BTEX 在土壤中的环境行为研究进展*

任文杰^{1,2} 周启星^{1,3**} 王美娥¹

(¹ 中国科学院沈阳应用生态研究所中国科学院陆地生态过程重点实验室, 沈阳 110016; ² 中国科学院研究生院, 北京 100049; ³ 南开大学环境科学与工程学院环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要 苯系物(BTEX)系苯、甲苯、乙苯和二甲苯的统称, 由于其具有高毒性而引起了人们的广泛关注。研究 BTEX 在土壤中的环境行为, 有助于准确了解其在环境中的归宿以及评价其对生态系统和人类健康的风险性。本文从吸附-解吸、挥发、淋溶和降解等 4 个方面, 对 BTEX 在土壤中环境行为的研究进展进行了综述, 特别对影响 BTEX 在土壤环境中的吸附-解吸行为的不同因素进行了详细概述, 并对今后的研究方向进行了探讨。

关键词 BTEX; 吸附-解吸作用; 降解作用; 环境行为; 土壤

中图分类号 X171.5 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2009)08-1647-08

Environmental behavior of BTEX in soil: A review. REN Wen-jie^{1,2}, ZHOU Qi-xing^{1,3}, WANG Mei-e¹(¹Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; ²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ³Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria at Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China). *Chinese Journal of Ecology* 2009 28(8):1647-1654.

Abstract: BTEX is a general designation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene, which has been received wide attention because of its high biological toxicity. To investigate its environmental behavior in soil would help to understand its environmental fate and to evaluate its risks to ecosystems and human health. This paper summarized the environmental behavior of BTEX in soil from the aspects of adsorption-desorption, volatilization, eluviation, and degradation, with the focus on the factors affecting the adsorption and desorption of BTEX in soil. The future research directions were also discussed.

Key words: BTEX; adsorption and desorption; degradation; environmental behavior; soil.

苯系物(BTEX)是指苯(benzene)、甲苯(toluene)、乙苯(ethylbenzene)和二甲苯(xylene)的统称, 属于单环芳烃类物质。BTEX 进入土壤中的主要途径是染料、塑料、合成橡胶、合成树脂、合成纤维、合成药物及农药等行业的废水排放和污水灌溉(Harwood & Gibson, 1997)以及地下储油罐和石油管道的泄露(Andreoni & Gianfreda, 2007)。相比于汽油中的其他组分, BTEX 的挥发性和溶解性更强, 容易进入大气和地下水中, 直接危害人体健康。尤其是, 苯系物中的苯是世界卫生组织公布的具有致癌、致畸和致突变作用的有害污染物; 甲苯和乙苯具有致

突变和致畸作用, 对泌尿系统及骨骼发育也有损害; 二甲苯则具有致畸作用, 影响肌肉和骨骼的发育, 其毒性作用主要表现为血小板和白细胞减少。此外, 这几种化合物对其他生物均有不同程度的毒性(An, 2004; Fahy *et al.*, 2005; Campo *et al.*, 2008)。随着我国工农业生产的快速发展, BTEX 进入土壤环境中的数量也急剧增加, 由于这些化合物的高毒性, 研究 BTEX 在土壤中的环境行为和生态毒理效应已刻不容缓。而且, 明确 BTEX 在土壤环境中迁移转化等行为, 有助于指导修复被 BTEX 污染的土壤并控制其对地下水甚至饮用水的污染。

1 BTEX 在土壤环境中的吸附-解吸行为

BTEX 进入土壤环境后, 同时经历挥发、吸附-解

* 国家高技术研究发展计划重点项目(2007AA061201)和高等学校科技创新工程重大项目培育资助项目(707011)。

** 通讯作者 E-mail: zhouqx@iae.ac.cn

收稿日期: 2008-11-24 接受日期: 2009-03-03

吸、淋溶和降解等过程,多种作用机制共同控制着 BTEX 在土壤中的迁移和转化。其中,吸附和解吸作用是 BTEX 在土壤环境中最为重要的环境化学行为之一,直接影响到其在环境中的降解、挥发等环境化学行为以及其生物毒性效应。Kim 等(2003)根据实验确定的模型进行推测,经过 25 d 降解之后,苯在土壤中的残留浓度为 72%~97%,而没有土壤的溶液中苯的残留浓度仅为 2.5%,由此可见吸附明显抑制了微生物的降解作用。

土壤对 BTEX 分子的吸附以及解吸难易程度直接影响着 BTEX 的环境行为,而真正影响 BTEX 在土壤环境中的移动性以及生物有效性的最主要因素是在吸附后被解吸的难易程度。Baek 等(2003)发现,影响苯在砂质含水层土壤中迁移过程的主要因素是不可逆吸附作用。一般来讲,解吸过程比吸附过程要难的多,并不是所有的被吸附物质都可以被解吸,反应并不完全可逆,这种现象称为解吸“迟滞现象”。Choi 等(2007)研究了苯在加入 5 种不同含量活性炭的砂土中的解吸动力学行为,发现苯在这些砂土上的吸附-解吸过程存在着明显的迟滞现象,并且解吸迟滞部分随着活性炭含量的增加而增加。Braida 等(2003)也发现,当浓度为 $10^{-4} \sim 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 时,苯在木炭上的吸附表现出高度的不可逆现象,并且不可逆指数随着浓度的增大而减少。此外,他们对解吸迟滞现象给出了合理的解释,由此提出了“微孔调节效应”(conditioning effect)。该假说认为,微孔吸着作用是造成解吸迟滞现象的直接原因,在吸附过程中,溶液中溶质分子可通过热力学作用导致有机质中孔洞扩张,形成新的内在吸附表面,化合物也可能通过主动扩散进入那些孔隙较小的微孔中,而迫使微孔孔径变大,而使周围微孔发生变形。在解吸过程中,化合物分子离开其填充的微孔以及

