

## 多环芳烃污染环境的控制与生物修复研究进展\*

## The Pollution Control of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Research Prospect of Bioremediation

张金丽 (集美大学生物工程学院, 厦门 361021)

郑天凌 (厦门大学生命科学学院, 厦门 361005)

**摘要** 该文介绍了多环芳烃的形成机理和在环境中的污染现状; 讨论了多环芳烃环境污染的控制途径、微生物降解机理和生物修复的方法, 并对其它生物在多环芳烃生物修复中的作用进行了讨论。

**关键词:** 多环芳烃; 生物降解; 生物修复; 污染控制

**Abstract** The paper introduces the forming mechanism of PAHs and the current status of pollution in the environment, and discusses the pathway of controlling the PAHs pollution, the mechanism of microbial degradation and the method of bioremediation, and also approaches the role of other biology in the bioremediation repair of PAHs.

**Key words** Polycyclic aromatic hydrocarbons; Biodegradation; Biological repair; Polluting control

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是一类广泛分布于自然环境中的有毒有机污染物, 其主要来源于有机物的不完全燃烧或热解过程。通常指含有两个或两个以上苯环以线状、角状或簇状排列的稠环化合物。多环芳烃具有疏水性、蒸气压小及辛醇-水分配系数高的特点。随着苯环数量的增加, 其脂溶性越强, 水溶性越小, 在环境中存在时间越长, 遗传毒性越高, 其致癌性随着苯环数的增加而增强。在世界范围内每年有约 43000 吨 PAHs 释放到大气中, 同时有 230000 吨进入海洋环境。由于其较高的亲脂性, 进入海洋环境中的 PAHs 易分配到生物体和沉积物中, 并通过食物链进入人体, 对人类健康和生态环境具有很大的潜在危害, 已引起各国环境科学家的极大重视。因此, 探讨环境中多环芳烃的形成机理和污染状况, 并进一步研究其污染的控制与修复问题对当前全球性环境保护具有重要的意义。

## 1 多环芳烃的形成机理

多环芳烃的形成可分为人为和天然两种, 前者是污染的主要来源。多环芳烃的形成机理很复杂。一般认为多环芳烃主要是由石油、煤炭、木材等含碳化合物的不完全燃烧以及在还原气氛中热分解而产生的。有机物在高温缺氧条件下, 热裂解产生碳氢自由基或碎片, 这些极为活泼的微粒, 在高温下又立即热合成热力学稳定的非取代的多环芳烃。如苯并 [a]

芘 (Bap) 是一切含碳、氢燃料和有机物热解过程中的产物, 由于性质稳定、毒性大、易于测定, 常被用作 PAHs 总量的代表, 其合成的最适宜温度为 600—900°C, 整个形成过程为一系列自由基反应。

## 2 环境中多环芳烃的污染与分布

有机物不完全燃烧产生的多环芳烃广泛地散布在环境中, 目前在多种的环境介质中都检出了 PAHs, 包括空气、水、土壤、沉积物、石油、焦油类和食品等。自然界中一些生物如细菌、藻类等可以合成 PAHs, 火山活动及森林火灾也可以产生 PAHs, 但这些自然过程产生的 PAHs 量少, 构成环境中多环芳烃的天然本底。而人类活动, 如石油、煤等化石燃料的不完全燃烧、石油炼制中废物排放、海上石油开发和石油运输中的溢漏等是环境中 PAHs 高浓度污染的主要来源。

## 2.1 大气中的 PAHs

有机物不完全燃烧产生的 PAHs 有 150 多种, 它们主要吸附在烟尘颗粒物上, 随着颗粒物的飘动散发在环境各处。经研究测定多环芳烃中 95% 是吸附在 < 7 $\mu$ m 的颗粒物上, 其中 60%—70% 集中在 1.1 $\mu$ m 以下的颗粒物中。而粒径在 0.5—5 $\mu$ m 的颗粒物可直达肺泡而沉积, 在人体内器官组织微粒中混合功能氧化酶系统存在下, 生成多种代谢衍生物, 有的是重要的致癌物, 严重危害人体健康。

大气监测表明, 空气中 PAHs 的浓度通常只是几 ng/m<sup>3</sup>, 但其大小随地理位置、季节变化和气象条件的不同而变化很大。工业区上方空气中 BaP 的浓

