

# 苜蓿对多环芳烃菲污染土壤的修复作用研究

范淑秀<sup>1,2</sup>, 李培军<sup>1\*</sup>, 巩宗强<sup>1</sup>, 何娜<sup>1,2</sup>, 张利红<sup>1,2</sup>, 任婉侠<sup>1,2</sup>, V. A. Verkhovzina<sup>3</sup>

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 俄罗斯科学院西伯利亚分院  
诺诺格拉多夫地质化学研究所, 伊尔库茨克 664033)

**摘要:**采用盆栽试验方法,研究了苜蓿(*Medicago sativa* L.)对多环芳烃菲污染土壤的修复作用.结果表明,多环芳烃菲对苜蓿的生长具有抑制作用,土壤中菲初始浓度越高抑制作用越明显.445.22 mg/kg条件下苜蓿茎叶和根的生物量最小,仅为无污染对照土壤的57.31%和31.20%.经过60 d的修复试验,苜蓿能够明显促进土壤中菲的降解.根际和非根际土壤中菲的去除率分别为85.68%~91.40%和75.25%~86.61%.同处理中根际土壤中菲残留浓度低于非根际土壤,而脱氢酶活性高于非根际土壤.无论是在非根际还是根际土壤中随着菲初始浓度增大,菲降解率和脱氢酶活性降低.脱氢酶活性与降解率的关系表明,脱氢酶活性与菲降解率显著正相关.所以植物根系的存在能够有效促进土壤中多环芳烃菲的降解.

**关键词:**苜蓿;植物修复;多环芳烃;菲;污染土壤

中图分类号:X171.5; X53 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)09-2080-05

## Study on Phytoremediation of Phenanthrene-Contaminated Soil with Alfalfa (*Medicago sativa* L.)

FAN Shu-xiu<sup>1,2</sup>, LI Pei-jun<sup>1</sup>, GONG Zong-qiang<sup>1</sup>, HE Na<sup>1,2</sup>, ZHANG Li-hong<sup>1,2</sup>, REN Wan-xia<sup>1,2</sup>, V. A. Verkhovzina<sup>3</sup>

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Institute of Geochemistry, A. P. Vinogradova Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Irkutsk 664033, Russia)

**Abstract:** Pot experiment was used to investigate phytoremediation of phenanthrene-contaminated soil with alfalfa (*Medicago sativa* L.). Results indicated that phenanthrene had inhibitive effect on alfalfa growth, and higher phenanthrene concentration seriously prevent alfalfa growth. When the concentration was 445.22 mg/kg, the shoot and root biomasses were only 57.31% and 31.20% of control respectively. Alfalfa significantly promoted phenanthrene degradation in the soil. After 60 days, 85.68% ~ 91.40% and 75.25% ~ 86.61% of spiked phenanthrene disappeared from the rhizosphere and non-rhizosphere soils respectively. And the average removal ratio of phenanthrene in rhizosphere soils was 6.33% higher than that in non-rhizosphere soils. The residual concentration of phenanthrene in the rhizosphere was lower than that in the non-rhizosphere but the dehydrogenase activity was on the contrary. With phenanthrene concentration increase the removal ratio and dehydrogenase activity decreased. A positive correlation was observed between the soil dehydrogenase activity and the removal ratio of phenanthrene in both the rhizosphere and non-rhizosphere soils. Therefore the presence of alfalfa roots was effective in promoting the phytoremediation of phenanthrene.

