

文章编号: 0254-5357(2014)06-0863-08

应用单体碳同位素技术探析农田土壤中多环芳烃的植物降解过程

焦杏春¹, 王 广¹, 叶传永¹, 曹红英², 王晓春¹, 杨永亮¹, 刘晓端¹

(1. 国土资源部生态地球化学重点实验室, 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要: 长期以来, 研究者在探讨土壤中多环芳烃(PAHs)的降解及修复过程中, 缺乏简便有效的手段对化合物的降解动态进行定量研究。前人尝试用投加实验、对比采用降解措施前后污染物的浓度变化、模型计算等方法研究 PAHs 的降解过程, 其结果常互相矛盾, 或不能真实反映复杂的实际环境。本文应用单体碳同位素技术对农田土壤中多环芳烃的植物降解过程进行定量表征, 采集了某地农田表土作为供试土壤, 选择玉米作为供试作物, 开展了作物对土壤中 PAHs 降解及消除过程的研究。气相色谱-质谱分析结果表明, 培养所用的玉米原始土及分 4 批收集的空白土、根际土、非根际土样品中 16 种 PAHs 的浓度总和(Σ PAHs)平均分别为 380.8 ng/g、 (281.5 ± 34.7) ng/g、 (272.2 ± 11.6) ng/g 和 (299.8 ± 37.9) ng/g; 玉米生长期间, 各土壤样品的 Σ PAHs 均比原始土壤有所下降, 但除 3 环化合物(萘烯、萘、芴、菲、蒽)外, 其他化合物并未随玉米的生长表现出显著趋势。与玉米根、叶倾向于富集低环 PAHs 化合物相对应, 可以判断植物对土壤中的低环化合物去除作用最为显著。各采样时期玉米根际土、非根际土和空白土壤样品中多环芳烃单体化合物的碳同位素分馏值($\delta^{13}\text{C}$)在 $-34.31\text{‰} \sim -23.95\text{‰}$ 之间, 且除萘外的其他化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随时间呈现逐步变轻的趋势, 波动值位于 $-0.6\text{‰} \sim -9.0\text{‰}$ 之间; 本文对于 PAHs 单体化合物, 尤其是 4, 5 环化合物, 在玉米降解过程中的碳同位素分馏与浓度变化之间未发现明显关系。考虑 3 环以下的 PAHs 化合物更倾向于被降解和清除, 且其碳、氢同位素分馏情况更容易被观察到, 因此稳定同位素分析更有助于探明该类单体多环芳烃污染物在环境中的迁移、转化规律。

关键词: 单体碳同位素技术; 农田土壤; 多环芳烃; 植物降解; 同位素分馏

中图分类号: O628.21; O625.1 **文献标识码:** A

长久以来, 持久性有机污染物在植物-土壤系统中的环境行为得到研究者的广泛关注。研究者普遍认为, 植物在土壤乃至整个环境系统内有机污染物的迁移和转化过程中都起着至关重要的作用^[1]。在一些有机污染事故的现场, 植物在清除和转移土壤污染物的过程中均有突出表现^[2]。Cofield 等^[3]研究了焦化厂污染土壤中多环芳烃(PAHs)的修复过程, 发现种植了羊茅草一年后的土壤中, PAHs 总量减少了 69%, 而同期未种植植物的土壤 PAHs 总量减少了 57%。Gao 等^[4]通过对比有无种植黑麦草土壤的添加实验发现, 45 d 处理后种植了黑麦草的土壤中菲和芘的去除率显著高于无植物对照土壤, 分别为 85% ~ 90% 和 44% ~ 89%。上述研究结

果验证了植物在清除土壤 PAHs 中的明显作用, 但植物-土壤系统 PAHs 浓度的变化是一个在土壤温度、湿度、植物根系特征、微生物特性等诸多因素影响下的复杂过程, 研究者仅通过对比种植植物前后土壤中 PAHs 的浓度变化来判断植物修复的效率, 其结果有失偏颇, 甚至会得出完全相反的结论。如 Vervaeke 等^[5]对矿物油污染土壤中 PAHs 的降解开展了长期研究, 一年半后发现种植柳树的土壤中 PAHs 浓度下降了 23%, 而未种植柳树的空地土壤中 PAHs 浓度下降幅度更大, 达到 32%。如何通过更准确的手段了解植物降解土壤 PAHs 的进程和效率, 成为科学家们当前需要解决的问题。

已有研究发现 PAHs 可以经过植物的代谢和转

收稿日期: 2014-03-18; 修回日期: 2014-11-02; 接受日期: 2014-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(40703029, 41171370); 中国地质调查局工作项目(1212011220058, 1212011120287)