\* 本研究承国家自然科学基金 (30070157) 及教育部科学技术研究重点项目基金 (99180) 资助。

度通常要高于周围空气的几个数量级。工业区与非工业区土壤和大气中 BaP 的含量见表 1 城区交通

干线空气中 PAHs 的污染较为严重 冬季采暖期空气中 PAHs 的含量也极易超标。

表 1 工业区与非工业区土壤和大气中 BaP 含量

采样区	土壤 ( $\mu\text{g/g}$ )				大气 ( $\mu\text{g}/100\text{m}^3$ )		
	小麦、玉米地		稻谷地工业		N	X $\pm$ SD	降尘量 ( $100\text{m}^3/\text{m}^3/\text{月}$ )
	N	X $\pm$ SD	N	X $\pm$ SD			
工业区	17	229.4 $\pm$ 133.0	23	179.7 $\pm$ 85.5	20	8.76 $\pm$ 4.81	164.0 $\pm$ 62.4
非工业区	16	0.8 $\pm$ 0.7	18	3.6 $\pm$ 2.9	21	0.05 $\pm$ 0.04	27.0 $\pm$ 11.9

## 2.2 水和沉积物中的 PAHs

近年调查表明,国内外各种水体都普遍受到 PAHs 污染,包括地下水、自来水、湖水、河水 and 海水。我国饮水卫生标准规定 BaP 不得超过  $10\text{ng/l}$  (GB5749-85)。大量检测表明清洁区的自来水 BaP 的浓度一般在  $0.2\text{--}5.0\text{ng/l}$ ,污染的井水则高达  $15\text{ng/l}$ 。地面水中 BaP 的浓度变化很大,可在  $1\text{--}350\text{ng/l}$  之间变化,主要是与进入水体的废水种类和处理程度有关。地面水中多环芳烃的来源主要包括工业废水、城市生活污水、大气沉降、地表径流以及土壤浸析等。近年来,随着海上石油开发和石油运输的发展,溢油事故的频繁发生以及陆源含油废水大量排入海洋,石油污染也发展成为我国近岸海域多环芳烃污染的一个重要来源。

由于 PAHs 的低水溶性、高亲脂性和高辛醇-水分配系数,它们在水中的浓度很小,但易在沉积物颗粒,特别是有机碳颗粒上积聚。结果是沉积物中 PAHs 浓度要比水中的浓度高出几个乃至十几个数量级。沉积物中 PAHs 浓度从几  $\mu\text{g/kg}$  到  $\text{g/kg}$  变化,大小与沉积物类型、离污染源远近、水体迁移能力等因素有关。一般沙性沉积物中 PAHs 浓度小,泥性沉积物中浓度高,这是由于泥性沉积物中有机质含量高,PAHs 对其具有较强的吸附性所致。一般位于大城市与工业地带附近的河口、内湾及沿岸海域中,PAHs 的浓度要超过开阔海洋沉积物中 PAHs 浓度的几倍到几百倍。此外,水体迁移能力对沉积物中多环芳烃的浓度分布也有较大的影响,水体迁移能力较差,表层沉积物中 PAHs 的含量波动较大。

Hite 等研究表明,海洋沉积物中 PAHs 的浓度与不同年代的工业活动及能源消耗形式相关。因此根据柱状沉积物中 PAHs 含量及分布的变化可以推测环境中多环芳烃污染的历史情况并追踪其污染来源。通常认为若烷基 PAHs 在沉积物中占优势,则多环芳烃主要来源于石油污染,相反,若是非取代 PAHs 占优势则说明污染主要来源于燃烧过程。

## 2.3 土壤中的 PAHs

据报道,国内外不同地区土壤中都含有不同种类和数量的 PAHs。在工业区和沥青路面交通干线两侧的土壤多受 PAHs 污染。因为各种途径释放到大气中的粉尘,最终几乎都要沉降到地面上,因此大气污染严重的地区土壤中的多环芳烃的含量也较高。此外,污水灌溉、污泥农用、工业渗漏等都会使土壤遭受多环芳烃的严重污染。

