

# 地下水除草剂阿特拉津污染微生物治理的实验研究

胡宏韬<sup>1</sup>, 林学钰<sup>2</sup>, 陆雍森<sup>1</sup> (1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 吉林大学环境与资源学院, 长春 100026)

**摘要:** 采用了从农药厂阿特拉津生产车间排污口污泥中分离出的菌种 AT 菌, 进行了农药阿特拉津的静态降解实验及其污染地下水的微生物治理模拟实验研究. 结果表明, AT 菌在 pH 值为 5.0 ~ 10.0 时对农药污染质阿特拉津均具有降解能力, 且适宜的 pH 值范围为 6.5 ~ 8.0; 在实验条件 ( $t = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7.5$ ) 与野外含水层的条件基本一致情况下, 难于生物降解的污染质阿特拉津的一次投菌降解率达到 31.08%; 同时环境因素也随着 AT 菌作用的变化而变化, 其中, DO、pH 随 AT 菌作用加强而其值减小. 另外, 设计了细菌的投放方式以模拟野外条件下的菌种投加条件. 并且 AT 菌的作用会造成被治理含水层的渗透性能降低, 实验后含水层的渗透系数下降 60.54%. 清水冲洗 10d 的渗透性恢复率为 48.96%, 说明清水渗透恢复的方法效果明显.

**关键词:** 地下水; 阿特拉津污染; 生物治理; 环境因素; 模拟实验; 含水层渗透性

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)06-04-0144

## Experimental Research on Bioremediation of Groundwater Contaminated by Herbicide Atrazine

Hu Hongtao, Lin Xueyu, Lu Yongsen (1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Environment and Resource, Jilin University, Changchun 130026, China)

**Abstract:** The experimental research on the static degradation and treatment of groundwater contaminated by herbicide atrazine was conducted by using bacterium AT which was isolated from the sludge outlet of workshop of the pesticide factory. And the result indicated that bacterium AT had the ability of degradation of atrazine with pH ranged from 5.0 to 10.0, and the optimum extent was 6.5 ~ 8.0. The experimental conditions ( $\text{pH} = 7.5$ ,  $t = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) were similar to that of the aquifer in study area. Then the rate of degradation of atrazine was up to 31.08% for one addition of bacterium AT. And the environmental factors changed simultaneously in the course of experiment such as DO, pH and etc. decreasing with the reducing of concentration of bacterium AT. In addition, a mode of dropping bacteria was designed to simulate the condition of throwing bacteria in field. And the permeability of aquifer decreased 60.54% after treatment and the renewals were 48.96% after washing with clean water for 10 days, which indicated the method of renewal is effectual.

**Key words:** pesticide pollutant; groundwater; bioremediation; environmental factors; simulation experiment; permeability of aquifer

我国除草剂年使用量约占农药总量的 12.5%<sup>[1,2]</sup>. 目前阿特拉津 (Atrazine, AT) 是国内外广泛使用的化学除草剂之一<sup>[3-5]</sup>. 由于阿特拉津的广泛应用, 国内外对其遗传毒性、致突变性等进行过相关研究<sup>[6,7]</sup>, 而阿特拉津结构稳定, 难以降解, 被微生物矿化的过程十分缓慢, 在环境中广泛分布<sup>[8-11]</sup> (如 1990 年瑞典的 18 个湖泊中均有阿特拉津检出<sup>[12]</sup>), 已造成了全球性的生态问题. 近年来, 地下水的污染治理研究得到重视<sup>[13,14]</sup>, 而阿特拉津生物降解研究的

报道多集中于常温和静态条件<sup>[15,16]</sup>, 与地下水的环境条件有一定的差别. 本文结合研究区地下水的低温及动态等条件, 研究农药阿特拉津的降解特性, 寻求其污染地下水的生物治理方法.

### 1 实验材料与方法

#### 1.1 实验模型

基金项目: 国家自然科学基金项目 (49872083)

作者简介: 胡宏韬 (1966 ~), 男, 安徽合肥人, 同济大学博士后, 从事地下水污染治理及环境规划与管理等研究.

