

植物根对土壤中 PAHs 的吸收及预测

凌婉婷¹, 朱利中², 高彦征^{1,2*}, 熊 巍¹

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310028)

摘要:研究了多种植物根对土壤中多环芳烃(PAHs)的吸收作用, 阐述了根系吸收与土壤污染强度、污染物性质、植物组成等的关系, 并用实验数据检验了限制分配模型对植物吸收土壤中 PAHs 的预测性能。供试土壤中菲和芘的起始浓度分别为 0~457 和 0~489 mg/kg; 45d 后, 随土壤中菲和芘浓度提高, 根中菲和芘含量明显增大, 根系富集系数则减小。不同植物根中菲和芘含量和根系富集系数与根的脂肪含量呈显著正相关。由于芘的 K_{ow} 较大, 同种植物根中芘含量、芘的根系富集系数则远大于菲。经 45d 处理, 尽管土壤中菲浓度变化很大(从不足 1mg/kg 到约 45mg/kg), 限制分配模型能较好地预测供试植物根中菲的含量, 黑麦草和菜心根中菲含量的预测误差低于 81%。作为限制分配模型预测植物吸收的关键参数, 不同植物根吸收菲的 α_{pi} 值与根脂肪含量显著正相关。

关键词:多环芳烃; 土壤; 植物吸收; 模型

文章编号: 1000-0933(2005)09-2320-06 中图分类号: Q945.78, Q948 文献标识码: A

Root uptake and its prediction model of PAHs from soils

LING Wan-Ting¹, ZHU Li-Zhong², GAO Yan-Zheng^{1,2*}, XIONG Wei¹ (1. College of Natural Resource and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China). *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(9): 2320~2325.

Abstract: Plant root uptake of phenanthrene and pyrene was evaluated using the data collected from a greenhouse study. Correlations of root uptake with soil contamination levels, physiochemical properties of organic contaminants, and plant compositions were investigated, and the results were used to evaluate a partition-limited model for plant uptake of organic chemicals from soils to plant. Results show that root concentrations of phenanthrene and pyrene dramatically increased with increasing contaminant concentrations in soils after 45-day treatment. However, root concentration factors (RCFs) decreased as the organic contaminant concentrations in soils increased. The initial concentration range examined in this study were 0~457mg/kg for phenanthrene and 0~489 mg/kg for pyrene, respectively. The measured root concentrations and RCFs of phenanthrene and pyrene were positively correlated with root lipid contents. The K_{ow} of pyrene is much greater than that of phenanthrene resulting in that root concentrations and RCFs of pyrene were generally larger than those of phenanthrene across the plants tested in this study. It should be note that during the wide range of soil concentrations of phenanthrene (from less than 1 mg/kg to about 45 mg/kg) after 45-day treatment the partition-limited model always exhibited excellent predictions of root uptake from soils. The differences of predicted and observed concentrations of phenanthrene in roots of two representative plant species (i. e., ryegrass and flowering Chinese cabbage) were within 81%. Additionally, the quasi-equilibrium factor (α_{pi}) in the partition-limit model significantly related with the root lipid content. Results of this study would provide useful information and a novel modeling approach for evaluating plant contamination based on the soil contamination levels, chemical properties and plant compositions, which would be of great importance to the food security, ecology and human health.

基金项目: 国家杰出青年基金(20125719); 南京农业大学青年科技创新基金资助项目(KJ05009)

收稿日期: 2004-12-01; **修订日期:** 2005-02-24

作者简介: 凌婉婷(1976~), 贵州省遵义市, 博士, 主要从事土壤环境化学研究. E-mail: lingwanting@eyou.com

* 通讯作者 Author for correspondence. E-mail: gaoyanzheng@njau.edu.cn

Foundation item: The National Excellent Young Scientist Foundation of China (20125719); The Young Scientist Innovation Science foundation of Nanjing Agricultural University (No. KJ05009)

Received date: 2004-12-01; **Accepted date:** 2005-02-24

Biography: LING Wan-Ting, Ph. D. mainly engaged in soil environment chemistry. E-mail: lingwanting@eyou.com

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); soil; plant uptake; model

由于有机物燃烧不完全或高温裂解产生的多环芳烃(PAHs)分布极其广泛。作为脂溶性物质,PAHs 可以在植物体内累积,而其中一些又具有“三致”作用,可通过食物链危害人体。因此,近来人们对 PAHs 类污染物在土壤-植物系统中的迁移给予了极大关注,并进行了初步探讨^[1~4]。许多研究者猜测,疏水性有机污染物易被土壤固相牢固吸附,从而不能通过植物根被吸收或传输^[3,5]。基于此,大量文献报道了植物茎叶对挥发到空气中的 PAHs 的吸收行为^[2~4,6]。但迄今有关植物能否通过根部吸收土壤中 PAHs 尚很不清楚,根部吸收与 PAHs 污染强度的关系、不同植物对 PAHs 的富集能力及其与污染物性质、植物组成的关系等等诸多问题,仍有待系统研究。

