紫花苜蓿、海州香薷及伴矿景天对多氯联苯与重金属复合污染土壤的修复作用*

潘　澄[1,3]　滕　应[1,3]　骆永明[1,2,3†]　涂　晨[1,2]　马文亭[1,4]　李振高[1]
吴龙华[1]　李秀芬[1,3]　宋　静[1]

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所),南京　210008)
(2 中国科学院烟台海岸带研究所,山东烟台　264003)
(3 中国科学院研究生院,北京　100049)
(4 南京农业大学资源与环境科学学院,南京　210095)

EFFECTS OF *MEDICAGO SATIVA*, *ELSHOLTZIA SPLENDENS* AND *SEDUM PLUMBIZINCICOLA* REMEDYING SOILS CONTAMINATED WITH BOTH POLYCHLORINATED BIPHENYLS AND HEAVY METALS

Pan Cheng[1,3]　Teng Ying[1,3]　Luo Yongming[1,2,3†]　Tu Chen[1,2]　Ma Wenting[1,4]　Li Zhengao[1]
Wu Longhua[1]　Li Xiufen[1,3]　Song Jing[1]

(1 *Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation*, *Institute of Soil Science*, *CAS*, *Nanjing*　210008, *China*)
(2 *Yantai Institute of Coastal Zone Research*, *Chinese Academy of Sciences*, *Yantai*, *Shandong*　264003, *China*)
(3 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing*　100049, *China*)
(4 *College of Resources and Environmental Sciences*, *Nanjing Agricultural University*, *Nanjing*　210095, *China*)

关键词　多氯联苯;铜;镉;复合污染土壤;植物修复
中图分类号　X53　　**文献标识码**　A

随着工业化的发展,有机或无机的有毒有害物质对土壤环境的污染越来越严重,在一些经济快速发展地区耕地土壤中持久性毒害物质已经大量积累,部分农田中重金属(镉、汞、砷等)、农药(滴滴涕等)、多环芳烃、多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)等持久性有机污染物复合污染突出,影响粮食生产和农产品质量安全[1]。本课题组前期调查研究表明,在长江三角洲某电子废弃物拆解区,其土壤中存在着严重的多氯联苯与重金属铜镉的复合污染问题[2]。多氯联苯是国际上极为关注的 12 种优先控制持久性有机污染物(POPs)之一[3],具有致癌、致畸、致突变的"三致"效应以及生态环境与健康风险[4];高浓度的铜与镉则对动植物具有严重的毒害作用[5-6]。而在土壤介质中,有机污染物可以与重金属发生各种联合作用,包括协同、拮抗、相加等,从而影响土壤中污染物的形态、性质与毒性变化[7]。

污染土壤的修复技术通常包括物理修复、化学修复、生物(包括植物、微生物)修复及其联合修复技术等[8-9]。而生物修复,尤其是植物修复由于具有成本低、安全、无二次污染等优点,正逐渐受到人们的高度关注[10-11]。但目前研究较多的植物修复技术主要多是针对单一污染物,而对于多种污染物共存情况,尤其是有机-无机的复合污染土壤类型的

* 国家自然科学基金重大国际合作项目(40810180)、国家高技术研究发展计划项目(2009AA063104)、科技部重大国际合作项目(2010DFA92360)、环保部公益性行业科研专项(2010467016)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2 - YW - Q02 - 06 - 02)联合资助

† 通讯作者,E-mail:ymluo@yic.ac.cn
作者简介:潘　澄(1986—),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤环境与污染修复。E-mail: cpan@issas.ac.cn

