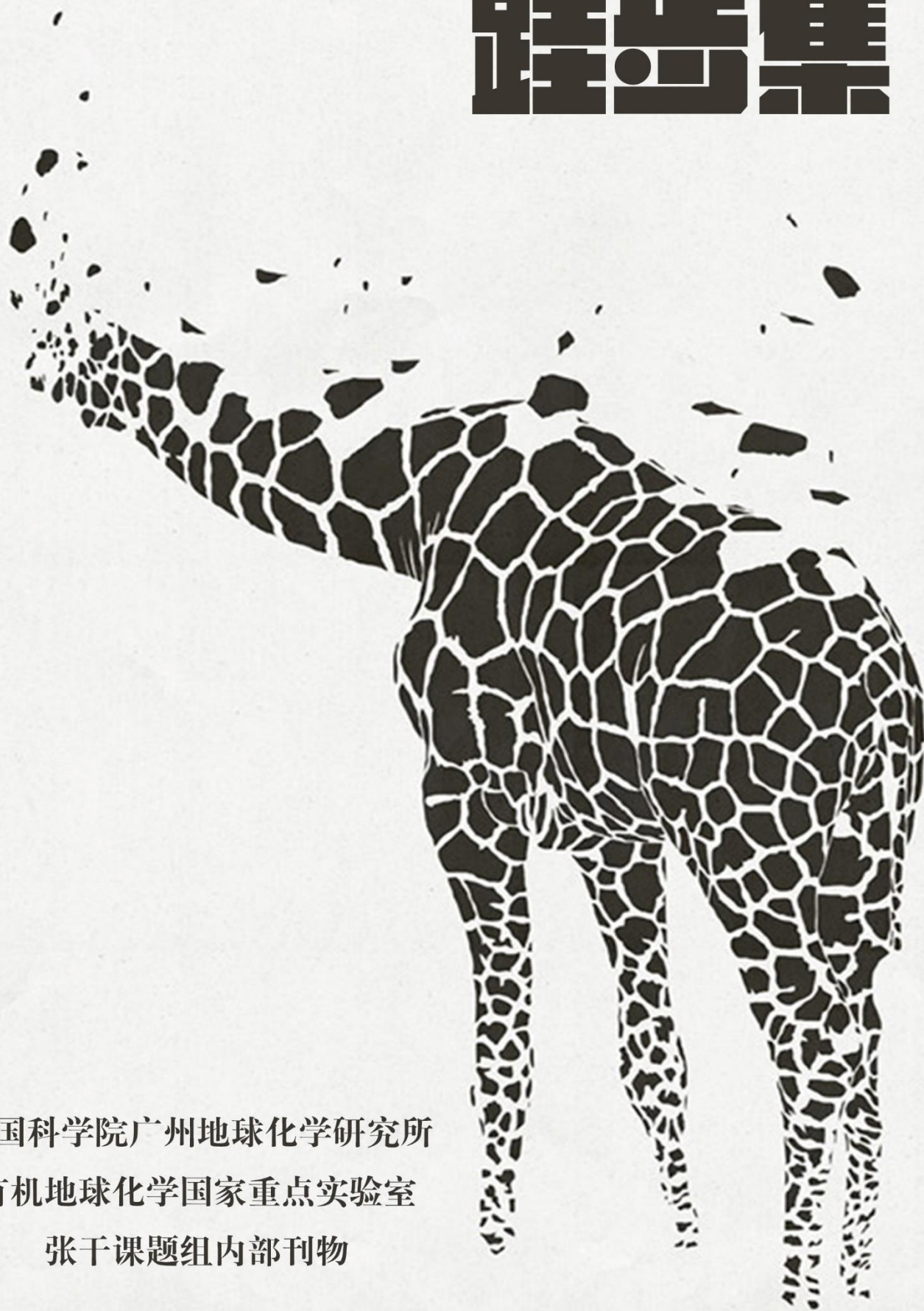


2015年10月  
第八期

# 陆当集



中国科学院广州地球化学研究所  
有机地球化学国家重点实验室  
张干课题组内部刊物

# 目录

## contents

- 03——多氯联苯好氧微生物降解途径浅析 江龙飞
- 06——生物质燃烧标志物（中） 蒋昊余
- 09——液相色谱在研究HULIS中的应用 莫扬之
- 12——Long-term Monitoring of POPs in the Atmosphere  
Mao Shuduan
- 17——磁性纳米颗粒介导分离结合宏基因组技术对PAHs  
降解微生物研究前景（1） 李继兵
- 20——真菌降解多环芳烃的主要途径 李启虔
- 23——浅谈OC/EC 苏涛
- 26——碳同位素技术 耿晓飞
- 29——功能微生物研究方法小结 戴青
- 31——平菇降解污染物进展 孙迎韬

本期主编：戴青

## 多氯联苯好氧微生物降解途径浅析

江龙飞

多氯联苯 (PCBs) 是一种已被世界公认的全球性污染物质。微生物降解是其在自然环境中消减的主要途径。细菌和真菌的代谢活动是土壤中 PCBs 降解的主要方式。细菌对 PCBs 的降解可通过两种作用模式进行: 厌氧脱氯作用 and 好氧降解作用。低氯代 PCBs (氯原子数小于 5 的 PCBs) 可通过好氧降解方式进行降解。高氯代 PCBs 需通过厌氧—好氧联合方式进行降解: 首先通过厌氧脱氯转化为低氯代 PCBs, 之后在好氧微生物的作用下进行降解。

借助于已富集分离降解菌株研究, 目前, 对细菌降解 PCBs 的好氧代谢途径已经相当清晰。好氧条件下, PCBs 降解细菌主导的 PCBs 复合酶连续反应机制, 已被众多研究人员广泛接受和认可。其具体过程如图 1 所示: PCBs 经过联苯双加氧酶 (*bphA*) 的催化作用, 在无氯环或氯原子较少环上的 2, 3 位 (有时 3, 4 位) 发生加氧反应, 形成顺二氢醇混合物 (主要为 2, 3-二氢-2, 3-二羟基氯联苯); 二氢醇通过二氢醇脱氢酶 (*bphB*) 的脱氢作用, 形成 2, 3-二羟基联苯; 接着经过 2, 3-二羟基联苯双加氧酶 (*bphC*) 的作用在 1, 2 位置断裂, 生成间位开环混合物 (2-羟基-6-氧-6-苯-2, 4-二烯炔)。间位开环混合物由于水解酶 (*bphD*) 的作用发生脱水反应, 生成相应的氯苯酸和 2-羟基-2, 4-双烯戊酸, 随后被其他细菌最终氧化代谢为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  (Field and Sierra-Alvarez, 2008)。值得注意的是, 氯代苯甲酸可被自然环境中的苯甲酸降解菌经过另外一条代谢途径生成原白头翁素, 此物质具有抗菌作用, 可以杀死 PCBs 的降解菌, 从而影响 PCBs 的降解 (Blasco et al., 1997)。

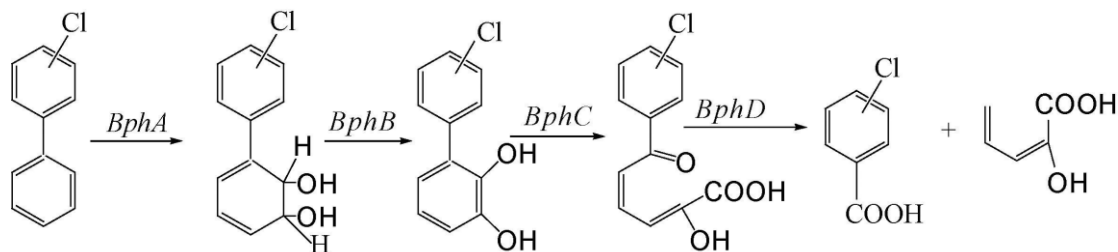


图 1 PCBs 好氧代谢途径

PCBs 的好氧代谢需 2 组基因: *bph* 基因和负责氯代苯甲酸降解的基因。*bph* 基因存在于代谢 PCBs 的第一组细菌 (Kim and Picardal, 2001)。苯甲酸降解

基因来源于代谢 PCBs 的第二组细菌-苯甲酸降解菌, 该组菌负责无机化产物氯代苯甲酸。作为 PCBs 降解的关键基因, *bph* 基因负责编码的酶可将 PCBs 降解为氯代苯甲酸, 该基因的存在被作为具备 PCBs 降解能力的标志。研究表明, 负责联苯好氧降解的 *bph* 基因同时也可代谢 PCBs。因此常用联苯作为研究 PCBs 好氧降解的模型化合物。联苯与多氯联体的结构相似, 微生物在利用联苯作为生长基质时, 所产生的氧化酶专一性不高, 可同时氧化 PCBs 转化为氯代苯甲酸。联苯作为促进 PCBs 降解的共代谢初始底物, 已被成功应用于 PCB 污染的土壤、沉积物等环境介质的修复(Brunner et al., 1985; Fava et al., 1996; Lambo and Patel, 2006)。

此外, 不同的 PCBs 降解菌降解活性谱不同, 可能会影响实际环境中 PCBs 的代谢方式以及途径(Nielsen et al., 2000)。如参与 PCBs 降解的各种酶, 还可以转化其它相关的物质。底物的交会会影响联苯代谢菌群的组成和活性。此外, 联苯以 mosaic 途径无机化过程中, 当 *Pseudomonasputida* CE2010 缺乏 *bph* 途径时, *tod* 和 *cmt* 途径会通过互补方式对联苯进行矿化(Ohta et al., 2001)。这种存在于单个菌株和菌群中的 mosaic 途径可能对复杂污染物的代谢起重要作用。因此, 未来微生物群落组成与其相互作用在 PCBs 的代谢中的关键作用需要在原位条件下进行研究。

## 参考文献

- Blasco, R., Mallavarapu, M., Wittich, R.M., Timmis, K.N., Pieper, D.H., 1997. Evidence that formation of protoanemonin from metabolites of 4-chlorobiphenyl degradation negatively affects the survival of 4-chlorobiphenyl-cometabolizing microorganisms. *Appl Environ Microb* 63, 427-434.
- Brunner, W., Sutherland, F.H., Focht, D.D., 1985. Enhanced Biodegradation of Polychlorinated-Biphenyls in Soil by Analog Enrichment and Bacterial Inoculation. *J Environ Qual* 14, 324-328.
- Fava, F., Di Gioia, D., Marchetti, L., Quattroni, G., 1996. Aerobic dechlorination of low-chlorinated biphenyls by bacterial biofilms in packed bed batch bioreactors. *Appl Microbiol Biot* 45, 562-568.