## 3 多环芳烃环境污染的控制策略

防止多环芳烃环境污染的根本措施在于控制污染源的排放,并做好有关油污的防备工作。多环芳烃的排放量与燃料的种类、燃烧的方式及是否进行废气处理密切相关。所以,首先燃料的选择是一个减少排放的有效措施。已知  $1\text{kg}$  燃料在燃烧过程中产生的 PAHs 量 ( $\text{mg/kg}$ ) 为:煤  $67\text{--}136$ 、原油  $40\text{--}68$ 、木材  $62\text{--}125$ 、汽油  $12\text{--}50.4$ 。可见燃油产生的 PAHs 比燃煤要少得多,在可能的情况下,应尽量使用燃油代替燃煤。其次,通过工况控制或重新设计燃烧装置提高燃烧的完全程度,可达到减少 PAHs 及其它有害气体的排放。对家庭燃煤来说最好的办法是尽快实现煤气化,告别小煤炉。此外,废气后处理是一个重要的控制办法。在工业锅炉上安装除烟装置,PAHs 排放量可减少几十到几百倍。日处理  $50$  吨垃圾的焚烧炉,其排出的废气经洗涤器处理后, BaP 可从每  $1$  磅产生  $6.1\mu\text{g}$  锐减到  $0.089\mu\text{g}$ 。汽车尾气经催化净化器处理后有害气体排放量可减少  $95\%$  以上。据报道,生物法技术(如生物膜过滤器)有望代替原先的燃烧法和吸附法,发展成为石油加工废气的治理新技术。

溢油是海洋多环芳烃污染的一个重要来源,每年大约有  $147$  万吨石油通过油轮及其它航运进入海洋。溢油事故发生后快速有效的反应对减少油污影响是非常重要的。海域污染防治要求在区域性和全球性范围内进行合作,为此国际上制定了相关公约,其中《“1973 年国际防止船舶造成污染公约” 1978 年议定书》(简称“73/78 防污公约”)及《1990 年国际油污防备、反应和合作公约》是目前海洋油污防备的重要保障。

## 4 多环芳烃污染的生物修复

### 4.1 多环芳烃的微生物降解

多环芳烃在环境中的去除途径包括挥发、光氧化、化学氧化、生物积累、土壤吸附、浸滤作用及微生物降解等,研究表明,微生物降解在污染物的迁移转化乃至最终消失的过程中占有重要地位,是沉积环境中去除多环芳烃最主要的途径。微生物具有很强的分解代谢能力以及品种多样化和较高的代谢速率,被认为是环境中去除多环芳烃的最重要途径,其主要以两种方式进行代谢:(1)以多环芳烃作为唯一碳源和能源。(2)多环芳烃与其它有机质进行共代谢;从而最终将污染物转化为稳定、无毒的终产物如水、 $\text{CO}_2$ 、简单的醇或酸及微生物自身的生物量。许多细菌、真菌、藻类具有降解多环芳烃的能力。一般来说,随着多环芳烃苯环数和辛醇-水分配系数的增大,其降解速率越来越低。因此,低分子量的 PAHs(萘、菲、蒽、芴等)在环境中能较快地被降解,在环境中存在的时间较短,对其降解机制的了解也较为深入;而高分子量的 PAHs 则难以降解,在环境中较稳定,能以其为唯一碳源和能源进行矿化的细菌的研究报道甚少。研究表明,许多四环或多环高分子量 PAHs 的降解是以共代谢的方式进行。目前人们已分离出以 PAHs 为唯一碳源和能源的微生物有:气单胞菌、产碱菌、芽孢杆菌、拜叶林克氏菌、氰基细菌、棒状杆菌、黄杆菌、微球菌、分枝杆菌、诺卡氏菌、假单胞菌、球形红假单胞菌和弧菌等;把 PAHs 与其它的有机物一起进行共代谢的微生物主要有白腐菌、烟管菌和美丽小克银汉雷菌等。

PAHs 的微生物降解机理是:多数真菌通过分泌单氧酶将  $\text{O}_2$  的一个氧原子引入 PAHs,产生环氧化合物中间体,然后通过水分子的加成形成反式-二醇和酚类;细菌通过分泌双氧酶将一个氧分子引入 PAHs,产生二氧化合物中间体,继而氧化为顺式-二醇,而后转化为二羟基化合物,接着苯环断开,并进一步代谢为三羧酸循环的中间产物。降解中的产物被微生物用来合成自身的生物量,同时产生水和  $\text{CO}_2$ 。Warshawsky 的研究表明,藻类代谢多环芳烃的途径与细菌类似,经双加氧酶加氧氧化为顺式二羟基化合物;Gibson and Subramanian 研究表明真菌代谢多环芳烃则与哺乳动物类似,细菌色素氧化酶 p450 起重要作用。

