

低分子量有机酸作用下土壤中菲和芘的 残留及形态*

党红交 孙瑞 刘娟 高彦征[†]

(南京农业大学土壤有机污染控制与修复研究所, 南京 210095)

摘要 采用微宇宙试验方法,以菲和芘为多环芳烃(PAHs)代表物,研究了几种低分子量有机酸作用下黄棕壤中菲和芘的残留和形态。结果表明,老化60 d后土壤中菲和芘的残留含量明显减少;不施加有机酸的对照土壤中,菲和芘的残留含量为10.13和29.18 mg kg⁻¹,去除率为87.33%和63.50%。与对照相比,供试浓度(0~64 mg kg⁻¹)范围内,柠檬酸、草酸、酒石酸等3种低分子量有机酸作用下土壤中PAHs残留含量提高,去除率减小,表明供试条件下有机酸抑制土壤中菲和芘的降解;进一步分析发现,少量(≤4 mg kg⁻¹)的有机酸即可对PAHs降解产生高的抑制效果。微生物降解在PAHs的去除中起重要作用,且芘比菲更抗微生物降解。供试条件下,可脱附态和有机溶剂提取态是土壤中菲和芘存在的主要形态,而结合态残留占总残留的比例很小(<8.5%)。3种有机酸均提高了土壤中可脱附态和有机溶剂提取态菲和芘的残留含量,施加有机酸使土壤中菲和芘的可脱附态含量较对照分别提高了46.67%~749.1%和1.83%~80.20%,有机溶剂提取态则提高了8.73%~375.2%和22.63%~114.3%;低分子量有机酸作用下结合态的菲和芘含量仍很小。

关键词 低分子量有机酸;菲;芘;形态;土壤

中图分类号 X53 **文献标识码** A

土壤污染已成为一个世界性的环境问题,受到各国普遍重视^[1]。与其他污染物相比,土壤中有毒有机物的污染更为普遍^[2-3]。多环芳烃(PAHs)等持久性有机污染物(POPs)大多具有“三致”效应,在土壤中分布广泛,且难以降解,对人类健康和生态安全构成极大威胁^[4-5]。POPs进入土壤后,由于吸附、锁定等作用^[6],往往以多种形态残留于土壤中,不同形态间的可利用性及降解性能差异很大^[7]。目前,国内外一些学者已认识到,用污染物的总量指标很难准确地评价土壤中POPs污染的程度、风险和修复效率;亟待搞清土壤中POPs的残留和形态问题。

根系分泌物影响土壤中PAHs的迁移转化及残留规律^[8],其中低分子量有机酸在根际中广泛存在,是根系分泌物中性质最为活跃的组分之一,在土壤环境中具有特别重要的意义。大量研究已表明,低分子量有机酸可参与成土作用、促进矿物溶解、改变根际土壤理化性状、促进植物对养分的吸收等^[9]。近年来,有研究揭示,低分子量有机酸也可影响根际有机污染物的环境过程^[10]。但有关低

分子量有机酸作用下土壤中PAHs的残留和形态问题,国内外至今尚少有文献报道。

菲是燃油和汽车尾气排放PAHs的标志物;芘也是一个有代表性的PAHs,据报道,环境中芘的浓度和其他PAHs浓度有很好的相关性^[11]。本文以菲和芘为PAHs的代表物,重点研究了柠檬酸、草酸、酒石酸等3种常见低分子量有机酸作用下土壤中PAHs的残留及形态,以期为深入探讨根际土壤中有机污染物的生物可利用性、防治土壤污染、降低作物风险等提供基础依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试剂:羟丙基-β-环糊精(HPCD),购自山东淄博千汇精细化工有限公司,纯度>99%;二氯甲烷、丙酮均为分析纯,甲醇为色谱纯,NaN₃浓度为0.05 g ml⁻¹。菲和芘购自Aldrich化学试剂有限公司,纯度>98%;柠檬酸、草酸和酒石酸购自国药化

* 国家自然科学基金项目(41171193,41071212)和中央高校基本科研业务费专项资金(KYZ201109)资助

[†] 通讯作者, E-mail: gaoyanzheng@njau.edu.cn

作者简介: 党红交(1983—),男,硕士研究生,主要从事土壤污染过程与控制技术方向的研究。E-mail: dhj0531@163.com

收稿日期:2011-05-19;收到修改稿日期:2011-08-03

学试剂公司,纯度 >99.5%。

土样:采自南京市江宁区的旱作水稻土表层(0~20 cm),其 pH 为 6.02,有机质含量为 14.3 g kg⁻¹,砂粒、粉粒和黏粒含量分别为 13.4%、61.9% 和 24.7%。土样采集后风干,过 60 目筛后,备用。

1.2 试验方法

PAHs 污染土样的制备参考文献[12]。向上述土样中,均匀地加入菲和芘的丙酮溶液。待丙酮挥发后,用未污染土稀释,多次搅拌,直至均匀,制得污染土样,污染土样中菲和芘的起始含量为 80 mg kg⁻¹。然后,将污染土样装入 30 ml 棕色磨口玻璃瓶中,加入 0、0.5、1、2、4、16、45(64) mg kg⁻¹ 的有机酸溶液,在 25℃ 和 30% 含水量条件下避光培养,每处理设 3 个平行。灭菌组加入 0.05 g ml⁻¹ NaN₃ 溶液,土壤含水量同样为 30%。“老化”60 d 后采样土样,于冰箱中 -40℃ 下保存,待分析。

1.3 土样中 PAHs 分析方法^[12-13]

