

酸碱调控对泥浆反应去除土壤中多环芳烃的影响研究^①

付登强^{1,2}, 滕 应¹, 骆永明^{1,2*}, 李振高¹, 黄玉娟¹

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室 (南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 采用摇瓶试验模拟研究了酸碱调控对泥浆反应去除污染土壤中多环芳烃的影响, 结果表明, 泥浆反应对污染土壤中的多环芳烃具有一定的去除效果, 长期污染土壤中多环芳烃的去除率为 10.6% ~ 20.7%, 模拟污染土壤中的去除率为 37.4% ~ 42.1%; 酸碱调控对不同性质的多环芳烃的去除影响不同, 整体上看, 酸性条件有利于高环 (五环和六环) 多环芳烃的去除, 而中性条件有利于低环 (三环和四环) 多环芳烃的去除。在实际修复中, 根据污染土壤中多环芳烃的组成进行适当的酸碱调控, 可以促进污染土壤的快速修复。

关键词: 多环芳烃; 酸碱调控; 土壤; 泥浆反应

中图分类号: X53

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是广泛存在于环境中的一类持久性有机污染物, 特别是其中的高分子量多环芳烃 (如五环的苯并[a]芘) 具有较强的“三致” (致癌, 致畸, 致突变) 效应, 因而受到国内外的广泛关注^[1-4]。研究表明, 目前我国多环芳烃年排放量已经超过 1 万 t^[5], 多环芳烃已经成为我国环境的重要有机污染物之一。尤其在我国经济发展快速的珠三角、长三角和京津唐等地区土壤已经出现了一定程度的多环芳烃污染, 并有快速加重的趋势^[6-9], 给土壤生态、农产品质量、人居环境安全带来严重威胁。因此, 多环芳烃污染土壤的治理与修复已引起我国政府及相关部委的高度关注^[10-12]。

土壤中多环芳烃的自然消减过程通常包括微生物降解、挥发、光氧化、化学氧化和生物富集等^[13-15]。自然条件下土壤中多环芳烃的消减过程非常缓慢, 特别是高分子量的多环芳烃。生物泥浆反应器作为一种高效的土壤生物修复技术在高浓度、难降解有机物污染土壤的快速修复处理中具有良好的研究开发价值和广阔的应用前景^[16]。研究表明, 泥浆反应对土壤和沉积物中二环、三环和四环多环芳烃的去除效果较好, 对五环和六环多环芳烃的去除效果较差^[17-18]。土壤中多环芳烃的去除效率既与多环芳烃的性质有关, 也与土壤性质和环境条件有关^[19]。土壤 pH 是土壤的重要理化性质之一, 它影响着土壤中有机污染物的生物化

学转化过程, 对于 pH 对泥浆反应去除土壤中多环芳烃的影响, 国内外还未见相关的报道。鉴此, 本研究拟通过提高或降低污染土壤的 pH 探讨不同酸碱度条件下泥浆反应对多环芳烃的去除效果, 以揭示土壤中多环芳烃去除与 pH 的关系, 旨在为多环芳烃污染土壤的生物修复提供科学依据与技术支持。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 土壤 长期污染土壤 (编号 AZ) 采自江苏无锡某煤气站附近的多环芳烃复合污染农田, 土壤类型为水稻土, 当前土地利用方式为菜地。从表层土壤 (0 ~ 15 cm) 中采取土壤样品, 拣出杂质, 风干后过 10 目筛备用。其基本理化性质为: 有机质 23.4 g/kg, 全氮 1.44 g/kg, 全磷 0.86 g/kg, 全钾 12.3 g/kg, 阳离子代换量 15.6 cmol/kg, pH 值 4.5。土壤中 12 种美国环保署 (EPA) 列为优先控制污染物的多环芳烃的总量达 $(12\,444 \pm 303) \mu\text{g/kg}$ (表 1), 按照加拿大的土壤环境质量标准^[20], 该土壤受多环芳烃污染严重, 已经不适合用于农业生产。模拟污染土壤 (编号 JH3) 也采自江苏无锡地区, 为远离多环芳烃污染源的“清洁”土壤, 土壤类型为水稻土, 当前土地利用方式为荒地。从表层土壤 (0 ~ 15 cm) 中采取土壤样品, 拣出杂质, 风干后过 10 目筛备用。JH3 土壤基本理化性

①基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2007AA061101)、中国科学院知识创新工程项目 (KSCX2-YM-G071) 和江苏省自然科学基金项目 (BK2009016) 资助。

* 通讯作者 (ymluo@issas.ac.cn)

