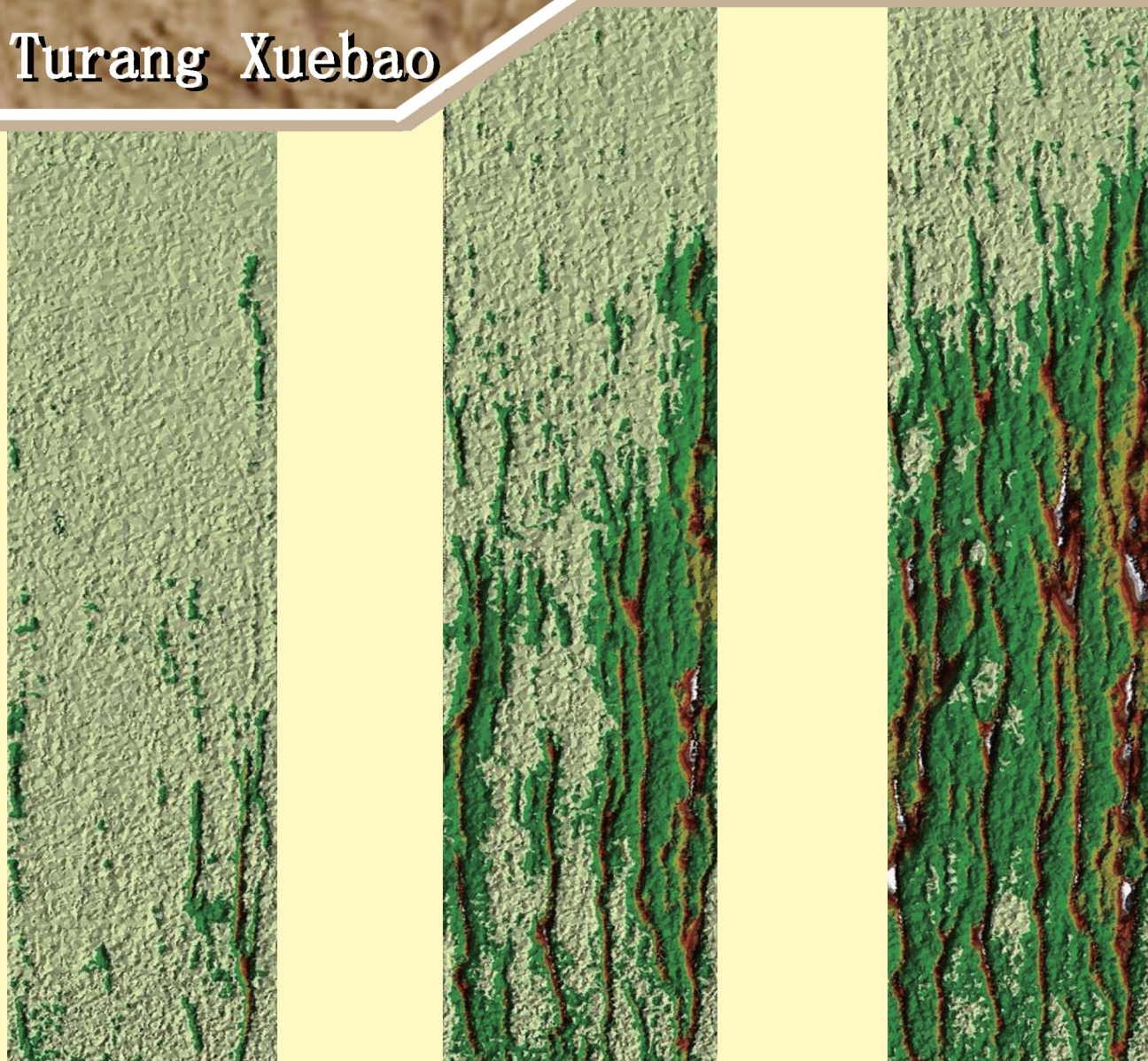


ISSN 0564-3929

Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



土壤学报

第五十二卷

第一期

二〇一五年一月

科学出版社



中国土壤学会
科学出版社

主办
出版

2015

第52卷 第1期

Vol.52 No.1

《土壤学报》编辑委员会

主 编：史学正

执行编委：(按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任：陈德明

责任编辑：汪枫生 卢 萍 檀满枝

土 壤 学 报 Turang Xuebao

(双月刊,1948年创刊)

第52卷 第1期 2015年1月

ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 1 Jan., 2015

编 辑 《土壤学报》编辑委员会
地址：南京市北京东路71号 邮政编码：210008
电话：025 - 86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China
Tel: 025 - 86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史 学 正
主 管 中 国 科 学 院
主 办 中 国 土 壤 学 会
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng
Superintended by Chinese Academy of Sciences
Sponsored by Soil Science Society of China
Undertaken by Institute of Soil Science,
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社
地址：北京东黄城根北街16号 邮政编码：100717

Published by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司
总 发 行 科 学 出 版 社
地址：北京东黄城根北街16号 邮政编码：100717
电话：010 - 64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company
Distributed by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China
Tel: 010 - 64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司
地址：北京399信箱 邮政编码：100044

Foreign China International Book Trading Corporation
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号：CN 32-1119/P

国内邮发代号：2-560

国外发行代号：BM45

定价：60.00元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929



9 770564 392156

DOI: 10.11766/trxb201311290571

污染区千金子和酢浆草根际土壤中 PAHs 结合态 残留的梯度分布*

王意泽 高彦征[†] 彭安萍 陈则友 孙冰清

(南京农业大学土壤有机污染控制与修复研究所, 南京 210095)