Field, J.A., Sierra-Alvarez, R., 2008. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls. *Environ Pollut* 155, 1-12.

Kim, S., Picardal, F., 2001. Microbial growth on dichlorobiphenyls chlorinated on both rings as a sole carbon and energy source. *Appl Environ Microb* 67, 1953-1955.

Lambo, A.J., Patel, T.R., 2006. Isolation and characterization of a biphenyl-utilizing psychrotrophic bacterium, *Hydrogenophaga taeniospiralis* IA3-A, that cometabolize dichlorobiphenyls and polychlorinated biphenyl congeners in Aroclor 1221. *J Basic Microb* 46, 94-107.

Nielsen, A.T., Tolker-Nielsen, T., Barken, K.B., Molin, S., 2000. Role of commensal relationships on the spatial structure of a surface-attached microbial consortium. *Environ Microbiol* 2, 59-68.

Ohta, Y., Maeda, M., Kudo, T., 2001. *Pseudomonas putida* CE2010 can degrade biphenyl by a mosaic pathway encoded by the *tod* operon and *cmtE*, which are identical to those of *P-putida* F1 except for a single base difference in the operator-promoter region of the *cmt* operon. *Microbiol-Uk* 147, 31-41.



## 生物质燃烧标志物（中）

蒋昊余

本篇主要探讨将水溶性离子  $K^+$  和水溶性分子标志物中的左旋葡聚糖列为生物质燃烧研究最主要的对象的原因。

早在 1983 年前，燃烧产生的细颗粒物钾就被持续观测到(Andreae, 1982)，后来, Meinrat O. Andreae (Andreae, 1983) 在汉堡到乌拉圭首都蒙得维的亚的走航中，又发现沿途采集的大西洋气溶胶中发现大量的炭黑（soot carbon）和过量的细颗粒物钾，该物质浓度与陆地农村区域测得的结果非常相似，通过后向气流轨迹，结合炭黑与细颗粒碳（直径小于 1.7mm）和气溶胶中过量的  $K^+$ （不包括土壤扬尘或海盐）和细颗粒碳的比例显示这些污染物来源于热带区域的生物质燃烧。接下来十年，K 与黑炭（black carbon）的比例已被普遍认可为生物质燃烧气溶胶的指示物(Cachier et al., 1995)，同时，热带生物质燃烧产生的元素也进一步研究确定，但始终未被定量。直至 1995 年, F.Echalar 和 A. Gaudichet (Echalar et al., 1995) 通过 Fe 作为参考值发现 K, P, Cl, Zn 和 Br 是草原燃烧气溶胶的特征离子，而森林燃烧则主要是 Si 和 Ca。而  $K^+$  产生主要与燃烧条件相关，始终处于有焰燃烧状态 (Flame) 下  $K^+$  含量高。因此，他们提出  $K^+$  可以作为生物质在有焰燃烧状态下的一个指示物。但是， $K^+$  除了来自生物质燃烧外还可能来自海盐和土壤扬尘等过程，会导致结果偏高(Jung et al., 2014)。

1999 年，B.R.T. Simoneit (Simoneit et al., 1999) 首次提出将左旋葡聚糖（Levoglucosan）作为生物质燃烧中纤维素的标记物。他对生物质燃烧排放的颗粒物中的有机物质进行研究，发现左旋葡聚糖排放量是其中最高的。而在这之前，人们使用的是燃烧释放的脂类和萜类指示物来评价生物质燃烧(Simoneit et al., 1993)，如，针叶林的松香双萜类的热变产物萜烯即可进行针叶木燃烧来源的指示物。但是，并不是所有的生物质来源都能用来表征燃烧的指示物。而 B.R.T. Simoneit 恰恰解决了这个问题。他提出的左旋葡聚糖可适用于所有的植物来源并具有很高的浓度，还能提高已发现的分子标志物的数量，且在褐煤和半沥青煤中并未检出。纤维素通过两种方式在加热或燃烧下分解：第一种， $<300^{\circ}C$  的情况下，包括解聚合作用，水份蒸发，分裂和氧化最终导致的碳形成。第二种， $>300^{\circ}C$  的情况下，包括转糖基作用带来的键裂，裂变和歧化作用产生的脱水糖和挥发性产

物，其过程如图 1 所示。正是在第二种条件下，产生了生物质源特定的分子标志物，主要是 1, 6-脱水葡萄糖，即左旋葡聚糖，和呋喃糖同分异构体。1985 年和 1988 年，左旋葡聚糖在空气中被检测出来(Hornig, 1985; Locker, 1988)，并发现其完全存在于烟气的细颗粒相中（现发现不仅仅在颗粒相中），是木头燃烧释放的苯并[a]芘 40-400 倍，大气中非常稳定，8h 的室外暴露和光照并无降解(Locker, 1988)。另外，左旋葡聚糖也被报道是木质纤维素和泥炭木（peat wood）的热解产物(Galletti and Bocchini, 1995)。糖类和淀粉在某些热变条件下也能生成左旋葡聚糖(Lakshman.Cm et al., 1970; Lakshman.Cm and Hoelsche.He, 1970)。然而，烹饪，烘焙或烘烤情况下由于温度限制左旋葡聚糖产生量非常低，这更进一步说明左旋葡聚糖非常适合作为生物质燃烧的标志物。

左旋葡聚糖的同分异构体半纤维素的标记物甘露聚糖（Mannosan）和半乳聚糖（Galactosan）也同时进行研究。清华大学环境模拟与污染控制国家重点联合实验室在 2013 年对北京气溶胶进行研究发现，左旋葡聚糖与  $K^+$  比例能够进一步指示燃烧污染来源，判断生物质来源于农作物还是林木，并通过左旋葡聚糖和甘露糖的比例区分硬木和软木燃烧(Cheng et al., 2013)。

## 参考文献:

- Andreae, M.O., 1982. MARINE AEROSOL CHEMISTRY AT CAPE GRIM, TASMANIA, AND TOWNSVILLE, QUEENSLAND. *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres* 87, 8875-8885.
- Andreae, M.O., 1983. SOOT CARBON AND EXCESS FINE POTASSIUM - LONG-RANGE TRANSPORT OF COMBUSTION-DERIVED AEROSOLS. *Science* 220, 1148-1151.
- Cachier, H., Liousse, C., Buatmenard, P., Gaudichet, A., 1995. PARTICULATE CONTENT OF SAVANNA FIRE EMISSIONS. *Journal of Atmospheric Chemistry* 22, 123-148.
- Cheng, Y., Engling, G., He, K.B., Duan, F.K., Ma, Y.L., Du, Z.Y., Liu, J.M., Zheng, M., Weber, R.J., 2013. Biomass burning contribution to Beijing aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 7765-7781.

Echalar, F., Gaudichet, A., Cachier, H., Artaxo, P., 1995. AEROSOL EMISSIONS BY TROPICAL FOREST AND SAVANNA BIOMASS BURNING - CHARACTERISTIC TRACE-ELEMENTS AND FLUXES. *Geophysical Research Letters* 22, 3039-3042.

Galletti, G.C., Bocchini, P., 1995. PYROLYSIS/GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY OF LIGNOCELLULOSE. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 9, 815-826.

Hornig, J.F., Soderberg, R.H., Barefoot, A.C., III, Galasyn, J.F., 1985. Wood smoke analysis: vaporization losses of PAH from filters and levoglucosan as a distinctive marker for wood smoke. In: Cooke, M., Dennis, A.J., (Eds.), *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Mechanisms, Methods, and Metabolism*. Battelle Press, Columbus, pp. 561-568.

Jung, J., Lee, S., Kim, H., Kim, D., Lee, H., Oh, S., 2014. Quantitative determination of the biomass-burning contribution to atmospheric carbonaceous aerosols in Daejeon, Korea, during the rice-harvest period. *Atmospheric Environment* 89, 642-650.

Lakshman.Cm, Galor, B., Hoelsche.He, 1970. PRODUCTION OF LEVOGLUCOSAN BY PYROLYSIS OF CARBOHYDRATES. *Starke* 22, 221-&.

Lakshman.Cm, Hoelsche.He, 1970. PRODUCTION OF LEVOGLUCOSAN BY PYROLYSIS OF CARBOHYDRATES - PYROLYSIS IN HOT INERT GAS STREAM. *Starke* 22, 261-&.

Locker, H.B., 1988. The use of levoglucosan to assess the environmental impact of residential wood-burning on air quality. Ph.D. Thesis, Dartmouth College, Hanover, NH., 137 pp.

Simoneit, B.R.T., Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Standley, L.J., Hildemann, L.M., Cass, G.R., 1993. LIGNIN PYROLYSIS PRODUCTS, LIGNANS, AND RESIN ACIDS AS SPECIFIC TRACERS OF PLANT CLASSES IN EMISSIONS FROM BIOMASS COMBUSTION. *Environmental Science & Technology* 27, 2533-2541.

Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33, 173-182.