可脱附态(Desorbing fraction):取 3 g 冷冻干燥后过 20 目筛的土样于 25 ml 玻璃离心管中,加入 15 ml 提取液(超纯水配制,HPCD 浓度为 70 mmol L⁻¹,NaN₃ 浓度为 0.5 g ml⁻¹),在 150 r min⁻¹、25℃ 避光条件下振荡。时间间隔分别为 60、120、240 h,每个间隔将离心管从摇床取出,于 2 000 r min⁻¹ 下离心 25 min,移出上清液,然后向离心管中重新加入提取液,每次移出的上清液合并。上清液用 10 ml 的二氯甲烷液-液萃取,重复 3 次。萃取液用无水硫酸钠过滤干燥后,用旋转蒸发仪蒸干,甲醇定容至 2 ml,过 0.22 μm 微孔滤膜后,用高效液相色谱仪(HPLC)测定。

有机溶剂提取态(Non-desorbing fraction):将上一步提取后的土样于 37℃ 下烘干,加入 10 ml 的二氯甲烷与丙酮(体积比为 1:1)混合萃取液,超声萃取 10 min,离心,收集上清液,重新加入萃取液,重复 5 次。萃取液用无水硫酸钠过滤干燥,用旋转蒸发仪蒸干,甲醇定容至 2 ml,过 0.22 μm 微孔滤膜后,HPLC 测定。

结合态(Bound residue):向上述提取后的土样中,加入 10 ml 2 mol L⁻¹ 的 NaOH,100℃ 条件下水浴 2 h,冷却,离心,取上清液,并用少量 NaOH 润洗土壤,收集上清液和润洗液;用 6 mol L⁻¹ 的 HCl 调 pH 至小于 2.0,10 ml 二氯甲烷液-液萃取,重复 3 次。萃取液用无水硫酸钠过滤干燥后,旋转蒸发仪蒸干,甲醇定容至 2 ml,过 0.22 μm 微孔滤膜后,HPLC 测定。

总残留含量即为 3 种形态含量之和。

HPLC 分析条件:色谱柱为 4.6 mm × 150 mm 烷基

C₁₈ 反相柱;流动相为色谱纯甲醇,流速 1 ml min⁻¹,柱温 40℃,进样量 20 μl,检测波长 245 nm。

1.4 数据处理

利用 Excel 软件进行实验数据的处理和作图;利用 SPSS 软件对不同处理间的差异进行单因素方差分析,LSD 法检验显著性。

2 结果与分析

2.1 低分子量有机酸作用下土壤中菲和芘的残留含量

表 1 为低分子量有机酸作用下、老化 60 d 后黄棕壤中菲和芘的残留含量。如表所示,老化土壤中供试 PAHs 降解明显。经 60 d 老化后,不施加有机酸未灭菌的对照处理土壤中菲和芘的残留含量由 80 mg kg⁻¹ 下降至 10.13 和 29.18 mg kg⁻¹,去除率分别为 87.33% 和 63.50%。与对照相比,供试浓度范围内(0~64 mg kg⁻¹),柠檬酸、草酸、酒石酸等 3 种有机酸作用下土壤中 PAHs 残留含量提高,去除率减小,表明供试条件下有机酸抑制土壤中菲和芘的去除。进一步分析发现,低浓度下(0~4 mg kg⁻¹),随着有机酸浓度提高,其对土壤中 PAHs 去除的抑制效果迅速增大;有机酸浓度继续提高(4~64 mg kg⁻¹),PAHs 残留含量变化不大;表明少量(≤4 mg kg⁻¹)的有机酸即可对 PAHs 去除产生高的抑制效果。微生物降解在土壤 PAHs 去除中起重要作用。与灭菌处理相比(见表 1),未灭菌处理的土壤中 PAHs 去除率显著大于灭菌组。此外实验还发现,在不施加或施加低浓度柠檬酸和酒石酸条件下,与菲相比,芘更易非生物降解、但更难生物降解(表 1)。

2.2 低分子量有机酸作用下土壤中菲和芘的形态分级

2.2.1 可脱附态 由图 1 可知,与不施加有机酸的空白对照相比,供试浓度(0~64 mg kg⁻¹)范围内,3 种有机酸处理均提高了土壤中菲和芘可脱附态的含量。未灭菌组对照处理中菲和芘的可脱附态含量分别为 4.05 和 13.13 mg kg⁻¹,经 60 d 老化后,施加有机酸使土壤中菲和芘的可脱附态含量较对照分别提高了 46.67%~749.1% 和 1.83%~80.20%。总体来看,低浓度(0~2 mg kg⁻¹)范围内,随着有机酸浓度提高,该形态含量迅速增大,但随着有机酸浓度的继续提高(4~64 mg kg⁻¹),该形态含量趋于稳定。与灭菌处理相比,未灭菌处理土壤中 PAHs 含量较低,表明微生物可有效地降解该形态。

表 1 低分子量有机酸作用下土壤中菲和芘的残留含量及去除率

Table 1 Residual concentrations and removal efficiencies of phenanthrene and pyrene in soil with the addition of low-molecular-weight organic acids

