

金发草对土壤中菲、芘的修复机制

潘声旺, 魏世强*, 袁馨, 曹生宪

(西南大学资源环境学院, 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400715)

摘要: 采用盆栽试验法, 研究岩生植物金发草(*Pogonatherum paniceum* L.)对土壤中芘、菲的去除效果与修复机制. 结果显示, 在试验浓度范围(20~322 mg·kg⁻¹)内, 种植金发草能有效去除土壤中芘、菲污染. 70 d后, 菲、芘去除率分别为50.97%~86.77%、46.45%~76.7%; 比对照1(加0.1% NaN₃)高63.56%、58.6%, 比对照2(无NaN₃)高46.09%、42.92%. 金发草能吸收、富集部分菲和芘, 根、茎叶组织中菲、芘含量随菲、芘添加浓度的升高而增大, 且根部大于茎叶部、芘大于菲, 但生物浓缩系数却逐渐减小. 修复过程中, 非生物因子、植物代谢、富集、微生物降解对菲的去除率分别为5.1%、0.32%、4.22%、17.47%, 对芘的去除率分别为2.56%、4.27%、2.01%、15.68%; 植物-微生物间的交互作用对菲、芘的去除率分别为41.56%、36.64%. 说明植物-微生物交互作用是金发草修复土壤中菲芘污染的主要机制.

关键词: 植物修复; 多环芳烃; 金发草; 土壤

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1273-07

Mechanisms of the Removal and Remediation of Phenanthrene and Pyrene in Soil by *Pogonatherum paniceum*

PAN Sheng-wang, WEI Shi-qiang, YUAN Xin, CAO Sheng-xian

(Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment in Chongqing, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: The mechanisms of the removal and accumulation of phenanthrene (PHE) and pyrene (PYR) by rock plant *Pogonatherum paniceum* were studied by pot experiments. Results showed that *P. paniceum* might effectively remove PHE and PYR from soils at their initial concentrations of 20 to 322 mg·kg⁻¹. About 50.97%-86.77% of PHE or 46.45%-76.7% of PYR was removed from the soils respectively after 70-day plantation of *P. paniceum*; the average removal rates of PHE or PYR from the soils by *P. paniceum* were 63.56% and 58.6% higher than those of CK1 (with addition of 0.1% NaN₃), and 46.09% and 42.92% higher than those of CK₂ (without NaN₃). *P. paniceum* did show ability to accumulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the soils; the contents of PAHs in its root and shoot increased with the increase of PAHs concentrations in the soils. The bioconcentration factors (BCFs) for PAHs tended to decrease with increasing concentrations of these contaminants in soil. BCFs for PYR were higher than those for PHE, and BCFs for PHE (0.12-1.63) and PYR (1.03-5.61) in shoots were much lower than those in roots (0.21-3.08 and 1.31-10.11) at the same treatment. The mechanisms of phytoremediation processes by *P. paniceum* involve both biotic and abiotic factors. Contributions of each factor to the phytoremediation processes were estimated, which indicated that abiotic loss, plant accumulation, phytodegradation and microbial degradation accounted for 5.1%, 0.32%, 4.22% and 17.47% of the total removal of PHE, and 2.56%, 4.27%, 2.01% and 15.68% of PYR from soils, respectively. In contrast, 41.56% removal of PHE and 36.64% of PYR were attributed to plant-microbial interactions. Thus plant-microbial interactions are the main mechanisms for the remediation of soil PAHs pollution.

Key words: phytoremediation; polycyclic aromatic hydrocarbons; *Pogonatherum paniceum*; soil

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是环境中普遍存在的一类持久性有机污染物,性质稳定、水溶性差,环境含量逐年上升^[1].在我国,部分土壤PAHs含量高达0.1~10 mg·kg⁻¹,交通干线、厂矿和城郊附近甚至达到10⁵ mg·kg⁻¹^[2],严重威胁着土壤的生态安全和人类健康.修复土壤PAHs污染已成为环境领域的焦点问题.

PAHs污染的修复方法中,植物修复投资少、效益高、环境友好,发展潜力巨大.研究证实,植物不仅能从环境中直接吸收、积累与降解PAHs等有机污染物^[3],而且还可通过根系代谢活动改变根际微生

物的区系结构、增加其数量、扩大活动范围等途径加速PAHs降解^[4,5].同时还能通过提高土壤腐质化程度、改善土壤理化性质等方式进一步促进PAHs的吸附、降解^[6].但迄今,各种生物^[7,8]、非生物因子^[9]在PAHs去除过程中的作用仍众说不一,修复机制也不甚明确;加之目前的研究材料多以农作物或牧草类为主,如玉米(*Zea mays* L.)^[10]、黑麦草(*Lolium*