## 液相色谱在研究 HULIS 中的应用

莫扬之

HULIS 作为大气 WSOC 的重要组成, 因为其物理化学性质与水和土壤中的腐殖质和富里酸相似, 所以被称为类腐殖质。之前的研究表明 HULIS 可以来自于生物质燃烧的初级排放和大气化学的二次生成 (气相、液相和非均相反应), 最近也有研究显示海洋气溶胶中也含有相当的 HULIS。虽然有许多研究认为机动车尾气是 HULIS 的来源之一, 但是没有直接的证据支持这一点。目前已经有许多技术应用于研究 HULIS 当中, 如核磁共振、傅里叶红外、荧光光谱、紫外光谱和热解-色谱法等。本文重点介绍液相色谱在 HULIS 的分子量与官能团上的应用。

Krivacsy et al. (2000) 应用体积排阻色谱法 (SEC) 分离研究了雾水和颗粒物中的 HULIS 的特征, 其研究表明无论雾水还是颗粒物中的 HULIS 都有着相似的色谱行为, 这说明 HULIS 在雾水和颗粒物之间有着广泛的相互分配, 然而标准物与气溶胶中的 HULIS 的色谱行为有所不同, 可能是离子强度与 PH 不同造成的。另外, SEC 还可以用于估算 HULIS 的分子量大小, 然而用不同标准系列估算出来的 HULIS 分子量的差别相当大, 确定一个性质与 HULIS 相似的标准系列显得尤为重要。由于 HULIS 表现出来的多元酸特征, Samburova et al. (2005b) 使用了聚甲基丙烯酸标准系列来估算瑞士城区冬夏季 HULIS 的分子量, 在夏季时 HULIS 分子量与臭氧、HULIS/OC 和温度呈现正相关, 且白天是 HULIS 的分子量高于夜晚, 夏季高于冬季, 表明 HULIS 的聚合和二次生成与更高浓度的 HULIS 和更高的光化学活性相关。高浓度的 HULIS 与强光化学活性

液相色谱除了可以应用 SEC 估算 HULIS 的分子量外, 还可以利用质谱检测器估算的 HULIS 的平均分子量, 主要应用以下公式;

$$AWM = \frac{\sum m/z * I_{m/z}}{\sum m/z}$$

$m/z$  为质荷比,  $I_{m/z}$  为相对应质荷比的信号的强度。

质谱法估算 HULIS 的分子量的优点是较为直观, 能看到不同质量 HULIS 的分布, 但是也有着一定的局限: 1.HULIS 是一种未知复杂的混合物, 不同化

合物间的离子化效率相差较大。2.碎片化和各种加聚离子的生成分别会造成 AMW 的低估和高估。3.多电荷离子的生成也会造成 AWM 的低估。4.不同流动相组分对离子化效率造成的影响巨大(Kiss et al., 2003; Krivacsy et al., 2000; Rostad and Leenheer, 2004; Samburova et al., 2005a; Samburova et al., 2005b)。除了上述局限之外, 选着质谱法估算 HULIS 的分子量还要注意仪器参数的设定, Nguyen et al. (2014)发现 HULIS 的分子量随着扫描质量范围和进样浓度升高而升高, 进样浓度要控制在 15ppm 以上才不会造成低估。目前为止用质谱法估算 HULIS 的分子基本都在 500Da 以下, 通过超滤技术也证实了 HULIS 在 500Da 以下的回收率基本在 100%左右。并且通过质谱技术可以发现质谱图峰与峰的间距为 14 或 16 amu, 认为是 CH<sub>2</sub> 或 O 加成造成的。

质谱检测器的另外一个用途就是用来研究 HULIS 其中的官能团组成, 利用前体离子扫描 (precursor ion scan) 和中性丢失扫描 (neutral loss scan) 通过替代物可以定量 HULIS 中的官能团组成, 其特征离子和代表的官能团如下:

<b>M/Z</b>	<b>Precursor ion</b>	<b>Functional groups</b>
<b>97</b>	<b>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	<b>organosulfate</b>
<b>113</b>	<b>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>carbohydrate</b>
<b>121</b>	<b>C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	<b>aromatic carboxylic acids</b>
<b>44</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>carboxylic acid</b>

Nguyen et al. (2014)研究了北极地区一年 HULIS 的变化特征, HULIS 浓度与羧酸、苯酸和左旋葡聚糖相关性良好, 说明生物质燃烧是 HULIS 及其中羧酸类官能团的来源。应用同样的方法 Stone et al. (2009)对北美多个区域的 HULIS 官能团进行研究, HULIS 的芳香酸组分与汽车尾气相关, 生物质燃烧则与二元羧酸和碳水化合物相关, SOA 则与整个 HULIS 组分相关, 特别是 HULIS 其中的有机硫脂没有特定的源趋向性, 并且与陆源腐殖酸相反, 有机硫酯是 HULIS 特有的官能团。

HPLC 作为分析极性化合物的常用技术在研究 HULIS 上得到很好的应用, 特别是 HULIS 作为一种复杂的混合物, HPLC 能按照极性、分子量和所带电荷将其进一步分类, 加深对 HULIS 来源结构的认识。可是 HPLC 也有不少的局

限，在对 HULIS 的进一步探究上，应与其他分析技术相结合。

## 参考文献

Kiss, G., Tomb acz, E., Varga, B., Alsberg, T., Persson, L., 2003. Estimation of the average molecular weight of humic-like substances isolated from fine atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment* 37, 3783-3794.

Krivacsy, Z., Kiss, G., Varga, B., Galambos, I., S arv ari, Z., Gelencser, A., Molnar, A., Fuzzi, S., Facchini, M., Zappoli, S., 2000. Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis. *Atmospheric Environment* 34, 4273-4281.

Nguyen, Q.T., Kristensen, T.B., Hansen, A.M.K., Skov, H., Bossi, R., Massling, A., S orensen, L.L., Bilde, M., Glasius, M., N ojgaard, J.K., 2014. Characterization of humic - like substances in Arctic aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 119, 5011-5027.

Rostad, C.E., Leenheer, J.A., 2004. Factors that affect molecular weight distribution of Suwannee river fulvic acid as determined by electrospray ionization/mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 523, 269-278.

Samburova, V., Szidat, S., Hueglin, C., Fisseha, R., Baltensperger, U., Zenobi, R., Kalberer, M., 2005a. Seasonal variation of high - molecular - weight compounds in the water - soluble fraction of organic urban aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 110.

Samburova, V., Zenobi, R., Kalberer, M., 2005b. Characterization of high molecular weight compounds in urban atmospheric particles. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 2163-2170.

Stone, E.A., Hedman, C.J., Sheesley, R.J., Shafer, M.M., Schauer, J.J., 2009. Investigating the chemical nature of humic-like substances (HULIS) in North American atmospheric aerosols by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Atmospheric Environment* 43, 4205-4213.

# Long-term Monitoring of POPs in the Atmosphere

Mao Shuduan

Because of Persistent Organic Pollutants' (POPs) persistence, bioaccumulation potential, toxicity, and the potential for long-range transport are global threats to wildlife and humans. In order to establish levels and trends of POPs, as well as know the temporal trends and spatial variations, some long-term monitoring networks were established globally. A lot of researchers worked on it and published some articles, especially Hayley Hung and his team. Overview of their work will be given based on what I read.

## 1. Monitoring sites and networks

Until 2013, there were 21 long-term monitoring sites in global according to Hayley Hung et. al.(2013), and several new stations and networks were initiated to increase. Stations are given in Table 1 and Table 2.

**Table 1. Air Monitoring Networks (Hayley Hung et. al.,2013)**

Monitoring program/ Site names	Abbreviation	Region of interest
Arctic monitoring and Assessment Programme	AMAP	Arctic
Northern Contaminants Program (Part of AMAP)	AMAP (NCP)	Canadian Arctic
Casey	-	Antarctic Station (Australian)
European Monitoring and Evaluation Programme	CLRTAP-EMEP	Europe
Chinese Air Sampling Network for POPs	CAS (POPs)	China
East Asian POPs Monitoring Network	EAPOPs	East Asia
Global Atmospheric Passive Sampling network	GAPS	Global
Integrated Atmospheric Deposition Network (US & Canada)	IADN	Great Lakes
Latin American Passive Atmospheric Sampling Network	LAPAN	Latin America

(Continued Table 1)

Monitoring program/ Site names	Abbreviation	Region of interest
Monitoring Network in the Alpine Region for Persistent and other Organic Pollutants	MONARPOP	European Alpine regions
National POPs monitoring network	MONET	Central and Eastern Europe, Central Asia, Africa and Pacific Islands, Europe
National Air Pollution Surveillance (Canada)	NAPS	Canadian Urban
National Dioxin Air Monitoring Network (U.S. EPA)	NDAMN	USA
New Jersey Atmospheric Deposition Network	NJADN	USA
Passive Air XAD Monitoring and Archiving Network	PAXMAN	Australia
Mexico's National PBTS Environmental Monitoring and Evaluation Program (Programa Nacional de Monitoreo y Evaluación Ambiental de STPB—Proname).	PRONAME	Mexico
Spanish Monitoring Programme on POPs	PNA-COP	Spain
Roshydromet (Monitoring by Federal Service for Hydrometeorology and Environmental Monitoring, Russia)	Roshydromet	Russia
Chinese POPs Soil and Air Monitoring Program (SAMP), Phase I	SAMP-I	Chinese rural, urban
Chinese POPs Soil and Air Monitoring Program (SAMP), Phase II	SAMP-II	Chinese urban and background
Asian Soil and Air Monitoring Program	SAMP-Asia	China, Japan, South Korea, India, Vietnam
The UK Toxic Organic Micro Pollutants (TOMPs) Programme	TOMPS	UK
Troll	Troll	Antarctica (Norwegian)
UK-Norway transect	UK-Norway transect	UK, Norway
Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica	XVPCA	Catalonia (Spain)

**Table 2. Air Monitoring Stations Currently Co-located at GAW Stations(Hayley Hung et. al.,2013)**

<b>GAW Station</b>	<b>POPs Monitoring Programs</b>
Alert (Canada)	AMAP/NCP, GAPS
Ny-Ålesund (Svalbard)	AMAP, GAPS
Pallas (Finland)	AMAP/EMEP, GAPS
Barrow (United States)	GAPS
Cape Grim (Australia)	GAPS
Bukit Kototabang (Indonesia)	GAPS
Danum Valley (Malaysia)	GAPS
Mauna Loa (United States)	GAPS
Samoa (United States)	GAPS
Mt. Kenya (Kenya)	GAPS
Zugspitze (Germany)	MONARPOP
Waliguan (China)	SAMPPII

The main research of Hayley is the Arctic environment. Key results of them are from Arctic research stations under the Canadian Northern Contaminants Program (NCP), the national Norwegian pollutant monitoring programs (SFT), the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), the Paris Convention (PARCOM-Comprehensive Atmospheric Monitoring Program-CAMP) and the European Monitoring and Evaluation Programme (UNECE-EMEP). Some stations have been established since the early 1990s.

## **2. Examples of results from long-term monitoring**

Hayley published an article in Environment Science and Technology 2001, named “Are PCBs in the Canadian Arctic Atmosphere Declining? Evidence form 5 years of monitoring”. A long-term database of weekly air concentrations was examined to establish temporal trends of PCBs in the Arctic atmosphere. Declining trends for several of the lower chlorinated congeners in the high Arctic atmosphere has been revealed by using digital filtration technique(DF).These trends probably reflect falling levels in source regions, as a result of long-range transport to Arctic site.Apparent trends for the higher chlorinated congeners has not been found in marked contrast to temperate

studies, indicating a lag time for decline between the Arctic and source regions.

Hayley also revealed the temporal trends and spatial variabilities of atmospheric PCBs, OCPs, and PAHs in Canadian Arctic, which obtained from a decade of monitoring under the Northern Contaminants Program (NCP)(Hayley Hung et. al.,2005). Those samples of air were collected at four Canadian and two Russian arctic sites. According to Hayley, long-term trends can still be developed with less than 10 years of data with the DF technique. Emission of old soil residues is replacing new usage as an important source to the atmosphere, which has been testified by the evidence that provided by significant decreasing trends of chlordanes along with heir chemical signatures.