其周围微孔恢复原来状态以释放吸附化合物分子之间存在着滞后现象,造成部分被吸附分子不能被解吸,而使得化合物被吸附和解吸是在不同的物理形态下进行,这是造成解吸迟滞的主要原因(Lu & Pignatello 2002)。

影响 BTEX 在土壤上吸附-解吸的主要因素有 BTEX 自身的分子结构和理化性质,土壤的组成、结构和物理化学性质,以及其他外界因素,如温度、介质的酸度、共存物质的相互影响等。一般认为,有机物在水体中的溶解度越小,越有利于其在土壤上的吸附。由此推知,其他条件一定时,苯系物在土壤中的吸附量随着分子量的增加而增加,大量的研究证实了此观点(Lo *et al.*, 1998; Sharmasarkar *et al.*, 2000; Daifullah & Girgis 2003)。但是, BTEX 的辛醇-水分配系数和有机碳吸附系数较低,因此 BTEX 在土壤中的迁移性比较强。依据各种 BTEX 的有机碳分配系数 K_{oc} , 可知苯是最容易迁移的物质,依次是甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯和乙苯(Zytner 1994)。然而, Hawthorne 等(2003)发现的结论却恰恰相反,他们利用人造煤气厂土壤进行超临界二氧化碳萃取和土-水分配实验,发现 BTEX 化合物能够高度锁定在人造煤气厂土壤和烟灰中。苯比甲苯、乙苯、二甲苯和多环芳烃在土壤中的锁定更强。这种现象可能是由于苯的分子相比于其他 BTEX 化合物更小,更容易进入土壤中的微孔内部。土壤中苯系物的浓度不同时,所表现的吸附效应是不一样的,相应的吸附机理也不同。有研究表明,低浓度时,邻二甲苯在红壤上的吸附是非线性的。而当浓度增大时,所有“硬碳”的表面都被疏水性有机物占据,因此线性吸附就成为了主要的吸附机制(Chen *et al.* 2007)。

表 1 苯、甲苯、乙苯和二甲苯异构体物理化学性质

Tab. 1 Selected physical and chemical properties of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers

特性	苯	甲苯	乙苯	二甲苯		
				邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯
化学式	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$
分子量	78.1	92.1	106.2	106.2	106.2	106.2
沸点($^\circ\text{C}$, 1Atm)	80.1	110.6	136.2	144.0	139.3	138.0
密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 20 $^\circ\text{C}$)	0.8765	0.8669	0.8670	0.8802	0.8842	0.8611
蒸汽压(KPa, 25 $^\circ\text{C}$)	10.1~13.1	3.6~4.0	1.3	0.9	1.1~1.2	1.2
水溶解度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 25 $^\circ\text{C}$)	1800	347~707	113~222	113~223	122~223	107~215
$\text{Log } K_{oc}$	1.1~2.0	1.9~2.6	1.9~3.0	1.7~2.7	2.0~2.5	2.1~2.7
$\text{Log } K_{ow}$	1.6~2.4	2.1~3.0	3.1~3.4	2.8~3.2	3.1~3.4	3.1~3.3
$\text{Log } BCF$	0.5~1.5	0.2~3.3	0.7~2.7	0.8~2.3	0.8~2.4	1.2~2.4

K_{oc} 为有机碳-水分配系数, K_{ow} 辛醇-水分配系数, BCF 生物富集系数。

土壤的理化性质对 BTEX 在土壤上的吸附-解吸行为起着十分重要的作用,其中土壤有机质对 BTEX 吸附过程的影响是最复杂和最微妙的。土壤有机质主要由腐殖物质和部分分解的生物质组成,对 BTEX 的吸附起主要作用。土壤有机质含有多种疏水基、亲水基、自由基等官能团,一般情况下其含量越高,吸附越强。同其他有机污染物一样,BTEX 的吸附和滞留能力也随着有机碳含量的增加而增加(Zytner,1994)。