另外,自然环境中有 250000 多种高等植物和 1000 多种可疑有机污染物^[7],在土壤-植物系统中,由于无法对每种污染物或植物逐一研究,因此建立能够预测污染物在土壤-植物系统迁移的动力学或平衡模型具有非常重要的理论和实际意义。但长期以来一直没有找到简便、有效的模型来预测植物对土壤中有机污染物的吸收行为、以评价污染土壤中植物的生产和生态功能。最近,Chiou 等将土壤吸附有机物的分配理论应用于植物对土壤中有机物的吸收积累过程,提出了植物吸收有机污染物的限制分配模型(partition-limited model)^[8],并用现有文献资料从理论上初步证实了该模型的正确性。限制分配模型的提出,为定量描述植物吸收土壤中有机污染物的效率提供了理论基础;但该模型实际预测的准确性还有待大量实验数据的检验。

本文拟以菲和芘为 PAHs 代表物^[9],探讨多种植物根对土壤中 PAHs 的吸收作用,阐述植物吸收与土壤污染强度、污染物性质、植物组成等的关系;并用实验数据探明限制分配模型对植物吸收土壤 PAHs 的预测性能,试图为针对性地选择修复用植物、合理利用土壤资源、污染区生产优质农产品等提供依据。

1 材料与amp;方法

1.1 试剂与amp;仪器

菲和芘购自 Aldrich chemical Co.,纯度>98%;菲和芘的分子量分别为 178.23 和 202.26 g/mol,25℃纯水中溶解度为 1.18 和 0.12 mg/L,辛醇-水分配系数(logK_{ow})为 4.46 和 4.88^[9]。二氯甲烷、丙酮、正己烷、无水硫酸钠、层析用硅胶(200~300 目)为分析纯;甲醇为色谱醇。6m×8 m 玻璃温室,KQ-300DE 医用数控超声波清洗器,RM-3 旋转浓缩蒸发器,Heraeus 台式高速冷冻离心机,IKA A11basic 分析用研磨机,Jouan VXE 38Q 超低温冰箱,Agilent-1100 高效液相色谱仪。

1.2 实验方法

供试土壤采自旱地表层(0~20 cm),为潮土,有机质含量为 14.5g/kg,pH 为 5.05,砂粒、粉砂粒和粘粒含量分别为 3.93%、86.6%和 9.52%。土样采集后,风干、过 3 mm 筛。配制不同浓度的菲和芘的丙酮溶液,均匀加入到上述土样中,待丙酮挥发后,充分搅拌、混匀,并用未污染土不断混合,多次搅拌和过 3 mm 筛,制得菲和芘含量不同的污染土样,测得各土样中菲和芘的含量见表 1。称取上述土样 500 g 于盆钵中,50%田间持水量下平衡 4d 后待用^[1]。

表 1 供试土样中菲和芘的起始浓度(mg/kg,干重计)

Table 2 Initial concentrations of phenanthrene and pyrene in treated soils

样号 Soil No	S0*	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
菲 Phenanthrene	ND	7.45	13.1	33.8	65.8	102	133	261	457
芘 Pyrene	ND	8.01	17.2	48.7	2.7	131	172	290	489

* 未污染土 Unspiked soil; ND-未检出 under detect limitation

供试植物(苋菜 *Amaranthus tricolor* Linn.、菜心 *Brassica Parachinensis* Bailey、黑麦草 *Lolium multiflorum* Lam、萝卜 *Raphnus sativus* L.、空心菜 *Ipomoea aquatica* Forsk、毛豆 *glycine max* Merr.、菜豆 *Phaseolus vulgaris* L.、小白菜 *B. c. ssp. chinensis* L.、甘蓝 *Brassica oleracea* L.、菠菜 *Spinacea oleracea* L.、辣椒 *Capsicum annuum* L. 和茄子 *Solanum melongena* L.)经催芽后直接播于盆钵中,植物出芽 7~10d 后间苗,黑麦草留苗 8 株/盆,其它的植物留苗 3 株/盆。每个处理 3 个重复。土壤水分维持在田间持水量的 50%,每 2 周施无机肥 1 次^[1],每 2d 随机交换盆钵在温室中的位置。45d 后采样,植物根采集后,用蒸馏水充分淋洗,再用滤纸蘸干表面水分,置于-65℃低温冰箱中保存,待分析;土壤采集后充分混匀,过 20 目筛后置于低温冰箱中待分析。

1.3 土壤^[1,6,7]和植物^[2,4,6,9]样品中菲和芘分析

植物根用研磨机粉碎,混匀。取一定量上述制备好的样品于 25 ml 玻璃离心管中,用 30 ml 1:1 的丙酮和正己烷溶液分 3 次,每次 10 ml 超声萃取 30 min;将萃取液收集、过无水硫酸钠柱后,转移到旋转蒸发瓶中;40℃恒温下将萃取液浓缩至干,用正己烷定容到 2 ml;然后取 1 ml 过硅胶柱净化,用一定量的二氯甲烷和正己烷溶液洗脱;洗脱液收集至旋转蒸发瓶后 40℃恒温下浓缩至干,用甲醇定容到 2 ml,过 0.22 μm 孔径滤膜后,HPLC 分析。