作者简介: 焦杏春, 博士, 副研究员, 从事环境地球化学研究。E-mail: jiaoxch@sohu.com。

化重新释放到空气中,其 C、H 同位素也会在一定程度上产生分馏^[6]。通过测量不同阶段 PAHs 化合物的 C、H 分馏比,可以计算 PAHs 被降解的数量以及降解效率。Lollar 等^[7]利用碳同位素分馏效应判断出了卤代烃在环境中的生物降解进程和效率。随着气相色谱-同位素比质谱(GC-IRMS)联用技术的成熟,同位素分析技术与分析仪器的精密度不断提高,从而使准确测定目标化合物的同位素组成成为可能^[8]。基于以上理论,本研究以玉米作为供试植物,以 PAHs 为代表化合物,模拟了土壤 PAHs 的植物降解过程,尝试辅助单体同位素技术(Compound-Specific Isotope Analysis, CSIA)对该过程进行定量表征。

1 实验部分

1.1 标准和主要试剂

本文所测的目标化合物为美国环境保护署(USEPA)列出的 16 种优控 PAHs 化合物。具体包括:萘(Nap)、苊烯(Any)、苊(Ane)、芴(Fle)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(Baa)、䓛(Chr)、苯并[b]荧蒽(Bbf)、苯并[k]荧蒽(Bkf)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[123-cd]芘(Ilp)、二苯并[a,h]蒽(Daa)及苯并[ghi]芘(BPe)。16 种 PAHs 混合标准(PAH16 Mixture 610)购自美国 Sigma Aldrich 公司,质量浓度为 0.2 mg/mL,溶于二氯甲烷:甲苯(1:1)混合溶剂中。将 16 种目标化合物标准根据定量曲线的需求配制为 2、6、10、20、60、100、160、200 ng/mL 共 8 个浓度水平,测定出各化合物的定量曲线相关系数在 0.993~0.999 之间,满足样品的定量需求。

5 种回收率指示物的混合标准样品,包括 Nap-d₈、Ace-d₁₀、Phe-d₁₀、Chr-d₁₂ 和 Pery-d₁₂,购自美国 ULTRA Scientific 公司,质量浓度为 200 ng/mL,每个样品在提取时的添加水平为 50 ng。

实验所需主要溶剂有正己烷、丙酮、二氯甲烷等,均为 HPLC 级,购自美国 Fisher Chemical 公司。氧化铝、硅胶均为 80~200 目,在 450℃ 马弗炉中灼烧 6 h 备用,使用前需要在 140℃ 下活化 16 h,待冷却至室温加入蒸馏水去活,摇匀后静置平衡 12 h。然后加入正己烷浸没硅胶,摇匀,磨口瓶平衡过夜后备用。

实验中植物培养及玻璃器皿清洗所用水均为去离子水,其中的目标化合物经检测均为未检出。

1.2 样品采集和室内培养实验方法

在江西南昌郊区的新建县境内选择了 4 个水稻地块,于每个地块采集 5 个水稻土样品,采样深度为 0~20 cm,每样品采集 500 g 左右,采样方式见图 1。各样品运回实验室后风干,剔除稻根、田螺壳、小石子等杂质后研磨,混匀后合并为一个大样,作为室内作物培养实验的原始供试土壤。经测试,该土样中 16 种 PAHs 总含量为 380.8 ng/g(干重)。

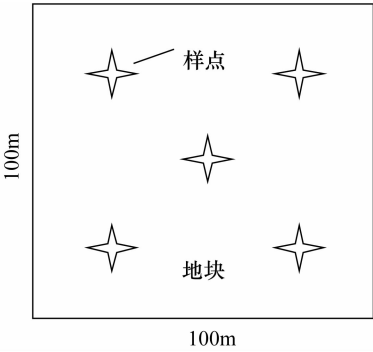


图 1 农田土样品采样分布简单示意图
Fig. 1 A general diagram of the soil sample distribution and design

对室内培养条件进行摸索和试验后,确立了培养玉米生长的环境条件,即温度保持在 24℃,湿度保持 30%~40%,光照按照 14/10(d/n)的比例条件下,植物生长状况良好。经培育试验,育种移栽后 20 天,玉米苗已生长至 35~40 cm,生物量湿重 30 g 左右,基本满足实验需求。按照玉米的生长情况,以 1 周左右为间隔分别采集玉米及土样,在整个玉米培养周期内,共采集 4 批玉米根、玉米叶、玉米根际土与非根际土样品,考虑未生长植物的土壤情况,留取原始土及相应时期的空白土样作为对照。具体培养和采样方案见表 1。

表 1 玉米室内培养方案及采样说明
Table 1 The indoor cultivate and sample programme of maize plants

采样 批次	采样 时间	样品干重(g)				
		玉米叶	玉米根	根际土	非根际土	对照空白土
第一批	第 7 天	7.33	3.13	10	10	10
第二批	第 12 天	7.41	5.29	10	10	10
第三批	第 16 天	9.84	6.69	10	10	10
第四批	第 21 天	7.57	4.95	10	10	10

1.3 样品前处理与仪器分析

玉米根、叶和根际土、非根际土、空白土样品经过风干后研磨、过筛,保存于 4℃ 冰箱并于一周内净化、分析及上机测定。测定的目标化合物为 16 种优先控制的 PAHs,结果表示为单位干重含量,16 种 PAHs 化合物的总和表示为 Σ PAHs。

