

· 专论与综述 ·

再生水农灌过程中多环芳烃的迁移转化及阻控技术研究进展

马嘉蔓, 马伟芳*, 董溯瑜

(北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083)

摘要:介绍了再生水中多环芳烃(PAHs)在土壤-植物系统中的迁移转化规律,比较了不同来源PAHs在土壤中行为的差异性。提出通过制备吸附材料、采用膜技术和高级氧化等手段去除再生水中的PAHs,通过增强土壤吸附性、提高微生物活性及筛选高效吸收降解植物等阻控技术防治再生水农灌过程带来的PAHs污染,指出采取多种方法协同降解再生水-土壤-植物系统中的PAHs是未来研究的重点。

关键词:多环芳烃;迁移转化;污染阻控;再生水;农业灌溉

中图分类号:X592

文献标志码:A

文章编号:1006-2009(2020)06-0008-05

Research Progress on Migration and Transformation of PAHs in Reclaimed Water during Agricultural Irrigation and Its Control Technology

MA Jia-man, MA Wei-fang*, DONG Shuo-yu

(Beijing Forestry University, College of Environmental Science & Engineering, Beijing 100083, China)

Abstract: In this paper, the migration and transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in reclaimed water in the soil-plant system were introduced, and the behavioral differences of PAHs in the soil from different sources were compared. It proposed to remove PAHs from reclaimed water by means of adsorption materials, membrane technology and advanced oxidation, and by enhancing soil adsorption, improving microbial activity, screening plants that could absorb and degrade PAHs efficiently. It pointed out that multiple methods collaboration in degrading PAHs in reclaimed water-soil-plant system was the focus of future research.

Key words: PAHs; Migration and transformation; Pollution prevention and control; Reclaimed water; Agricultural irrigation

农业淡水资源短缺是21世纪需要解决的世界性问题,气候变化和人口增长等因素导致以集约农业为主要经济活动的地区发展受到严重限制^[1]。因此,实行再生水回用对于解决水资源短缺问题具有重要的现实意义。目前,我国在很多城市开展了再生水回用工作。作为缺水较为严重的代表性城市,北京市截至2018年底再生水利用量达到105 085万m³^[2],而在利用方式中,超过50%用于农业灌溉。再生水中含有植物和土壤所需的各种丰富元素,在一定程度上可以改善土壤理化性质。据估计,目前世界上约有1/10的人口食用再生水灌溉的农产品。然而,由于来源广泛,处理工艺尚不成熟,再生水中含有成分极为复杂的污染物,如镉、汞等重金属及一些痕量有机污染物质。多环芳

烃(PAHs)是一种毒性强且在水体中普遍存在的污染物,据调查,再生水中PAHs总质量浓度约为623.63 ng/L~2 267.86 ng/L^[3]。PAHs具有生物积累性、“三致”效应(致癌、致畸、致突变)或慢性毒性,并通过化学或微生物作用转化为毒性更强的衍生物(SPAHs)^[4]。水环境中的PAHs易吸附在土壤颗粒上,被植物吸收进入食物链,威胁人类健康。今重点论述再生水中PAHs在土壤-植物

收稿日期:2020-02-09;修订日期:2020-08-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51678052);北京市科技计划基金资助项目(Z181100005318002)

作者简介:马嘉蔓(1997—),女,河北唐山人,在读研究生,研究方向为水环境污染控制与生态修复技术。

*通信作者:马伟芳 E-mail: mpeggy@163.com

系统中的迁移转化规律,并分析其与不同污染来源PAHs在土壤中的行为差异,最后汇总再生水农灌过程中PAHs的污染阻控技术,以期为正确评价再生水中PAHs的风险及再生水安全利用提供依据和保障。

1 再生水中PAHs的迁移转化规律

1.1 再生水中PAHs在土壤-植物系统中的迁移规律

再生水中PAHs的迁移以吸附为主^[5]。PAHs是一类辛醇-水分配系数较高的疏水性有机物,易于从水体吸附到土壤颗粒上^[6]。用于灌溉农田和绿地的再生水在土壤-植物系统中的迁移过程见图1。在土壤-植物系统中,植物根系可以从土壤水溶液中吸收PAHs,再通过蒸腾作用向上运输,经木质部分传递至茎叶部分,从而积累在植物体内。一般认为,植物体内PAHs的浓度低于其在相应土壤中的浓度。