**Key words:** alfalfa (*Medicago sativa* L.); phytoremediation; PAHs; phenanthrene; contaminated soil

多环芳烃(PAHs)是指由2个或2个以上的苯环稠合在一起的一类化合物,主要来自于石油化工产品及化石燃料的不完全燃烧.由于其在环境中存在的持久性和致癌、致畸、致突变性而引起人们的普遍关注<sup>[1~3]</sup>.PAHs具有低水溶性和憎水性,能强烈地分配到非水相中,吸附于颗粒物上,土壤便成为其主要的归宿之一.残留在土壤中的多环芳烃,不仅影响土壤的正常功能,降低土壤的环境质量,而且还可以通过生物富集进入食物链,危及人体健康<sup>[4]</sup>.人们采用了各种不同方法对多环芳烃污染土壤进行修复.对于治理局部性污染,传统的物理、化学等方法或许能发挥一定作用,但对于大面积污染,这些方法在经济上是难以承受的,而且技术可操作性也差<sup>[5]</sup>.如何廉价、高效、安全地处理环境中的有毒污染物,

已迫切地摆在人们的面前.植物修复技术是近年来发展起来的一项主要用于清除环境中有毒污染物的绿色修复技术<sup>[6]</sup>.与物理、化学和微生物方法相比,植物修复以太阳能为动力,节省能源,操作简单,不会带来二次污染,并且具有修复、保护、美化环境的功能.因此,近年来成为污染土壤修复研究领域的热点<sup>[5,7]</sup>.

植物能够促进土壤中多环芳烃的降解已经得到广泛证实<sup>[8~12]</sup>,然而植物产生这种促进作用的机制

收稿日期:2006-10-30;修订日期:2006-12-20

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418506);国家自然科学基金重点项目(20337010)

作者简介:范淑秀(1979~)女,博士研究生,主要研究方向为污染土壤植物修复.

\* 通讯联系人, E-mail: lipeijun@iae.ac.cn

和某些过程尚待深入研究<sup>[13,14]</sup>,尤其是关于植物根际修复还鲜见报道.鉴于此,本试验以菲为多环芳烃代表污染物,重点研究了苜蓿根际和非根际多环芳烃的去除率及其与酶活性的关系,以期为多环芳烃污染土壤的植物修复技术发展及应用提供科学依据和理论支持.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

菲(Phenanthrene)为德国 Fluka 公司产品,纯度 >98%,菲含有 3 个苯环,分子量为 178.23 g/mol,辛醇-水分配系数(lgK<sub>ow</sub>)为 4.46.二氯甲烷(分析纯)、丙酮(分析纯)、正己烷(分析纯和色谱醇)、层析用硅胶(200 ~ 300 目,分析纯). Agilent-6890N 气相色谱仪.

1.2 供试土壤

采自中国科学院沈阳应用生态研究所生态实验站内表层(0~20 cm)清洁土,为草甸棕壤,其基本理化性状: pH 为 6.8,有机碳为 1.78%,全氮为 0.117%,全磷为 0.035%.采集的土壤经风干后过 2 mm 筛,室温下保存备用.

1.3 供试植物

苜蓿(*Medicago sativa* L.)种子,购自沈阳农业大学种子公司.

1.4 试验设计

将菲溶于丙酮,加入到部分供试土壤中,待丙酮完全挥发后(1~2d),再与大量土壤混合,搅拌均匀.形成不同菲含量(表 1)的污染土壤.放置 1 周后装盆,每盆装土 500 g.每盆播种 20 粒苜蓿种子,出苗 10 d 后间苗,每盆留 6 株.各处理均重复 3 次.在盆栽试验期间,土壤水分维持在田间持水量的 60%.每 2 d 随机交换盆钵位置.60 d 后采样,植物根和茎叶采集后,用蒸馏水充分淋洗,再用滤纸吸干表面水分,80℃烘干、称重.根际土和非根际土土样采集参照文献[15],土壤采集后,充分混匀,放置于低温冰箱中待分析.