取 2 g 上述制备的土壤样品于 25 ml 玻璃离心管中,加入 2 g 无水硫酸钠,充分混匀;加入 10 ml 二氯甲烷,盖紧后超声萃取

1 h, 离心; 取 3 ml 上清液过硅胶柱净化, 并用体积比为 1:1 的二氯甲烷和正己烷溶液洗脱; 洗脱液收集至旋转蒸发瓶后 40 °C 恒温下浓缩至干, 用甲醇定容到 2 ml, 过 0.22 μm 孔径滤膜后, HPLC 分析。

1.4 植物脂肪和水含量测定

植物脂肪和水分含量的测定参考 Hites 等的方法^[2,4]。

1.5 限制分配模型

2001 年, Chiou 等^[8]提出了植物从土壤中吸收有机物的限制分配模型。该模型的具体公式表达如下:

$$C_{pt} = \alpha_{pt} [C_s / (f_{som} K_{som})] [f_{pw} + f_{ch} K_{ch} + f_{lip} K_{ow}] \quad (1)$$

式中, C_{pt} 为植物或植物某部位有机污染物含量(湿重计); C_s 为土壤中有机污染物浓度(干重计); f_{pw} 和 f_{lip} 分别为植物或植物某部位水和脂肪的重量分数; f_{ch} 为植物或植物某部位中除水和脂肪外碳水化合物、纤维素和蛋白质等总重量分数, 有机污染物在这些植物组分与水间的分配系数(K_{ch})基本相同^[14]; f_{som} 为土壤有机质的百分含量; K_{som} 为有机污染物在土壤有机质和土壤水间的分配系数。 α_{pt} 为近平衡系数, 表示污染物在植物水与土壤水间达到平衡的程度, $\alpha_{pt}=1$ 表示平衡状态。如果已知土壤中污染物含量、并计算得相应的 α_{pt} 值, 将相关参数代入(1), 就可以预测植物的污染物含量。

3 结果与讨论

3.1 根对土壤中菲和芘的吸收作用

绘制了植物根中菲和芘含量与土壤中菲和芘浓度的关系曲线(图 1)。随土壤中菲和芘浓度提高, 黑麦草和菜心根中菲和芘含量明显增大。即使在污染强度较小的土样中, 两种植物根对菲和芘的吸收积累作用也很明显; 如 45d 后生长于土样 S1 的黑麦草和菜心根中菲含量分别为 0.137 和 0.776 mg/kg, 芘含量为 0.456 和 5.121 mg/kg; 而在高污染负荷土壤中, 根对菲和芘的积累作用很强, 如 45d 后生长于土样 S8 的菜心根中菲和芘含量分别高达 11.87 和 428.3 mg/kg。

