

中国科学院广州地球化学研究所

区域环境污染与控制学科组

千字文



编辑：钟广财

[2014年11月，第2期]

目录

海州香薷研究进展（江龙飞）	1
邻苯二甲酸酯类塑化剂研究进展（孙迎涛）	3
目前抗生素抗性基因的研究新进展（蒋昊余）	5
浅谈微生物磷脂脂肪酸的碳同位素在自然森林土壤生态系统微生物碳源解析中的应用（姜懿珊）	8
山地土壤有机质含量对 POPs 分布的影响（刘昕）	12
水溶性有机碳的吸光性研究（上）（莫扬之）	14

海州香薷研究进展

江龙飞

铜作为生物体所需的一种必需元素, 广泛纯在于自然环境中。据报道, 在我国土壤环境中, 铜平均含量为 22.6mg/kg (魏复盛; 陈静生; 吴燕玉; 郑春江, 1991)。由于长期缺乏有效管理, 随着工业排放, 采矿活动的进行, 铜污染越来越严重。植物修复在重金属富集和成本方面有着巨大优势 (Salt et al., 1998), 受到广大科研工作者的重视。

海州香薷 (*Elsholtzia haichiwensis* 或 *Elsholtzia splendens*) 作为中国原生的铜超级累植物, 在铜污染修复方面有着巨大潜力。唐世荣等研究发现, 在中国铜矿区发现的海州香薷可以积累重金属铜, 在其叶片中, 铜的浓度最高可以达到 391 mg/kg, 平均为 102mg/kg (Tang et al., 1999)。水培条件下, 当铜浓度达到 500 μM 和 1000 μM 时, 海州香薷茎部铜积累量干重分别为 1133 mg/kg 和 3417 mg/kg (Yang et al., 2002)。其积累铜的特性能够在很大程度上减少污染土壤中铜的含量。有研究表明, 经过一个生长季, 海州香薷可以将土壤中醋酸铵可交换态铜的浓度由 78 mg/kg 减少为 55 mg/kg (Jiang et al., 2004)。

目前, 铜对海州香薷影响的研究已经较为深入。研究认为, 海州香薷可以在 80 mg/kg 可交换态铜或者 1000 mg/kg 总铜存在的环境条件下正常生长 (Jiang et al., 2004)。在低污染状态下, 铜甚至可以促进海州香薷的生长。Yang 等发现, 在溶液培养条件下, 50 μM 至 100 μM 的铜能够提高海州香薷的生长能力 (Yang et al., 2002), 而在 Jiang 等的研究结果中发现, 当铜浓度大于等于 100 mg/kg 时, 海州香薷的茎部生长受到了一定程度的刺激 (Jiang et al., 2008)。此外, 铜对海州香薷叶绿素的含量也有影响。低浓度的铜会增加叶绿素 a 的含量, 高浓度的铜则会减少叶绿素 a 的含量; 铜对叶绿素 b 基本没有影响 (Peng et al., 2013)。

海州香薷对铜的耐性和积累能力会受众多因素的影响。其种质本生就是一大影响因素。谢明吉等通过研究矿区和非矿区这两种不同来源的海州香薷发现, 在相同浓度的通处理下, 矿区种丙二醛的含量明显低于非矿区种, 矿区种体内含有更多的抗坏血酸和还原型谷胱甘肽, 能降低膜脂的过氧化水平, 具有更强的抗氧化能力, 即矿区种和非矿区种相比, 对铜的具有更好的耐受性 (谢明吉; 柯文山等, 2005)。海州香薷对铜污染土壤的修复还受到 EDDS、EDTA、柠檬酸、堆肥等物质添加的影响。EDDS 能够提高铜在海州香薷叶片中的浓度, 并且可以改变其各部分铜浓度的比值 (Wu et al., 2007)。Yang 等人将 EDTA、柠檬酸、堆肥对海州香薷的影响做了比较, 发现在不同土壤中, 它们的表现存在明显差异, 总体来说 EDTA 效果最为明显 (Yang et al., 2005)。由此可见, 螯合剂在植物修复中的作用不可忽视, 同时有机肥也具

有一定的作用(Peng et al., 2005)。

海州香薷对铜污染土壤的修复能力显而易见, 随着研究的深入, 研究者通过各种方式提高了其修复能力。海州香薷在修复方面的前景不可忽视。

参考文献:

- Jiang, L.Y., Yang, X.E., Chen, J.M., 2008. Copper tolerance and accumulation of *Elsholtzia splendens* Nakai in a pot environment. *J Plant Nutr* 31, 1382-1392.
- Jiang, L.Y., Yang, X.E., He, Z.L., 2004. Growth response and phytoextraction of copper at different levels in soils by *Elsholtzia splendens*. *Chemosphere* 55, 1179-1187.
- Peng, H.Y., Kroneck, P.M.H., Kupper, H., 2013. Toxicity and Deficiency of Copper in *Elsholtzia splendens* Affect Photosynthesis Biophysics, Pigments and Metal Accumulation. *Environ Sci Technol* 47, 6120-6128.
- Peng, H.Y., Yang, X.E., Jiang, L.Y., He, Z.L., 2005. Copper phytoavailability and uptake by *Elsholtzia splendens* from contaminated soil as affected by soil amendments. *J Environ Sci Heal A* 40, 839-856.
- Salt, D.E., Smith, R.D., Raskin, I., 1998. Phytoremediation. *Annu Rev Plant Phys* 49, 643-668.
- Tang, S.R., Wilke, B.M., Huang, C.Y., 1999. The uptake of copper by plants dominantly growing on copper mining spoils along the Yangtze River, the People's Republic of China. *Plant Soil* 209, 225-232.
- Wu, L.H., Sun, X.F., Luo, Y.M., Xing, X.R., Christie, P., 2007. Influence of [S, S]-EDDS on phytoextraction of copper and zinc by *Elsholtzia splendens* from metal-contaminated soil. *Int J Phytoremediat* 9, 227-241.
- Yang, M.J., Yang, X.E., Romheld, V., 2002. Growth and nutrient composition of *Elsholtzia splendens* Nakai under copper toxicity. *J Plant Nutr* 25, 1359-1375.
- Yang, X.E., Peng, H.Y., Jiang, L.Y., 2005. Phytoextraction of copper from contaminated soil by *Elsholtzia splendens* as affected by EDTA, citric acid, and compost. *Int J Phytoremediat* 7, 69-83.
- 魏复盛; 陈静生; 吴燕玉; 郑春江, 1991. 中国土壤环境背景值研究. *环境科学* 12, 8.
- 谢明吉;柯文山等, 2005. 铜胁迫下两种海州香薷的膜脂过氧化水平及抗氧化能力比较. *生态学杂志* 24.

邻苯二甲酸酯类塑化剂研究进展

孙迎涛

邻苯二甲酸酯类 (PAEs) 塑化剂根据其支链长短分为两类, 支链较短且易被生物降解和矿化的包括: 邻苯二甲酸二甲酯金; 邻苯二甲酸二乙酯(DEP); 邻苯二甲酸二丁酯(DBP); 邻苯二甲酸二戊酯(DPP); 邻苯二甲酸二丙酯(DPrP); butyl-benzyl phthalate(BBP); 支链较长且不易被生物降解的有: 邻苯二甲酸二己酯 (DHP), 邻苯二甲酸二辛酯 (DOP), 邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯 (DEHP)。已有研究表明, 支链的长度一定程度影响 PAEs 的生物降解。支链越长的 PAEs 越难被降解, 可能是由于支链的位阻效应影响降解酶与 PAEs 的结合, 进而抑制 PAEs 的生物(夏凤毅等, 2004)。Yuan (2002) 测试不同条件下八种 PAEs 的半衰期, 研究表明好氧条件较厌氧和兼性厌氧条件更有利于 PAEs 的降解。其研究发现, 好氧条件下, DEP、DPP、DBP、DPhP、BBP、DHP、DCP 和 DEHP 的半衰期分别为 2.5、2.8、2.9、2.6、3.1、9.7、11.1 和 14.8 天; 而在厌氧条件下, 它们的半衰期分别为 33.6、25.7、14.4、14.6、19.3、24.1、26.4 和 34.7 天。

PAEs 降解菌株筛选研究进展

目前筛选到的可培养降解 PAEs 的微生物主要是在好氧和兼性厌氧条件下(Liang *et al.*, 2008), 如 *Methylobacterium*(Li *et al.*, 2007), *Sphingomonas*(Fang *et al.*, 2007), *Comamonas*(Wang *et al.*, 2003), *Pseudomonas*(Feng *et al.*, 2004; Xu *et al.*, 2007) 等。如 Jin(2013) 设计好氧条件下, 添加混合 PAEs 污染物(浓度 500 mg/L) 筛选功能降解菌, 经形态学和生理化学指标鉴定为 *Sphingobium* 属, 并优化其培养条件, 表明筛选的纯菌在 30°C, pH 为 7.0 的条件下纯菌的降解能力最高。

但关于厌氧条件下塑化剂降解菌的筛选报道较少, 发现的降解菌仅有三株: 一株 *Clostridium sp.*和两株 *Bacillus sp.* (Chang *et al.*, 2005)。此外, 真菌也可以通过分泌胞外酶对 PAEs 进行降解(Liang *et al.*, 2008)。

塑化剂降解基因研究

邻苯二甲酸(PA)是 PAEs 微生物降解过程中关键的中间产物, 其生物降解主要是双加氧酶参与的烷基化苯环过程。目前发现的参与 PA 生物降解的双加氧酶主要有两种: 3,4-双加氧酶(革兰氏阳性菌)和 4,5-双加氧酶(革兰氏阴性菌)。

Jin (2010) 设计简并引物扩增 3,4-双加氧酶基因, 上游引物为 5'-STTYAAYATGTGCCTSCAYC-3'(Y 代表 A or C, S 代表 G or C, R 代表 A or G, V 代

表 A, C, or G), 下游引物 5'-CCCARTTCTCVACRTCRTC-3, 扩增出的双加氧酶片段长度大约为 894bp。PCR 程序为: 95℃ 预变性 10 min; 35 循环: 94℃ 变性 1 min, 56℃ 退火 1 min, 72℃ 延伸 1 min; 最后在 72℃ 延伸 10 min。

