

张士灌区多环芳烃污染土壤的植物修复

宋雪英^{1*}, 李昕馨¹, 伦小文², 吉普辉¹, 胡晓钧¹

1. 沈阳大学/污染环境的生态修复与资源化实验室, 沈阳 110044; 2. 沈阳药科大学环境科学教研室, 沈阳 110016

摘要: 以我国典型污灌区-沈阳张士污灌区某农田土壤为研究对象, 进行了土壤中多环芳烃(PAHs)污染物种类与含量的调查研究, 分析了 PAHs 的主要来源。同时, 以 13 种牧草/草坪草为供试植物, 开展 PAHs 污染土壤高效修复植物的筛选工作, 修复周期约为 80 d。研究结果表明, 张士灌区农田土壤受到严重污染, 从土壤中分析检测到 USEPA 16 种 PAHs 中的 13 种, 含量达 2 294 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重), 远高于荷兰农业土壤的 PAHs 标准。盆栽试验结果表明, 不同植物对土壤中 PAHs 的去除效果不同, 紫花苜蓿 (*Medicago sativa* L.)、黑麦草 (*Lolium perenne* L.)、巴林 (*Poa pratensis* L.)、高羊茅 (*Festuca elata* Keng ex E. Alexeev) 和白三叶草 (*Trifolium repens* L.) 等植物对土壤中 PAHs 去除效果较好, 适合用于张士灌区农田土壤的修复与治理。

关键词: 多环芳烃; 污灌区; 植物修复

中图分类号: S963

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0531-04

多环芳烃(PAHs)是由两个以上苯环以稠环形式相连的化合物, 是一类具有致癌、致畸、致突变性的持久性有机污染物 (POPs)。由于 PAHs 具有较强的吸附性和低水溶性, 使土壤成为 PAHs 重要的储存库, 承担着 90%以上的 PAHs 环境负荷^[1]。污水灌溉是土壤 PAHs 污染的重要途径之一^[2], 在我国部分工业城市如天津、广州等的郊区由于利用大量未经处理的污水直接灌溉农田, 致使污灌区土壤普遍遭受不同程度的 PAHs 污染。如何去除土壤中的 PAHs 污染物已成为国内外环境科学工作者的研究热点^[3-4]。

PAHs 污染土壤的修复方法包括物理修复、化学修复和生物修复等方法。作为生物修复方法之一的植物修复技术(phytoremediation technology) 近十年来进入积极发展阶段, 它是一项利用植物及其根际微生物的协同作用清除环境介质中有毒有害污染物的绿色修复技术^[5]。植物能够促进土壤中 PAHs 的降解已经得到充分证实, 然而修复效果较好的研究多为采用人工投加少数几种 PAHs 污染物而非自然条件下的污染土壤^[6], 这些实验室结果在进行现场放大时往往达不到预期效果^[7]。目前, 针对 PAHs 污染土壤的田间植物修复技术研究正处于起步阶段, 亟需开展适合于不同地理环境的 PAHs 污染土壤实用植物修复技术, 为大规模修复 PAHs 污染土壤提供理论依据和技术保障。为此, 本研究以沈阳张士灌区某 PAHs 污染农田土壤为研究对象, 开展土壤中 PAHs 污染特征的分析, 并筛选适合沈阳污灌区 PAHs 污染土壤的高效修复植物, 为现场修复

提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 样地与土壤样品采集

研究样地位于沈阳市张士灌区(E123°17'54.7", N41°46'22.6"), 目前样地主要为菜地, 位于灌渠东岸约 200 m。1956~1982 年间样地为水稻田, 农灌时节引沈阳西部工业区废水和生活污水并以少量浑河水稀释后进行灌溉, 1983 年水田改为旱田, 停止污灌并以地下水进行灌溉。

于 2007 年 7 月在研究样地采集表层 0~20 cm 土壤样品, 用于土壤中 PAHs 含量分析以及污染土壤的植物修复盆栽试验。PAHs 分析检测用土壤样品采集后冷冻 (-20 °C) 保存。