摘要 采集某污染区千金子(*Euphorbia lathyris* L.)和酢浆草(*Oxalis corniculata* L.)的离根表 0~3、3~6、6~9 mm 的根际土壤,分析了多环芳烃(PAHs)结合态残留中母体化合物(Parent compound of bound residue, PCBR)在根际土壤中的含量及梯度分布规律。供试土壤类型为黄棕壤。结果表明,在非根际和根际土壤中均可检出 10 种 PAHs 的 PCBR,非根际土壤中 PCBR 总含量为 3.31 mg kg⁻¹,高于根际土壤(1.07~1.82 mg kg⁻¹)。根际土壤中 PAHs 的 PCBR 含量随离根表距离(0~9 mm)的增加而增大。可用根际效应(*R*)来衡量根际土壤中 PAHs 的 PCBR 含量与非根际土壤相比减少的比例;*R* 值随离根表距离(0~9 mm)的增加而变小。3 个连续根际区中,PAHs 总 PCBR 的 *R* 值为 45.15%~67.66%,其中 2 环 PAH 的 *R* 值最大(61.18%~93.50%),4 环和 5 环 PAHs 的 *R* 值最小(2.39%~6.31%),低环 PAHs 的 PCBR 在根际土壤中更易转化。PAHs 的 PCBR 在千金子根际土壤中 *R* 值大于酢浆草,表明前者更有利于 PAHs 结合态残留转化的根际环境。PAHs 结合态残留的根际梯度分布与根系分泌物的梯度分布关系密切,而 PAHs 种类、植物根际环境对 PAHs 结合态残留的分布影响显著。

关键词 多环芳烃;结合态残留;根际;梯度分布;土壤

中图分类号 X53 **文献标识码** A

多环芳烃(PAHs)是一类土壤环境中广泛存在的持久性有机污染物,具有“三致”效应,进入土壤后易持留,并可与土壤有机质结合形成理化性质较为稳定的结合态残留。国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)于 1986 年确定的有机污染物结合态残留含义为:用甲醇连续萃取 24 h 后仍残存于样品中的污染物残留物为其结合态残留;后来,有学者进一步完善了这一概念:“结合态残留是指经化学萃取后,以母体化合物或其代谢产物的形式存留于土壤中的污染物,所用萃取方法不能在本质上改变污染物或基质的结构”^[1]。一般认为,结合态残留的形成可减少有机污染物在土壤中的移动性和生物可利用性,常被认为是有机污染物对土壤环境相对安全的存在形态。然而,一些研究表明,在环境条件改变或特殊环境下,有机污染物结合态残留中母体化合物(Parent compound of bound residue, PCBR)仍可转换为生物可利用态^[2]。近些年来,土

壤中 PAHs 存在形态及其结合态残留的风险性问题很受关注。

根际是指受植物根系活动影响,在物理、化学和生物学性质方面不同于原土体的土壤微域,它是植物—土壤—微生物相互作用的重要场所^[3]。PAHs 在根际中降解是降低其土壤污染风险的重要途径之一^[4]。生长过程中,植物会向根际释放大量根系分泌物,它们不仅可参与 PAHs 共代谢^[5],而且为根际微生物提供丰富碳源,促进微生物生长,提高 PAHs 的生物降解性^[6]。大量报道已证实,根系分泌物和微生物在根际土壤中随离根表距离增大呈梯度衰减分布^[7-9]。然而,迄今有关根际土壤中 PAHs 结合态残留的分布情况却鲜有报道。

本研究采集某石化厂污染区千金子(*Euphorbia lathyris* L.)和酢浆草(*Oxalis corniculata* L.)两种植物离根表不同距离的根际土壤,研究 PAHs 结合态残留中母体化合物在根际土壤中的梯度分布规律,

* 国家自然科学基金项目(51278252,41171193,41171380)和江苏省杰出青年基金项目(BK20130030)资助

[†] 通讯作者,E-mail:gaoyanzheng@njau.edu.cn

作者简介:王意泽(1988—),女,陕西咸阳人,硕士研究生,主要从事土壤有机污染控制与修复研究。E-mail:2011103051@njau.edu.cn

收稿日期:2013-11-29;收到修改稿日期:2013-12-28

研究结果可为明确土壤中 PAHs 结合态残留的归趋、评价其风险等提供重要依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土样采自南京某石化厂污染区的 0 ~ 20 cm 表层土壤,土壤类型为黄棕壤。其 pH 为 5.87,有机碳含量为 13.6 g kg^{-1} ,砂粒、粉粒和黏粒含量分别为 13.0%、60.7% 和 26.3%。贴近土壤表面将植物茎叶剪去,去除表面 2 ~ 5 mm 土壤,然后参照 Joner 等^[10]报道的方法,分别采集了千金子和酢浆草的离根不同距离的根表土样 (rhizoplane; 0 ~ 3 mm)、紧吸着土样 (strongly adhering soil; 3 ~ 6 mm) 和松吸着土样 (loosely adhering soil; 6 ~ 9 mm) 等 3 个根际土样。同时采集无植物对照 (非根际) 土样。土样采集后冷冻干燥,研磨过 20 目筛后备用。每个处理分别设置 3 个平行。

含有 16 种 PAHs 的混合标样购自美国 O2si Smart Solutions 公司;乙腈为色谱纯,二氯甲烷、无水硫酸钠等为分析纯。

1.2 土样中 PAHs 的 PCBR 测定

称取上述土样 3 g 于 30 ml 玻璃离心管中,加入体积比为 1:1 的二氯甲烷与丙酮混合液 15 ml,超声萃取 10 min,然后于 4000 r min^{-1} 下离心 10 min,去掉上清液。重复此过程 6 次后,即制得仅含 PAHs 结合态残留的土样^[11]。然后向土样中加入 10 ml 浓度为 2 mol L^{-1} 的 NaOH 溶液,于 100°C 下水浴 2 h,冷却,以 4000 r min^{-1} 转速离心 5 min,收集上清液,再用少量 NaOH 润洗土样,收集润洗液并与上清液合并;用 6 mol L^{-1} HCl 调节收集液 pH 至小于 2.0,加入 10 ml 二氯甲烷后进行液-液萃取,重复萃取 3 次。萃取液经无水硫酸钠过滤干燥后,用旋转蒸发仪蒸干,甲醇定容至 2 ml,过 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜后,用 HPLC 测定^[12]。HPLC 分析条件:色谱柱为 $4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 烷基 C_{18} 反相柱,流动相为乙腈/水,采用乙腈-水梯度洗脱,流速为 1 ml min^{-1} ,柱温 40°C ,进样量为 $20 \mu\text{l}$ 。

1.3 数据统计分析

用 Excel 软件对数据进行处理并作图,用 SPSS13.0 进行单因素方差分析, LSD 法检验显著性。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PAHs 结合态残留的含量