表 1 不同处理浓度土样中菲的起始浓度<sup>1)</sup>/mg·kg<sup>-1</sup>

Table 1 Initial concentration of different treatment of phenanthrene/mg·kg<sup>-1</sup>

| 处理 | C0 | C1   | C2    | C3    | C4     | C5     |
|----|----|------|-------|-------|--------|--------|
| 菲  | ND | 8.93 | 46.58 | 92.18 | 191.63 | 445.22 |

1)C0: 未添加菲, ND: 未检出

1.5 多环芳烃测定方法

多环芳烃提取参照文献[16]的提取方法,提取

后用气相色谱(GC)分析.分析条件: DB-5 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);采用自动进样方式;进样口无分流模式,温度 250℃;柱流量 1.5 mL/min;柱箱初始温度 80℃保持 1 min,以 15℃/min 升到 275℃保留 1 min,以 10℃/min 升到 285℃保留 1 min,再以 5℃/min 升到 295℃保留 1 min;氢火焰离子化检测器(FID)温度 300℃.

1.6 脱氢酶活性测定方法

参照文献[17]三苯基四氮唑氯化物(TTC)法测定.

2 结果与分析

2.1 不同浓度菲处理条件下苜蓿的生物量

不同浓度条件下,苜蓿茎叶和根的生物量(干重)都受到菲的影响(图 1),但是这种影响的程度随着浓度不同而不同.较低浓度时,苜蓿茎叶和根的生物量与无污染土壤无显著差异.例如,在菲浓度为 8.93 mg/kg 和 46.58 mg/kg 时,苜蓿茎叶生物量为对照无污染土壤的 97.00% 和 97.66%,根的生物量为 95.27% 和 75.29%.当菲浓度达到 191.63 mg/kg 时,苜蓿的茎叶和根的生物量显著低于对照,分别为无污染土壤的 67.99% 和 40.87%.当菲的浓度达到 445.22 mg/kg 时,苜蓿茎叶和根的生物量最小,为 0.48 g/盆和 0.14 g/盆,仅为无污染土壤中苜蓿生物量的 57.31% 和 32.20%.从以上数据可知,菲处理抑制了植物的生长,并且抑制作用随菲初始浓度的提高而增强.本结果与以往研究报道一致<sup>[18,19]</sup>.

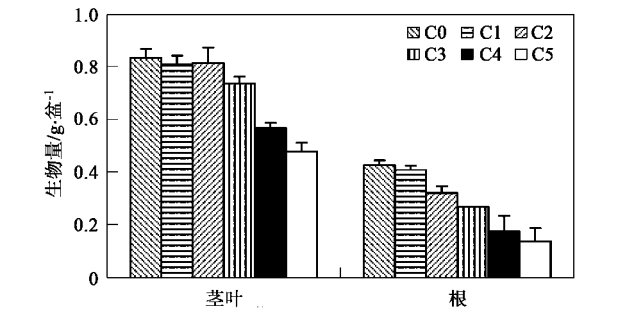


图 1 不同浓度菲处理土壤中苜蓿的生物量  
Fig.1 Biomass of alfalfa growing in the soil contaminated with phenanthrene

2.2 土壤中菲的残留浓度和去除率

种植苜蓿 60 d 后,不同处理浓度土壤中根际和非根际菲的残留浓度如图 2 所示.根际和非根土壤中菲的残留浓度变化趋势基本一致,即随着初始浓度增加,土壤中的残留浓度和残留率增大.初始浓度

为 8.93 mg/kg时根际和非根际土壤中菲的残留率分别为 8.60%和 13.39%;92.18 mg/kg时菲的残留率为 11.96%和 19.64%;而当浓度达到 445.22 mg/kg时根际和非根际菲的残留率最大,分别为 14.32%和 22.75%。但是,各处理均表现为根际土壤中菲残留浓度低于非根际土壤。