Deguo Kong et. al.(2014) used three statistical methods to analyze the long-term monitoring data of POPs in the atmosphere, which were collected at 20 stations from seven countries in Europe, North America, and the Arctic. Through statistical analysis, significant decreasing trends were identified in 75% time series, indicating that the atmospheric concentrations of POPs are generally decreasing.

Yong YU et. al.(2015) investigated the monthly variation and time trends of OCPs, PBDEs, and non-BDE flame retardants by analyzing the long-term monitoring data that collected at Little Fox Lake station operated under the NCP. Possible source regions of these contaminants at Little Fox Lake have also been assessed.

## References

- (1)Hayley Hung, Matthew MacLeod, et al. Toward the next generation of air quality monitoring: Persistent organic pollutants. *Atmospheric Environment*.2013,80,591-598.
- (2) Hayley Hung, C.J.Halsall, et al. Are PCBs in the Canadian Arctic Atmosphere Declining? Evidence form 5 years of monitoring. *Environment Science and Technology*.2001,35,1303-1311.
- (3)Hung H, Blanchard P, Halsall CJ, Bidleman TF, Stern GA, Fellin P, et al. Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlo-

---

rine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: results from a decade of monitoring. *Sci Total Environ* 2005;342:119–44.

(4) Deguo Kong, Matthew MacLeod, Hayley Hung, Ian T. Cousins. Statistical Analysis of Long-Term Monitoring Data for Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere at 20 Monitoring Stations Broadly Indicates Declining Concentrations. *Environment Science and Technology* 2014.

(5) Yong Yu, Hayley Hung, Nick Alexandrou, Pat Roach, Ken Nordin. Multiyear Measurements of Flame Retardants and Organochlorine Pesticides in Air in Canada's Western Sub-Arctic. *Environment Science and Technology*. 2015;49,8623-8630



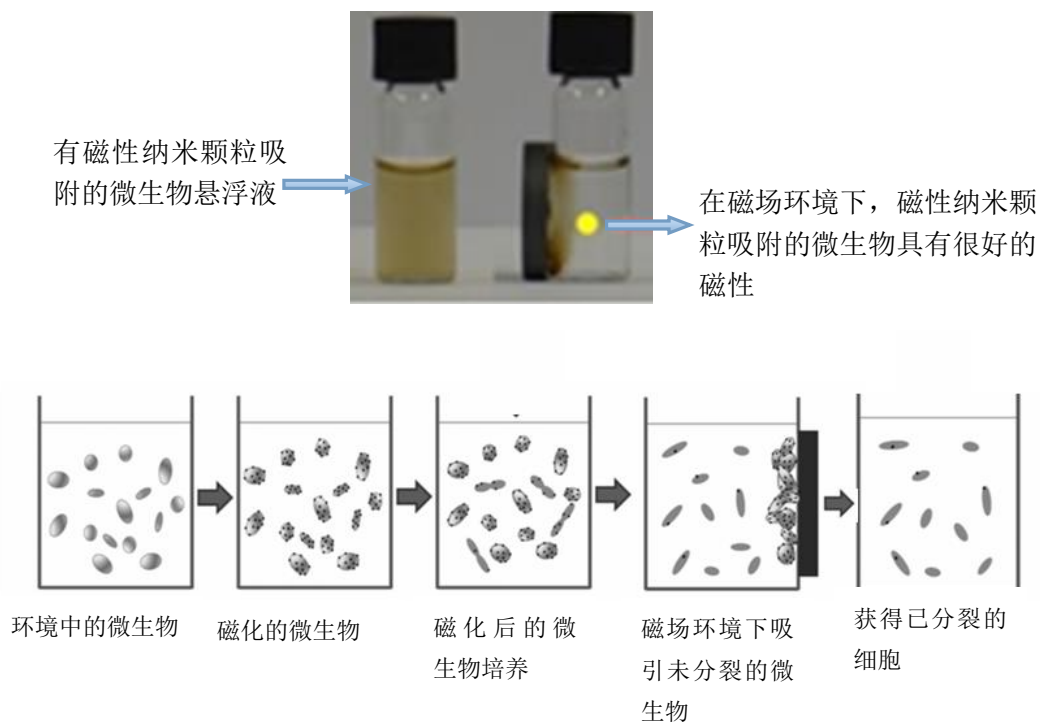


## 磁性纳米颗粒介导分离结合宏基因组技术对 PAHs 降解微生物研究前景 (1)

李继兵

随着纳米技术的快速发展,纳米材料特别是磁性纳米颗粒在生物学领域引起了国内外学者的广泛兴趣 (Gupta et al., 2005; Jeong et al., 2007; Xu et al., 2006)。磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒是指颗粒大小范围在 5~100 nm 的具有尖晶石结构的粉末材料,其制取工艺较为简便、价廉(许启明等., 2007)。磁性纳米颗粒具有纳米尺寸效应(表面效应、量子尺寸效应、体积效应和宏观量子隧道效应)、极高的比表面积和表面活性使其具有较好的吸附性能,这就意味着这类颗粒能够靠近我们想研究的生物实体(Teja et al., 2009)。磁性纳米颗粒能够被生物分子修饰并可与生物实体相结合,从而为研究这类生物实体提供了一种可控的标记方法。磁性纳米颗粒在溶液中具有良好的分散性及可控性。当颗粒粒径小于 20 nm 时,常温下的磁性纳米颗粒表现出超顺磁性,即在磁场环境中可表现出磁性,若离开磁场环境,颗粒磁性消失。磁性纳米微粒能够通过外加磁场来定向控制,通过吸附、清洗和解吸操作,可将吸附的目标物从复杂环境体系中快速分离出来,进而可开展包含磁性纳米颗粒和磁性标记的生物体的固定、收集和运输等方面的应用(伍三兰等., 2007; Zhang et al., 2015; Zhang et al., 2011)。

在生物学领域,为分析检测或跟踪研究等应用,通常需要将研究的生物群落从其所在的多组分环境中分离。目前,利用磁性纳米颗粒的超顺磁性,能够快速简便、高效、可靠地捕获环境中某种特殊功能的微生物群落。通常磁性纳米颗粒介导分离技术主要包括以下两个步骤:(1)用磁性纳米颗粒吸附在将要研究的微生物群落上;(2)利用磁场将被标记的微生物群落分离出来,然后将这些微生物重新添加到原环境中进行培养。根据细胞的分裂会导致原吸附在细胞上的磁性纳米颗粒逐渐掉落,从而使得细胞在磁场环境中的磁性逐渐减少或消失。利用这一特征能够分离出环境体系中没有经过细胞分裂的细菌,我们可以认为这些细菌在环境体系中表现的不活跃或者没有参与反应。另外,所获得的没有被磁场所吸引的细菌,它们在环境中具有很好的活性且进行了细胞分裂,对于这一部分的微生物群落,可进行深一步的研究。以下是实验的流程示意图:



近期有研究表明，采用磁性纳米颗粒介导分离技术将收集的磁性纳米颗粒标记微生物重新添加到原环境体系中，在群落水平研究复杂环境中的微生物降解有机污染物过程，分离出具有降解功能的微生物群落并进行原位表征，能更深刻地了解有机物污染环境体系中功能微生物多样性形成的机制及探究功能微生物发挥作用的影响因素，可使这类微生物在复杂环境中发挥最大的降解作用(Zhang et al., 2015)。

## 参考文献

- Gupta, A.K., Gupta, M., 2005. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*. 26, 3995-4021.
- Jeong, U., Teng, X.W., Wang, Y., Yang, H., Xia, Y.N., 2007. Super paramagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications. *Adv. Mater.* 19, 33-60
- Xu, Z.P., Zeng, Q.H., Lu, G.Q., Yu, A.B., 2006. Inorganic nanoparticles as carriers for efficient cellular delivery. *Chemical Engineering Science*. 61, 1027-1040.
- 许启明, 付佳, 张文彦, 李宁, 2007. 纳米磁性  $Fe_3O_4$  的研究进展. *材料导报*,

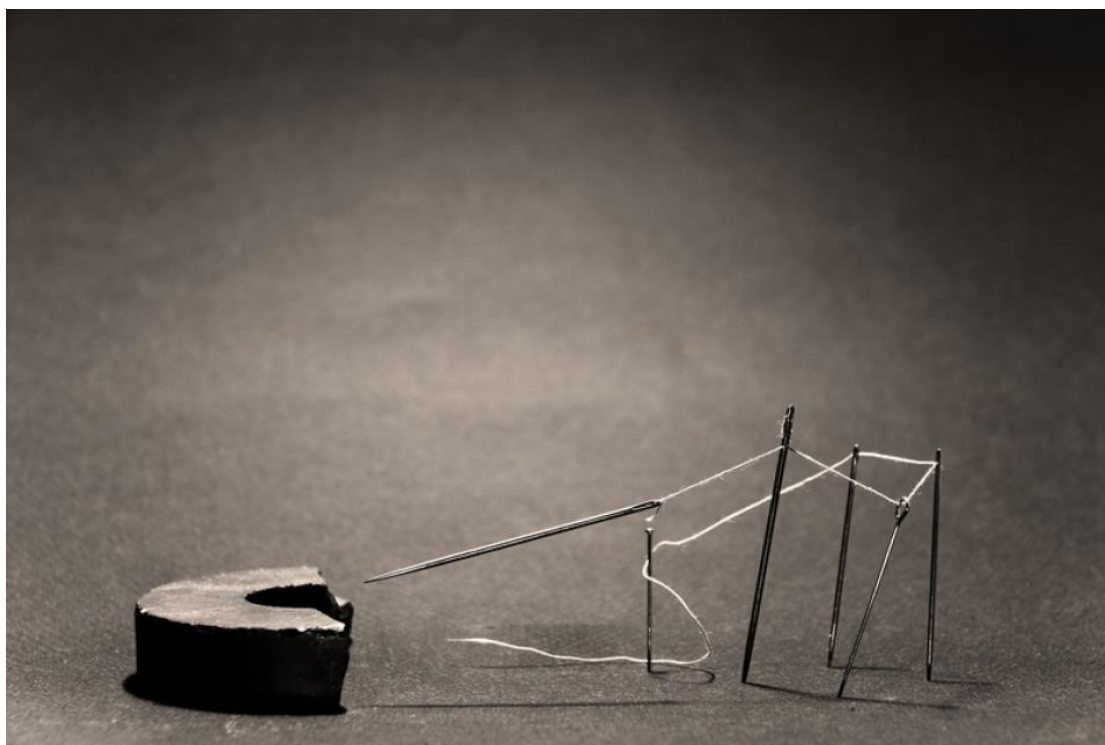
12, 6-8。

Teja, A.S., Koh, P.Y., 2009. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in crystal growth and characterization of materials*. 55, 22-45.