土壤中 PAHs 的 PCBR 含量见表 1。供试污染根际和非根际土壤中,共检出 10 种优先控制 PAHs 的 PCBR。2 环和 6 环 PAHs 各一种,分别为萘 (Naphthalene) 和苯并 [g, h, i] 茈 (Benzo (ghi) perylene); 3 环的三种,为苊 (Acenaphthene)、苊烯 (Acenaphthylene) 和菲 (Phenanthrene); 4 环的三种,为芘 (Pyrene)、苯并 [a] 蒽 (Benzo (a) anthracene) 和屈 (Chrysene); 5 环的两种,为苯并 [b] 荧蒽 (Benzo (b) fluoranthrene) 和苯并 [k] 荧蒽 (Benzo (k) fluoranthrene)。非根际土壤中 10 种 PAHs 的 PCBR 总含量为 3.31 mg kg^{-1} ,显著高于离根不同距离的根际土壤 ($p < 0.05$)。离根表 0 ~ 3、3 ~ 6、6 ~ 9 mm 的千金子根际土壤中 PAHs 的 PCBR 总量分别为 1.07、1.13、1.22 mg kg^{-1} ,酢浆草的则分别为 1.11、1.24、1.82 mg kg^{-1} 。非根际土壤中 PAHs 的 PCBR 总含量较两种植物根际土壤的高 82.21% ~ 209.3%,这是由于根际土壤环境更有利于 PAHs 等有机污染物结合态残留的转化和降解。刘世亮等^[13]研究发现,黑麦草根际土壤中苯并 [a] 芘降解率较非根际土壤的高 11% ~ 23%, Cheema 等^[14]研究了高羊茅对土壤中菲和芘降解的影响,得出根际中菲和芘降解率分别较非根际高 1.88% ~ 3.19% 和 8.85% ~ 20.69%; 这些研究表明,由于植物根系向根际土壤中释放大量分泌物,提高了根际微生物的数量和活性以及 PAHs 的生物可利用性,促进了微生物对土壤中 PAHs 的降解^[6]。

不同种类 PAHs 在根际和非根际土壤中分布存在差异。非根际土壤中,2 环 PAH (萘) 的 PCBR 含量最高,占 PAHs 总 PCBR 含量的 58.20%; 其次为 3 环 PAHs,占总量的 23.57%; 4、5、6 环 PAHs 则分别占 8.76%、6.22%、7.62%。已有研究证实^[15-16], 2、3 环 PAHs 主要来自石油及其产品,4 环及 4 环以上 PAHs 来源于化石燃料的燃烧。上述结果表明该石化厂土壤污染主要可能来自其日常的石油及其产品的生产。由于离根远、受根际影响弱,酢浆草 6 ~ 9 mm 根际土壤中各环 PAHs 的 PCBR 含量占总量的比例顺序与非根际土壤相似,比例大小为 2 环 (41.20%) > 3 环 (19.38%) > 4 环 (15.64%) > 6

环(12.61%) > 5 环(10.85%)。千金子的 3 个根际土壤中,3,4 环 PAHs 的 PCBR 含量占总量的比例较高,分别达 23.64%~26.17% 和 23.22%~25.61%; 其次为 6 环 PAHs(18.23%~20.37%),5 环和 2 环 PAHs 最低、分别为 16.11%~17.94% 和 11.68%~

17.01%。酢浆草 0~3 mm 和 3~6 mm 根际土壤中,各 PAHs 的 PCBR 含量占总量的比例顺序与千金子的一致,即 3 环(24.19%~24.47%) > 4 环(22.62%~25.09%) > 6 环(18.50%~20.31%) > 5 环(15.83%~17.51%) > 2 环(11.37%~16.72%)。

表 1 离根表不同距离的根际土壤和非根际土壤中 PAHs 的 PCBR 含量

Table 1 Concentrations of PCBRs in non-rhizosphere soil and different layers of rhizosphere soils proximal to the root surface of moleplant (*Euphorbia lathyris* L.) and wood sorrel(*Oxalis corniculata* L.) (mg kg⁻¹)

多环芳烃 PAHs		非根际土壤 Non-rhizosphere soil	千金子 Moleplant (<i>Euphorbia lathyris</i> L.)			酢浆草 Wood sorrel (<i>Oxalis corniculata</i> L.)		
种类 Type	苯环数量 Benzene rings		0~3 mm	3~6 mm	6~9 mm	0~3 mm	3~6 mm	6~9 mm
萘 Naphthalene	2	1.93 ± 0.31	0.13 ± 0.07	0.16 ± 0.07	0.21 ± 0.03	0.13 ± 0.00	0.21 ± 0.05	0.75 ± 0.36
苊 Acenaphthene	3	0.43 ± 0.07	0.09 ± 0.03	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.01	0.11 ± 0.00	0.12 ± 0.00	0.14 ± 0.02
苊烯 Acenaphthylene	3	0.25 ± 0.00	0.12 ± 0.04	0.13 ± 0.04	0.15 ± 0.00	0.12 ± 0.03	0.14 ± 0.07	0.15 ± 0.04
菲 Phenanthrene	3	0.11 ± 0.02	0.04 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.06 ± 0.01	0.04 ± 0.00	0.05 ± 0.00	0.07 ± 0.01
芘 Pyrene	4	0.12 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00
苯并[a]蒽 Benzo(a)anthracene	4	0.07 ± 0.00	0.07 ± 0.00	0.07 ± 0.00	0.07 ± 0.00	0.07 ± 0.00	0.07 ± 0.00	0.07 ± 0.00
屈 Chrysene	4	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00
苯并[b]荧蒽 Benzo(b)fluoranthrene	5	0.11 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00
苯并[k]荧蒽 Benzo(k)fluoranthrene	5	0.10 ± 0.00	0.09 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00
苯并[g,h,i]花 Benzo(ghi)perylene	6	0.25 ± 0.02	0.22 ± 0.00	0.22 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.23 ± 0.01

