

轮作条件下水稻-土壤系统多环芳烃的动态过程

焦杏春¹, 叶传永², 陈素华², 杨永亮¹, 武振艳¹

(1. 国家地质实验测试中心生态地球化学地科院重点实验室, 北京 100037; 2. 南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063)

摘要:探讨了在水稻收割-土地闲置-次年再种植水稻的轮作期间, 水稻根系-土壤系统中多环芳烃的动态变化情况, 尝试分析了轮作状态下水稻根系对水稻土多环芳烃的清除作用及影响因素. 结果表明, 在轮作期间, 水稻根系中的 $\sum$ PAHs 动态与空气、颗粒物等环境介质 $\sum$ PAHs 相关性不明显 ($r < 0.7, p > 0.1$), 与根际土 $\sum$ PAHs 呈负相关关系 ($r = 0.7, p < 0.1$), 与根系表面积呈明显的正相关关系 ($r = 0.8, p < 0.05$). 说明水稻根系中的 $\sum$ PAHs 动态并未依赖于其它环境介质中 $\sum$ PAHs 的改变, 而是根据其生长状况直接吸附和吸收来自土壤的 $\sum$ PAHs. 从水稻籽粒中 $\sum$ PAHs 含量看, 水稻对土壤多环芳烃的吸收并不影响人类的安全食用. 水稻土中的 $\sum$ PAHs 和活性有机碳含量在水稻进入收割期时都显著降低, 经过轮作进入来年的再种植期后, 又因为施用有机肥、外源输送等途径使土壤 TOC 和 $\sum$ PAHs 增加.

关键词: 多环芳烃; 轮作; 水稻根; 水稻土; 动态

中图分类号: X173 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)07-1625-06

Dynamics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Paddy-Soil System During the Crop Rotation Process

JIAO Xing-chun¹, YE Chuan-yong², CHEN Su-hua², YANG Yong-liang¹, WU Zhen-yan¹

(1. Key Laboratory of Ecological Geochemistry, National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. College of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the paddy root-soil system were determined to study the dynamic and the influencing factors during crop rotation period. It showed that the dynamic of PAHs in paddy roots was most correlative with the factor of root surface area, but less correlated with PAHs in air and particles, which indicates that the physiological characters rather than the environment media are the main factors influencing the PAHs accumulation in paddy roots. According to the EPA risk standard about BaP and $\sum$ PAHs, the PAHs accumulation in the paddy seeds won't decrease the food security to human being. The PAHs concentrations in paddy soil showed a declined trend during the period of paddy growth, which was affected not only by the processes of water elution and microbe degradation, but also depended on the absorption rate of paddy roots. When the crop rotation begins and paddy planting rolls into the next growing period, the PAHs in the paddy soil will again increase into a higher level which is correlated with the TOC content in the soil.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); crop rotation; paddy root; paddy soil; dynamic

长期以来, 人们以各种林木、作物、蔬菜作为研究对象, 广泛探讨了多环芳烃、有机氯农药、多氯联苯等多种持久性有机污染物在植物-土壤系统的吸收、吸附、降解、转移等行为特征以及影响因素^[1-3]. 不论是出于对哪个细节的关注, 研究者普遍认为, 植物在土壤乃至整个环境系统内有机污染物的迁移和转化过程中都起着至关重要的作用. 尤其在发生有机污染事故的现场, 植物在清除和转移土壤污染物的实验中均有突出表现. 近来, 随着农田污染逐渐加剧, 也有研究者将植物用于修复有机污染物本底较高的农田, 但其操作性与可行性尚在探索阶段^[4]. 尤其是土地经过轮作以后, 农田土壤中污染物的清

除状况以及影响因素等问题, 值得深入探讨. 针对上述问题, 本实验以水稻作为研究对象, 以多环芳烃为代表化合物, 考察了轮作期间水稻对水稻土中多环芳烃的清除作用以及动态变化.