土壤中不同种类有机质对 BTEX 的吸附行为不同,土壤对 BTEX 的吸附作用强度和吸附等温线类型随土壤有机质的种类和含量比例不同而差异巨大。Chen 等(2007)发现,邻二甲苯在脂肪碳富集的胡敏素上的等温吸附行为表现出很强的吸附亲和性以及高的非线性。甲苯在腐殖酸上的吸附量随着腐殖酸密度的增加而下降,随着温度上升而上升。甲苯在腐殖酸上的吸附主要是扩散控制的(Shih *et al.*,2006)。Shih 和 Wu(2002)也发现,甲苯蒸汽在胡敏素上的吸附是可逆的,主要是由甲苯在胡敏素上扩散控制。分配作用是甲苯在胡敏素上吸附的主要机制。由此可知,甲苯在自然腐殖质上的吸附动力学主要是受其在聚合的腐殖质中的传质过程所决定。目前对 BTEX 在不同种类的有机质上的研究并不多,对于吸附机理更是不清楚,今后需增加这部分研究。

温度对有机污染物在土壤中的吸附作用有明显影响,因为吸附是一个放热的过程,对大多数化合物而言,温度越高,土壤对化合物的吸附作用越弱。而童玲等(2007)却发现温度对 BTEX 在土壤上吸附的影响是相反的结果。当吸附达到平衡后,温度升高,土壤对 BTEX 的吸附量呈显著上升趋势。他们认为,发生这种现象可能是由于 BTEX 属挥发性有机物,在水中的溶解度随温度升高而降低,温度升高使吸附量减小的效应小于温度升高使溶解度减小而引起的吸附量增加的效应。Rowe 等(2005)也发现了相似的结果,测定了 2 个温度下 BTEX 在膨润土防水毯上的吸附和扩散系数,低温时吸附和扩散系数较高温时低。Bornemann 等(2007)研究了苯和甲苯单一和共同存在时,在不同温度下燃烧制备的木炭上的吸附,发现燃烧温度对苯和甲苯的吸附起着重要的作用,高温时由于空隙率增加,表面积增加而导致吸附量明显增加。采用柱实验研究苯在砂土中的迁移时,发现随着水流动速率的增加,苯的不可逆

吸附部分减少(Kim *et al.*,2006)。

有机污染环境往往是多种有机污染物的共存体系,一种有机污染物的环境化学行为不仅受制于有机污染物自身的物理化学性质、土壤的化学组成与结构以及有机污染物和土壤介质之间的相互作用,而且常常受到复合污染(共存污染物)的影响,从而使污染物的迁移转化行为及生态效应发生改变。当 BTEX 共同存在时,由于烃的吸附能够有效增加有机粘土中有机质的含量,从而提高粘土对其他苯系物的进一步吸附,表现了共吸附效应(Sharmasarkar *et al.*,2000),共吸附效应导致了吸附等温线是非线性的,并且提高了 BTEX 混合物的吸附量。当 BTEX 相对于有机粘土的负荷量超过 $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,有机粘土对 BTEX 混合物的吸附量比单个化合物的吸附量大(Jaynes & Vance,1996)。然而,有研究发现,多种溶质共同存在时,改性膨润土对 BTEX 各溶质吸附存在竞争效应(Lo *et al.*,1998;Shen *et al.*,2004)。如果共存污染物使某个化合物的吸附减弱,则这种现象称为竞争效应。研究表明,竞争效应是广泛存在的,不仅存在于有机化合物之间,也存在于无机和有机化合物之间。Oyanedel-Craver 等(2007)研究了 2 种改性膨润土对苯和汞、镉、铅、锌 4 种重金属的同时吸附行为,当重金属存在时,苯在苯基三甲基铵(BTEA)改性膨润土上的吸附受到了抑制,而在十六烷基三甲基铵(HDTMA)改性的膨润土上,只有铅的存在抑制了苯的吸附,而其他重金属不存在抑制效应。当苯存在时,镉、铅、锌在 2 种改性膨润土上的吸附均受到了明显的抑制,但汞的吸附未受到影响。此外,有研究表明,细菌的存在会抑制苯在活性炭和藻酸盐串珠上的吸附(Choi *et al.*,2007)。

目前,利用表面活性剂改性天然粘土,使其成为有机粘土矿物,用于预防和治理 BTEX 污染的土壤和地下水的研究,获得较大的进展,并成为国内外该领域研究的热点。天然粘土经过表面活性剂改性后,分子量低的短链有机离子优先聚集在蒙脱石的层间表面形成能有效影响非离子有机污染物(NOCs)吸附的有机碳相(Shen,2002),对 BTEX 的吸附能力大大提高(Redding *et al.*,2002)。但是,不同的表面活性剂改性的粘土对 BTEX 吸附的机制不同,这主要与用于粘土改性的表面活性剂离子的结构和浓度相关。短链烷基官能团改性的膨润土对 BTEX 的吸附主要是表面吸附过程,而长链官能团

改性的膨润土对苯系物的吸附主要是分配过程 (Sharmasarkar *et al.*, 2000; Redding *et al.*, 2002; Shen *et al.*, 2004)。直链烷基离子改性的粘土比环烷基离子改性的粘土对 BTEX 的吸附量大 5 倍 (Jaynes & Vance, 1996)。苯、甲苯和苯酚在有机沸石上的吸附量会随着用于沸石改性的表面活性剂浓度的增加而增加 (Ghiaci *et al.*, 2004)。然而, Smith 等 (2003) 发现对于不同改性粘土, 苯的吸附量随着有机季铵阳离子浓度的变化趋势是不一样的。随着 HDTMA 离子含量与阳离子交换容量的百分比从 25% 增加到 120%, 苯的吸附量增加。但是, 随着 BTEA 离子含量与阳离子交换容量的百分比从 40% 增加到 120%, 苯的吸附量反而下降了。有机质对 BTEX 在不同有机粘土上吸附的影响也是不同的。苯在 HDTMA-蒙脱石上的吸附量随着有机碳的含量的增加而增加。相反, BTEA-蒙脱石对苯的吸附量是随着有机碳含量增加而下降的。苯在 BTEA-蒙脱石上的吸附量下降是由于粘土表面的正电荷阻碍了吸附位点 (Redding *et al.*, 2002)。

