

## 接菌堆肥法处理污染土壤中多环芳烃的研究<sup>①</sup>

张从<sup>②</sup> 沈德中 张文娟 韩清鹏 赵紫娟 陈京生

(中国农业大学资源与环境学院)

**摘要** 用常规的堆肥法和在堆肥中接入降解菌(包括自行培养、筛选的混合菌和引入的白腐真菌)的方法处理受多环芳烃污染的土壤,找出了最适合的堆制条件,研究了4~6环的多环芳烃在堆制不同阶段的降解规律。结果表明,堆制法对几种难降解的多环芳烃都有不同程度的降解作用,在堆肥中接入降解菌后降解效果明显提高,其中白腐真菌的降解效果最好。

**关键词** 堆制; 污染; 土壤; 多环芳烃

**分类号** X131

## Study on the Treatment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Polluted Soil by Composting Method

Zhang Cong Shen Dezhong Zhang Wenjuan Han Qingpeng

Zhao Zijuan Chen Jingsheng

(College of Resources & Environment, CAU)

**Abstract** The polluted soil by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was treated with normal composting and inoculating the degrading microorganisms into the compost. A suitable condition for composting was obtained searched, the degradation of 4~6 cyclic PAHs in some steps of composting was monitored. The result indicated that all of the PAHs had degraded to some extent in the soil composting system, and white rot fungi was the most efficient for degrading PAHs.

**Key words** composting; pollution; soil; polycyclic aromatic hydrocarbons

多环芳烃化合物(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)因其致癌、致畸、致突变作用而日益受到人们重视。土壤中PAHs的来源主要是工业污水、废气(烟尘和汽车排气等)、污泥和含油废渣等。自然土壤中苯并(a)芘(一种典型的多环芳烃)含量一般为 $1.0\sim 36\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,受污染土壤中苯并(a)芘的含量可达数百 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,例如前苏联炼油厂与炭黑厂附近的土壤中苯并(a)芘高达 $650\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[1]</sup>。由于PAHs性质稳定,在土壤中难以分解,用一般理化方法处理效果不佳。根据有机污染物可被某些微生物降解的特性,近年来国外有人开始尝试用堆制法处理受石油污染的土壤,取得一定的效果<sup>[2,3]</sup>。本试验采用常规的堆制法和在堆肥中接入经培养、筛选的降解菌的方法,研究了PAHs在堆制过程中的降解行为和规律,提供了一种处理污染土壤中PAHs的简易、有效的方法。

收稿日期: 1998-09-18

①国家自然科学基金资助项目 29577269

②张从,北京圆明园西路2号中国农业大学(西校区),100094

## 1 材料与方法

### 1.1 堆制装置与材料

堆制容器为内径 40 cm、高 65 cm 的陶制筒型容器,容器外用木屑保温,顶部用带孔的盖子以通气和避光。堆制材料为:树叶(主要为杨树叶)、鸡粪,自然风干,粉碎至 3~5 mm;土壤,取自中国农业大学科学园,过筛。

### 1.2 堆制条件

将堆制容器放于室内,室温 15~25 C,土壤、树叶、鸡粪重量比为 1:1.2:1.2,含水量 40%~50%,C/N 为 25:1。

### 1.3 PAHs 污染物来源

北京市某厂废物酸焦油,系有机固体和液体混合物,经测试含 16 种 PAHs,其中苯并(a)芘(Bap)3 567 mg·kg<sup>-1</sup>,其他 15 种 PAHs 含量之和为 96 999 mg·kg<sup>-1</sup>。酸焦油用甲苯溶解(体积比 1:10),分几次喷洒在实验土壤中,混匀备用。

### 1.4 降解菌的接入

一种为本实验室培养、筛选的混合菌,另一种是由山东大学生物系赠与的白腐真菌,在堆肥初始时接入,接入量为 1%。2 种菌均在营养液中培养,扩大后与营养液一并混入堆肥,翻搅混匀。

### 1.5 土壤与堆肥样品的提取与浓缩

称取 1.00 g 土壤或堆肥样品入 10 mL 具塞玻璃离心管中,加入 10 mL 二氯甲烷与丙酮的混合溶剂(二氯甲烷与丙酮的体积比为 2:1),超声提取 2 次(每次 20 min),离心后将上清液合并转移至 K-D 浓缩器中,在水浴中浓缩至 0.5 mL(温度 60~70 C)。