1 材料与方法

1.1 采样方法

研究区 I 位于南昌郊外的新界县, 该区以水

收稿日期: 2009-09-22; 修订日期: 2010-02-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40703029); 国家地质实验测试中心基本科研业务项目 (200607CSJ16)

作者简介: 焦杏春 (1977 ~), 女, 副研究员, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: jiaoxch@sohu.com

稻种植为主,水稻生长季为每年的4月底至10月初,总计约6个月左右.在研究组所选地块内,水稻收割后便闲置,直到次年再种水稻.于2008年9月、10月水稻成熟和收割期间采集了水稻根、水稻籽粒和土壤样品,于2009年5月、6月水稻生长期采集了水稻根和土壤样品,同时采集了附近一闲置地块内的土壤样品,每次随机采集4~6组样品,运回实验室后清洗、处理.

1.2 样品处理方法

采样时将水稻及周围约10 cm直径范围的土壤取出,用清水将与稻根黏连的土壤洗净并收集,沉淀、离心后弃去上清液,得到水稻根际土,水稻籽粒去壳收集.将水稻根、水稻籽粒和土壤样品自然风干,水稻根剪碎,水稻籽粒和土壤样品去除杂质研磨,全量过20目筛.全部样品加入回收率指示物(5种化合物的混合标样,包括Nap-d8, Ace-d10, Phe-d10, Chr-d12和Pery-d12,购自ULTRA Scientific),采用丙酮与二氯甲烷(体积比1:1)的混合溶液进行索氏提取,经GPC、硅胶柱等净化过程,最后浓缩、定容至测定.

1.3 样品测定方法

多环芳烃含量用GC/MSD(Agilent 6890/5973)分析,利用多环芳烃混标(US Chem Service, PAH16 Mixture 610)中16种多环芳烃的GC保留时间和质谱数据库(NIST)对样品中多环芳烃定性,选取各多环芳烃的分子、离子,用内标法定量.测定的16种多环芳烃包括:萘(Nap)、蒎烯(Any)、蒎(Ane)、芴(Fle)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(B[a]a)、蒎(Chr)、苯并[b]荧蒽(B[b]f)、苯并[k]荧蒽(B[k]f)、苯并[a]芘(B[a]P)、茚并[123-cd]芘(In[cd]P)、二苯并[a,h]蒽(D[ah]A)和苯并[ghi]芘(B[ghi]P).多环芳烃含量表示为单位干重含量,16种多环芳烃总量用 $\sum$ PAHs表示.空白加标与空白和样品同时提取、分离和检测计算回收率,16种多环芳烃的回收率在65%~118%之间.实验结果未经回收率校正.

土壤有机碳含量采用 $K_2Cr_2O_7$ 容量法测定,其测定原理为:在加热的条件下,用过量的 $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ 溶液来氧化土壤有机质中的碳, $Cr_2O_7^{2-}$ 等被还原成 Cr^{3+} ,剩余的 $K_2Cr_2O_7$ 用 $FeSO_4$ 标准溶液滴定,根据消耗的 $K_2Cr_2O_7$ 量计算出有机碳量.具体操作步骤参见文献[5].

2 结果与分析

表1给出了在2008年9月和10月水稻收割期以及2009年5月和6月水稻生长初期采集的各样品中16种多环芳烃化合物的浓度信息.4个采样时期内,水稻根中的 $\sum$ PAHs平均含量分别为 $(309.29 \pm 134.80) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $(194.38 \pm 17.88) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $(103.34 \pm 20.88) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(178.89 \pm 39.78) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,水稻籽粒中 $\sum$ PAHs含量平均为 $(238.65 \pm 46.78) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(74.84 \pm 13.53) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.多环芳烃在二者中的分布均以 $\sum$ 2-ring PAH和 $\sum$ 3-ring PAHs为主, $\sum$ 4-ring PAHs其次, $\sum$ 5,6-ring PAHs最少.