伍三兰, 李高, 易丹丹, 熊芬, 吴祥根, 黄建耿, 斯陆勤, 2007. 氟尿嘧啶白蛋白磁性亚微球特性研究. *中国药学杂志*, 42, 598-601.

Zhang, D., Berry, J.P., Zhu, D., Wang, Y., Chen, Y., Jiang, B., Huang, S., Langford, H., Li, G., Davison, P.A., Xu, J., Aries, E., Huang, W.E., 2015. Magnetic nanoparticle-mediated isolation of functional bacteria in a complex microbial community. *The ISME journal*. 9, 603-614.

Zhang, D., Fakhrullin, R.F., Özmen, M., Wang, H., Wang, J., Paunov, V.N., Li, G., Huang, W.E., 2011. Functionalization of whole-cell bacterial reporters with magnetic nanoparticles. *Microbial biotechnology*. 4, 89-97.



## 真菌降解多环芳烃的主要途径

李启虔

多环芳烃(PAHs)是一类广泛存在于多种生态系统中的环境污染物，并且由于其潜在的致癌、致畸、致突变效应，引起人们的强烈关注。由于它们的疏水性和低生物可利用性，大多数多环芳烃易于同土壤中的固体颗粒物相结合并长期存在于土壤环境中。在多种土壤 PAHs 清除手段中，真菌修复技术具有以下优势(Harms et al., 2011):

1. 以菌丝网络为基础的长距离运输机制，增大了 PAHs 的降解效率；
2. 可分解代谢高分子量多环芳烃；
3. 可对重金属-有机物复合污染土壤进行修复。

在真菌降解 PAHs 机理的研究方面，研究者们做了大量的工作(Cerniglia, 1993; Harms et al., 2011; Johnsen et al., 2005; Peng et al., 2008)。真菌降解 PAHs 机制可分为：非木质素降解酶体系和木质素降解酶体系。非木质素降解酶体系存在于细胞内，主要通过细胞色素 P450 氧化酶系统达到降解 PAHs 的目的（图 1）。细胞色素 P450 是许多动物、植物和微生物用来催化有机物氧化的一类酶的统称。在 PAHs 等诱导下，真菌产生细胞色素 P450 单加氧酶，加一个氧原子到苯环上，形成环氧化物；然后与环氧化物水解酶作用，生成反式二醇或发生非酶化重排形成酚。酚类物质进一步与细胞内的硫酸盐、葡萄糖、木糖或葡糖醛酸结合进行重排，得到高水溶性、低毒性的降解中间产物。非木质素降解酶体系并不具有完全矿化 PAHs 的能力。

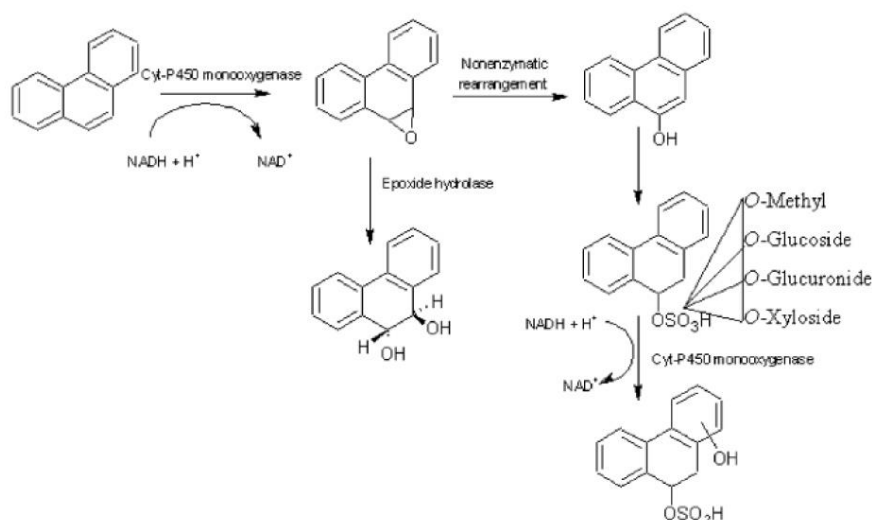
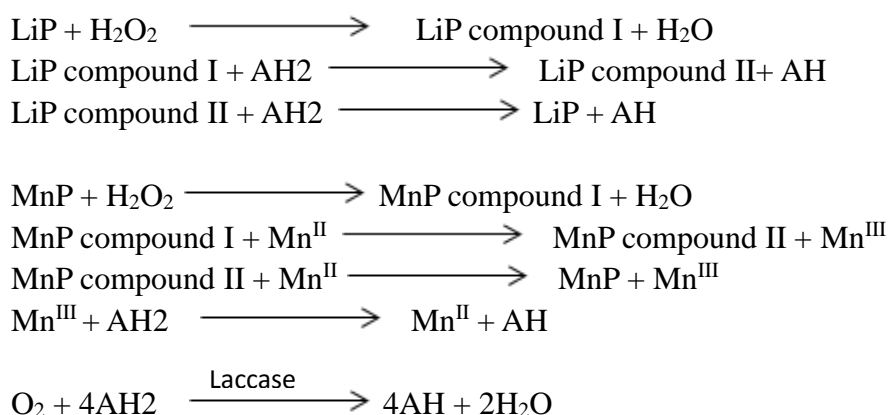


图 1 非木质素降解酶降解 PAHs 途径：以菲为例

木质素降解酶体系分为以  $H_2O_2$  为电子受体的过氧化氢酶和以  $O_2$  为电子受体的漆酶(Mester and Tien, 2000)。过氧化氢酶是含亚铁血红素的糖蛋白，根据还原底物不同，又可分为氧化非酚型芳香化合物的木质素过氧化氢酶 (LiP) 和氧化酚型芳香化合物的锰过氧化氢酶 (MnP)。这些酶是非特异性的，具有氧化降解包括多环芳烃在内的多种有机物的能力，其作用机制可归纳分为如下几步：



AH<sub>2</sub>: 还原性底物      AH: 单电子氧化后的还原底物

木质素降解酶属于胞外酶，再其作用下，真菌能够提供电子氧化 PAHs 上的苯环，产生 PAH-醌和 PAH-酸。随后进一步裂解开环，最终实现矿化 (图 2)。

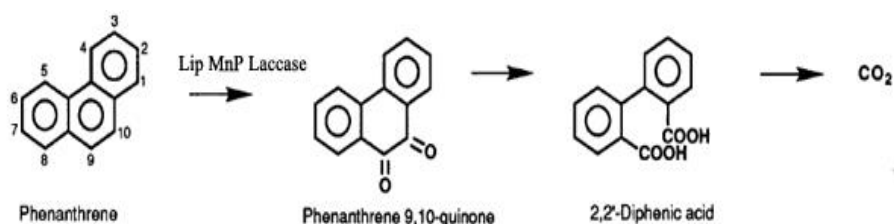


图 2 木质素降解酶降解 PAHs 途径：以菲为例

目前对真菌降解 PAHs 机理的研究主要是以少环的多环芳烃如萘、菲为模板进行的，那么在多环的高分子量 PAHs 中，该降解机理是否仍然起作用？是否存在新的代谢途径？木质素降解酶体系和非木质降解酶体系同时存在时，联合代谢高分子量多环芳烃的机理过程，值得我们进一步的思考。

## 参考文献:

Cerniglia, C.E., 1993. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Microorganisms to combat pollution*, Springer, pp. 227-244.

Harms, H., Schlosser, D., Wick, L.Y., 2011. Untapped potential: exploiting fungi in bioremediation of hazardous chemicals. *Nature reviews. Microbiology* 9, 177-192.

Johnsen, A.R., Wick, L.Y., Harms, H., 2005. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental pollution* 133, 71-84.

Mester, T., Tien, M., 2000. Oxidation mechanism of ligninolytic enzymes involved in the degradation of environmental pollutants. *International Biodeterioration & Biodegradation* 46, 51-59.

Peng, R.H., Xiong, A.S., Xue, Y., Fu, X.Y., Gao, F., Zhao, W., Tian, Y.S., Yao, Q.H., 2008. Microbial biodegradation of polyaromatic hydrocarbons. *Fems Microbiol Rev* 32, 927-955.



## 浅谈 OC/EC

苏涛

碳质气溶胶是大气细颗粒物中重要组成成分之一，它占大气细颗粒物即 PM<sub>2.5</sub> 的 20%—40%，甚至在有些城市高达 80% (Lim and Turpin, 2002)。它对全球气候变化、辐射强迫、能见度、环境及人类健康都有着重要影响 (段凤魁等, 2007)。除去主要存在于粗颗粒物的无机碳 (一般研究 PM<sub>2.5</sub> 时可忽略不计或通过盐酸酸化可除去)，碳质气溶胶分为有机碳 OC 和元素碳 EC。

OC种类繁多，由成百上千种有机化合物组成，结构及其的复杂，一般有脂肪族及芳香族类化合物、酸、烷烃等，其中城市中的主要OC包括芳香族及多环芳香族类碳氢化合物 (Reddy, 2000)。较细的划分，OC包括水溶性有机碳WSOC和非水溶性有机碳，其中前者主要包括羟胺、多元醇、硝基酚、二元羧酸、醛酮、酮酸及氨基酸等，后者主要包括正构烷烃、芳香族多羧酸、多环芳烃、脂肪酸、二萜酸及多环芳香醇等。目前已经鉴别出的有机物占颗粒物有机物质量的10%—40%，而那些未鉴别确认的部分包括环烷烃和支链烷烃混合物等，可见对OC物质的鉴别还是一个长期的过程。EC是指化学稳定性比较强、具有较强吸光性质的一类气溶胶。OC及EC在挥发性、稳定性及对光的吸收作用并无明显的分割点，是一个逐渐过渡、连续变化的过程 (Peterson and Richards, 2002)，并且OC、EC仅是方法或操作上的定义。