Jin (2012) 利用反转录实时荧光定量 PCR(RT-qPCR)的方法定量研究双加氧酶表达量随 DBP 添加的变化情况, 设计 3,4-双加氧酶基因引物: 上游引物 5'-CGGTCGCATCATCGGTCTT-3', 下游引物 5'-CCCTTGCTCTGCTTGGTGTA-3' (扩增出的片段长度大约为 209bp), PCR 程序为: 94℃ 预变性 10 min; 45 个循环: 94℃ 变性 30 s, 58℃ 退火 30 s, 72℃ 延伸 30 s, 其结果显示添加污染物 DBP, *Gordonia* sp. strain QH-11 合成的双加氧酶含量显著增加。

参 考 文 献:

- Chang B V, Liao C S, Yuan S Y. Anaerobic degradation of diethyl phthalate, di-n-butyl phthalate, and di-(2-ethylhexyl) phthalate from river sediment in Taiwan[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(11):1601-1607.
- Jin D. Biodegradation of Di-n-Butyl Phthalate by *Rhodococcus* sp. JDC-11 and Molecular Detection of 3,4-Phthalate Dioxygenase Gene[J]. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2010, 20(10):1440-1445.
- Jin D, Bai Z, Chang D, et al.. Biodegradation of di-n-butyl phthalate by an isolated *Gordonia* sp. Strain QH-11: Genetic identification and degradation kinetics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221-222:80-85.
- Jin D, Kong X, Cui B, et al.. Biodegradation of Di-n-Butyl phthalate by a newly isolated halotolerant *sphingobium* sp.[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, 14(12):24046-24054.
- Liang D, Zhang T, Fang H H P, et al.. Phthalates biodegradation in the environment[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, 80(2):183-198.
- Yuan S Y, Liu C, Liao C S, et al.. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments[J]. *Chemosphere*, 2002, 49(10):1295-1299.
- 夏凤毅, 郑平, 周琪, 等. 邻苯二甲酸酯化合物生物降解性与其化学结构的相关性[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2004(02):26-31.

目前抗生素抗性基因的研究新进展

蒋昊余

中国作为世界抗生素最大的生产和使用国, 每年生产大概 21 万吨的抗生素, 其中用于养殖业、农业和医用的占 85%。大量抗生素通过粪便和土壤施肥等方式直接造成了抗生素在环境中残留, 从而产生点源污染。例如, 对我国华北最大的水系, 海河流域进行 12 种抗生素研究, 磺胺类抗生素具有最高检出浓度 (24-385ng/L) 及最高检出率 (76%-100%), 污染源调查情况为, 8 种抗生素均来源于养猪场和鱼塘的禽畜用药, 检出量为 0.12-47 μ g/L, 是当地污水处理厂污水的 1-2 个数量级, 磺胺二甲基嘧啶 (SCP) 在样品中全检出(Luo et al., 2011)。

抗生素可在环境中进行迁移、转化、分配、降解和消亡, 其行为与归趋主要受吸附、非生物和生物过程等多种因素影响。抗生素在水和沉积物界面的分配行为, 不仅受抗生素使用情况所影响, 还受到消减规律的制约。河流速率是影响磺胺类, 喹诺酮类和大环内酯类抗生素一级消减指数 K 最重要的因素, 更高的流速导致更高的 K , 说明更易被稀释迁移。然而, 对于四环素, 底泥的有机物和阳离子交换能力使其吸附作用远大于流水作用, 这说明底泥对减少四环素的迁移起到至关重要的作用, 不易迁移(Luo et al., 2011)。

抗生素的使用诱导了抗性基因的产生, 同时导致抗性致病菌的滋生, 且 ARGs 能通过转化、转导和接合等方式进行水平基因转移 (HGT), 在同种和不同种细菌种属间进行传播扩散, 从而产生多重耐药性细菌, 甚至引发超级细菌。高盼盼等人对天津六处水产养殖场的水环境中的磺胺类和四环素类抗性细菌进行研究。发现芽孢杆菌是磺胺二甲基嘧啶 (占 63.27%) 和四环素 (占 57.14%) 的主要细菌种属。 *tetM*、*tetO*、*tetT*、*tetW*、*sul1* 和 *sul2* 中至少有两种基因都能在蜡样芽孢杆菌、枯草芽孢杆菌、巨大芽孢杆菌和不动杆菌 *lwoffi* 中被检测到, 在蜡样芽孢杆菌中均能检测到上述基因, 说明被检测区域具有多重耐药性。同时通过进化系统分析, 发现 *sul1* 能在肠道细菌和本地细菌 (如芽孢杆菌属) 间进行迁移, 在本地细菌中也发现几种抗性条件致病菌, 增加了 ARGs 影响大众健康的风险(Gao et al., 2012)。新德里梅塔洛- β -内酰胺酶 (NDM-1) 便是目前所发现的能引发多重耐药性细菌的主要元凶之一, 并发现其在我国北部的污水处理厂的脱水废污泥中大量检出, 远高于在污水中的含量, 且能向本地细菌转移且增殖(Luo et al., 2013)。

对 ARGs 的扩散分子机制进行机理研究, 发现 ARGs 的扩散与胞外 DNA 密切相关。研究发现, 相关水体和沉积物中的胞外 DNA (eDNA) 浓度大于胞内 DNA (iDNA); 由于 eDNA