作者简介: 付登强 (1982—), 男, 四川简阳人, 博士研究生, 主要从事土壤环境生物修复方面研究。E-mail: dqfu@issas.ac.cn

质为：有机质 10.7 g/kg，全氮 0.67 g/kg，全磷 0.71 g/kg，全钾 11.3 g/kg，阳离子代换量 24.9 cmol/kg，pH 值 7.8。土壤中 12 种 EPA 列为优先控制污染物的多环芳烃的总量为 (316 ± 27) $\mu\text{g/kg}$ （一般认为，低于 600 $\mu\text{g/kg}$ 为未被污染的土壤）。参照长期污染土壤中多环芳烃的含量水平，模拟污染土壤中多环芳烃单体的添加量为 1.0 mg/kg：将 1.0 ml 多环芳烃标准

溶液（12 种单体含量均为 200 mg/L）用 10 ml 丙酮稀释后加入到 200 g 的 JH3 土壤中，通风橱内放置 24 h 待丙酮挥发后充分混匀备用。两种土壤分别代表强酸性污染土壤和碱性污染土壤，强酸性污染土壤用于研究人为升高 pH 对多环芳烃去除的影响，而碱性污染土壤用于研究人为降低 pH 对多环芳烃去除的影响。

表 1 长期污染土壤中多环芳烃含量

Table 1 Concentrations of PAHs in long-term contaminated soil ($\mu\text{g/kg}$)

PAHs	初始土壤	灭菌土壤	泥浆初始 pH			
			4.6	5.9	7.3	9.2
菲	655 $\pm$ 25 a	549 $\pm$ 44 abc	606 $\pm$ 28 ab	497 $\pm$ 98 bc	495 $\pm$ 35 bc	479 $\pm$ 46 c
蒽	68 $\pm$ 9 a	58 $\pm$ 3 ab	43 $\pm$ 4 bc	36 $\pm$ 2 c	44 $\pm$ 2 bc	46 $\pm$ 12 bc
荧蒽	2 094 $\pm$ 139 a	2 100 $\pm$ 4 a	2 003 $\pm$ 76 a	1 908 $\pm$ 74 a	1 999 $\pm$ 88 a	2 129 $\pm$ 61 a
芘	1 986 $\pm$ 50 a	1 988 $\pm$ 7 a	1 669 $\pm$ 40 b	1 569 $\pm$ 75 b	1 599 $\pm$ 63 b	1 665 $\pm$ 43 b
苯并[a]蒽	996 $\pm$ 46 a	1 008 $\pm$ 2 a	1 033 $\pm$ 36 a	931 $\pm$ 86 a	920 $\pm$ 36 a	966 $\pm$ 27 a
屈	1 084 $\pm$ 41 b	1 098 $\pm$ 17 b	1 411 $\pm$ 47 a	1 227 $\pm$ 219 ab	1 123 $\pm$ 46 b	1 186 $\pm$ 27 b
苯并[b]荧蒽	1 328 $\pm$ 138 a	1 336 $\pm$ 6 a	1 128 $\pm$ 15 b	1 209 $\pm$ 22ab	1 257 $\pm$ 15 ab	1 238 $\pm$ 10 ab
苯并[k]荧蒽	574 $\pm$ 61 a	577 $\pm$ 7 a	523 $\pm$ 7 a	502 $\pm$ 16 a	512 $\pm$ 11 a	532 $\pm$ 9 a
苯并[a]芘	1 176 $\pm$ 9 a	1 174 $\pm$ 32 a	375 $\pm$ 6 c	440 $\pm$ 48 c	858 $\pm$ 6 b	1 156 $\pm$ 98 a
二苯并[a,h]蒽	134 $\pm$ 1 a	149 $\pm$ 26 a	111 $\pm$ 4 b	116 $\pm$ 6 b	122 $\pm$ 7 b	115 $\pm$ 1 b
苯并[g,h,i]芘	1 253 $\pm$ 20 a	1 258 $\pm$ 40 a	327 $\pm$ 81 c	335 $\pm$ 18 c	519 $\pm$ 2 b	548 $\pm$ 99 b
茚并[1,2,3-c,d]芘	1 097 $\pm$ 28 ab	1 110 $\pm$ 6 ab	1 127 $\pm$ 19 a	1 075 $\pm$ 8 ab	1 098 $\pm$ 49 ab	1 054 $\pm$ 39 b
总量	12 444 $\pm$ 303 a	12 407 $\pm$ 168 a	10 377 $\pm$ 256 bc	9 863 $\pm$ 636 c	10 569 $\pm$ 361 bc	11 121 $\pm$ 274 b

注：同一行字母不同表示差异达到 $P < 0.05$ 显著水平，下表同。

1.1.2 化学品 多环芳烃标准样品购自美国 Sigma 公司，纯度 $>97\%$ 。乙腈购自美国 Tedia 公司，HPLC 级。分析纯的二氯甲烷（上海强顺）、环己烷（上海试四赫维）、正己烷（国药集团）使用前用全玻璃重蒸系统进行重蒸。