OC主要包括一次有机气溶胶POC和经过一些列复杂物理化学变化的二次有机气溶胶SOC。就其来源来说，前者主要来源于化石碳和生物碳的不完全燃烧；而后者主要来自于VOC参与的光化学反应。目前，对于POC和SOC的直接分离和定量还有待研究，但可以通过一些间接的方法去评估大气气溶胶中的SOA，比如应用<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C及OC/EC比值等 (Castro, 1999)。相比较于OC，EC的来源比较简单，主要是生物碳和化石碳燃烧所产生的，一般只存在于一次气溶胶中，通常被作为大气气溶胶中一次组分的示踪物 (屈文军, 2006)。EC也叫黑碳，它主要来自于煤炭和生物质燃烧为主的，农村人口密度和经济发展水平高的东部地区和中部地区。东部地区生物质和煤炭对其贡献问题是一个值得深究的问题，解决问题的关键之处在于<sup>14</sup>C测定和左旋葡聚糖分析的结合，即二者的相互印证更细节的提供碳质气溶胶来源信息。源与汇是一个统一体，知其源必知其汇。对于碳

质气溶胶而言，主要包括两个方面，即大气干沉降和湿沉降；其中干沉降包括重力作用降落和艾根离子凝聚碰撞，湿沉降包括雨冲刷和水冲刷。

目前国际上并没有公认测定含碳组分标准的方法。主要有热分解法和热分解-光学分析法，它们分别是根据OC和EC热化学稳定性不同、热化学稳定性和吸光性的不同对其分别测定。我国常用的分析测定方法主要有两步燃烧法、热光反射法TOR和热光投射法TOT。但不论是哪种方法本身都存在许多不足之处，这主要是因为目前并没有公认的元素碳的标准值，它们只代表基于各种方法下的测定结果，正如前面所说OC及EC在挥发性、稳定性及对光的吸收作用并无明显的分割点，是一个逐渐过渡、连续变化的过程（Peterson and Richards, 2002），即OC、EC仅是方法或操作上的定义。

## 参考文献

段凤魁, 贺克斌, 刘咸德, 董树屏, 杨复沫. 含碳气溶胶研究进展: 有机碳和元素碳 [J]. 环境工程学报. 2007, 1(8).

张世春, 王毅勇, 童全松. 碳同位素技术在碳质气溶胶源解析中应用的研究进展 [J]. 地球科学进展, 2013, 28: 62-70.

Lim H-J and Turpin B J. Origins of Primary and Secondary Organic Aerosol in Atlanta: Results of Time-Resolved Measurements During the Atlanta Supersite Experiment. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36: 4489-4496

Reddy M S, Venkataraman C. Atmospheric optical and radiative effects of anthropogenic aerosol constituents from India. *Atmos. Environ*, 2000, 34: 4511-4523.

Peterson M R and Richards M H, Thermal-Optical-Transmittance Analysis for Organic, Elemental, Carbonate, Total Carbon, and Ocx2 in Pm2. 5 by the Epa/Niosh Method, in, *Proceedings, Symposium on Air Quality Measurement Methods and Technology-2002*, Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA, 2002, pp. 83-81.

Castro L, Pio C, Harrison R M and Smith D. Carbonaceous Aerosol in Urban and Rural European Atmospheres: Estimation of Secondary Organic Carbon Concentrations. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 2771-2781.



## 碳同位素技术

耿晓飞

自然界中天然形成的碳主要以  $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$  和  $^{14}\text{C}$  三种形式存在，其中  $^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$  属稳定同位素，其相对丰度分别是 98.89% 和 1.11%，而  $^{14}\text{C}$  的自然丰度非常低，约  $1.2 \times 10^{-10}\%$ ，并且具有放射性，其半衰期为  $5730 \pm 40\text{a}$ 。

### 一、稳定碳同位素

同位素比值通常用  $\delta^{13}\text{C}$  表示，其定义如下：

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}} \times 1000 \text{‰}$$

为了确保不同研究的测量的兼容性，通常采用相对值的形式，为了方便表达，一般使用‰的形式。其中 Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) 为标准品。 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}$  和  $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}$  分别表示样品和标准品  $^{13}\text{C}$  和  $^{12}\text{C}$  的数量比。 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}} = 0.0112372$ 。 $\delta^{13}\text{C} > 0$ ，说明相对于标准物质样品中的重同位素富集；相反，若  $\delta^{13}\text{C} < 0$ ，表示相对于标准物质样品中的轻同位素降解。

动力学同位素效应 (KIE) 发生于不可逆的化学反应中，定义为轻同位素和重同位素的反应速率常数比值，以碳为对象，则  $\text{KIE} = k_{12}/k_{13}$ 。由于同位素效应很小，因此通常用其相对值的‰的形式表达，即：

$$\varepsilon = \frac{k_{12} - k_{13}}{k_{13}} \times 1000 \text{‰} = (\text{KIE} - 1) \times 1000 \text{‰}$$

稳定同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )方法是测定单个有机化合物的稳定碳同位素，大气中 VOC 的同位素比值主要取决于两个因素：(1) 不同排放源的同位素信号；(2) VOC 在大气反应过程中的同位素分馏，见图 1(Gensch et al., 2014)。因此利用  $\delta^{13}\text{C}$  技术是探究 VOC 的源、汇及其分布的很好的工具(Gensch et al., 2014; Rudolph et al., 1997)。

因素(1)：不同排放源的  $\delta^{13}\text{C}$  存在差异性。燃料中  $\delta^{13}\text{C}$  与其物理状态密切相关，天然气中的  $^{13}\text{C}$  含量最低，而煤燃烧产生的  $\delta^{13}\text{C}$  最高，液态燃料排放的  $\delta^{13}\text{C}$  处于中间值(Widory, 2006)。此外，植物的光合类型（如 C3/C4）、植物体不同器官

或组织（如叶片/茎秆）、燃烧质量（如明火/暗火）和强度等，其对应的生物质燃烧排放颗粒物中的  $\delta^{13}\text{C}$  间存在很大差异(Cachier et al., 1989; Cao et al., 2011)。利用  $\delta^{13}\text{C}$  和 TC 的相关性可以辅助区分碳质气溶胶的不同来源，相关性越小越能体现碳质气溶胶来源的多重性和复杂性(吴梦龙 et al., 2013)。

因素(2): 由于不完全燃烧，燃烧过程通常伴随这碳同位素分馏(用 $\Delta^{13}\text{C}$ 表示)，在燃烧气体的形成过程中， $\Delta^{13}\text{C}=-1.3\text{‰}$ ，而在颗粒物的形成过程中， $\Delta^{13}\text{C}\cong 0$ 。在大气反应过程中，由于  $\text{KIE}>1$ ，一次有机气溶胶的  $\delta^{13}\text{C}$  会增加，二次有机气溶胶的  $^{13}\text{C}$  含量在初始阶段会减少。随着一次气溶胶即前体物的  $\delta^{13}\text{C}$  的增加，二次有机气溶胶的  $^{13}\text{C}$  含量也会增加。当然二次有机气溶胶也会发生进一步反应， $\delta^{13}\text{C}$  亦会进一步发生变化。达到平衡时，颗粒相的有机物的  $\delta^{13}\text{C}$  通常情况下大于气相的有机物，如图 1 所示(Gensch et al., 2014)。颗粒物沉降不会引起同位素分馏，但是颗粒物之间的反应会引起单个有机化合物同位素比值的变化。纯物理过程的同位素效应比化学过程小得多，因此大气中有机化合物的同位素分馏主要由动力学同位素效应决定。(同位素分馏效应是指由于不同的稳定性同位素之间质量上的差异，其理化性质和生物、物理和化学反应过程中的表现不尽相同，从而导致反应物和生成物在同位素组成上的差异。)

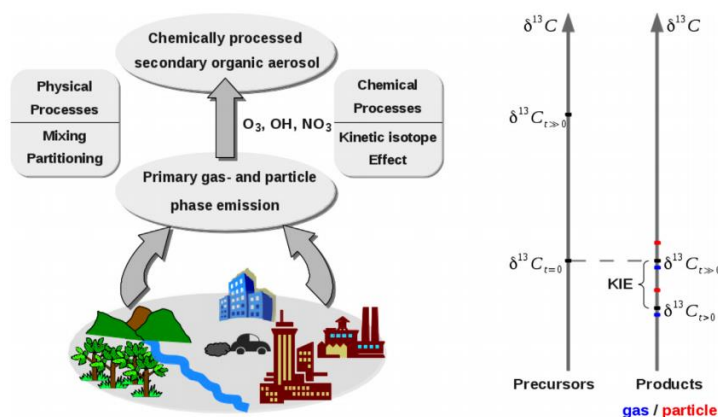


Fig. 1. Schematic of the determining factors of ambient  $\delta^{13}\text{C}$  values of VOC. Generally speaking KIE will increase the  $\delta^{13}\text{C}$  of a precursor. Reaction products are initially depleted in  $^{13}\text{C}$  for  $\text{KIE}>1$  and then become heavier due to the ongoing increase of the precursor  $\delta^{13}\text{C}$ . Secondary OTC can undergo further reactions in the atmosphere, in which case additional change in  $\delta^{13}\text{C}$  occurs, depending on the KIE of the reaction. In equilibrium, partitioning between the gas and particle phase results in larger  $\delta^{13}\text{C}$  of particle phase OTC than the corresponding gas phase OTC. If the partitioning between the phases is determined by physical processes such as adsorption or absorption the difference will be small.