收稿日期:2011 - 09 - 08;收到修改稿日期:2012 - 04 - 12

植物修复研究并不多。而研究中所用到的修复植物,也多为对某一特定污染物有明显的修复去除作用:如豆科植物紫花苜蓿用于 PCBs 污染土壤的植物修复[12-13];海州香薷对铜具有较强的耐受富集能力[14];伴矿景天则是一种镉锌的超积累植物[15],而上述植物是否对多氯联苯和铜镉复合污染土壤也具有一定的修复效应,目前尚少见报道。鉴此,本研究拟选用紫花苜蓿、海州香薷以及伴矿景天作为供试植物,进一步评价其对多氯联苯、铜、镉复合污染土壤的修复效应,以期为研发多氯联苯及铜镉复合污染土壤的植物修复技术提供科学依据。

1　材料与方法

1.1　供试材料

供试土壤:采自长江三角洲某典型 PCBs 与铜镉复合污染区域,土壤 pH 为 7.32,有机质含量为 60.2 g kg^{-1},全氮、全磷、全钾分别为 1.94、0.55 和 20.6 g kg^{-1},21 种 PCBs 总浓度为 948 μg kg^{-1},全量 Cu、Cd 浓度分别为 4 058 和 5.97 mg kg^{-1},盐酸可提取态含量分别为 2 110 和 4.30 mg kg^{-1}。

供试植物:紫花苜蓿(*Medicago sativa* L.),种子购于江苏省农业科学院;海州香薷(*Elsholtzia splendens*),种子采自浙江省诸暨铜矿区;伴矿景天(*Sedum plumbizincicola*),幼苗采自浙江淳安,通过扦插的方式培育新植株,选择大小一致、长势良好的幼苗备用。

PCBs 混合标准样品(包括 PCB8、PCB18、PCB28、PCB44、PCB52、PCB66、PCB77、PCB101、PCB105、PCB118、PCB126、PCB128、PCB138、PCB153、PCB170、PCB180、PCB187、PCB195、PCB200、PCB206、PCB209 等 21 种单体)购自百灵威公司。丙酮、正己烷等有机溶剂均为分析纯,重蒸后使用。硫酸为优级纯,无水硫酸钠为分析纯。硅胶(100 ~ 200 目)和无水硫酸钠参照美国 EPA 测试方法 3550B 和 3630C 进行处理[16]。

1.2　试验设计与实施

采用温室盆栽试验,每盆装供试土壤 2.0 kg(以干重计),共设 4 个处理,分别为对照(CK)、种植紫花苜蓿(A)、种植海州香薷(E)、种植伴矿景天(S)。其中,紫花苜蓿与海州香薷采用穴播方式,即每盆设 5 穴,每穴 7 ~ 8 粒种子;伴矿景天采用幼苗移栽方式,选择株高约 6 cm,鲜重 5 g 左右的幼苗植株,每盆种植伴矿景天 5 株。每个处理设 3 次重复,随机排列。每天浇适量去离子水,保持含水量在土壤最大田间持水量的 70% 左右。

试验进行 90 d 后,分别采集植物样品和土壤样品。每盆用小型不锈钢土钻随机采取 5 点,组成 1 个混合土样。土壤样品经冷冻干燥后过 100 目筛,以供土壤基本理化性质及污染物含量分析。植物样品采集后,用蒸馏水洗净,分成根、地上部两部分,其中伴矿景天由于为浅根系植物,仅采集地上部分,样品用吸水纸擦干,50℃烘干称重,粉碎待测。

1.3　PCBs 提取与分析

称取样品(土壤样品 10.00 g,植物样品 2.00 g)放入玻璃离心管,用 30 ml 正己烷-丙酮提取液(v/v = 1∶1)浸提过夜后,25℃ 超声提取 15 min,1 500 r min^{-1}离心 5 min,收集提取液。再分别用 20 ml 同样的提取液超声提取两次,每次 15 min,合并 3 次提取液,旋转蒸发至近干,加入 5 ml 正己烷进行溶液替换,浓缩至 2 ml 后转入复合硅胶柱进行纯化。复合硅胶柱(长 250 mm,内径 10 mm)内依次装填硅胶、中性氧化铝、酸性硅胶和无水硫酸钠(w/w = 2∶2∶1∶1)。用 10 ml 正己烷淋洗该柱,弃去淋洗液,然后加入处理后的样品提取液,用 25 ml 正己烷洗脱,洗脱液旋转蒸发浓缩,用正己烷定容至 5 ml,待上机分析。