### 4.2 PAHs 的生物修复方法

生物修复指生物尤其是微生物催化降解环境污染物,减少或最终消除环境污染的受控或自发过程,是近些年在微生物降解基础上发展起来的一种新兴的环保技术。多环芳烃的生物修复与其它清洁技术

如焚烧、填埋等相比较,具有二次污染少、费用低等优点,已成为现场去除 PAHs 的重要选择途径。生物修复的基础是自然界中微生物对污染物的生物代谢作用。由于自然生物修复过程一般较慢,难以实际应用,因此,往往需要采用各种方法来强化这一过程,如提供氧气、添加氮、磷营养盐、接种经驯化培养的高效微生物等,以便能够迅速去除污染物。

#### 4.2.1 接种微生物

微生物对污染物的降解能力常取决于微生物暴露于污染物时间的长短。为了缩短适应期限,提高多环芳烃的生物降解速率,常常需要从受污染的环境中分离并富集培养降解速率最大的微生物种类,然后再把它们用于污染环境的生物治理。但在许多条件下,由于土著微生物菌群驯化时间长、生长速度慢、代谢活性不高,或者由于污染物毒性过高造成微生物数量反而下降时,可以人为投加一些适宜该污染物降解的与土著微生物有很好相容性的高效菌。

鉴于环境中的 PAHs 多以多种组分存在,另一方面,PAHs 的生物降解过程包括许多步骤,这些步骤含有许多酶和微生物,一种微生物的分解产物可成为另一种微生物的底物,因此在 PAHs 生物修复的实际处理中,必须考虑接入多种微生物或激发环境中多样的土著微生物。Kotterman, Stanley 等的研究表明细菌和真菌的混合培养有利于 BaP 的降解。

#### 4.2.2 添加营养盐和提供电子受体,提高微生物的活性

微生物的生长需要维持一定的 C、N、P 营养物质及某些微量营养元素(如微量元素和维生素等)。为了彻底降解和达到更快的净化速度,在现场环境中添加营养物比接种微生物显得更为重要。但水溶性的氮、磷营养盐加入水中后会很快被稀释,并不会停留在油污处而损耗甚大,还会促进藻类生长繁殖,造成富营养化。为了避免这些缺点,可用石蜡处理尿素和辛基磷酸盐制成“亲油的”肥料,其最佳的 C:N:P 的比值为 100:10:1。也有人将  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  掺入石蜡烃中,成为一种缓慢释放强化生物修复的肥料,其中的营养物溶于油相,可有效地处理海面溢油。目前国际上已研制出多种含 N、P 的亲油性肥料和包水性肥料,并开始批量生产投入市场。

微生物的活性除了受到营养盐的限制外,环境中污染物氧化分解的最终电子受体的种类和浓度也极大地影响着污染物降解的速度和程度。在一般条件下,多环芳烃的微生物降解都需要氧气的参与,但在反硝化条件下,多环芳烃可以发生无氧降解,以硝酸根或硫酸根作为电子受体。为使好氧菌良好生长,

常采用曝气或土地耕耘等补充供氧方法,此外在紧迫情况下也可向污染环境中投加双氧水、过氧化钙等类产氧剂,或添加硝酸盐、硫酸盐类电子受体,它们都能暂时改变环境的厌氧生境,以发挥好氧微生物对污染物的氧化分解作用,但在使用时须注意产氧剂的浓度,以避免对微生物的毒性效应,同时须考虑到随之而来的氮硫元素对环境的影响