2 BTEX 在土壤环境中的挥发行为

BTEX 是典型的挥发性有机污染物。亨利常数 (K_H) 是描述有机化合物迁移过程的一个重要参数, 能够描述有机化合物从溶液中挥发出去的难易程度, 一般认为, $K_H > 1.01 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 挥发作用是有机化合物的主要迁移机理 (金相灿, 1990)。6 种 BTEX 的亨利系数都远远大于 $1.01 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此挥发作用对其迁移过程有着重要的影响 (李炳华等, 2006)。有文献表明, 在模拟河流及湖泊中, 其由挥发引起的半衰期分别为 1 h 及 3.5 d; 在土壤中, 苯的迁移性也较大, 可以很快从较干燥的土壤表层经挥发作用进入大气中去。李炳华等 (2006) 通过柱实验发现, 苯溶液的挥发速度在最初的大约 2 d 时间内最大, 从初始的 $1079 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 迅速降到 $780 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 此后挥发速度逐渐变慢, 到 26 d 左右的时候, 苯溶液的浓度仅有大约 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。不同环境条件下, BTEX 的挥发速率不同, 而且各种 BTEX 之间相比挥发速率也不一样。土壤质地和土壤含水量会影响污染物在土壤中的挥发过程。童玲等 (2008) 研究了 BTEX 在砂土、壤土和水 3 种下垫面上的挥发行为, 发现 3 种下垫面中 BTEX 的挥发速率常 (系) 数与蒸汽压的关系均呈线性正相关, 挥发速率系数随着组分蒸

气压的增大而明显增大, 3 种下垫面中 BTEX 组分及混合物的挥发速率大小依次为: 苯 > 甲苯 > BTEX > 二甲苯 > 乙苯。而且 BTEX 在静水面上挥发最快, 砂土中次之, 壤土中挥发最慢。

BTEX 在土壤中的挥发过程不仅受其本身理化性质的影响, 而且与土壤中各化合物的含量、土壤质地、含水率、有机质的含量以及温度、风速等环境因素有关。李冰和李玉瑛 (2007) 发现, 高温时土壤中柴油的挥发量较低温时高, 且土壤颗粒越细, 即土壤中粉粒和粘粒含量越高时, 挥发量越大。有机质质量分数高会抑制柴油在土壤中的挥发。表面活性剂存在时, BTEX 的挥发行为也会受到抑制, 且不同表面活性剂对 BTEX 的挥发行为抑制程度不同, 当表面活性剂含有更少极性的环氧乙烷和单环芳烃的溶解度更低时, 挥发减少的程度一般更大。表面活性剂浓度不同时, 挥发行为受抑制的程度也不同。表面活性剂浓度较低时, 对高水溶性溶质挥发过程的影响不明显, 而对不溶性溶质的挥发影响较明显。当表面活性剂的浓度高于临界胶束浓度时, 对所有 BTEX 的挥发过程都会有明显影响 (Chao *et al.*, 2008)。此外, 相同表面活性剂对 BTEX 挥发速率的抑制作用与 BTEX 的 K_{ow} 和亨利系数 (K_H) 均呈正相关 (沈学优等, 2005)。Chao 等 (2006) 利用 2 种表面活性剂淋洗高有机质和低有机质土壤, 进一步探讨了表面活性剂对苯系物挥发过程的影响。结果表明, 非离子表面活性剂对苯系物挥发过程的促进更明显。

3 BTEX 在土壤环境中的淋溶行为

淋溶是指污染物随渗透水在土壤中沿土壤垂直剖面向下的运动, 是污染物在水-土壤颗粒间吸附-解吸或分配的一种综合行为。淋溶的发生主要是由于溶解于土壤间隙水中的污染物随土壤间隙水的垂直运动而不断向下渗透, 它能使污染物进入地下水而造成污染。BTEX 化合物的溶解度相对于汽油的其他成分高得多, 是汽油在土壤中最容易随间隙水迁移的成分。BTEX 在土壤中淋溶可分为 2 种方式, 一种是 BTEX 随水通过均匀的土壤介质, 这种方式速度慢且量小; 另一种是 BTEX 随水通过土壤间隙或植物根际等大孔隙淋溶至土壤下层, 这种情况只是当下大雨或漫灌式浇灌时出现。目前对 BTEX 在土壤中的淋溶行为研究不多, 大部分都是伴随着吸附解吸行为的研究进行的。胡黎明等 (2003) 采