有机酸种类 Type of organic acid	有机酸施加量 Added concentration of organic acid (mg kg ⁻¹)	菲残留含量 Residual concentration of phenanthrene (mg kg ⁻¹)	芘残留含量 Residual concentration of pyrene (mg kg ⁻¹)	菲去除率 Removal efficiency of phenanthrene (%)	芘去除率 Removal efficiency of pyrene (%)	菲去除率(灭菌) Removal efficiency of phenanthrene (S) (%)	芘去除率(灭菌) Removal efficiency of pyrene (S) (%)
对照处理 CK	0	10.13 ± 1.39cd	29.18 ± 1.63cd	87.33	63.52	35.68	47.42
草酸 Oxalic acid	0.5	13.46 ± 0.55c	35.58 ± 5.41c	83.17	55.53	65.83	48.16
	1	14.23 ± 4.05c	36.98 ± 1.17c	82.21	53.77	41.93	49.92
	2	42.37 ± 3.57ab	37.44 ± 3.19c	47.04	53.20	35.73	38.87
	4	39.55 ± 3.94b	48.42 ± 5.81a	50.57	39.48	47.04	35.65
	16	46.65 ± 3.11a	41.58 ± 1.37bc	41.69	48.03	39.53	38.14
	45	45.29 ± 0.84ab	43.35 ± 0.14b	43.39	45.82	38.55	34.13
柠檬酸 Citric acid	0.5	27.73 ± 1.78b	38.84 ± 3.05b	65.34	51.45	38.20	47.82
	1	30.39 ± 1.57b	41.83 ± 1.65b	62.01	47.71	28.44	46.42
	2	44.08 ± 7.18a	46.80 ± 3.26b	44.91	41.50	29.94	38.05
	4	48.14 ± 3.74a	42.60 ± 2.84b	39.83	46.75	33.08	37.55
	16	51.47 ± 4.85a	46.18 ± 3.07b	35.67	42.54	28.58	40.20
	64	51.98 ± 1.61a	44.85 ± 4.68b	35.03	45.51	27.79	41.88
酒石酸 Tartaric acid	0.5	12.56 ± 0.71d	38.48 ± 0.54d	84.31	51.90	34.29	48.28
	1	34.72 ± 1.51c	42.15 ± 0.29c	56.60	46.80	26.05	45.28
	2	49.33 ± 3.29b	47.52 ± 1.87b	38.33	40.60	19.90	33.72
	4	52.26 ± 1.04b	49.55 ± 2.05ab	34.67	38.06	23.65	35.07
	16	57.55 ± 2.90a	51.73 ± 1.64a	28.06	35.33	32.09	33.24
	64	55.57 ± 2.67a	48.65 ± 1.31ab	30.54	39.19	36.57	37.89

注:去除率计算公式: $\frac{\text{初始加入量} - \text{残留量}}{\text{初始加入量}} \times 100\%$, S 代表灭菌, 字母相同代表差异不显著, 字母不同代表差异显著 ($p < 0.05$) Note: Formula of

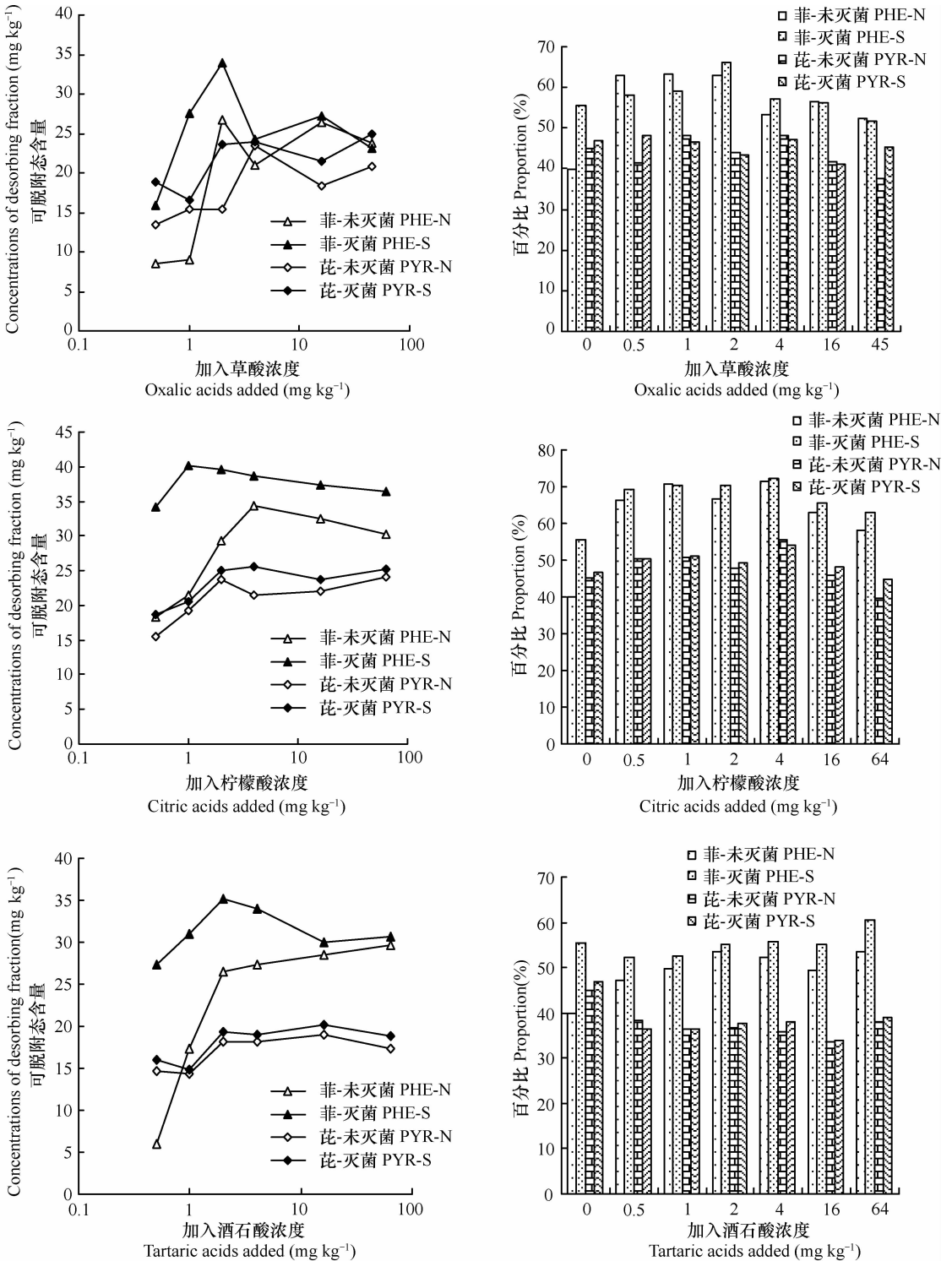
removal efficiency: $\frac{\text{Addition} - \text{Residue}}{\text{Addition}} \times 100\%$, S means sterile treatment. Data followed by the different small letters are significantly different at 5% level