收稿日期: 2008-07-01; 修订日期: 2008-09-11

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2007BAD87B10-05); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA10Z427); 重庆市科技攻关项目(CSTC-2006AC1018)

作者简介: 潘声旺(1973~),男,博士研究生,主要研究方向为污染生态学, E-mail: panwang@swu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: sqwei@swu.edu.cn

multiflorum L.)^[3,11]等,土壤质地要求较高、环境适应性差,易被人、畜误食,不利于推广应用.本研究选择菲芘为目标污染物,以适应性好、耐瘠力强的岩生植物(rock plant)金发草(*Pogonatherum paniceum* L.)为材料,探讨其对 PAHs 污染的修复作用及机制,以期为人工裸地及其它干旱、贫瘠区域 PAHs 污染的生态修复提供理论及实践依据.

1 材料与方法

1.1 试验材料

以 2 周龄金发草幼苗为试验材料.种子经双氧水处理后,无菌条件下催芽、培养 2 周.选择大小相近的幼苗,经蒸馏水洗净后备用.供试土样为紫色土,采自西南大学试验农场,理化性质:有机质为 $2.23 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, CMC 为 $27.43 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, pH 为 7.19,速效 N、P、K 分别为 114.6、24.7、94.8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1.2 试验方法

盆栽试验于 2007 年 9 月在西南大学智能温室内进行,试验周期 70 d.土样采集后,风干、过 3 mm 筛.将一定量的菲、芘经丙酮溶解后,均匀洒在土样表层,待丙酮挥发后,多次搅拌、混匀,各制备 6 个污染水平($T_0 \sim T_5$).经检测,菲的初始浓度分别为:CK(T_0)、20.05 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (T_1)、40.88 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (T_2)、81.05 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (T_3)、161.44 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (T_4)、322.06 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (T_5);芘的初始浓度分别为:CK(T_0)、20.24 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (T_1)、39.58 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (T_2)、79.86 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (T_3)、160.64 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (T_4)、321.42 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (T_5).不同污染水平的土壤上,分别设置 4 个处理,重复 5 次,①处理 1(CK_1):无植物,加 0.1% NaN_3 (抑制微生物活动)^[12];②处理 2(CK_2):无植物,不加 NaN_3 ;③处理 3(TR_3):种植物,加 0.1% NaN_3 ;④处理 4(TR_4):种植物,不加 NaN_3 .取备用土样 2 kg 装盆,40%田间持水量下室内平衡 7 d.除 CK_1 、 CK_2 外,每盆栽幼苗 5 株.试验期间,白天室温维持在 25°C , $350 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 光照强度下持续光照 16 h,夜间室温控制在 12°C 左右;田间持水量维持在 40%(称重补水法).

种植 70 d 后整株采样,根、茎叶分离,用蒸馏水充分淋洗,用滤纸蘸干表面水分,经冷冻干燥后,研磨过 1.0 mm 筛,于 -20°C 下低温保存,待分析;钵中土样混匀后,四分法采集,风干、过 20 目筛, -20°C 下低温保存待分析.

1.3 样品测定

菲、芘的提取与净化方法参照文献[13],HPLC(Waters 600)测定,DAD 检测器,检测限菲为 $4.26 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,芘为 $5.42 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.流动相为甲醇加水(83:17),检测波长菲 246 nm,芘 235 nm.土样中菲、芘回收率分别为 95.87%($n = 7$, $\text{RSD} < 5.54\%$)、94.36%($n = 7$, $\text{RSD} < 6.58\%$),植物样中分别为 94.65%($n = 7$, $\text{RSD} < 4.66\%$)、93.42%($n = 7$, $\text{RSD} < 5.47\%$).

土样中脲酶、多酚氧化酶、脱氢酶活性分别用尿素残留法、邻苯三酚比色法、TTC 法测定.

1.4 数据处理

经 Excel 2003 基础处理后,在 SPSS12.0 中用新复极差法(Duncan's multiple range test, DMRT)检验. PAHs 去除率(R)计算式为:

$$R = (c_0 - c_t) \times 100\% / c_0$$

式中, c_0 代表 PAHs 初始浓度, c_t 表示取样时土壤残留浓度.

2 结果与分析

2.1 金发草的修复作用

2.1.1 菲、芘污染对金发草生长的影响

生长 70 d 后,不同污染水平下金发草的生长状况如表 1 所示.添加菲土壤中,单株生物量、株高、根冠比、根面积(亚甲基兰吸附法测定)与 T_0 组(CK)间差异不显著($n = 25$, $p > 0.05$),但根冠比、根面积都大于 T_0 组,株高却低于 T_0 组;与 T_0 组及低污染状态相比,高污染(T_5)环境中的单株分蘖数、生物量表现出受抑制趋势,但差异不显著($n = 25$, $p > 0.05$).在添加芘土壤中,金发草的生长状况与菲污染条件下大致相同.说明在试验浓度范围内(20 ~ 322 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),菲、芘污染对金发草的生长影响较小,金发草能正常生长.