注:表中数据为平均值 ± 标准差 Note: Data in table are means ± standard deviation

对比各 PAHs 结合态残留在非根际和根际土壤中的含量可发现,虽然根际土壤中各 PCBR 含量均有所下降,但不同 PAHs 的 PCBR 含量降低的程度存在差异,低环 PAHs 降低程度显著高于高环 PAHs。比如非根际土壤中,2 环萘的 PCBR 含量及其占总量的比例均最高,而在千金子根际土壤中含量降低了 89.20%~93.51%,其占总量的比例也降为最低(11.68%~17.01%);反之,5 环 PAHs 的 PCBR 含量最低,其根际土壤中含量与非根际土壤

相比则只降低了 6.80%~7.11%,占总量的比例则从 6.22% (非根际) 升至 16.11%~17.94% (根际)。这些结果表明,根际环境有利于 PAHs 结合态残留的转化,但受 PAHs 自身特性的影响,低环 PAHs 的结合态残留在根际土壤中更易被转化和降解。

2.2 根际土壤中 PAHs 结合态残留的梯度分布

离根表 0~3、3~6、6~9 mm 等不同距离土壤中各 PAHs 的 PCBR 含量梯度分布见图 1。各环 PAHs 及总 PAHs 的 PCBR 含量均随离根表距离的增

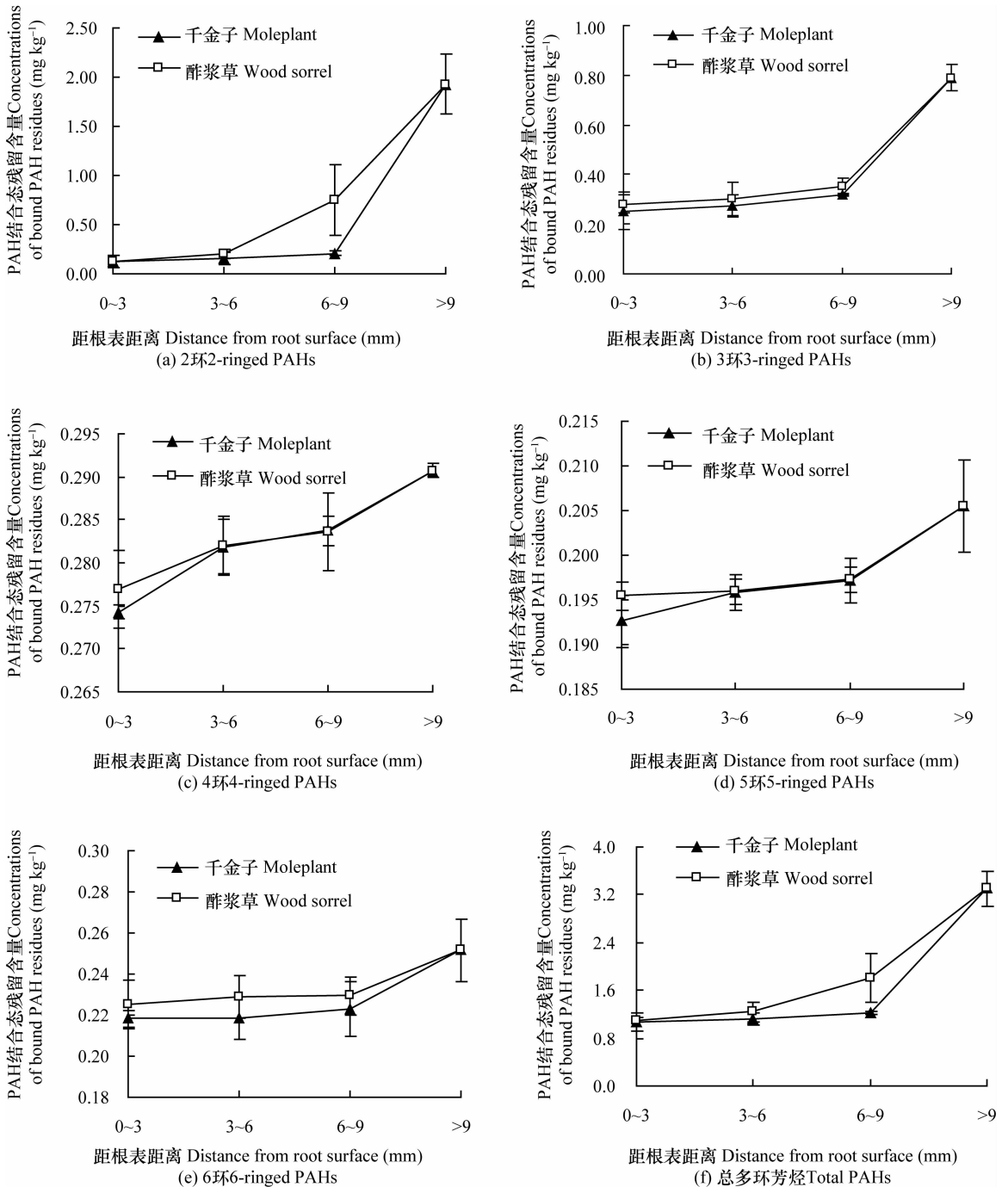


图1 根际土壤中 PAHs 的 PCBR 含量梯度分布

Fig. 1 Gradient distribution of PCBRs of PAHs in rhizosphere soil

加而增大。酢浆草三个根际土壤中 2、3、6 环(萘、苊、苊烯、菲、苯并[*g,h,i*]芘)及总 PAHs 的 PCBR 含量均高于千金子;4、5 环 PAHs(苊、苯并[*a*]蒽、屈、苯并[*b*]荧蒹、苯并[*k*]荧蒹)的 PCBR 含量在两种植物离根表 3~6、6~9 mm 根际土壤中没有显著性差异。根系分泌物和根际微生物呈梯度分布是影响 PAHs 结合态残留在离根不同距离根际土壤中呈梯度分布的重要原因。Gao 等^[17]研究发现,在非

和苊污染土壤中种植黑麦草,以总可溶性糖、可溶性有机物和有机酸为根系分泌指标,根系分泌物浓度在离根表 0~8 mm 根际土壤中随离根距离增加而降低,且 PAHs 含量在根际土壤中随离根距离增大呈梯度升高趋势,与根系分泌物的梯度分布呈负相关;Xie 等^[18]研究黑麦草根际土壤中苊降解时发现,离根表 2~5 mm 根际土壤中微生物生物量碳随离根距离的增加而减少,而苊含量则随离根距离的