1.1.3 仪器设备 恒温振荡培养箱、冷冻干燥机、索氏提取系统、旋转蒸发仪、氮吹仪和日本岛津 Class-vp 高效液相色谱分析系统（配 RF-10A XL 荧光检测器，OTO-10A SVP 柱温箱，LC-10AT 二元梯度泵）。

1.2 试验方法

1.2.1 污染土壤泥浆反应试验 （1）长期污染土壤泥浆反应试验：准确称取长期污染土壤（AZ）10.0 g 于 150 ml 玻璃三角瓶中，加入蒸馏水 50 ml，用 0.50 mol/L 的 NaOH 溶液调节初始 pH 为：4.6、5.9、7.3 和 9.2。塞上透气硅胶塞后放置 28℃ 恒温振荡培养箱中 150 r/min 避光振荡培养。以 pH 4.6，加 1 000 mg/L NaN_3 的灭菌处理为对照。每个处理重复 4 次，泥浆反应 14 天后将样品转移到 100 ml 离心瓶中，4 000 r/min 离心

30 min。上清液过 0.22 μm 滤膜后放置 4℃ 保存供多环芳烃含量分析；沉淀经冷冻干燥后过 60 目筛，4℃ 保存供多环芳烃含量分析。

（2）模拟污染土壤泥浆反应试验：准确称取模拟污染土壤（JH3）10.0 g 于 150 ml 玻璃三角瓶中，加入蒸馏水 50 ml，用 0.50 mol/L 的 HCl 溶液调节初始 pH 为：7.8、6.3、5.2 和 4.5。塞上透气硅胶塞后放置 28℃ 恒温振荡培养箱中 150 r/min 避光振荡培养。以 pH 7.8，加 1 000 mg/L NaN_3 的灭菌处理为对照。每个处理重复 4 次，反应 14 天后将泥浆转移到 100 ml 离心瓶中，4 000 r/min 离心 30 min。上清液过 0.22 μm 滤膜后放置 4℃ 保存供多环芳烃含量分析；沉淀经冷冻干燥后过 60 目筛，4℃ 保存供多环芳烃含量分析。

1.2.2 土壤中多环芳烃含量分析 土壤中多环芳烃的提取与净化方法参见文献[21]，主要步骤如下：称取过 60 目的土壤样品 2.0 g，用 60 ml 二氯甲烷在 53℃ 下连续提取 24 h。然后将收集的二氯甲烷用旋转蒸发仪蒸发至干，加入 2.0 ml 环己烷溶解，吸取环己烷

溶液 0.50 ml 过 1.0 g 硅胶柱。用 1:1 正己烷和二氯甲烷混合液进行洗脱,首次 1.0 ml 洗脱液弃去,再接 2.0 ml 洗脱液于刻度试管中,用高纯氮气吹干,加 2.0 ml 乙腈溶解后用高效液相色谱测定多环芳烃的含量。

高效液相色谱分析条件:色谱柱美国 Varian Chrom Spher 5 PAH 柱 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm, Chrom Sep stainless steel), 流动相为乙腈和水,其梯度洗脱与检测程序参考文献[22]。12 种多环芳烃的检出限分别为:菲为 0.9 μg/kg, 蒽为 0.3 μg/kg, 荧蒽为 0.9 μg/kg, 芘为 0.2 μg/kg, 苯并[a]蒽为 0.2 μg/kg, 屈为 0.3 μg/kg, 苯并[b]荧蒽为 0.2 μg/kg, 苯并[k]荧蒽为 0.1 μg/kg, 苯并[a]芘为 0.1 μg/kg, 二苯并[a,h]蒽为 0.2 μg/kg, 苯并[g,h,i]芘为 0.1 μg/kg, 茚并[1,2,3-c,d]芘为 1.7 μg/kg。