2.1.2 金发草对土壤中菲、芘的去除作用

种植金发草 70 d 后,不同处理条件下土壤中 PAHs 残留量见表 2.随着添加浓度的增加,土壤中可提取态菲、芘浓度也逐渐增大.相同添加浓度下,PAHs 残留浓度的高低顺序为: $CK_1 = TR_3 > CK_2 > TR_4$.同一污染水平上,除 CK_1 、 TR_3 外,菲、芘残留浓度与其它处理间差异显著($n = 5$, $p < 0.05$);4 个处理中, TR_4 所在土壤的菲、芘残留量最低,与其它处理间差异极显著($n = 5$, $p < 0.01$).

在去除效果上,添加 NaN_3 的 2 个处理中, TR_3

表 1 不同菲、芘污染水平对金发草生长的影响¹⁾

Table 1 Growth difference of *P. paniceum* in soils treated with different concentrations of phenanthrene or pyrene

项目	CK(T ₀)	菲					芘				
	ND	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
生物量/g	4.97	5.12	5.05	4.91	4.82	4.63	5.11	4.99	4.82	4.74	4.57
根冠比	0.462	0.486	0.491	0.496	0.513	0.487	0.481	0.489	0.495	0.507	0.484
株高/cm	11.9	11.49	11.15	10.35	9.72	8.92	11.25	9.94	9.59	9.06	8.78
分蘖数/株	7.22	7.41	7.54	7.44	7.23	6.84	7.39	7.51	7.37	7.26	6.91
根面积/cm ²	527.65	562.71	591.46	622.33	629.74	585.57	558.42	580.86	603.87	629.74	577.26

1)CK(T₀):对照土样、未加 NaN₃; ND: 没有检出(n = 5)

表 2 不同处理条件下土壤中菲芘的残留量¹⁾/mg•kg⁻¹

Table 2 Residual PAHs concentrations in soils under different treatment conditions/mg•kg⁻¹

多环芳烃	项目	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
菲	处理 1(CK ₁)	18.72 ± 0.56 ^{Aa}	38.42 ± 0.92 ^{Aa}	76.84 ± 1.71 ^{Aa}	154.43 ± 3.14 ^{Aa}	311.37 ± 4.54 ^{Aa}
	处理 2(CK ₂)	14.02 ± 0.49 ^{Ab}	30.21 ± 0.84 ^{Ab}	62.40 ± 1.64 ^{Ab}	130.86 ± 2.92 ^{Ab}	274.62 ± 3.92 ^{Ab}
	处理 3(TR ₃)	16.91 ± 0.67 ^{Aa}	35.81 ± 0.97 ^{Aa}	73.67 ± 1.89 ^{Aa}	151.04 ± 2.98 ^{Aa}	307.32 ± 4.17 ^{Aa}
	处理 4(TR ₄)	2.65 ± 0.14 ^{Bc}	9.25 ± 0.41 ^{Bc}	25.80 ± 0.92 ^{Bc}	64.54 ± 1.37 ^{Bc}	157.92 ± 2.75 ^{Bc}
芘	处理 1(CK ₁)	19.59 ± 0.52 ^{Aa}	38.42 ± 0.97 ^{Aa}	77.82 ± 1.98 ^{Aa}	156.99 ± 3.07 ^{Aa}	315.57 ± 4.25 ^{Aa}
	处理 2(CK ₂)	15.34 ± 0.48 ^{Ab}	31.19 ± 0.89 ^{Ab}	65.65 ± 1.76 ^{Ab}	135.42 ± 2.66 ^{Ab}	281.95 ± 3.24 ^{Ab}
	处理 3(TR ₃)	17.28 ± 0.57 ^{Aab}	35.14 ± 0.94 ^{Aab}	72.90 ± 1.88 ^{Aab}	151.85 ± 2.91 ^{Aab}	308.11 ± 3.89 ^{Aab}
	处理 4(TR ₄)	4.72 ± 0.21 ^{Bc}	12.57 ± 0.41 ^{Bc}	31.25 ± 1.12 ^{Bc}	74.63 ± 1.62 ^{Bc}	172.12 ± 2.61 ^{Bc}

1)表中数值为平均值 ± 标准差(n = 5),相同污染水平下同列数据后面不同的大写、小写字母标记表示差异显著(p < 0.05)或极显著(p < 0.01)