图 1 大气中 VOC  $\delta^{13}\text{C}$  的决定因素

## 二、放射性碳同位素

$^{14}\text{C}$  首次发现于 1936 年，包括自然成因和人工合成两种。其中，天然形成的  $^{14}\text{C}$  主要来自高层大气，即在对流层 12-16km 处，由宇宙射线产生的中子撞

击大气中的稳定氮同位素 ( $^{14}\text{N}$ ) 而产生 ( $^{14}\text{N}_7+^1\text{n}_0\rightarrow^{14}\text{C}_6+^1\text{H}_1$ )。  $^{14}\text{C}$  在大气中快速氧化形成  $^{14}\text{CO}_2$  并进入低层大气在对流层中快速混合, 在较短时间内便可扩散至全球范围。此外,  $^{14}\text{CO}_2$  可通过光合作用被植物吸收摄取, 在食物网和生物地球化学循环过程中不断扩散至整个生物圈以及能够与大气发生交换的圈层中, 如水圈、土圈等。在不受人为活动影响的条件下, 生物体在生命活动阶段与大气中  $^{14}\text{C}$  处于一个平衡状态, 然而一旦生物体停止生命活动, 其体内的  $^{14}\text{C}$  便与外界隔绝, 摄入停止, 其体内的  $^{14}\text{C}$  将会随时间衰变而逐渐减少。由于化石燃料的形成时间远远大于  $^{14}\text{C}$  的半衰期, 因此化石燃料不存在  $^{14}\text{C}$ , 而生物质燃烧排放的碳质气溶胶的  $^{14}\text{C}$  浓度与大气中  $^{14}\text{C}$  浓度相似。据此, 便可区分气溶胶的化石源和生物源。由于 EC 通常是生物质燃烧和化石燃料燃烧的一次排放物, 而 OC 的来源较为多样, 一般包括燃烧的一次污染物和二次污染物, 因此相对于 OC, EC 的  $^{14}\text{C}$  值对区分化石燃料燃烧和生物质燃烧更有意义。

生物质燃烧的贡献比率:  $f_{\text{biomass}} = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} / (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{biomass}}$

$(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}$  和  $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{biomass}}$  分别为样品和生物质中的  $^{14}\text{C}$  的浓度。则化石燃料燃烧的贡献比率可表示为  $1 - f_{\text{biomass}}$ 。

由于五六十年代的核试验使得大气中  $^{14}\text{C}$  的浓度显著上升, 因此定义 1955 年生产的天然草酸中 95% 的  $^{14}\text{C}$  浓度 ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) 为 1950 年前  $^{14}\text{C}$  浓度的参考值, 校正其稳定同位素  $^{13}\text{C} = -19\text{‰}$ , 则现代碳分数可表示为:  $f_{\text{m}} = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} / (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{1950}$ 。

则  $f_{\text{biomass}} = f_{\text{m}}(\text{sample}) / f_{\text{m}}(\text{biomass})$  (钟广财 et al.)。

## 参考文献

- Cachier, H., Bremond, M.P., Buatmenard, P., 1989. CARBONACEOUS AEROSOLS FROM DIFFERENT TROPICAL BIOMASS BURNING SOURCES. Nature 340, 371-373.
- Cao, J.-j., Chow, J.C., Tao, J., Lee, S.-c., Watson, J.G., Ho, K.-f., Wang, G.-h., Zhu, C.-s., Han, Y.-m., 2011. Stable carbon isotopes in aerosols from Chinese cities: Influence of fossil fuels. Atmospheric Environment 45, 1359-1363.

Gensch, I., Kiendler-Scharr, A., Rudolph, J., 2014. Isotope ratio studies of atmospheric organic compounds: Principles, methods, applications and potential. International Journal of Mass Spectrometry 365, 206-221.

Rudolph, J., Lowe, D.C., Martin, R.J., Clarkson, T.S., 1997. A novel method for compound specific determination of delta C-13 in volatile organic compounds at ppt levels in ambient air. Geophysical Research Letters 24, 659-662.

Widory, D., 2006. Combustibles, fuels and their combustion products: A view through carbon isotopes. Combustion Theory and Modelling 10, 831-841.

吴梦龙, 郭照冰, 刘凤玲, 孙德玲, 卢霞, 姜文娟, 2013. 南京地区大气气溶胶 PM<sub>2.1</sub>中稳定碳同位素组成研究. 环境科学 10, 3727-3732.

钟广财, 刘頔, 李军, 张干, 基于放射性碳分析的多环芳烃源解析-技术进展和准确性评估.

族	IA	元素符号																0	电子层	0族
周期	1																	18		电子数
1	1 H 氢 1.0079																	2 He 氦 4.00260	K	2
2	3 Li 锂 6.941	4 Be 铍 9.01218															19 K 钾 39.0983	L K	8 2	
3	11 Na 钠 22.98977	12 Mg 镁 24.305														26 Fe 铁 55.847	M L K	8 8 2		
4	19 K 钾 39.0983	20 Ca 钙 40.08	21 Sc 钪 44.9559	22 Ti 钛 47.87	23 V 钒 50.9415	24 Cr 铬 51.966	25 Mn 锰 54.9380	26 Fe 铁 55.847	27 Co 钴 58.9332	28 Ni 镍 58.69	29 Cu 铜 63.546	30 Zn 锌 65.41	31 Ga 镓 69.72	32 Ge 锗 72.64	33 As 砷 74.9216	34 Se 硒 78.96	35 Br 溴 79.904	36 Kr 氪 83.80	N M L K	8 18 8 2
5	37 Rb 铷 85.467	38 Sr 锶 87.62	39 Y 钇 88.9059	40 Zr 锆 91.22	41 Nb 铌 92.9064	42 Mo 钼 95.94	43 Tc 锝 (98)	44 Ru 钌 101.07	45 Rh 铑 102.9055	46 Pd 钯 106.4	47 Ag 银 107.868	48 Cd 镉 112.41	49 In 铟 114.82	50 Sn 锡 118.69	51 Sb 锑 121.75	52 Te 碲 127.60	53 I 碘 126.9045	54 Xe 氙 131.30	O N M L K	8 18 18 8 2
6	55 Cs 铯 132.9054	56 Ba 钡 137.33	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪 178.49	73 Ta 钽 180.9479	74 W 钨 183.85	75 Re 铼 186.207	76 Os 锇 190.2	77 Ir 铱 192.22	78 Pt 铂 195.1	79 Au 金 196.9665	80 Hg 汞 200.59	81 Tl 铊 204.37	82 Pb 铅 207.2	83 Bi 铋 208.9804	84 Po 钋 (209)	85 At 砹 (210)	86 Rn 氡 (222)	P O N M L K	8 18 32 18 8 2
7	87 Fr 钫 (223)	88 Ra 镭 (226)	89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf 𨭇 (261)	105 Db 𨭉 (262)	106 Sg 𨭊 (266)	107 Bh 𨭋 (264)	108 Hs 𨭌 (277)	109 Mt 𨭍 (268)	110 Uun 𨭎 (281)	111 Uuu 𨭏 (272)	112 Uub 𨭐 (285)	.....							
镧系	57 La 镧 138.9055	58 Ce 铈 140.12	59 Pr 镨 140.9077	60 Nd 钕 144.24	61 Pm 钷 (145)	62 Sm 钐 150.4	63 Eu 铕 151.96	64 Gd 钆 157.25	65 Tb 铽 158.9254	66 Dy 镝 162.50	67 Ho 钬 164.9304	68 Er 铒 167.26	69 Tm 铥 168.9342	70 Yb 镱 173.04	71 Lu 镥 174.963					
锕系	89 Ac 锕 (227)	90 Th 钍 232.0381	91 Pa 镤 231.0359	92 U 铀 238.029	93 Np 镎 (237)	94 Pu 钚 (244)	95 Am 镅 (243)	96 Cm 锔 (247)	97 Bk 锫 (247)	98 Cf 锿 (251)	99 Es 镄 (252)	100 Fm 镆 (257)	101 Md 镅 (258)	102 No 镎 (259)	103 Lr 铹 (262)					

注:  
1、原子量来自 2001 年国际原子量表,以 12C=12 为基准。  
2、下方加括号的数字是最稳定同位素的质量数。

## 功能微生物研究方法小结

戴青

在现今环境微生物学研究中遇到的最大的挑战之一,是从复杂的环境样品中将功能微生物分离出来,并对其进行详细完整的遗传、代谢分析。传统的纯培养利用含特定底物的培养基直接从环境样品中筛选出功能微生物,通过对其形态、生理特征、代谢以及遗传信息分析进行鉴定和研究(Avery and Leland, 1927)。然而环境样品中可培养微生物不足 1%(Rappe and Giovannoni, 2003),亟需新的分子生物学技术克服这一技术瓶颈。

近年来随着生物分子学技术的发展,不依赖于纯培养而对微生物进行研究的方法层出不穷,其主要分为两类:基于功能的方法和基于测序的方法。其中,基于功能的方法主要思路是通过不同的手段,将具有降解功能的微生物进行标记并从环境中分选出来,然后再对这些微生物进行详细的研究。如稳定性同位素探针(SIP)技术(Boschker et al., 1998),向环境样品中添加同位素标记的目标化合物原位培养,功能微生物的标志性大分子被同位素标记;又如单细胞拉曼技术(Li et al., 2012),从环境样品的复杂微生物群落中筛选出存在特定拉曼位移的微生物。该类方法通过一系列方法将微生物标记后,可进一步对这些功能微生物进行测序,获得其遗传信息及蛋白编码信息,以了解其遗传和代谢的特性(如 SIP 技术结合宏基因组学技术);也可通过在上游结合测序技术,将测序的结果进一步进行功能筛选(如宏基因组学技术结合荧光原位杂交技术)。

随着 DNA 测序技术的发展和第二代、第三代测序技术的问世,测序所需的成本大大降低,以高通量测序为核心的新一代生物大分子检测技术也迅速发展起来并被广泛应用于生物医学、遗传进化等诸多领域。以环境样品中的微生物群体基因组为研究对象的宏基因组学(Metagenomics)结合生物信息学的方法(Tringe et al., 2005)从测序的角度筛选复杂环境样品中的功能微生物。这一方法采取自下而上的思路,先获得全部微生物的遗传信息后,再从中筛选出带有特定功能的微生物。这一筛选过程可直接从遗传信息数据筛选角度着手,也可在上游与基于功能的方法相结合。通过与上游技术相结合初步筛选后再进行测序工作不仅大大降低了所获得微生物群落结构的复杂性,同时提高了对特定功能微生物序列分析的效率。如宏基因组学与稳定性同位素探针相结合(Chen and Murrell, 2010),弥补

了宏基因组直接测序带来的一系列问题,如解决了环境样品中不同种微生物数量差距悬殊无法涉及所有在环境中不占主导的微生物(Neufeld et al., 2008)的问题,以及复杂环境的全部代谢途径无法很好还原(Venter et al., 2004)的问题。然而这一技术仍然存在瓶颈, SIP 技术本身存在着微生物之间相互作用(如捕食等)而造成的标记误差。因此,选择合适的筛选方法和测序方法在功能微生物的研究工作中至关重要。