2 结果与分析

2.1 提高 pH 对长期污染土壤中多环芳烃去除的影响

长期污染土壤(AZ)经泥浆反应 14 天后,不同 pH 处理土壤中多环芳烃含量如表 1 所示。与初始土壤中多环芳烃含量相比,灭菌处理土壤中总多环芳烃含量减少了 0.3%,减少的主要是三环多环芳烃菲和蒽,其余四环、五环和六环多环芳烃的含量没有明显变化。在非灭菌处理中,土壤中总多环芳烃的去除率为 10.6%~20.7%,泥浆初始 pH 为 5.9 时去除率最高,泥浆初始 pH 为 9.2 时最低。提高泥浆初始 pH 对土壤中不同多环芳烃去除率的影响不同。菲的去除率随泥浆初始 pH 值的升高而增加,pH 从 4.6 升到 5.9,菲的去除率快速增加(增加了 16.6%),pH 从 5.9 升到 7.3 和 9.2,菲的去除率也有所提高,但增幅较小(0.3% 和 2.8%)。蒽的去除率随 pH 的升高先增加后降低。各处理土壤中荧蒽和苯并[a]蒽的含量变化都较小,去除率均小于 10%。芘的含量有明显的减少(16.0%~21.0%),其去除率与蒽的变化相似,随 pH 的增加先增加后降低。屈含量不但没有减少,反而有不同程度的增加(增加了 3.6%~30.1%),泥浆初始 pH 为 4.6 时增加最明显。苯并[b]荧蒽的去除率随 pH 值的升高而降低,去除率在 5.3%~15.1% 之间。苯并[k]荧蒽的去除率受 pH 的影响较小。苯并[a]芘的去除率随 pH 值的升高而降低,4 个处理的去除率分别为 68.1%(pH 4.6)、62.6%(pH 5.9)、27.0%(pH 7.3) 和 1.7%(pH 9.2),pH 对土壤中苯并[a]芘的去除具有非常显著的影响,强酸性条件下土壤中苯并[a]芘更容易去除。二苯并[a,h]蒽的去除率受 pH 的影响较小。苯并[g,h,i]芘在泥浆反应中的平均去除率最高(56.3%~73.9%),与苯并[a]芘一样,酸性条件

下苯并[g,h,i]芘更容易去除,提高 pH 产生了显著抑制作用。各处理土壤中茚并[1,2,3-c,d]芘的含量没有明显的变化。

长期污染土壤中不同环数多环芳烃的去除率如图 1 所示。在不同初始 pH 条件下,土壤中不同环数多环芳烃的去除规律不同,pH 的变化对不同环数多环芳烃去除率的影响也不同。初始 pH 为 4.6 时,土壤中多环芳烃的去除率大小顺序为:六环>五环>三环>四环。随着 pH 的升高,三环多环芳烃的去除率先快速增加,后趋于稳定;四环多环芳烃的去除率先增加,后降低;五环和六环多环芳烃先缓慢降低,后迅速降低。当初始 pH 升高到 9.2 时,土壤中多环芳烃的去除率大小顺序为:六环>三环>五环>四环。方差分析与多重比较结果表明,不同 pH 条件下五环多环芳烃的去除率存在显著差异,而其他环数多环芳烃的去除率差异不明显。整体上看,泥浆反应对该污染土壤中六环多环芳烃的去除率最高,四环多环芳烃去除率最低。酸性条件有利于五环和六环多环芳烃的去除,中性条件有利于三环和四环多环芳烃的去除,强碱性条件不利于四环、五环和六环多环芳烃的去除。

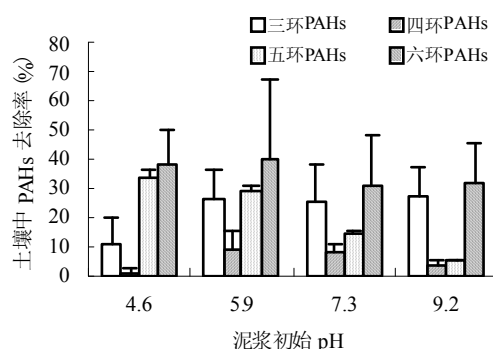


图 1 长期污染土壤中 PAHs 的去除率

Fig. 1 PAHs removal in long-term contaminated soil

与多环芳烃含量相比,土壤中多环芳烃的毒性更受关注。多环芳烃的毒性通常用相对于苯并[a]芘的毒性当量(toxic equivalent, TEQ)表征,TEQ 可以通过下式计算:

$$TEQ = 0.1 \times C_{\text{苯并[a]蒽}} + 0.01 \times C_{\text{屈}} + 0.1 \times C_{\text{苯并[b]荧蒽}} + 0.01 \times C_{\text{苯并[k]荧蒽}} + C_{\text{苯并[a]芘}} + C_{\text{二苯并[a,h]蒽}} + 0.1 \times C_{\text{茚并[1,2,3-c,d]芘}}^{[23]}$$

长期污染土壤在不同 pH 条件下经泥浆反应后的 TEQ 去除率如图 2 所示。随 pH 的增加,TEQ 去除率呈先慢后快的下降趋势,与土壤中苯并[a]芘的去除规律一致,初始 pH 为 4.6 时,土壤中 TEQ 去除率最高(50.0%)。方差分析与多重比较结果表明,除初始 pH

