

# 集

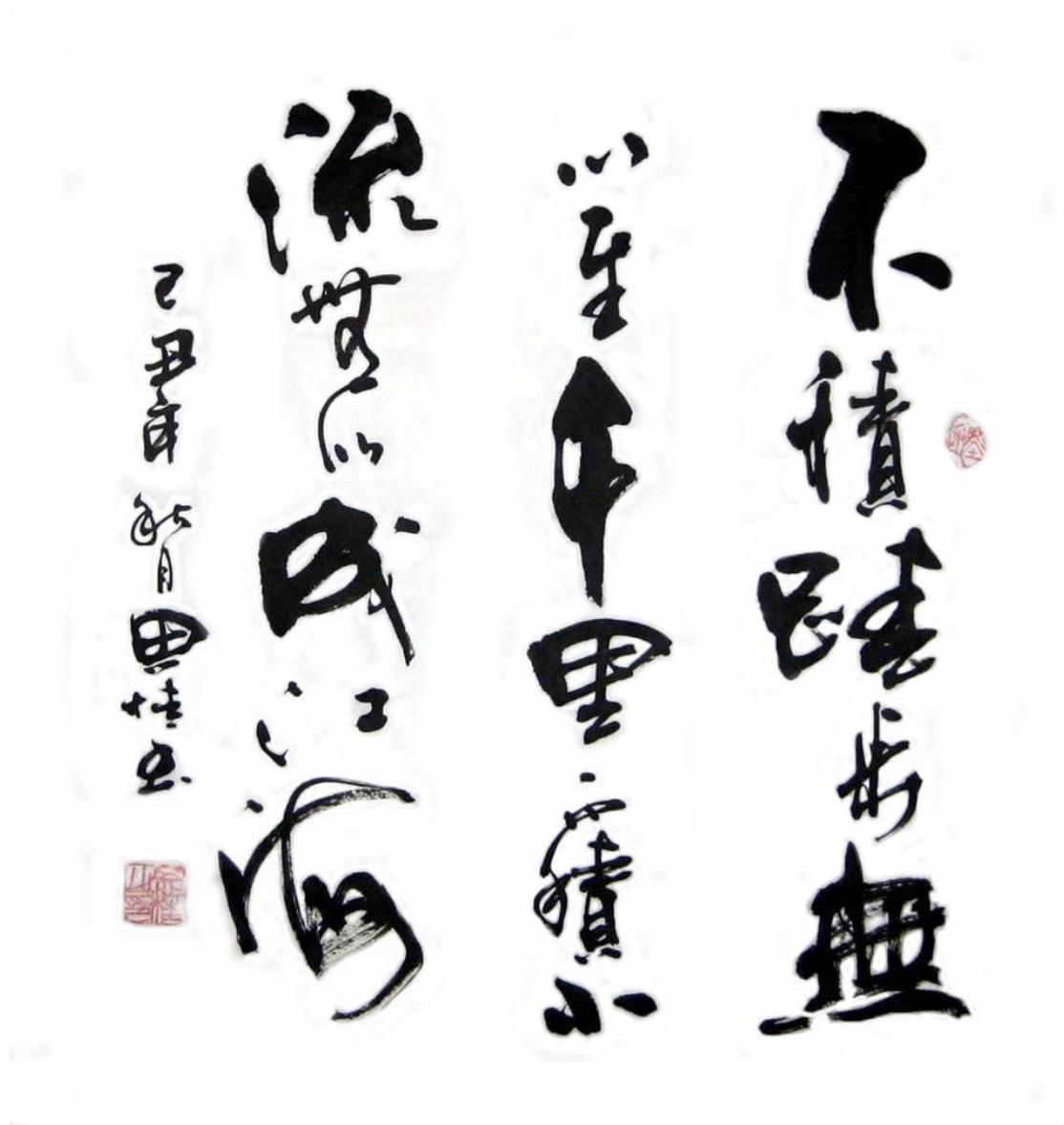
第十三期

中国科学院广州地球化学研究所

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  
桂平课题组南部刊物

丙申年·秋





# 目录



张 干	芳香骨架的世界 (3): 沥青质的化学结构 .....	1
李启虔	真菌生物修复多环芳烃污染土壤过程中对土著微生物的影响 .....	3
耿晓飞	生物质燃烧源解析 (上) .....	6
钟广财	从科研那些事儿, 到 BPCA 法测黑碳 .....	13
戴 青	土壤 POPs 生物有效态提取 .....	17
蒋昊宇	使用被动采样技术进行区域生物质燃烧研究的可行性 .....	19
孙迎韬	土地利用类型变化对土壤微生物群落影响研究进展 .....	22
李继兵	Discussion to the paper “In situ biodegradation of phenanthrene in polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated sewage water revealed by coupling cultivation-dependent and -independent approaches” .....	25
苏 涛	北京市不同源解析方法的 OC 生物碳贡献分析 .....	31

## 芳香骨架的世界（3）：沥青质的化学结构

张千

（续上期）

看着 M Schmidt 和 A Noack (GBC, 2000, 777-793)精心画出的“洋葱头”黑碳图（参见上期图 6），我不由想到油气中常说的“沥青质”的结构。

对岩石样品中的有机质进行提取分析时，把初始的氯仿提取物的溶剂蒸干，再用石油醚或正乙烷等小分子量烷烃溶剂反溶，隔夜静置，溶液中即可能沉淀出“沥青质”或沥青烯（asphaltene）。本质上，沥青质是分子量较大的芳环或杂环物质，是不能直接用气相色谱分离分析的。我为此专门咨询我室廖泽文研究员时，他特别指出：此“沥青质”并不是日常所指用于柏油马路的沥青（bitumen），而是石油化学分析和石油炼制中的一类操作定义（operationally-defined）组分。事实上，在石油炼制过程中，沥青质可导致结焦、催化剂中毒和环境污染等不良后果。

由于牵涉到石油炼制等生产过程和环境污染，所以，对沥青质的化学结构的研究一直在持续。虽有分歧，但比较一致的观点是：沥青质分子由若干单元片构建成，而每个单元片，正是以多环芳核为核心。进一步地，目前认为有两种基本结构模型，即“大陆型”和“群岛型”（图 1）。一些研究和证据，支持前者；另一些研究和证据，支持后者。最好的折衷，于是就是二者兼有之（亦此亦彼）。

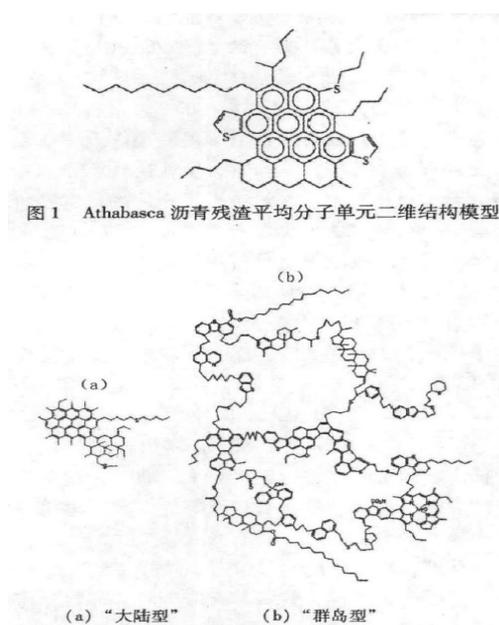


图 1 “大陆型”和“群岛型”沥青质结构模型。

由这两种基本结构单元，一个在我初学有机地球化学时即耳熟能详的“大牛”，晏德福（T F Yen），提出了其进一步“缔合”成更大更复杂结构的模型，即 Yen-Mullins 模型。依缔合程度和层次的递进与加强，沥青质依次形成纳米聚集体、胶束、集合体超胶束、簇状物和絮凝体微球，即所谓的六层次理论（图 2）。

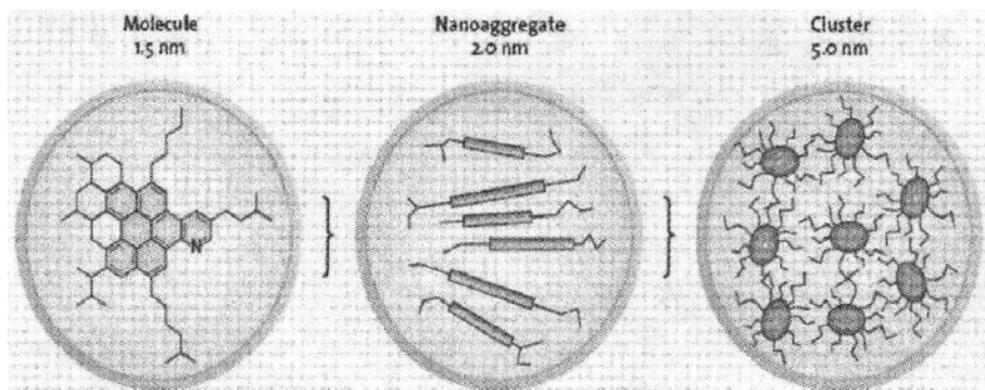


图 2 Yen-Mullins 模型。一个个（左），一片片（中），一团团（右），芳香骨架的“小世界”。

有意思的是，石油中的沥青质因为相对比较稳定，且缔合成较大的分子后，其间可能包裹很多具有石油来源和形成过程指示意义的小分子化合物，于是，就有不少工作，用化学和加热等方法，让沥青质的大结构解离，以释放出那些小分子标志物，即所谓的结合态分子标志物（bound molecular markers）。其中，我们室耿安松、廖泽文、廖玉宏等几位老师和相关学生，都在这方面做了很好的、系列的工作，是有机地球化学国家重点实验室“十一五”油气研究工作的一个亮点。

从石油，回到广财、孙悦、怡欣们可能感兴趣的话题。无论是“大陆型”，还是“群岛型”结构，在图 1 中，都画有芳环数目的“暗示”。不同时期的研究，有说最大到 20 个芳环，有说 4-10 个，有说 3-5 个，还有 5-7 个、6-8 个等，莫衷一是。我想，不同来源石油的沥青质，其岛核的芳环数可能本来就不同，取决于样品来自何方吧！

那么，我们能探查其中到底是几-几个芳环吗？“好象我有办法耶？！”我仿佛看到孙悦同学在 Lab 306 微信群里说？呵呵。

### 主要参考文献

1. 李能, 董明, 李龙, 王子军. 2014. 石油沥青质化学结构模型研究进展. *石油沥青*, Vol 28, 3 期.
2. Laio ZW, Geng AS et al., 2006. Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance, as exemplified by two Venezuelan oils. *Organic Geochemistry*. 37(3): 291-303.

## 真菌生物修复多环芳烃污染土壤过程中对土著微生物的影响

李启虔

在多环芳烃污染土壤的修复技术中,真菌修复技术因其特有的菌丝网络结构和高效的酶降解机制,被视为一种极具潜力的修复方法。目前,人们对真菌降解多环芳烃的作用机制和代谢途径,已有较清晰的了解,但是运用真菌进行多环芳烃生物修复大多停留在实验室水平,如何有效的将真菌修复技术实际运用到多环芳烃污染土壤治理过程仍是函待解决的问题。

所接入的外源微生物能够在原位土壤中生长富集是一项生物强化技术成功的前提。然而,土壤是一个复杂的体系,土著微生物往往会通过竞争营养元素,分泌毒性物质等方式,抑制到外源真菌的生长(Gao et al., 2010)。S. Lladó在利用白腐真菌 *Trametes versicolor* 和 *Lentinus stigrinus* 生物强化修复焦油污染场地的过程中发现,在土壤灭菌条件下,取得较好的修复效果,然而在原位进行的过程中,土著微生物的存在,严重影响到了接入真菌的生长繁殖 (Llado et al., 2013)。

然而,从另一方面考虑,土壤中天然存在着大量具有降解功能的微生物,真菌接入土壤进行生物强化的过程中,绝对不仅是接入的外源真菌发挥降解作用。对真菌修复过程中污染土壤的功能微生物及其变化情况进行研究,将有助于更加全面的理解多环芳烃在土壤中代谢转化的过程。同时,如果所接入的外源真菌能同土著功能微生物相互配合协助,协同降解,更加有利于提高生物修复的效率。Kotterman 使用白腐真菌 *Bjerkandera sp.* BOS55 和土著微生物联合降解  $^{14}\text{C}$  标记的苯并(a)芘,发现 *Bjerkandera sp.* BOS55 单独培养时,在 15 天内可以降解 82%的苯并(a)芘,但是只有少量的被矿化,大部分以水溶性代谢产物的形式存在。加入菌群后,苯并(a)芘的最终矿化率从 13.5%上升至 34%,同时  $^{14}\text{C}$  标记的水溶性代谢产物从 61%下降至 16%(Kotterman et al., 1998)。

所以,接种外来真菌对污染土壤进行生物强化的过程中,对加入的外源真菌和现有的土著微生物尤其是土著功能微生物之间的协同或拮抗关系的深入分析至关重要(Llado et al., 2015)。目前对真菌与土著微生物群落之间的相互作用关系的研究还仅局限在强化过程中,群落变化的情况上面。S. Lladó利用高通量测序技术,考察了采用生物刺激和生物强化手段(白腐真菌 *Trametes versicolor* 和 *Lentinus stigrinus*)修复焦油污染土壤过程中土著微生物群落的变化情况。发现同向土壤中加入迁移剂相比加入纤维素底物对土著微生物群落影响较小,*Fusarium* 和 *Scedosporium* 是土壤修复后的优势菌群,占整个群落的 25%和 23%,而所接入