从所占总残留含量的比例来看,可脱附态是老化 60 d 处理的土壤中供试 PAHs 存在的主要形态,对照处理土壤(并做灭菌处理)中该形态菲和芘分别占 55.48% 和 46.73%。与芘相比,该形态菲的比例更高,表明其更易于以可脱附态存在,这与其较高的溶解度、较小的辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 等性质有关。柠檬酸、草酸、酒石酸等 3 种有机酸作用下,可脱附态仍然是土壤中菲和芘存在的主要形态,菲分别占 52.34% ~ 63.15%、58.16% ~ 71.45% 和 47.31% ~ 53.59%, 芘分别占 37.59% ~ 48.32%、39.74% ~ 55.39% 和 33.65% ~ 38.41%。

2.2.2 有机溶剂提取态 图 2 为低分子量有机酸作用下土壤中菲和芘的有机溶剂提取态含量及占总残留的百分比。总体来看,与对照相比,供试浓度(0 ~ 64 mg kg⁻¹)范围内 3 种有机酸提高了土壤中有机溶剂提取态 PAHs 的含量。未灭菌的空白

对照处理土壤中菲和芘的有机溶剂提取态含量分别为 5.73 和 14.36 mg kg⁻¹,施加有机酸使土壤中该形态菲和芘的含量较对照处理分别提高了 8.73% ~ 375.2% 和 22.63% ~ 114.3%。施加低浓度(0 ~ 4 mg kg⁻¹)的草酸和酒石酸,随着施加浓度提高,土壤中有机溶剂提取态菲和芘的含量迅速增大,但随着该两种有机酸浓度的继续提高(4 ~ 64 mg kg⁻¹),该形态含量趋于稳定。而柠檬酸作用下,随其加入浓度的提高,该形态菲含量有增大的趋势,但该形态芘的含量变化不大。与灭菌处理相比,未灭菌处理的有机溶剂提取态芘的含量较低,表明微生物也可以降解该形态芘。低浓度有机酸作用下,未灭菌处理土壤中该形态菲含量也低于灭菌处理;但高浓度(> 16 mg kg⁻¹)有机酸条件下,未灭菌处理土壤中该形态菲含量与灭菌处理差异不大或高于灭菌处理,这可能是由于微生物利用高浓度有机酸

作



注: PHE代表菲, PYR代表芘, N代表未灭菌, S代表灭菌 Note: PHE means phenanthrene, PYR means pyrene, N means non-sterile treatment, S means sterile treatment