色谱条件:采用带有电子俘获检测器和自动进样器的 Varian 3800 型气相色谱仪分析。色谱柱:CP-sil24CB(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样温度为 260℃,检测器温度为 300℃。程序升温:初始温度为 180℃,保留 0.5 min,30℃ min^{-1}梯度升温至 260℃,持续 l8 min,然后 15℃ min^{-1}梯度升温至 270℃,持续 2 min。无分流进样 1 μl,载气为高纯氮,流速为 1.0 ml min^{-1}。

质量控制:在样品分析过程中进行方法空白、基质加标、平行样以及加标回收测定。21 种 PCBs 混标(10 μg kg^{-1})的基质加标平均回收率 72.0% ~ 109.8%,相对标准偏差 3.1% ~ 57.3%,仪器检测限 1.43 ~ 5.10 μg kg^{-1},方法检出限 1.33 ~ 3.45 μg kg^{-1}。采用七点校正法得到标准物质的校正曲线,根据保留时间对目标化合物进行定性分析,采用峰面积积分法进行定量计算。

1.4　土壤重金属含量与基本理化性质分析

土壤样品采用王水-高氯酸消煮,Cu、Cd 浓度采用原子吸收分光光度计(Varian SpectrAA 220FS 火焰、220Z 石墨炉)测定。测定过程中分别采用国家标准参比物质 GBW 07401 进行质量控制,所用试剂

均为优级纯,标准样品测定结果在允许误差范围内。

土壤 pH 采用 1∶2.5 土液比浸提,pH 计测定;土壤有机质含量采用重铬酸钾外加热法测定;全氮含量采用半微量开氏法测定;全磷含量采用 $HClO_4$-HF 消解土壤、钼锑抗比色法测定;全钾含量采用火焰光度计测定,具体方法参见文献[17]。

1.5 数据统计分析

$$土壤中\ PCBs\ 的去除率 = \frac{(c_1 - c_2)}{c_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中,c_1为修复前土壤中 PCBs 浓度(μg kg^{-1});c_2为修复后土壤中 PCBs 浓度(μg kg^{-1})。

$$植物提取修复效率 = \frac{\sum(m_R \times c_R + m_S \times c_S)}{m \times c} \times 100\% \quad (2)$$

式中,m_R为植物根生物量(kg);c_R为植物根中 PCBs 浓度(μg kg^{-1});m_S为植物地上部生物量(kg);c_S为植物地上部中 PCBs 浓度(μg kg^{-1});c 为修复前土壤 PCBs 浓度(μg kg^{-1});m 为盆栽土壤质量(kg)。

所有实验数据均采用 Microsoft Excel 2003 和 SPSS 16.0 统计软件进行分析。

2 结果与分析

2.1 修复后土壤中 PCBs、Cu、Cd 的含量变化

从表 1 可以看出,3 种修复植物对土壤中 PCBs、Cu、Cd 的总量均有不同程度的去除作用,其修复效果均表现为伴矿景天(S)>海州香薷(E)>紫花苜蓿(A)。对 PCBs 而言,紫花苜蓿(A)、海州香薷(E)、伴矿景天(S)均显示出较好的修复效果,其对土壤中 PCBs 的去除率分别达 48.9%、68.5% 和 76.8%,显著高于对照处理(CK)的 19.7% ($p<0.05$),并以种植伴矿景天(S)对土壤中 PCBs 的去除效果最好。而对于重金属 Cu 和 Cd,以伴矿景天(S)的去除效果最为显著($p<0.05$);而海州香薷(E)仅对土壤中 Cu 的去除效果明显;此外,种植紫花苜蓿(A)虽然对两种重金属均有一定程度的去除,但与对照相比,重金属含量的降低并不显著。有研究表明,紫花苜蓿虽然对 PCBs 污染土壤具备一定的修复潜力[18],但高浓度的重金属污染对其种子发芽及幼苗生长具有毒害作用[19],从而在一定程度上限制了紫花苜蓿在多氯联苯-重金属复合污染土壤修复中的应用。而海州香薷与伴矿景天均采自矿区,这 2 个物种可能已经发生了与污染环境相适应的抗性进化,因此对重金属污染土壤具有一定的耐受性,并通过对土壤中的 Cu 与 Cd 进行活化或吸收从而达到良好的去除及修复效应,本研究实验结果也与相关文献报道基本一致[20,13];同时发现其对于土壤中的 PCBs 也具有良好的降解效应,因此在多氯联苯-重金属复合污染土壤修复中具备一定的应用潜力。