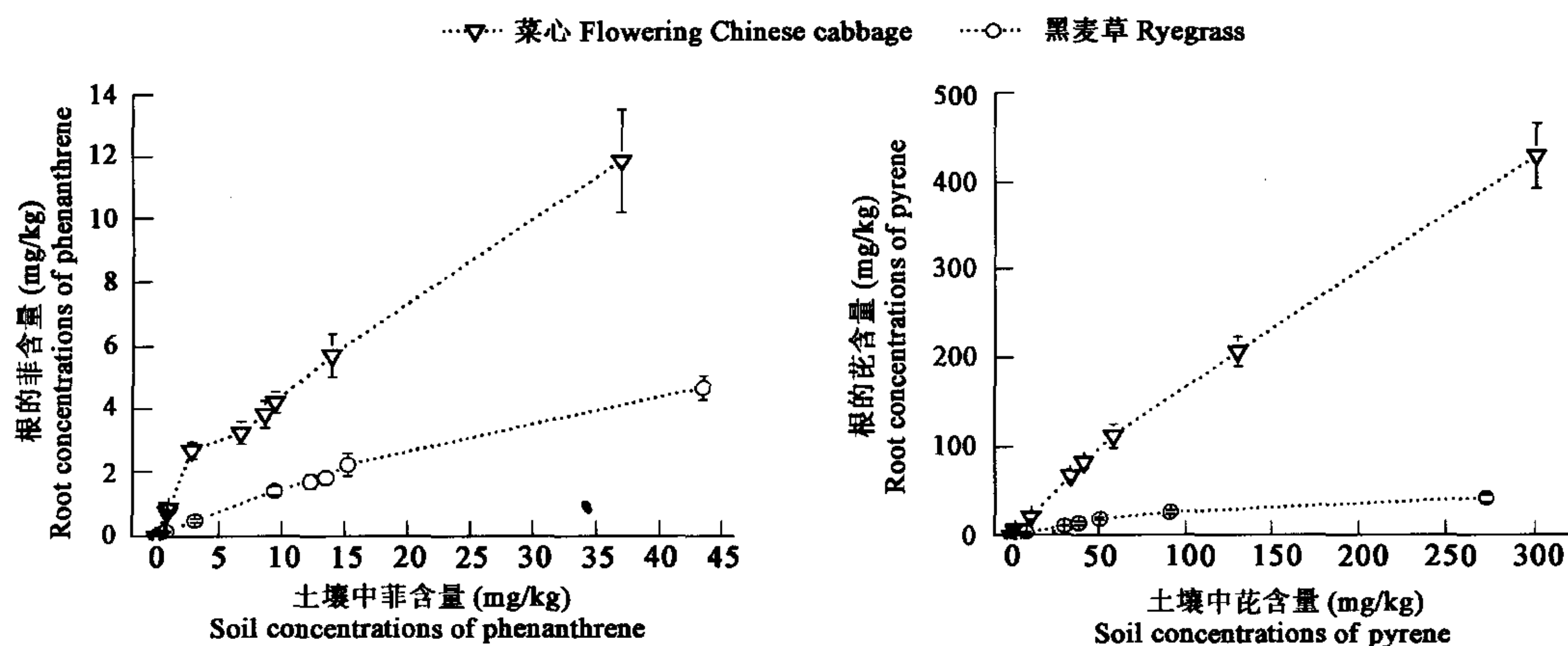


图 1 45d 后根中菲和芘的含量与土壤中菲和芘的浓度关系曲线

Fig. 1 Root concentrations of phenanthrene and pyrene after 45 days as a function of their soil concentrations

常用根系富集系数(Root concentration factor, RCF)来反映根对污染物的富集能力; RCF 值越大, 富集作用越强。根系富集系数是植物根中污染物含量与土壤中污染物浓度的比值(以干重计)^[1,6,10]。由图 2 可见, 黑麦草和菜心对菲和芘的根系富集系数与土壤中菲和芘浓度呈负相关。供试土壤浓度范围内(表 1), 黑麦草对土壤中菲和芘的根系富集系数分别为 0.108~0.221 和 0.155~0.528, 菜心的根系富集系数则为 0.322~0.982 和 1.422~2.539。

不同植物根对土壤中菲和芘吸收积累作用差别很大。相同土壤浓度下, 菜心根中菲和芘的含量和根系富集系数明显要高于黑麦草(图 1 和 2)。土壤中菲和芘的起始浓度均为 133 和 172 mg/kg 时, 供试不同植物根中菲和芘含量分别为 0.60~6.72 和 13.1~199 mg/kg; 根系对土壤中菲和芘的富集系数则分别为 0.05~0.67 和 0.23~4.44(图 3)。

进一步分析表明, 根对土壤中菲和芘的吸收积累作用与植物组织成分密切相关。根中菲和芘含量和根系富集系数均与根脂肪含量显著正相关($p < 0.05$), 相关系数($R, n=12$)均大于 0.90(图 3); 而与根含水量关系不显著, 相关系数($R, n=12$)小于 0.48。这些结果说明, 脂肪含量高的植物根对土壤中菲和芘的吸收积累能力更强。以往研究发现, 植物对亲脂性(lipophilic)有机农药的吸收与植物的脂肪含量正相关^[2~4]。胡萝卜对有机氯杀虫剂的吸收量高于其它根茎植物如马铃薯、红萝卜、甜菜, 而其脂肪含量也比其它作物高^[8]。对大麦、燕麦、玉米、芸苔、莴苣、胡萝卜吸收 HCB(hexachlorobenzene)的研究表明, HCB 在植物根内的残留随根脂肪含量的增大而升高^[11]。然而, 迄今有关植物根吸收 PAHs 与根组织成分的关系, 尚少有文献报道。本研究结果

表明,在植物修复 PAHs 污染土壤过程中,可以选择脂肪含量高的植物,增强植物对土壤中 PAHs 的吸收积累作用,以提高土壤 PAHs 污染的植物修复效率。

由图 1~图 3 可以看出,根对土壤中芘的吸收积累作用要强于菲,同种植物根中芘含量、芘的根系富集系数均明显大于菲。有研究者指出,亲脂性($K_{ow}>10^4$)有机污染物主要分配到根表皮,分配进入根的能力与污染物的 K_{ow} 有关;一般脂溶性强的污染物(K_{ow} 大)在根中含量也较高^[3]。Briggs 等^[11]同时研究了大麦对涕灭威等 14~18 种甲基氨基甲酰胺和取代苯脲衍生物的吸收积累作用,得出植物对结构和分子量相似的化合物吸收量的高低与化合物的 K_{ow} 正相关。显然,本研究中根对土壤芘的吸收积累作用强于菲,这与芘的 K_{ow} 较大有关(菲和芘的 $\log K_{ow}$ 分别为 4.46 和 4.88)^[9]。