用土工离心试验技术对 BTEX 在非饱和土和地下水系统的迁移过程进行模拟,发现 BTEX 从泄漏点通过非饱和土层向下运移,在地下水位之上形成高质量分数区,并沿地下水侧向迁移,部分溶解的 BTEX 在水体扩散。地下水的流动对 BTEX 的迁移有一定影响。一般来说,土壤特性如有机质含量、空隙率和矿物质表面积对老化的石油烃的淋溶能力有明显的影响。然而,Huesemann 等(2005)却发现 BTEX 的淋溶曲线能很好地拟合于一维非水相液体溶解流动模型,BTEX 在高浓度原油污染的老化土壤中的淋滤行为与老化的土壤特性无关,而是取决于这些烃的溶解平衡。

4 BTEX 在土壤环境中的降解行为

BTEX 在土壤中的降解方式主要有 2 种:非生物降解和生物降解。非生物降解包括化学降解和光解作用,此外还可以通过挥发作用进入大气。微生物降解是 BTEX 在土壤中的最重要的生物降解方式。研究表明,微生物降解是从土壤中去掉 BTEX 的最佳方式(Kao *et al.* 2006)。微生物降解主要是利用微生物将苯系物转化为水、CO₂ 和甲烷等无机物质,从而达到去除土壤中 BTEX 的目的。

化学氧化降解过程是利用化学氧化剂与 BTEX 发生氧化-还原反应,将 BTEX 去除的过程。过氧化氢和过硫酸钠是目前化学修复 BTEX 污染土壤最常用的氧化剂。Crimi 和 Taylor(2007)比较了这 2 种氧化剂对 BTEX 污染物的氧化能力和氧化持久性。发现过硫酸钠比过氧化氢表现了更强的 BTEX 污染物氧化能力和氧化持久性。而且用硫酸亚铁和柠檬酸对过硫酸钠进行活化比调节 pH 或用过氧化氢活化具有更大的效能。Liang 等(2008)也指出 20 °C 时,含水层和土壤泥浆系统中的过硫酸盐可以有效的氧化 BTEX 化合物,并且 BTEX 的降解速率常数随着过硫酸盐浓度的增大而增加。当过硫酸盐和 BTEX 的摩尔比率为 100 时,土壤泥浆系统中 BTEX 降解的半衰期为 1.5 ~ 20.3 d。但是化学降解过程会破坏土壤结构,对原来土壤中的微生物会带来很大的危害。因此,目前对 BTEX 污染土壤进行修复的最佳方式就是微生物降解过程。

微生物对 BTEX 的降解作用分为好氧降解和厌氧降解过程。好氧降解过程主要是利用氧气作为电子受体,最终产物是 CO₂ 和 H₂O,氧气浓度是影响好氧降解过程的主要因素。但是,土壤中氧气的浓

度很低,而且污染土壤的石油会隔绝土壤与大气的交换,好氧降解菌很快就能耗尽土壤中的氧气,所以厌氧降解在去除芳烃的过程中起到主要的作用(Chen *et al.* 2008)。厌氧降解过程的电子受体主要有 NO₃⁻、SO₄²⁻、Fe³⁺、Mn²⁺ 和 CO₂,最终产物是甲烷、CO₂ 和矿物盐(Villatoro-Monzon *et al.* 2003; Dou *et al.* 2008)。微生物在生物降解的过程中起着关键的作用,是生物降解的主体,目前已经从各种环境中分离出了许多的 BTEX 降解菌,能够代谢降解污染物的微生物通常都是细菌,但是有研究发现,真菌在降解 BTEX 的过程中也起到了明显的作用(Leahy *et al.* 2003; Schulze & Tiehm, 2003; van Hamme *et al.* 2003; Nikolova & Nenov, 2005)。微生物对 BTEX 的具体代谢机制,前已经综述过多次(Jindrova *et al.* 2002; Martinez *et al.* 2007; Farhadian *et al.* 2008; Foght 2008; 范亚维和周启星 2008),在此不再赘述。土壤中 BTEX 的生物降解取决于污染物的性质、微生物菌群、影响微生物生长的因素及土壤的物化性质等。Dou 等(2008)考察了同样的细菌在不同电子受体条件下对 BTEX 的降解特性,发现相比于硫酸盐,硝酸盐是一种更佳电子受体。此外,他们给出了混合细菌属在硝酸盐和硫酸盐还原条件下对 BTEX 6 种测试基质的厌氧降解速率的顺序是:甲苯 > 乙苯 > 间二甲苯 > 邻二甲苯 > 苯 > 对二甲苯。微生物对 BTEX 的降解不仅与各化合物的性质相关,而且与 BTEX 的最初浓度有关,BTEX 的最初浓度不同时,微生物会表现出不同的利用类型。生物优先利用哪个基质取决于它们的毒性和初始浓度(Jo *et al.* 2008)。而且不同基质共同存在时,微生物对 BTEX 的降解也会表现出不同的效应,综合起来主要有 3 个方面:1)协同效应,即一种 BTEX 的存在促进其他 BTEX 的降解;2)拮抗效应,一种 BTEX 的存在抑制其他 BTEX 的降解;3)低浓度 BTEX 对其他 BTEX 化合物的降解有促进作用,然而高浓度有抑制作用(Dou *et al.* 2008)。Littlejohns 和 Daugulis(2008)建立了一种数学模型用来定量的描述这些相互作用,考虑了交互参数的动力学模型和共代谢模型能够准确的预测 BTEX 的降解和产生的生物量。向原有土壤中接种 BTEX 降解菌比单独用此降解菌降解 BTEX 化合物速度更快。甲苯、乙苯和二甲苯可以由加入的真菌降解然而苯需要本土固有微生物的活性才能被降解。中性条件下,真菌的存在对固有的土壤降解能力有很小的作用。但