(种植金发草)中菲、芘去除率分别为 4.58% ~ 15.65%(平均值 $m = 9.64\%$)、4.14% ~ 14.65%($m = 8.84\%$),CK₁(无植物)中分别为 3.32% ~ 6.65%($m = 5.1\%$)、1.82% ~ 3.21% ($m = 2.56\%$),植物对菲、芘去除的促进效应平均仅为 4.54%、5.78%;无植物对照土壤(CK₁、CK₂)中,CK₂ 的菲、芘去除率为 14.73% ~ 30.08% ($m = 22.57\%$)、12.28% ~ 24.23% ($m = 18.24\%$),较微生物活性被抑制的 CK₁ 平均高出 17.47%、15.68%,说明土壤微生物对菲、芘污染具有一定的去除作用;4 个处理中,TR₄ 修复效果最好:菲、芘去除率高达 50.97% ~ 86.77% ($m = 68.66\%$)、46.45% ~ 76.7% ($m = 61.61\%$),分别比 CK₁、CK₂、TR₃ 平均高出 63.56%、46.09%、59.02%和 58.6%、42.92%、52.32%。说明利用金发草-微生物系统的协同作用修复土壤菲、芘污染理论上是可行的。相同处理条件下,土壤中芘的残留浓度高于菲,可能与芘的分子量大、难降解,在土壤中持留性更强有关^[9,14]。

2.1.3 金发草对菲、芘的富集作用

被添加的 PAHs 除部分残留在土壤中外,有相当一部分被植物体吸收、富集,富集量的多少常与污染物的性质、浓度以及植物自身的生理特征等因素密切相关。70 d 后,不同污染水平下,土壤中可提取态的 PAHs 浓度、植物体内 PAHs 的积累浓度及其富

集程度的对应关系如图 1 所示。可以看出:随着添加浓度的增加,土壤中 PAHs 残留浓度逐渐增大,在植物组织内的积累浓度也相应升高,积累浓度与添加浓度成正相关(PHE: $r_r = 0.908$ 、 $r_s = 0.855$, $n = 5$; PYR: $r_r = 0.922$ 、 $r_s = 0.869$, $n = 5$,其中, r_r 、 r_s 代表 PAHs 添加浓度与根、茎叶中积累浓度的相关系数)。在供试浓度范围内,土壤中菲的残留浓度为 2.65 ~ 157.92 mg•kg⁻¹,金发草根、茎叶中菲积累浓度分别为 8.16 ~ 33.86、4.33 ~ 18.94 mg•kg⁻¹;芘的残留浓度为 4.72 ~ 172.12 mg•kg⁻¹,根、茎叶中芘积累浓度为 47.72 ~ 224.8、26.47 ~ 175.61 mg•kg⁻¹。可见,菲、芘在不同组织中的积累浓度也不一样,相同处理条件下茎叶中积累量远小于根。PAHs 在植物体内不同部位富集程度的差异可能与植物自身脂肪含量的不均匀性有关(金发草根、茎叶鲜样脂肪含量分别为 0.635%、0.413%)。相似添加浓度下,金发草对芘的积累浓度大于菲,这可能与芘的 lgK_{ow} 较大有关(菲和芘的 lgK_{ow} 分别为 4.46 和 4.88)^[15]。

分析金发草对土壤中菲、芘的生物浓缩系数(bioconcentration factors, BCFs,即生物体内污染物积累浓度与其环境介质中污染物残留浓度的比值),结果表明,BCFs 随土壤中 PAHs 残留浓度的增大而减小,芘的 BCFs 大于菲的。图 1 还显示:植物体不同部位对 PAHs 的 BCFs 也不一样,如金发草根部分菲、芘

的 BCFs 分别为 0.21 ~ 3.08、1.31 ~ 10.11, 茎叶部菲、茈的 BCFs 分别为 0.12 ~ 1.63、1.03 ~ 5.61, 相同

环境浓度下, 根部的 BCFs 大于茎叶部, 可见根部是金发草富集菲、茈的主要部位.