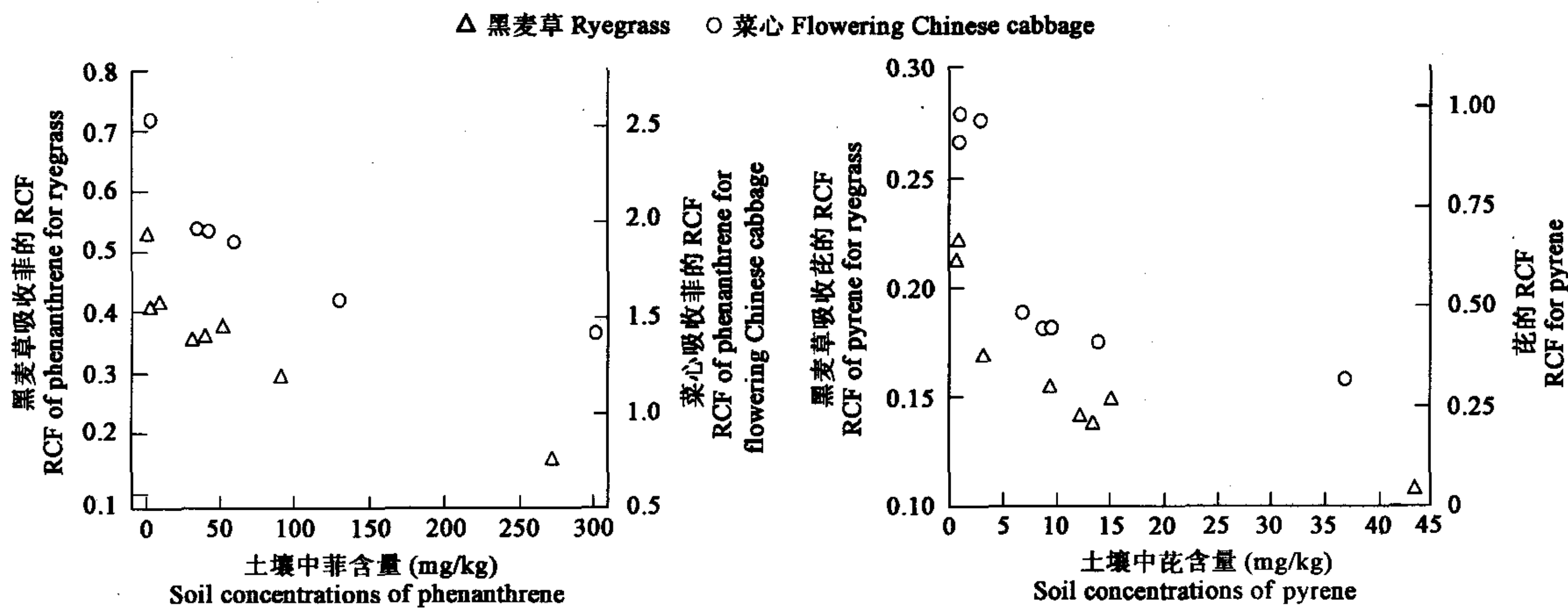


图 2 菲和芘的根系富集系数与土壤中菲和芘的浓度关系
Fig. 2 Root concentration factors of phenanthrene and pyrene as a function of their soil concentrations

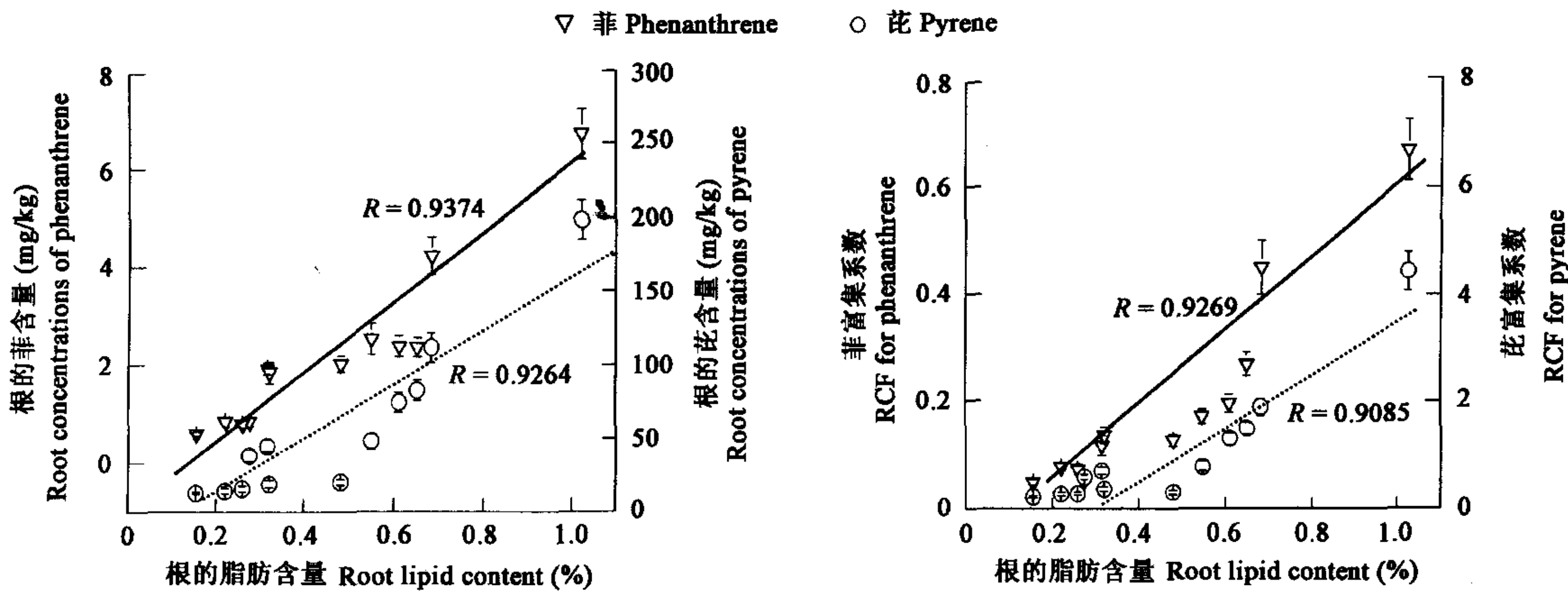


图 3 菲和芘的根系富集系数与根脂肪含量的关系曲线
Fig. 3 Correlations of RCFs of phenanthrene and pyrene with root lipid contents