土壤样品和植物样品的分析参照 USEPA 方法^[9]进行了适当改进,具体流程详述如下。

土壤样品分析:土壤样品风干后研磨过 70 目筛,取适量(10 g 左右)置于索提桶中,加入 50 ng 回收率指示物,用 150 mL 正己烷-丙酮(体积比 1:1)混合溶剂抽提 16 h。提取液悬蒸至 1 mL 并转换为正己烷溶剂。采用两层柱净化,层析柱自下往上为 12 cm 氧化铝和 12 cm 硅胶。用 70 mL 正己烷-二氯甲烷(体积比 1:1)混合液洗脱目标物,收集全部洗脱液,浓缩定容至 1 mL,转移至样品瓶中待测。

植物样品分析:植物样品用剪刀剪成小块并绞碎后,取适量(5 g 左右)与无水硫酸钠一起置于索提桶中,加入 50 ng 回收率指示物,用 150 mL 正己烷-丙酮(体积比 1:1)混合溶剂抽提 16 h。提取液经 0.45 μ m 滤膜过滤后悬蒸至 3 mL 并转换为二氯甲烷溶剂。取 2 mL 过凝胶渗透色谱(GPC)净化,色谱柱规格 350 mm $\times$ 20 mm,填料为硅胶 bio-beads,流动相为 100% 二氯甲烷,流速控制在 4 mL/min,收集 15 ~ 23 min 的淋洗液。浓缩至 1 mL 并转换为正己烷溶剂,转移至进样瓶中待测。

PAHs 化合物测定:PAHs 化合物用气相色谱-质谱仪(GC/MSD,型号 Agilent 6890 /5973)分析,利用 PAHs 混标(US Chem Service, PAH16 Mixture 610)中 16 种 PAHs 的 GC 保留时间和质谱数据库(NIST)对样品中 PAHs 定性,选取各 PAHs 的分子、离子,用外标法定量。采用 Dtx-5MS 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m,美国 Restek 公司)对 16 种 PAHs 化合物进行分离,升温程序为:60℃ 保持 1min,以 7℃/min 速率升至 230℃,之后以 15℃/min 速率升至 280℃,再以 25℃/min 速率升至 310℃,保持 5 min。全程用时 35.33 min。进样口温度 280℃,进样量 1 μ L,不分流进样。载气 N₂,纯度 99.999%,载气流量 2.0 mL/min。空白加标与空白和样品同时提取、分离和检测计算回收率,16 种 PAHs 的回收率在 65% ~ 118% 之间。实验结果未经回收率校正。

1.4 稳定碳同位素分析

目标化合物 PAHs 单体的碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}$)

利用气相色谱-同位素比质谱(GC-IRMS Delta PLUS XL,美国 Thermo Electron 公司)经由燃烧过程测定^[10-11]。燃烧炉和还原炉的反应温度分别控制在 900℃ 和 630℃。采用 DB-5 MS Ultra 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m,美国 J&W Scientific 公司)分离样品中的 PAHs 化合物,升温程序为:60℃ 保持 8 min,以 3℃/min 速率升至 120℃,随后以 4℃/min 速率升至 300℃ 保持 8 min,共 65 min。进样口温度 280℃,不分流进样;载气 He,纯度为 99.999%,载气流量 2.0 mL/min。NiO/CuO/Pt 氧化管在使用前在 940℃ 下氧化 12 h。

稳定碳的同位素比值¹³C/¹²C 表示为 $\delta^{13}\text{C}$,单位为‰,即:

$$\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \times 1000$$

式中: $R_{\text{样品}}$ 和 $R_{\text{标准}}$ 分别表示样品和标准中 PAHs 的¹³C/¹²C 比值。所有化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值均是相对于 Vienna PeeDee Belemnite 标准($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$)的比值。

同位素比值测定期间,首先连续进 6 个以上 PAHs 的标准样品,以检查仪器的稳定性。其后定期穿插标样,检查仪器的灵敏度和信号的稳定性。6 次进样得到的各化合物稳定碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}$)的相对标准偏差位于 0.39% ~ 6.7% 之间^[12]。仪器在样品测定期间稳定,测得的 PAHs 碳同位素比值可靠。

2 结果与讨论

2.1 土壤中的多环芳烃降解动态

将玉米生长的第 7、12、16 天和第 21 天采集的样品分别记为第一批、第二批、第三批和第四批样品,各时期土壤样品中 PAHs 的浓度及总有机碳的信息见表 2。培养所用的玉米原始土及分 4 批收集的空白土、根际土、非根际土样品中 16 种 PAHs 的浓度总和(Σ PAHs)平均分别为 380.8 ng/g、(281.5 $\pm$ 34.7) ng/g、(272.2 $\pm$ 11.6) ng/g 和(299.8 $\pm$ 37.9) ng/g。土壤总有机碳平均含量分别为原始土 0.89%、空白土 0.90%、根际土 0.95% 及非根际土 0.85%。经过植物(玉米)的根系降解作用后,根际土和非根际土中的 PAHs 都比原始土有所降低,但趋势并不明显。没有种植植物的空白土壤中总的 PAHs 含量也有所降低。可以推断,在本次培养周期内,植物对土壤中 PAHs 的降解与消除作用并不明显;在没有外来源加入的情况下,土壤中的 PAHs 经过挥发过程、水的淋滤、微生物降解等作用其含量会自然逐渐降低。