1.2 PAHs 植物修复盆栽试验

盆栽试验在张士灌区样地现场内进行。具体操作如下: 以研究样地表层 (0~20 cm) 土壤为供试土壤, 风干、去杂后装入塑料花盆 (直径 30 cm, 高 25 cm) 中, 每盆装土 3 kg。向花盆土壤表层均匀播撒适量的草种, 并覆盖 1~2 cm 厚的细土, 平衡 1 天后浇水, 出苗 3 周后间苗。定期补充水分, 保持植物正常生长。试验期间为 2007 年 7 月中旬至 10 月初, 周期约为 80 d。每个处理 3 个重复, 同时作无植物对照。

PAHs 植物修复盆栽试验用植物为 13 种牧草/草坪草, 分别为白三叶 (*Trifolium repens* L.)、紫花苜蓿 (*Medicago sativa* L.)、黑麦草 (*Lolium perenne* L.)、巴林 (*Poa pratensis* L.)、高羊茅 (*Festuca elata* Keng ex E. Alexeev)、午夜早熟禾

基金项目: 辽宁省博士启动基金(20071001); 国家环保局“全国土壤现状调查及污染防治专项”; 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07208-001); 国家自然科学基金项目(No.20807029)

作者简介: 宋雪英 (1978 年生), 女, 副教授, 博士, 主要从事污染环境修复与生态毒理学研究。E-mail: songxy2046@163.com

收稿日期: 2009-03-02

(*Poa pratensis* L.)、无芒雀麦 (*Bromus inermis* Layss.)、墨西哥玉米 (*Zea mays* L.)、紫羊茅 (*Festuca rubra*)、花红苋菜 (*Acalypha australis* L.)、青苋菜 (*Amarathus tricolor*)、籽粒苋 (*Amaranthus hypochondriacus* L.)、谷稗 (*Echinochloa crusgalli* L.)。植物种子购自沈阳市种子公司。

1.3 测试项目及方法

1.3.1 土壤理化性质的测定

土壤理化性质的测定采用鲁如坤等^[8]的方法。pH 值测定采用玻璃电极法，土：水=1：2.5；有机质含量测定采用油浴法；总氮的测定采用开氏消煮法；总磷的测定采用酸溶-钼锑抗比色法。

1.3.2 土壤 PAHs 提取及含量测定

PAHs 的提取参照 Song 等^[9]的方法，PAHs 的测定采用荧光检测-高效液相色谱法。分析条件：流动相为乙腈/水，梯度淋洗 40 min，淋洗梯度为 0 min 时体积比为 50：50，淋洗终点时体积比为 100：0，流速为 0.800 mL·min⁻¹，进样量为 20.0 μL，柱温为 25℃。以 16 PAHs 混合标准液为外标，以保留时间和峰面积直接对照进行 PAHs 定性和定量。本方法对 16 种 PAHs 的测定线性较好，检出限较低，相关系数 *r* 值均大于 0.999，检出范围为 0.008~0.298 ng。基质加标回收率为 46.3%~101.8%，详见文献^[10]。

1.4 主要试剂与仪器

正己烷、二氯甲烷、无水硫酸钠、层析硅胶 (100~200 目)均为分析纯，流动相乙腈为色谱纯，超纯水 (18.2 MΩcm, Millipore)，16 种 PAHs 混合标准溶液购自美国 AccuStandard 公司。高效液相色谱仪 (Angilent 1100 型)，配有荧光检测器 (FLD) 和二级阵列检测器 (DAD)；超声波清洗仪

(KQ-250)；旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂)；WatersC₁₈ PAH 专用色谱柱 (5 μm, 4.6 mm×250 mm)；孔径为 0.2 μm PVDF 针头式过滤器，玻璃层析柱 (内径 0.6 cm，长 18 cm)。

2 结果

2.1 供试土壤的理化性质

张士灌区场地的土壤类型属于草甸棕壤。土壤的最大持水量(WHC)为 35%，其它部分理化性质见表 1。由表 1 结果可见，研究样地的土壤肥力条件较好，这与该样地经常施用有机肥有关。土壤的 pH 值为 6.54，略偏酸性。