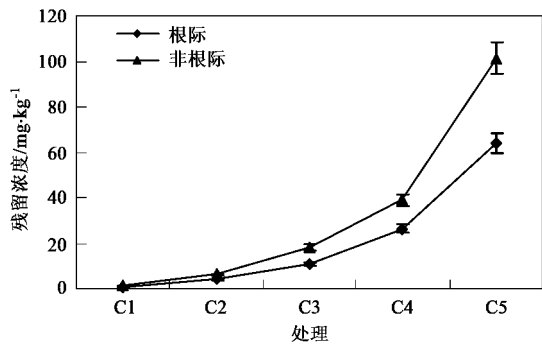


图 2 不同处理土壤中菲的残留浓度

Fig.2 Residual concentration of phenanthrene in different treatments

从图 3 中可以看出,不同浓度处理土壤中菲的去除率随初始浓度增大而降低.根际土壤中菲的去除率为 85.68% ~ 91.40%,平均为 88.44%,非根际土壤中菲的去除率为 77.25% ~ 86.61%,平均为 82.11%.根际土壤中菲的去除率平均比非根际土壤高 6.33%.较低浓度(C1 和 C2)处理条件下根际和非根际多环芳烃的去除率差异较小,随着浓度的提高差异增大.当菲初始浓度达到 445.22 mg/kg时,根际与非根际土中菲降解率的差值最大达到 8.43%。以上分析表明,植物根系的存在能够明显促进菲的降解。

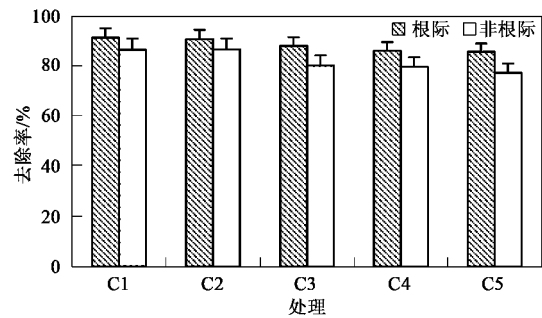


图 3 不同处理土壤中菲的去除率

Fig.3 Removal ratio of phenanthrene in different treatments

2.3 土壤中脱氢酶对不同浓度菲的响应

不同浓度菲处理条件下土壤脱氢酶活性如表 2 所示,除 8.93 mg/kg处理条件下,其他各浓度菲对土壤脱氢酶活性均表现出抑制作用.菲初始为 8.93

mg/kg时,根际和非根际土壤中脱氢酶活性均高于对照无污染土壤,且根际土壤中酶活性高于非根际,说明低浓度菲对土壤中脱氢酶活性有一定的激活作用.土壤中菲初始浓度为 45.58 mg/kg时,脱氢酶活性略低于无污染土壤.而当菲初始浓度  $\geq 92.18$  mg/kg,脱氢酶活性明显低于无污染土壤和 8.93 mg/kg处理土壤,表明高浓度菲对土壤中的脱氢酶产生了毒害作用,酶活性降低,从而抑制了菲的降解,而且浓度越高这种抑制作用越明显.从整体来看,根际脱氢酶活性始终大于非根际土壤,这可能是由于根系分泌物的存在提高了根际微生物的数量和活性,使得根际酶的活性高于非根际土壤,从而促进了根际土壤中菲的降解。

表 2 不同浓度菲污染土壤中根际与非根际脱氢酶活性<sup>1)</sup>/μg·g<sup>-1</sup>  
Table 2 Dehydrogenase activity in the rhizosphere and non-rhizosphere soil contaminated with phenanthrene/μg·g<sup>-1</sup>

| 处理 | 根际               | 非根际              |
|----|------------------|------------------|
| C0 | 1.260 ± 0.165a   | 1.211 ± 0.069a   |
| C1 | 1.342 ± 0.181ab  | 1.282 ± 0.442a   |
| C2 | 1.205 ± 0.101abc | 1.079 ± 0.091ab  |
| C3 | 1.046 ± 0.106bcd | 0.931 ± 0.041abc |
| C4 | 1.002 ± 0.044cd  | 0.816 ± 0.025bc  |
| C5 | 0.860 ± 0.116d   | 0.668 ± 0.041c   |

