”过程持续时间很长, 直至土壤有机质的吸附能力耗尽, 并达到平衡为止, 且这部分多环芳烃很难被生物降解和利用, 由此可知其分配程度由多环芳烃和土壤物理化学性质所决定, 如多环芳烃水溶度、土壤颗粒大小、土壤有机碳含量、pH 和温度等^[1,6]。故其吸附程度影响多环芳烃在环境中生物化学行为, 且是挥发、光解、水解和生物降解等过程中的重要因素, 并决定多环芳烃在环境中的命运。吸附作用对确定污染物对微生物的可给性具有重要意义, 目前虽对吸附态多环芳烃能否被微生物利用存在争议, 但大部分研究认为微生物主要是利用水中溶解的多环芳烃^[14]。Weissenfels W.D. 等^[15]分别对沙子和土壤中吸附的多环芳烃进行对比试验结果表明, 有机质含量小的沙子对多环芳烃的吸附量和吸附强度均小于土壤, 而多环芳烃降解速率和降解量则相对高于土壤。何耀武等^[7]对荧蒽和菲在土壤中的吸附试验研究结果表明, 所测浓度范围内 2 种化合物在土壤中的吸附等温线为直线型, 不同土壤有机质-水分配系数的对数基本相同。这表明多环芳烃类化合物在土壤中的吸附量主要取决于土壤有机质含量。Means J.C. 等^[16]还测定了几种多环芳烃在 14 种沉积物和土壤样品中吸附的有机碳分配系数(Koc 值, 其值为 $517 \sim 1800000$ 不等), 表明苯并[a]芘及其他相似低溶解度多环芳烃分配到土壤有机质中趋势较强。故对多环芳烃污染处理时可考虑采用吸附法。

多环芳烃在环境中不断积累, 其半衰期少则 2 个月、多则几年^[17]。多环芳烃进入土壤后, 由土壤表面污染进一步导致下层土壤污染, 甚至地下水污染。多环芳烃在土壤中的迁移与转化受挥发、光解及生物降解等过程的影响, 在光诱导、生物积累及生物代谢变迁过程中, 多环芳烃一般转化为酚类、醌类及芳香族羧酸类物质, 有的转化产物甚至比原始多环芳烃更具毒性^[8]。多环芳烃大多吸附在大气和水中的微小颗粒物上, 大气中多环芳烃通过沉降和降水冲洗作用而污染地面水及土壤。对多环芳烃在环境中的转化和归宿研究表明, 大气中多环芳烃可由阳光照射而分解, 也可与其他物质反应而转化; 天然水体中多环芳烃自净主要是沉积物对其吸附过程; 而多环芳烃在土壤中亦产生化学反应。Gunther F.A. 等^[18]、Durmishidz S.V. 等^[19]、Edward N.T. 等^[20]研究多环芳烃在黑麦草、鹰嘴豆、苜蓿和紫云英等植物体内运移和代谢结果表明, 多环芳烃可从植物根部运移到地上部, 也可从叶部运至根部。但 Ellwart P.^[21]进行的大田试验显示大多数农作物根系不吸收多环芳烃。植物对多环芳烃的吸收速率取决于植物种类和土壤中多环芳烃浓度, 土壤中多环芳烃浓度越高, 能吸收多环芳烃的植物其多环芳烃吸收量则越多。大部分研究表明, 植物能部分代谢多环芳烃, 这为植物修复土壤中多环芳烃提供了支持。影响多环芳烃在土壤中迁移的因素有土壤性质、多环芳烃浓度以及多环芳烃理化性质, 多环芳烃在土壤中迁移深度(30cm 左右)可用相应模拟模型计算。

3 多环芳烃污染物在土壤中的降解

挥发、非生物丢失(如水解、淋溶)及生物降解作用等决定多环芳烃在土壤中归宿, 土壤多相系统中去除多环芳烃的主要过程即通过表面和亚表面土壤微生物降解。一些研究发现不饱和状态下 2 种土壤中 14 种多环芳烃降解时, 其挥发作用对多环芳烃的减少作用可忽略不计; 非生物丢失对二、三环的多环芳烃有潜在意义, 而对三环以上的多环芳烃挥发和非生物丢失均不起作用。Grosser R.J. 等^[22]用玻璃制的微宇宙装置研究污泥土壤中多环芳烃丢失发现, 非生物过程只对少数四环及四环以下多环芳烃有影响。多环芳烃在土壤中有较高的稳定性, 其苯环数与其生物可降解性明显呈负相关关系, 故很少有能直接降解高环数多环芳烃的微生物。微生物降解多环芳烃一般采用以多环芳烃为惟一 C 源、能源和将多环芳烃与其他有机质进行共代谢两种方式, 气单胞菌属等细菌能把土壤中低分子量多环芳烃(双环或三环)作为惟一 C 源和能源, 有利于土壤净化。研究表明高分子量多环芳烃(一般为四环以上)由于可溶性差比较稳定, 其生物降解一般均以共代谢方式开始^[23,24], 真菌对三环以上多环芳烃的代谢也属于共代谢^[25], 如能降解荧蒽的美丽小克银汉霉菌、能降解苯并[a]芘的显毛金孢子菌和 1 种烟管菌^[26~28]。现已从受污染土壤中分离出少数能矿化四环