3.2 用限制分配模型预测根中菲的含量

以往研究表明,非极性有机污染物在水相-土壤有机相间的分配系数与水相中污染物浓度无关^[12]。同样,非极性有机物在植物水相-植物有机相间的分配系数也与植物水相中污染物浓度无关。公式(1)可变换为:

$$\alpha_{pt} = K_{som} f_{som} (C_{pt}/C_s) / [f_{pw} + f_{ch} K_{ch} + f_{lip} K_{ow}] \tag{2}$$

显然,给定植物、污染物和环境条件(如生长时间等)下, α_{pt} 值应为定值^[8]。只需要求得某时间植物吸收有机物的 α_{pt} 值,就可以根据公式(1)及相应的参数预测不同污染强度的土壤中植物体内有机污染物的含量。

由此,用不同污染强度下黑麦草和菜心根中菲含量来评价限制分配模型的预测性能。首先测定并计算了植物根和茎叶的组织成分,黑麦草的 f_{pw} 、 f_{lip} 和 f_{ch} 分别为 74.88%、0.722% 和 24.80%,菜心的 f_{pw} 、 f_{lip} 和 f_{ch} 为 70.76%、0.683% 和 28.56%;45d

时黑麦草和菜心根中菲含量(C_{pd} ,干重计)分别为 1.849 和 4.235mg/kg;种植黑麦草和菜心的土壤中菲浓度(C_s ,干重计)为 13.41 和 9.418mg/kg。菲的 K_{ch} 为 3^[8], $\log K_{ow}$ 为 4.46^[9];根据公式 $\log K_{som} = 0.906 \log K_{ow} - 0.779$ ^[13] 算得 K_{som} 为 1790; f_{som} 为 1.45%。将上述参数代入公式(2),计算得 45d 时黑麦草和菜心根的 α_{pt} 值分别为 0.0095 和 0.0172。

公式(1)可简化为:

$$C_{pt} = A \alpha_{pt} C_s$$

(3)

$$A = [f_{pw} + f_{ch} K_{ch} + f_{lip} K_{ow}] / (f_{som} K_{som})$$

(4)

式中, A 为常数,并可根据上述参数算得 A 值。显然,如果测得土壤中菲浓度 C_s ,就可以用式(1)或(3)预测植物体中菲含量(C_{pt}),这对于评价污染土壤区植物污染、有效监测农产品安全意义重大。

图 4 给出了黑麦草和菜心根中菲含量的实测值和预测值,预测值由式(3)算得。由该图可见,限制分配模型能较好地预测植物根和茎叶中菲的含量,预测值和实测值的差别在一个数量级以内。尽管经 45d 处理土壤中菲浓度变化很大(从不足 1 mg/kg 到近 45 mg/kg),且供试植物根中菲含量差别也很大(最大值比最小值大 13~34 倍),限制分配模型对两种植物根中菲含量的预测误差(等于预测值减实测值后除以实测值再乘以 100)均小于 81%。

显然, α_{pt} 值是限制分配模型预测植物吸收的关键参数。事实上,不同植物根的 α_{pt} 值差别很大。同处理土壤中实验了多种植物对土壤中菲的吸收行为,并计算得各植物根的 α_{pt} 值为 $0.26 \sim 1.23 \times 10^{-2}$ (图 5)。有研究指出,由于非极性有机物在脂肪-水间分配系数要远远大于在植物其它组分-水间分配系数,植物根对非极性有机物的吸收主要取决于根脂肪含量高低^[3]。进一步统计分析表明,本研究中根从土壤中吸收菲的 α_{pt} 值与根脂肪含量显著正相关($p < 0.05$) (图 5)。说明,在同一污染土壤区只需要测定和计算一种植物根吸收污染物的 α_{pt} 值就可以估计其它植物根的 α_{pt} 值,进而预测不同土壤污染强度下植物中污染物的含量。