与粘土颗粒和有机质有关, 沉积物中 eDNA 的浓度大于 iDNA 的浓度; ARGs 在沉积物的浓度远大于水体中的浓度, 在沉积物中 ARGs 的 eDNA 浓度大于 iDNA, 与此同时, ARGs 在超过 20 周的时间后依然能被检测出来, 而染色体上编码的 16SrRNA 基因在 8 周后却无法检测到, 这说明在沉积物中, 质粒承载的 ARGs 更持久; 另外, 本地细菌和胞外 ARG (如卡那霉素抗性基因) 之间的转移情况也被进一步发现。该研究说明沉积物中的 eDNA 是使 ARGs 能够增值的重要的库(Mao et al., 2014), 是对 ARGs 在多介质归趋的一个重要补充。

除却已发现的环境中重金属、消毒剂、洗涤剂等污染物, 对 ARGs 的筛选和水平转移具有促进作用(Yang et al., 2013), 作为工业挥发性有机溶剂的离子液体 (ILs) 也能促进 ARGs 的扩散。该研究以 1-丁基-3-甲基咪唑-六氟磷酸盐 ([BMIm][PF6]) 为研究对象, 发现在净水中, [BMIm][PF6]能大幅提高 *sul1*, 以及能够促进使 ARG 扩散的 1 类整合子的数量。通过测序, 和在不同的本地产碱杆菌属与不动杆菌属的菌株之间进行的 1 类整合子转移试验, 发现在离子液体中, 1 类整合子水平转移频率达之前的 88 倍。流式细胞术验证了离子液体能够提高膜通透性, 通过 1 类整合子促进 *sul1* 进行转移, 从而达到扩散的作用(Luo et al., 2014)。

参考文献:

- Gao, P., Mao, D., Luo, Y., Wang, L., Xu, B., Xu, L., 2012. Occurrence of sulfonamide and tetracycline-resistant bacteria and resistance genes in aquaculture environment. *Water Research* 46, 2355-2364.
- Luo, Y., Wang, Q., Lu, Q., Mu, Q., Mao, D., 2014. An Ionic Liquid Facilitates the Proliferation of Antibiotic Resistance Genes Mediated by Class I Integrons. *Environmental Science & Technology Letters* 1, 266-270.
- Luo, Y., Xu, L., Rysz, M., Wang, Y., Zhang, H., Alvarez, P.J.J., 2011. Occurrence and Transport of Tetracycline, Sulfonamide, Quinolone, and Macrolide Antibiotics in the Haihe River Basin, China. *Environmental Science & Technology* 45, 1827-1833.
- Luo, Y., Yang, F., Mathieu, J., Mao, D., Wang, Q., Alvarez, P.J.J., 2013. Proliferation of Multidrug-Resistant New Delhi Metallo- β -lactamase Genes in Municipal Wastewater Treatment Plants in Northern China. *Environmental Science & Technology Letters* 1, 26-30.
- Mao, D., Luo, Y., Mathieu, J., Wang, Q., Feng, L., Mu, Q., Feng, C., Alvarez, P.J.J., 2014. Persistence of Extracellular DNA in River Sediment Facilitates Antibiotic Resistance Gene

Propagation. *Environmental Science & Technology* 48, 71-78.

Yang, F.-x., Mao, D.-q., Luo, Y., Wang, Q., Mu, Q.-h., 2013. Horizontal transfer of antibiotic resistance genes in the environment. *Yingyong Shengtai Xuebao* 24, 2993-3002.

浅谈微生物磷脂脂肪酸的碳同位素在自然森林土壤生态系统微生物碳源解析中的应用

姜懿珊

摘要 土壤微生物 PLFA 的碳同位素水平可以确定自然生态系统 (Natural) 和人工实验室控制模型 (Control) 中微生物的碳源来自现代碳 (Modern) ——植物碳和表层土壤碳, 还是古碳 (Ancient) ——包括深层土壤碳或石油污染物等。本文主要介绍了土壤微生物磷脂脂肪酸 (PLFA) 的稳定碳同位素 (^{13}C) 和放射性碳同位素 (^{14}C) 应用于自然森林土壤生态系统中探究微生物碳源的解释机理。

关键词: 土壤微生物碳源, 磷脂脂肪酸 (PLFA), 稳定碳同位素 (^{13}C), 放射性碳同位素 (^{14}C)

1.1 自然森林生态系统模型中土壤微生物的碳源

自然森林生态系统中微生物碳源来自于大气、土壤和植物。其中, 植物和土壤是微生物代谢有机质的直接来源。在我们所研究的自然森林土壤生态系统中, 由于研究地点为远离人类污染的原始森林, 所以可以使用土壤微生物 PLFA 的碳同位素较为准确的探寻微生物碳代谢的碳源来自于原始森林生态系统中的植物碳和表层土壤碳 (Modern) 或深层土壤碳 (Ancient)。

1.1.1 土壤有机碳

由于土壤有机质 (TOC) 和土壤 PLFA 的稳定碳同位素水平十分接近, 因此应用稳定碳同位素来确定土壤微生物碳源是不准确的。(Faure, 1977)