是,在酸性条件下,固有降解菌的活性会受到抑制,真菌(*Cladophialophora* sp.)的存在会明显增加甲苯和乙苯的降解速率(Prenafeta-Boldu *et al.*, 2004)。此外,汽油中的其他成分共同存在时,对BTEX的降解过程也会产生影响。乙醇存在时,会改变微生物的群落结构和功能,降低含水层的氧化还原态,进而导致BTEX的降解率的降低(Feris *et al.*, 2008)。而当对甲基叔丁基醚(MTBE)存在时,BTEX的降解并不受其影响(Ruiz-Aguilar *et al.*, 2002)。

5 展望

资料显示,BTEX在土壤环境中的含量仍呈上升趋势。由于其具有很高的生物毒性,无疑将会受到人们越来越多的关注。而研究BTEX在土壤中的环境行为,对于全面评价其在环境中的归宿和生态毒性有很大的指导意义。尽管国外已经对BTEX做了很多的研究工作,但是大多数都集中于基本现象的研究和解释,有关这类物质具体的迁移转化过程与机理尚不是很清楚。建议以后加强以下几方面的研究工作:

1)加强对土壤自身吸附能力及吸附规律的研究。目前对BTEX在土壤上的吸附-解吸行为研究,大部分都是关于有机粘土对BTEX的吸附性能,有关天然土壤对BTEX的吸附-解吸研究还很少,在土壤介质和BTEX相互作用过程中,对BTEX起决定作用的是土壤中的有机质。对土壤有机质微观结构的了解可以进一步搞清楚吸附与解吸的机理。由于有机质在组成、结构和性质上的复杂性,尽管已经引入差热扫描分析(DSC)、CO₂微孔隙分析、红外光谱分析、XRD衍射分析等,但到目前为止,仍有许多问题没有解决。为此,必须引入新的技术从分子水平上认识吸附的本质。

2)研究方法由静态到动态、由室内研究转向室外研究,研究内容由单一到复合。目前对BTEX在土壤上吸附-解吸的研究,静态吸附实验较多,动力学实验和土柱实验相对较少。单一目标化合物及单一影响因素的研究较多,而多组分、多环境因素的研究变量较少。针对BTEX组分间共同存在时是竞争吸附还是共吸附,还存在着争议,需要实验进一步验证。而且一些动态实验和含有多变量的复合条件的实验能更好地模拟自然环境系统。因此,实验技术应不断完善,实验模拟应能更接近实地自然条件,或研究应由室内模拟逐步走向实地研究。

3)将分子生物学技术、同位素示踪技术以及先进的分析方法进一步应用于阐述BTEX降解路径及机理的研究上。目前关于BTEX在土壤上的生物降解研究,大多数文献都是集中于田间观察或者是运用某地土壤中富集的生物来考虑多基质的相互作用、对微生物降解的影响因素等。而很少有文献专门用特定条件下培养的纯种生物或者在自然条件能够起到降解作用的多种微生物联合作用做实验来阐述具体的降解路径。此外,分子生物学技术发展迅速,如实时的PCR监测技术、荧光原位杂交技术、梯度凝胶电泳技术等都可以应用到降解实验来确定降解菌属,阐明具体的降解机理,明确可能中间产物的环境效应。此外,环境中BTEX的分析方法不断改进,方法的检出限水平不断降低,对于研究BTEX环境行为有了很大的帮助。

4)尽快建立我国BTEX的土壤环境质量标准及污染土壤修复标准,以指导相关科研工作,使环境管理依法有效进行。

参考文献

- 范亚维,周启星. 2008. BTEX的环境行为与生态毒理. 生态学杂志, **27**(4): 632-638.
- 胡黎明,郝荣福,殷昆亭,等. 2003. BTEX在非饱和土和地下水系统中迁移的试验研究. 清华大学学报(自然科学版), **43**(11): 1546-1549.
- 金灿灿. 1990. 有机化合物污染化学. 北京:清华大学出版社.
- 李冰,李玉瑛. 2007. 影响柴油在土壤中挥发的因素. 生态环境, **16**(3): 802-806.
- 李炳华,陈鸿汉,何江涛,等. 2006. 长江三角洲某地区浅层地下水单环芳烃污染特征及其原因分析. 中国地质, **33**(5): 1124-1130.
- 沈学优,孙俊杰,马战宇,等. 2005. 表面活性剂对苯系物在静水面挥发的影响. 环境科学, **26**(1): 122-126.
- 童玲,郑西来,李梅,等. 2007. 土壤对苯系物的吸附行为研究. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), **39**(6): 856-861.
- 童玲,郑西来,李梅,等. 2008. 不同下垫面苯系物的挥发行为研究. 环境科学, **29**(7): 2058-2062.
- An YJ. 2004. Toxicity of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) mixtures to *Sorghum bicolor* and *Cucumis sativus*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **72**: 1006-1011.
- Andreoni V, Gianfreda L. 2007. Bioremediation and monitoring of aromatic-polluted habitats. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **76**: 287-308.
- Baek DS, Kim SB, Kim DJ. 2003. Irreversible sorption of benzene in sandy aquifer materials. *Hydrological Processes*, **17**: 1239-1251.