为 4.6 与 5.9 两处理间差异不显著外,其他处理间存在显著差异。酸性条件有利于该污染土壤中 TEQ 的去除。

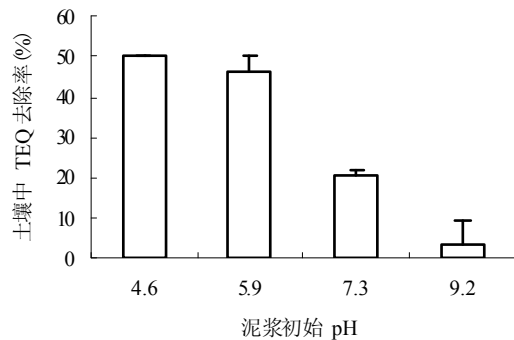


图 2 长期污染土壤中 TEQ 去除率

Fig. 2 PAHs TEQ removal in long-term contaminated soil

2.2 降低 pH 对模拟污染土壤中多环芳烃去除的影响

模拟污染土壤泥浆反应 14 天后,不同 pH 处理土壤中多环芳烃含量如表 2 所示。与初始土壤中多环芳烃含量相比,灭菌处理土壤中多环芳烃总量减少了

24.2%,新加入土壤中的多环芳烃存在大量的非生物消减。在非灭菌处理土壤中,总多环芳烃去除率为 37.4%~42.1%,泥浆初始 pH 为 6.3 时去除率最高。降低泥浆初始 pH 对不同多环芳烃的去除率的影响不同。泥浆初始 pH 从 7.8 降到 4.5,菲和蒽的去除率分别降低了 26.3% 和 39.6%。荧蒽和芘的去除率较高,分别为 69.5%~76.5% 和 71.8%~79.2%,也有随泥浆初始 pH 的降低而减小的趋势,但减小的幅度较小。苯并[a]蒽的去除率也随泥浆初始 pH 的降低而逐渐减小。屈的去除率在泥浆初始 pH 从 7.8 降到 5.2 时没有明显变化,但从 5.2 降到 4.5 时,去除率降低了 11.1%。苯并[b]荧蒽和苯并[g,h,i]芘在泥浆初始 pH 从 7.8 降到 6.3 时去除率明显提高, pH 再降低对去除率的影响不明显。苯并[k]荧蒽和茚并[1,2,3-c,d]芘的去除率受泥浆初始 pH 降低的影响较小。苯并[a]芘和二苯并[a,h]蒽的去除率则随泥浆初始 pH 降低而逐渐提高, pH 从 7.8 降到 4.5,苯并[a]芘和二苯并[a,h]蒽的去除率分别提高了 11.9% 和 7.9%。

表 2 模拟污染土壤中多环芳烃含量 (μg/kg)

Table 2 Concentrations of PAHs in simulated contaminated soil

PAHs	初始土壤	灭菌土壤	泥浆初始 pH			
			7.8	6.3	5.2	4.5
菲	258 ± 1 a	192 ± 32 b	63 ± 12 d	74 ± 12 d	105 ± 21 cd	131 ± 18 c
蒽	152 ± 17 a	149 ± 23 ab	70 ± 19 c	74 ± 11 c	103 ± 22 bc	131 ± 16 ab
荧蒽	784 ± 66 a	571 ± 8 b	190 ± 16 c	185 ± 10 c	200 ± 3 c	239 ± 10 c
芘	800 ± 42 a	539 ± 10 b	169 ± 10 d	167 ± 9 d	182 ± 0.2 cd	226 ± 28 c
苯并[a]蒽	843 ± 1 a	687 ± 16 b	471 ± 22 e	518 ± 24 de	534 ± 24 d	633 ± 20 c
屈	929 ± 3 a	664 ± 15 b	608 ± 27 c	614 ± 49 c	612 ± 29 c	715 ± 3 b
苯并[b]荧蒽	917 ± 9 a	731 ± 16 b	733 ± 25 b	670 ± 35 b	668 ± 64 b	652 ± 39 b
苯并[k]荧蒽	881 ± 12 a	672 ± 11 b	632 ± 24 c	619 ± 12 c	631 ± 8 c	640 ± 14 bc
苯并[a]芘	419 ± 8 a	386 ± 6 b	231 ± 20 c	208 ± 8 cd	195 ± 7 de	181 ± 1 e
二苯并[a,h]蒽	852 ± 8 a	649 ± 4 bc	693 ± 20 b	651 ± 21 bc	641 ± 32 c	626 ± 13 c
苯并[g,h,i]芘	841 ± 4 a	582 ± 10 b	564 ± 39 b	534 ± 32 b	522 ± 65 b	534 ± 56 b
茚并[1,2,3-c,d]芘	911 ± 5 a	688 ± 3 b	682 ± 17 bc	661 ± 6 cd	652 ± 15 d	670 ± 9 bcd
总量	8 587 ± 92 a	6 509 ± 24 b	5 106 ± 251 cd	4 974 ± 69 d	5 047 ± 61 cd	5 376 ± 200 c