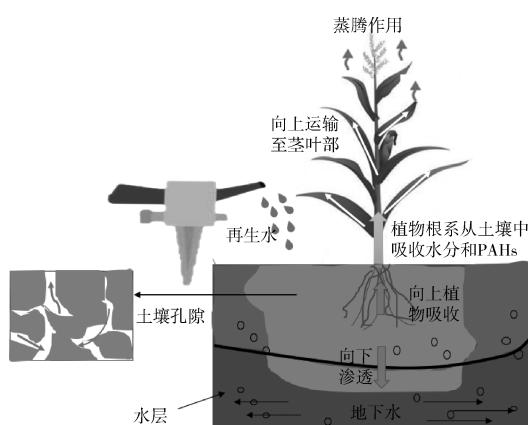


图1 再生水农灌过程中PAHs在土壤-植物系统中的迁移过程

Fig. 1 The migration process of PAHs in the soil-plant system during reclaimed irrigation

PAHs在土壤中的迁移能力主要取决于土壤基质的吸附特性,以及PAHs的物理化学性质及其向土壤溶液的转化能力^[7]。土壤的吸附特性主要由溶解性有机质(DOM)决定^[8]。研究表明,PAHs含量随土层深度增加呈降低趋势,在0 cm~40 cm土层中变化幅度较大,主要是因为DOM可以作为载体提高PAHs在土壤中的迁移性^[9],促进其向深层土壤迁移。PAHs的迁移能力随环数增加而减弱。纪亚萍等^[10]以萘、菲、芘为对象,研究再生水

连续灌溉时PAHs的迁移情况,结果表明,短期内只有环数最低的萘出现较明显程度的迁移,并且DOM对萘迁移的促进作用随着深度增加表现为逐渐增强的趋势。

在土壤-植物系统中,土壤中的PAHs含量及植物品种均会影响植物体内PAHs的积累和迁移^[11]。Sushkova等^[12]研究发现,植物体内苯并芘(BaP)浓度随土壤中BaP含量增加而增加。不同种类植物产生的根部分泌物会对污染物的固定和活化产生不同程度的影响,进而使PAHs在土壤-植物系统中的迁移转化行为产生差异。不同植物对PAHs的吸收能力也有所不同,通常用生物富集系数表示。一般认为,富集系数与植物吸收PAHs的能力呈正相关^[13]。PAHs的种类、含量、溶解度均可影响植物的吸收速率,辛醇-水分配系数在1~4之间的PAHs易被植物吸收^[14~15]。也有研究认为,植物叶主要吸收5环和6环PAHs,根主要吸收2~4环PAHs^[16]。

1.2 PAHs在土壤-植物系统中的转化过程

再生水中的PAHs进入土壤后可以发生挥发作用、化学氧化作用、生物降解等转化过程,也可以经植物吸收后在其体内发生转化,其中,在土壤微生物作用下发生生物降解是PAHs在土壤中主要的转化途径。Mansur等^[17]在利比亚土壤中分离到的几种降解菌株对不同环数PAHs形成了不同的降解途径,而在降解转化过程中通常可形成几种共同的中间代谢产物,即先生成邻苯二酚或取代邻苯二酚,再通过1,2-双加氧酶催化的邻裂途径或2,3-双加氧酶催化的间裂途径裂解开环,最终进入三羧酸循环转化为CO₂和H₂O。

PAHs在植物体内发生的主要转化反应为羟基化作用,细胞色素P-450在此过程中起到单加氧酶的作用,使PAHs转化为羟基化合物,是PAHs在植物体内转化的一种关键酶^[18]。通过PAHs的化学结构可知,其被氧化的方式有多种,除了羟基化反应外,还可以发生脱氨反应、脱硫反应、N-氧化反应、S-氧化反应、无环烃和环烃氧化反应等^[19]。植物强化微生物降解对于PAHs在植物体内的转化具有至关重要的作用。植物根系释放的分泌物和酶可增强根际微生物活性,将PAHs分解为CO₂和H₂O等小分子化合物,或者转化为一些毒性小甚至无毒性的副产物。