收稿日期: 2002-10-31; 修订日期: 2003-01-10

生物治理的模拟实验是在有机玻璃渗流槽 (145cm×30cm×60cm) 中进行的(见图1)。

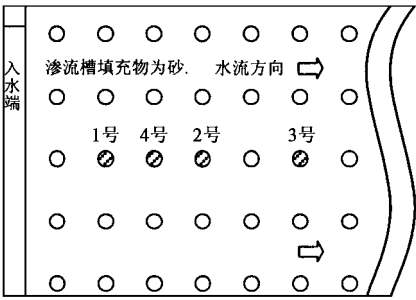


图 1 取样点示意图

Fig.1 The distribution of sampling points

1.2 菌株及菌悬液制备

实验细菌(AT菌)由吉林某农药厂阿特拉津生产车间的排污口污泥样品分离所得<sup>[17]</sup>。模拟治理实验是模拟野外已污染的含水层的微生物治理过程。实验中设计的AT菌的投放方式是在渗流槽入水端的缓冲水室中投放菌种,以模拟在野外深切且补给浅层阿特拉津污染含水层的河渠沟谷中投放AT菌的方式,由渗流将菌种带入被阿特拉津污染的含水层中而达到治理的目的。控制温度10℃以及pH值为7.5的环境条件(实测研究区地下水温度和pH值的中间值)。将所得的菌株接种于100mL活化富集培养基(蛋白胨1.0%,牛肉膏0.5%,NaCl0.5%,蒸馏水1000mL,pH值7.5)中<sup>[18,19]</sup>,摇床振荡培养24h,取菌液于离心管内,离心30min,然后用磷酸盐缓冲液清洗<sup>[20]</sup>,再离心30min,如此反复清洗3次,适当稀释后制成菌悬液备用。

1.3 实验过程

(1)将上述制备的菌悬液分别接种于不同pH值(pH=5.0、6.5、7.5、8.0、10.0)一定阿特拉津浓度的降解液中,测定各试样的初始浓度后,置10℃培养箱中培养。然后定时取样分析污染质的降解程度,得到阿特拉津的浓度变化、降解率变化的历时曲线。

(2)实验开始前,首先用阿特拉津污染水渗透含水层数日,当取样测试渗流槽中的AT浓度基本一致并达到配液AT浓度后,开始正式

实验,此时在渗流槽入水端一次性加入AT菌,然后对1号、4号、2号、3号取样点(距离入水端的距离分别为13.5cm、26.5cm、40.5cm、90.5cm)进行取样测试。测试内容包括AT浓度、溶解氧(DO)、pH等。AT菌投加后,实验持续6.75d。

(3)模拟含水层的渗透性变化的实验是通过测定实验过程中含水层的渗透系数变化来反映的,即在治理实验开始和结束时分别测定含水层的渗透系数,并在实验结束时即进行清水渗透冲洗已部分堵塞的含水层,然后定时测定含水层的渗透系数恢复情况。治理实验后含水层的渗透冲洗持续了10d。

1.4 阿特拉津的测定

将所取样品使用三氯甲烷振荡萃取,RE52CS型旋转蒸发器浓缩,采用HP5973气相色谱/质谱联用仪测定阿特拉津的浓度(测试条件:色谱柱为HP-5MS 30.0m×250μm×0.25μm石英毛细管柱;载气为高纯氮气,流速1.0mL/min;进样口温度为250℃;检测器温度为280℃,程序升温)。

2 实验结果及分析

2.1 不同pH值时AT菌的降解性能

根据不同时刻的取样测试所测定阿特拉津的浓度变化如图2。图2表明,对于难于生物降解的农药污染质阿特拉津,AT菌在pH值为5.0~10.0范围内对其均有明显的降解能力,其中在10d左右,降解液的浓度下降近似达最小值,之后的降解趋于缓慢。其原因之一是体系中营养物质的消耗而抑制或阻止AT菌的生长代谢和对污染物的降解。AT菌适宜的pH值范围是6.5~8.0,此时的弱酸碱环境条件下,AT菌具有较好的降解污染质的能力,与野外条件下的弱碱性(pH值7.5左右)地下水环境条件比较接近,有利于菌种在实际原位治理中的应用。