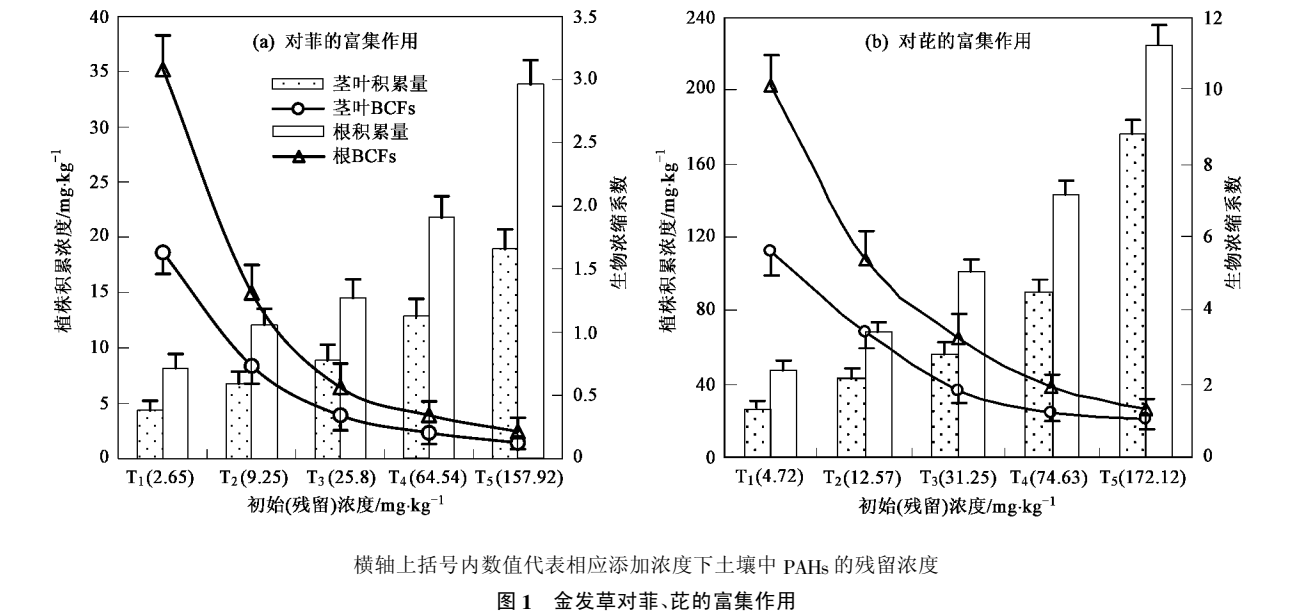


图 1 金发草对菲、茈的富集作用

2.2 修复机制分析

2.2.1 各修复因子的作用

PAHs 的去除主要源于各种非生物因素 (abiotic loss, 如渗滤、吸附、光解、挥发等) 和生物因素, 如植物代谢 (phytodegradation)、富集 (plant accumulation)、微生物降解 (microbial degradation)、植物-微生物交互作用 (plant-microbial interactions) 等的共同作用. 本试验中, CK₁ 中 PAHs 的去除主要源于非生物损失; CK₂ 中 PAHs 的去除源于非生物损失与微生物降解; TR₃ 中 PAHs 的去除是非生物损失、植物代谢与富集的结果; TR₄ 中 PAHs 去除则是所有生物、非生物因素共同作用的结果. 由此, 在不考虑因子之间交互作用的情况下, 各处理土壤中菲、茈的表现去除率可用以下公式表述:

$$\begin{aligned} R_1 &= T_a \\ R_2 &= T_a + T_m \\ R_3 &= T_a + T_{pc} + T_{pd} \\ R_4 &= T_a + T_{pc} + T_{pd} + T_m + T_{pm} \end{aligned}$$

式中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 分别为 CK₁、CK₂、TR₃、TR₄ 处理菲或茈的去除率; T_a 、 T_{pc} 、 T_{pd} 、 T_m 、 T_{pm} 分别为非生物性损失、植物代谢、富集、微生物降解、植物-微生物交互作用在 PAHs 修复过程中的贡献率 (即去除因子对 PAHs 的实际去除量与初始添加量的百分比). 对比分析各处理土样、植物样中菲、茈含量, 可求得

各因子在 PAHs 修复过程中的贡献 (表 3). 如植物富集的 PAHs 量可通过测定 TR₃ 处理植物样中 PAHs 量来表征, 植物代谢去除的 PAHs 量则由 CK₂、TR₃ 处理土壤中 PAHs 残留差异 (即被植物代谢、富集的 PAHs 总量) 减去 TR₃ 中植物富集 PAHs 量求得.

本试验中, CK₁ 处理的菲、茈降解率分别为 3.32% ~ 6.65% ($m = 5.1\%$)、1.82% ~ 3.21% ($m = 2.56\%$), 说明非生物性损失不是菲、茈去除的主要途径. 植物富集占菲、茈总量的 0.14% ~ 0.57% ($m = 0.32\%$)、1.09% ~ 3.37% ($m = 2.01\%$); 植物代谢去除菲、茈总量的 1.12% ~ 8.43% ($m = 4.22\%$)、1.23% ~ 8.06% ($m = 4.27\%$), 说明植物吸收 (包括植物代谢、富集) 也不是土壤中 PAHs 去除的主要途径. 相比之下, 土著微生物降解、植物-微生物间的交互作用对 PAHs 的降解贡献较大: 微生物降解菲、茈总量的 11.41% ~ 23.43% ($m = 17.47\%$)、10.46% ~ 21.02% ($m = 15.68\%$); 植物-微生物交互作用去除菲、茈总量的 34.98% ~ 47.69% ($m = 41.56\%$)、31.81% ~ 41.04% ($m = 36.64\%$).