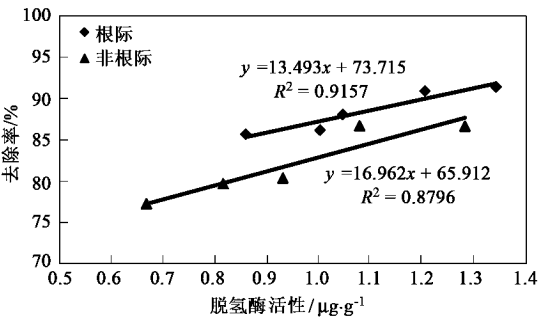
1)表中数值为均值 ± 标准差,同列不同字母表示不同处理之间的差异显著 ( $p < 0.05$ );脱氢酶活性用生成 TPF 的量表示

2.4 脱氢酶与菲降解率的关系

从以上分析可知,无论是根际还是非根际土中菲的降解率和土壤脱氢酶活性都随着污染物浓度的增加而减小.Kaimi 等指出柴油的降解率与土壤中脱氢酶活性显著正相关<sup>[20]</sup>.本研究得到相似的结果.从图 4 可以看出根际与非根际土壤中菲的去除率与脱氢酶活性显著正相关,即随着土壤中菲浓度增大,脱氢酶活性降低,土壤中菲的降解率也减小.因此,土壤脱氢酶活性高低可以作为预测土壤中多环芳烃去除率的依据.脱氢酶活性越高多环芳烃去除率越高,这也是根际土壤中菲的残留量低于非根际土壤的一个原因。

3 讨论

许多研究已经证明植物的存在能够促进土壤中多环芳烃的降解.Liste 等应用 9 种植物进行芘污染土壤的修复实验,结果表明种植 9 种植物的土壤中芘的降解率均高于无植物对照土壤<sup>[21]</sup>.丁克强等观察到种植黑麦草可加快土壤中可提取态菲浓度的下降<sup>[18]</sup>.本研究表明苜蓿能明显地促进污染土壤中菲



脱氢酶活性用生成 TPF 的量表示

图 4 根际与非根际菲去除率与脱氢酶的关系

Fig.4 Correlation between the removal ratio of phenanthrene and dehydrogenase activity in the rhizosphere and non-rhizosphere

的去除.在 60 d 试验中,种植苜蓿可实现 75% 以上菲的去除.一般来说,植物根系对有机污染物的吸收强度不如对无机污染物的吸收强度大.高彦征等研究指出植物吸收对多环芳烃菲和芘去除的贡献率小于 0.54%<sup>[22]</sup>.可见植物吸收和积累并不是植物促进土壤中多环芳烃去除的主要原因,与此相比多环芳烃的降解主要是植物的存在促进了根际微生物的降解作用<sup>[23]</sup>,但是这种相互作用机理还有待于进一步研究.

苜蓿表现出具有强化修复菲污染土壤的作用,并且根际土壤中菲的去除效果明显.根际是受植物根系影响的根-土界面的一个微区,也是植物-土壤-微生物与环境条件相互作用的场所,这个区域与无根系土体的区别是根系的影响.根际环境具有较高水平的微生物活性、多样性与生物量,这对于提高土壤中污染物的降解速率具有重要作用,因为根际微生物具有降解多种有机污染物的能力<sup>[24]</sup>.根际环境中的根系分泌物能够促进降解菌增长进而增强对有机污染物的降解.Yoshitomi 等通过模拟根际环境,研究根系分泌物对根际微生物降解<sup>14</sup>C 标记芘的影响,发现玉米根系分泌物通过促进根际微生物群落的生长而促进了芘的矿化<sup>[25]</sup>.何艳等模拟根际环境条件下,根系分泌物对五氯酚(PCP)污染土壤的修复效应及机理,结果表明通过添加根系分泌物能够促进五氯酚的降解<sup>[26]</sup>.Rentz 等也证明添加根系提取物和分泌物可以促进苯并[a]芘的降解<sup>[27]</sup>.所以,植物与微生物联合作用将更有利于提高多环芳烃污染土壤修复的效果.本试验中,根际土壤中菲的去除率比非根际高,可能是植物与土壤微生物联合作用的结果.