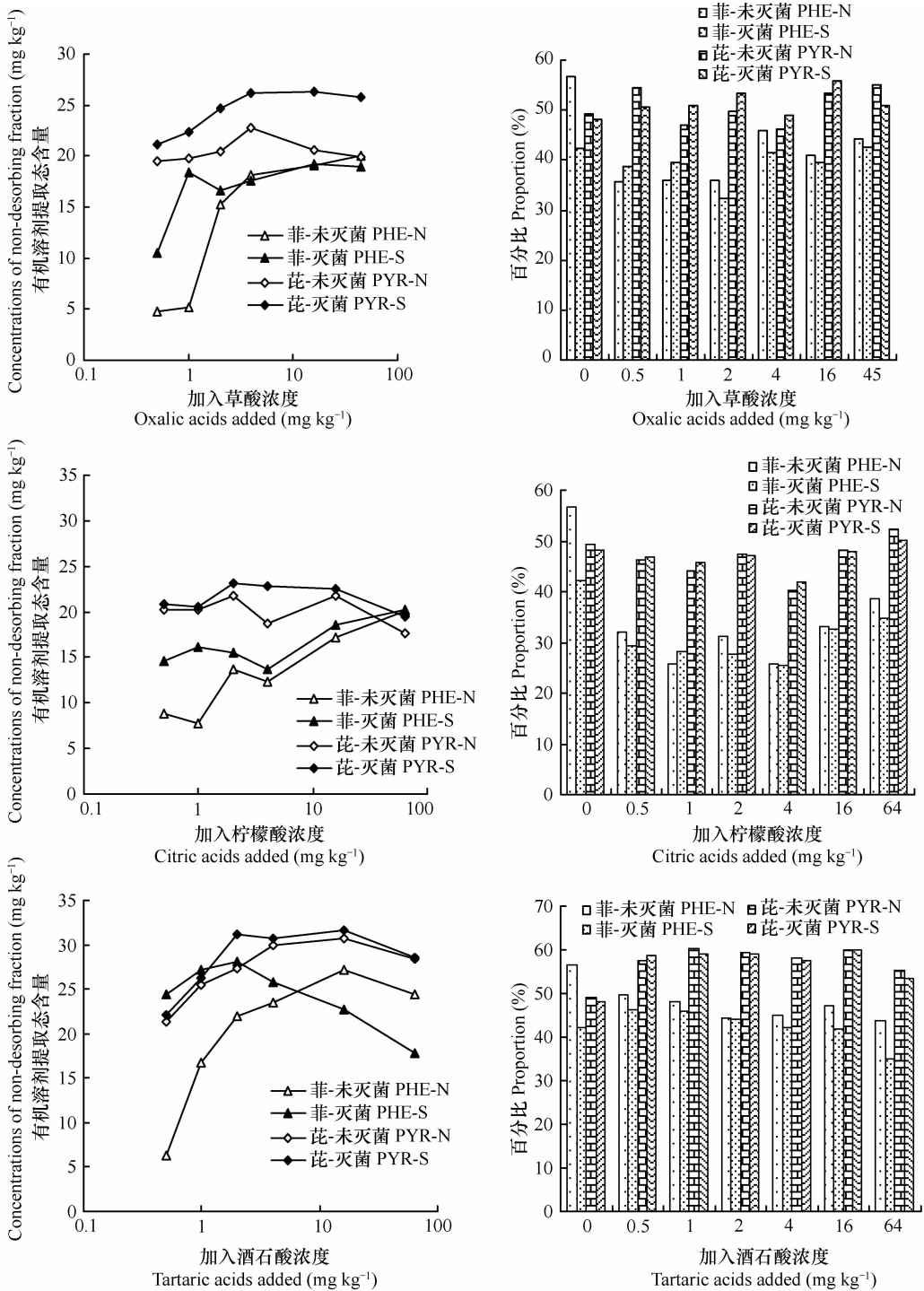
图1 低分子量有机酸作用下土壤中菲和芘的可脱附态含量及占总残留含量的百分比

Fig. 1 Concentration and its proportion of the desorbing fraction of phenanthrene or pyrene in the soil as a function of the added amounts of low-molecular-weight organic acids

为碳源,导致菲作为另一种碳源不能被有效利用。

从所占总残留含量的比例来看,有机溶剂提取态也是老化 60 d 后土壤中供试 PAHs 存在的主要形态;

例如,对照处理土壤(并做灭菌处理)中该形态菲和芘分别占 42.26% 和 48.19%。与菲相比,该形态芘的比例较高,表明较大分子量的芘更易于以有机溶剂



注：PHE代表菲，PYR代表芘，N代表未灭菌，S代表灭菌 Note: PHE means phenanthrene, PYR means pyrene, N means non-sterile treatment, S means sterile treatment

图2 低分子量有机酸作用下土壤中菲和芘的有机溶剂提取态含量及占总残留含量的百分比

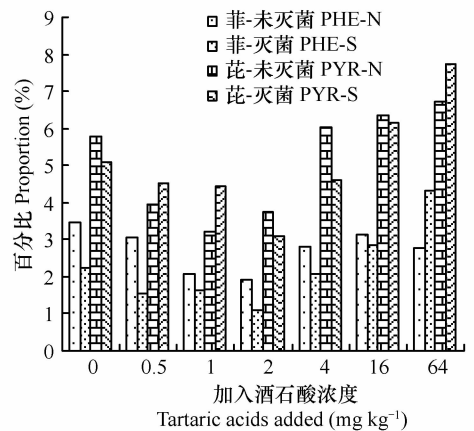
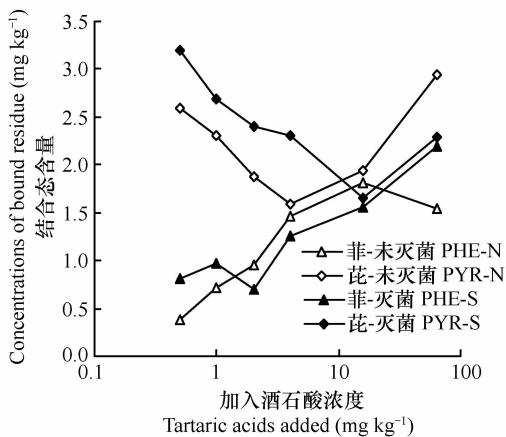
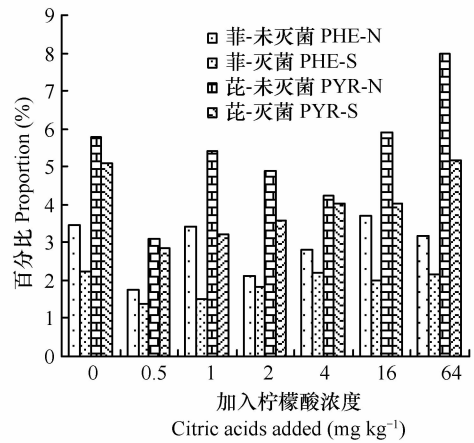
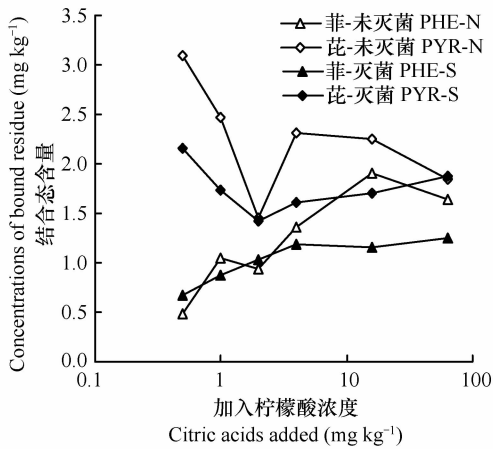
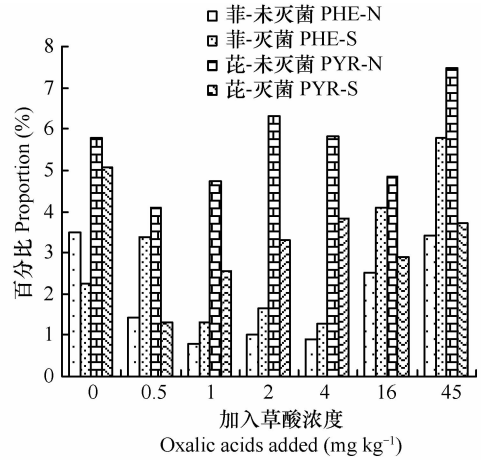
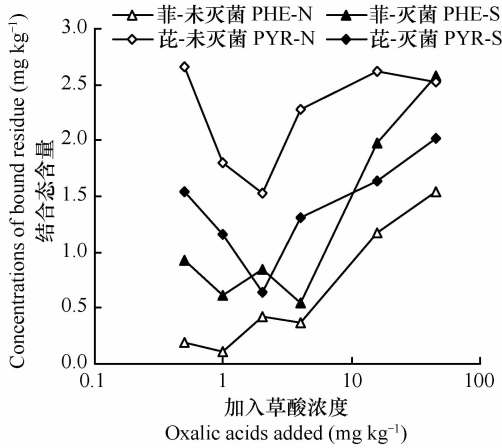
Fig. 2 Concentration and its proportion of the non-desorbing fraction of phenanthrene or pyrene in the soil as a function of the added amounts of low-molecular-weight organic acids