2.2.2 土壤酶活性的分异

土壤酶活性可以表征土壤微生物和植物根系降解活性的动态变化. 如脱氢酶、多酚氧化酶参与芳香族类化合物的分解转化, 能较灵敏地反映土壤的氧化还原状况; 脲酶活性可以表征土壤中各种生化过程的动向、强度. 酶活性的定期监测 (每 10 d 取样 1

表 3 生物、非生物因子在修复 PAHs 污染土壤过程中的贡献率/%
Table 3 Contributions of biotic & abiotic factors to remediation of PAHs in soils/%

项目	菲					芘				
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
非生物损失	6.65	6.01	5.19	4.34	3.32	3.21	2.93	2.56	2.27	1.82
微生物去除	23.43	20.09	17.82	14.60	11.41	21.02	18.26	15.23	13.43	10.46
植物富集	0.57	0.42	0.26	0.19	0.14	3.37	2.58	1.72	1.28	1.09
植物代谢	8.43	5.97	3.66	1.91	1.12	8.06	5.71	4.43	1.92	1.23
植物-微生物交互作用	47.69	44.89	41.24	38.98	34.98	41.04	38.76	36.93	34.64	31.85
去除率	86.77	77.38	68.17	60.02	50.97	76.70	68.24	60.87	53.54	46.45

次)结果显示,随着 TR₄ 处理中 PAHs 污染水平递增,土壤酶活性逐渐降低,呈现 T₀ > T₁ > T₂ > T₃ > T₄ > T₅ 变化趋势($p < 0.05$, $n = 5$),试验后期的土壤酶活性普遍高于前期,但在最后 2 次的土样(第 60 d、70 d)中,T₀、T₁、T₂ 间的酶活性差异不显著;相同污染水平的不同处理间,土壤酶活性差异呈现 TR₄

> CK₂ > TR₃ ≥ CK₁ 的变化趋势.如 70 d 后,T₃ 污染水平的土样中,植物-微生物系统(TR₄)中土壤酶活性明显高于相同污染水平下其他 3 个处理($p < 0.05$, $n = 5$),差异显著(如表 4).可见,植物-微生物间的根际效应提高了土壤酶的降解活性、促进了 PAHs 降解.

表 4 T₃ 污染水平下不同处理间土壤酶活性差异¹⁾

Table 4 Differentiation of enzyme activities in spiked soils among four treatments

多环芳烃	项目	CK ₁	CK ₂	TR ₃	TR ₄
菲	脲酶/mg•(g•24 h) ⁻¹	0.035 ± 0.004 ^D	0.224 ± 0.011 ^B	0.107 ± 0.007 ^C	0.401 ± 0.014 ^A
	脱氢酶/μL•μg ⁻¹	0.075 ± 0.003 ^c	0.124 ± 0.007 ^b	0.087 ± 0.005 ^c	0.185 ± 0.008 ^a
	多酚氧化酶/mg•(g•2 h) ⁻¹	0.084 ± 0.005 ^c	0.134 ± 0.011 ^b	0.095 ± 0.009 ^c	0.171 ± 0.011 ^a
芘	脲酶/mg•(g•24 h) ⁻¹	0.029 ± 0.002 ^D	0.221 ± 0.009 ^B	0.102 ± 0.006 ^C	0.371 ± 0.011 ^A
	脱氢酶/μL•μg ⁻¹	0.067 ± 0.004 ^c	0.116 ± 0.007 ^b	0.079 ± 0.006 ^c	0.175 ± 0.009 ^a
	多酚氧化酶/mg•(g•2 h) ⁻¹	0.075 ± 0.005 ^c	0.122 ± 0.009 ^b	0.092 ± 0.006 ^c	0.169 ± 0.011 ^a

1) 表中数值为平均值 ± 标准差($n = 5$),同行数据后不同的大、小写字母标记表示不同处理间的酶活性差异显著($p < 0.05$)或极显著($p < 0.01$)

3 讨论

植物的吸收、富集或根际矿化作用是植物-微生物系统中 PAHs 去除的途径之一.植物可以吸收、累积土壤中的 PAHs,吸收速率与植物自身的生理适应性、PAHs 的生物有效性呈正相关^[16];在氧化还原酶、水解酶等胞外酶的作用下,部分 PAHs 转化为能被植物细胞直接吸收的小分子物质^[17],部分以原始状态积聚在植物体内.本研究表明,在 PAHs 污染环境中,金发草的生理适应性较好:各个污染水平下的根面积、根冠比都大于对照组;在 PAHs 去除过程中,仅有 4.54% 的菲、6.28% 的芘被植物直接富集或代谢.可见,植物富集或代谢作用并不是金发草修复 PAHs 污染的主要原因.