表 1 各修复处理后土壤中 Cd、Cu、PCBs 的含量与去除率

处理	Cd		Cu		PCBs	
	含量(mg kg^{-1})	去除率(%)	含量(mg kg^{-1})	去除率(%)	含量(μg kg^{-1})	去除率(%)
对照	5.78 ±0.16a	3.2	3 130 ±847a	22.8	762 ±121a	19.7
紫花苜蓿	5.35 ±0.48ab	10.5	2 476 ±1 166ab	39.0	484 ±180ab	48.9
海州香薷	5.14 ±0.38ab	14.0	1 544 ±644b	62.0	298 ±97b	68.5
伴矿景天	4.28 ±0.27b	28.4	1 330 ±206b	67.2	220 ±48b	76.8

注:表中不同字母表示不同处理之间差异达显著水平($p<0.05$)

2.2 土壤与植物体中 PCBs 组分及富集状况

通过对修复前后土壤中 PCBs 同系物的组成变化进行分析(图 1),可知该污染土壤中 PCBs 组成主要以低氯代(氯原子数≤5)同系物为主,低氯代 PCBs 占土壤中 PCBs 总量的 90% 左右。有研究表明,PCBs 的生物可降解性与其氯原子的取代数目有关,且随着氯原子取代数的增加,其生物可降解性逐渐降低[21]。由图 1 可知,与修复前的原始土壤及对照相比,3 种修复植物处理下土壤中低氯联苯组分的总量均有显著降低($p<0.05$)。而对于高氯联苯,除伴矿景天处理(S)外,其余各处理中含量变化均不大。这可能是一方面植物根系更易于吸收和转运疏水性较弱的低氯代 PCBs 组分;另一方面,植物根际的好氧细菌也优先对低氯代 PCBs 组分进行好氧降解,从而使土壤中低氯组分的总量降低[22]。而高氯组分则因其生物可降解性较低而在土壤中逐渐累积,或可能通过植物提取等方式从土壤中转移去除。