## 参考文献

- Avery, R.C., Leland, S.J., 1927. A simple method for the isolation of pure cultures from single bacterial cells. *J Exp Med* 45, 1003-1007.
- Boschker, H.T.S., Nold, S.C., Wellsbury, P., Bos, D., de Graaf, W., Pel, R., Parkes, R.J., Cappenberg, T.E., 1998. Direct linking of microbial populations to specific biogeochemical processes by C-13-labelling of biomarkers. *Nature* 392, 801-805.
- Chen, Y., Murrell, J.C., 2010. When metagenomics meets stable-isotope probing: progress and perspectives. *Trends Microbiol* 18, 157-163.
- Li, M.Q., Xu, J., Romero-Gonzalez, M., Banwart, S.A., Huang, W.E., 2012. Single cell Raman spectroscopy for cell sorting and imaging. *Curr Opin Biotech* 23, 56-63.
- Neufeld, J.D., Chen, Y., Dumont, M.G., Murrell, J.C., 2008. Marine methylotrophs revealed by stable-isotope probing, multiple displacement amplification and metagenomics. *Environ Microbiol* 10, 1526-1535.
- Rappe, M.S., Giovannoni, S.J., 2003. The uncultured microbial majority. *Annu Rev Microbiol* 57, 369-394.
- Tringe, S.G., von Mering, C., Kobayashi, A., Salamov, A.A., Chen, K., Chang, H.W., Podar, M., Short, J.M., Mathur, E.J., Detter, J.C., Bork, P., Hugenholtz, P., Rubin, E.M., 2005. Comparative metagenomics of microbial communities. *Science* 308, 554-557.
- Venter, J.C., Remington, K., Heidelberg, J.F., Halpern, A.L., Rusch, D., Eisen, J.A., Wu, D.Y., Paulsen, I., Nelson, K.E., Nelson, W., Fouts, D.E., Levy, S., Knap, A.H., Lomas, M.W., Nealon, K., White, O., Peterson, J., Hoffman, J., Parsons, R., Badentillson, H., Pfannkoch, C., Rogers, Y.H., Smith, H.O., 2004. Environmental genome shotgun sequencing of the Sargasso Sea. *Science* 304, 66-74.

## 平菇降解污染物研究进展

孙迎韬

**平菇简介。**平菇(*Pleurotus ostreatus*)在分类学上属担子菌门(Basidiomycota)、层菌纲(Hymenomycetes)、伞菌目(Agaricales)、侧耳科(Pleurotaceae)、侧耳属(*Pleurotus*)。平菇原专指糙皮侧耳(*Pleurotus ostreatus*)，现常将侧耳属中可以栽培的品种泛称为平菇(James et al.,1999)。平菇子实体是一种高蛋白和氨基酸丰富的食品，如蛋白质、硫胺素和烟酸等，且其磷、钾、钙、镁、硒和铁等有益元素(王艳荣等,2008)。平菇不仅营养价值高，而且具有一定的药用价值。具有滋养、补脾、养胃、除湿、驱寒、舒筋活络、增强食欲、提高人体免疫力等功效，提高人体健康水平(Jayakumar et al., 2008)。

**培养基。**栽培基质为平菇菌丝及子实体生长发育提供碳源、氮源、能源、无机盐和生长因子等的材料(王秀玲,2013)。目前可用于平菇栽培的基质主要有棉籽壳、玉米芯、豆秸、棉柴屑和菌糠等(郑安波等, 2011)。其中棉籽碳氮比(23:1)适宜，并且质地疏松、吸水性强、颗粒大小适中、质量稳定，具有良好物理性状，加水后不板结、透气性好，是平菇栽培的优质原料，被称为“万能培养基”(王艳荣等,2008)。陈国等研究表明棉秆粉碎料与棉籽壳混合栽培平菇具有菌丝生长旺盛、出菇性能良好、生物转化率较高、商品性状良好等优点，最佳配方为棉秆粉碎料 50%、棉籽壳 35%、麦麸 15%(陈国等,2012)。

**污染物降解研究。**利用土壤生物降解有机污染，尤其是 PAHs，具有环境友好和经济等优点。但 PAHs 的生物有效性较低，如高环多环芳烃一般无法进入土壤细菌细胞而被降解，严重制约利用土壤细菌降解土壤多环芳烃的效率(Crampon et al., 2014; Fernandez-Luqueno et al., 2011)。而白腐菌，尤其是平菇能通过分泌胞外酶的方式降解 hydrocarbons (PAHs),organochlorine pesticides 和 polychlorinated biphenyls(PCBs)等有机污染物(Cajthaml et al., 2006; Covino et al., 2010; Kanaly and Hur, 2006)。但目前研究多集中应用在模拟液相环境，在土壤环境应用有待商榷，且污染物多数为单一多环芳烃模拟污染物，而实际多为复合污染(Haritash and Kaushik, 2009)。

平菇能有效降解土壤多环芳烃，但 PAHs 性质、存在形式和培养基质等因

素会影响其降解效率(Aggelis et al., 2003; Bezalel et al. 1996; Pozdnyakova et al.,2008)。高环多环芳烃较低环(二环或三环)更易被平菇降解。Rocha et al. (2013)培养平菇 15 d 后,其对砂壤土中低环萘烯(30 ppm)的降解率为 65.8%,而对高环苯并蒽(30 ppm)的降解率高达 86.7%。多环芳烃的复合存在形式也影响土壤生物对其降解效果。Beckles et al.(1998)研究发现蒽单独存在或与萘共存时无法被土壤生物降解,但与萘共存时可以被有效降解。而 Rocha et al., (2013)进一步研究发现萘和苯并蒽单独或复合存在对平菇降解多环芳烃的能力无显影响,说明多环芳烃复合污染物存在形式对平菇降解能力影响较小。此外,培养基质会影响平菇对 PAHs 的降解周期。Young et al.(2015)利用培养基质(600 mL wheat bran, 2400 mL P. strobis sawdust, and 1400 mL water, 20 g of Bunker C oil)培养平菇 180d 后对菲的降解率为 94.9%,而 Bezalel et al.(1996)所采用棉秆培养基 11d 则可达到 94%的降解率。Garcia-Delgado et al.(2015)进一步研究发现,利用生物炭预培养种植平菇(42 d)可以有效高真菌活性和其对 PAHs 的降解能力。

**Keywords:** Pleurotus ostreatus Biodegradation Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

## References

- 陈国, 田泽国. 棉秆粉碎料栽培平菇的配方研究 [J]. 湖南农业科学, 2012(11):30-33.
- 王秀玲. 平菇栽培料配方比较试验[J]. 北京农学院学报, 2013(02):31-33.
- 王艳荣, 王鸿升, 张海棠等. 平菇菌糠营养价值分析[J]. 贵州农业科学, 2008(04):23-26
- 王艳荣, 张海棠, 刘长忠. 棉子壳菌糠的营养价值分析[J]. 山西农业科学, 2008(03):26-28.
- 郑安波, 钟鄂蓉, 郭莹等. 秸秆栽培平菇培养基配方筛选试验[J]. 现代化农业, 2011(09): 68-70.
- Aggelis, G., Iconomou, D., Christou, M., Bokas, D., Kotzailias, S., Christou, G., Tsagou, V., Papanikolaou, S., 2003. Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using *Pleurotus ostreatus* in bioreactor cultures and biological evaluation



of the process. *Water Res* 37, 3897-3904.

Beckles, D.M., Ward, C.H., Hughes, J.B., 1998. Effect of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons and sediments on fluoranthene biodegradation patterns.

*Environ Toxicol Chem* 17, 1246-1251.

Bezalel, L., Hadar, Y., Cerniglia, C.E., 1996. Mineralization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by the White Rot Fungus *Pleurotus ostreatus*. *Applied and environmental microbiology* 62, 292-295.

Cajthaml, T., Erbanova, P., Sasek, V., Moeder, M., 2006. Breakdown products on metabolic pathway of degradation of benz[a]anthracene by a ligninolytic fungus. *Chemosphere* 64, 560-564.

Covino, S., Svobodova, K., Cvancarova, M., D'Annibale, A., Petruccioli, M., Federici, F., Kresinova, Z., Galli, E., Cajthaml, T., 2010. Inoculum carrier and contaminant bioavailability affect fungal degradation performances of PAH-contaminated solid matrices from a wood preservation plant. *Chemosphere* 79, 855-864.

Crampon, M., Bureau, F., Akpa-Vinceslas, M., Bodilis, J., Machour, N., Le Derf, F., Portet-Koltalo, F., 2014. Correlations between PAH bioavailability, degrading bacteria, and soil characteristics during PAH biodegradation in five diffusely contaminated dissimilar soils. *Environ Sci Pollut R* 21, 8133-8145.

Fernandez-Luqueno, F., Valenzuela-Encinas, C., Marsch, R., Martinez-Suarez, C., Vazquez-Nunez, E., Dendooven, L., 2011. Microbial communities to mitigate contamination of PAHs in soil-possibilities and challenges: a review. *Environ Sci Pollut R* 18, 12-30.

Garcia-Delgado, C., Alfaro-Barta, I., Eymar, E., 2015. Combination of biochar amendment and mycoremediation for polycyclic aromatic hydrocarbons immobilization and biodegradation in creosote-contaminated soil. *J Hazard Mater* 285, 259-266.

Haritash, A.K., Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *J Hazard Mater* 169, 1-15.

- 
- James, T., Meyer, D., Esparza, E., Depeters, E.J., Perez-Monti, H., 1999. Effects of dietary nitrogen manipulation on ammonia volatilization from manure from Holstein heifers. *J Dairy Sci* 82, 2430-2439.
- Jayakumar, T., Sakthivel, M., Thomas, P.A., Geraldine, P., 2008. *Pleurotus ostreatus*, an oyster mushroom, decreases the oxidative stress induced by carbon tetrachloride in rat kidneys, heart and brain. *Chem-Biol Interact* 176, 108-120.
- Kanaly, R.A., Hur, H.G., 2006. Growth of *Phanerochaete chrysosporium* on diesel fuel hydrocarbons at neutral pH. *Chemosphere* 63, 202-211.
- Pozdnyakova, N.N., Nikitina, V.E., Turovskaya, O.V., 2008. Bioremediation of oil-polluted soil with an association including the fungus *Pleurotus ostreatus* and soil microflora. *Appl Biochem Micro+* 44, 60-65.
- Rocha, I., Pinto, E., Ferreira, I.M.P.L.V.O., da Silva, M.V., Oliveira, R.S., 2013. Influence of mixtures of acenaphthylene and benzo[a]anthracene on their degradation by *Pleurotus ostreatus* in sandy soil. *J Soil Sediment* 14, 829-834.
- Young, D., Rice, J., Martin, R., Lindquist, E., Lipzen, A., Grigoriev, I., Hibbett, D., 2015. Degradation of Bunker C Fuel Oil by White-Rot Fungi in Sawdust Cultures Suggests Potential Applications in Bioremediation. *PloS one* 10.