酶是土壤的重要组成部分,是土壤中生物化学

反应的直接参与者,其活性高低可反映土壤营养物质转化、能量代谢、污染物降解等能力的强弱.土壤脱氢酶是典型的胞内酶,能催化有机物的脱氢反应<sup>[26]</sup>,土壤中的脱氢酶活性既反映土壤的物质代谢能力也可以间接反映土壤中微生物生物量<sup>[28]</sup>.而土壤微生物数量、活性与植物生长代谢、根系活动和各种环境条件紧密相关.本试验结果显示,土壤中菲的去除率与脱氢酶活性显著正相关,脱氢酶活性越高,菲的去除率也越高,这也是根际土壤中菲的去除率高于非根际土壤的一个原因.所以苜蓿对土壤中菲的去除作用,与种植苜蓿后土壤脱氢酶活性提高有关.因此,增加苜蓿生物量,增强土壤脱氢酶活性,可以提高植物对多环芳烃污染土壤的修复能力.

4 结论

(1)多环芳烃菲对苜蓿的生长具有抑制作用.低浓度菲对苜蓿生物量的影响较小,高浓度菲严重抑制苜蓿生物量的积累.

(2)苜蓿具有强化修复菲污染土壤的作用,苜蓿能够促进土壤中菲的去除,但随着初始浓度增加,菲在土壤中的残留量增加.苜蓿根际土壤中菲的去除率高于非根际土壤,去除效果明显.

(3)土壤中脱氢酶活性与菲的去除率显著正相关.根际土壤中脱氢酶活性高于非根际土壤,间接提高了根际土壤中菲的去除率.

参考文献:

[ 1 ] Dugay A, Herrenkencht C, Czok M, *et al.* New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic-mass spectrometric analysis[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, **958**: 1 ~ 7.

[ 2 ] 张迪瀚,马永亮,贺克斌,等.北京市大气颗粒物中多环芳烃(PAHs)污染特征[J].*环境科学*,2006, **27**(7): 1269 ~ 1275.

[ 3 ] Juhasz A L, Naidu R. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2000, **45**: 57 ~ 88.

[ 4 ] 刘世亮,骆永明,丁克强,等.菌根真菌对土壤中有机污染物的修复研究[J].*地球科学进展*, 2004, **19**(2): 197 ~ 203.

[ 5 ] 周国华.被污染土壤的植物修复研究[J].*物探与化探*, 2003, **27**(6): 473 ~ 475.

[ 6 ] 旷远文,温达志,周国逸.有机物及重金属植物修复研究进展[J].*生态学杂志*, 2004, **23** (1): 90 ~ 96.

[ 7 ] 徐君,项劲松.环境污染的植物修复技术与应用前景[J].*农业环境与发展*, 2004, **6**: 35 ~ 38.

[ 8 ] Aprill W, Sims R C. Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating polycyclic aromatic hydrocarbon treatment in soil[J]. *Chemosphere*, 1990, **20**: 253 ~ 265.

