

野外 Lysimeter 试验 ^{14}C 同位素示踪研究土壤-小麦系统多环芳烃萘的环境归趋

杜文超¹, 孙媛媛², 曹璐², 朱建国³, 季荣¹, 王晓蓉¹, 郭红岩^{1,3}

(1.污染控制与资源化研究国家重点实验室,南京大学环境学院,江苏 南京 210093;2.污染控制与资源化研究国家重点实验室,南京大学水科学系,江苏 南京 210093;3.土壤与农业可持续发展国家重点实验室,中国科学院南京土壤研究所,江苏 南京 210008)

摘要:采用 ^{14}C 同位素示踪技术和野外 Lysimeter 试验,进行了小麦种植条件下多环芳烃萘(naphthalene)的环境归趋的量化研究。结果表明,气态损耗是土壤中外源萘含量减少的主要途径,其中矿化损失约占气态损耗的 84.41%,作物的存在可显著促进萘的气态损耗,矿化速率和挥发速率可分别提高 43.51%和 190.32%,其原因可能与植物的根系分泌活动有关。经过一个小麦生长周期,土壤表层残留 ^{14}C 占施入量的 1.73%;对土壤柱样的分层分析和土壤渗滤放射性强度测定发现,萘存在明显的纵向迁移现象并可能影响地下水水质,渗滤损失约占施入总量的 0.043%;收获期萘在小麦体内含量仅占外源施入量的 0.003%,但小麦籽粒已明显检测到 ^{14}C 的存在,浓度约为 $0.16\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,因此农田环境中多环芳烃残留对食品安全的影响也应引起重视。

关键词:多环芳烃;同位素示踪;Lysimeter;土壤;环境归趋

中图分类号:X171.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)08-1557-05

Fate of ^{14}C -Labeled Naphthalene in Field Lysimeter with Growth of Wheat Plants

DU Wen-chao¹, SUN Yuan-yuan², CAO Lu², ZHU Jian-guo³, JI Rong¹, WANG Xiao-rong¹, GUO Hong-yan^{1,3}

(1.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China;
2.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Department of Hydrosciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China;
3.State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Outdoor lysimeter with wheat plant growth was used to investigate the environmental fate of ^{14}C -labeled naphthalene in soil. Results showed that gaseous loss was the main pathway to reduce the naphthalene in soil, and 84.4% of initially applied ^{14}C was evaporated from soil as $^{14}\text{CO}_2$. Wheat plants markedly enhanced the gaseous loss, by 43.5% and 190.3% for mineralization and volatilization loss, respectively. After a growth cycle of wheat, 1.7% of initial applied ^{14}C remained in the soil. Determination of the vertical distribution of the radioactivity showed that the highest content was located in the top 10 cm soil layer, followed by the 10~20 cm soil layer. In view of the detectable radioactivity found in the leachate, vertical migration of naphthalene could result in serious contamination of ground water. The wheat plants contained 0.003% of the initial ^{14}C , while the radioactivity detected in the wheat grains corresponded to $0.16\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of naphthalene contamination in the grains, indicating the adverse effect of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in soil on food safety.

Keywords: naphthalene; ^{14}C -labeled; Lysimeter soil; environmental fate

土壤作为重要的环境介质,承担着 90%以上的多环芳烃(PAHs)环境负荷^[1],成为环境中 PAHs 的重要归属^[2]。进入土壤环境中的 PAHs 将通过一系列的物

理、化学和生物过程,对环境产生长期和深远的影响。我国已经开展关于 PAHs 进入土壤后迁移转化的研究,也有少量农作物中 PAHs 含量分配的报道^[3-4]。野外农田环境下 PAHs 环境行为在国外虽有少数报道^[5],但关注的也只是土壤中残留部分,对于进入土壤环境中的外源 PAHs 质量平衡,也就是各归趋途径所占的比例鲜有涉及。

萘是 PAHs 中水溶性、挥发性最强,广泛存在于环境中的一种有机物。世界上许多水体、土壤中都有

收稿日期:2008-12-19

基金项目:国家自然科学基金重点项目(20637030);土壤中持久性有机有毒污染物的迁移转化规律及对地下水的影响资助项目

作者简介:杜文超(1981—),女,硕士生,主要从事土壤环境化学研究。E-mail:shengood-123@163.com

通讯作者:郭红岩 E-mail:hyguo@nju.edu.cn

萘的存在。

本文采用 ^{14}C 示踪技术, 利用 Lysimeter 试验, 研究了野外耕作条件下, 外源多环芳烃萘的环境归趋, 以期定量评估土壤 PAHs 污染对农产品以及地下水的影响。