提取态存在。柠檬酸、草酸、酒石酸等3种有机酸作用下,该形态菲分别占35.70%~44.25%、25.69%~38.67%和43.82%~49.63%,该形态芘占46.05%~54.93%、40.39%~52.29%和55.31%~60.26%。

2.2.3 结合态 与可脱附态和有机溶剂提取态相比,供试条件下各处理土壤中菲和芘的结合态含量要低得多。由图3可见,未灭菌的空白对照处理土壤中菲和芘的结合态含量仅为0.35和1.69 mg kg⁻¹。

整体上看,供试有机酸浓度(0~64 mg kg⁻¹)范围内,随着有机酸浓度提高,土壤中菲的结合态含量增大,而该形态芘的含量则先减小后增大。草酸和柠檬酸对芘结合态的影响显著,且微生物作用(未灭菌处理)增大了芘的结合态含量,高浓度酒石酸作用下也有此规律。从所占总残留含量的比例来

看,供试条件下土壤中结合态菲和芘占总残留的比例很小,对照处理土壤中该形态菲和芘分别占2.25%和5.08%;供试浓度有机酸作用下,土壤中该形态PAHs所占总残留的比例依然很小,且该形态芘所占的比例要大于菲,表明较大分子量、较高亲脂性的PAHs在土壤中更易以结合态存在。



注: PHE代表菲, PYR代表芘, N代表未灭菌, S代表灭菌 Note: PHE means phenanthrene, PYR means pyrene, N means non-sterile treatment, S means sterile treatment

图3 低分子量有机酸作用下土壤中菲和芘的结合态含量及占总残留含量的百分比

Fig. 3 Concentration and its proportion of the bound residue fraction of phenanthrene or pyrene in the soil as a function of the added amounts of low-molecular-weight organic acids

3 讨 论

微生物在土壤 PAHs 降解中起重要作用。加入低分子量有机酸后,灭菌处理土壤中 PAHs 残留含量仍然远高于未灭菌处理,表明微生物降解是土壤中 PAHs 去除的主要机制之一。施加低分子量有机酸抑制了土壤中供试 PAHs 的去除(表 1)。低分子量有机酸主要通过影响土壤中微生物活性来影响目标污染物的降解和残留。在土壤中 PAHs 和有机酸同为碳源,施加有机酸后微生物可利用有机酸作为碳源、从而减少了微生物对 PAHs 碳源的利用,使得施加有机酸处理的土样中 PAHs 的残留含量高于对照处理。另一方面,随着加入有机酸浓度的增大,总体来看,菲和芘的残留含量也趋大;这是因为高浓度的有机酸使得土壤 pH 降低,抑制了土壤微生物的活性,即较酸的土壤环境不利于微生物菌落的形成和生存。以往有研究发现,pH 为 7 左右的土壤环境更适合异养菌、真菌等微生物生存,酸性或者碱性环境均会降低微生物种群对 PAHs 的降解能力^[14]。

目前有学者认识到,用污染物总量指标很难准确地评价土壤污染的程度和风险,需要搞清 PAHs 等有机污染物的形态问题。土壤中有有机污染物可分为有效态残留和结合态残留两部分,前者包括可脱附态和有机溶剂提取态残留,能被动植物吸收利用^[15-16]。土壤中有有机污染物的生物可利用性与有效态残留间有很好的相关性^[17]。本文借鉴文献方法,将土壤中 PAHs 的形态分为可脱附态、有机溶剂提取态和结合态。研究发现,在低分子量有机酸作用下,老化 60 d 的土壤中菲和芘的有效性高,其有效态残留(即可脱附态和有机溶剂提取态之和)占总残留含量的绝大部分,结合态残留的形成会降低污染物的有效性,然而本实验中菲和芘结合态残留仅占总残留量的很小比例(<8.5%);表明供试条件下,可脱附态和有机溶剂提取态是土壤中菲和芘存在的主要形态。

供试浓度范围内,3 种有机酸均提高了可脱附态和有机溶剂提取态含量。如上所述,该两种形态是土壤中 PAHs 的有效形态,微生物可利用并降解该形态 PAHs。施加有机酸后,微生物可利用有机酸作为碳源,从而减少了微生物对该两种形态 PAHs 碳源的利用,使得施加有机酸处理的土样中该两种形态 PAHs 的残留含量高于对照处理。另一方面,施加有机酸也影响了土壤的酸碱度,进而影响生物活性降低,减弱了微生物对土壤中该两种形态的降解能力。

此外,一些报道表明,低分子量有机酸可影响土壤的基本理化性状。Nardi 等^[18]研究指出,植物

根系分泌的有机酸能够释放土壤有机质;White^[19]研究发现,低分子量有机酸能够通过螯合无机离子来部分瓦解土壤结构,从而提高有机污染物的生物有效性;Yang 等^[20]研究也得出含有羧基和羟基的这类低分子量有机酸可能通过对土壤矿物的溶解及对土壤中固有有机质结构的改变、溶解和释放,而影响有机氯农药的运移。然而遗憾的是,有关有机酸所改变的土壤基本理化性状对土壤中有机污染物环境过程的影响仍有待于进一步揭示。