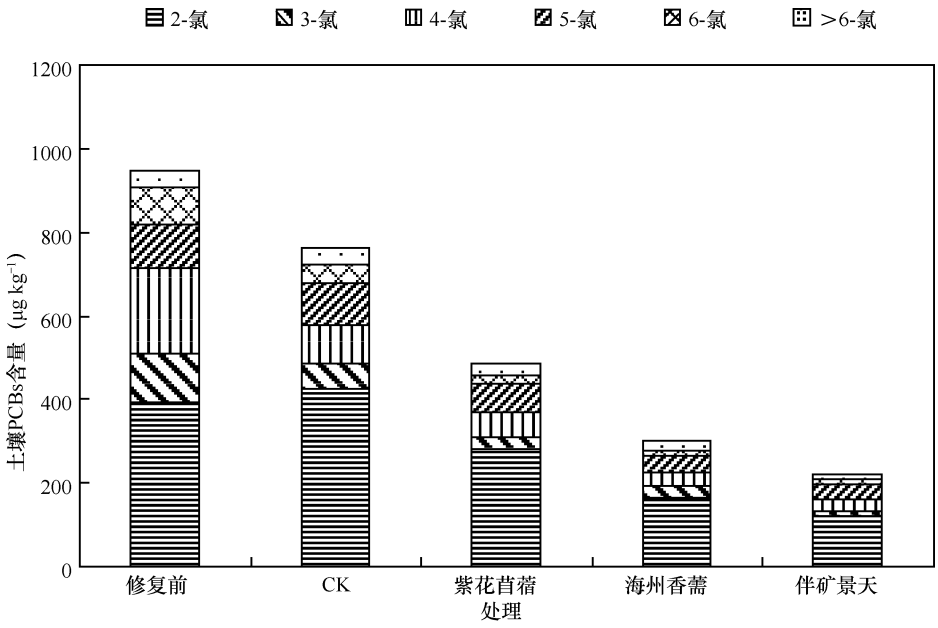


图 1　不同处理下土壤中 PCBs 同系物组成及含量变化

对植物各组织中 PCBs 含量进行分析,结果表明,在 3 种修复植物的茎叶与根中,均存在有不同程度的 PCBs 积累,且不同类型的修复植物对 PCBs 的吸收积累量存在着显著差异(表 2)。其中地上部组织对 PCBs 积累差异最为显著,其富集能力顺序依次为伴矿景天 > 海州香�需 > 紫花苜蓿,这可能与不同类型植物间对 PCBs 的吸收转运方式及能力不同有关。

表 2　不同处理下植物地上部与根部 PCBs 含量

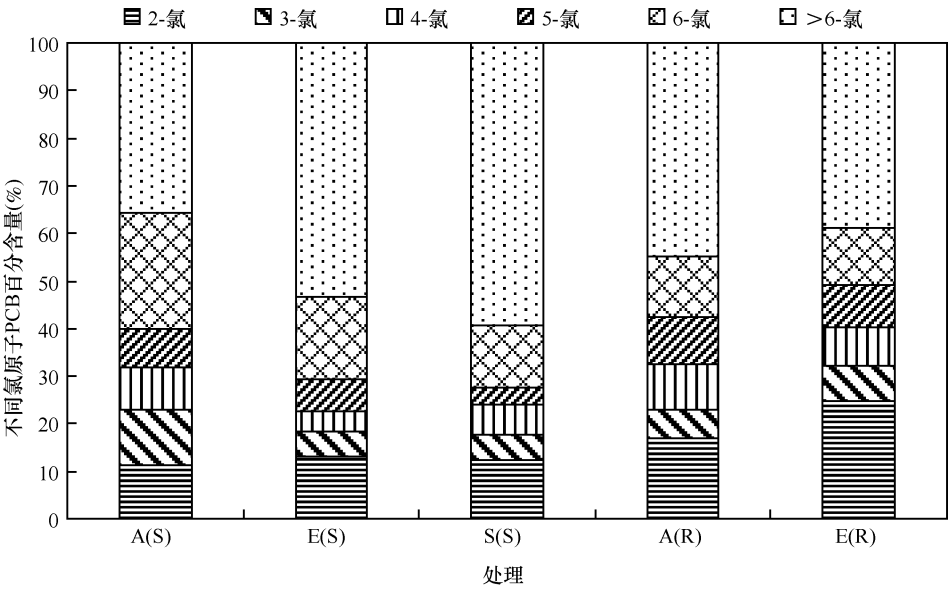
处理	地上部 PCBs 含量 ($\mu g\ kg^{-1}$)	根部 PCBs 含量 ($\mu g\ kg^{-1}$)
紫花苜蓿	64.4 ± 19.6c	76.8 ± 18.5
海州香�需	128 ± 38b	110 ± 30
伴矿景天	324 ± 99a	–

注:表中不同字母表示不同处理之间差异达显著水平($p < 0.05$)