表层土壤是环境中多环芳烃的主要汇聚的场所之一,按照土壤使用类型区分,农田土多环芳烃含量远低于工业用地和中心城区表层土壤中的含量^[6].而在农用土壤中,又存在多环芳烃的含量水稻土>旱地土>林地土的一般特征^[7].在本研究中,2008年水稻成熟期间,水稻土中的 $\sum$ PAHs分别为 $(214.61 \pm 88.37) \text{ ng/g}$ 和 $(192.91 \pm 115.92) \text{ ng/g}$;在经过轮作(水稻收割-空置-次年再种植水稻)后,2009年水稻生长初期,水稻土中 $\sum$ PAHs含量增高,平均分别为 $(470.18 \pm 128.13) \text{ ng/g}$ 和 $(456.91 \pm 108.32) \text{ ng/g}$.在未种植水稻的空闲土壤中, $\sum$ PAHs的含量在各期均处于同等水平,位于 $(261.95 \pm 49.53) \sim (343.55 \pm 24.62) \text{ ng/g}$ 之间.水稻土中 $\sum$ PAHs含量在国内城市近郊区表层土壤中位于中等水平,高于香港^[8]、西藏^[9]等地,但低于广州^[10]、天津^[11]等地.

3 讨论

3.1 轮作期间水稻根系中的多环芳烃动态

本研究于2008年9月和10月采集了处在成熟时期的水稻根系和籽粒样品,于2009年5月和6月采集了经过轮作后处在幼穗时期的水稻根样品(此期没有籽粒样品可供采集).水稻根中 $\sum$ PAHs含量动态如图1所示.水稻籽粒中的水稻根中 $\sum$ PAHs含量动态如图2所示.

在水稻生长的成熟期,水稻根 $\sum$ PAHs含量较高,而在次年水稻生长初期采集的样品中,

表 1 水稻根、水稻籽粒、水稻土以及空置土壤样品中的多环芳烃化合物/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$
Table 1 PAHs concentrations in the samples of paddy roots, paddy seeds, paddy soil and idle land soil/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$

样品	采样时间(年-月)	Nap	Any	Ane	Fle	Phe	Ant	Fla	Pyr
水稻根	2008-09	62.23	7.45	11.59	86.81	83.89	6.45	9.79	11.55
	2009-10	67.21	3.19	8.82	36.62	47.68	4.22	10.74	6.26
	2009-05	15.63	3.19	13.25	5.64	23.74	9.39	4.58	9.69
	2009-06	21.38	4.35	23.43	10.02	38.25	18.21	8.00	18.22
水稻籽粒	2008-09	76.37	5.10	7.88	45.33	46.79	8.10	23.05	12.49
	2009-10	37.70	1.24	2.35	8.68	10.29	0.94	3.98	2.52
水稻土	2009-05	8.18	0.78	6.11	7.78	21.94	2.17	44.45	29.30
	2009-06	30.49	1.25	2.59	7.53	9.19	1.29	24.41	17.36
	2008-09	28.66	0.30	3.34	7.72	46.55	4.05	82.79	69.78
	2009-10	25.36	0.39	4.11	8.96	45.40	4.02	79.38	68.07
闲置土	2008-09	21.54	2.23	3.93	7.56	50.59	7.18	31.26	40.50
	2009-10	9.93	1.62	1.06	6.11	42.82	6.36	27.37	36.94
	2009-05	17.97	2.02	3.31	5.35	51.47	7.64	35.10	45.75
	2009-06	13.10	1.65	2.51	3.49	35.70	5.25	26.11	33.91
样品	采样时间(年-月)	B[a]a	Chr	B[b]f	B[k]f	B[a]P	In[cd]P	D[ah]A	B[ghi]P
水稻根	2008-09	1.64	3.58	9.66	3.24	1.75	1.59	0.05	8.02
	2009-10	0.59	1.41	4.47	1.19	0.25	0.43	0.07	1.26
	2009-05	3.35	4.13	1.07	2.87	2.84	1.56	1.20	1.23
	2009-06	6.25	5.62	2.36	5.67	3.66	5.17	3.83	4.48
水稻籽粒	2008-09	2.55	4.10	3.75	1.15	0.89	0.42	0.02	0.68
	2009-10	0.59	1.14	2.93	0.86	0.36	1.08	0.03	0.18
水稻土	2009-05	12.76	23.74	6.77	11.76	21.99	0.25	3.34	13.27
	2009-06	15.37	12.79	6.03	12.97	12.48	18.08	9.42	11.65
	2008-09	19.72	19.60	14.65	26.91	78.21	26.85	4.34	36.72
	2009-10	18.24	18.79	13.72	25.96	75.40	26.54	4.52	38.07
闲置土	2008-09	28.21	32.49	7.79	31.98	24.21	2.07	6.37	20.92
	2009-10	26.09	29.63	8.30	29.66	23.67	5.28	1.05	21.24
	2009-05	32.31	36.78	9.05	36.81	27.73	2.06	6.93	23.27
	2009-06	25.65	29.30	7.57	29.16	23.04	1.55	5.16	18.78