2.2 模拟治理中阿特拉津浓度的变化

从阿特拉津历时曲线图(图3)中可以看出,污染含水层的AT浓度由初始时刻(以AT菌加入时记为0时)的渗流槽中的最大值(AT

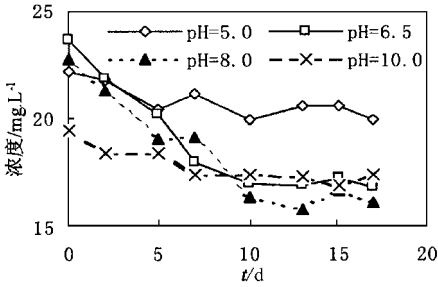


图 2 不同 pH 值时阿特拉津的浓度曲线

Fig.2 The curve of concentration of atrazine at different pH

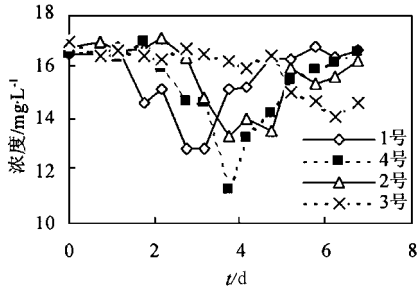


图 3 各取样点阿特拉津浓度曲线

Fig.3 The curve of concentration of atrazine at different points

污染水的浓度),在不同的时刻不同的取样点有明显下降的趋势,其中 4 号取样点的阿特拉津的一次投菌降解率达到 31.08 % .然后 1 号、4 号、2 号取样点的 AT 浓度下降达最低点后又逐渐上升,恢复到接近初始时刻的 AT 浓度值(3 号取样点实验结束时尚未恢复接近初始值).由此可见 AT 菌在动态条件下也有较好的降解效果.各取样点 AT 浓度下降阶段正是 AT 菌的降解作用所产生的,可见 AT 菌对实际的动态条件下阿特拉津污染的浅层地下水的治理具有较好的应用价值.由于阿特拉津在含水层中的天然净化非常缓慢<sup>[17]</sup>,故本次实验中 AT 菌的降解效果较为明显,当细菌作用减弱时,阿特拉津浓度又逐渐回升.

### 2.3 环境因素的变化特征

本次实验过程中,在取样检测 AT 浓度的同时,还测试了各取样点的环境条件值(DO、pH 值等).环境条件的变化规律也从一个侧面反映了 AT 菌作用下含水层中物理、化学条件的改变,对其分析研究有助于对 AT 菌降解污染质 AT 规律的认识.

(1)溶解氧(DO)的变化 各取样点 DO 的变化(图 4)与 AT 浓度的变化特征相似,即经历由稳定到下降然后回升的大致过程.3 号取样点的 DO 下降最晚(近 4d),并实验结束时尚处于低值状态(5.8 mg/L).

(2)pH 值变化 4 个取样点的 pH 值变化也经历有下降和上升的过程,仅最大下降、各点升降幅度和时间有所不同.

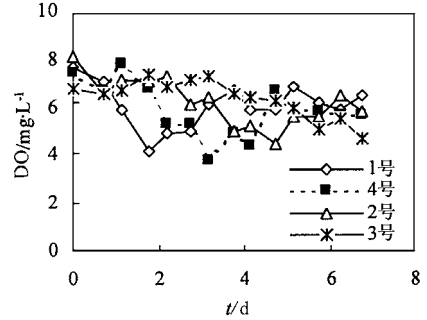


图 4 各取样点 DO 变化曲线

Fig.4 The curve of DO at different points

上述各取样点的环境因素(DO、pH)变化规律是在 AT 菌加入后的变化规律,总体上,同一环境因素的变化在各个取样点具有近似的上升和下降规律,其与 AT 菌的生长代谢密切相关.

### 2.4 生物治理过程中含水层的堵塞和恢复

应用人工微生物方法对被污染的含水层进行治理过程中,由于微生物的生长繁殖、死亡及微生物的代谢产物等一系列因素的影响,会造成被治理含水层的渗透性能降低,使含水层的水力传导能力下降.通过测定实验过程中含水层的渗透系数变化证实了 AT 菌治理阿特拉津污染的含水层时会导致含水层透渗性明显下降的事实.至于实验过程中模拟含水层透渗性下降的机理,可认为气体的产生和生物膜的增长是透渗性下降的主要原因.由实验测得的渗透系数(见表 1)可见实验前和实验后,模拟含水层的渗透系数明显下降.其中渗透系数降低了 60.54 %,可见微生物的活动是造成含水层透渗性变化的直接原因(未投放微生物时的迁移实验中,渗透系数值在实验前后基本不变<sup>[21]</sup>).

对透渗性下降而造成堵塞的含水层,生物治理实验结果后,使用清水进行渗透冲洗而进

行渗透性恢复,实验结果见表 1.从表中数据可见,生物治理造成的含水层渗透性下降,10d 的清水冲洗其渗透系数恢复为原来的 48.96%,(模拟含水层的渗透系数变化情况见图 5),说明清水渗透恢复的方法效果明显.

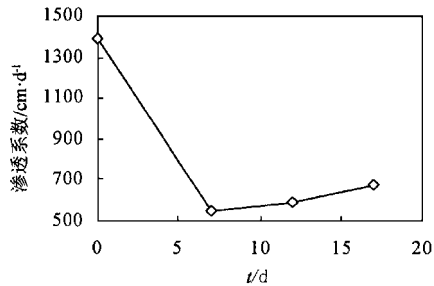


图 5 试验中含水层渗透系数变化曲线

Fig.5 The curve of aquifer coefficient of permeability in experiment

表 1 模拟含水层渗透系数变化

Table 1 Variety of coefficient of permeability in aquifer

项目	实验 开始前	实验 结束后	清水冲洗 5d	清水冲洗 10d
渗透系数/cm·d <sup>-1</sup>	1386.65	547.13	595.99	679.01
变化率/%	0.00	-60.54	42.97	48.96

3 结论

(1)对于难于生物降解的阿特拉津,AT 菌在 pH 值为 5.0~10.0 范围内对其均有明显的降解能力,适宜的 pH 值范围是 6.5~8.0.