模拟污染土壤中不同环数多环芳烃的去除率如图 3 所示。泥浆反应对该污染土壤中三环和四环多环芳烃的去除效果优于对五环和六环多环芳烃的去除效果。随泥浆初始 pH 的降低,三环和四环多环芳烃的去除率不断减小,呈先慢后快的趋势,方差分析结果表明,不同 pH 处理间存在显著差异。五环和六环多环芳烃的去除率受 pH 降低的影响较小,在整体上呈增加趋势,但不同 pH 处理间差异不显著。整体上看,酸碱度

对泥浆反应去除模拟污染土壤中多环芳烃的影响作用与对长期污染土壤中多环芳烃的影响相似,即酸性条件有利于五环和六环多环芳烃的去除,中性条件有利于三环和四环多环芳烃的去除。

模拟污染土壤不同 pH 条件下泥浆反应后的 TEQ 去除率如图 4 所示,去除率为 27.7%~34.7%,整体上呈随 pH 的降低而增加的趋势,方差分析与多重比较结果表明,初始 pH 为 7.8 与 4.5 两处理间差异显著,其

他处理间差异不显著。同长期污染土壤相似,酸性条件更有利于该模拟污染土壤中 TEQ 的去除。

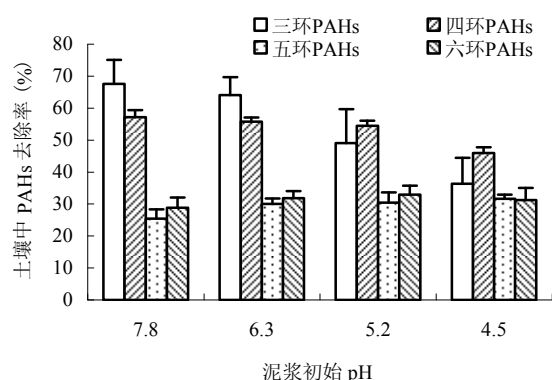


图 3 模拟污染土壤中 PAHs 去除率

Fig. 3 PAHs removal in simulated contaminated soil

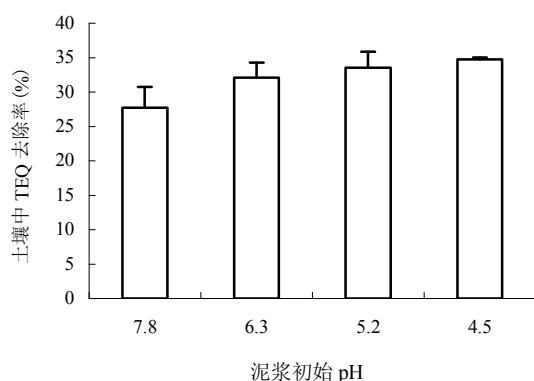


图 4 模拟污染土壤中 TEQ 去除率

Fig. 4 TEQ removal in simulated contaminated soil

3 讨论

泥浆反应是一种异位生物修复技术,通过为微生物提供最佳的代谢条件而达到快速清除污染物的目的,在污染较重、时间要求紧迫的土壤修复中具有较大的应用潜力,在美国已经有多家公司可以提供工业化规模的生物泥浆反应器修复技术,国内目前还主要处在实验室阶段^[16]。有研究表明,温度、水土比、表面活性剂、溶氧等因素对泥浆反应去除土壤中的多环芳烃具有显著影响^[16-18]。有关酸碱调控对泥浆反应去除土壤中的多环芳烃的影响,目前还鲜有报道。但有关 pH 值对土壤中多环芳烃降解的影响,已有相关报道:丁克强等^[24]利用碳酸钙调节土壤 pH 值,研究了土壤中菲和苯并[a]芘的降解情况,结果表明中性土壤有利于菲的降解,酸性土壤有利于苯并[a]芘的降解,

并且土壤中微生物生物量碳的变化与 pH 和多环芳烃的降解有显著的相关关系;不同类型土壤中苯并[a]芘的降解结果也显示,低 pH 的土壤更有利于苯并[a]芘的降解^[25]。本研究的结果也进一步证实,酸性条件有利于五环和六环多环芳烃的去除,中性条件有利于三环和四环多环芳烃的去除。

土壤中多环芳烃的去除主要有生物降解和非生物损失两部分。两种供试土壤中多环芳烃的去除方式有所不同。在强酸性长期污染土壤(AZ)中,灭菌处理土壤中多环芳烃总量仅减少了 0.3%,而非灭菌处理土壤中多环芳烃的去除率为 10.6%~20.8%,可见,长期污染土壤中多环芳烃的去除主要通过微生物作用。在碱性模拟污染土壤(JH3)中,灭菌处理土壤中多环芳烃总量减少了 24.2%,非灭菌处理土壤中多环芳烃的去除率为 37.4%~42.1%,可见,该模拟污染土壤中多环芳烃的非生物损失与微生物降解都很重要,而非生物损失的大小与土壤 pH 之间是否存在联系还有待进一步的研究。