的真菌 *Trametes versicolor* 和 *Lentinu stigrinus* 因土著微生物的抑制, 生物量很低(Llado et al., 2015)。Covino 等报道了在堆肥降解多环芳烃污染土壤过程中, 在真菌 *Saccharomycetales* 大量繁殖的过程中, 土著优势细菌由杆菌向变形菌转变的过程((Covino et al., 2015)。Byss 报道了采用平菇和齿霉进行多环芳烃污染土壤修复时, 两种真菌的接入, 均引起土著细菌生物量的降低, 特别是革兰氏阴性菌的减少, 但平菇的接入刺激了以放线菌为主的革兰氏阳性菌的生长, 表明在杂酚油污染土壤的生物修复中, 平菇与放线菌之间存在潜在的协同降解效应 (Byss et al., 2008)。Anderson 等人的研究发现, 平菇的接入会导致三分之二的土著微生物的减少而另一种降解真菌 *A. vaillantii* 的接入, 却未对土著微生物带来明显的负面影响 (Andersson et al., 2003)。

现有的研究仅是考察了真菌接入后微生物的群落变化。而真菌接入污染土壤, 进行生物强化的过程中, 对土著具有降解功能微生物的影响并未得到解答。为了更加全面了解多环芳烃在土壤中代谢转化的生物过程, 那么, 考察生物修复过程中, 不同的处理手段对土著微生物, 特别是土著功能微生物群落的影响是十分必要的。

## 参考文献

- Andersson, B.E., Lundstedt, S., Tornberg, K., Schnurer, Y., Oberg, L.G., Mattiasson, B., 2003. Incomplete degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil inoculated with wood-rotting fungi and their effect on the indigenous soil bacteria. *Environ Toxicol Chem* 22, 1238-1243.
- Boonchan, S., Britz, M.L., Stanley, G.A., 2000. Degradation and mineralization of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by defined fungal-bacterial cocultures. *Appl Environ Microb* 66, 1007-1019.
- Byss, M., Elhottova, D., Triska, J., Baldrian, P., 2008. Fungal bioremediation of the creosote-contaminated soil: Influence of *Pleurotus ostreatus* and *Irpex lacteus* on polycyclic aromatic hydrocarbons removal and soil microbial community composition in the laboratory-scale study. *Chemosphere* 73, 1518-1523.
- Covino, S., Fabianova, T., Kresinova, Z., Cvarcarova, M., Burianova, E., Filipova, A., Voriskova, J., Baldrian, P., Cajthaml, T., 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons degradation and microbial community shifts during co-composting of creosote-treated wood. *Journal of hazardous materials* 301, 17-26.
- Gao, D., Du, L., Yang, J., Wu, W.-M., Liang, H., 2010. A critical review of the application of white rot fungus to environmental pollution control. *Critical Reviews in Biotechnology* 30, 70-77.
- Jiang, L., Song, M., Luo, C., Zhang, D., Zhang, G., 2015. Novel Phenanthrene-Degrading Bacteria Identified by DNA-Stable Isotope Probing. *PLoS One* 10, e0130846.
- Jones, M.D., Singleton, D.R., Sun, W., Aitken, M.D., 2011. Multiple DNA extractions coupled with stable-isotope probing of anthracene-degrading bacteria in contaminated soil. *Appl Environ Microbiol* 77, 2984-2991.
- Kotterman, M.J.J., Vis, E.H., Field, J.A., 1998. Successive mineralization and detoxification of benzo[a]pyrene by the white rot fungus *Bjerkandera* sp. strain BOS55 and indigenous microflora. *Appl Environ Microb* 64, 2853-2858.
- Llado, S., Covino, S., Solanas, A.M., Petruccioli, M., D'Annibale, A., Vinas, M., 2015. Pyrosequencing reveals the effect of mobilizing agents and lignocellulosic substrate amendment on microbial community composition in a real

industrial PAH-polluted soil. *Journal of hazardous materials* 283, 35-43.

Llado, S., Covino, S., Solanas, A.M., Vinas, M., Petruccioli, M., D'Annibale, A., 2013. Comparative assessment of bioremediation approaches to highly recalcitrant PAH degradation in a real industrial polluted soil. *Journal of hazardous materials* 248-249, 407-414.

Martin, F., Torelli, S., Le Paslier, D., Barbance, A., Martin-Laurent, F., Bru, D., Geremia, R., Blake, G., Jouanneau, Y., 2012. Betaproteobacteria dominance and diversity shifts in the bacterial community of a PAH-contaminated soil exposed to phenanthrene. *Environmental pollution* 162, 345-353.

Singleton, D.R., Powell, S.N., Sangaiah, R., Gold, A., Ball, L.M., Aitken, M.D., 2005. Stable-isotope probing of bacteria capable of degrading salicylate, naphthalene, or phenanthrene in a bioreactor treating contaminated soil. *Appl Environ Microbiol* 71, 1202-1209.

Wu, Y., Luo, Y., Zou, D., Ni, J., Liu, W., Teng, Y., Li, Z., 2008. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil with *Monilinia* sp.: degradation and microbial community analysis. *Biodegradation* 19, 247-257.



## 生物质燃烧源解析（上）

耿晓飞

生物质燃烧发生范围广（包括城市、乡村和偏远地区），排放形式多样（包括自然野火、人为林场和农田废弃物焚烧、垃圾焚烧、烹调、取暖、吸烟和节日庆典活动），是温室气体的重要来源，其中仅热带地区的清林造田行动便可贡献 25% 的  $\text{CO}_2$ ，且生物质燃烧释放的  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  占全球来源的 10%<sup>1</sup>。此外生物质燃烧是碳质气溶胶的重要贡献者。冬季，生物质燃烧对瑞典南部和瑞士碳质气溶胶的贡献分别达到了 32% 和 65%<sup>2, 3</sup>；Gustafsson, O 等利用  $^{14}\text{C}$  技术研究发现 67%±3% 的 TOC、45%–62% 的 EC、66%–76% 的 SC 和 46%–68% 的 BC 均来自生物质燃烧<sup>4</sup>，据估算仅热带地区，每年发生燃烧的生物质大约含有  $2 \times 10^{15}\text{g}$ – $5 \times 10^{15}\text{g}$  碳。生物质燃烧也是细颗粒物的重要来源。研究发现在生物质燃烧期间，PM<sub>2.5</sub> 的月平均浓度达到全年最高值<sup>5</sup>，据估算，在美国大约有 35% 的 PM<sub>2.5</sub> 来自生物质燃烧，其中有 70–95% 属于碳质气溶胶<sup>6</sup>。重要的是生物质燃烧可直接生成或伴生有毒有机污染物，是大气中一些致癌多环芳烃和二恶英等污染物质的重要的直接来源。研究发现，伴随生物质燃烧的发生，溴化的有机物 PBDD/Fs、PBBs 和 PBDEs 的浓度有显著提高<sup>7</sup>；2007 年全球 16 种多环芳烃（PAHs）的排放总量（504 Gg）中，约 74%（约 373 Gg）来自各类生物质燃烧<sup>8</sup>；在生物质（稻草）露天焚烧地区，空气中 PCDD/Fs 的平均浓度是未燃烧对照区的 4–17 倍<sup>9</sup>。此外，生物质燃烧，尤其是露天生物质燃烧，可通过燃烧本身或加热土壤，使原来存在于生物质中的持久性有机污染物（POPs）：如有机氯农药（OCPs）、多氯联苯（PCBs）等，再次挥发进入大气，形成“伴生”的 POPs 二次污染，改变相关 POPs 的区域分布<sup>10</sup>。值得指出的是生物质燃烧产物可进行长距离迁移，参与不同尺度的区域空气污染，并对周围海域产生影响。有研究发现东南亚的生物质燃烧对台湾绿林大气背景监测站的空气质量具有显著影响<sup>11–5</sup>，对太平洋细粒子无机气溶胶质量的贡献率达到了 35–40%<sup>12</sup>。然而，相对于燃烧条件便于控制的化石燃料燃烧，生物质燃烧难以控制、治理和研究<sup>1</sup>。目前，生物质燃烧的源解析方法手段主要包括遥感技术<sup>13</sup>、生物标志物指示<sup>15–16</sup>、稳定同位素  $^{13}\text{C}$  技术和放射性  $^{14}\text{C}$  技术<sup>4–17–3</sup>。

**生物标志物指示**

**生物质组成：**不同植被在生长过程中形成不同的木质组成，因此包含不同形式的纤维素、木质素和填料。纤维素在很大程度上决定了木材的结构强度，纤维素分子是一个由 7000–12,000 个 D-葡萄糖单体组成的长链线性聚合体。相反，半纤维素主要是由葡萄糖、甘露糖、

半乳糖、木糖和树胶醛糖衍生的多糖混合物<sup>18</sup>。半纤维素仅仅包含 100-200 个单糖体，且不同植被的半纤维素，其单糖组成差别较大<sup>19</sup>。木质素生物聚合体是对香豆醇、松柏醇和芥子醇的衍生物<sup>20</sup>。木质组织的填料是一种复杂的物质，包括丹宁酸(Tannins)、萜烯(terpenes)以及其他化合物<sup>20</sup>。软木物种主要包括松树、云杉、落叶松和花旗松，能够产生丰富的树脂<sup>18</sup>。

**生物质燃烧过程：**当加热木材，随着温度的升高，木质的成分便开始水解、氧化、脱水、热解，从而形成易燃性挥发物、焦油和高活性碳质炭<sup>21</sup>。当温度达到挥发性物质和焦油状物质的燃点，燃烧开始。当纤维素、半纤维素和木质素的热解产物、树脂化合物以及水分去除掉之后，在燃烧区经历部分燃烧到完全燃烧两个阶段。在焰燃阶段，当易燃性挥发物的流量低于火焰传播的最低水平，炭的形成终止。在闷烧阶段，足够的热量可以维持碳化过程和热解产物的释放<sup>19</sup>。

**纤维素热解产物：**纤维素热解主要包含两个途径。当燃烧温度低于 300℃，纤维素通过解聚合、去水、破碎、氧化，最终成炭。当温度高于 300℃，纤维素主要经过转糖基断键、裂解和歧化反应，并生成糖酐和挥发性产物<sup>19</sup>。由纤维素热解生成的生物质燃烧的分子标识物主要包含左旋葡聚糖(levoglucosan)、呋喃糖(furanose)和双酐(dianhydride)，见图 1<sup>19</sup>。其中左旋葡聚糖性质稳定，暴露于阳光下 8 小时不会降解<sup>22</sup>。此外，左旋葡聚糖主要存在于细颗粒态，因此能够进行长距离迁移<sup>22, 23</sup>，是示踪生物质燃烧的理想物质。但是有研究发现左旋葡聚糖和甘露聚糖亦可来自褐煤和泥炭的燃烧排放，这是由于褐煤和泥炭处于地质未成熟阶段<sup>19, 24</sup>。但是可利用左旋葡聚糖与甘露聚糖的比值(levoglucosan / mannosan)以及左旋葡聚糖与甘露聚糖和半乳聚糖的和的比值(levoglucosan / (mannosan+ galactosan))区分褐煤燃烧源和生物质燃烧源<sup>19, 24</sup>。其中，由生物质燃烧得到的 levoglucosan / mannosan 和 levoglucosan / (mannosan+ galactosan) 的比值在 0.2-22 范围内，而由褐煤燃烧得到的比值较高，其比值的平均值为 54，见表 1<sup>19</sup>。此外，有研究发现改变生物质燃烧的温度条件，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的排放因子具有相似的变化，因此温度条件对 levoglucosan / mannosan 和 levoglucosan / (mannosan+ galactosan) 的比值影响不大<sup>25</sup>。

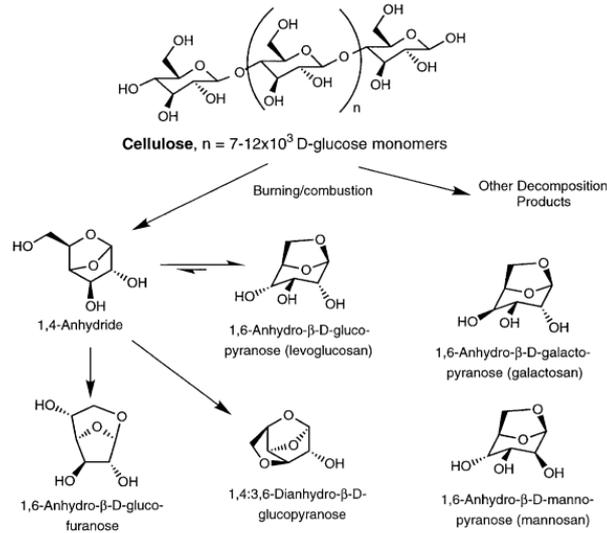


Fig. 1. The major decomposition products from burning of cellulose. Levoglucosan is the dominant compound and mannosan and galactosan are formed as well as levoglucosan from burning of hemicelluloses.