1 材料与方法

1.1 试验农田概况

利用设在中国科学院常熟农业生态实验站的野外 Lysimeter 进行试验, 站区所在地属亚热带中部湿润季风气候。年平均气温 $15.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\geq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的有效积温为 $49\ 933.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 年降雨量 $1\ 038\text{ mm}$, 年日照 $2\ 203\text{ h}$, 年平均太阳总辐射量 $4.94\times 10^5\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, 无霜期 242 d 。站区地形属阳澄湖低洼湖荡平原, 海拔 1.3 m 。供试土壤为湖积物上发育的潜育型水稻土(乌栅土), 其 $1\sim 15\text{ cm}$ 土壤的基本性状为: $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}, \text{水土比 } 2.5:1) 7.36$ 、全碳 $20.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

Lysimeter 土柱建于 2000 年, 用 1 cm 厚的 PVC 板制成高 100 cm 、内径 80 cm 的圆筒, 将圆筒套上事先砌成的高 81 cm 、内径略大于 80 cm 的原状(未扰动)土柱, 底部垫 4 cm 石英砂(事先用 $5\%\text{ HCl}$ 处理, 过 70 目筛), PVC 板封闭圆筒底部, 底板中部钻孔引管以收集渗滤液。试验开始前, 将土柱挖出表层 15 cm , 晾干敲碎后加入 ^{14}C -萘, 拌匀后将土回填至土柱中, 采样测定初始放射性强度和污染物含量($126.32\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。本试验以小麦作为供试植物, 于 2007 年 11 月下旬播种, 考虑气体收集方便, 采用穴播的方式种植, 田间管理与大田保持一致。

1.2 气态损耗样品采集与分析测定

收集装置: 土样污染回填后即开始收集测定气态

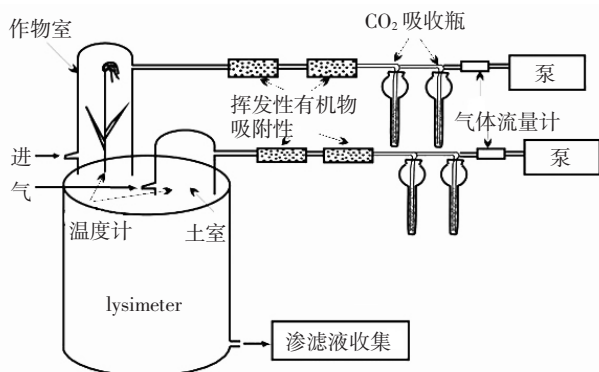


图 1 挥发和矿化气态损耗测定的气体连续收集装置示意图
Figure 1 Test system to quantify the mineralization and volatilization of ^{14}C -labeled chemicals from plant and soil surfaces separately

损耗。气体连续收集体系如图 1 所示, 该体系参考 Schroll^[6-7]的体系并根据实际需要加以改良: 采用两个透明玻璃罩分别用于收集土壤和作物表面挥发损失的 ^{14}C -有机物及矿化产生的 $^{14}\text{CO}_2$, 随后气流依次通过两个树脂(NDA-150)吸附柱和两个洗瓶(内装 $1\text{ L } 2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液)来分别捕获挥发出来的 ^{14}C -有机物和 $^{14}\text{CO}_2$ 。为减少对作物生长的影响, 玻璃罩的位置会经常变动。每周采样并更换树脂和吸收液。

为确定气态损耗的总放射剂量, 分别根据玻璃罩覆盖的表面积和生物量来计算整个 Lysimeter 中土壤和作物表面的 ^{14}C -有机物挥发和矿化量。

分析测定: 捕获挥发性有机物用的树脂使用丙酮-正己烷($v:v=1:1$)进行索氏抽提。测定抽提溶液的总体积, 并取部分加入闪烁液(Lumasafe Plus, Lumac LSC BV, Groningen, The Netherlands)。同样也取部分捕获 $^{14}\text{CO}_2$ 的碱液, 加入闪烁液。所有样品均采用液晶闪烁计数仪(Liquid Scintillation Counter, LS6500, Beckman CoulterTM, USA)进行测定。

1.3 渗滤液的收集和分析测定

考虑到麦季地下水位较低, 本试验在降雨或融雪水超过土壤持水力开始下渗时即用玻璃瓶在土柱底部收集渗滤液。渗滤液收集后当天测定其中放射性含量, 或 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存, 3 d 内测定。测定方法和上述捕获 $^{14}\text{CO}_2$ 的碱液测定方法相同。