通过整体或单体 PLFA 的放射性碳同位素 (^{14}C) 值来确定土壤微生物的碳源是一种相对较新且十分有效的手段。在这个手段出现之前, 在其他途径的研究中, 我们得到微生物善于优先利用较新的、易分解的土壤有机质而不是较老的、顽固的土壤有机质的结论。(Rethemeyer, Grootes and Bruhn, 2004, Trumbore, 2009)之后, 其他研究者使用土壤 PLFA 的碳同位素手段进行土壤碳循环研究, 得到了相似的结论, 即微生物在自然土壤生态系统中, 优先代谢主要存在于表层土壤中易于利用的现代碳(Rethemeyer, Grootes and Bruhn, 2004, Trumbore, 2009, Slater, White and Eglinton, 2005)。这样, 我们可以推断出, 随着时间的增加, 土壤表层不稳定的现代有机质被土壤微生物代谢, 而顽固有机碳 (古碳) 就被累积到深层土壤中, 造成了表层土壤碳 (Modern) 和深层土壤碳 (Ancient) 放射性碳同位素水平的差异。利用这个差异, 与土壤微生物 PLFA 放射性碳同位素水平相比较, 就可以确定土壤微生物代

谢土壤有机碳的碳源。

1.1.2 植物碳

在森林土壤生态系统中, 微生物代谢有机碳的另一个重要来源是植物碳。植物吸收大气中碳, 最终被微生物合成利用, 表现在土壤 PLFA 的碳同位素水平中。在森林生态系统中, 植物的生长周期相对地质年代可以忽略不计, 全部归于现代碳 (Modern)。二十世纪六十年代以来, 核试验造成大气中放射性碳同位素始终处于较高水平 ($\Delta^{14}\text{C}_{\text{大气}} \approx +55\%$) (Trumbore, 2009, Turnbull, Lehman and Miller, 2007)。到现在为止, 这个影响存在于大部分植物生长周期之内, 因此植物碳放射性同位素与大气放射性碳同位素一致, 会处于一个较高的水平。微生物 PLFA 放射性碳同位素与其想对比所得数据, 可以作为土壤微生物直接利用植物碳源的依据。而将土壤微生物 PLFA 中的稳定碳同位素水平与植物碳稳定同位素 (C3、C4 植被) 水平相比较, 可以模糊地确定土壤微生物代谢植物碳的植被类型。

1.2 土壤微生物 PLFA 的 ^{13}C 对于微生物碳源的解释机理

在前人的研究中, 大部分土壤微生物 PLFA 的 ^{13}C 与土壤总有机碳 (TOC) 的 ^{13}C 范围相接近, 整体上值略低于土壤 TOC 的 ^{13}C 值。对于这种略低的情况, 有研究人员解释为是好养异养菌的存在所造成的, 但是这个结论并未得到广泛认同 (Hayes, J. M., 2001, Blair, N., 1985)。

值得注意的是结构较为特殊的两种 PLFA: 带有环状结构的 cycC17 和 cycC19 所代表的非典型性异养需氧菌。许多研究人员发现, 它们的 ^{13}C 值相较土壤 TOC 的 ^{13}C 值更低 (Cowie, Greenberg and Slater, 2010)。对于这种情况, 有研究人员解释为其不饱和环状结构上来源于蛋氨酸的一个 ^{13}C 水平很低的甲基所造成的 (Grogan and Cronan, 1997, Sacks and Brenna, 2003)。也有研究者解释为 cycC17 和 cycC19 所代表的微生物喜食甲烷等 ^{13}C 含量低的碳源 (Jahnke, L. L., 2001)。

1.3 土壤微生物 PLFA 的 ^{14}C 对于微生物碳源的解释机理

在原始森林土壤生态系统中, 微生物代谢碳源主要来自于土壤有机碳和植物碳。如之前所讲, 在没有其它碳源加入的基础上, 土壤微生物主要代谢土壤表层中不稳定易分解的有机现代碳。在我们所研究的原始森林表层土——土壤微生物最为活跃的淋溶层土壤中, 我们可以分别测量淋溶层土壤 TOC 的 ^{14}C 和植物的 ^{14}C , 分别定义为 C_{TOC} 和 C_{plant} , 那么在忽略其它碳源的基础上, 根据质量守恒可以设定一个等式:

$$\Delta^{14}\text{C}_{\text{PLFA}} = \Delta^{14}\text{C}_{\text{TOC}} \times f + \Delta^{14}\text{C}_{\text{Plant}} \times (1 - f)$$

利用这个等式可以大概计算出不同土壤微生物分别代谢土壤有机碳的百分比 f 和植物碳

的百分比 $1-f$ 。

参考文献:

- Hayes, J. M. , Fractionation of the Isotopes of Carbon and Hydrogen in Biosynthetic Processes. In Stable Isotope Geochemistry - Mineral Society of America[J]. Valley, J., Cole, D., Eds.; Washington, D.C., 2001; Vol. 43.
- Blair, N.; Leu, A.; Mun˜oz, E.; Olsen, J.; Kwong, E.; Des Marais, D. Carbon isotopic fractionation in heterotrophic microbial metabolism[J]. Appl. Environ. Microb. 1985, 50 (4), 996–1001.
- Jahnke, L. L.; Eder, W.; Huber, R.; Hope, J. M.; Hinrichs, K. U.; Hayes, J. M.; Des Marais, D. J.; Cady, S. L.; Summons, R. E. Signature lipids and stable carbon isotope analyses of Octopus Spring hyperthermophilic communities compared with those of Aquificales representatives[J]. Appl. Environ. Microb. 2001, 67(11), 5179–5189.
- G. Faure. Principles of isotope geology[M]. 1977.
- J. Rethemeyer, P. M. Grootes, F. e. Bruhn. Age heterogeneity of soil organic matter[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004, 223–224(0): 521-527.
- S. Trumbore. Radiocarbon and Soil Carbon Dynamics[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2009, 37:47-66.
- G. F. Slater, H. K. White, T. I. e. Eglinton. Determination of Microbial Carbon Sources in Petroleum Contaminated Sediments Using Molecular ^{14}C Analysis[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(8): 2552-2558.
- J. C. Turnbull, S. J. Lehman, J. B. e. Miller. A new high precision $^{14}\text{CO}_2$ time series for North American continental air[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2007, 112(D11): D11310.
- B. R. Cowie, B. M. Greenberg, G. F. Slater. Determination of Microbial Carbon Sources and Cycling during Remediation of Petroleum Hydrocarbon Impacted Soil Using Natural Abundance ^{14}C Analysis of PLFA[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(7): 2322-2327.
- D. W. Grogan, J. E. Cronan, Jr. Cyclopropane ring formation in membrane lipids of bacteria[J]. Microbiol Mol Biol Rev, 1997, 61(4): 429-41.

G. L. Sacks, J. T. Brenna. High-Precision Position-Specific Isotope Analysis of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in Leucine and Methionine Analogues[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(20): 5495-5503.

山地土壤有机质含量对 POPs 分布的影响

刘昕

山地高程不同, 成土条件中的气候和植被类型也不同, 必然造成土壤性质的相应变化。一般将山地垂直带分为森林带及高山带, 高山带最上部为现代冰川, 冰川带与森林带之间的地带根据其海拔高度分为高山和亚高山两个带。

森林带土壤包括黄棕壤、棕壤、暗棕壤等。高山带土壤包括沼泽土、草甸土、寒漠土等。土壤有机质是土壤中各种含碳有机化合物的总称, 可用总有机碳 (TOC) 含量表示, 它与矿物质一起构成土壤的固相部分。一般来说, 土壤有机质主要来源于动植物及微生物残体, 其主要的化合物组成是类木质素和蛋白质, 其次是半纤维素、纤维素以及乙醚和乙醇等可溶性化合物。土壤腐殖质是除未分解和半分解、植物残体及微生物体以外的有机物质的总称, 通常占土壤有机质的 90% 以上。不同土壤类型的 TOC 含量差异很大, 例如泥炭土、一些森林土壤的 TOC 值可达 30% 以上; 而耕作土壤则多在 5% 以下。高山草甸土是高原亚寒带湿润嵩草草甸植被下形成的土壤。由于高寒, 土壤有机质不易分解, 有明显的泥碳化有机质累积过程, 故土壤 TOC 含量也不会太低(张凤荣, 2001)。例如四川省贡嘎山东坡高山草甸带 O 层土壤的 TOC 为 7.3%(Liu et al., 2014); 而智利某国家森林公园和日本某高山林地表层土壤 (0-5cm) 的 TOC 均在 40% 以上(Meijer et al., 2003)。

有机污染物在土壤中可能发生吸着/解吸、挥发、渗滤、生物降解、非生物降解等, 这些过程往往同时发生, 相互作用, 有时难以区分并受许多因素的影响。吸着作用 (sorption) 是有机污染物与土壤固相之间相互作用的主要过程, 直接或间接影响着其他过程。吸着包括了吸附 (adsorption) 和吸收 (absorption) 两个过程; 然而在中文习惯中常常用“吸附”这一词汇表示“吸着”(陈怀满, 2005)。持久性有机污染物 (POPs) 属于非离子型化合物, 其水溶性低、脂溶性高, 一旦进入土壤, 除一小部分溶解在水相外, 大部分的 POPs 都附着在土壤固相颗粒物上, 因此吸附行为是控制其在环境中迁移和归宿的主要过程之一。

就土壤本身而言, 对有机污染物的吸附实际上是由土壤中的有机质和矿物组分共同作用的结果。矿物组分的吸附是次要的, 土壤 TOC 的含量通常直接决定着土壤吸附有机污染物的能力(党志, 2001)。研究认为, 多氯联苯 (PCBs) 在土壤中的吸附分为线性的可逆吸附和符合 Langmuir 吸附等温式的不可逆吸附两个阶段, 且吸附行为主要与 TOC 的含量有关(毕新慧, 2001)。此外, 实测数据同样表明, TOC 是 POPs 全球分布再循环的控制因子(Meijer et al., 2003; Zheng et al., 2014), 也主要影响着 POPs 在山地环境中的海拔分布规律(Nizzetto et al.,

2006; Zheng et al., 2012)。

参考文献:

- Liu, X., Li, J., Zheng, Q., Bing, H., Zhang, R., Wang, Y., Luo, C., Liu, X., Wu, Y., Pan, S., Zhang, G., 2014. Forest Filter Effect versus Cold Trapping Effect on the Altitudinal Distribution of PCBs: A Case Study of Mt. Gongga, Eastern Tibetan Plateau. *Environ. Sci. Technol.*
- Meijer, S.N., Ockenden, W.A., Sweetman, A., Breivik, K., Grimalt, J.O., Jones, K.C., 2003. Global Distribution and Budget of PCBs and HCB in Background Surface Soils: Implications for Sources and Environmental Processes. *Environ. Sci. Technol.* 37, 667-672.
- Nizzetto, L., Cassani, C., Di Guardo, A., 2006. Deposition of PCBs in mountains: The forest filter effect of different forest ecosystem types. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63, 75-83.
- Zheng, Q., Nizzetto, L., Mulder, M.D., Sánka, O., Lammel, G., Li, J., Bing, H., Liu, X., Jiang, Y., Luo, C., Zhang, G., 2014. Does an analysis of polychlorinated biphenyl (PCB) distribution in mountain soils across China reveal a latitudinal fractionation paradox? *Environ. Pollut.* 195, 115-122.
- Zheng, X., Liu, X., Jiang, G., Wang, Y., Zhang, Q., Cai, Y., Cong, Z., 2012. Distribution of PCBs and PBDEs in soils along the altitudinal gradients of Balang Mountain, the east edge of the Tibetan Plateau. *Environ. Pollut.* 161, 101-106.
- 毕新慧, 储少岗, 徐晓白, 2001. 多氯联苯在土壤中的吸附行为[J]. *中国环境科学*. 21, 284-288.
- 陈怀满, 2005. *环境土壤学*[M]. 科学出版社, 北京.
- 党志, 于虹, 黄伟林, 刘丛强, 2001. 土壤/沉积物吸附有机污染物机理研究的进展[J]. *化学通报*. 2, 81-85.
- 张凤荣, 2001. *土壤地理学*[M]. 中国农业出版社, 北京.

水溶性有机碳的吸光性研究 (上)

莫扬之

气溶胶中的含有许多复杂的有机、无机的混合组分, 由于分析技术的限制, 除了部分研究热点 (VOCs, POPs), 其余大部分的单组份有机物来源、组成及形成机制一直没有得到清晰的认知。因此, 为了便于研究气溶胶的来源和形成机理, 研究人员按照气溶胶的物理化学性质将其分为几个大类, 目前最普遍的划分是把碳质气溶胶归为 OC/EC, 有机气溶胶再细分为 WSOC/WINSOC。

WSOC 在有机气溶胶当中的比例平均在 50% 以上, WSOC 由于其水溶性, 在肺部中更容易进入到人体的血液循环系统中对人体健康造成严重危害(Daher et al., 2012)。并且初级有机气溶胶在大气中经历各种光化学演化后, 极性会变得越来越强, 水溶性也随之更强, 在一些研究中把生物质燃烧产物低的 WSOC (通常是左旋葡聚糖 <math><50\text{ng}/\text{m}^3</math>) 作为是 SOA 的标志物 (Weber et al., 2007; Zhang et al., 2012)。

褐炭 (Brown carbon, BrC) 特指一些在可见—紫外波段, 特别是短波长处有着强烈吸光性质的有机物, 对全球气候变化和能见度有着相当重要的影响(Liu et al., 2013)。目前的技术很难将 BC 和 BrC 分开, 但是现在的观点认为 BC 是不溶于水, 而 BrC 却有一部分是溶于水, 所以研究 WSOC 的吸光性质就为研究 BrC 提供了一个方向(Du et al., 2014)。

用于研究 WSOC 吸光性质的方法一般是先用水提取出气溶胶中的水溶性组分, 然后再紫外—可见分光光度计测定其在各个波长的吸光度(此过程应用 18M Ω 的超纯水作为空白), 再扣去在 700nm 处的吸光度 (一般认为大气有机物在 700nm 处没有吸收, 相当于测定过程中的基线), 最后可以根据提取用水的体积和对应采集空气的体积, 用朗博-比尔定律计算出 WSOC 在实际大气中的质量吸光能力 (单位通常为 m^2/g) (Hecobian et al., 2010)。在实际的情况下, 只有 $A < 1$ 才使用朗博—比尔定律, 所以对于 WSOC 来说, 采用 300nm—550nm 波段的吸光度(Chen and Bond, 2010)。具体的计算公式如下:

最基础的朗博比尔公式:

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = l \cdot C \cdot \varepsilon = l \sum_i (C_i \cdot \varepsilon_i) = l \cdot \text{Abs}_l \quad (1)$$

其中 A_{λ} 为 λ 波长处的吸光度, 与提取液中 WSOC 的浓度呈线性关系, ε 为质量吸光系数 (mass absorption efficiency, 也简称为 MAE)。 l 为吸光池长度。 Abs_l 是吸光系数。

接下来计算某个波段的吸光系数:

$$\text{Abs}_\lambda = (A_\lambda - A_{700}) \frac{V_L}{V_a \cdot l} \cdot \ln(10) \quad (2)$$

V_L 为用于提取的水的体积, V_a 为所采集的空氣的体积, Abs_λ 为 λ 波长处的吸光系数, $\ln(10)$ 是把 10 的对数转化为自然对数, 便于可大气监测中的数据作对比。

得出的吸光系数可以用于计算特定气溶胶的吸收埃指数 (absorption Ångstrom exponent, AAE):

$$\text{Abs}_\lambda = K \cdot \lambda^{-\text{AAE}} \quad (3)$$

对上式两边作自然对数, 便可通过斜率得出 AAE。AAE 往往在不同地区不同气溶胶具有不同的值, 例如煤烟的 AAE 接近于 1, 新鲜的生物质燃烧在 1—2 之间, 而腐殖酸在 7 左右 (Hecobian et al., 2010)。