图 1. 纤维素的主要热解产物

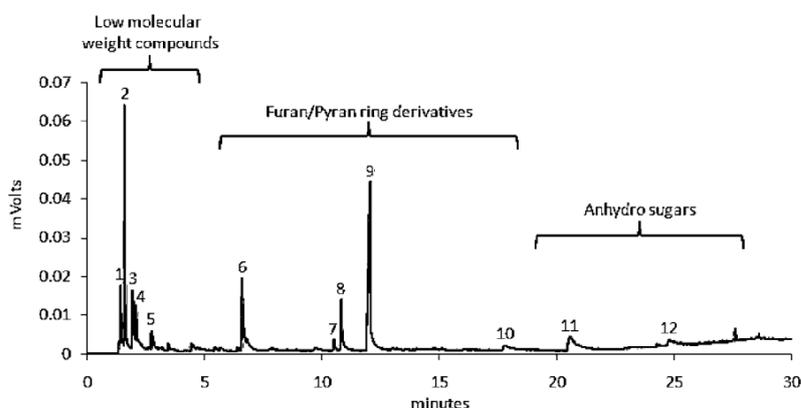
Ratios of anhydrosaccharides in source test emissions from lignite and biomass burning.

Sample type	L/M	L/(M + G)	Data source
Lignite Jsp11	31	31	This study
S6s	92	92	This study
Lst6	40	40	This study
Average	54	54	
Hardwoods	22	17.6	Nolte et al. (2001), Fine et al. (2002)
	13-24		Fine et al. (2004)
	14.5-14.6	8.5-9.9	Schmidl et al. (2008)
	13.8-32.3	4.5-14	Engling et al. (2006)
	3.3-8.4	1.5-2.1	Oros and Simoneit (2001b)
Softwoods (conifer)	4	3.6	Nolte et al. (2001), Fine et al. (2002)
	3.9-6.7		Fine et al. (2004)
	2.6-5.0	2.4-5.0	Engling et al. (2006)
	3.6-3.9	1.8-2.8	Schmidl et al. (2008)
	0.6-13.8	0.4-6.1	Oros and Simoneit (2001a)
Charred pine wood	2.5	2.0	Otto et al. (2006)
Charred pine cone	0.3	0.2	Otto et al. (2006)
Forest fire smoke	4.8-5.6	3.2-3.9	Ward et al. (2006)
Grasses	2.0-33.3	1.7-9.5	Oros et al. (2006)
Green hardwood litter	4	2	Medeiros and Simoneit (2008)
Green softwood litter	3.6	2.1	Medeiros and Simoneit (2008)
Atmospheric aerosols	3.5-75	3.2-14	Pashynska et al. (2002), Yttri et al. (2005), Ward et al. (2006), Simoneit et al. (2004b,c), Medeiros et al. (2006), Zdráhal et al. (2002), Sandradevi et al. (2008)

L = levoglucosan, M = mannosan, G = galactosan.

表 1. 褐煤和生物质燃烧排放的左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的比值

**半纤维素的热解产物:** 非纤维碳水化合物主要存在于木质纤维生物质中, 是半纤维素的主要成分<sup>26</sup>。半纤维素的热解产物可以分为三类: 1) 低分子量化合物: CO、CO<sub>2</sub>、甲酸、乙酸、乙醛和丙酮醇; 2) 呋喃/吡喃环衍生物: 甲基呋喃、糖醛和脱水吡喃木糖 (Dianhydro xylopyranose); 3) 糖酐: 吡喃木糖酐 Anhydroxylopyranose, 见图 2 表 2<sup>26</sup> (表 2 为图 2 中每个峰的具体信息)。其中, 木糖 (xylose) 66.2 wt %, 阿拉伯糖 (arabinose) 14.2 wt %, 葡萄糖 (glucose) 3.3 wt %和半乳糖 (galactose) 3.8 wt %, 其余的 12.5%是为水解的低聚物<sup>26</sup>。纤维素和半纤维素的热解产物有所不同, 即左旋葡聚糖 (葡萄糖的一脱水产物) 是纤维素的主要热解产物, 然而半纤维素的主要热解产物是木糖二脱水产物, 见图 3<sup>26</sup>。



**Figure 2.** Chromatogram showing the pyrolysis products of switchgrass hemicellulose (see Table 2 for peak information).

图 2. 柳枝稷半纤维素的热解产物色谱图

Table 2. Retention time of the peaks, major ion(s) detected, and the name of the corresponding chemical species identified.		
Peak	Compound	Major ions
1	Acetaldehyde	18, 29, 44
2	Formic acid	18, 45, 46
3	2-methylfuran	39, 53, 82
4	Acetic acid	43, 60
5	Acetol	43, 74
6	2-furaldehyde	39, 96
7, 10	Other DAXP <sup>[a]</sup>	43, 55, 58, 114
8	DAXP 1	27, 43, 55, 86, 114
9	DAXP 2	29, 58, 85, 114
11	AXP <sup>[b]</sup>	29, 43, 73, 86, 114
12	Other AXP	29, 57, 73, 86, 114

[a] Dianhydro xylopyranose. [b] Anhydroxylopyranose.

表 2. 图 2 中峰的详细信息

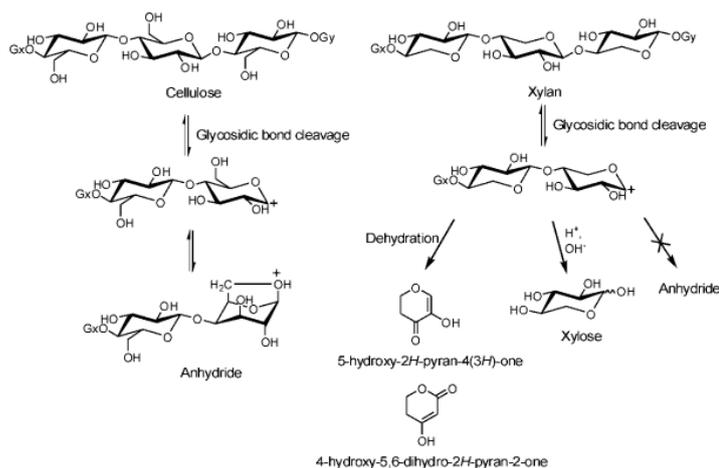


Figure 3. Proposed differences in the pyrolysis mechanism of cellulose and hemicellulose.<sup>[10]</sup>

图 3. 纤维素和半纤维素热解机理的差异

木质素热解产物：作为木质组织主要的生物高聚物，木质素主要来自三种芳族醇，即对香豆醇、松柏醇和芥子醇，因此木质素的热解产物即这些生物单体的派生物，主要包括酚、醛、酮、酸和醇，并在苯环上保留着原始的取代基团（OH, OCH<sub>3</sub>），见图 2<sup>19</sup>。软木（裸子植物）和硬木（被子植物）燃烧均可生成愈创木酚（2-methoxyphenol），硬木亦可产生大量的二甲氧基苯酚（1,3-dimethoxyphenol）。松木的燃烧产物主要是香草醛、香草酸以及少量松柏醇-木质素的热解产物，并且少量的丁香醛、丁香酸和茴香酸也能检测到。相反硬木燃烧可排放大量的丁香醛、丁香酸和少量芥子醇-木质素的热解产物，而草本植物燃烧的主要产物是茴香醛和茴香酸<sup>19</sup>。此外，木质素的热解产物可以再次聚合形成二次二聚体化合物，软木燃烧形成的二次二聚体化合物主要包括 divanillyl (1,2-diguaiacylcylethane), divanillylmethane 和 divanillylethane。硬木燃烧产生的二聚体化合物主要是 bisguaiacylsyringyl, disyringyl (1,2-disyringylethane), bis(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethane with divanillyl 和 bis(3,4-dimethoxyphenyl)methane<sup>19</sup>。

利用同位素技术进行生物质燃烧源解析，待续...

### 参考文献

1. Andreae, M. O., *BIOMASS BURNING - ITS HISTORY, USE, AND DISTRIBUTION AND ITS IMPACT ON ENVIRONMENTAL-QUALITY AND GLOBAL CLIMATE*. 1991; p 3-21.
2. Genberg, J.; Hyder, M.; Stenström, K.; Bergström, R.; Simpson, D.; Fors, E. O.; Jönsson, J. Å.; Swietlicki, E., Source apportionment of carbonaceous aerosol in southern Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2011**, *11*,

- (22), 11387-11400.
3. Szidat, S.; Jenk, T. M.; Synal, H. A.; Kalberer, M.; Wacker, L.; Hajdas, I.; Kasper-Giebl, A.; Baltensperger, U., Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by C-14. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **2006**, *111*, (D7).
  4. Gustafsson, O.; Krusa, M.; Zencak, Z.; Sheesley, R. J.; Granat, L.; Engstrom, E.; Praveen, P. S.; Rao, P. S. P.; Leck, C.; Rodhe, H., Brown Clouds over South Asia: Biomass or Fossil Fuel Combustion? *Science* **2009**, *323*, (5913), 495-498.
  5. Lee, C.-T.; Chuang, M.-T.; Lin, N.-H.; Wang, J.-L.; Sheu, G.-R.; Chang, S.-C.; Wang, S.-H.; Huang, H.; Chen, H.-W.; Liu, Y.-L.; Weng, G.-H.; Lai, H.-Y.; Hsu, S.-P., The enhancement of PM<sub>2.5</sub> mass and water-soluble ions of biosmoke transported from Southeast Asia over the Mountain Lulin site in Taiwan. *Atmospheric Environment* **2011**, *45*, (32), 5784-5794.
  6. Tian, D.; Hu, Y. T.; Wang, Y. H.; Boylan, J. W.; Zheng, M.; Russell, A. G., Assessment of Biomass Burning Emissions and Their Impacts on Urban and Regional PM<sub>2.5</sub>: A Georgia Case Study. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, (2), 299-305.
  7. Chang, S.-S.; Lee, W.-J.; Wang, L.-C.; Lin, N.-H.; Chang-Chien, G.-P., Influence of the Southeast Asian biomass burnings on the atmospheric persistent organic pollutants observed at near sources and receptor site. *Atmospheric Environment* **2013**, *78*, 184-194.
  8. Shen, H.; Huang, Y.; Wang, R.; Zhu, D.; Li, W.; Shen, G.; Wang, B.; Zhang, Y.; Chen, Y.; Lu, Y.; Chen, H.; Li, T.; Sun, K.; Li, B.; Liu, W.; Liu, J.; Tao, S., Global Atmospheric Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from 1960 to 2008 and Future Predictions. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, (12), 6415-6424.
  9. Shih, S.-I.; Lee, W.-J.; Lin, L.-F.; Huang, J.-Y.; Su, J.-W.; Chang-Chien, G.-P., Significance of biomass open burning on the levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *153*, (1-2), 276-284.
  10. Primbs, T.; Wilson, G.; Schmedding, D.; Higginbotham, C.; Simonich, S. M., Influence of Asian and Western United States agricultural areas and fires on the atmospheric transport of pesticides in the Western United States. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, (17), 6519-6525.
  11. Chi, K. H.; Lin, C. Y.; Yang, C. F. O.; Wang, J. L.; Lin, N. H.; Sheu, G. R.; Lee, C. T., PCDD/F Measurement at a High-Altitude Station in Central Taiwan: Evaluation of Long-Range Transport of PCDD/Fs during the Southeast Asia Biomass Burning Event. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, (8), 2954-2960.
  12. Ma, Y.; Weber, R. J.; Lee, Y. N.; Orsini, D. A.; Maxwell-Meier, K.; Thornton, D. C.; Bandy, A. R.; Clarke, A. D.; Blake, D. R.; Sachse, G. W.; Fuelberg, H. E.; Kiley, C. M.; Woo, J. H.; Streets, D. G.; Carmichael, G. R., Characteristics and influence of biosmoke on the fine-particle ionic composition measured in Asian outflow during the Transport and Chemical Evolution Over the Pacific (TRACE-P) experiment. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **2003**, *108*, (D21).
  13. Song, Y.; Liu, B.; Miao, W. J.; Chang, D.; Zhang, Y. H., Spatiotemporal variation in nonagricultural open fire emissions in China from 2000 to 2007. *Glob. Biogeochem. Cycle* **2009**, *23*.
  14. Duncan, B. N.; Martin, R. V.; Staudt, A. C.; Yevich, R.; Logan, J. A., Interannual and seasonal variability of biomass burning emissions constrained by satellite observations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **2003**, *108*, (D2).
  15. Andreae, M. O.; Merlet, P., Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Glob. Biogeochem. Cycle* **2001**, *15*, (4), 955-966.
  16. Otto, A.; Gondokusumo, R.; Simpson, M. J., Characterization and quantification of biomarkers from biomass burning at a recent wildfire site in Northern Alberta, Canada. *Applied Geochemistry* **2006**, *21*, (1), 166-183.
  17. Szidat, S., ATMOSPHERE Sources of Asian Haze. *Science* **2009**, *323*, (5913), 470-471.

18. Parham, R. A.; Gray, R. L., FORMATION AND STRUCTURE OF WOOD. *Advances in Chemistry Series* **1984**, (207), 3-56.
19. Simoneit, B. R. T., Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* **2002**.
20. Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T., Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak and synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, (1), 13-22.
21. Shafizadeh, F., THE CHEMISTRY OF PYROLYSIS AND COMBUSTION. *Advances in Chemistry Series* **1984**, (207), 491-529.
22. Fraser, M. P.; Lakshmanan, K., Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, (21), 4560-4564.
23. Mochida, M.; Kawamura, K.; Fu, P.; Takemura, T., Seasonal variation of levoglucosan in aerosols over the western North Pacific and its assessment as a biomass-burning tracer. *Atmospheric Environment* **2010**, *44*, (29), 3511-3518.
24. Fabbri, D.; Torri, C.; Simoneit, B. R. T.; Marynowski, L.; Rushdi, A. I.; Fabiańska, M. J., Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites. *Atmospheric Environment* **2009**, *43*, (14), 2286-2295.
25. Engling, G.; Carrico, C. M.; Kreidenweis, S. M.; Collett, J. L.; Day, D. E.; Malm, W. C.; Lincoln, E.; Hao, W. M.; Iinuma, Y.; Herrmann, H., Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection. *Atmospheric Environment* **2006**, *40*, S299-S311.
26. Patwardhan, P. R.; Brown, R. C.; Shanks, B. H., Product Distribution from the Fast Pyrolysis of Hemicellulose. *ChemSusChem* **2011**, *4*, (5), 636-643.