### 1.6 土壤与堆肥样品中 PAHs 的测定

分析仪器为岛津 LC10A 型液相色谱仪,色谱柱为 Zorbax ODS 固定相,直径 0.4 cm,长 25 cm,检测器为紫外检测器,标准样品为 16 种 PAHs 混合标准,美国 SUPELCO 公司,浓度 100~2 000 mg·L<sup>-1</sup>,外标法定量测定样品中 PAHs 浓度。检测器波长 254 nm,流动相为甲醇与水,体积比 85:15,流速 0.6 mL·min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同堆制时期 PAHs 的降解

在土壤中,均匀喷洒含有 PAHs 的酸焦油甲苯溶液,与鸡粪、树叶等混匀后在容器中制成常规堆肥,C/N 为 25:1,在堆制初始及第 7,14,28,42 和 56 天分别采样,测定 PAHs 的含量并计算其降解率(表 1)。

在堆制的升温期和高温期,各种 PAHs 的含量比不大,随着堆制时间的延长,PAHs 的含量开始下降,并且到堆制结束时一直保持下降的趋势(表 1)。这可能是由于在堆肥的初期,由于 PAHs 的高含量和高毒害特性,可降解 PAHs 的微生物种群还未产生适应性;而在堆制的降温期和腐熟期,微生物对污染物质开始适应,产生了降解 PAHs 的诱导酶,发生了降解作用<sup>[1]</sup>。

### 2.2 污染物初始含量对 PAHs 降解率的影响

在堆制材料中加入不同含量的酸焦油,观察其对堆制温度的影响并测定其中 PAHs 的降

解率。酸焦油的含量分别为 45.7, 457 和 2 285  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , C/N 为 25 : 1。通过堆温测定, 可看出随着污染物初始含量的提高, 堆肥升温时间依次延缓。当酸焦油含量为 45.7  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  时, 堆肥经过 7 d 即升至 40 C, 当酸焦油含量为 457  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  时, 堆肥经过 10 d 升至 40 C, 而当酸焦油含量为 2 285  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  时, 则需 18 d 才升至 40 C。可见污染物含量高低对堆制的顺利进行影响很大, 污染物含量过高, 堆肥中微生物受到毒性增大, 其正常生长和繁殖受到抑制, 不利于堆肥的正常进行(表 2)。

表 1 不同堆制时期各种 PAHs 的降解情况

PAHs	初始浓度	$w/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (降解率 $w/\%$ )				
		7 d (升温期)	14 d (高温期)	28 d (降温期)	42 d (腐熟期)	56 d (末期)
荧 蒽	4.95	4.68(5.5)	4.40(11.1)	3.22(35.9)	1.86(62.4)	0.37(92.5)
苯并(a)蒽	1.54	1.48(3.9)	1.42(7.8)	0.78(40.3)	0.68(58.8)	0.50(67.5)
苯并(b)荧蒽	1.25	1.20(4.0)	1.14(8.8)	1.02(18.4)	0.96(23.2)	0.90(28.0)
苯并(k)荧蒽	0.60	0.57(5.0)	0.53(11.7)	0.49(18.3)	0.48(20.0)	0.44(26.7)
苯并(a)芘	1.18	1.12(5.1)	1.02(13.6)	0.88(25.4)	0.76(35.6)	0.57(51.7)
苯并(ghi)芘	0.69	0.66(4.4)	0.64(7.2)	0.59(15.9)	0.56(18.8)	0.54(21.7)

随污染物初始含量升高, PAHs 的降解率明显下降, 且 PAHs 环数越多, 降解率下降越明显, 说明高含量的 PAHs 对微生物的降解作用有抑制作用。用堆肥法处理污染土壤中 PAHs 时应注意其初始含量不能过高, 否则将影响处理效果。

### 2.3 堆肥中碳氮比 C/N 对 PAHs 降解的影响

用 C/N 分别为 12 : 1, 25 : 1 和 40 : 1 的堆肥材料分别堆制含酸焦油污染的堆肥, 堆制 56 d 后, 测定堆肥中 4~6 环的 PAHs 含量的变化, 计算其降解率(表 3)。

表 2 不同含量酸焦油对堆肥中

PAHs 降解率的影响\*  $w/\%$ 

PAHs	PAHs 降解率的影响* $w/\%$		
	1 <sup>#</sup> 堆 (45.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	2 <sup>#</sup> 堆 (457 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	3 <sup>#</sup> 堆 (2 285 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
荧 蒽	92.5	83.6	64.0
苯并(a)蒽	67.5	52.2	7.8
苯并(a)芘	51.7	38.4	4.7
苯并(ghi)芘	21.7	14.2	0