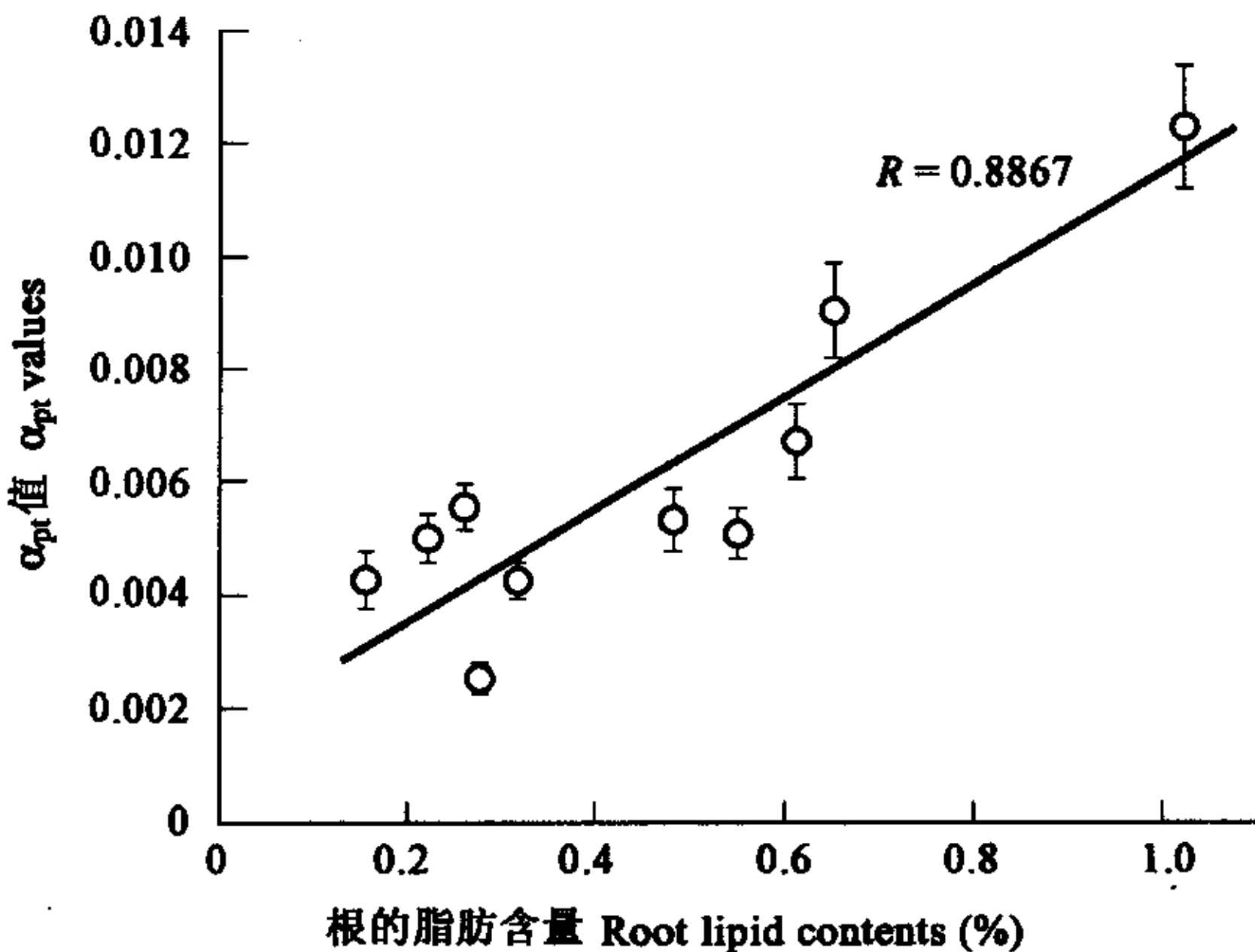
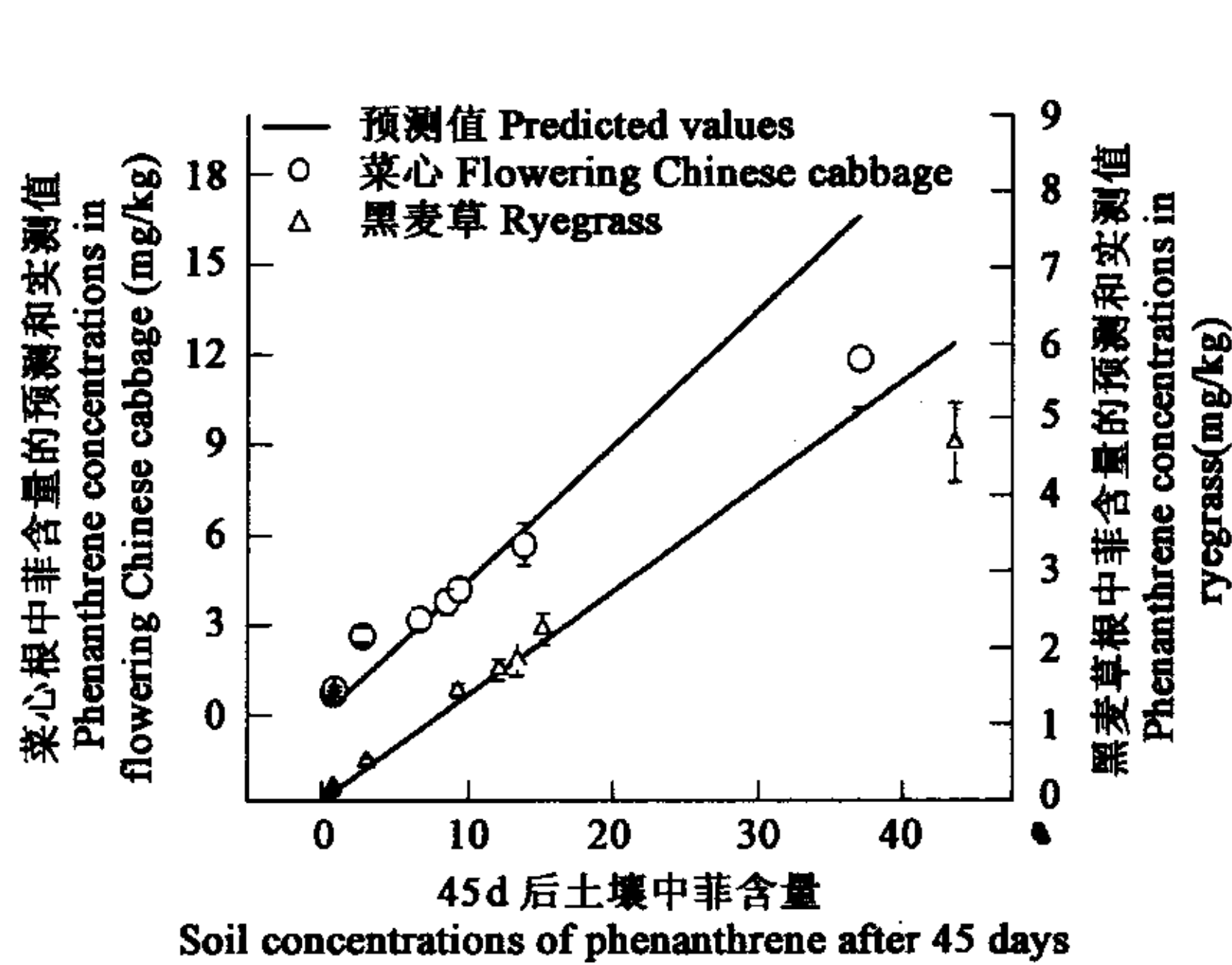