对于以上的计算都是把 WSOC 在水溶液中的吸光简单地通过一定的比例放大到大气当中, 并且假设悬浮颗粒不存在散射。上述的计算能在大部分的研究中得到应用, 可是在分级采样器上, 如果要计算不同粒径颗粒物上 WSOC 的吸光性质, 就必须把悬浮颗粒的散射效应用 Mie 理论加以考虑 (Chen and Bond, 2010; Liu et al., 2013)。

$$\frac{\text{Abs}_\lambda}{C} = \text{MAE}_\lambda = \frac{\alpha(\lambda)}{\rho} \quad (4)$$

C 和 ρ 同为 WSOC 在水中的浓度。

折射率 m 可分为实部 n 和虚部 k , 其表达式为:

$$m = n + ik \quad (5)$$

虚部 k 的值可以通过下面公式计算:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (6)$$

单颗粒的吸光系数为:

$$\text{MAC} = \frac{\alpha}{\rho} \xi \quad (7)$$

$$\xi = \frac{9n}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} \quad (8)$$

n 值一般设为 1.55。

假设每个颗粒都为球形, 且颗粒在大气中平均分布, 每个粒径段的吸光系数为:

$$b_{\text{ap}}(\lambda, D_{\text{Pg}}) = \frac{\pi}{4} \cdot D_{\text{Pg}}^2 \cdot Q \cdot N, \quad (9)$$

其中 D_{pg} 为该粒径段的中位数, Q 为单颗粒的吸光系数, N 为数浓度。

以上即为考虑到颗粒物在空气中的散射效应时所得到的吸光系数, 但是该公式简化了在现实条件中许多的复杂情况, 研究中应用得比较少。

最近也有研究在南亚出海流域把 WSOC 的吸光性和 EC 的吸光作出了一个对比, 其使用的方法如下:

$$f = \frac{\int I(\lambda) \cdot \left\{ 1 - e^{-\left(MAC_{365,wsoc} \left(\frac{365}{\lambda} \right)^{AAE_{wsoc}} \cdot [WSOC] \cdot h_{abl} \right)} \right\} d\lambda}{\int I(\lambda) \cdot \left\{ 1 - e^{-\left(MAC_{550,ec} \left(\frac{550}{\lambda} \right)^{AAE_{wsoc}} \cdot [EC] \cdot h_{abl} \right)} \right\} d\lambda} \quad (10)$$

$I(\lambda)$ 为太阳光在考虑到水汽和臭氧的吸收后在地球表面的辐射强度。 h_{abl} 为平流层的高度。此理论公式有以下的简化假设: (1) 在 330—400nm 的 AAE 代表着全波段的水平, 低于 300nm 的容易受到溶剂的影响, 且 $I(\lambda)$ 在低于 300nm 时会迅速接近于 0; WSOC 在长于 500nm 的波段基本没有吸收。(2) WSOC 在水相和气溶胶中的吸光性质是一致的, 在气溶胶中没有受到前面分级采样器时所考虑的散射影响。(3) 在 h_{abl} 的高度上 EC 和 WSOC 充分混合均匀, 没有集成簇团的影响。

此文主要介绍了 WSOC 吸光性研究的计算方法与, 下一篇读书报告将着重于介绍影响 WSOC 吸光性的因素与变化特点。

参考文献:

Chen, Y., Bond, T.C., 2010. Light absorption by organic carbon from wood combustion. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 1773-1787.

Daher, N., Ruprecht, A., Invernizzi, G., De Marco, C., Miller-Schulze, J., Heo, J.B., Shafer, M.M., Shelton, B.R., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2012. Characterization, sources and redox activity of fine and coarse particulate matter in Milan, Italy. *Atmospheric Environment* 49, 130-141 % @ 1352-2310.

Du, Z.Y., He, K.B., Cheng, Y., Duan, F.K., Ma, Y.L., Liu, J.M., Zhang, X.L., Zheng, M., Weber, R., 2014. A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing II: Light absorption properties. *Atmospheric Environment* 89, 235-241.

Hecobian, A., Zhang, X., Zheng, M., Frank, N., Edgerton, E.S., Weber, R.J., 2010. Water-Soluble Organic Aerosol material and the light-absorption characteristics of aqueous

extracts measured over the Southeastern United States. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 5965-5977.

Liu, J., Bergin, M., Guo, H., King, L., Kotra, N., Edgerton, E., Weber, R., 2013. Size-resolved measurements of brown carbon in water and methanol extracts and estimates of their contribution to ambient fine-particle light absorption. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 12389-12404.

Weber, R.J., Sullivan, A.P., Peltier, R.E., Russell, A., Yan, B., Zheng, M., De Gouw, J., Warneke, C., Brock, C., Holloway, J.S., 2007. A study of secondary organic aerosol formation in the anthropogenic - influenced southeastern United States. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 112.

Zhang, X., Liu, Z., Hecobian, A., Zheng, M., Frank, N., Edgerton, E., Weber, R., 2012. Spatial and seasonal variations of fine particle water-soluble organic carbon (WSOC) over the southeastern United States: implications for secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 6593-6607.