1.3 土壤-植物系统中PAHs源解析及行为特性

再生水作为污染源进入土壤-植物系统后,其中PAHs的行为不同于再生水中PAHs在该系统中的迁移。首先,当再生水作为污染源时,PAHs浓度相对较高并会持续进入土壤-植物系统,而再生水中的PAHs在迁移时浓度相对稳定;其次,再生水作为污染源的迁移过程不仅包括土壤吸附、植物吸收、微生物降解等衰减途径,还包括PAHs随地下水向地下迁移、横向弥散等迁移行为,并可能造成地下水污染。

侯伟等^[20]指出再生水灌溉不仅是导致土壤剖面PAHs污染的主要原因,还会导致作物内污染物的累积。除了再生水灌溉外,化石燃料如煤、石油等的不完全燃烧及大气沉降也是土壤中PAHs的主要来源,并可能迁移至植物体内。目前被广泛应用于判断PAHs来源的方法包括不同环数PAHs的相对丰度法、同分异构体比值法和污染物特征比值法等^[21]。Wagrowski等^[22]研究表明,当2环和3环芳烃化合物相对于4环以上芳烃化合物更占优势时,土壤中的PAHs主要来源于石油类污染;而当高分子量(4环以上)PAHs相对较多时,则主要来源于化石燃料燃烧。刘瑞民等^[23]利用多元统计分析、主成分分析解析了天津地区表层土壤中PAHs的来源。苑金鹏等^[24]根据不同功能区稳定碳同位素组成,分析了PAHs来源的差异性。石陶然等^[25]提出利用同位素示踪、双光子激发显微镜等先进技术,跟踪和观察土壤中PAHs进入小麦的途径及其在小麦叶中的转移和分布规律。

不同来源的PAHs在土壤-植物系统中的行为存在差异。王德高等^[26]通过土壤/大气逸度熵研究了大气沉降与土壤中PAHs的交换分配行为,结果表明,4环及以上的PAHs易在大气与土壤之间发生转移,高环PAHs易随大气沉降至土壤中。近年来,许多学者通过土柱淋溶实验来探究PAHs在土壤中的迁移规律。李小铭等^[27]研究了石油中PAHs在武汉地区土壤中的迁移行为,结果表明其在10 cm~20 cm深度范围内富集程度最大,而具有强烈致癌作用的苯并[a]芘、苯并[a]蒽、苯并荧蒽、荧蒽、芘等在深部仍然具有较高的绝对含量。与之不同的是,在再生水淋溶土柱实验中,由于再生水中以低环类PAHs为主,易随水流向下迁移,因而只有萘、菲等2环或3环PAHs发生明显的迁移,并可能对地下水造成污染,环数较高的荧蒽、芘等主要积累在地表层面,向下的迁移能力较弱^[10]。

金爱芳^[28]也得出相似的结论,即再生水灌区表层土壤中以高环PAHs为主要污染物,其中荧蒽的浓度最高。不同来源PAHs在环境中的形态差异也会影响其在土壤-植物系统中的行为特点。再生水中的PAHs通常为水溶态,更易通过植物细胞并经蒸腾作用运输到植物体内;而通过大气沉降等途径进入土壤中的PAHs则更易与土壤颗粒形成生物可利用性较低的吸附结合态,不利于迁移至植物体内进行植物吸收和微生物降解。

2 再生水农灌过程中PAHs污染阻控技术

2.1 再生水中PAHs深度处理技术

再生水在回用于农田灌溉的过程中,一些难降解的有机污染物经污水处理工艺后仍有残留,迁移并积累在土壤和农作物中,对生态环境和人类健康构成威胁。国内外研究表明,活性炭、交联聚合树脂吸附、膜技术、高级氧化技术等能够有效去除水中有机污染物(见表1),目前已广泛应用于废水深度处理及再生水处理。然而,由于膜技术易造成膜污染,制备的新型复合吸附材料大多只能将水中的污染物质转移到新载体吸附剂上,无法实现彻底降解,高级氧化技术也存在着投资和运行成本高等缺点,因而在实际应用中常受到限制。为了防止再生水农灌过程中PAHs随水流至土壤造成污染,除了采用深度处理技术外,还可以采取相应的阻控技术,实现再生水回用于农田的安全灌溉。