从 4 个采样时期土壤中不同组分 PAHs 的动态

变化来看,3 环化合物(萘烯、萘、芴、菲、蒽)的浓度下降趋势最为显著(图 2)。如表 3 所示,常温下的 2、3 环 PAHs 化合物其辛醇-水分配系数(K_{ow})和辛醇-气分配系数(K_{oa})都明显低于 4 环以上化合物(荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[123-cd]芘、二苯并[a,h]蒽及苯并[ghi]芘)^[13],因此 2、3 环化合物与土壤有机质结合相对松散,更易从土壤基质中向外逃逸,从而使得这类化合物相对容易从土壤中得到清除。此外,作物的根、叶部位也倾向于富集 2、3 环等低环

PAHs 化合物^[14],以植物吸收和转运的方式使土壤中的该类化合物含量减少^[15]。

2.2 玉米中的多环芳烃动态

玉米叶和玉米根中的 PAHs 在 4 次采样期间的浓度情况见图 3,在玉米生长的第 7、12、16 天和第 21 天采集的样品分别记为样品 1、2、3 和样品 4。玉米叶中的 Σ PAHs 随着玉米的生长呈现逐渐增高的趋势,其中又以 3 环化合物的浓度升高趋势最为显著;而玉米根中的 Σ PAHs 则逐渐降低,且以 5、6 环化合物的降低趋势最为显著。对应时段的玉米根际

表 2 不同生长时期土壤中 PAHs 浓度及有机碳含量

Table 2 Concentrations of PAHs and TOC in soil samples during 4 sample periods

PAHs 化合物	非根际土 (ng/g, 干重)				根际土 (ng/g, 干重)				空白土 (ng/g, 干重)				原始土 (ng/g, 干重)
	第一批	第二批	第三批	第四批	第一批	第二批	第三批	第四批	第一批	第二批	第三批	第四批	
萘	21.54	9.93	17.97	13.10	16.27	10.63	16.97	6.13	21.50	14.92	13.50	11.47	14.92
萘烯	2.23	1.62	2.02	1.65	1.95	2.21	1.94	1.61	2.02	2.25	1.79	1.58	1.56
萘	3.93	nd	3.31	2.51	3.70	2.99	nd	2.62	4.12	3.32	3.13	2.56	2.26
芴	7.56	6.11	5.35	3.49	10.51	9.56	6.84	4.68	8.69	5.34	5.75	4.07	4.66
菲	50.59	42.82	51.47	35.70	50.41	48.41	41.80	38.50	52.76	41.40	41.03	37.14	19.64
蒽	7.18	6.36	7.64	5.25	6.04	6.88	7.51	5.82	7.22	6.37	5.96	5.91	5.23
荧蒽	31.26	27.37	35.10	26.11	23.93	30.54	29.50	29.45	32.16	28.71	22.15	24.29	23.52
芘	40.50	36.94	45.75	33.91	30.99	35.77	36.79	36.78	40.43	37.56	29.14	34.14	36.52
苯并[a]蒽	28.21	26.09	32.31	25.65	21.00	25.53	25.78	27.10	29.35	27.72	23.05	24.87	30.78
蒽	32.49	29.63	36.78	29.30	24.24	28.44	29.17	30.86	33.43	31.23	27.27	29.67	37.69
印并[123,cd]芘	2.07	5.28	2.06	1.55	1.26	1.52	4.08	1.53	1.97	1.54	1.70	1.20	42.80
苯并[a]芘	6.37	nd	6.93	5.16	4.51	5.33	nd	5.86	6.05	6.16	5.15	5.49	13.77
苯并[ghi]芘	20.92	21.24	23.27	18.78	14.42	18.13	21.00	19.92	20.56	21.07	16.91	18.81	81.22
苯并[b]荧蒽	7.79	8.30	9.05	7.57	5.53	7.25	7.78	8.01	8.02	8.24	6.05	6.82	84.64
苯并[k]荧蒽	31.98	29.66	36.81	29.16	23.30	27.88	27.25	30.96	31.85	32.12	26.45	28.86	31.34
苯并[a,h]蒽	24.21	23.67	27.73	23.04	17.64	21.15	21.21	23.72	25.09	25.48	19.86	21.93	50.30
Σ PAHs	318.80	275.00	343.52	261.94	255.71	282.23	277.64	273.54	325.22	293.43	248.89	258.80	480.83
2,3 环 PAHs	93.03	66.84	87.77	61.70	88.89	80.69	75.06	59.35	96.32	73.60	71.16	62.72	48.27
4,5,6 环 PAHs	225.78	208.17	255.79	200.25	166.83	201.54	202.58	214.19	228.91	219.84	177.74	196.08	432.59
总有机碳(%)	0.82	0.86	0.87	0.83	0.94	1.01	0.97	0.87	nd	0.94	0.91	0.84	0.88