表 1 供试土壤的部分理化性质
Table 1 Physico-chemical properties of the test soil

pH	w(TOC)/%	w(TN)/%	w(TP)/%
6.54	2.18	0.17	0.09

2.2 表层土壤中的 PAHs 含量

在张士灌区表层土壤中共分析检测到 USEPA“黑名单”16 种 PAHs 中的 13 种 (具体见表 2 中土体项)，分别为苈(Flu)、菲(Phe)、蒎(An)、荧蒎(Fla)、芘(Py)、苯并[a]蒎(B[a]A)、蒽(Chy)、苯并[b]荧蒎(B[b]F)、苯并[K]荧蒎(B[k]F)、苯并[a]芘(B[a]P)、二苯并[a,h]蒎(D[a,h]A)、苯并[g,h,i]芘(B[g,h,i]P)和茚并芘(InP)，对应含量分别为 98、371、17、275、341、59、264、134、88、216、16、233 和 182 μg·kg⁻¹，PAHs 总浓度为 2 294 μg·kg⁻¹。目前，国际上尚无统一的 PAHs 土壤环境质量标准。相对而言，荷兰的 PAHs 治理和评价标准较为完善，根据荷兰政府规定无污染土壤的 PAHs 标准值 20~50 μg·kg⁻¹(干质量)，张士灌区修复现场土壤中的 PAHs

表 2 不同植物处理中 PAHs 单一/总含量(μg·kg⁻¹)及去除率(%)
Table 2 The concentrations of individual and total PAHs and degradation rate of total PAHs in different phytoremediation treatments

处理	Flu	Phe	An	Fla	Py	BaA	chry	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	Ind	TPAHs	DR
土体	98	371	17	275	341	59	264	134	88	216	16	233	182	2 294	-
白三叶	74	278	4	194	314	61	236	139	90	194	14	196	139	1 933	15.7
紫花苜蓿	21	272	9	164	278	58	218	120	80	175	11	177	176	1 758	23.4
黑麦草	28	316	11	177	262	61	242	125	83	204	13	206	167	1 895	17.4
巴林	72	340	12	219	216	30	217	111	82	253	7	150	185	1 894	17.4
高羊茅	39	307	9	169	307	54	229	118	79	188	12	207	181	1 898	17.3
午夜早熟禾	16	312	12	236	339	67	259	133	91	226	18	202	153	2 064	10.0
无芒雀麦	52	329	9	211	336	68	260	137	92	204	14	232	182	2 125	7.4
墨西哥玉米	33	343	10	226	331	65	252	121	95	221	16	201	178	2 091	8.8
紫羊茅	83	376	11	141	339	63	254	125	86	202	12	222	174	2 088	9.0
花红苋菜	93	349	25	279	304	46	252	141	95	212	11	173	150	2 132	7.1
青苋菜	94	345	27	278	266	48	235	132	92	210	11	168	204	2 111	8.0
籽粒苋	72	398	28	211	266	43	244	131	86	214	6	145	130	1 974	13.9
谷稗	91	370	33	221	278	48	270	137	90	219	14	150	130	2 052	10.6

注：Flu-苈、Phe-菲、An-蒎、Fla-荧蒎、Py-芘、B[a]A-苯并[a]蒎、Chy-蒽、B[b]F-苯并[b]荧蒎、B[k]F-苯并[K]荧蒎、B[a]P-苯并[a]芘、D[a,h]A-二苯并[a,h]蒎、B[g,h,i]P-苯并[g,h,i]芘、InP-茚并芘。TPAHs-PAHs 总含量，DR-PAHs 去除率，下同。

含量约为荷兰标准的 45~115 倍。与我国一些无污染源的表层土壤相比(如清原县对照土壤 PAHs 总量为 $270 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 中国科学院沈阳生态试验站荒地清洁土壤为 $283 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 修复现场土壤中 PAHs 的污染也十分严重, 其含量是这些清洁土壤的 8~9 倍。

根据 PAHs 化学结构中苯环数目多少, 将环数 $n \geq 4$ 的 PAHs 称为高环 PAHs, 反之称为低环 PAHs, 高环 PAHs 的难降解性和“三致”效应更强, 对生物体和人类生存具有更大的危害。计算结果表明, 张士灌区土壤中的高环 PAHs 的百分含量 78.8%, 可见, 土壤中高生态风险的 PAHs 占据主要成分, 这一结果与广州郊区菜地接近^[11]。