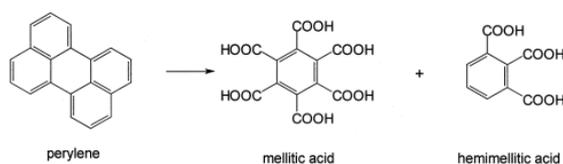
## 从科研那些事儿，到 BPCA 法测黑碳

钟广财

看过《明朝那些事儿》之后，喜欢看历史。“那些事儿”也因而带着一股历史味儿。

自从像看历史一样看科研，读论文变得像看一部剧情丰满的电视剧。不过这部电视剧有点奇怪，拍摄的人拍了很多很多的片段，剧情需要观众去剪辑。剧情是好是烂，观众决定。

最近，我的档期属于“BPCA 法测黑碳”。对黑碳已有了解的诸位也知道，黑碳具有稠合苯环结构，普遍存在于环境中。黑碳能通过两种途径影响气候，其一是影响碳循环，其二是大气黑碳影响地球的太阳辐射收支。前者是因稠合苯环结构稳定，对碳循环/气候变化有特殊意义。有一个美好的期望是生物质生长吸收大气二氧化碳→生物质燃烧生成黑碳→黑碳在环境稳定存在千万年→即温室气体二氧化碳被封存，气候变化缓解。大气黑碳影响地球的太阳辐射收支则在于苯环吸光(太阳辐射)强。热氧化法和热光法是我们熟知两类黑碳定量法，我们也熟知这两类方法难以避免实验过程中人为产生的黑碳。这种缺陷在黑碳仅占有有机质极小比例时尤其明显。所谓 BPCA 法，是在浓硝酸氧化下，稠合苯环分解为含若干个羧基的单个苯环，示例如下：



实验证明，BPCA 法能有效避免人为产生的黑碳！当我头一次听说这个事儿的时候，很是振奋。然而，王宝强的经历告诉我们，当遇到美好的事情时，还是要耐心的看这美好是一刹那还是永恒。于是，去探寻 BPCA 法的历史。对历史的了解，是为了更准确地预计未来。

四篇论文搭成了 BPCA 法发展历史的骨架：

- 1998-OG-Black carbon in soils\_the use of benzenecarboxylic acids as specific markers
- 2005-OG-Revised black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids
- 2008-OG-The molecular level determination of black carbon in marine dissolved organic matter
- 2011-LOM-Quantification of black carbon in marine systems using the benzene

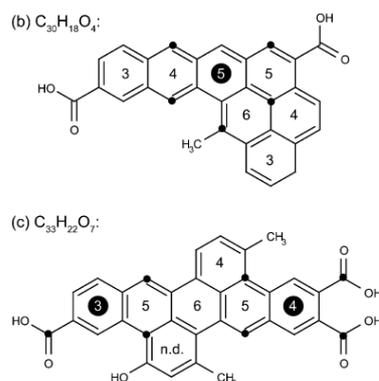
polycarboxylic acid method: a mechanistic and yield study

这里的篇幅不适宜对 BPCA 法作综述，本文意图仅为八卦一下 BPCA 法的发展史。

1998 年，德国 University of Bayreuth 的 Glaser 首次发表 BPCA 法测黑碳。对于此文，我最感兴趣的不是 BPCA 法测黑碳多么地创新，而是这个创新的想法的来源，以期对我个人做研究有所启示。作者交代，早在 1970 年代，有研究发现腐殖质（humic substances）在碱性高锰酸钾盐的氧化下能产生 BPCA。BPCA 仅来自含苯环，苯环非氧取代而为多碳取代的化合物。1980 年代，有研究发现高稠合苯环的腐殖酸（可能源自 BC）能氧化成 BPCAs。BC 正是高稠合苯环结构，故作者猜想 BC 氧化能得 BPCA。我看到的是，创新，厚积薄发。我曾经以为创新需要使劲地想很多很多点子，我现在相信，认真地积累，它会悄悄地向我走近。尽管，我还看不清让我振奋的创新想法离我有多远。

2005 年，仍是德国 University of Bayreuth，对 1998 法作出了修正。1998 法的浓盐酸预处理样品能人为产生显著的黑碳。修正法用 TFA 代替浓盐酸，避免了人为产生黑碳的问题。于是，2005 法沿用至今，几乎每一篇使用了 BPCA 法的论文都施引。然而，2005 法与 1998 法不能相互校正。期间使用 BPCA 法的人就像成了王宝强。

2008 年，美国 Florida State University 的 Dittmar 发展了针对溶解态黑碳（DBC）的 BPCA 法，提出了 BPCA-C 含量和 DBC 含量的换算式。为什么此文在这个时间点发生？DBC 是一类含稠合苯环结构和亲水基团（羟基、羧基）的能溶于水的小分子，认为 BC 降解能产生 DBC。DBC 在碳循环占重要地位。早在 1998 年 Masiello and Druffel 就意识到海洋 DBC 的存在（1998-Science-Black Carbon in Deep-Sea Sediments）。直到 2006 年，Dittmar 才用 FT-ICR-MS 表征了 DBC 的结构，类似下图。基于对 DBC 的结构认识，提出了 BPCA-C 含量和 DBC 含量的换算式。1998 文和 2005 文，黑碳结构无从得知，多使用经验转换系数 2.27。



2011 年, 美国 University of California Irvine 的 Ziolkowski 和 Druffel 研究了浓硝酸氧化黑碳的机理, 企图得出更可靠的 BPCA-C 含量和 DBC 含量转换系数, 最终得出转换系数 4。把浓硝酸消解黑碳过程中产生的硝基 BPCAs 也纳入 BPCA-C 的计算范围。事实上, 1998-OG 文就已提出浓硝酸消解黑碳产生硝基 BPCAs, 但无标样, 被忽略。

Ziolkowski 的发展轨迹比较有意思。事实上, Ziolkowski 对 BPCA 法, 甚至是 BPCA 的碳十四分析法的建立和应用比本文发表得早几年。本文似乎是 Ziolkowski 在应用 BPCAs 过程中有所发现而写的。2009 年 Ziolkowski 在 UCI 完成了博士论文(2009-Thesis-Radiocarbon of black carbon in marine dissolved organic carbon); 同年建立了 BPCAs 的  $^{14}\text{C}$  分析方法(2009-AC-Quantification of Extraneous Carbon during Compound Specific Radiocarbon Analysis of Black Carbon); 同年探索了 BPCA 法在环境中富勒烯和碳纳米管分析的应用可行性, 并已把硝基 BPCAs 纳入 BC 含量计算(2009-MPB-The feasibility of isolation and detection of fullerenes and carbon nanotubes using the benzene polycarboxylic acid method)。事情的发展有时就会这样, 不是直线, 是曲线。

接 Ziolkowski 的班, Coppola 在 UCI 完成了其毕业论文 2015-Thesis-Radiocarbon Studies of Black Carbon in the Marine Environment。2013 至今, Coppola 在 BPCA 法和 BPCA 应用上均有不错的成绩(2013-Radiocarbon-Extraneous carbon assessments in radiocarbon measurements of black carbon in environmental matrices; 2014-GRL-Aged black carbon in marine sediments and sinking particles; 2015-MC-Solid phase extraction method for the study of black carbon cycling in dissolved organic carbon using radiocarbon; 2016-GRL-Cycling of black carbon in the ocean)。

同期, 一个 University of Zurich 的小伙子 Wiedemeier 也在搞着他的 BPCA 法。Wiedemeier 改善了 BPCAs 的 HPLC 分析法(2013-JCA-Improved assessment of pyrogenic carbon quantity and quality in environmental samples by high-performance liquid chromatography); 建立了用制备 HPLC 分离的 BPCAs 碳十四分析法(2014-OG-Purification of fire derived markers for  $\mu\text{g}$  scale isotope analysis ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{14}\text{C}$ ) using high performance liquid chromatography (HPLC)); 其兴趣一直集中在分析方法研究中(2015-OG-Aromaticity and degree of aromatic condensation of char; 2015-Chemosphere-Pyrogenic molecular markers: Linking PAH with BPCA analysis; 2016-JOVE-Characterization, Quantification and Compound-specific Isotopic Analysis of Pyrogenic Carbon Using Benzene Polycarboxylic Acids (BPCA))。有意思的是, 如今 Coppola 去 University of Zurich 当博士后了, 跟 Wiedemeier 是同一个系—Department of Geography。

纵观 BPCA 法,我感兴趣的内容主要有三方面:1)非 BC 物质浓硝酸氧化能否产生 BPCAs; 2) BPCAs patterns 在 BC 源识别中的应用价值有多大; 3) BPCA-C 含量和 BC 含量之间的转换关系。自 1998 年首创已过去 18 个年头, BPCA 法并没有取代其它 BC 测量法。2) 和 3), 尤其是 3) 的不确定性使 BPCA 法的更广泛使用受到限制。当然, BPCA 法也因其自身优势占得一席之地—适用于低含碳量, 或者低 BC/OC 量的样品; 从分子结构上定义 BC。

自从像看历史一样看科研,我惊觉曾视为洗脑课程的“马克思主义”对事物发展规律的透彻认识。事物发展是前进性和曲折性的统一。真理的“真”不在于证明其“真”,而在于未证其伪。这个规律让我觉得,需要注重长久的经验知识积累,在曲折时不要沮丧,或者认为自己做的研究只是在忽悠; 当我的研究存在不确定性时,要正视这些不确定性,而不要皇帝的新装,不确定性有时意味着创新的空间; 要对“真理”保持怀疑,别人研究中的不确定性也是创新的空间。

BPCA 法的发展史的八卦、评论完毕。接受批评指正。



## 土壤 POPs 生物有效态提取

戴青

题目有些大。但是，目前我对这方面工作只是初步涉及。前一阵罗老师在对我的实验设计方面提出了关于土壤污染物监测的一些新看法，而且提及了生物有效态这一概念。同时本周组会我打算和大家分享一下相关内容，因而此次跬步集就来粗略讲一讲目前我对这方面研究的理解。

生物有效态是指能够被生物利用的部分。这一概念或许提到重金属有效态大家更加耳熟能详。相对应地，有机污染物也应当有一部分以该形态存在于土壤中。在目前我所涉猎到的文章中，关于 POPs 有效态的研究包括模式动物（如蚯蚓）毒理学实验以及化学提取结合数学模型模拟两种方法。其中，毒理学实验以直观的方式解答了生物有效态存在的定量问题，而化学提取结合数学模型模拟的方法绕过了漫长的毒理学饲养实验，同时也获得了较为可信的结果。

目前我详细研读过的方法是 Tenax-TA 法对土壤中 POPs 进行提取。该方法在 1997 年被正式提出以来，逐渐为国内外学者接受并应用于土壤 POPs 生物有效态相关研究。该方法从吸附-解吸动力学着手，模拟出土壤中 POPs 的 3 个解吸阶段，并通过毒理学实验印证了该方法的可行性。其主要思想将土壤中 POPs 分为 3 大部分：1) 水溶性部分，2) 快速解吸部分，3) 缓慢解吸部分。显然，第一部分为生物可利用部分。在第二部分，有机污染物能够快速从土壤中解吸出来而为生物所利用，并有相关研究表明，在该过程中，化学解吸的速率是大于生物对其利用的速率的，因而制约第二步过程速度的主要因素是微生物代谢。而第三部分，有机污染物从土壤解吸出来的速率十分缓慢，微生物代谢速率远远大于污染物的解吸速率，因而该部分制约污染物进入生物圈的主要因素为解吸速率。因此，可认为，水溶性部分与快速解吸部分的加和即生物有效部分，缓慢解吸部分无法被生物利用。

鉴于此，以对数模型模拟该解吸过程，可列出公式：

$$\frac{S_t}{S_0} = F_{aq}e^{-k_{extr}t} + F_{rap}e^{-k_{rap}t} + F_{slow}e^{-k_{slow}t}$$

式中， $S_t$  为在  $t$  时间土壤中吸附的污染物的量， $S_0$  为初始时间土壤中吸附的污染物的量； $F_{aq}$ ， $F_{rap}$ ， $F_{slow}$  分别为初始时刻水相，快速解吸部分和缓慢解吸部分污染物占污染物总量的分数； $k_{extr}$ ， $k_{rap}$ ， $k_{slow}$  分别为水提取，快速解吸过程和慢速解吸过程的解吸常数

( $k_{rap} \gg k_{slow}$ )。

将式中可监测量 ( $S_t$ ,  $S_0$ ,  $F_{aq}$ ,  $k_{extr}$ ) 进行一系列时间跨度上的测量, 可使用统计软件 (如 origin) 对  $F_{rap}$ ,  $F_{slow}$ ,  $k_{rap}$ ,  $k_{slow}$  的数值进行最小二乘法拟合, 以获得生物有效态部分。

这篇小文通篇主要依据 2 篇参考文献<sup>1, 2</sup>。此外仍有其他方法可对土壤 POPs 生物有效态进行模拟。

### 参考文献

1. G. Cornelissen, P. C. M. vanNoort, and H. A. J. Govers, Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: Sediment extraction with Tenax(R) and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environmental Toxicology And Chemistry*, 16, (1997):1351.
2. G. Cornelissen, H. Rigterink, M. M. A. Ferdinandy, and P. C. M. Van Noort, Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. *Environmental Science & Technology*, 32, (1998):966.