注:“nd”表示未检出。

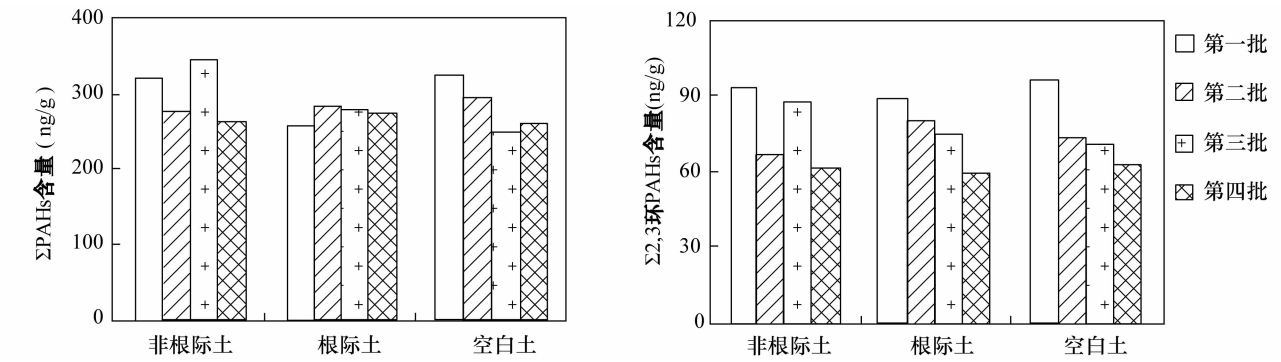


图 2 土壤样品中 PAHs 总含量(Σ PAHs)与 3 环化合物含量(Σ 2,3 环 PAHs)含量动态图
Fig. 2 Dynamic of PAHs concentrations in the soil samples during the maize cultivating period

土中 PAHs 总量和 3 环 PAHs 浓度均呈减少趋势,说明玉米植物通过根系吸附、吸收及玉米叶的吸收转运等过程对土壤 PAHs 产生了一定的清除作用。

表 3 16 种 PAHs 化合物的基本理化参数
Table 3 The physical-chemical parameters of 16 PAHs compounds

PAHs 化合物	logK _{ow}	logH	logK _{oa}	PAHs 化合物	logK _{ow}	logH	logK _{oa}
萘	3.37	1.6335	5.1308	苯并[a]蒽	5.91	-0.991	10.296
芴烯	4.00	1.0626	6.3317	蒽	5.86	-0.975	10.229
芘	3.92	1.3802	5.934	苯并[b]荧蒽	5.80	-1.268	10.462
苊	4.18	0.9294	6.6448	苯并[k]荧蒽	6.00	-0.955	10.349
菲	4.57	0.6021	7.3622	苯并[a]芘	6.04	-2.046	11.480
蒽	4.54	0.7782	7.1561	苊并[123-cd]芘	6.50	-	-
荧蒽	5.22	-0.181	8.7954	二苯并[a,h]蒽	6.75	-2.155	12.299
芘	5.18	0.0414	8.5329	苯并[ghi]芘	6.50	-3.000	12.894

2.3 多环芳烃稳定碳同位素的分馏特征

由于样品中目标化合物含量普遍较低,而 GC-IRMS 的检测限偏高,在测定土壤样品 PAHs 的碳同位素时存在一定难度,只有芴烯、苊、芘、菲、荧蒽和芘等 6 种化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值被检出。本研究以这 6 种化合物为代表,探讨土壤 PAHs 在植物降解过程中的浓度变化以及稳定碳同位素的分馏特征。

玉米培养过程中土壤 PAHs 的碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}$)见表 4。各样品中 PAHs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-34.31\text{‰} \sim -23.95\text{‰}$ 之间,其中以菲的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较轻,平均值为 -31.02‰ ,芴烯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较重,平均值为 -27.48‰ 。有文献报道,在有生物质、煤、汽油等 PAHs 来源的表层土壤中,化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般介于 $-34\text{‰} \sim -15\text{‰}$ 之间^[16],与本研究得到的土壤中 PAHs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围与之相近。

表 4 玉米培养过程中土壤 PAHs 的碳同位素特征
Table 4 The fractionation of PAHs carbon isotope during the maize cultivating process

样品编号	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$					
	芴烯	芘	苊	菲	荧蒽	芘
非根际土 1	-26.47	-29.52	-29.97	-29.68	-33.85	-26.52
非根际土 2	-24.60	-27.94	-28.38	-25.53	-24.82	-30.20
非根际土 3	-26.87	-31.20	-25.70	-28.08	-26.94	-34.42
非根际土 4	-29.37	-30.14	-32.16	-34.31	-29.35	-25.98
根际土 1	-26.42	-29.08	-28.14	-29.65	-28.25	-30.17
根际土 2	-24.58	-26.46	-24.97	-26.69	-29.08	-31.29
根际土 4	-28.20	-30.53	-33.45	-39.63	-28.40	-27.27
空白土 2	-26.21	-29.68	-26.15	-30.92	-28.91	-23.95
空白土 3	-32.28	-30.27	-27.80	-30.79	-30.07	-26.79
空白土 4	-29.27	-29.85	-28.59	-34.89	-29.57	-27.60