\* 堆制时间 56 d, C/N=25 : 1。

表 3 不同 C/N 处理的堆肥中

PAHs 的降解率  $w/\%$ 

PAHs	C/N		
	12 : 1	25 : 1	40 : 1
荧 蒽	86.2	92.5	91.7
苯并(a)蒽	14.8	67.5	36.6
苯并(a)芘	12.6	51.7	28.4
苯并(ghi)芘	6.3	21.7	8.2

从结果(表 3)可知, 除对荧蒽外 C/N 的变化对 PAHs 降解率都有明显的影响, C/N 为 25 : 1 时, 降解效率比 12 : 1 和 40 : 1 时效果要好, 这表明在用堆制法处理 PAHs 污染时, 选择适宜的 C/N 是十分重要的。

### 2.4 接菌堆肥对 PAHs 降解作用的影响

在相同的 C/N(25 : 1)和相同初始浓度(45.7  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )的酸焦油的情况下, 以不接菌的

常规堆肥和在堆肥中接入经本实验室培养、筛选的混合菌和引入的白腐真菌,分别观察堆肥过程中温度的变化,并在20 d和50 d后测定其中PAHs的含量,计算出降解率,结果见表4,5。

由表4可知,接菌的堆肥升温较快,接入混合菌的堆肥7 d即达到最高温度,接入白腐真菌的堆肥4 d即达到最高温度,而不接菌的堆肥14 d才达到最高温度;而且接菌的堆肥的最高温度比不接菌的堆肥高(3<sup>#</sup>堆、2<sup>#</sup>堆、1<sup>#</sup>堆的最高温度分别为65,62和58℃),高温期维持的时间也较长,这说明接菌的堆肥中微生物的活动比不接菌的旺盛。

表4 接菌与不接菌堆肥的温度变化  $\theta/^\circ\text{C}$ 

处理时间 $t/\text{d}$	1 <sup>#</sup> 堆 (不接菌)	2 <sup>#</sup> 堆 (混合菌)	3 <sup>#</sup> 堆 (白腐真菌)
4	28	40	65
7	40	62	62
14	58	52	50
20	48	42	38
50	32	30	28

表5 接菌与不接菌堆肥中PAHs的降解率

降解率  $w/\%$ 

PAHs	1 <sup>#</sup> 堆(不接菌)		2 <sup>#</sup> 堆(接混合菌)		3 <sup>#</sup> 堆(接白腐真菌)	
	20 d	50 d	20 d	50 d	20 d	50 d
荧蒽	83.5	91.7	86.8	100	90.4	100
苯并(a)蒽	44.7	67.5	55.3	88.8	73.4	100
苯并(a)芘	40.5	51.7	51.2	77.8	66.3	98.5
苯并(ghi)芘	8.2	21.7	13.2	35.5	46.9	56.7

从表5中可见,接菌的堆肥对PAHs的降解作用比不接菌的效果明显,其中接入白腐真菌的效果比接入混合菌的效果要好;无论接菌与不接菌的堆肥中4~6环的PAHs降解率随环数增加而降低,4环的荧蒽比较容易降解,6环的苯并(ghi)芘降解比较困难;各堆中PAHs的降解率随堆制天数增加而提高,堆制50 d比堆制20 d的降解率高。

### 3 结论

传统的积肥方式堆制法可作为一种生物修复技术用于处理土壤中难降解的有机污染物PAHs;堆制中应选择适宜的碳氮比和初始污染物含量;在堆肥中接入适当的降解菌(如白腐真菌)可明显地提高降解效果;一般情况下自然堆制50 d以上效果较好。

### 参 考 文 献

- 1 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, 33
- 2 Englande A J, et al. Remediation of petroleum impacted soils in fungal compost bioreactors. *Water Sci Technol*, 1992, 25(3):197~206
- 3 Williams R T. Composting of explosives and propellant contaminated soil under thermophilic and mesophilic conditions. *J Ind Microbiol*, 1992, 9(2):137~144
- 4 Barbara M K. The effect of temperature on the rate disappearance of PAH from soil. *Environ Pollu*, 1993, 79(1):215~220
- 5 孟范平, 吴方正. 土壤PAHs污染及其生物治理技术进展. *土壤学进展*, 1995, 23(1):32~42
- 6 李慧蓉. 白腐真菌在碳素循环中的地位和作用. *微生物通报*, 1996, 23(2):105~109