增加而升高。这些研究表明,离根越近根分泌物含量越高,微生物数量越多,同时对土壤中起“键桥”作用的金属离子的溶出作用和对某些土壤矿物的溶解作用越强^[19],破坏土壤有机-无机复合体,使更多的土壤固相有机质释放进入溶液,减小了土壤中 PAHs 结合态残留的“汇”,导致离根越近、各 PAHs 结合态残留含量越低。此外,不同植物根系分泌效应不同,导致不同植物根际土壤中 PAHs 梯度分布存在差异。

2.3 根际土壤中 PAHs 结合态残留分布的根际效应

植物根系分泌物为根际微生物提供了丰富的营养和能量,导致根际土壤中微生物数量和活性高于非根际土壤,产生根际效应^[20]。本文研究结果表明,根际环境对 PAHs 结合态残留分布影响显著,可用根际效应来进一步定量分析根际对 PAHs 结合态残留分布的影响。根际效应 $R(\%)$ 计算如下:

$$R(\%) = (C_{\text{bulk}} - C_{\text{rhizo}}) / C_{\text{bulk}} \times 100 \quad (1)$$

式中, C_{bulk} 和 C_{rhizo} 分别为非根际土壤和根际土壤中 PAHs 的 PCBR 含量。 R 值的大小可以衡量根际土壤中 PAHs 的 PCBR 含量与非根际土壤相比减少的比

例,进而反映根际环境对 PAHs 结合态残留影响的程度, R 值越大,表明与非根际土壤相比该根际土壤中 PAHs 的 PCBR 含量降低越多、受根际影响越大。

不同根际土壤中 PAHs 结合态残留的 R 值见表 2。根际土壤中总 PAHs 结合态残留的 R 值随着离根距离的增加而降低,即离根越近根际效应对总 PAHs 结合态残留的影响越强,离根越远,根际效应越弱。千金子根际土壤中总 PAHs 结合态残留的 R 值为 67.66%~63.06%,0~3 mm 根区的 R 值较 6~9 mm 根区高 4.60 个百分点;酢浆草根际土壤中总 PAHs 的 R 值为 66.52%~45.15%,0~3 mm 根区的 R 值较 6~9 mm 根区高 21.37 个百分点。不同类型 PAHs 的 R 值也随离根距离的增加而降低。以千金子根际土壤为例,2、3、4、5、6 环 PAH 在 0~3 mm 根区的 R 值分别较 6~9 mm 根区的 R 值高 4.29、8.43、3.27、2.25、1.83 个百分点。这一结果也为文献所佐证。Ling 等^[21]最近报道,根系分泌物浓度和微生物活性随根距离增加而降低,由于离根近,根系分泌物可为微生物提供更充足的碳源和能量,导致微生物数量增加、活性增强,进而加速 PAHs 的降解。

表 2 根际土壤中 PAHs 结合态残留的根际效应

Table 2 Rhizosphere effect (R , in percent) on the bound-PAH residues in soils (%)

多环芳烃 PAHs	千金子 Moleplant (<i>Euphorbia lathyris</i> L.)			酢浆草 Wood sorrel (<i>Oxalis corniculata</i> L.)		
	0~3 mm	3~6 mm	6~9 mm	0~3 mm	3~6 mm	6~9 mm
	2 环 2-ringed PAHs	93.50	91.95	89.21	93.43	89.28
3 环 3-ringed PAHs	67.90	65.23	59.47	64.51	61.52	55.42
4 环 4-ringed PAHs	5.66	3.04	2.39	4.76	3.00	2.44
5 环 5-ringed PAHs	6.31	4.74	4.06	4.93	4.68	4.03
6 环 6-ringed PAHs	13.25	13.11	11.42	10.53	9.02	8.83
总多环芳烃 Total PAHs	67.66	65.95	63.06	66.52	62.61	45.15

与酢浆草相比,千金子根际土壤中不同 PAHs 及总 PAHs 的 R 值均高于酢浆草,表明千金子根际环境更有利于 PAHs 结合态残留的转化和降解。实际上,根际效应强弱受多种因素影响,不同植物根系分泌物种类和数量不同,而且不同根系分泌物对土壤微生物种群和数量的影响也存在特异性^[22]。Wang 等^[23]报道,仅在在水稻根分泌物的情况下,石油污染水稻田中分离出的微生物 *Bacillus* sp. 才能在石油残留物中生长;这表明水稻根分泌物促进了特定微生物消除石油残留物。

在供试两种植物根际土壤中,不同种类 PAHs 结合态残留的 R 值大小顺序依次为 2 环 > 3 环 > 6 环 > 5 环 > 4 环。2 环 PAH 的 R 值在 0~6 mm 根际土壤中可达 90% 左右,3 环 PAHs 的 R 值达 60% 左右,而 4、5 环 PAHs 的 R 值最高仅为 6.31%,6 环 PAH 的 R 值最高为 13.25%,也远低于 2 环和 3 环 PAHs。可见根际环境对低环 PAHs 的影响要远大于高环 PAHs,这进一步印证了 2.1 中的结果。一般认为,2、3 环 PAHs 在根际土壤中可直接被微生物代谢而降解,而高环 PAHs(4、5、6 环)则在根系分泌物

存在时,可通过微生物共代谢而被降解^[24]。Mueller 等^[25]研究发现,荧蒽和芘不能作为 *Pseudomonas Saccharophila* p-15 的碳源和能源,但其在菲和水杨酸共同存在时能被这种菌共代谢。

3 结 论

供试千金子和酢浆草的离根表 0~3、3~6、6~9 mm 的根际土壤中共检出 10 种 PAHs 的 PCBR;与非根际土壤相比,根际土壤中 PAHs 的 PCBR 含量降低,且低环 PAHs 降低程度显著高于高环 PAHs,表明根际环境更有利于低环 PAHs 结合态残留的转化和降解。离根表 0~3、3~6、6~9 mm 不同距离的根际土壤中,PAHs 的 PCBR 含量均随离根距离的增加而增大。可用根际效应(*R*)来衡量根际土壤中 PAHs 的 PCBR 含量与非根际土壤相比减少的比例。PAHs 结合态残留的根际效应随离根距离(0~9 mm)的增加而减弱。千金子根际土壤中 PAHs 结合态残留的根际效应大于酢浆草,根际效应对低环 PAHs 结合态残留的影响要远大于高环 PAHs。