有研究者发现,低环的 PAHs 化合物如萘等,在自然降解过程中,可以观察到 $2\text{‰} \sim 8\text{‰}$ 的碳同位素分馏变化^[17]。如果采用氢的同位素分馏加以表述,将会看到更显著的分馏变化^[18]。本研究在玉米的培养过程中,根际土、非根际土及空白土中各 PAHs 化合物的碳同位素均未发现明显规律的分馏效应。O’Malley 等^[19]在开展 PAHs 的生物降解试验时,也没有检测到稳定碳同位素的分馏变化。研究者认为,PAHs 等大分子化合物在生物降解过程中碳的同位素分馏不是很明显。将本研究中土壤 PAHs 的降解反应程度 $\ln(1-f)$ 与化合物的浓度变化 $\ln(c/c_0)$ 作相关性分析(图 4),亦未发现各化合物的碳同位素分馏与浓度变化之间存在明显趋势。

O’Malley 等^[20]研究认为,PAHs 单体化合物,尤其是 4、5 环化合物,在挥发、光解及生物降解过程中 $\delta^{13}\text{C}$ 值很少发生变化。而且,实际样品中 PAHs 碳同位素的测定存在很大的不确定性,也存在实际环境 PAHs 的降解过程复杂,可能不具备一般规律等因素