## 使用被动采样技术进行区域生物质燃烧研究的可行性

蒋昊宇

大气被动采样技术是区域范围内开展大气环境科学研究的主要手段。目前使用的被动采样器主要有土壤、植物(松针、苔藓、草本植物等)(刘向 et al., 2005)、半渗透膜装置(semi-permeable membrane devices, SPMD)(刘国卿 et al., 2004)、聚氨酯泡沫材料 polyurethane foam, PUF(Harner et al., 2004)和离子交换树脂(XAD adsorbent resins)(Wania et al., 2003)。然而由于土壤和植物生物体本身的复杂性,难以进行定量研究;SPMD和XAD吸附剂受控因素复杂,难以对大气中颗粒态物质进行研究(刘向 et al., 2007)。相比主动采样技术,PUF大气被动采样装置在大气污染物研究方面的明显优势体现在,1结构简单、体积小、操作方便、造价低廉;2无需动力和特别维护,没有噪音,也适合在室内和公共场所进行布设;3能同时采集气态和颗粒态有机污染物(张干 and 刘向, 2009);4可在短期内(数周)完成采样;5通过分析和校正PAS浓度,可半定量或定量评价目标物在周围环境的污染水平;6所得结果为时间加权平均浓度(TWA),对于评价人体暴露水平更具科学性(刘俊文 et al., 2012);7可在大尺度空间范围内对多个采样点同时布置并同步进行长期观测,是研究区域大范围内大气中半挥发性类物质的理想装置。其设计初衷为对大气气相有机污染物进行被动采集,主要用于大气中持久性有机污染物(POPs)等,后发现PUF在一定程度上也能捕集粒径小于100nm的颗粒物样品(Klánová et al., 2007; Wilford et al., 2004; 张利飞 et al., 2013)。经由主动采样校正法、等效体积校正法和添加回收率指示物法等方式校正后,可获得与主动采样吻合较好的目标物大气浓度观测数据(刘俊文 et al., 2012)。

使用PUF-PAS被动采样技术可有效采集生物质燃烧的标志物。以植物燃烧后产生的主要纤维素标志物左旋葡聚糖(levoglucosan)为例,它不仅仅以颗粒态的形式释放到大气中,还可以以气态形式存在。(Oja and Suuberg, 1999)研究发现左旋葡聚糖可在70℃时产生半挥发;经热力溶蚀器(thermodenuder)测试(Grieshop et al., 2009a; Grieshop et al., 2009b)也发现左旋葡聚糖在60℃左右开始挥发。除此之外,木材燃烧后产生主要气溶胶物质也都属于半挥发性类(Grieshop et al., 2009a; Grieshop et al., 2009b)。因此,使用PUF-PAS被动采样技术可成功将生物质燃烧产生的半挥发性物质捕获。

普遍认为,左旋葡聚糖大部分以颗粒物状态存在于大气中。然而,已有研究表明左旋葡聚糖以气态形式存在于空气中的比例不可忽视。(Xie et al., 2014)使用一台新型采样装置上的

PXP (PUF/XAD/PUF) 采集 39 个样品的气态左旋葡聚糖, 并与该装置上石英玻璃纤维膜采集的左旋葡聚糖颗粒物进行对比, 发现气态占比在 0.023—3.04 范围内; 左旋葡聚糖在气相的浓度接近甚至高于其颗粒相, 其中位值为 0.23。因此, 当研究生物质燃烧污染源时, 也应将气/粒分配情况考虑在内。而且, 由于使用被动采样器采集并进行目标物定量研究之前, 所得到的结果必须经过校正。在非高颗粒物环境下, 目标物的气/粒分配情况并不影响目标物的浓度在大气中的被动观测。

再以多环芳烃为例, 这类半挥发性物质就在被动采样器上有良好的运用。常见的多环芳烃一般从 2 环到 6 环不等, 低环的多环芳烃如萘, 具有较大的饱和蒸汽压和较强的挥发性, 短时间内就能使 PUF 达到饱和; 而高环的多环芳烃如苯并[a]芘, 苯并[ghi]芘等, 分子量大, 挥发性低, 多以颗粒相形式存在; 还有部分多环芳烃则是在气/粒中都有不同比例的分配, 如菲, 蒽等。目前已有多项研究显示 PUF-PAS 可很好地运用于区域大气 PAHs 污染分布与特征对比研究, 指示大气 PAHs 的浓度和组成, 并通过 PAHs 的比值揭示污染的各项来源 (Bohlin et al., 2009; Jaward et al., 2004; 刘向 et al., 2007; 王俊 et al., 2007)。

区域生物质燃烧污染排放受限于具体地段, 具有“偶发性”, 难于及时“捕捉”, 且生物质燃烧多处于较为偏远的农村和森林地带, 没有或少有大气采样与观测台站覆盖。通过被动采样技术, 不仅能通过实地样品研究区域不同地带的生物质燃烧类型、方式及其对区域环境与健康影响的实证数据, 还可将被动采样结果验证数据与现有基于遥感火点信息、遥感地表植被覆盖信息 (blue-sky) 和区域生物质燃烧统计资料的生物质燃烧污染排放模型估算结果进行校验 (Lü et al., 2006), 与现有的区域生物质燃烧研究的 MODIS 结果 (Deng et al., 2008) 和 PAHs 比值法所得到的结果等进行比对, 最终能达到为受体区观测到的生物质燃烧污染跨区/跨境迁移信息提供可靠的 (生物质燃烧) 源区比对信息 (Genualdi et al., 2009) 等。

这些充分说明了使用 PUF 被动采样器研究区域环境生物质燃烧的可行性。

#### 参考文献:

- Bohlin, P., Jones, K.C., Strandberg, B., 2009. Field evaluation of polyurethane foam passive air samplers to assess airborne PAHs in occupational environments. *Environmental science & technology* 44, 749-754.
- Deng, X., Tie, X., Zhou, X., Wo, D., Zhong, L., Tan, H., Li, F., Huang, X., Bi, X., Deng, T., 2008. Effects of Southeast Asia biomass burning on aerosols and ozone concentrations over the Pearl River Delta (PRD) region. *Atmospheric Environment* 42, 8493-8501.
- Genualdi, S.A., Killin, R.K., Woods, J., Wilson, G., Schmedding, D., Simonich, S.L.M., 2009. Trans-Pacific and regional atmospheric transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in biomass burning emissions

- to western North America. *Environmental science & technology* 43, 1061-1066.
- Grieshop, A.P., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2009a. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 2: analysis of aerosol mass spectrometer data. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 2227-2240.
- Grieshop, A.P., Logue, J.M., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2009b. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 1263-1277.
- Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B., 2004. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environmental science & technology* 38, 4474-4483.
- Jaward, F.M., Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2004. Passive air sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes across Europe. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 1355-1364.
- Klánová, J., Ěupr, P., Kohoutek, J.i., Harner, T., 2007. Assessing the influence of meteorological parameters on the performance of polyurethane foam-based passive air samplers. *Environmental science & technology* 42, 550-555.
- Lü, A., Tian, H., Liu, M., Liu, J., Melillo, J.M., 2006. Spatial and temporal patterns of carbon emissions from forest fires in China from 1950 to 2000. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111.
- Oja, V., Suuberg, E.M., 1999. Vapor pressures and enthalpies of sublimation of D-glucose, D-xylose, cellobiose, and levoglucosan. *Journal of Chemical and Engineering Data* 44, 26-29.
- Wania, F., Shen, L., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C., 2003. Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environmental science & technology* 37, 1352-1359.
- Wilford, B.H., Harner, T., Zhu, J., Shoeib, M., Jones, K.C., 2004. Passive sampling survey of polybrominated diphenyl ether flame retardants in indoor and outdoor air in Ottawa, Canada: implications for sources and exposure. *Environmental science & technology* 38, 5312-5318.
- Xie, M., Hannigan, M.P., Barsanti, K.C., 2014. Gas/Particle Partitioning of 2-Methyltetrols and Levoglucosan at an Urban Site in Denver. *Environmental Science & Technology* 48, 2835-2842.
- 刘国卿, 张干, 李军, 彭先芝, 祁士华, 2004. 利用 SPMD 技术监测珠江三角洲大气中多环芳烃. *中国环境科学* 24, 340-344.
- 刘俊文, 李琦路, 李军, 张干, 刘向, 2012. PUF 大气被动采样技术对 POPs 的采样计算. *中国环境监测* 28, 107-112.
- 刘向, 张干, 李军, 余莉莉, 祁士华, 邹世春, 郭志刚, 赵玉成, 2007. 利用 PUF 大气被动采样技术监测中国城市大气中的多环芳烃. *环境科学* 28, 26-31.
- 刘向, 张干, 刘国卿, 李军, 彭先芝, 张力, 李向东, 祁士华, 邹世春, 2005. 南岭北坡苔藓中多环芳烃的研究. *中国环境科学* 25, 101-105.
- 王俊, 张干, 李向东, 钟流举, 向运荣, 彭永焯, 2007. 珠江三角洲地区大气中多环芳烃的被动采样观测. *环境科学研究* 20, 42-46.
- 张干, 刘向, 2009. 大气持久性有机污染物 (POPs) 被动采样. *化学进展* 21, 297-306.
- 张利飞, 杨文龙, 董亮, 史双昕, 周丽, 张秀蓝, 李玲玲, 钮珊, 黄业茹, 2013. 利用 PUF 被动采样技术研究长三角城市群大气中多环芳烃的时空分布及来源. *环境科学* 34, 3339-3346.

## 土地利用类型变化对土壤微生物群落影响研究进展

孙迎韬

人类活动驱动的土地利用类型变化对全球生物、气候变化和生态系统稳定性产生巨大的影响(Foley *et al.* 2005; Yu *et al.* 2014; Newbold *et al.* 2015), 了解土地利用变更对生态系统保护和可持续发展具有重要意义。关于土地利用类型变化对全球生物的影响, 尤其是生物多样性, 吸引了许多生态学家和地理学家的兴趣(Lawler *et al.* 2014; Song *et al.* 2015)。近年来, 多数研究发现土地利用变化会降低生物多样性(Newbold *et al.* 2015)。而且, 多数研究集中在土地利用变化对动物和植物的影响(de Assis *et al.* 2010; Fracetto *et al.* 2012; Ferreira *et al.* 2016)。研究关注土地利用变化, 尤其是关于作为生态系统中至关重要组成部分的热带森林土壤(Canadell & Raupach 2008), 对土壤微生物多样性影响的相对较少。然而, 土壤微生物群落, 尤其是土壤细菌, 参与生态系统物质和能量循环, 是生态系统的关键组成部分(Rodrigues *et al.* 2013), 且与生态系统结构和功能稳定性密切相关(Zak *et al.* 2003; van der Heijden *et al.* 2008)。因此, 评估热带森林土地利用变化对土壤微生物细菌多样性影响对后续深入研究森林生态系统功能和结构稳定性具有重要意义(Rodrigues *et al.* 2013)。

相对较少的关于森林土地利用变化对土壤微生物的影响的结论存在争议。多数研究结果表明, 森林土地利用类型变化会改变土壤微生物群落结构组成(Lupatini *et al.* 2013; Kerfahi *et al.* 2014), 增加土壤微生物群落  $\alpha$  多样性, 降低其  $\beta$  多样性, 并导致其时空的同质化(Rodrigues *et al.* 2013; Kerfahi *et al.* 2014; Purahong *et al.* 2014; Vitali *et al.* 2016)。然而, 也有研究者发现森林土地利用变化对土壤微生物  $\alpha$  多样性没有显著影响(Jesus *et al.* 2009; Tripathi *et al.* 2012)。(而且, Lee-Cruz *et al.* (2013)研究发现森林土壤转变人工林油棕榈树, 由于异质化而增加土壤微生物  $\beta$  多样性。

由于微生物群落的组成影响生物地球化学过程及生态系统的稳定性, 了解驱动微生物群落多样性变化的生物和非生物因素有助于构建更全面系统认知预测土地利用变化对生态系和全球气候变化的影响。不同研究发现驱动土地利用类型转变中土壤微生物群落多样性差异的环境因素不同, 如 pH、土壤有机质和 Al 离子等(Hartman *et al.* 2008; Wakelin *et al.* 2008; Vitali *et al.* 2016)。Jesus (2009)等研究发现 pH 和 Al 离子是影响亚马逊土地利用变更中土壤细菌群落组成和结构主要环境因素。Vitali (2016)等通过非线性多维尺度排序方法分析, 发现土壤有机质和 pH 能很好解释土地利用类型中土壤微生物群落的变化。关于时空尺度因素,