2.2 农灌过程中土壤PAHs污染阻控技术

土壤中的PAHs可通过植物根部或叶面吸收进入植物体内。因此,阻控再生水中PAHs在土壤-作物体系中的迁移积累,对于农产品安全生产具有重要意义。

2.2.1 增强吸附作用

在土壤中投加生物炭、阳离子表面活性剂等功能吸附材料,能够显著增强PAHs等有机污染物在土壤中的吸附^[29],降低土壤溶液中污染物浓度及其生物可利用性,减弱有机污染物的迁移,从而阻控植物对污染物的吸收。土壤表面呈电负性,从而使阳离子表面活性剂在土壤中的吸附效果更加显著。吕黎^[30]在种植筒蒿、白菜等6种蔬菜的土壤中加入阳离子表面活性剂,发现植物体内菲、芘的含量均显著降低,且土壤黏粒含量越高,阻控效果越显著。还有研究指出,阳离子表面活性剂的吸附可以改变土壤中黏土矿物结构的性质^[31~32]。利用

表1 再生水中典型微量有机污染物的去除技术

Table 1 Removal technology of typical trace organic pollutants in recycled water

处理技术	去除物质	应用	参考文献
吸附剂技术	PFCs	以膨润土为原料,使用CTMAB对其进行有机改性,使其成为能够有效吸附再生水中典型PFCs的载体	[33]
	PAHs	制备的疏水交联多孔吸附树脂对水中芘具有高效的选择性吸附作用,吸附速率与吸附容量随树脂孔隙率和总孔面积的提高而增大	[34]
	EDCs	采用粉末阴离子交换树脂(Amb-FeTsPc)/超滤复合体系,提高了EDCs(头孢克洛、双氯芬酸、布洛芬和双酚A)4种化合物的去除率	[35]
阿特拉津	阿特拉津	研制的碳冰凝胶分层复合材料对水中阿特拉津的吸附量可达641 mg/g	[36]
膜技术	PAHs	苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘和茚并[1,2,3-cd]芘等高环芳烃易被CMF工艺段的膜截留作用去除	[37]
高级氧化 (AOPs)技术	有机污染物	在反应器内加入臭氧,并对电化学反应装置通电流进行氧化还原协同,以去除再生水中微量有毒有害有机污染物	[38]
抗生素	用O ₃ /H ₂ O ₂ 对制药废水二级出水进行深度处理,通过2 min的接触反应,再生水中红霉素、氯氟沙星浓度经三级处理后显著降低		[39]

表面活性剂对膨润土表面的硅氧结构进行改性,可以有效提高其表面疏水性,从而增强PAHs的吸附能力^[40]。

生物炭具有独特的多孔结构并含有大量含氧官能团,可通过吸附、固定PAHs、PCBs和石油烃等疏水性污染物,达到对土壤污染的阻控效果。Zhang等^[41]研究发现,添加0.5%于700℃烧制的生物炭后,土壤对菲的吸附分配系数可增加100倍。然而,生物炭在吸附、固定效果显著的同时,也具有作用时间较短、降低了PAHs的生物有效性导致其不易被微生物降解等弊端^[42]。因此,控制土壤中的污染物还应利用微生物降解作用。

2.2.2 强化微生物降解作用

土壤微生物是维持土壤生态系统功能的重要组成部分,几乎参与土壤中所有的生物化学反应。PAHs辛醇-水分配系数高,生物可利用性差,不易被生物降解。提高污染物在土壤环境中的生物利用性,增加微生物活性,可以加强土著微生物对PAHs的降解作用。表面活性剂具有亲水和亲油基团,可以降低疏水性物质的界面张力,增加其在液相中的溶解度和生物可利用性,进而提高PAHs的降解速率^[43]。营养物质和堆肥可以为土著微生物提供生长所需营养,增加微生物数量与活性。有研究认为,C源的施用量和有机肥含量均与PAHs降解率呈正相关^[44-45]。同时,生物炭除了能增强吸附作用外,还可以为细菌、真菌等微生物提供良好的栖息场所和养分^[46]。然而,由于PAHs具有慢性毒性,土著微生物对污染物的耐受能力通常较差,易受其毒害。此外,生物降解还存在速度慢、降解不彻底等缺点,因而土壤中土著微生物对有机污