多环芳烃并一同作为惟一 C 源和能源的细菌,能降解芘和 的为 1 种红球菌,能降解茈萘的为微动假单胞菌和脱氮产碱菌。从共代谢角度系统研究多环芳烃的降解尚少见报道,由于对共代谢 C 源与能源选取尚缺乏系统考虑,且实验条件彼此差异很大,故难以建立描述不同共代谢 C 源与不同环数多环芳烃关系的选择优化理论^[9]。多环芳烃的降解取决于微生物产生加氧酶的能力,这些酶一般对多环芳烃有特异性,故常需多种微生物降解多环芳烃。微生物的加氧酶有单加氧酶和双加氧酶,微生物产生的单加氧酶能把 1 个氧原子加到底物中形成芳烃化合物,继而氧化成为反式双氢乙醇和酚类;细菌主要产生双加氧酶,它把 2 个氧原子加到底物中形成双氧乙烷,进一步氧化为顺式双氢乙醇,且双氢乙醇可继续氧化为儿茶酸、原儿茶酸和龙胆酸等中间代谢物,而后苯环断开,形成琥珀酸、延胡索酸、乙酸、丙酮酸和乙醛。所有这些产物都被微生物用来合成其自身的细胞蛋白和能量,同时产生 CO₂ 和 H₂O。多环芳烃的最初氧化,即苯环加氧是控制多环芳烃生物降解反应速度的关键步骤,此后降解进程加快,没有或很少有中间代谢物的积累。但据报道中间降解物与其母体化合物多环芳烃同样具有致癌性和致突变性。好氧生物降解是目前普遍应用处理多环芳烃的技术^[10]。多环芳烃在反硝化条件下可发生无氧降解,以硝酸盐作为电子受体。在硫酸盐还原环境中多环芳烃的微生物降解依然存在,以硫酸盐作为电子受体可降解萘、菲和茈萘等^[29]。多环芳烃是典型的憎水有机物(HOCs),其难溶性使其生物有效性受到限制,这也是去除多环芳烃存在的主要问题。多环芳烃的生物降解取决于它们从固相向液相的迁移率,表面活性剂具有亲水和亲油基团,可防止油水之间相互排斥,并具有使其相互作用的功能,因此可增加疏水性物质在水相中溶解度,以增加其生物可利用性,进而提高多环芳烃降解速率。故可利用表面活性剂对 HOCs 的解吸和增溶作用,从而有可能达到快速修复污染土壤的目的。

影响多环芳烃生物降解的因素很多,如多环芳烃和土壤固有性质、接种微生物的影响、温度、pH 和土壤通气状况等,保持土壤中微生物降解活力和达到多环芳烃降解的最适条件,可通过加入石灰、营养盐类和肥料并混匀土壤,强制通风等方法获得^[30]。Schelton D . R 等^[31]研究表明自然环境干湿交替过程可增加多环芳烃在土壤中吸附,从而降低多环芳烃菲的提取性和生物有效性。Baqar R . Z 等^[32]研究表明土壤 pH > 8 时,多环芳烃菲的降解受抑。Barbara 研究证明温度对土壤理化和生物过程导致的多环芳烃消失具明显影响,温度降低可抑制土壤微生物群生长发育,由此亦降低生化反应速率。故利用微生物降解应特别把握好处理温度,就地处理比生物反应器更为困难,可将帐篷状加热器置于处理床上以提高处理温度^[33]。环境中多环芳烃分布广且结构稳定,单靠自然界自净是远远不够的。有研究指出,优势菌技术及生物强化技术有望解决多环芳烃的污染问题。在多环芳烃治理过程中可利用优势菌固定化技术、投菌技术、生态肥技术及生物强化技术,对重污染区大气、水及土壤中多环芳烃进行生物降解,以减缓环境中多环芳烃的积累速度^[34]。

参 考 文 献

1 姜 霞,高学晟,区自清.表面活性剂和多环芳烃的复合生态效应研究进展.上海环境科学,2003,22(2):137~144

2 [美]冈吉 WD 等.土壤和水中的农药.北京:科学出版社,1985

3 董瑞斌,许东风,刘 雷等.多环芳烃在环境中的行为.环境与开发,1999,14(4):43~45

4 宋玉芳,常世俊,李 利等.污灌土壤中多环芳烃(PAHs)的积累与动态变化研究.应用生态学报,1997,8(1):93~98

5 刘期松.污灌土壤中多环芳烃自净的微生物效应.环境科学学报,1984,4(2):185~192

6 高学晟,姜 霞,区自清.多环芳烃在土壤中的行为.应用生态学报,2002,13(4):501~504

7 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

8 聂麦茜,张世杰.环境中多环芳烃污染规律及其生物净化技术.环境导报,2001,1(1):18~21

9 巩宗强,李培军,王 新等.污染土壤中多环芳烃的共代谢降解过程.生态学杂志,2000,19(6):40~45

10 丁克强,骆永明.多环芳烃污染土壤的生物修复.土壤,2001(4):169~178

11 Jones K . C ., *et al* . Organic contaminants in welsh soils: polynuclear aromatic hydrocarbons . *Envim . Sci . Tech .* , 1989, 23: 540~550