- Bornemann LC , Kookana RS , Welp G. 2007. Differential sorption behaviour of aromatic hydrocarbons on charcoals prepared at different temperatures from grass and wood. *Chemosphere* , **67** : 1033–1042.
- Braida WJ , Pignatello JJ , Lu YF , *et al.* 2003. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles. *Environmental Science & Technology* , **37** : 409–417.
- Campo P , Waniusiwo D , Cossec B , *et al.* 2008. Toluene-induced hearing loss in phenobarbital treated rats. *Neurotoxicology and Teratology* , **30** : 46–54.
- Chao HP , Lee JF , Juang LC , *et al.* 2006. Volatile organic compounds emission from contaminated soil during surfactant washing. *Environmental Engineering Science* , **23** : 923–932.
- Chao HP , Lee JF , Lee CK , *et al.* 2008. Volatilization reduction of monoaromatic compounds in nonionic surfactant solutions. *Chemical Engineering Journal* , **142** : 161–167.
- Chen DY , Xing BS , Xie WB. 2007. Sorption of phenanthrene , naphthalene and o-xylene by soil organic matter fractions. *Geoderma* , **139** : 329–335.
- Chen YD , Barker JF , Gui L. 2008. A strategy for aromatic hydrocarbon bioremediation under anaerobic conditions and the impacts of ethanol : A microcosm study. *Journal of Contaminant Hydrology* , **96** : 17–31.
- Choi JW , Choi NC , Mahendran B , *et al.* 2007. Sorption kinetics of aqueous benzene for attached bacteria on sorbents. *Current Applied Physics* , **7** : 13–17.
- Choi JW , Kim SB , Kim DJ. 2007. Desorption kinetics of benzene in a sandy soil in the presence of powdered activated carbon. *Environmental Monitoring and Assessment* , **125** : 313–323.
- Crimi ML , Taylor J. 2007. Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants. *Soil & Sediment Contamination* , **16** : 29–45.
- Daifullah AAM , Girgis BS. 2003. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* , **214** : 181–193.
- Dou JF , Liu X , Hu ZF , *et al.* 2008. Anaerobic BTEX biodegradation linked to nitrate and sulfate reduction. *Journal of Hazardous Materials* , **151** : 720–729.
- Dou JF , Liu X , Hu ZF. 2008. Substrate interactions during anaerobic biodegradation of BTEX by the mixed cultures under nitrate reducing conditions. *Journal of Hazardous Materials* , **158** : 264–272.
- Fahy A , Lethbridge G , Earle R , *et al.* 2005. Effects of long-term benzene pollution on bacterial diversity and community structure in groundwater. *Environmental Microbiology* , **7** : 1192–1199.
- Farhadian M , Vachelard C , Duchez D , *et al.* 2008. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater : A review. *Bioresource Technology* , **99** : 5296–5308.
- Feris K , Mackay D , de Sieyes N , *et al.* 2008. Effect of ethanol on microbial community structure and function during natural attenuation of benzene , toluene , and o-xylene in a sulfate-reducing aquifer. *Environmental Science & Technology* , **42** : 2289–2294.
- Foght J. 2008. Anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons : Pathways and prospects. *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology* , **15** : 93–120.
- Ghiaci M , Abbaspur A , Kia R , *et al.* 2004. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene , toluene , and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. *Separation and Purification Technology* , **40** : 217–229.
- Harwood CS , Gibson J. 1997. Shedding light on anaerobic benzene ring degradation : A process unique to prokaryotes ? *Journal of Bacteriology* , **179** : 301–309.
- Hawthorne SB , Miller DJ. 2003. Evidence for very tight sequestration of BTEX compounds in manufactured gas plant soils based on selective supercritical fluid extraction and soil/water partitioning. *Environmental Science & Technology* , **37** : 3587–3594.
- Huesemann MH , Hausmann TS , Fortman TJ. 2005. Leaching of BTEX from aged crude oil contaminated model soils : Experimental and modeling results. *Soil & Sediment Contamination* , **14** : 545–558.
- Jaynes WF , Vance GF. 1996. BTEX sorption by organo-clays : Cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes. *Soil Science Society of America Journal* , **60** : 1742–1749.
- Jindrova E , Chocova M , Demnerova K , *et al.* 2002. Bacterial aerobic degradation of benzene , toluene , ethylbenzene and xylene. *Folia Microbiologica* , **47** : 83–93.
- Jo MS , Rene ER , Kim SH , *et al.* 2008. Removal of BTEX compounds by industrial sludge microbes in batch systems : Statistical analysis of main and interaction effects. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* , **24** : 73–78.
- Kao CM , Huang WY , Chang LJ , *et al.* 2006. Application of monitored natural attenuation to remediate a petroleum-hydrocarbon spill site. *Water Science and Technology* , **53** : 321–328.
- Kim SB , Ha HC , Choi NC , *et al.* 2006. Influence of flow rate and organic carbon content on benzene transport in a sandy soil. *Hydrological Processes* , **20** : 4307–4316.
- Kim SB , Hwang I , Kim DJ , *et al.* 2003. Effect of sorption on benzene biodegradation in sandy soil. *Environmental Toxicology and Chemistry* , **22** : 2306–2311.
- Leahy JG , Tracy KD , Eley MH. 2003. Degradation of mixtures of aromatic and chloroaliphatic hydrocarbons by aromatic hydrocarbon-degrading bacteria. *FEMS Microbiology Ecology* , **43** : 271–276.
- Liang CJ , Huang CF , Chen YJ. 2008. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. *Water Research* , **42** : 4091–4100.
- Littlejohns JV , Daugulis AJ. 2008. Kinetics and interactions of BTEX compounds during degradation by a bacterial consortium. *Process Biochemistry* , **43** : 1068–1076.