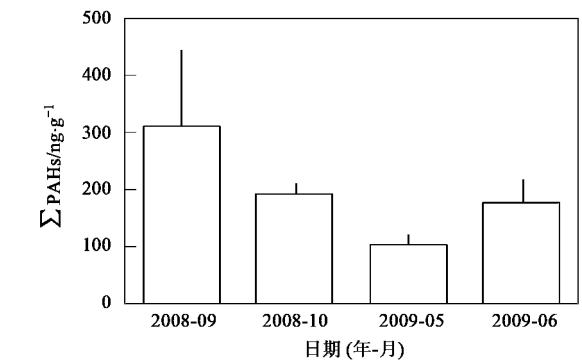


图 1 水稻轮作期内水稻根中 $\sum \text{PAHs}$ 的变化情况
Fig. 1 $\sum \text{PAHs}$ in the paddy roots during crop rotation period

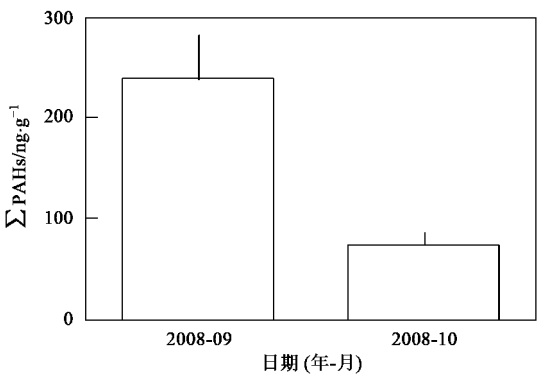


图 2 水稻轮作期内水稻籽粒中 $\sum \text{PAHs}$ 的变化情况
Fig. 2 $\sum \text{PAHs}$ in the paddy seeds during crop rotation period

$\sum \text{PAHs}$ 含量明显偏低,并且显现出向成熟期逐渐增高的趋势(图 1). 将水稻根系中的 $\sum \text{PAHs}$ 动态与空气、颗粒物、根际土等环境介质中的 $\sum \text{PAHs}$ 动态,以及根表面积作相关性分析发现,水稻根系中

的 $\sum \text{PAHs}$ 动态与空气、颗粒物等环境介质相关性不明显($r < 0.7, p > 0.1$),与根际土呈负相关关系($r = 0.7, p < 0.1$),与根系表面积呈明显的正相关关系($r = 0.8, p < 0.05$). 这说明水稻根系并未依赖于环

境介质中 $\sum$ PAHs 的改变而改变,而是依据其生长状况直接吸附和吸收来自土壤中的 $\sum$ PAHs. 研究表明,植物的表面积、脂含量、年龄、生物量等特征在植物积累有机污染物的过程中起着主要作用^[12,13]. 从植物生理学角度看,水稻的根系不断生长,代表根系活力的脂含量和表面积都会在前中期迅速提高,在成熟期达到最高,收割时可能会略有下降^[14]. 从本研究可见,多环芳烃亦以相同的周期在水稻根系内积累. 在土地经过轮作,土壤性质以及土壤 PAH 含量状况发生改变的情况下,水稻根系的生理特征仍然是影响根系 PAHs 积累的主要因素.