4 结 论

1) 供试条件下有机酸抑制了老化 60 d 土壤中菲和芘的去除。与不施加有机酸对照处理相比,低分子量有机酸作用下土壤中供试 PAHs 残留含量提高。其中,低浓度(0~4 mg kg⁻¹)下,随着有机酸浓度提高,其对土壤中 PAHs 去除的抑制效果迅速增大,有机酸浓度继续提高(4~64 mg kg⁻¹),PAHs 残留含量变化不大;表明,少量(≤4 mg kg⁻¹)的有机酸即可对 PAHs 去除产生高的抑制效果。

2) 供试有机酸作用下,可脱附态和有机溶剂提取态是土壤中菲和芘存在的主要形态,其结合态残留占总残留的比例很小(<8.5%)。

3) 供试浓度(0~64 mg kg⁻¹)范围内,3 种有机酸均提高了土壤中可脱附态和有机溶剂提取态菲和芘的含量。施加有机酸使土壤中菲和芘的可脱附态含量较对照提高了 46.67%~749.1% 和 1.83%~80.20%,有机溶剂提取态较对照组提高了 8.73%~375.2% 和 22.63%~114.3%。有机酸作用下,土壤中 PAHs 结合态含量依然很小。

参 考 文 献

- [1] 刘增俊,滕应,黄标,等. 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. Liu Z J, Teng Y, Huang B, et al. Distribution and sources analysis of PAHs in farmland soils in areas typical of the Yangtze River Delta, China (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2010, 47(6):1 110—1 117
- [2] Tao S, Xu F L, Liu W X, et al. A chemical extraction method for mimicking bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to wheat grown in soils containing various amounts of organic matter. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 2 219—2 224
- [3] Gao Y Z, Xiong W, Ling W T, et al. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between plant roots and water. Plant and Soil, 2008, 311: 201—209
- [4] Trapp S, Cammarano A, Capri E, et al. Diffusion of PAH in potato and carrot slices and application for a potato model. Environmental Science and Technology, 2007, 41: 3 103—3 108
- [5] Jonker M T O, Heijden S A, Kreitinger J P, et al. Predicting

- PAH bioaccumulation and toxicity in earthworms exposed to manufactured gas plant soils with solid-phase microextraction. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41: 7 472—7 478
- [6] 高彦征, 熊巍, 凌婉婷, 等. 重金属污染的长春水田黑土对菲的吸附作用. *中国环境科学*, 2006, 26(2): 161—165. Gao Y Z, Xiong W, Ling W T, et al. The sorption of phenanthrene by heavy metal-contaminated Changchun water field black soils (In Chinese). *China Environmental Science*, 2006, 26 (2): 161—165
- [7] Macleod C J A, Semple K T. Sequential extraction of low concentrations of pyrene and formation of non-extractable residues in sterile and non-sterile soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 2003, 35: 1 443—1 450
- [8] Binet P, Portal J M, Leyval C. Dissipation of 3-6-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32(14): 2 011—2 017
- [9] Johnson S E, Loeppert R H. Role of organic acids in phosphate mobilization from iron oxide. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70: 222—234
- [10] Ling W T, Ren L L, Gao Y Z, et al. Impact of low-molecular-weight organic acids on the availability of phenanthrene and pyrene in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41: 2 187—2 195
- [11] Gao Y Z, Zhu L Z, Hu C J, et al. Effects of Tween 80 on plant uptake of phenanthrene and pyrene from water. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24: 714—718
- [12] Sabaté J, Vinas M, Solanas A M. Bioavailability assessment and environmental fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in biostimulated creosote-contaminated soil. *Chemosphere*, 2006, 63(10): 1 648—1 659
- [13] Ling W T, Zeng Y C, Gao Y Z, et al. Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aging soils. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10: 799—807
- [14] Yuan S Y, Wei S H, Chang B V. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a mixed culture. *Chemosphere*, 2000, 41: 1 462—1 468
- [15] Dec J, Haider K, Rangaswamy V. Formation of soil-bound residues of Cyprodinil and their plant uptake. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45: 514—520
- [16] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(20): 4 259—4 265
- [17] Simonich S L, Hites R A. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28: 939—943
- [18] Nardi S, Renero F, Concheri G. Soil organic matter mobilization by root exudates of three maize hybrids. *Chemosphere*, 1997, 35(10): 2 237—2 244
- [19] White J C. Differential bioavailability of field-weathered p, p'-DDE to plants of the *Cucurbita* and *Cucumis* genera. *Chemosphere*, 2002, 49(20): 143—152
- [20] Yang Y, Ratte D, Smets B F, et al. Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption. *Chemosphere*, 2001, 43(8): 1 013—1 021

EFFECT OF LOW-MOLECULAR-WEIGHT ORGANIC ACIDS ON RESIDUES AND FORMS OF PHENANTHRENE AND PYRENE IN SOIL

Dang Hongjiao Sun Rui Liu Juan Gao Yanzheng[†]

(*Institute of Organic Contaminant Control and Soil Remediation, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China*)