参 考 文 献

[1] Northcott G L, Jones K C. Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment. *Environmental Pollution*, 2000, 108(1): 19—43

[2] Han A L, Yue L, Li Z, et al. Plant availability and phytotoxicity of soil bound residues of herbicide ZJ0273, a novel acetolactate synthase potential inhibitor. *Chemosphere*, 2009, 77(7): 955—961

[3] Raaijmakers J M, Paulitz T C, Christian S, et al. The rhizosphere: A playground and battlefield for soilborne pathogens and beneficial microorganisms. *Plant and Soil*, 2009, 321(1/2): 341—361

[4] Johnson D L, Anderson D R, McGrath S P. Soil microbial response during the phytoremediation of a PAH contaminated soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 2005, 37(12): 2334—2336

[5] Sun T R, Cang L, Wang Q Y, et al. Roles of abiotic losses, microbes, plant roots, and root exudates on phytoremediation of PAHs in a barren soil. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1/3): 919—925

[6] Fan S X, Li P J, Gong Z Q, et al. Promotion of pyrene degradation in rhizosphere of alfalfa (*Medicago sativa* L.). *Chemosphere*, 2008, 71(8): 1593—1598

[7] Dieffenbach A, Matzner E. In situ soil solution chemistry in the rhizosphere of mature Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) trees. *Plant and Soil*, 2000, 222(1/2): 149—161

[8] Xavier R. Soil properties are key determinants for the develop-

ment of exudate gradients in a rhizosphere simulation model. *Soil Biology & Biochemistry*, 2010, 42(2): 210—219

[9] Corgié S C, Joner E J, Leyval C. Rhizospheric degradation of phenanthrene is a function of proximity to roots. *Plant and soil*, 2003, 257(1): 143—150

[10] Joner E J, Leyval C. Rhizosphere gradients of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dissipation in two industrial soils and the impact of arbuscular mycorrhiza. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(11): 2371—2375

[11] Gao Y Z, Wang Y Z, Zeng Y C, et al. Phytoavailability and rhizospheric gradient distribution of bound-PAH residues in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77(5): 1572—1583

[12] Gao Y Z, Zeng Y C, Shen Q, et al. Fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbon residues in soils. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2/3): 897—903

[13] 刘世亮, 骆永明, 丁克强, 等. 黑麦草对苯并[a]芘污染土壤的根际修复及其酶学机理研究. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2): 526—532. Liu S L, Luo Y M, Ding K Q, et al. Rhizosphere remediation and its mechanism of benzo[a]pyrene-contaminated soil by growing ryegrass (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 526—532

[14] Cheema S A, Khan M I, Tang X J, et al. Enhancement of phenanthrene and pyrene degradation in rhizosphere of tall fescue (*Festuca arundinacea*). *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2/3): 1226—1231

[15] Yan W, Chi J S, Wang Z Y, et al. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay, South China. *Environmental Pollution*, 2009, 157(6): 1823—1830

[16] Nuno R, Arminda A, Silvia L, et al. Distribution and sources of PAHs using three pine species along the Ebro River. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(2): 985—999

[17] Gao Y Z, Yang Y, Ling W T, et al. Gradient distribution of root exudates and polycyclic aromatic hydrocarbons in rhizosphere soil. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(7): 1694—1703

[18] Xie X M, Liao M, Fang S, et al. Spacial characteristics of pyrene degradation and soil microbial activity with the distance from the ryegrass (*Lolium perenne* L.) root surface in a multi-interlayer rhizobox. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 213/214: 156—160

[19] Sun B Q, Ling W T, Wang Y Z. Can root exudate components influence the availability of pyrene in soil? *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(7): 1161—1169

[20] 蔺昕, 李培军, 孙铁珩, 等. 石油污染土壤修复植物的根—土界面微生物特征. *应用生态学报*, 2007, 18(3): 607—612. Lin X, Li P J, Sun T H, et al. Microbiological characteristics of phytoremediation plant root-soil interface for petroleum contaminated soil (In Chinese). *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(3): 607—612

[21] Ling W T, Dang H J, Liu J. In situ gradient distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated rhizo-

- sphere soil; A field study. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(4): 677—685
- [22] Brusetti L, Francia P, Bertolini C, et al. Bacterial communities associated with the rhizosphere of transgenic Bt 176 maize (*Zea mays*) and its non transgenic counterpart. *Plant and Soil*, 2004, 266(1/2): 11—21
- [23] Wang Z Z, Liu X Y, Chen L S, et al. Degradation of diesel with microorganisms in rhizosphere of *Carex phacota* Spr. *Procedia Environmental Sciences*, 2011, 8: 61—67
- [24] Rentz J A, Alvarez P J, Schnoor J L. Benzo[a]pyrene cometabolism in the presence of plant root extracts and exudates: Implications for phytoremediation. *Environmental Pollution*, 2005, 136(3): 477—484
- [25] Mueller J G, Devereux R, Santavy D L, et al. Phylogenetic and physiological comparisons of PAH-degrading bacteria from geographically diverse soils. *Antonie van Leeuwenhoek*, 1997, 71(4): 329—343

GRADIENT DISTRIBUTION OF BOUND-PAH RESIDUES IN DIFFERENT LAYERS OF RHIZOSPHERE SOILS OF MOLEPLANT AND WOOD SORREL GROWING IN POLLUTED REGIONS

Wang Yize Gao Yanzheng[†] Peng Anping Chen Zeyou Sun Bingqing

(Institute of Organic Contaminant Control and soil Remediation, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with highly mutagenic and carcinogenic properties are commonly found in the soil environment. Soil contamination by PAHs has become a major health risk issue. PAHs are widespread and occur at high concentrations (hundreds of mg kg⁻¹) in soils of many countries. Since natural and xenobiotic PAHs present in soil may be absorbed by plants, PAHs can enter human and animal bodies through the food chain/web. Because of the health hazards of PAHs, understanding the distribution of PAH residues in rhizospheric soils is of crucial importance for risk assessment of PAH-contaminated areas.