微生物降解是 PAHs 去除的另一途径,其降解能力与微生物的种类、区系结构及其活性状态密切相关^[18,19],与微生物的种群数量间线性关系显著^[20].本研究表明,CK₁ 中微生物活性被抑制(添加 0.1% NaN₃)70d 后,两组对照土样(CK₂、CK₁)中菲、

芘残留量差异(即微生物降解部分)分别占其添加总量的 17.47%、15.68%,表明土壤(土著微生物)对 PAHs 污染具有一定的自净能力,但与菲、芘的总去除率(68.66%、61.16%)相比,微生物降解也不是 PAHs 去除的最主要原因.

在植物-微生物系统中,植物释放的根际分泌物、胞外酶有时能提高根际微生物活性、促进生物转化^[21].植物的存在不仅能增强微生物活性、扩大根际微生物区系的活动范围^[22],还能改善根际土壤的理化性质、提高土壤酶活性,促进 PAHs 去除^[23];植物-微生物间的交相互作用有时还能降解植物或根际微生物单独作用不能去除的 PAHs 污染物,联合种植时的修复效果超过单一植物^[24,25].本研究中,交互作用去除的菲、芘量分别占其添加总量的 41.56%、36.64%,占被去除菲、芘总量的 60.53%、59.91%,在 PAHs 修复过程中,其作用超过非生物降解、微生物降解、植物直接作用等因子的去除作用之和.可见,植物的存在明显促进了土壤中菲和芘的降解作用.不同处理条件下土壤酶活性分异也说明:植

物强化了根际微生物的活性,植物-微生物间的交互作用是 PAHs 去除的根本原因.

PAHs 在土壤与植物间分配富集关系可用生物浓缩系数(BCFs)进行评估,BCFs 越大表明植物对污染物的富集能力越强^[26].本研究证实金发草根、茎叶的 BCFs 随着土壤中 PAHs 含量的增加而降低,但植物体内 PAHs 的富集量与土壤中 PAHs 含量成正相关.不同植物组织间,PAHs 的富集量与组织中油质含量成正相关,且根部大于茎叶部,茛的要大于菲.可能的原因是植物对菲、茛的富集量受最大值(或阈值)限制,低浓度 PAHs 土壤中植物富集量远离阈值,故 BCFs 较高,而高浓度 PAHs 土壤中植物富集量较接近阈值,故 BCFs 较低.另一方面,由于植物对 PAHs 的 BCFs 与其溶解度和 K_{ow} 之间存在着显著的相关性,随其溶解度的增大而增大、随 K_{ow} 值的增大而减小^[27,28].植物组织中高浓度的脂溶性物质的存在能增加 PAHs 的溶解度,进而促进了 PAHs 在植株体内的富集.

4 结论

(1)在试验浓度(20~322 mg•kg⁻¹)范围内,金发草能在菲、茛污染土壤中正常生长,并表现出较好的生长适应性,植物根面积、根冠比都大于对照组.

(2)种植金发草能较好的修复土壤中菲、茛污染.70d 后,土壤中菲的去除率为 50.97%~86.77%,平均为 68.66%;茛的去除率为 46.45%~76.7%,平均为 61.16%.

(3)金发草能富集一定量的菲、茛,且富集量与土壤中 PAHs 的添加浓度成正相关,BCFs 则与 PAHs 添加浓度成负相关.相同污染水平下,根部的富集量大于茎叶部,对茛的 BCFs 大于菲.

(4)植物-微生物交互作用去除的 PAHs 分别占菲、茛添加总量的 41.56%、36.64%,占被去除总量的 60.53%、59.91%,各种修复因子中,交互作用是金发草修复菲、茛污染的最根本原因.

致谢: 试验期间,得到西南大学资源环境学院王明霞老师及环境科学系 04 级同学王永敏、刘璞玉、张幸福、戚宇、谌鹏飞等的热情帮助,一并致谢!

参考文献:

[1] Tao S, Cui Y H, Xu F L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)in agricultural soil and vegetable from Tianjin [J]. *Sci Total Environ*, 2004, **320**: 11-24.

[2] Li X H, Ma L L, Liu S F, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soil from Beijing, China[J]. *J Environ Sci-China*, 2006, **18**

(5):944-950.