Abstract Effects of low-molecular-weight organic acids (LMWOAs) on residues and forms of phenanthrene and pyrene in yellow brown earth was investigated using a microcosm testing procedure. It was found that after 60 days of aging, the total residual concentrations of phenanthrene and pyrene in the soil decreased significantly to only 10.13 and 29.18 mg kg⁻¹, respectively, showing a removal rate of 87.33% and 63.50% as compared with the control without the addition of LMWOAs. The test PAHs increased in residual concentration, but decreased in degradation rate with 0 ~ 64 mg kg⁻¹ of citric acid, oxalic acid or tartaric acid added. Further investigations revealed that a small amount (≤4 mg kg⁻¹) of organic acids was adequate to inhibit significantly degradation of PAHs in the soil. The degradation of test PAHs in the soil depended markedly on microbial activities in the soil environment. As pyrene is higher in molecular weight and complexity of structure, pyrene is more resistant to microbial degradation than phenanthrene in the soil. The PAHs in soil could be fractionated into desorbing fraction, non-desorbing fraction, and bound residue. The former two fractions were observed to be the dominant forms of the test PAHs in the soil irrespective of addition of LMWOAs. However, the addition of LMWOAs increased the concentrations and proportions of the two forms of the PAHs in the soil. It did the desorbing fractions of phenanthrene and pyrene by 46.67% ~ 749.1% and 1.83% ~ 80.20%, respectively and the non-desorbing fractions by 8.73% ~ 375.2% and 22.63% ~ 114.3%, respectively. The fractions of bound residue of the PAHs remained to be the smallest in the soil irrespective of whether organic acids were added or not.

Key words Low-molecular-weight organic acid; Phenanthrene; Pyrene; Form; Soil

《土壤学报》2011 年度优秀论文评选揭晓

《土壤学报》2011 年度优秀论文评选活动已于近期结束。经本刊编委推荐和评选, 共评出优秀论文奖 11 篇、优秀论文提名奖 6 篇, 涵盖土壤地理与土壤信息、土壤物理与土壤侵蚀、土壤化学、土壤生物、植物营养、土壤肥力、土壤污染、土壤管理等版块。现将获奖名单公布如下(见附件), 并授予年度优秀论文证书、优秀论文提名证书, 其中优秀论文奖将给予适当奖励。

《土壤学报》编辑部
二〇一二年四月二十八日

附件:

《土壤学报》2011 年度优秀论文奖获奖名单(以版块顺序排序)

序号	论文题目	论文作者	第一作者单位	卷期页码
1	土壤时间序列的构建及其在土壤发生研究中的意义	陈留美, 张甘霖	中国科学院南京土壤研究所	48(2): 419—428
2	土壤二向反射特性及水分含量对其影响研究	程街亮, 纪文君, 周银, 史舟	浙江大学农业遥感与信息技术应用研究所	48(2): 255—262
3	集中水流内红壤分离速率与团聚体特征及抗剪强度定量关系	王军光, 李朝霞, 蔡崇法, 杨伟, 马仁明, 张国彪	华中农业大学农业部亚热带农业资源与环境重点实验室	48(6): 1 133—1 140
4	细菌在两种土壤矿物表面吸附的热力学分析	荣兴民, 黄巧云, 陈雯莉, 蔡鹏, 梁巍	华中农业大学农业微生物学国家重点实验室	48(2): 331—337
5	基于红外光声光谱的蒙脱石—黄原糖复合体界面层特征研究	周桂勤, 杜昌文, 周健民, 王火焰, 陈小琴	中国科学院南京土壤研究所	48(4): 759—765
6	近地层臭氧浓度升高对稻田土壤微生物群落功能多样性的影响	余永昌, 林先贵, 冯有智, 张晶, 李全胜, 朱建国	中国科学院南京土壤研究所	48(6): 1 227—1 234
7	不同硝响应型水稻品种苗期根系生长对增硝营养的响应	宋文静, 金晶晶, 哈丽哈什, 图尔迪, 沈其荣, 张亚丽	南京农业大学资源与环境科学学院	48(5): 1 006—1 012
8	典型地区多介质环境中多氯联苯、镉致癌风险评估	邓绍坡, 骆永明, 宋静, 滕应, 陈永山	中国科学院南京土壤研究所	48(4): 731—742
9	城市扩张过程对土壤重金属积累影响的定量分离	吴绍华, 周生路, 潘贤章, 赵其国	南京大学地理与海洋科学学院	48(3): 496—505
10	南方典型水稻土长期试验下有机碳积累机制研究Ⅳ. 颗粒有机质热裂解-气相-质谱法分子结构初步表征	周萍, 潘根兴, Alessandro Piccolo, Riccardo Spaccini	南京农业大学资源与环境科学学院	48(1): 112—124
11	尿素向氨基糖的转化以及对土壤氨基糖库动态的影响	李晓波, 张威, 田秋香, 吕慧捷, 丁雪丽, 何红波, 张旭东	森林与土壤生态国家重点实验室(中国科学院沈阳应用生态研究所)	48(6): 1 189—1 195

《土壤学报》2011 年度优秀论文提名奖获奖名单(以版块顺序排序)

序号	论文题目	论文作者	第一作者单位	卷期页码
1	PAM 特性对砂土壤入渗及土壤侵蚀的影响	于健, 雷廷武, Shainberg I, 张俊生, 张季平	内蒙古自治区水利科学研究院	48(1): 21—27
2	降尘、凋落物和生物接种对沙地土壤结皮形成的影响	赵哈林, 郭轶瑞, 周瑞莲, 左小安	中国科学院寒区旱区环境与工程研究所	48(4): 693—700
3	长期平衡施肥对潮土微生物活性和玉米养分吸收的影响	王俊华, 胡君利, 林先贵, 戴珏, 王军涛, 崔向超, 钦绳武	土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所)	48(4): 766—772
4	蔬菜与肥料中养分摩尔数比与作物生长及氮素利用的关系	袁伟, 董元华, 王辉	中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(中国科学院南京土壤研究所)	48(2): 445—451
5	太湖地区麦季协调农学、环境和经济效益的推荐施肥量	夏永秋, 颜晓元	中国科学院南京土壤研究所	48(6): 1 210—1 218
6	太湖地区稻田绿肥固氮量及绿肥还田对水稻产量和稻田土壤氮素特征的影响	袁嫚嫚, 刘勤, 张少磊, 陈武荣, 禹洪双	中国科学院南京土壤研究所	48(4): 797—803