2.3 土壤中 PAHs 的主要污染源

表层土壤的 PAHs 分布是多种污染源共同作用的结果, 在自然环境中不同组分的行为也不尽相同, 这些均给污染源的识别带来较大困难。前人研究发现, 特定组分的比值可作为污染源识别的线索, 这种比值被称为分子标志物参数。本研究选取 4 种参数, 即 Fla/Py、Phe/An、Py/BaP 和 Bap/BgP, 判断标准为: Fla/Py < 1 指示石油源, > 1 指示燃烧源; Phe/An > 15 表示石油源, < 10 燃烧源; Py/BaP 为 1~6 表示交通污染源, < 1 表示煤和生活污染源; BaP/BgP 为 0.3~0.44 表示交通污染源, 0.9~6.6 表示燃煤污染源。

综合以上分子标志物参数标准, 张士灌区场地土壤的 PAHs 污染源主要为石油源, 同时存在交通污染源和燃煤污染源。这与场地的污灌历史与场地周围实际环境条件(距离公路及居民生活区较近)十分吻合, 因此, 受到以上诸多因素的影响导致张士灌区农田土壤中 PAHs 的含量较高。

2.4 PAHs 植物修复效果

对于 PAHs 的植物修复, 本研究采用露天野外盆栽试验的方法, 采用 13 种牧草或草坪草为供试植物, 经过 60 d 的修复过程, 各处理中的 PAHs 去除情况见下表 2。

不同植物经 80 d 处理后, 土壤中残留 PAHs 含量如表 2 所示。结果表明, 种植植物后, 均有利于土壤中 PAHs 污染物的去除, 但不同处理中的去除效果有所不同。土壤中 PAHs 降解的主要贡献者是生存在土壤中的微生物, 这些微生物通过分泌单加氧酶和双加氧酶来降解分子量较高毒性较强的 PAHs 污染物。由表 2 可见, 对 PAHs 总量去除率最高的几种植物处理分别为紫花苜蓿、黑麦草、巴林、高羊茅和白三叶, 其去除率达到 15% 以上。以往有研究表明, 豆科植物(紫花苜蓿和白三叶均为豆科植物)对 PAHs 的修复具有优势, 其原因在于, 豆

科植物的根部具有根瘤菌, 能够利用空气中的氮气合成可供植物吸收利用的氮肥, 为微生物的生长发育提供可持续利用的营养物质, 从而促进 PAHs 污染物的去除, 例如本研究中 PAHs 总量在紫花苜蓿和白三叶处理中的去除率均较高分别为 23.4% 和 15.7%, 紫花苜蓿具有更强的去处能力可能与其自身生长旺盛有关。此外, 黑麦草、巴林和高羊茅处理中的 PAHs 总去除率也较高, 分别为 17.4%、17.4% 和 17.3%。一般来讲, 单子叶植物的分枝顶生根很细, 覆盖的面积大, 所以单子叶植物对土壤中污染物的降解或积累速率要比双子叶植物高些。而且单子叶植物的根圈内, 存在着许多对有机污染物具有特异降解功能的氧化酶体系, 如酚氧化酶、抗坏血酸氧化酶、过氧化酶等。这些酶对有机污染物的降解过程起着促进作用。在植物种类筛选时, 除根系特征外, 植物的某些生理特征也可以作为植物选择的标准。这些特征包括植物的生长速率、根系活力、保水能力、叶绿素含量及叶绿素 a/b 值等。通过耐污染物植物的筛选和驯化, 选择适宜的植物种类才能有效提高植物修复的效率。

本研究中虽然各植物处理均对 PAHs 污染物的去除起到促进作用, 但是, 这种促进作用十分有限, 与文献报导的一些结果有一定的差距。例如, Lee 等研究人工投加菲、芘试验中, 经过 80 d 的植物修复, 其去除率分别达到 99% 和 77%~94%^[6], 与之相比, 本研究中各种植物处理中菲、芘去除率最大的分别是紫花苜蓿和巴林处理, 其去除率分别仅为 27.1% 和 35.3%。同样是植物修复两者的差距较大, 其主要原因是 Lee 等的研究 PAHs 污染物是采用人工投加的方式, 通常 PAHs 污染物在刚刚污染时, 由于挥发、光解、微生物降解等作用, 污染物降解去除的潜力较大, 然而, 本研究中是针对老化多年的 PAHs 污染物进行的植物修复, 研究表明, 随着时间的推移, PAHs 污染物会在土壤环境中不断地累积、老化和屏蔽, 这些作用严重影响了污染物的生物可利用性, 因此降解难度加大^[12]。PAHs 是在较低含量下即具有严重健康风险的污染物, 因此, 在植物存在条件下即使有少部分的去除率得到提高也是十分有意义的, 具有潜在重要意义。

参考文献:

- [1] WILD S R, JONES K C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget[J]. Environmental Pollution, 1995, 88: 91-108.
- [2] SONG Y, WILKE B, SONG X, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and heavy metals (HMs) as well as their genotoxicity in soil after long-term wastewater irrigation[J]. Chemosphere, 2006, 65(10): 1859-1868.