研究发现微生物群落组成会随不同时间尺度变化而改变(Lipson 2007; DeBruyn *et al.* 2011; Zhang *et al.* 2011)。Lauber (2013)等发现微生物群落结构和 $\alpha$ 多样性随时间变化显著,但 $\beta$ 多样性随时间变化相对较小(Fierer & Jackson 2006; Wallenstein *et al.* 2007)。然而,针对局部区域,例如中国海南森林,土壤微生物多样性对土地利用类型改变的时空相应情况还未知。此外,尽管有研究发现**植被类型不同程度影响土壤微生物群落结构和功能多样性** (Scherwinski *et al.* 2008; Berg & Smalla 2009; Wubet *et al.* 2012; Wang *et al.* 2013)。Bossio (2005)等研究发现土地利用变更中土壤细菌群落组成的显着变化,主要驱动因子是植被覆盖类型。但关于海南省热带次生林改种不同种类人工林后对土壤细菌群落的影响鲜有报道。

## Reference

1. Berg, G. & Smalla, K. (2009). Plant species and soil type cooperatively shape the structure and function of microbial communities in the rhizosphere. *Fems Microbiol Ecol*, 68, 1-13.
2. Bossio, D.A., Girvan, M.S., Verchot, L., Bullimore, J., Borelli, T., Albrecht, A. *et al.* (2005). Soil microbial community response to land use change in an agricultural landscape of Western Kenya. *Microb Ecol*, 49, 50-62.
3. Canadell, J.G. & Raupach, M.R. (2008). Managing forests for climate change mitigation. *Science*, 320, 1456-1457.
4. de Assis, C.P., de Oliveira, T.S., Dantas, J.D.D. & Mendonca, E.D. (2010). Organic matter and phosphorus fractions in irrigated agroecosystems in a semi-arid region of Northeastern Brazil. *Agr Ecosyst Environ*, 138, 74-82.
5. DeBruyn, J.M., Nixon, L.T., Fawaz, M.N., Johnson, A.M. & Radosevich, M. (2011). Global Biogeography and Quantitative Seasonal Dynamics of Gemmatimonadetes in Soil. *Appl Environ Microb*, 77, 6295-6300.
6. Ferreira, A.C.C., Leite, L.F.C., de Araujo, A.S.F. & Eisenhauer, N. (2016). Land-Use Type Effects on Soil Organic Carbon and Microbial Properties in a Semi-arid Region of Northeast Brazil. *Land Degrad Dev*, 27, 171-178.
7. Fierer, N. & Jackson, R.B. (2006). The diversity and biogeography of soil bacterial communities. *P Natl Acad Sci USA*, 103, 626-631.
8. Foley, J.A., DeFries, R., Asner, G.P., Barford, C., Bonan, G., Carpenter, S.R. *et al.* (2005). Global consequences of land use. *Science*, 309, 570-574.
9. Fracetto, F.J.C., Fracetto, G.G.M., Cerri, C.C., Feigl, B.J. & Neto, M.S. (2012). Carbon and Nitrogen Stocks in Soil under Castor Bean in the Semi-Arid Caatinga of Brazil. *Rev Bras Cienc Solo*, 36, 1545-1552.
10. Hartman, W.H., Richardson, C.J., Vilgalys, R. & Bruland, G.L. (2008). Environmental and anthropogenic controls over bacterial communities in wetland soils. *P Natl Acad Sci USA*, 105, 17842-17847.
11. Jesus, E.D., Marsh, T.L., Tiedje, J.M. & Moreira, F.M.D. (2009). Changes in land use alter the structure of bacterial communities in Western Amazon soils. *Isme J*, 3, 1004-1011.
12. Kerfahi, D., Tripathi, B.M., Lee, J., Edwards, D.P. & Adams, J.M. (2014). The Impact of Selective-Logging and Forest Clearance for Oil Palm on Fungal Communities in Borneo. *Plos One*, 9.
13. Lauber, C.L., Ramirez, K.S., Aanderud, Z., Lennon, J. & Fierer, N. (2013). Temporal variability in soil microbial communities across land-use types. *Isme J*, 7, 1641-1650.
14. Lawler, J.J., Lewis, D.J., Nelson, E., Plantinga, A.J., Polasky, S., Withey, J.C. *et al.* (2014). Projected land-use

- change impacts on ecosystem services in the United States. *P Natl Acad Sci USA*, 111, 7492-7497.
15. Lee-Cruz, L., Edwards, D.P., Tripathi, B.M. & Adams, J.M. (2013). Impact of Logging and Forest Conversion to Oil Palm Plantations on Soil Bacterial Communities in Borneo. *Appl Environ Microb*, 79, 7290-7297.
  16. Lipson, D.A. (2007). Relationships between temperature responses and bacterial community structure along seasonal and altitudinal gradients. *Fems Microbiol Ecol*, 59, 418-427.
  17. Lupatini, M., Jacques, R.J.S., Antonioli, Z.I., Suleiman, A.K.A., Fulthorpe, R.R. & Roesch, L.F.W. (2013). Land-use change and soil type are drivers of fungal and archaeal communities in the Pampa biome. *World J Microb Biot*, 29, 223-233.
  18. Newbold, T., Hudson, L.N., Hill, S.L., Contu, S., Lysenko, I., Senior, R.A. *et al.* (2015). Global effects of land use on local terrestrial biodiversity. *Nature*, 520, 45-50.
  19. Purahong, W., Hoppe, B., Kahl, T., Schloter, M., Schulze, E.D., Bauhus, J. *et al.* (2014). Changes within a single land-use category alter microbial diversity and community structure: Molecular evidence from wood-inhabiting fungi in forest ecosystems. *J Environ Manage*, 139, 109-119.
  20. Rodrigues, J.L.M., Pellizari, V.H., Mueller, R., Baek, K., Jesus, E.D., Paula, F.S. *et al.* (2013). Conversion of the Amazon rainforest to agriculture results in biotic homogenization of soil bacterial communities. *P Natl Acad Sci USA*, 110, 988-993.
  21. Scherwinski, K., Grosch, R. & Berg, G. (2008). Effect of bacterial antagonists on lettuce: active biocontrol of *Rhizoctonia solani* and negligible, short-term effects on nontarget microorganisms. *Fems Microbiol Ecol*, 64, 106-116.
  22. Song, W., Deng, X.Z., Yuan, Y.W., Wang, Z. & Li, Z.H. (2015). Impacts of land-use change on valued ecosystem service in rapidly urbanized North China Plain. *Ecol Model*, 318, 245-253.
  23. Tripathi, B.M., Kim, M., Singh, D., Lee-Cruz, L., Lai-Hoe, A., Ainuddin, A.N. *et al.* (2012). Tropical Soil Bacterial Communities in Malaysia: pH Dominates in the Equatorial Tropics Too. *Microb Ecol*, 64, 474-484.
  24. van der Heijden, M.G.A., Bardgett, R.D. & van Straalen, N.M. (2008). The unseen majority: soil microbes as drivers of plant diversity and productivity in terrestrial ecosystems. *Ecol Lett*, 11, 296-310.
  25. Vitali, F., Mastromei, G., Senatore, G., Caroppo, C. & Casalone, E. (2016). Long lasting effects of the conversion from natural forest to poplar plantation on soil microbial communities. *Microbiol Res*, 182, 89-98.
  26. Wakelin, S.A., Macdonald, L.M., Rogers, S.L., Gregg, A.L., Bolger, T.P. & Baldock, J.A. (2008). Habitat selective factors influencing the structural composition and functional capacity of microbial communities in agricultural soils. *Soil Biol Biochem*, 40, 803-813.
  27. Wallenstein, M.D., McMahon, S. & Schimel, J. (2007). Bacterial and fungal community structure in Arctic tundra tussock and shrub soils. *Fems Microbiol Ecol*, 59, 428-435.
  28. Wang, W., Zeng, W.J., Chen, W.L., Zeng, H. & Fang, J.Y. (2013). Soil Respiration and Organic Carbon Dynamics with Grassland Conversions to Woodlands in Temperate China. *Plos One*, 8.
  29. Wubet, T., Christ, S., Schoning, I., Boch, S., Gawlich, M., Schnabel, B. *et al.* (2012). Differences in Soil Fungal Communities between European Beech (*Fagus sylvatica* L.) Dominated Forests Are Related to Soil and Understory Vegetation. *Plos One*, 7.
  30. Yu, B., Stott, P., Di, X.Y. & Yu, H.X. (2014). Assessment of Land Cover Changes and Their Effect on Soil Organic Carbon and Soil Total Nitrogen in Daqing Prefecture, China. *Land Degrad Dev*, 25, 520-531.
  31. Zak, D.R., Holmes, W.E., White, D.C., Peacock, A.D. & Tilman, D. (2003). Plant diversity, soil microbial communities, and ecosystem function: Are there any links? *Ecology*, 84, 2042-2050.
  32. Zhang, N.L., Xia, J.Y., Yu, X.J., Ma, K.P. & Wan, S.Q. (2011). Soil microbial community changes and their linkages with ecosystem carbon exchange under asymmetrically diurnal warming. *Soil Biol Biochem*, 43, 2053-2059.

**Discussion to the paper “In situ biodegradation of phenanthrene in polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated sewage water revealed by coupling cultivation-dependent and -independent approaches”**

**Jibing Li**

Some studies have successfully applied DNA-SIP in the detection of indigenous microorganisms involved in PHE biodegradation.<sup>1-4</sup> Our study employed DNA-SIP and identified five OTUs directly responsible for *in situ* PHE biodegradation, such as the phylotypes affiliated with *Acinetobacter*, *Sphingobium*, *Kouleothrix*, *Sandaracinobacter* and *Kouleothrixaceae* (genus unclassified) from PAH-contaminated sewage water.

The genus *Sphingobium* was first described by Takeuchi,<sup>5</sup> and 41 species in this genus have been isolated and reported ([http://www.bacterio.cict.fr/s/sp\\_hingobium.html](http://www.bacterio.cict.fr/s/sp_hingobium.html)). *Sphingobium* is a well-known PAH-degrading genus in the family *Sphingomonadaceae*.<sup>5,6</sup> Some strains in this genus metabolise a wide range of PAHs, such as naphthalene, PHE, anthracene, fluoranthene, pyrene and benzo[a]pyrene.<sup>7-11</sup> However, no study has used SIP to demonstrate the *in situ* PHE-degradation capacity of *Sphingobium*. The genus *Sandaracinobacter* also belongs to the family *Sphingomonadaceae*. Until now, only one species (*Sandaracinobacter sibiricus*) has been isolated and reported in this genus.<sup>12</sup> The phylogenetic analysis of SIP-identified OTU\_73 suggests its close relationship to *S. sibiricus* RB16-17<sup>T</sup> (Figure 2). *S. sibiricus* is an obligate aerobic phototrophic bacterium that contains bacteriochlorophyll *a*, which is light-harvesting complex II and the reaction centre.<sup>12</sup> This bacterium tolerates and reduces high levels of tellurite.<sup>12</sup> However, this strain has not been linked previously to PHE degradation; thus, our present results provide strong evidence that some microbes in this genus are primarily responsible for *in situ* PHE degradation in sewage water.

The phylogenetic analysis of the microorganisms represented by OTU\_57 suggested their close relationship to *Kouleothrix aurantiaca* SCM-E (Figure 2). *K. aurantiaca* SCM-E was first isolated by Kohno from activated industrial waste sludge.<sup>13</sup> The genus *Kouleothrix* belongs to phylum *Chloroflexi* (family *Kouleothrixaceae*, class *Chloroflexi*), which is one of the earliest diverging lineages of bacteria and was first defined by Garrity and Holt in Bergey’s Manual of Systematic Bacteriology.<sup>14</sup> Class *Chloroflexi* is one of at least five major *Kouleothrix* subgroups, and all known

species in this class have a multicellular filamentous morphology.<sup>15</sup> A number of studies have indicated that microorganisms in the phylum *Chloroflexi* are closely related to PAH degradation. Shahi et al. showed that  $\gamma$ -*Proteobacteria*, *Chloroflexi*, *Firmicutes* and  $\delta$ -*Proteobacteria* were the most dominant bacterial phyla in petroleum-contaminated soil from a coastal site at an old petroleum sludge storage pit in Turkey.<sup>16</sup> Bacterial species belonging to  $\gamma$ -*Proteobacteria*,  $\delta$ -*Proteobacteria* and *Chloroflexi* change dramatically after treatment with PAHs, indicating that PAHs play key roles in bacterial community diversity.<sup>17</sup> Muangchinda et al. reported that indigenous microbes from the phylum *Chloroflexi* degrade PAHs and provided bioremediation information for Antarctic soils and sediments,<sup>18</sup> although PAH contaminants such as PHE and pyrene decrease the abundance of *Chloroflexi* during PAH remediation.<sup>19, 20</sup> However, *Kouleothrix* and *Kouleothrixaceae* have not been linked previously to PHE metabolism; thus, it is unclear whether these microbes are directly involved in PHE degradation. Our results provide unequivocal evidence that some microorganisms in these taxa are primarily responsible for *in situ* PHE degradation in the complex microbial community of PAH-contaminated sewage water.