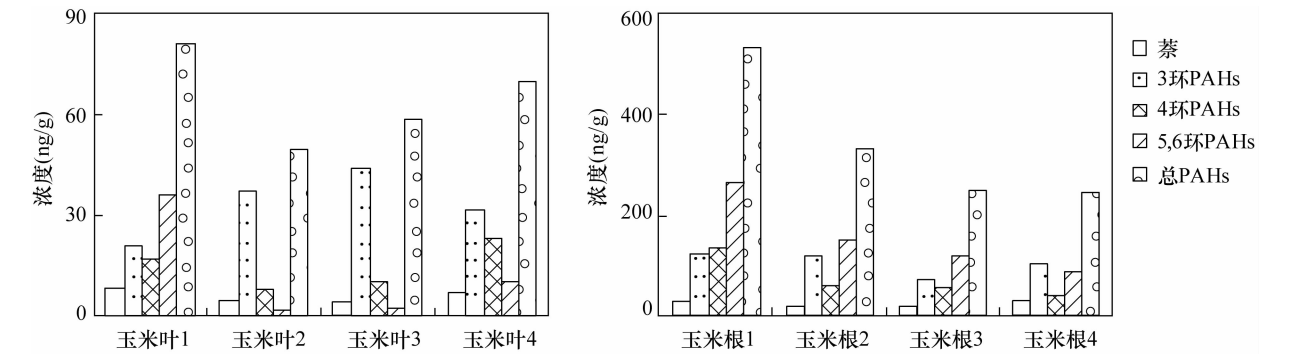


图 3 玉米叶和玉米根中 PAHs 总含量示意图
Fig. 3 Σ PAHs concentration in the leaves and roots

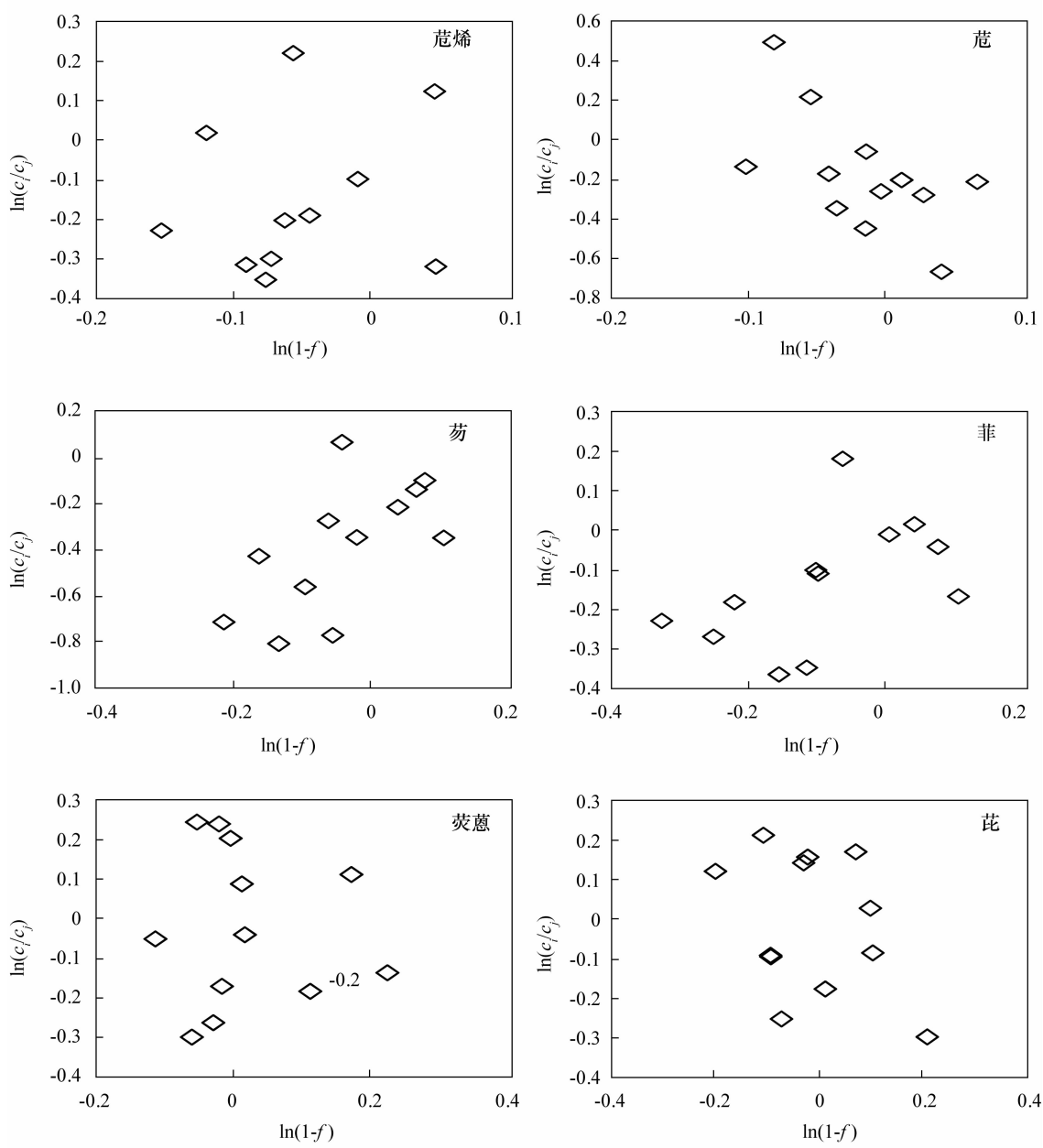


图 4 PAHs 降解过程中碳同位素的分馏情况与化合物浓度的对应关系
Fig. 4 PAHs carbon isotope fractionation during the phytodegradation process, with relation to the chemical concentration changes

影响。目前,关于 PAHs 单体同位素在生物降解中的体现特征多集中在模拟实验阶段,在实际环境的研究中还需要更高的测试精度作为保证。

3 结语

本文研究了玉米植物对根系土壤中 PAHs 浓度的影响,并通过分析土壤中 PAHs 单体化合物的同位素分馏特征,对 PAHs 的降解过程进行了定量解释,得到了以下主要结论。

(1)玉米根对土壤的 PAHs 有一定清除作用,尤

其对 3 环化合物的清除作用明显。
(2)玉米培养过程中土壤 PAHs 的碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}$)在 $-34.31\text{‰} \sim -23.95\text{‰}$ 之间,与其他研究中表层土壤 PAHs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相当。各化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在整个玉米培养期间未见明显变化规律。
(3)PAHs 单体化合物,尤其是 4、5 环化合物,在玉米降解过程中的碳同位素分馏与浓度变化之间未发现明显关系。由于实际样品具有基质复杂、目标化合物含量低等限制因素, $\delta^{13}\text{C}$ 值的测定存在较大的误差和不确定性,因此,在现有条件下对实际环境

中 PAHs 的植物降解进行定量监测还需要更高的测定精度作为保证。

(4) 由于 3 环以下的 PAHs 化合物更倾向于被降解和清除,且其碳、氢同位素分馏情况更容易被观察到,今后可以有针对性地开展应用 CSIA 技术探讨这类单体化合物降解过程的研究,预期将得到具有一定规律的有效信息。