(2)动态模拟治理实验条件下,各取样点的污染质浓度均有明显的下降过程,其中 4 号取样点的阿特拉津的一次投菌降解率达到 31.08%,反映出 AT 菌可以有效地应用于实际的低温条件下(10℃)阿特拉津污染含水层的原位治理,并可通过补充投菌等增加处理效率.

(3)模拟治理中,AT 菌的生命活动也改变了其所处的微环境条件,从而引起环境本底值的改变.其中,在每一观测点,随着 AT 菌作用的加强和减弱,DO、pH 均有下降和回升的过程,与 AT 菌的生长代谢密切相关.

(4)模拟了野外条件下的菌种投加条件,即选择在野外深切且补给浅层污染含水层的河渠沟谷中投放 AT 菌,由渗流将菌种带入被污染的含水层中而达到生物治理的目的.实验表明

这种方式经济可行,效果明显,可以将 AT 菌输送到要进行治理的目标含水层中,从而实现污染含水层的原位治理.

(5)在动态模拟治理实验中,AT 菌的作用会造成被治理含水层的渗透性能降低(渗透系数下降 60.54%),且利用清水冲洗的方法可消除堵塞而恢复含水层的渗透性.实验后清水冲洗 5d,10d 的渗透性恢复率分别为 42.97%、48.96%,说明清水渗透恢复的方法效果明显.

参考文献:

1 林玉锁,徐亦钢,石利利等.农药环境污染事故调查诊断方法研究[J].污染防治技术,1998,11(3):137~144.

2 华小梅,单正军.我国农药的生产使用状况及其污染环境因子分析[J].环境科学进展,1996,4(2):33~45.

3 杨伟春,王琪全等.除草剂莠去津(Atrazine)在土壤-水环境中的吸附及其机理[J].环境科学,2000,21(4):94~97.

4 付建华,吕高圣,龚志坚等.阿特拉津防除甘蔗地杂草试验[J].广西植保,1992,6:28~29.

5 黄兴盛.阿特拉津防除芦苇地杂草的研究[J].杂草学报,1990,4(1):43~44.

6 金焕荣,段之文,张越等.阿特拉津的遗传毒性研究[J].工业卫生与职业病,1999,25(6):341~343.

7 张越,金焕荣,段之文等.阿特拉津对小鼠微核及精子畸形率的影响[J].沈阳医学院学报,2000,2(2):72~73.

8 Mills M S et al. Preferential dealkylation reactions of s-triazine herbicides in the unsaturated zone[J]. Environ. Sci. Technol., 1994,28:600~605.

9 Schottler S P et al. Atrazine, alachlor, and cyanazine in a large agricultural river system[J]. Environ. Sci. Technol., 1994,28:1079~1089.

10 蔡宝立,黄金勇.除草剂阿特拉津生物降解研究进展[J].生物工程进展,1999,19(3):7~11.

11 李清波,黄国宏,刘孝义等.阿特拉津薄层析检测方法[J].沈阳农业大学学报,2002,33(2):112~114.

12 Buser H R. Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in Switzerland[J]. Environ. Sci. Technol., 1990,24:1049~1058.

13 王克三.地下水污染及其监测治理问题[J].水文地质工程地质,1998,5:46~47.

14 王晓蓉,吴顺年,李万山等.有机粘土矿物对污染环境修复的研究进展[J].环境化学,1997,16(1):1~14.

15 叶常明,王杏君,弓爱君等.阿特拉津在土壤中的生物降解研究[J].环境化学,2000,19(4):300~305.

16 乔雄雄,马利平,Hummel H E.阿特拉津在土壤中的降解途径及其对持留性的影响[J].农业生态环境,1995,11(4):5~8.

17 胡宏韬.农药污染质在地下水中迁移转化及生物治理的实验研究[D].长春:吉林大学,2001.

18 任源,吴超飞,韦朝海.苯胺分解菌的驯化筛选研究[J].环境科学研究,1998,11(4):3~5.

19 陆军,王菊思,赵辉辉等.苯系化合物好氧降解菌的驯化和筛选[J].环境科学,1996,17(6):1~4.

20 诸葛健,王正祥.工业微生物实验技术手册[M].北京:中国轻工业出版社,1997.

21 胡宏韬,林学钰等.阿特拉津在地下水中迁移转化的实验研究[J].长春科技大学学报,2001,31(3):284~287.