*Acinetobacter*, belonging to  $\gamma$ -*Proteobacteria* and to the order *Pseudomonadales*, is a GN, non-motile and strictly aerobic bacteria. These bacteria are widespread in natural environments, including hydrocarbon-contaminated sites.<sup>21, 22</sup> Members of *Acinetobacter* possess versatile metabolic capabilities, such as pathways for degrading aromatic and hydroxylated aromatic compounds.<sup>23</sup> Since the early days of taxonomic research, the ability to degrade aromatic compounds has been a common characteristic used to identify microbes in the genus *Acinetobacter*.<sup>23-25</sup> Hereinto, some strains metabolise PAHs, such as PHE, acenaphthene and pyrene.<sup>26-29</sup> To our knowledge, prior to this study, PHE degradation by *Acinetobacter* using DNA-SIP has not been documented. Drawing together the results from DNA-SIP technique and cultivation-based methods showing the observed dominance of 100% similarity with *Acinetobacter tandoii* DSM 14970<sup>T</sup> from <sup>13</sup>C-enriched fractions and the ability of *A. tandoii* sp. LJ-5 to degrade PHE, it is clear that *A. tandoii* LJ-5 can be linked to *in situ* metabolism of an environmental pollutant (phenanthrene). The species *Acinetobacter tandoii* was first described by Emma et al. in 2003 but was not previously associated with PAH degradation.<sup>30</sup> Thus it is attractive to show the first evidence that *A. tandoii* LJ-5 in this species has the PHE-degrading ability. Furthermore, our results provide

*A. tandoii* LJ-5 reference data for application to PAH-contaminated sewage water treatment.

The presence of the distinctive PAH-RHD<sub>α</sub> GN gene in the heavy DNA fraction from <sup>13</sup>C-PHE microcosm suggests its functionality associated with PHE-degrading strains of *Acinetobacter*, *Sphingobium*, *Kouleothrix*, *Sandaracinobacter* and *Kouleothrixaceae*, as identified by DNA-SIP. Failure to amplify this PAH-RHD<sub>α</sub> gene from *A. tandoii* LJ-5 might be attributed to 1) incompatibility of the primers used in this study with the functional genes present in this PHE degrader or 2) a different PHE degradation mechanism present in *A. tandoii* LJ-5. *Acinetobacter* genes that catabolise aromatic compounds are enriched in five genomic loci within 25% of the genome,<sup>31</sup> whereas the metabolic genes of other aromatic compound degraders, such as microbes in the genus *Sphingomonas* or *Pseudomonas*, are scattered throughout their genome.<sup>32, 33</sup> The mechanism is unclear, but some preliminary evidence suggests that syntenic localisation of the genes associated with this metabolic pathway relieves the energy burden on the transcriptional and translational machinery.<sup>34</sup> Metabolism of many aromatic compounds produces the intermediate metabolites catechol and protocatechuate via the β-ketoadipate pathway. In the present study, we found that *A. tandoii* LJ-5 expresses genes involved in two parallel branches of the β-ketoadipate (ortho) pathway (CATA and PACH).<sup>35</sup> The presence of PACH suggests that *A. tandoii* LJ-5 degrades PAHs and related aromatic compounds via the ortho-cleavage pathway for compounds funnelled through protocatechuate (via PACH).<sup>36</sup> Successful amplification of CATA also indicates that *A. tandoii* LJ-5 metabolises catechol through the catechol branch of the ortho-cleavage pathway.<sup>37</sup> Previous studies have suggested that the CATA route is preferred under low-contamination conditions.<sup>38, 39</sup> The presence of ortho-cleavage for catechol probably helped *A. tandoii* LJ-5 adapt to the low levels of PAHs in the present PAH-contaminated sewage water.

## Reference

- (1) Gutierrez, T.; Singleton, D. R.; Berry, D.; Yang, T.; Aitken, M. D.; Teske, A. Hydrocarbon-degrading bacteria enriched by the Deepwater Horizon oil spill identified by cultivation and DNA-SIP. *ISME J* **2013**, *7* (11), 2091-104.
- (2) Jones, M. D.; Crandell, D. W.; Singleton, D. R.; Aitken, M. D. Stable-isotope probing of the polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacterial guild in a contaminated soil. *Environ. Microbiol.* **2011**, *13* (10), 2623-32.
- (3) Martin, F.; Torelli, S.; Paslier, D. L.; Barbance, A.; Martin-Laurent, F.; Bru, D.; Geremia, R.; Blake, G.; Jouanneau, Y. Betaproteobacteria dominance and diversity shifts in the bacterial community of a PAH-contaminated soil exposed to phenanthrene. *Environ. Pollut.* **2012**, *162* (162), 345-353.

- (4) Regonne, R. K.; Martin, F.; Mbawala, A.; Ngassoum, M. B.; Jouanneau, Y. Identification of soil bacteria able to degrade phenanthrene bound to a hydrophobic sorbent in situ. *Environ. Pollut.* **2013**, *180*, 145-51.
- (5) Takeuchi, M.; Hamana, K.; Hiraishi, A. Proposal of the genus *Sphingomonas* sensu stricto and three new genera, *Sphingobium*, *Novosphingobium* and *Sphingopyxis*, on the basis of phylogenetic and chemotaxonomic analyses. *International Journal of Systematic & Evolutionary Microbiology* **2001**, *51* (Pt 4), 1405-17.
- (6) Busse, H. J.; Denner, E. B.; Buczolits, S.; Salkinoja-Salonen, M.; Bennisar, A.; Kampfer, P. *Sphingomonas aurantiaca* sp. nov., *Sphingomonas aerolata* sp. nov. and *Sphingomonas faeni* sp. nov., air- and dustborne and Antarctic, orange-pigmented, psychrotolerant bacteria, and emended description of the genus *Sphingomonas*. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* **2003**, *53* (Pt 5), 1253-60.
- (7) Kim, S. J.; Chun, J.; Bae, K. S.; Kim, Y. C. Polyphasic assignment of an aromatic-degrading *Pseudomonas* sp., strain DJ77, in the genus *Sphingomonas* as *Sphingomonas chungbukensis* sp. nov. *International Journal of Systematic & Evolutionary Microbiology* **2000**, *50* Pt 4 (4), 1641-7.
- (8) Shin, H. J.; Kim SJKim, Y. C. Sequence analysis of the *phnD* gene encoding 2-hydroxymuconic semialdehyde hydrolase in *Pseudomonas* sp. strain DJ77. *Biochemical & Biophysical Research Communications* **1997**, *232* (2), 288-291.
- (9) Colombo, M.; Cavalca, L.; Bernasconi, S.; Andreoni, V. Bioremediation of polyaromatic hydrocarbon contaminated soils by native microflora and bioaugmentation with *Sphingobium chlorophenicum* strain C3R: A feasibility study in solid- and slurry-phase microcosms. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2011**, *65* (1), 191-197.
- (10) Pal, R.; Bala, S.; Dadhwal, M.; Kumar, M.; Dhingra, G.; Prakash, O.; Prabakaran, S. R.; Shivaji, S.; Cullum, J.; Holliger, C.; Lal, R. Hexachlorocyclohexane-degrading bacterial strains *Sphingomonas paucimobilis* B90A, UT26 and Sp+, having similar *lin* genes, represent three distinct species, *Sphingobium indicum* sp. nov., *Sphingobium japonicum* sp. nov. and *Sphingobium francense* sp. nov., and reclassification of [*Sphingomonas*] *chungbukensis* as *Sphingobium chungbukense* comb. nov. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* **2005**, *55* (Pt 5), 1965-72.
- (11) Pinyakong, O.; Habe, H.; Yoshida, T.; Nojiri, H.; Omori, T. Identification of three novel salicylate 1-hydroxylases involved in the phenanthrene degradation of *Sphingobium* sp. strain P2. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2003**, *301* (2), 350-357.
- (12) Yurkov, V.; Stackebrandt, E.; Buss, O.; Vermeglio, A.; Gorlenko, V.; Beatty, J. T. Reorganization of the Genus *Erythromicrobium*: Description of "*Erythromicrobium sibiricum*" as *Sandaracinobacter sibiricus* gen. nov., sp. nov., and of "*Erythromicrobium ursincola*" as *Erythromonas ursincola* gen. nov., sp. nov. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* **1997**, *47* (4), 1172-1178.
- (13) Kohno, T.; Sei, K.; Mori, K. Characterization of type 1851 organism isolated from activated sludge samples. *Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research* **2002**, *46* (1-2), 111-114.
- (14) Garrity, G. M.; Holt, J. G.; Castenholz, R. W.; Pierson, B. K.; Keppen, O. I.; Gorlenko, V. M. *Phylum BVI. Chloroflexi phy. nov.* 2001; p 427-446.
- (15) Hugenholtz, P.; Stackebrandt, E. Reclassification of *Sphaerobacter thermophilus* from the subclass *Sphaerobacteridae* in the phylum *Actinobacteria* to the class *Thermomicrobia* (emended description) in the phylum *Chloroflexi* (emended description). *International Journal of Systematic & Evolutionary Microbiology* **2004**, *54* (Pt 6), 2049-51.
- (16) Shahi, A.; Aydin, S.; Ince, B.; Ince, O. Evaluation of microbial population and functional genes during the bioremediation of petroleum-contaminated soil as an effective monitoring approach. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2016**, *125*, 153-60.
- (17) Zhang, X. Z.; Xie, J. J.; Sun, F. L. Effects of three polycyclic aromatic hydrocarbons on sediment bacterial community. *Curr. Microbiol.* **2014**, *68* (6), 756-62.

- (18) Muangchinda, C.; Chavanich, S.; Viyakarn, V.; Watanabe, K.; Imura, S.; Vangnai, A. S.; Pinyakong, O. Abundance and diversity of functional genes involved in the degradation of aromatic hydrocarbons in Antarctic soils and sediments around Syowa Station. *Environ Sci Pollut Res Int* **2015**, *22* (6), 4725-35.
- (19) Ren, G.; Ren, W.; Teng, Y.; Li, Z. Evident bacterial community changes but only slight degradation when polluted with pyrene in a red soil. *Front Microbiol* **2015**, *6*, 22.
- (20) Su, J.; Ouyang, W.; Hong, Y.; Liao, D.; Khan, S.; Li, H. Responses of endophytic and rhizospheric bacterial communities of salt marsh plant (*Spartina alterniflora*) to polycyclic aromatic hydrocarbons contamination. *J. Soils Sed.* **2015**, *16* (2), 707-715.
- (21) Mahjoubi, M.; Jaouani, A.; Guesmi, A.; Amor, S. B.; Jouini, A.; Cherif, H.; Najjari, A.; Boudabous, A.; Koubaa, N.; Cherif, A. Hydrocarbonoclastic bacteria isolated from petroleum contaminated sites in Tunisia: isolation, identification and characterization of the biotechnological potential. *New Biotechnology* **2013**, *30* (6), 723-733.
- (22) Kostka, J. E.; Om, P.; Overholt, W. A.; Green, S. J.; Gina, F.; Andy, C.; Jonathan, D.; Nikita, N.; Hazen, T. C.; Markus, H. Hydrocarbon-degrading bacteria and the bacterial community response in gulf of Mexico beach sands impacted by the deepwater horizon oil spill. *Applied & Environmental Microbiology* **2011**, *77* (22), : 7962-7974.
- (23) Yoshida, S.; Tazaki, K.; Minamikawa, T. Occurrence of shikimic and quinic acids in angiosperms. *Phytochemistry* **1975**, *14* (14), 195-197.
- (24) Simarro, R.; González, N.; Bautista, L. F.; Molina, M. C. Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by a wood-degrading consortium at low temperatures. *FEMS Microbiol. Ecol.* **2013**, *83* (2), 438-449.
- (25) Jung, J.; Park, W. Acinetobacter species as model microorganisms in environmental microbiology: current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2015**, *99* (6), 2533-48.
- (26) Ghosal, D.; Dutta, A.; Chakraborty, J.; Basu, S.; Dutta, T. K. Characterization of the metabolic pathway involved in assimilation of acenaphthene in Acinetobacter sp. strain AGAT-W. *Res. Microbiol.* **2013**, *164* (2), 155-63.
- (27) Shao, Y.; Wang, Y.; Wu, X.; Xu, X.; Kong, S.; Tong, L.; Jiang, Z.; Li, B. Biodegradation of PAHs by Acinetobacter isolated from karst groundwater in a coal-mining area. *Environmental Earth Sciences* **2015**, *73* (11), 7479-7488.
- (28) Yuan, H.; Yao, J.; Masakorala, K.; Wang, F.; Cai, M.; Yu, C. Isolation and characterization of a newly isolated pyrene-degrading Acinetobacter strain USTB-X. *Environ Sci Pollut Res Int* **2014**, *21* (4), 2724-32.
- (29) Zhao, Z.; Selvam, A.; Wong, J. W. Synergistic effect of thermophilic temperature and biosurfactant produced by Acinetobacter calcoaceticus BU03 on the biodegradation of phenanthrene in bioslurry system. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *190* (1-3), 345-50.
- (30) Carr, E. L.; Kämpfer, P.; Patel, B. K.; Gürtler, V.; Seviour, R. J. Seven novel species of Acinetobacter isolated from activated sludge. *International Journal of Systematic & Evolutionary Microbiology* **2003**, *53* (Pt 4), 953-63.
- (31) Barbe, V.; Vallenet, D.; Fonknechten, N.; Kreimeyer, A.; Oztas, S.; Labarre, L.; Cruveiller, S.; Robert, C.; Duprat, S.; Wincker, P.; Ornston, L. N.; Weissenbach, J.; Marliere, P.; Cohen, G. N.; Medigue, C. Unique features revealed by the genome sequence of Acinetobacter sp. ADP1, a versatile and naturally transformation competent bacterium. *Nucleic Acids Res.* **2004**, *32* (19), 5766-79.
- (32) Pinyakong, O.; Habe, H.; Omori, T. The unique aromatic catabolic genes in sphingomonads degrading polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of General & Applied Microbiology* **2003**, *49* (1), 1-19.
- (33) Jiménez, J. I.; Miñambres, B.; García, J. L.; Díaz, E. Genomic analysis of the aromatic catabolic pathways from *Pseudomonas putida* KT2440. *Environ. Microbiol.* **2002**, *4* (12), 824-41.
- (34) Jung, J.; Park, W. Acinetobacter species as model microorganisms in environmental microbiology: current state and perspectives. *Applied Microbiology & Biotechnology* **2015**, *99* (6), 2533-48.
- (35) Fuchs, G.; Boll, M.; Heider, J. Microbial degradation of aromatic compounds - from one strategy to four. *Nat.*

*Rev. Microbiol.* **2011**, 9 (11), 803-16.