#### 4.2.3 添加表面活性剂提高多环芳烃的生物可利用性

多环芳烃的憎水性强,易吸附在土壤或底泥中的天然有机物上,其游离在水相中的部分很少,生物可利用性低。表面活性剂(SAA)通过降低介质表面和界面张力,提高PAHs在水相中的溶解度,促进多环芳烃从固相转移到水相,促进其生物利用。研究表明具有9个或12个环氧亚单位的辛苯环氧树脂或壬苯环氧树脂对促进PAHs(蒽、菲、芘)的解吸效果最好。国外20世纪90年代后在环境修复中,普遍使用聚氧乙烯非离子型SAA,这类SAA无毒,可被生物降解,有的甚至是食品添加剂:其临界浓度 $C_{CMC}$ 一般较低,不带电荷,受环境pH值、离子强度等因素影响小。SAA对有机物起增溶作用(增溶量取决于SAA浓度超过临界浓度 $C_{CMC}$ 的多少),同时也可能对微生物有毒害作用。而微生物在生长过程中自身能分泌某些活性物质,促进PAHs的降解,这种由生物产生的天然表面活性剂称为生物表面活性剂(BS)。BS由于具有比合成表面活性剂更低的 $C_{CMC}$ 临界胶束浓度,对淡水、海洋和地球生态系统的毒性要低得多,能够快速而又完全地被生物降解,已引起越来越多科学家的重视。

#### 4.3 其他生物对多环芳烃生物修复的作用

这些生物包括动物、植物等。不论在水体中,抑或在土壤中,植物修复是生物修复技术不可忽视的重要组成部分,植株可能通过吸收、固定、挥发污染物来进行生物修复。Simonichi等研究了植被在净化大气中PAHs的作用,认为从污染源排放到大气中的PAHs,其中(44±18)%被植物所吸收、净化,并转入土壤。孙铁衍在植物法生物修复PAHs和矿物油污染土地的调控研究中证实苜蓿草土地中PAHs降解速度得到加快。此外,植物还有为污染修复地恢复植物景观,作为修复水平的指示物,并能利用光合作用把O<sub>2</sub>输送到根部的土地等作用。由于多环芳烃的亲脂性,海洋环境中的多环芳烃易在鱼类、贝类等海洋生物体内富集,因此,动物体的积累对多环芳烃在海洋沉积环境中的行为起着重要作用。但植物、动物对海洋环境中多环芳烃生物修复的作用研究仍

少见报道。利用微生物与其它生物共修复多环芳烃的污染环境,特别是海洋污染环境,将具有广阔的发展前景

#### 参考文献

- 1 郑天凌,庄铁城,蔡立哲等.微生物在海洋污染环境中的生物修复作用.厦门:厦门大学学报,2001
- 2 郭楚玲,郑天凌,洪华生.多环芳烃的微生物降解与生物修复.海洋环境科学.2000,19(3):24-29
- 3 郭楚玲,哈里德,郑天凌.海洋微生物对多环芳烃的降解.台湾海峡,2001,20(1):43-47
- 4 金志刚等.污染物生物降解.上海:华东理工大学出版社,1997
- 5 戴树桂等.表面活性剂对受污染环境修复作用研究进展.上海环境科学.1999,18(9):420-424
- 6 谢重阁等.环境中的苯并[a]芘及其分析技术.北京:中国环境科学出版社,1991
- 7 朱利中等.城市道路交通PAHs污染现状及来源解析.环境科学学报,2000,20(2):183-186
- 8 郑大威等.北京市区交通干线路口大气中PAHs污染情况测定.北京工业大学学报,1997,23(1):30-34
- 9 蒋亭光等.空气中苯并(a)芘浓度季节差异与日间变化规律.环境化学,1998,7(6):68-71
- 10 Jacob J., Karcher W. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons of environmental and occupational importance. Fresenius. Z. Anal. Chem. 1986(323):1-10
- 11 Cerniglia C. E., Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon: a review. Biodegradation, 1992(3):351-368
- 12 Simonich S. L., Hites R. A., 1994. Vegetation-atmosphere Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Science and Technology 28. 939-943
- 13 Halsall C. J., et al. 1997. Spatial and temporal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the arctic atmosphere. Environmental Science and Technology 31, 3593-3599
- 14 Hites R. A. et al. 1980. polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode island USA). Geochimica et cosmochimica Acta 44. 873-878
- 15 Warshawsky D., et al. 1988. Metabolism of benzo[a]pyrene by a dioxygenase enzyme system of the freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*. Biochemical and Biophysical Research Communications 152. 540-544
- 16 Gibson, D. T., Subramanian. V., 1984. Microbial degradation of aromatic hydrocarbons. In: D. T. (Ed), Microbial Degradation of Organic Compounds. Applied and Environmental Microbiology 62. 230-236