水稻籽粒中富集的 $\sum$ PAHs 可以来自水稻根系吸收和转移,以及直接从空气和颗粒物中吸

收^[15,16]. 由于水稻成熟期籽粒逐渐饱满,对 $\sum$ PAHs 构成一定稀释作用,使得水稻籽粒中的 $\sum$ PAHs 在收割期的浓度为最低(图 2). 按照每人每天食用 0.2kg 大米计算, B[a]P 和 $\sum$ PAHs 均不超过美国 EPA 规定的多环芳烃摄入标准^[17].

3.2 轮作期间水稻土中的多环芳烃动态

图 3 给出了水稻土和闲置土中的 $\sum$ PAHs 在水稻轮作期内的动态变化. 可以看出,在水稻土中, $\sum$ PAHs 在水稻的收割期和水稻生长初期存在较大差异[图 3(a)],而闲置土中的 $\sum$ PAHs 含量则在各期均变化不大[图 3(b)].

显然,由于水稻的吸收降解等作用,水稻土中的

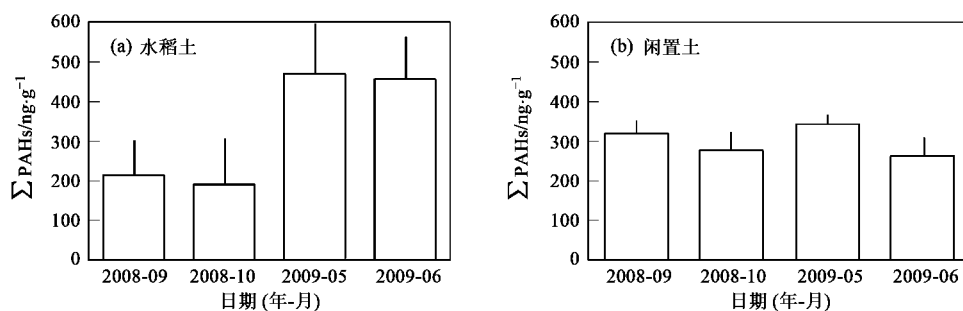


图 3 水稻轮作期内水稻土和闲置土中 $\sum$ PAHs 的变化情况

Fig. 3 $\sum$ PAHs in the paddy soil and idle land soil during crop rotation period

$\sum$ PAHs 表现出在水稻生长初期含量偏高,后期逐渐降低的动态. 值得注意的是,在经过水稻收割-土地闲置-次年再种植水稻的轮作耕种以后,在水稻生长初期,水稻土内的 $\sum$ PAHs 含量增高,似乎“恢复”了去年同期的水平. 究其原因,土壤有机碳含量的变化是造成这一现象的主要因素. 在水稻种植初期,草木灰、有机肥等的施用不仅增加了土壤 TOC 的含量,也为土壤带入了多环芳烃^[7]. 随着水稻的生长,水稻土中的活性有机碳经过水稻根吸收和微生物降解等过程而逐渐降低^[18]. 另外,晒田使得水稻土壤中的活性有机碳含量显著下降. 而在水稻的全生育期中,需经过 2~3 次排水晒田,才能保证水稻优质高产和适时收割^[14]. 大多数情况下,土壤 TOC 含量与多环芳烃各组分浓度之间存在显著的相关性^[19,20]. 本研究中,土壤 TOC 与 $\sum$ PAHs 相关性明显,相关系数 0.622 ($p < 0.05$),尤其与 $\sum$ 4-ring PAHs 和 $\sum$ 5,6-ring PAHs 的相关性显著

高于与 $\sum$ 2-ring PAH 和 $\sum$ 3-ring PAHs 的相关性(图 4). 水稻进入收割期,水稻土中的 $\sum$ PAHs 和活性有机碳含量都显著降低,经过轮作进入来年的再种植期,又因为施用有机肥、外源输送等途径使土壤 TOC 和 $\sum$ PAHs 增加. 在没有控制外来源的情况下,水稻土中的 $\sum$ PAHs 以水稻的生长期为周期循环波动.