而通过对植物各组织中 PCBs 同系物百分含量进行分析可知,不同植物所积累的 PCBs 同系物的组成结构也有所不同(图 2)。无论在地上部还是根部组织中,PCBs 组成均以高氯代同系物居多,这可能与植物对 PCBs 吸收及代谢特性有关。Wilken 等[23]研究指出,随着苯环氯化程度的提高,PCBs 的毒性增大,植物的代谢效率则相应降低。因此对于低氯代 PCBs 组分,植物可通过自身的解毒机制与降解酶,进行代谢降解;而高氯代 PCBs 组分生物可降解性较低,不利于被根际土壤微生物以及植物体内的解毒代谢机制所降解,从而在植物体内逐渐富集积累。

2.3　修复植物对 PCBs 的提取效率

植物对 PCBs 的直接吸收代谢是植物修复 PCBs 污染土壤的一个主要机制[24],其修复效率与植物体中富集的 PCBs 浓度以及植物体生物量密切相关。由表 3 可知,不同种类的修复植物之间的生物量存在显著差异($p < 0.05$),其中地上部的生物量之间存在极显著差异($p < 0.01$)。由于复合污染土壤中存在高浓度铜镉,对紫花苜蓿种子发芽及生长存在一定胁迫作用[19],而海州香�需作为一种对铜具有高耐性和较强富集能力的修复植物,在铜镉污染土壤中可以大量快速生长[25],因此紫花苜蓿的地上部生物量明显低于海州香�需。而伴矿景天属于浅根系景天科植物,仅能采集地上部,且植株个体较为矮小,因此其总生物量最低。因此,在本实验中,尽管植物体内富集的 PCBs 含量可达 64.4 ~ 324 $\mu g\ kg^{-1}$,但由于总体生物量均不高,使得不同种类植物对 PCBs 的提取修复效率均比较低,仅为 0.09%~0.24%。有研究表明,在室内盆栽条件下,植物提取修复技术对土壤中 PCBs 的去除贡献率普遍较低[26],这说明对土壤中 PCBs 的去除主要还是依靠植物与根际微生物的联合降解作用。



注:图中 A(S)表示紫花苜蓿地上部,E(S)表示海州香薷地上部,S(S)表示伴矿景天地上部,A(R)表示紫花苜蓿根部,E(R)表示海州香薷根部

图 2 不同处理下植物地上部与根部 PCBs 同系物百分含量

表 3 不同处理下植物生物量(干重:g pot^{-1})

处理	总生物量	地上部	根部
紫花苜蓿	6.35 ±1.56b	3.78 ±1.19b	2.57 ±0.70
海州香薷	12.88 ±0.99a	10.62 ±0.53a	2.26 ±0.57
伴矿景天	1.78 ±0.18c	1.78 ±0.18c	

注:表中不同小写字母表示处理之间差异达显著水平($p<0.05$);不同大写字母表示处理之间差异达极显著水平($p<0.01$)

3 结 论

紫花苜蓿、海州香薷、伴矿景天这 3 种修复植物对于复合污染土壤中的 PCBs、Cu 和 Cd 均具有不同程度的修复效应,以伴矿景天处理的修复效果最好,对土壤中 PCBs、Cu、Cd 的去除率分别达到 76.8%、67.2%、28.4%,表明伴矿景天是一种对 PCBs-重金属复合污染土壤具有良好修复潜力的植物。伴矿景天虽生物量不高,但其组织体内吸收提取的 PCBs 含量较高,且主要以高氯代组分为主。伴矿景天对多氯联苯与重金属复合污染土壤的具体修复机理及田间修复应用等仍有待进一步深入研究。

参 考 文 献

[1] 骆永明. 中国主要土壤环境问题与对策. 南京:河海大学出版社, 2008

[2] 徐莉, 骆永明, 滕应, 等. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究Ⅳ. 废旧电子产品拆解场地周边农田土壤酸化和重金属污染特征. 土壤学报, 2009, 46(5): 833—839

[3] 毕新慧, 徐晓白. 多氯联苯的环境行为. 化学进展, 2000, 2(2): 152—160

[4] Gilbert R. The public health implication of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2004, 59:275—291