The distribution of PAHs in the rhizosphere affects their fate in the soil-plant system. After diffusion into rhizosphere soil, root exudates gradually disappear as a result of radial dilution and microbial consumption. Because these root exudates are ready carbon and energy sources to bacteria, a bacterial gradient is observed with a greater number of heterotrophs and PAH-degrading bacteria closest to the roots, which may generate a gradient of PAH degradation between the rhizosphere and bulk soil. Recently, it was reported that the residual concentrations of PAHs showed a rising gradient from the rhizoplane to the loosely adhering soil after 40 and 50 d, and were significantly and negatively correlated with the amount of root exudates in the rhizosphere. This was further supported by an in situ observation that concentrations of 11 EPA-priority PAHs in rhizosphere soils increased with the distance (0 ~ 9 mm) from the root surface. However, the documented gradient distributions in rhizosphere soils are overwhelmingly about the total concentrations of PAHs as well as other organic compounds.

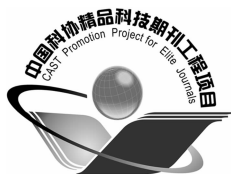
The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) definition reserves the term of bound residues for the parent compound and its metabolites that cannot be extracted from soil using organic solvents. Bound residues have a direct effect on long-term partitioning behavior, bioavailability, and toxicity of the organic contaminants in soil. The formation of bound residue is considered to act as a soil detoxification process by permanently binding compounds into soil matrices, and the bioavailability of bound residues is the final endpoint for risk assessment and regulatory management of organic chemicals in the soil environment. However, there is little information available on the distribution of their bound residues in the rhizosphere.

Therefore investigations were made of rhizospheric gradient distribution of bound-PAH residues (reference to parent compounds) in soils on a field scale. In moleplant (*Euphorbia lathyris* L.) and wood sorrel (*Oxalis corniculata* L.) fields of yellow brown earth near a petrochemical plant, rhizosphere soils of the plants were sampled including the rhizoplane, strongly adhering soil, and loosely adhering soil, for analysis of content and gradient distribution of PCBR (Parent compound of bound residue) in the rhizosphere. Results show that PCBRs of the ten EPA-priority PAHs were detected in

both the rhizosphere and non-rhizosphere soils, about 3.31 mg kg^{-1} in concentration in the latter, much higher than in the former ($1.07 \sim 1.82 \text{ mg kg}^{-1}$). The concentration of PCBRs increased with the distance ($0 \sim 9 \text{ mm}$) from the root surface. It is feasible to use rhizosphere effect (R , in percent) to measure the proportion of the decrement of PCBRs in concentration in the rhizosphere as against that in the non-rhizosphere soil, R decreased with increasing distance from the root. R of the total PCBRs of PAHs in three continuous layers of rhizosphere reached $45.15\% \sim 67.66\%$. R of two-ringed PAHs was the highest ($61.18\% \sim 93.50\%$), while R of four-and five-ringed PAHs the lowest ($2.39\% \sim 6.31\%$), which indicates that the PCBRs of PAHs with fewer rings are more liable to transformation in the rhizosphere. R of the PCBRs in the rhizosphere of moleplants was found to be relatively higher than that of wood sorrels, suggesting that the rhizosphere of moleplants was more favorable to transformation of PCBRs. The gradient distribution of PCBRs in the rhizosphere is closely related to that of root exudates, while type of PAHs and rhizosphere environment affect significantly distribution of PCBRs. The findings of this work provide some important information on fate of PAHs in the soil environment and are useful in risk assessment of PAHs-contaminated soils and development of strategies for remediation of contaminated areas.

Key words Polycyclic aromatic hydrocarbons; Bound residue; Rhizosphere; Gradient distribution; Soil

(责任编辑:卢萍)



土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 1 期 2015 年 1 月

目 次

综述与评论

农业土壤学研究:侯光炯学术思想形成之考察——纪念侯光炯先生诞辰 110 周年..... 申丽娟 丁恩俊 陈绍兰等(1)

土壤多样性研究趋势与未来挑战 任圆圆 张学雷(9)

土壤磷酸盐氧同位素分析方法和应用研究进展 张 晗 王佳妮 郭庆军等(19)

研究论文

土壤制图中多等级代表性采样与分层随机采样的对比研究 杨 琳 朱阿兴 张淑杰等(28)

河南省典型淋溶土土系划分研究 鞠 兵 吴克宁 李 玲等(38)

黄土坡面细沟侵蚀发育过程与模拟 吴淑芳 刘政鸿 霍云云等(48)

黄土丘陵区小流域土壤有效水空间变异及其季节性特征 高晓东 吴普特 张宝庆等(57)

科尔沁沙丘-草甸相间地区表土饱和和导水率的土壤传递函数研究 孙 丽 刘廷玺 段利民等(68)

砒砂岩风化物对土壤水分特征曲线及蒸发的影响 张 磊 齐瑞鹏 张应龙等(77)

稳定同位素 ²⁰²Hg 稀释技术测定土壤汞有效性——与化学提取方法比较..... 郑顺安 徐志宇 王 飞等(87)

土壤提取液中酰基高丝氨酸内酯的气相色谱-质谱检测方法优化 生弘杰 宋 洋 卞永荣等(95)

复合污染土壤中土霉素的吸附行为及其对土壤重金属解吸影响的研究 陈励科 马婷婷 潘 霞等(104)

污染区千金子和酢浆草根际土壤中 PAHs 结合态残留的梯度分布 王意泽 高彦征 彭安萍等(112)

土壤磷解吸特性对菜稻轮作田间渗漏水总磷浓度的影响 章明清 李 娟 孔庆波(120)

湖区小麦-玉米轮作模式下不同施肥措施调控氮磷养分流失研究 谭德水 江丽华 谭淑樱等(128)

鄱阳湖洲滩湿地土壤-水-植物系统中磷的静态迁移研究 徐 进 徐力刚 丁克强等(138)

菇菜套作对土壤微生物群落的影响 陈 敏 王军涛 冯有智等(145)

黄土高原油松根际土壤酶活性及真菌群落多样性研究——以黄龙山林场为例 褚洪龙 李 莎 唐 明(154)

硅介导番茄青枯病抗性的土壤定量蛋白质组学研究 陈玉婷 林威鹏 范雪滢等(162)