染物的降解能力尚不理想,还应和其他阻控技术联用。

2.2.3 筛选吸收降解PAHs的功能植物

利用植物对有机、无机污染物的吸收和转化能力强化去除土壤中残留污染物,是一种具有良好发展前景的阻控技术。能够超量吸收、积累有机污染物,并且具有高效降解污染物的根际环境,是筛选功能植物的主要考虑因素。国内外研究表明,黑麦草、玉米、大豆等植物能吸附和累积土壤中的PAHs,并且普遍具有生长速度快、叶片表面积大、适应性强、根系发达的特点,因而被广泛用作高效吸收降解PAHs的功能植物。

除了植物种类外,种植方式也会影响阻控效果。很多研究发现,植物混种模式比单种模式对吸收降解PAHs具有更好的效果^[47-48]。然而,孙天然^[49]提出,黑麦草与大豆间作会使土壤微生物表现出拮抗作用。因此,当多种植物混种时,对植物的选择尤为重要,若不合适则无法达到预期效果。在选择种植方式和植物类型时,还需要考虑农业生产的经济效益。张晶等^[50]提出,虽然玉米/苜蓿间作及玉米/黑麦草间作对PAHs的去除率略低于植物单作,但是间作能够显著提高PAHs的生物可利用性,从农业生产经济效益的角度考虑,仍然推荐间作方式。

3 结论与展望

综上所述,再生水中PAHs在土壤-植物系统中的迁移过程主要包括土壤吸附和植物吸收,并在系统内通过各种氧化反应最终生成CO₂和H₂O。与其他来源的PAHs行为相比,再生水中只有低环

PAHs 向下层土壤迁移，并易对地下水造成污染。从再生水深度处理和土壤 PAHs 污染阻控技术两方面入手，可以有效解决再生水农灌过程造成的 PAHs 污染问题。目前，单一阻控技术普遍存在周期长、成本高及二次污染等问题。因此，采取多种方法协同降解再生水—土壤—植物系统中的 PAHs，将成为未来再生水安全回用领域的研究重点。

[参考文献]