[5] Gaetke L M, Chow C K. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. Toxicology, 2003, 189:147—163

[6] Deckert J. Cadmium toxicity in plants: Is there any analogy to its carcinogenic effect in mammalian cells? Biometals, 2005, 18: 475—481

[7] 周东美, 王慎强, 陈怀满. 土壤中有机污染物-重金属复合污染的交互作用. 土壤与环境, 2000, 9(2): 143—145

[8] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势. 化学进展, 2009, 21(2/3): 558—565

[9] Tu C, Teng Y, Luo Y M, et al. Potential for biodegradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by *Sinorhizobium meliloti*. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186: 1 438—1 444

[10] Schnoor J L, Licht L A, Mccutcheon S C. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. Environ Sci Technol, 1995, 29A:318—323

[11] 夏会龙, 吴良欢, 陶勤南. 有机污染环境的植物修复研究进展. 应用生态学报, 2003, 14(3): 457—460

[12] Chekol T, Vough L R. A study of the use of alfalfa(*Medicago sativa* L.) for the phytoremediation of organic contaminants in soil. Remediation, 2001, 11(4): 89—101

[13] Teng Y, Luo Y M, Sun X H, et al. Influence of arbuscular mycorrhiza and *Rhizobium* on phytoremediation by alfalfa of an agricultural soil contaminated with werthered PCBs: A field study. International Journal of Phytoremediation, 2010, 12:516—533

[14] Song J, Zhao F J, Luo Y M, et al. Copper uptake by *Elsholtzia splendens* and *Silene vulgaris* and assessment of copper phytoavailability in contaminated soils. Environmental Pollution, 2004, 128:307—315

[15] 吴龙华, 周守标, 毕德, 等. 中国景天科植物一新种——伴矿景天. 土壤, 2006, 38(5): 632—633

[16] Gao J, Luo Y M, Li Q B, et al. Distribution patterns of polychlorinated biphenyls in soils collected from Zhejiang Province, East China. Environmental Geochemistry and Health, 2006, 28(1/2): 79—87

[17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京:中国农业科技出版社, 1999

[18] 王新, 贾永锋. 紫花苜蓿对土壤重金属富集及污染修复的潜力. 土壤通报, 2009, 40(4): 932—935

[19] Peralta-Videa J R, Rosa G, Gonzalez J H, et al. Effect of the growth stage on the heavy metal tolerance of alfalfa plant. Advances in Environmental Research, 2004, 8:679—685

[20] Weng G Y, Wu L H, Wang Z Q, et al. Copper uptake by four *Elsholtzia* ecotypes supplied with varying levels of copper in solution culture. Environment International, 2005, 31:880—884

[21] Wiegel J, Wu Q. Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls. FEMS Microbiol Ecol, 2000, 32(1): 1—15

[22] Shen C F, Tang X J, Cheema S A, et al. Enhanced phytoremediation potential of polychlorinated biphenyl contaminated soil from e-waste recycling area in the presence of randomly methylated-β-cyclodextrins. J Hazard Mater, 2009, 172(2/3): 1 671—1 676

[23] Wilken A, Bock C, Bokern M, et al. Metabolism of different PCBs congeners in plant cell cultures. Environ Toxico Chem, 1995, 14(12):2 017—2 022

[24] White J C, Parrish Z D, Isleyen M, et al. Influence of citric acid amendments on the availability of weathered PCBs to plant and earthworm species. International Journal of Phytoremediation, 2006, 8(1): 63—79

[25] 彭红云, 杨肖娥. 香需植物修复铜污染土壤的研究进展. 水土保持学报, 2005, 19(5): 195—199

[26] Zeeb B A, Amphlett J, Rutter A, et al. Potential for phytoremediation of polychlorinated biphenyl-(PCB)-contaminated soil. International Journal of Phytoremediation, 2006, 8(3): 199—221