有机无机肥配施对红壤旱地花生生理特性、产量及品质的影响 许小伟 樊剑波 陈 晏等(174)

氮素富集对青藏高原高寒草甸土壤有机碳迁移和累积过程的影响 李林森 程淑兰 方华军等(183)

长期施肥下黑土活性有机质和碳库管理指数研究 何翠翠 王立刚 王迎春等(194)

火烧和保留采伐剩余物对土壤有机碳矿化的影响 吴君君 杨智杰 刘小飞等(203)

研究简报

碳氮稳定同位素检测能力的验证——2013 年实验室间比对分析结果的汇总 曹亚澄 韩 勇 唐昊冶等(212)

土壤厚度的划分标准与案例研究 易 晨 李德成 张甘霖等(220)

积盐条件下土壤酸化过程的特异性研究 王媛华 段增强 赵 宇等(228)

四川省不同区域水稻氮肥施用效果研究 张 智 王伟妮 李 昆等(234)

小叶锦鸡儿灌丛化对退化沙质草地土壤孔隙特征的影响 李宗超 胡 霞(242)

信息

《土壤学报》2013 年度优秀论文评选揭晓 (241)

封面图片:黄土坡面细沟形态发育过程(由吴淑芳提供)

CONTENTS

Reviews and Comments

Agricultural soil science research: Formation of Hou Kuangchun's academic thought—Celebrate 110th anniversary of Mr Hou Kuangchun's birth Shen Lijuan, Ding Enjun, Chen Shaolan, et al. (8)

Study on pedodiversity: Status quo and future challenges Ren Yuanyuan, Zhang Xuelei (17)

Advance in study on method for oxygen isotopic analysis of phosphate in soil and its application Zhang Han, Wang Jiani, Guo Qingjun, et al. (26)

Research Articles

A comparative study of multi-grade representative sampling and stratified random sampling for soil mapping Yang Lin, Zhu A-xing, Zhang Shujie, et al. (37)

Classification of Typical Argosols of Henan Province at soil series level of Chinese Soil Taxonomy Ju Bing, Wu Kening, Li Ling, et al. (47)

Development of rill erosion on loess slope and its simulation Wu Shufang, Liu Zhenghong, Huo Yunyun, et al. (55)

Spatial variability of available soil moisture and its seasonality in a small watershed in the hilly region of the Loess Plateau Gao Xiaodong, Wu Pute, Zhang Baoqing, et al. (66)

Prediction of saturated hydraulic conductivity of surface soil in sand-dune-and-meadow interlaced region of Horqin with pedo-transfer functions method Sun Li, Liu Tingxi, Duan Limin, et al. (75)

Effects of amendment of aeolian sandy soil and loess with soft sandstone on soil water retention curve and evaporation Zhang Lei, Qi Ruipeng, Zhang Yinglong, et al. (85)

Comparison between stale isotope ²⁰²Hg dilution technique and chemical extraction in determining Hg availability in two typical soils of China Zheng Shunan, Xu Zhiyu, Wang Fei, et al. (94)

Optimization of determination of N-acyl-homoserine lactones in soil solution with Gas-Chromatography-Mass Spectrometry Sheng Hongjie, Song Yang, Bian Yongrong, et al. (102)

Sorption behavior of oxytetracycline in complex contaminated soil and its effects on desorption of heavy metals in the soil Chen Like, Ma Tingting, Pan Xia, et al. (111)

Gradient distribution of bound-PAH residues in different layers of rhizosphere soils of moleplant and wood sorrel growing in polluted regions Wang Yize, Gao Yanzheng, Peng Anping, et al. (118)

Soil P desorption characteristics and their effects on total P concentration in percolating water in fields under vegetable-rice rotation system Zhang Mingqing, Li Juan, Kong Qingbo (127)

Effects of fertilization controlling nitrogen and phosphorus loss from farmland under wheat-maize rotation in Nansi Lake region Tan Deshui, Jiang Lihua, Tan Shuying, et al. (137)

Static transfer of phosphorus in the soil-water-plant system of beach wetlands in Poyang Lake Xu Jin, Xu Ligang, Ding Keqiang, et al. (144)

Changes in soil microbial community in response to tomato-*Agaricus bisporus* interplanting Chen Min, Wang Juntao, Feng Youzhi, et al. (152)

Soil enzyme activity and fungal community diversity in rhizosphere of *Pinus tabulaeformis* Carr. growing on Loess Plateau— A case study of Huanglongshan forest farm Chu Honglong, Li Sha, Tang Ming (161)

Soil quantitative proteomic analysis of silicon-mediated resistance of tomato (*Solanum lycopersicum*) to *Ralstonia solanacearum* Chen Yuting, Lin Weipeng, Fan Xueying, et al. (172)

Effect of manure combined with chemical fertilizer application on yield, kernel quality and physiological characteristics of peanut to red soil in subtropical China Xu Xiaowei, Fan Jianbo, Chen Yan, et al. (181)

Effects of nitrogen enrichment on transfer and accumulation of soil organic carbon in alpine meadows on the Qinghai-Tibetan Plateau Li Linsen, Cheng Shulan, Fang Huajun, et al. (192)

Effect of long-term fertilization on labile organic matter in and carbon pool management index of black soil He Cuicui, Wang Ligang, Wang Yingchun, et al. (202)

Effect of prescribed burning and reservation of logging residues on soil organic carbon mineralization Wu Junjun, Yang Zhijie, Liu Xiaofei, et al. (210)

Research Notes

Testing of proficiency for measurement of carbon and nitrogen stable isotopes Cao Yacheng, Han Yong, Tang Haoye, et al. (218)

Criteria for partition of soil thickness and case studies Yi Chen, Li Decheng, Zhang Ganlin, et al. (227)

Specificity of soil acidification affected by salt accumulation Wang Aihua, Duan Zengqiang, Zhao Yu, et al. (233)

Effects of nitrogen fertilization on rice in different regions of Sichuan Province Zhang Zhi, Wang Weini, Li Kun, et al. (240)

Effects of shrub (*Caragana microphylla* Lam) encroachment on soil porosity of degraded sandy grassland Li Zongchao, Hu Xia (248)

Cover Picture: Rill morphological development process on loess slope (by Wu Shufang)