土壤 pH 影响多环芳烃的去除可能有以下几方面的原因:首先, pH 影响了土壤中多环芳烃的化学行为。研究表明,提高 pH 值更能增强土壤中低环多环芳烃的迁移能力,降低 pH 值则更能促进土壤中高环多环芳烃的迁移^[26]。但在本研究中,所有处理的泥浆离心分离后的水相中均未检测到多环芳烃,可能是多环芳烃被土壤牢牢吸附,溶解于水中的浓度低于仪器的检出限。还有研究表明,土壤中多环芳烃的化学氧化(Fenton 氧化)受土壤 pH 的影响,五环和六环多环芳烃的氧化效率与土壤 pH 值间存在明显的负相关关系^[19]。其次, pH 影响土壤微生物群落结构与活性。特别是在长期污染土壤中,微生物是多环芳烃降解作用的主体。不同微生物的生长繁殖对土壤 pH 环境有不同的要求,不同微生物对多环芳烃的降解能力也有差异,有关不同 pH 条件下土壤中微生物种类和数量的变化与多环芳烃降解的关系是今后研究的重要方向。

土壤中多环芳烃的去除过程可能存在高环多环芳烃向低环多环芳烃的转化。本试验发现,与灭菌处理相比,在低 pH 条件下,长期污染土壤(AZ)和模拟污染土壤(JH3)中屈的含量不仅没有减少,还有明显的增加,其来源可能是更高环多环芳烃的分解。Warshawsky 等^[27]发现,绿藻 *Selanastrum capricornutum* 对苯并[a]芘的氧化可形成顺式-4,5-二氢二醇苯并[a]芘。Schneider 等^[28]从 *Mycobacterium sp.*对苯并[a]芘的

降解产物中分离得到了顺式-4,5-二羧基屈。顺式-4,5-二羧基屈进一步还原脱羧则可能生成屈。本试验中土壤屈含量的增加,可能是发生了苯并[a]芘向屈的转化,该推论还有待进一步的验证。

4 结论

泥浆反应对污染土壤中多环芳烃的去除具有较好的效果,土壤 pH 值对污染土壤中多环芳烃的去除有显著影响,三环和四环多环芳烃在中性条件下去除更快,五环和六环多环芳烃在酸性条件下去除更快。可见,根据污染土壤中多环芳烃组成的不同,采取适当的酸碱调控,可以加快多环芳烃污染土壤的修复过程。

参考文献:

- [1] Godschalk RWL, Schooten VFJ, Bartscler H. A critical evaluation of DNA adducts as biological markers for human exposure to polycyclic aromatic compounds. *Journal of Biochemistry and Molecular Biology*, 2003, 36(1): 1-11
- [2] 张太江, 马永志, 肖文, 张俊萍, 王诗斌, 张巧. 多环芳烃接触者生物膜损伤指标的调查研究. *广西预防医学*, 2003, 9(4): 201-204
- [3] 包贞, 潘志彦, 杨晔, 俞尚清. 环境中多环芳烃的分布及降解. *浙江工业大学学报*, 2003, 31(5): 528-533, 544
- [4] 丁克强, 骆永明. 多环芳烃污染土壤的生物修复. *土壤*, 2001, 33(4): 169-178
- [5] 许姗姗, 许明珠, 刘文新, 陶澍. 全国多环芳烃排放的时空变异特征. *农业环境科学学报*, 2006, 25(4): 1 084-1 088
- [6] 刘增俊, 滕应, 黄标, 李振高, 骆永明. 长江三角洲典型地区农田土壤多环芳烃分布特征与源解析. *土壤学报*, 2010, 47(6): 1 110-1 117
- [7] 倪进治, 骆永明, 魏然, 李秀华, 钱薇. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究 V. 典型地区农业土壤中多环芳烃的污染状况及其源解析. *土壤学报*, 2008, 45(2): 234-239
- [8] 左谦, 刘文新, 陶澍, 王靖飞, 高远, 田在锋. 环渤海西部地区表层土壤中的多环芳烃. *环境科学学报*, 2007, 27(4): 667-671
- [9] Xing WQ, Luo YM, Wu LH, Song J, Qian W, Christie P. Spatial distribution of PAHs in a contaminated valley in southeast China. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28: 89-96
- [10] 刘魏魏, 尹睿, 林先贵, 张晶, 陈效民, 李占胜, 李烜桢, 肖艳平. 多环芳烃污染土壤的植物-微生物联合修复初探. *土壤*, 2010, 42(5): 800-806
- [11] Zhang J, Yin R, Lin XG, Liu WW, Chen RR, Li XZ. Interactive effect of biosurfactant and microorganism to enhance phytoremediation for removal of aged polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. *Journal of Health Science*, 2010, 56(3): 257-266
- [12] 刘增俊, 滕应, 骆永明, 赵静, 李振高. 噬氮副球菌 HPD-2 固体发酵条件优化及其对 PAHs 污染土壤的修复效果. *土壤*, 2010, 42(3): 404-409
- [13] Yang Y, Tao S, Zhang N, Zhang DY, Li XQ. The effect of soil organic matter on fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: A microcosm study. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1 768-1 774
- [14] 曹晓星, 田蕴, 胡忠, 郑天凌. PAHs 降解基因及降解酶研究进展. *生态学杂志*, 2007, 26(6): 917-924
- [15] Parrish ZD, Banks MK, Schwab AP. Effectiveness of phytoremediation as a secondary treatment for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in composted soil. *International Journal of Phytoremediation*, 2004, 6(2): 119-137
- [16] 张天月, 赵农, 安淼. 生物泥浆反应器在污染土壤修复中的应用. *水土保持研究*, 2005, 12(6): 50-53
- [17] 许华夏, 宋玉芳, 井欣, 任丽萍. 生物泥浆反应器中多环芳烃微生物降解调控因子研究. *生态学杂志*, 2001, 20(2): 23-26
- [18] Gennaro PD, Franzetti A, Bestetti G, Lasagni M, Pitea D, Collina E. Slurry phase bioremediation of PAHs in industrial landfill samples at laboratory scale. *Waste Management*, 2008, 28: 1 338-1 345
- [19] Jonsson S, Persson Y, Frankki S, van Bavel B, Lundstedt S, Haglund P, Tysklind M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent; A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149: 86-96
- [20] CCME. Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health: Summary Tables. 2004 Updated, CCME, Winnipeg
- [21] 钱薇, 倪进治, 骆永明, 李秀华, 邹德勋. 高效液相色谱-荧光检测法测定土壤中的多环芳烃. *色谱*, 2007, 2(2): 221-225
- [22] Ni JZ, Luo YM, Wei R, Li XH. Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons among different organic carbon fractions of polluted agricultural soils. *Geoderma*, 2008, 146: 277-282
- [23] Nisbet C, Lagoy P. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology Pharmacology*, 1992, 16(3): 290-300
- [24] 丁克强, 王奎武, 薛云波, 张虹, 王臻. 土壤中多环芳烃的降解与土壤酸度及微生物的关系. *南京工程学院学报(自然科学版)*, 2006, 4(4): 9-14
- [25] 李春玉, 石利利, 单正军, 孔德祥. 苯并[a]芘和二苯并[a,h]蒽

- 的土壤降解特性及其影响因素. 生态与农村环境学报, 2008, 24(4): 83–86
- [26] 康耘, 葛晓立. 土壤 pH 值对土壤多环芳烃纵向迁移影响的模拟实验研究. 岩矿测试, 2010, 29(2): 123–126
- [27] Warshawsky D, Radike M, Jayasimbulu K, Cody T. Metabolism of benzo[a]pyrene by a dioxygenase enzyme system of the freshwater green alga *Selastium capricornutum*. Biochemical and Biophysical Research Communications, 1988, 152: 540–544
- [28] Schneider J, Grosser R, Jayasimbulu K, Xue WL, Warshawsky D. Degradation of pyrene, benzo[a]anthracene and benzo[a]pyrene by *Mycobacterium sp.* strain RJGII-135, isolated from a former coal gasification site. Applied and Environmental Microbiology, 1996, 62: 13–19

Effects of Soil pH Regulation on PAHs Removal from Soil by Slurry Reaction

FU Deng-qiang^{1,2}, TENG Ying¹, LUO Yong-ming^{1,2}, LI Zhen-gao¹, HUANG Yu-juan¹

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A simulation experiment was conducted to investigate the effect of soil pH regulation on removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by slurry reaction. The results showed that slurry reaction was effective in PAHs removal from contaminated soil. About 10.6% to 20.7% of total PAHs were removed from the long-term contaminated soil, and about 37.4% to 42.1% were removed from the simulated contaminated soil. The effects differed from different PAHs. In brief, acidic condition was beneficial for 5-ring and 6-ring PAHs removal, and neutral condition was beneficial for 3-ring and 4-ring PAHs removal. Proper soil pH regulation based on the soil PAHs component would be beneficial for the remediation of contaminated soil in practice.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbons, pH regulation, Soils, Slurry reaction