综上所述,水稻根系通过吸收土壤中的多环芳烃而累积,土壤多环芳烃则借助根系及根系分泌物的吸收和降解而得到清除. 可以预测的是,如果没有新的多环芳烃引入到水稻土中,水稻土中的多环芳烃将会被快速清除,而且不影响人类对稻米的安全食用. 但是,在当今多环芳烃的污染已在各个环境介质中普遍存在的状况下,停止多环芳烃的产生和切断介质间多环芳烃的输送似乎不大可能. 人类可以做的只能是尽量使用清洁能源,减少多环芳烃的排放,逐步恢复安全、清洁的环境.

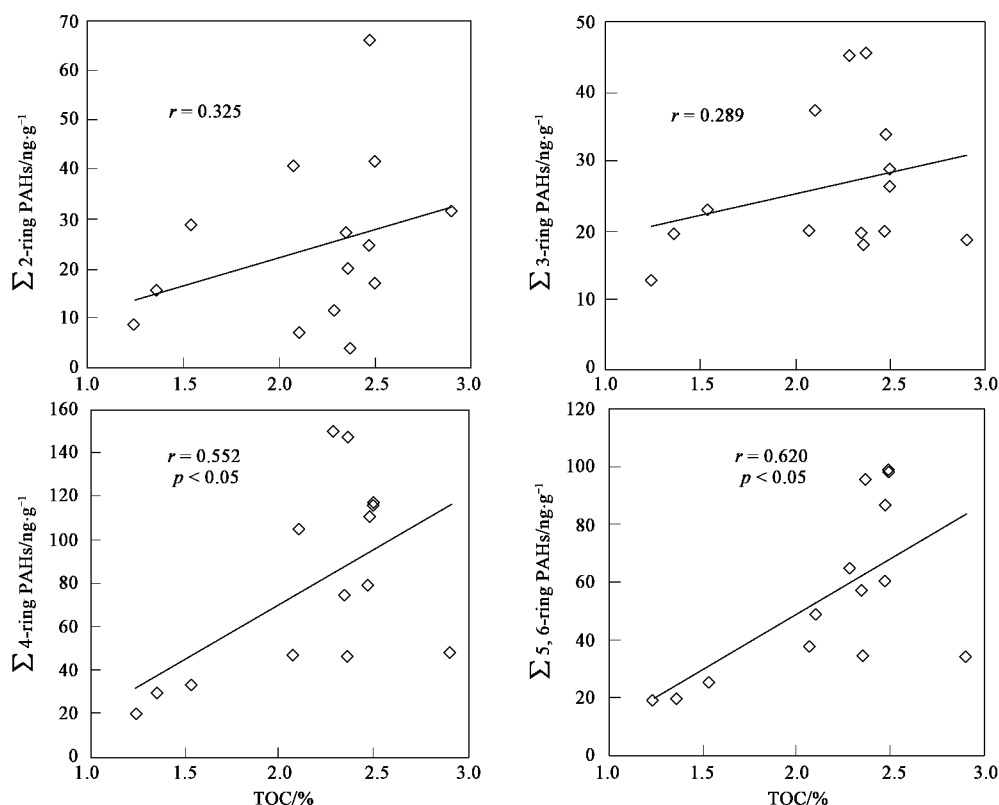


图4 土壤中不同环数多环芳烃与土壤 TOC 的相关散点图

Fig.4 Correlation between TOC contents and various rings PAHs concentrations in paddy soil

4 结论

(1) 水稻根系中的 $\sum$ PAHs 并未依赖于其它环境介质中 $\sum$ PAHs 的改变,而是根据其生长状况直接吸附和吸收来自土壤的 $\sum$ PAHs。

(2) 水稻土壤中的 $\sum$ PAHs 借助根系及根系分泌物的吸收和降解而得到清除,呈现由水稻生长初期至收割期 $\sum$ PAHs 浓度逐渐降低的趋势,而在闲置土壤中 $\sum$ PAHs 则未表现出明显波动。