图 4 45d 后 3 种植物根和茎叶中菲和芘的实测值和预测值

Fig. 4 Concentrations of phenanthrene in root and shoot of plants grown in contaminated soils after 45 d treatment

图 5 α_{pt} 与根脂肪含量的关系曲线

Fig. 5 α_{pt} values for the uptake of phenanthrene by various plant roots as a function of root lipid contents

3 结论

- (1)供试土壤浓度范围(土壤中菲和芘的起始浓度分别为 0~457 和 0~489 mg/kg)内,随土壤中菲和芘浓度提高,根中菲和芘含量明显增大,根系富集系数则减小。不同植物根中菲和芘含量和根系富集系数均与根的脂肪含量显著正相关,而与根含水量关系不显著。相同条件下,由于芘的 K_{ow} 较大,同种植物根中芘含量、芘的根系富集系数均明显大于菲。
- (2)限制分配模型能较好地预测污染土壤中植物根的非含量。尽管 45d 后土壤菲浓度变化很大(从不足 1 mg/kg 到约 45 mg/kg),黑麦草和菜心根中菲含量的预测误差低于 81%。作为限制分配模型预测植物吸收的关键参数,不同植物根吸收菲的 α_{pt} 值与根脂肪含量显著呈正相关。

References:

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

[2] Simonich S L, Hites R A. Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere. *Nature*, 1994, **370**, 49~51.

- [3] Simonich S L, Hites R A. Organic pollution accumulation in vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 1995, **29**:2905~2913.
- [4] Simonich S L, Hites R A, Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* , 1994, **28**: 939~943.
- [5] Ryan J A, Bell R M, Davidson J M, *et al.* Plant uptake of nonionic organic chemicals from soils. *Chemosphere*, 1988, **17**:2299~2323.
- [6] Kipopoulou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of PAHs in vegetables grown in an industrial area. *Environ. Pollut.* , 1999, **106**:369~380.
- [7] Gao Y Z, Zhu L Z, Ling W T. Application of the partition-limited model for plant uptake of organic chemicals from soil and water. *Sci. Total Environ.* , 2005,**336**:171~182.
- [8] Chiou C T, Sheng G Y, Manes M. A partition-limited model for plant uptake of organic comtaminants from soil and water. *Environ. Sci. Technol.* , 2001,**35**:1437~1444.
- [9] Gao Y Z, Zhu L Z, Hu C J, *et al.* Effects of Tween 80 on plant uptake of phenanthrene and pyrene from water. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004,**24**:714~718.
- [10] Briggs G G, Bromilow R H, Ewans A A. Relationship between lipophilicity and root uptake and translocation of no-ionized chemicals by barley. *Pestic. Sci.* , 1982,**13**:495~504.
- [11] Schroll R, Bierling B, Cao G, *et al.* Uptake pathways of organic chemicals from soil by agricultural plants. *Chemosphere*, 1994,**28**:297~303.
- [12] Chiou C T, Kile D E. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environ. Sci. Technol.* , 1998, **32**:338~343.
- [13] Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.* , 1983, **17**:227~231.

参考文献:

- [9] 高彦征,朱利中,胡辰剑,等. Tween80 对植物吸收菲和芘的影响. 环境科学学报, 2004, **24**:714~718.