12 Jones K . C ., *et al* . Increase in the polynuclear aromatic hydrocarbons content of an agriculture soil the past century . *Environ . Envim . Sci . Tech .* , 1989, 23: 95~101

13 Mcveety B . D ., Hites R . A . The distribution and accumulation of PAHs in environment . *Atmospheric Environment* , 1988, 22(1): 511

14 Richard S . W ., Janice E . C . Physical state of phenanthrene for utilization by bacteria . *Applied Microbiology* , 1974, 6: 1081~1084

15 Weissenfels W . D ., Klewer H . J ., Langhoff J . Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) by soil particles: Influence on biodegradability and biotoxicity . *Appl . Microbiol Biotechnol* , 1992, 36: 689~696

16 Means J . C ., *et al* . Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by sediments and soils . *Environ . Sci . and Technol .* , 1980, 14(12): 1524~1528

17 Miton L . L . *Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds* . Academic Press, INC, 1981 . 17~40

18 Gunther F . A ., Buzzetti F ., Westlake W . E . Residue behavior of polynuclear hydrocarbons on and in oranges . Residue Rev ., 1967, 17: 81 ~ 104

19 Durmishidze S . V ., Devdorian T . V ., Kavtaradze L . K ., *et al* . Assimilation and conversion of 3, 4-benzopyrene by plants under sterile conditions . New York: Sho Kuartskhava, 1974

20 Edwards N . T ., Ross Todd R . M ., Garver E . G . Uptake and metabolism of ¹⁴C and anthracene by soybean .(Glycine Max) . Environ . Exp . Bot ., 1982, 22(3): 349 ~ 357

21 Ellwart P . Variation in content of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plants by using municipal waste composts in agriculture . Proc . Symp . on Soil Organic Matter Studies . Vol . . Vienna:International Atomic Energy Agency, 1977 . 291 ~ 298

22 Grosser R . J ., Warshawsky D ., Vestal J . R . Mineralization of polycyclic and N-heterocyclic aromatic compounds in hydrocarbon contaminated soils . Environment Toxicology and Chemistry, 1995, 14(3): 375 ~ 382

23 Boonchan S ., Britz M . L ., Stanley G . A . Degradation and mineralization of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by defined bacterial cocultures . Applied and Environmental Microbiology, 2000, 66(3): 1007 ~ 1019

24 Heikamp M . A ., Cerniglia C . E . Polycyclic aromatic hydrocarbons degradation by a mycobacterium sp . In microcosms containing sediment and water from pristine ecosystem . Appl . Environ . Microbial, 1989, 55: 1968 ~ 1973

25 Memillan D . C ., Cerniglia C . E . Stereoselective fungalmetabolism of 7, 12-dimethylbenz[a]anthracene: identification and enantiomeric resolution of a K-Region Dihydrodiol . Applied and Environmental Microbiology, 1987, 53: 2560 ~ 2566

26 Dhawale S . W ., Dhawale S . S ., Dean Ross D . degradation of phenanthrene by phanerochaete chrysosporium occurs under ligninolytic as well as nonligninolytic conditions . Applied and Environmental Microbiology, 1992, 58: 3000 ~ 3006

27 Morgan P ., Watkinson R . J . Hydrocarbon degradation in soil and methods for soil bio-treatment . CRC Critical Reviews in Biotechnology, 1991, 57: 3462 ~ 3469

28 Pothuluri J . V ., Heflich R . H ., Fu P . P . Fungal metabolism and detoxification of fluoranthene . Applied and Environmental Microbiology, 1992, 58: 937 ~ 941

29 Coates J . D ., Woodward J ., Allen J ., *et al* . Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine bar sediments . Appl . Environ . Microbiol, 1997, 63: 3589 ~ 3593

30 Wilson A . C ., Jones K . C . Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons(PAHs) . Environ . Poll ., 1993, 81: 229 ~ 249

31 Schelton D . R ., Sadeghi A . M ., Karn J . S . Effect of wetting and drying of soil on sorption and biodegradation of atrazine . Weed Sci ., 1995, 43: 298 ~ 305

32 Baqar R . Z ., Syed H . I . Factors affecting microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon phenanthrene in the Caribbean coastal water . Mar Pollut Bull ., 1999, 38(8): 737 ~ 742

33 Jafvert C . T . Sediment and saturated soil associated reaction involving an anionic surfactant(dodecylsulfate) 2: partition of PAH compounds among phases . Environmental Science and Technology, 1991, 25: 1039 ~ 1045

34 Saeed T ., Al Bloushi A ., Al Matrouk K . Assessment of levels of hydrocarbons in the oil from Kuwait lakes . Achieves of Environ ., Contamination and Toxicity, 1995, 29(1): 45 ~ 51