(3) 水稻土中的 $\sum$ PAHs 和活性有机碳含量在水稻进入收割期时都显著降低,经过轮作进入来年的再种植期后,又因为施用有机肥、外源输送等途径使土壤 TOC 和 $\sum$ PAHs 增加。因此,在没有控制外来源的情况下,水稻土中的 $\sum$ PAHs 以水稻的生长期为周期循环波动。

参考文献:

- [1] Gunther F A, Buzzetti F, Westlake W E. Residue behavior of polynuclear hydrocarbons on and in oranges [J]. Residue Rev, 1967, **17**:81-104.
- [2] Wild S R, Berrow M L, McGrath S P, et al. Polynuclear aromatic hydrocarbons in crops from long term sewage sludge amended field experiments [J]. Environ Pollut, 1992, **76**:23-31.
- [3] Fismes J, Perrin-Ganier C, Empereur-Bissonnet P, et al. Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils [J]. J Environ Qual, 2002, **31**:1649-1656.
- [4] Jones K C. Contaminant trends in soils and crops [J]. Environ Pollut, 1991, **69**:311-325.
- [5] LY/T 1237-1999, 森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算 [S].
- [6] Nam J J, Song B H, Eom K C, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea [J]. Chemosphere, 2000, **50**: 1281-1289.
- [7] 余莉莉, 邹世春, 张干. 珠江三角洲表层土壤多环芳烃的含量和分布特征 [R]. 广州: 中山大学, 2004.
- [8] 章海波, 骆永明, 黄铭洪, 等. 香港土壤研究 III: 土壤中多环芳烃的含量及其来源初探 [J]. 土壤学报, 2005, **42**: 936-941.
- [9] 祁士华, 张干, 刘建华, 等. 拉萨市城区大气和拉鲁湿地土壤中的多环芳烃 [J]. 中国环境科学, 2003, **23**: 349-352.
- [10] 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**: 341-344.
- [11] 段永红, 陶澍, 王学军, 等. 天津表土中多环芳烃含量的空间分布特征与来源[J]. 土壤学报, 2005, **42**: 942-947.
- [12] Barber J L, Thomasa G O, Kerstiens G, *et al.* Current issues and uncertainties in the measurement and modeling of air-vegetation exchange and within-plant processing of POPs [J]. Environ Pollut, 2004, **128**:99-138.
- [13] Weiss P. Vegetation/soil distribution of semivolatile organic compounds in relation to their physicochemical properties [J], Environ Sci Technol, 2000, **34**: 1707-1714.
- [14] 岳元文. 秧田茬免耕种植水稻的产量效应及生理基础研究[J]. 四川农业大学学报, 1994, **12**:396-401.
- [15] Tao S, Jiao X C, Chen S H, *et al.* Accumulation and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice (*Oryza sativa*) [J]. Environ Pollut, 2006, **140**: 406-415.
- [16] Jiao X C, Xu F L, Dawson R, *et al.* Adsorption and absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to rice roots [J]. Environ Pollut, 2007, **148**:230-235.
- [17] U.S. Environmental Protection Agency. EPA Integrated Risk Information System (IRIS) electronic database. Public domain information available from the government[R]. Cincinnati, OH: EPA Criteria and Assessment Office, 1996.
- [18] 孙国峰, 陈阜, 李琳, 等. 耕作措施对长期免耕双季稻田土壤碳库的影响[J]. 中国农业大学学报, 2007, **12**: 45-49.
- [19] Tao S, Cui Y H, Xu F L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil and vegetables from Tianjin[J]. Sci Total Environ, 2004, **320**:11-24.
- [20] Wang M J, Jones K C. Uptake of chlorobenzenes by carrots from spiked and sewage sludgeamended soil[J]. Environ Sci Technol, 1994, **28**: 1260-1267.
-

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2009年11月27日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了2008年“百种中国杰出学术期刊”评选结果.《环境科学》再次荣获“百种中国杰出学术期刊”的称号,这也是自首次评选以来连续8次获此殊荣.

“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定.该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,¹ 有广泛影响.