[3] Gao Y Z, Zhu L Z. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils [J]. *Chemosphere*, 2004, **55**: 1169-1178.

[4] Johnsen R A, Wick Y L, Harms H. Principles of microbial PAH-degradation in soil [J]. *Environ Pollut*, 2005, **133**: 71-84.

[5] Lee S H, Lee W S, Lee C H, *et al.* Degradation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere of grasses and legumes [J]. *J Hazard Mater*, 2008, **153**(1-2):892-898.

[6] Oleszczuk P, Baran S. Polyaromatic hydrocarbons in rhizosphere soil of different plants: Effect of soil properties, plant species, and intensity of anthropogenic pressure [J]. *Commun Soil Sci Plan Anal*, 2007, **38**(1-2): 171-188.

[7] Child R, Miller C D, Liang Y, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading *Mycobacterium* isolates: their association with plant roots [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2007, **75** (3): 655-663.

[8] Mueller K E, Shann J R. Effects of tree root-derived substrates and inorganic nutrients on pyrene mineralization in rhizosphere and bulk soil [J]. *J Environ Qual*, 2007, **36**(1): 120-127.

[9] Reilley K A, Banks M K, Schwab A P. Dissipation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the rhizosphere [J]. *J Environ Qual*, 1996, **25**:212-218.

[10] Yoshitomi K J, Shan J R. Corn (*Zea may* L.) root exudates and their impact on ¹⁴C pyrene mineridzation [J]. *Soil Biol Biochem* 2001, **33**: 1769-1776.

[11] Liste H H, Alexander M. Plant-promoted pyrene degradation in soil [J]. *Chemosphere*, 2000, **40**: 7-10.

[12] Kan A T, Fu G M, Hunter M A. Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachorobiphenyl to lulu and surrogate sediment [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**(8):2176-2185.

[13] 高彦征,朱利中,凌婉婷,等.土壤和植物样品的多环芳烃分析方法研究[J]. *农业环境科学学报*,2005, **24**(5):1003-1006.

[14] Zhu L Z, Cao Y Z. Prediction of phenanthrene uptake by plants with a partition-limited model [J]. *Environ Pollut*, 2004, **131**:505-508.

[15] Beath J M. Consider phytoremediation for waste site cleanup [J]. *Chem Eng Prog*, 2000, **96**(7):61-69.

[16] Xu S Y, Chen Y X, Wu W X, *et al.* Enhanced dissipation of phenanthrene and pyrene in spiked soils by combined plants cultivation [J]. *Sci Total Environ*, 2006, **363**:206-215.

[17] Liliana G, Maria A R. Potential of extra cellular enzymes in remediation of polluted soils: a review [J]. *Enzyme Microb Technol*, 2004, **35**:339-354.

[18] Toner E J, Lceyval C. Rhizosphere gradients of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) dissipation in two industrial soil and the impact of arhuscular mycorrhiza[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**: 2371-2375.

[19] 许超,夏北成.土壤多环芳烃污染根际修复研究进展[J]. *生态环境*, 2007, **16**(1):216-222.

[20] Chen Y C, Katherinebanks M, Paulschwab A. Pyrene degradation in the rhizosphere of tall Fescue (*Festuca arundinacea*) and switchgrass (*Panicum virgatum* L.)[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**:5778-

5782.

[21] Yi H, Crowley D E. Biostimulation of PAH degradation with plants containing high concentrations of linoleic acid [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**(12):4382-4388.

[22] Rugh C L, Susilawati E, Kravchenko A N. Biodegrader metabolic expansion during polyaromatic hydrocarbons rhizoremediation [J]. Z Naturforsch C, 2005, **60**(3):331-339.

[23] Wang J, Zhang Z Z, Su Y M, *et al.* Phytoremediation of petroleum polluted soil[J]. Pet Sci, 2008, **5**(2):167-171.

[24] Chaudhry Q, Blom-Zandstra M, Gupta S, *et al.* Utilizing the synergy between plants and rhizosphere microorganisms to enhance breakdown of organic pollutants in the environment[J]. Environ Sci Pollut R, 2005, **12**(1):34-48.

[25] Maila M P, Randima P, Cloete T E. Multispecies and monoculture rhizoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the soil [J]. Int J Phytoremediat, 2005, **7**(2):87-98.

[26] Arnot J A, Gobas F A P C. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms [J]. Environ Rev, 2006, **14**(4):257-297.

[27] Kipponlou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area [J]. Environ Pollut, 1999, **106**:369-380.

[28] Tao S, Jiao X C, Chen S H. Accumulation and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice (*Oryza sativa*) [J]. Environ Pollut, 2006, **140**:406-415.