(36) Thomas, F.; Lorgeoux, C.; Faure, P.; Billet, D.; Cébron, A. Isolation and substrate screening of polycyclic aromatic hydrocarbon degrading bacteria from soil with long history of contamination. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2016**, 107, 1-9.

(37) Romeroarroyo, C. E.; Schell, M. A.; Gaines, G. L.; Neidle, E. L. catM encodes a LysR-type transcriptional activator regulating catechol degradation in *Acinetobacter calcoaceticus*. *J. Bacteriol.* **1995**, 177 (20), 5891-8.

(38) Ampe, F.; Lindley, N. D. Flux limitations in the ortho pathway of benzoate degradation of *Alcaligenes eutrophus*: metabolite overflow and induction of the meta pathway at high substrate concentrations. In *Microbiology*, 1996; Vol. 142 ( Pt 7), pp 1807-1817.

(39) Sei, K.; Inoue, D.; Wada, K.; Mori, K.; Ike, M.; Kohno, T.; Fujita, M. Monitoring behaviour of catabolic genes and change of microbial community structures in seawater microcosms during aromatic compound degradation. *Water Res.* **2005**, 38 (20), 4405-14.



## 北京市不同源解析方法的 OC 生物碳贡献分析

苏涛

### 1.1 OC 源解析偏差比较

针对解析到的北京市各种源解析结果（表 1），将除  $^{14}\text{C}$  之外的 OC 生物碳贡献均值做公式(5)的相对绝对值偏差处理，可以得到基于  $^{14}\text{C}$  结果的相对偏差  $\delta_i$ （表 3）。其中  $S_i$  为除  $^{14}\text{C}$  之外的其它源解析方法的 OC 生物碳贡献均值， $X_i$  为  $^{14}\text{C}$  的 OC 生物碳贡献均值。如表 3 所

$$\delta_i = \frac{S_i - X_i}{X_i} \quad (5)$$

示，相对偏差从小到大分别为 CMB、源清单、PMF、CMAQ。CMB 解析结果与  $^{14}\text{C}$  解析结果差别最小，这主要是由于 CMB 的 OC 源解析大多数都选用了一系列有机物作为示踪物，提高了源解析的准确度。朱先磊等人(朱先磊, 2005)选用了 11 种 PAH 做有机示踪物，用 CMB 模型源解析了北京市 2000 年至 2001 年间 PM<sub>2.5</sub> 中 OC 的生物碳贡献，为 46%；郑梅等人(Zheng et al., 2005)选用了包括烷烃、有机酸、多环芳烃和左旋葡聚糖等 119 种有机示踪物，用 CMB 模型源解析了北京市 2000 年 OC 的生物碳贡献，为 54%；Wang 等人(Wang et al., 2009)测量了包括糖、甲氧基酚、多环芳烃、正构烷烃、醇、甾醇等 114 种有机化合物，选取了其中的 37 种作为有机示踪物，用 CMB 源解析了北京市 2007 年 1 月至 2 月 OC 的生物碳贡献，为 56%。其次，OC 的源清单解析结果和  $^{14}\text{C}$  解析结果差别也较小，这说明了源清单在解析 OC 结果方面有着较好的准确度。例如 Cao 等人(Cao et al., 2006)用源清单解析了北京市 2000 年 OC 生物碳贡献，为 41%；清华大学 MIX 排放清单(Li et al., 2015)解析了北京市 2008 年和 2010 年 OC 的生物碳贡献，分别为 38%和 39%。

### 1.2 OC 源解析均值比较

源清单、CMB、PMF、CMAQ 的 OC 生物碳贡献结果与其  $^{14}\text{C}$  结果均值比较结果显示，在 95%的置信区间内 CMB 模型总体结果和  $^{14}\text{C}$  结果没有显著性差异、源清单和 PMF 模型的总体结果均低于  $^{14}\text{C}$  结果以及 CMAQ 模型的总体结果高于  $^{14}\text{C}$  结果（图 2）。比较结果说明 CMB 模型的 OC 解析结果准确度高，这与 OC 源解析偏差比较结果一致，其主要也是由于 CMB 模型的 OC 源解析应用了一系列的有机示踪物。结果也显示收集到的源清单和 PMF 模型的 OC 源解析结果均偏低，这说明近几十年来使用的源清单和 PMF 模型源解析 OC 均存在对

生物质燃料的低估，这很有可能是由于源清单分类系统不规范化和不完整性或使用的排放因子偏低以及 PMF 因子数不确定性和存在未识别源，例如清华大学 MIX 排放清单的 OC 排放源仅包括了居民燃料、电厂、交通运输和工业 4 类 (Li et al., 2015)，估算的 2008 年和 2010 年 OC 生物碳贡献分别为 38%和 39%；而 Cao 等人(Cao et al., 2006) 的 OC 排放源包括了野外燃烧和以上四种源类，估算的 2000 年 OC 生物碳贡献为 41%。宋等人(Song et al., 2007; Song et al., 2006)用 PMF 模型源解析了 2000 年和 2004 年的 PM<sub>2.5</sub>，将源分别识别为 7 类和 6 类，其源识别率均达到 80%，解析出的 OC 生物碳贡献分别为 31%和 30%，结果明显偏低。同时，结果也显示收集到的 CMAQ 模型结果偏高，这与 CMAQ 模型复杂并且受到许多不确定因素的干扰有关，如模型所需的许多数据我们无法获得，特别是排放数据和气象数据很难完整的得到(马洁云, 2014)。

### 1.3 OC 源解析年际变化及主要源贡献

图 3-图 6 分别给出了北京市源清单、PMF 模型、CMB 模型以及 <sup>14</sup>C 技术的 OC 生物碳贡献年际变化。如图 6 所示，<sup>14</sup>C 的 OC 生物碳贡献为 42%~59%，总体显示逐年上升的趋势，说明 2007 年-2013 年北京市生物质清洁燃料使用量逐年增加、化石燃料使用量逐年减少。源清单 OC 生物碳贡献为 38%~41%，总体显示逐年下降的趋势，变化不大 (图 3)；与 <sup>14</sup>C 的 42%~59%相比较，源清单结果偏低，说明近十几年来源清单对 OC 生物碳的低估，这与均值比较结果一致。PMF 模型解析的 OC 生物碳贡献为 30%~37%，解析结果年际变化不明显 (图 4)；同样与 <sup>14</sup>C 的 42%~59%相比较，PMF 结果偏低，这也说明了近十年来 PMF 对 OC 生物碳的低估，与均值比较结果也一致。CMB 模型结果剔除一些特殊点 (极低值) 的影响，其 OC 生物碳贡献为 46%~70%，总体上呈现逐年增加趋势 (图 5)，这也说明了近十几年来北京市生物质燃料使用量逐年增加；同时，其与 <sup>14</sup>C 结果相比较，准确性也相对较高，这与均值比较结果也一致。

如表 2 所示，源清单、PMF 模型、CMB 模型各自有着极其相似的源的划分。从源清单来看，OC 源主要包括居民燃料、野外燃烧、电厂、交通运输和工业 5 大类，其各自的生物碳贡献分别为 0.59~0.78、0~0.11、 $2.98 \times 10^{-6}$ ~0.0045、0.032~0.076、0.16~0.26；从 PMF 模型来看，OC 源主要包括煤炭、生物质燃烧、交通运输、工业、二次无机气溶胶 (包括二次硫酸盐和硝酸盐)、扬尘 6 大类，其各自的生物碳贡献分别为 0.23~0.55、0.12~0.30、0.027~0.38、0~0.33、0.0040~0.078、0.040~0.19；从 CMB 模型来看，OC 源主要包括煤炭、生物质燃烧、交通运输、扬尘、植物碎屑、餐饮、香烟燃烧 7 大类，其各自的

生物碳贡献分别为 0.034~0.29、0~0.34、0.21~0.79、0~0.47、0~0.028、0~0.49、0~0.052。以上可知 CMB 模型的 OC 源有着较为规范和完整的源类划分，并且由于其 OC 源解析结果准确性高，这说明了较为规范和完整的源分类系统有助于提高源解析的准确度。

图 2: 北京市 OC 各种源解析方法生物碳贡献图

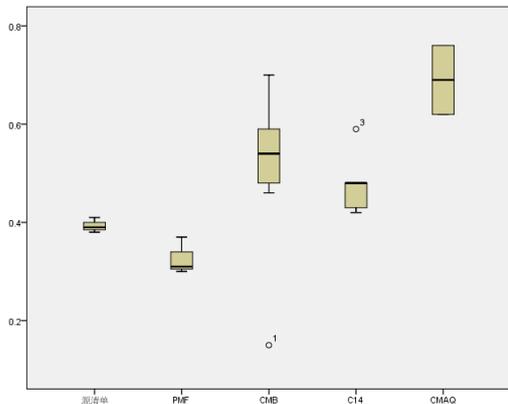


图 3: 北京市源清单的 OC 生物碳贡献年际变化

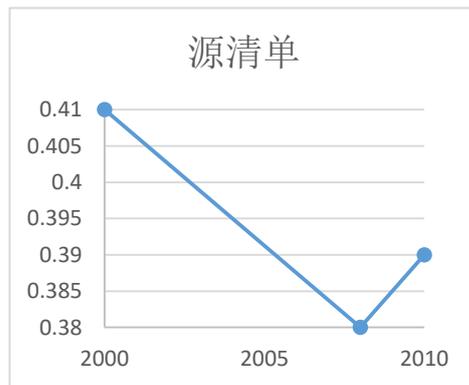


图 4: 北京市 PMF 模型的 OC 生物碳贡献

年际变化

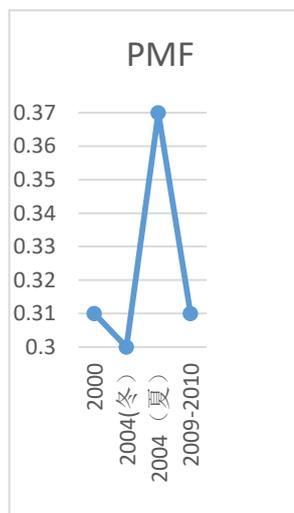


图 5: 北京 CMB 模型的

OC 生物碳贡献年际变化

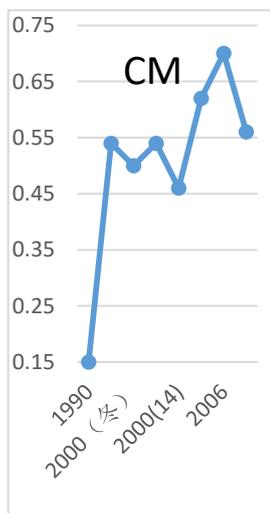
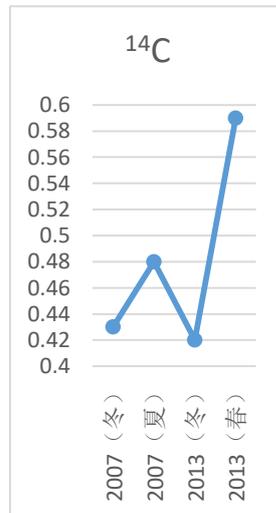


图 6: 北京市 14C 技术的 OC 生物

碳贡献年际变化



Cao, G., Zhang, X., Zheng, F., 2006. Inventory of black carbon and organic carbon emissions from China. Atmospheric Environment 40, 6516-6527.

Song, Y., Tang, X., Xie, S., Zhang, Y., Wei, Y., Zhang, M., Zeng, L., Lu, S., 2007. Source apportionment of PM2.5 in Beijing in 2004. Journal of hazardous materials 146, 124-130.

Song, Y., Zhang, Y., Xie, S., Zeng, L., Zheng, M., Salmon, L.G., Shao, M., Slanina, S., 2006. Source apportionment of PM2.5 in Beijing by positive matrix factorization. Atmospheric Environment 40, 1526-1537.

Wang, Q., Shao, M., Zhang, Y., Wei, Y., Hu, M., Guo, S., 2009. Source apportionment of fine organic aerosols in Beijing. Atmos. Chem. Phys. 9, 8573-8585.

Zheng, M., Salmon, L.G., Schauer, J.J., Zeng, L., Kiang, C.S., Zhang, Y., Cass, G.R., 2005. Seasonal trends in PM2.5 source contributions in Beijing, China. *Atmospheric Environment* 39, 3967-3976.

马洁云, 2014. 空气质量模型的发展及研究进展. *上海环境科学* 33, 17-23.

朱先磊, 2005. 北京市大气细颗粒物 PM2.5 的来源研究. *环境科学研究* 18, 1-5.

注明: 表 1、2、3 见上期