- [1] MARTÍNEZ-PIERNAS A B, PLAZA-BOLAÑOS P, FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ P, et al. Organic microcontaminants in tomato crops irrigated with reclaimed water grown under field conditions: occurrence, uptake, and health risk assessment [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(25):6930–6939.
- [2] 王军红, 马东春, 范秀娟, 等. 北京市排水及再生水管理问题及对策研究 [J]. *北京水务*, 2019(4):25–29.
- [3] 王春花, 梁丽君, 张静姝, 等. 某城市再生水中多环芳烃健康风险评价研究 [J]. *环境与健康杂志*, 2010, 27(9):800–803.
- [4] 曹巍, 乔梦, 张一心, 等. 典型污水处理厂对多环芳烃及其衍生物的去除及再生水健康风险研究 [J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(3):173–179.
- [5] 何江涛, 金爱芳, 陈素暖, 等. 北京东南郊再生水灌区土壤 PAHs 污染特征 [J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(4):666–673.
- [6] 郑志周, 李海燕. 水环境中多环芳烃的污染现状及研究进展 [J]. *环境监测管理与技术*, 2017, 29(5):1–6.
- [7] REN X Y, ZENG G M, TANG L, et al. Sorption, transport and biodegradation——An insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2017(610/611):1154–1163.
- [8] 蓝家程, 孙玉川, 姜勇祥, 等. 岩溶环境对多环芳烃迁移转化的影响 [J]. *环境监测管理与技术*, 2020, 32(1):8–12.
- [9] 姚林林, 张彩香, 李佳乐, 等. 污灌区土壤中多环芳烃的垂直分布及可能来源 [J]. *环境科学*, 2013, 34(4):1553–1560.
- [10] 纪亚萍, 何江涛, 李玮, 等. 再生水中典型 PAHs 垂向迁移特征研究 [J]. *安徽农业科学*, 2014, 42(4):1150–1154.
- [11] 丁锁. 多环芳烃在土壤—植物系统中的迁移及其降解研究 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2007.
- [12] SUSHKOVA S, MINKINA T, DERYABKINA I, et al. Features of accumulation, migration, and transformation of benzo[a] pyrene in soil-plant system in a model condition of soil contamination [J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2018, 18(6):2361–2367.
- [13] GAO Y Z, ZHU L Z. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils [J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9):1169–1178.
- [14] 戴树桂, 高敏苓. 土壤中有机污染物生物可利用性研究进展 [J]. *华中农业大学学报*, 2006, 25(3):334–340.
- [15] 李玉龙, 刘永军. 萍、菲、芘在土壤中的降解及其对植物生长的影响 [J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2016, 44(3):96–102.
- [16] 林庆祺, 蔡信德, 王诗忠, 等. 植物吸收、迁移和代谢有机污染物的机理及影响因素 [J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(4):661–667.
- [17] MANSUR A A, ADETUTU E M, KADALI K K, et al. Assessing the hydrocarbon degrading potential of indigenous bacteria isolated from crude oil tank bottom sludge and hydrocarbon-contaminated soil of Azzawiya oil refinery, Libya [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(18):10725–10735.
- [18] 张倩. 黑麦草对山西工矿区 PAHs 和汞复合污染土壤的生态适应性研究 [D]. 太原: 山西大学, 2014.
- [19] 周启星, 宋玉芳. 植物修复的技术内涵及展望 [J]. *安全与环境学报*, 2001, 1(3):48–53.
- [20] 侯伟, 李智, 陈峰, 等. 再生水回灌的农业环境风险及对策 [J]. *土壤通报*, 2013, 44(1):240–244.
- [21] 张俊叶, 俞菲, 俞元春. 中国主要地区表层土壤多环芳烃含量及来源解析 [J]. *生态环境学报*, 2017, 26(6):1059–1067.
- [22] WAGROWSKI D M, HITES R A. Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban, and rural vegetation [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(1):279–282.
- [23] 刘瑞民, 王学军, 郑一, 等. 天津地区表层土壤多环芳烃的分区特征研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(4):630–633.
- [24] 苑金鹏, 钟宁宁, 吴水平. 土壤中多环芳烃的稳定碳同位素特征及其对污染源示踪意义 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25(1):81–85.
- [25] 石陶然, 田凯, 包环宇, 等. 多环芳烃在冬小麦体内的吸收与转运及富集研究进展 [J]. *环境科学研究*, 2017, 30(9):1398–1405.
- [26] 王德高, 杨萌, 贾宏亮, 等. 城市地区多环芳烃的土壤—大气交换分配研究 [C]//清华大学持久性有机污染物研究中心, 环境保护部斯德哥尔摩公约履约办公室, 中国环境科学学会持久性有机污染物专业委员会, 等. 持久性有机污染物论坛2008暨第三届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集. 北京: 中国化学会, 2008:95–96.
- [27] 李小铭, 陈祖林, 王婧雅, 等. 石油中多环芳烃在武汉地区土壤中迁移行为研究 [C]//《环境工程》编委会, 工业建筑杂志社有限公司. 《环境工程》2018年全国学术年会论文集: 中册. 北京: 《环境工程》编辑部, 2018:270–275.
- [28] 金爱芳. 不同灌溉条件下多环芳烃在包气带中的迁移规律研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2010.
- [29] 李亚娇, 温猛, 李家科, 等. 土壤污染修复技术研究进展 [J]. *环境监测管理与技术*, 2018, 30(5):8–14.
- [30] 吕黎. 阳离子表面活性剂对 PAHs 在土壤—作物间迁移的阻控作用及机制 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [31] 盛光遥, 斯蒂芬·博伊德. 有机黏土矿物及土壤改性在污染防治和环境修复中的应用 [J]. *自然杂志*, 1997(2):95–104.
- [32] 王通. 表面活性剂/高分子聚合物改性膨润土的结构及吸附性能研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2010.

(下转第 53 页)