- Lo IMC , Lee SCH , Mak RKM. 1998. Sorption of nonpolar and polar organics on dicetyldimethylammonium-bentonite. *Waste Management & Research* , **16** :129-138.
- Lu YF , Pignatello JJ. 2002. Demonstration of the " Conditioning effect " in soil organic matter in support of a pore deformation mechanism for sorption hysteresis. *Environmental Science & Technology* , **36** :4553-4561.
- Martinez S , Cuervo-Lopez FM , Gomez J. 2007. Toluene mineralization by denitrification in an up flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Bioresource Technology* , **98** :1717-1723.
- Nikolova N , Nenov V. 2005. BTEX degradation by fungi. *Water Science and Technology* , **51** :87-93.
- Oyanedel-Craver VA , Fuller M , Smith JA. 2007. Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science* , **309** :485-492.
- Prenafeta-Boldu FX , Ballerstedt H , Gerritse J , et al. 2004. Bioremediation of BTEX hydrocarbons : Effect of soil inoculation with the toluene-growing fungus *Cladophialophora* sp. strain T1. *Biodegradation* , **15** :59-65.
- Redding AZ , Burns SE , Upton RT , et al. 2002. Organoclay sorption of benzene as a function of total organic carbon content. *Journal of Colloid and Interface Science* , **250** :261-264.
- Rowe RK , Mukunoki T , Sangam HP. 2005. BTEX diffusion and sorption for a geosynthetic clay liner at two temperatures. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* , **131** :1211-1221.
- Ruiz-Aguilar GML , Fernandez-Sanchez JM , Kane SR , et al. 2002. Effect of ethanol and methyl-tert-butyl ether on monoaromatic hydrocarbon biodegradation : Response variability for different aquifer materials under various electron-accepting conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry* , **21** :2631-2639.
- Schulze S , Tiehm A. 2003. Assessment of microbial natural attenuation in groundwater polluted with gasworks residues. 4th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Hazardous Substances in Water. Aachen , Germany : IW Publishing.
- Sharmasarkar S , Jaynes WF , Vance GF. 2000. BTEX sorption by montmorillonite organo-clays : TMPA , ADAM , HDT-MA. *Water , Air , and Soil Pollution* , **119** :257-273.
- Shen XY , Lu YY , Zhu LZ , et al. 2004. Sorption of BTEX mixtures to organobentonites. *Journal of Environmental Sciences* , **16** :222-225.
- Shen YH. 2002. Sorption of benzene and naphthol to organobentonites intercalated with short chain cationic surfactants. *Journal of Environmental Science and Health Part A : Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* , **37** :43-54.
- Shih YH , Wu SC , Lin JS , et al. 2006. Sorption kinetics of toluene in humic acid : A computational approach. *Environmental Toxicology and Chemistry* , **25** :305-309.
- Shih YH , Wu SC. 2002. Sorption kinetics of toluene in humin under two different levels of relative humidity. *Journal of Environmental Quality* , **31** :970-978.
- Smith JA , Bartelt-Hunt SL , Burns SE. 2003. Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media. *Journal of Hazardous Materials* , **96** :91-97.
- van Hamme JD , Singh A , Ward OP. 2003. Recent advances in petroleum microbiology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* , **67** :503-549.
- Villatoro-Monzon WR , Mesta-Howard AM , Razo-Flores E. 2003. Anaerobic biodegradation of BTEX using Mn(IV) and Fe(III) as alternative electron acceptors. *Water Science and Technology* , **48** :125-131.
- Zytner RG. 1994. Sorption of benzene , toluene , ethylbenzene and xylenes to various media. *Journal of Hazardous Materials* , **38** :113-126.

作者简介 任文杰 男 ,1986 年生 ,硕士研究生。主要从事污染生态毒理学、污染生态化学研究。E-mail :rwj031@163.com
责任编辑 魏中青