- [ 9 ] Banks M K, Lee E, Schawab A P. Evaluation of dissipation mechanism for benzo[ a ]pyrene in the rhizosphere of tall fescue[ J ]. Journal of Environmental Quality, 1999, **28**: 294 ~ 298.
- [ 10 ] 孙铁珩, 宋玉芳. 植物修复 PAHs 和矿物油污染土壤的调控研究[ J ]. 应用生态学报, 1999, **10**(2): 225 ~ 229.
- [ 11 ] Bienet P, Portal J M, Leyal C. Disipation of 3-6-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass[ J ]. Soil Biology & Biochemistry, 2000, **32**: 2011 ~ 2017.
- [ 12 ] Xu S Y, Chen Y X, Lin Q, *et al.* Uptake and accumulation of phenanthrene and pyrene in spiked soil by ryegrass( *Lolium perenne* L. )[ J ]. Journal of Environmental Science, 2005, **17**(5): 817 ~ 822.
- [ 13 ] Gao Y Z, Zhu L Z. Phytoremediation for phenanthrene and pyrene contaminated soils [ J ]. Journal of Environmental Sciences, 2005, **17**(1): 14 ~ 18.
- [ 14 ] Bienet P, Portal J M, Leyal C. Disipation of 3-6-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass[ J ]. Soil Biology & Biochemistry, 2000, **32**: 2011 ~ 2017.
- [ 15 ] 刘芷宇, 李良谟, 施卫明. 根际研究法[ M ]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1997. 115 ~ 118.
- [ 16 ] 宋玉芳, 区自清, 孙铁珩. 土壤、植物样品中多环芳烃(PAHs)分析方法研究[ J ]. 应用生态学报, 1995, **6**(1): 92 ~ 96.
- [ 17 ] 周礼恺. 土壤酶学[ M ]. 北京: 科学出版社, 1987. 268 ~ 269.
- [ 18 ] 丁克强, 骆永明, 刘世亮, 等. 黑麦草对菲污染土壤修复的初步研究[ J ]. 土壤, 2002, **4**: 233 ~ 236.
- [ 19 ] 占新华, 周立祥, 万寅婧, 等. 水溶性有机物对植物吸收菲的影响及其机制研究[ J ]. 环境科学, 2006, **27**(9): 1884 ~ 1888.
- [ 20 ] Kaimi E, Mukaidani T, Miyoshi S, *et al.* Ryegrass enhancement of biodegradation in diesel-contaminated soil [ J ]. Environmental and Experimental Botany, 2006, **55**: 110 ~ 119.
- [ 21 ] Liste H H, Alexander M. Plant-promoted pyrene degradation in soil [ J ]. Chemosphere, 2000, **40**: 7 ~ 10.
- [ 22 ] 高彦征, 凌婉婷, 朱利中, 等. 黑麦草对多环芳烃污染土壤的修复作用及机制研究[ J ]. 农业环境科学学报, 2005, **24**(3): 498 ~ 502.
- [ 23 ] Johnson D L, Maguire K L, Anderson D R, *et al.* Enhanced dissipation of chrysene in planted soil: the impact of a rhizobial inoculum[ J ]. Soil Biology & Biochemistry, 2004, **36**: 33 ~ 38.
- [ 24 ] Siciliano S D, Germida J J. Enhanced phytoremediation of chlorobenzoates in rhizosphere soil[ J ]. Soil Biology & Biochemistry, 1999, **31**: 299 ~ 305.
- [ 25 ] Yoshitomi K J, Shann J R. Corn( *Zea mays* L. ) root exudates and their impact on <sup>14</sup> C-Pyrene mineralization [ J ]. Soil Biology & Biochemistry, 2001, **33**: 1769 ~ 1776.
- [ 26 ] 何艳, 徐建民, 王海珍, 等. 五氯酚(PCP)污染土壤模拟根际的修复[ J ]. 中国环境科学, 2005, **25**(5): 602 ~ 606.
- [ 27 ] Rentz J A, Alvarez P J J, Schnoor J L. Benzo[ a ]pyrene co-metabolism in the presence of plant root extracts and exudates: Implications for phytoremediation [ J ]. Environmental pollution, 2005, **136**: 477 ~ 484.
- [ 28 ] 李永红, 高玉葆. 单啉磺隆对土壤呼吸脱氢酶和转化酶活性的影响[ J ]. 农业环境科学学报, 2005, **24**(6): 1176 ~ 1181.