4 参考文献

- [1] 占新华,周立祥.多环芳烃(PAHs)在土壤-植物系统中的环境行为[J].生态环境,2003,12(4):487-492.
- [2] Cofield N, Banks M K, Schwab A P. Liability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere[J]. *Chemosphere*, 2008,70:1644-1652.
- [3] Cofield N, Banks M K, Schwab A P. Evaluation of hydrophobicity in PAH-contaminated soils during phytoremediation [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145:60-67.
- [4] Gao Y Z, Zhu L Z. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils [J]. *Chemosphere*,2004,55:1169-1178.
- [5] Vervaeke P, Luyssaert S, Mertens J, Meers E, Tack M F K, Lust N. Phytoremediation prospects of willow stands on contaminated sediment: A field trial [J]. *Environmental Pollution*,2003,126:275-282.
- [6] Kim M K. Stable Carbon Isotope Ratio of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Environment: Validation of Isolation and Stable Carbon Isotope Analysis Methods[D]. Texas A&M University, 2004.
- [7] Lollar B S, Slater G F, Sleep B, Witt M, Klecka G M, Harkness M, Spivack J. Stable carbon isotope evidence for intrinsic bioremediation of tetrachloroethene and trichloroethene at Area 6, Dover Air Force Base [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35: 261-269.
- [8] Schmidt T C, Zwank L, Elsner M, Berg M, Meckenstock R U, Haderlein S B. Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: A critical review of the state of the art, prospects, and future challenges[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*,2004, 378:283-300.
- [9] USEPA 8310. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons [S]. US Environmental Protection Agency, 1986.
- [10] Thullner M, Florian C, Hans-Hermann R. Quantification of organic pollutant degradation in contaminated aquifers using compound specific stable isotope analysis—Review of recent developments[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 42:1440-1460.
- [11] Elsner M, Jochmann M A, Hofstetter T B, Hunkeler D, Bernstein A, Schmidt T C, Schimmelmann A. Current challenges in compound-specific stable isotope analysis of environmental organic contaminants [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*,2012,403(9):2471-2491.
- [12] 焦杏春,王广,叶传永,刘晓端,杨永亮,王晓春.样品前处理过程中多环芳烃的碳同位素分馏[J].岩矿测试,2010,29(3):207-211.
- [13] Mackay D. Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach (Second Edition) [M]. USA: Taylor & Francis,2001.
- [14] MacLeod M. On the influence of forests on the overall fate of semi-volatile organic contaminants [J]. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 2003, 17: 256-259.
- [15] 焦杏春,陈素华,沈伟然,陶澍.水稻根系对多环芳烃的吸着与吸收[J].环境科学,2006,27(4):760-764.
- [16] Wilcke W, Krauss M, Amelung W. Carbon isotope signature of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Evidence for different sources in tropical and temperate environments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002,36(16):3530-3534.
- [17] Singleton D R, Powell S N, Sangaiah R. Stable-isotope probing of bacteria capable of degrading salicylate, naphthalene, or phenanthrene in a bioreactor treating contaminated soil [J]. *Applied and Environmental Microbiology*,2005,71:1202-1209.
- [18] Mancini S A, Lacrampe-Couloume G, Lollar B S. Source differentiation for benzene and chlorobenzene groundwater contamination: A field application of stable carbon and hydrogen isotope analyses [J]. *Environmental Forensics*, 2008,9:177-186.
- [19] O'Malley V P, Abrajano T A, Hellou J. Stable carbon isotope apportionment of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in St. John's Harbour, Newfoundland [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30: 634-639.
- [20] O'Malley V P, Abrajano T A, Hellou J. Determination of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual PAH from environmental samples: Can PAH sources be apportioned? [J]. *Organic Geochemistry*, 1995,21:809-822.

Study on the Phytodegradation of PAHs from Farmland Soil using Technique of Compound Specific Isotope Analysis

JIAO Xing-chun¹, WANG Guang¹, YE Chuan-yong¹, CAO Hong-ying², WANG Xiao-chun¹,
YANG Yong-liang¹, LIU Xiao-duan¹

(1. Key Laboratory of Ministry of Land and Resources for Eco-geochemistry, National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Beijing 100101, China)

Abstract: For the research on degradation and remediation of soil polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollutants, researchers have been trying to find an effective method to quantize the dynamic processes. Many approaches have been designed, such as spiked experiment, concentrations comparison before and after the degradation, and modeling calculations. However, all of this culminates in contradictory results and lack of corroboration of the actual environment. Compound Specific Isotope Analysis (CSIA) technique is used in this study to investigate the phytodegradation process of soil PAHs with maize as the testing plant. Total concentrations of 16 PAHs in the bulk soil, rhizosphere soil and in the controlled soil samples were (299.8 ± 37.9) ng/g, (272.2 ± 11.6) ng/g, and (281.5 ± 34.7) ng/g, respectively, all much lower than the original cultivating soil (380.8) ng/g). The soil PAHs concentrations did not show significant decline tendency during the maize growing period, except for 3-ring PAH compounds which was consistent with the accumulation effect of the 3-ring PAHs in maize roots and leaves. The $\delta^{13}\text{C}$ value of 6 PAH compounds ranged from -34.31‰ to -23.95‰ with fluctuations between -0.6‰ – -9.0‰ , and all $\delta^{13}\text{C}$ values turned lighter with maize plants growing except that of Pyrene. No significant correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and the concentration of 4-, 5-ring PAHs was observed during the maize cultivating process. Most research indicates that PAHs and other macromolecular compounds strongly resist phytodegradation, which illustrates less obvious carbon isotope fractionation. PAH compounds below 3 rings would degrade more easily and the isotopes fractionate more significantly than those of other macromolecular compounds, thus making the technique of CSIA more advantageous for understanding the transportation pathway of these compounds.

Key words: Compound Specific Isotope Analysis (CSIA); farmland soil; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); phytodegradation process; isotopic fractionation