- [3] JOHNSEN A R, SCHMIDT S, HYBHOLT T K, et al. Strong impact on the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-degrading community of a PAH-polluted soil but marginal effect on PAH degradation when priming with bioremediated soil dominated by mycobacteria[J]. *Applied Environmental Microbiology*, 2007, 73: 1474-1480.
- [4] ZHANG Y, TAO S, CAO J, et al. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China by county[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41: 683-687.
- [5] 范淑秀, 李培军, 巩宗强, 等. 苜蓿对多环芳烃非污染土壤的修复作用研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(9): 2080-2084.
- FAN Shuxiu, LI Peijun, GONG Zongqiang, et al. Study on Phytoremediation of Phenanthrene-Contaminated Soil with Alfalfa (*Medicago sativa* L.)[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(9): 2080-2084.
- [6] LEE S, LEE W, LEE C, et al. Degradation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere of grasses and legumes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153: 892-898.
- [7] ANTIZAR-LADISLAO B, LOPEZ-REAL J, BECK A J. Laboratory studies of the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil by in-vessel composting[J]. *Waste Management*, 2005, 25: 281-289.
- [8] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 南京: 中国农业科技出版社, 1999: 13-165.
- LU Rukun. Analysis method of soil agro-chemistry[M]. Nanjing: Chinese Agricultural Technology Press, 1999: 13-165.
- [9] SONG Y, JIN X, FLEISCHMANN S, et al. Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments[J]. *Chemosphere*, 2002, 48: 993-1001.
- [10] 宋雪英, 孙丽娜, 杨晓波, 等. 辽河流域表层土壤多环芳烃污染现状初步研究[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(1): 216-220.
- SONG Xueying, SUN Lina, YANG Xiaobo, et al. Contamination status of polycyclic aromatic hydrocarbon in topsoils of Liao River Basin[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2008, 27(1): 216-220.
- [11] 陈来国, 冉勇, 麦碧娴, 等. 广州周边菜地中多环芳烃的污染现状[J]. *环境化学*, 2004, 23(3): 341-344.
- CHEN Laiguo, RAN Yong, MAI Bixian, et al. Pollution situation of polynuclear aromatic hydrocarbons in vegetable soils around Guangzhou[J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(3): 341-344.
- [12] WEISSENFELS W D, KLEWER H J, LANGHOFF J. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: Influence on biodegradability and biotoxicity[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1992, 36: 689-696.

Phytoremediation of Polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated farmland soil in Zhangshi Wastewater Irrigation Area

SONG Xueying^{1*}, LI Xinxin¹, Lun Xiaowen², JI Puhui¹, HU Xiaojun¹

1. Laboratory of Eco-Remediation and Resource Reuse, Shenyang University, Shenyang, 110044, China;

2. Shenyang Pharmaceutical University Environmental Science Staffroom, Shenyang, 110016, China

Abstract: In this study, a farmland soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Shenyang Zhangshi Wastewater Irrigation Area, the typical Wastewater Irrigation Area of China was taken as the trial field. The PAH components and concentrations were analyzed, and the main sources of PAHs were discussed. Meanwhile, the PAH remediation plants with efficient removal capability were selected from 13 pasture and lawn grass by means of outdoor pot experiments. Results showed that the farmland soil had been seriously polluted by PAHs. 13 PAHs out of the 16 PAHs listed in the "blacklist" of United States Environmental Protection Agency (USEPA) were detected, and the total concentration of PAHs was $2294 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, much higher than the relative soil standard in Netherlands. Alfalfa, rye grass, balin, tall fescue and white clover were better-performing than other plants for the remediation of PAH-contaminated soil, which were more suitable for the soil remediation of Zhangshi Wastewater Irrigation Area.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; wastewater irrigation area; phytoremediation