1.4 植物和土壤样品的采集和分析测定

在小麦生长的幼苗期、分蘖期、抽穗期、孕穗期和收获期采集地上部植株和耕作层土样, 收获期植株经自然晾晒风干后采集麦粒。小麦种植结束后, 在 Lysimeter 上打一直径为 2 cm 、深度为 80 cm 的柱样, 10 cm 一层, 分层保存。小麦样和土样经冷冻干燥后, 研磨过 80 目筛。植物样和土样的抽提和测定方法与上述处理树脂方法相同。

1.5 统计分析

试验结果表示为平均数 $\pm$ 标准误差(Mean $\pm$ SDE); 单边 t 检验法对组间数据进行差异性显著分析, $P<0.05$ 被认为是差异显著, $P<0.01$ 表明差异极显著。

2 结果与分析

2.1 气态损耗量

对于挥发性较强的 PAHs, 气态损耗是其在土壤中降低的重要途径。已有很多试验证实有机物矿化^[6-8]和挥发过程对化合物损耗的影响^[9-11]。由表 1 可以看出, 在污染初期(25 d)有 28.46% 的 ^{14}C 以气体形式

表 1 各生长期 ^{14}C 气态损耗情况Table 1 Gaseous ^{14}C -labeled loss of naphthalene

损耗比例	有机物挥发损耗	$^{14}\text{CO}_2$ 形式损耗	总损耗
污染初期	土壤	22.40%	6.06%
幼苗期	土壤	0.11%	46.41%
	植物	0.16%	21.77%
	总耗	0.27%	68.45%
分蘖期	土壤	0.08%	3.04%
	植物	0.02%	1.30%
	总耗	0.10%	4.35%
抽穗期	土壤	ND	3.05%
	植物	ND	1.48%
	总耗	ND	4.57%
孕穗期	土壤	ND	0.86%
	植物	ND	0.45%
	总耗	ND	1.31%
总损耗	23.14%	84.47%	107.61%

注:ND 为未检出,下同。

损耗,而且主要是有机物挥发带来的损耗。幼苗期共有 68.45% 的 ^{14}C 以气体形式损耗,而 68.18% 的以矿化产物 $^{14}\text{CO}_2$ 形式损耗。分蘖期仍有少量气态损耗而且主要是 $^{14}\text{CO}_2$ 形式。虽然抽穗期和孕穗期的有机物挥发部分已经检测不出来,但仍有少量以 $^{14}\text{CO}_2$ 形式损耗。结果表明气态损耗是土壤中萘损耗的最主要途径,并且挥发过程在初期占主要部分,而后随着矿化作用不断加强, $^{14}\text{CO}_2$ 形式的气态损耗逐渐占据主要位置,后期由于土壤中残留量的降低和老化作用,气态损耗逐渐减弱。

根据相同作用面积(玻璃罩覆盖面积 πr^2 , $r=7.5$ cm)、有植物存在的表面和单纯土壤表面的气态损耗计算结果(表 2)可知,幼苗期植物存在的土壤表面挥发量和矿化成 $^{14}\text{CO}_2$ 损耗分别是无植物存在土壤表面挥发量的 6 倍和 1.94 倍,后期虽然对挥发没有促进作用,但对矿化仍有明显的促进作用。整个作物生长期(作物存在的条件下),萘的矿化速率和挥发速率分别提高了 43.51% 和 190.32%。与许多前人研究结

表 2 作物存在对萘气态损耗的影响

Table 2 Effect of plants on gaseous loss of naphthalene

损耗	幼苗期		分蘖期		抽穗期		孕穗期	
百分比	有作物	无作物	有作物	无作物	有作物	无作物	有作物	无作物
有机物挥发损耗	0.022	0.005	0.003	0.004	ND	ND	ND	ND
$^{14}\text{CO}_2$ 形式损耗	3.111	2.165	0.186	0.142	0.211	0.142	0.064	0.040
总损耗	3.133	2.170	0.189	0.146	0.211	0.142	0.064	0.040

果一致。Doerfler 等^[8]关于杀虫剂挥发的结果表明植物的存在对杀虫剂的挥发有促进作用;Schwab 等^[12]利用紫花苜蓿和牛毛草研究植物根系对萘的吸附降解情况,也发现通过植物挥发可去除土壤中 32%~45% 的萘;Liste 和 Alexander^[13]的研究结果也表明几种不同的植物均可促进萘的降解。可能是由于根际作用增加了微生物降解菌的数量和植物分泌有机物为微生物共代谢提供了基质底物的原因。

气态损耗结果表明损耗量稍高于外源添加总量,可能是分析采样量等原因引起的误差。

另外,玻璃罩的使用会对于萘的挥发产生促进作用,罩内温度稍高会增加挥发及微生物降解作用;同时抽气过程也一定程度上加速了玻璃罩局部的气体流通速率。如何更好地解决温度和气体流动对试验结果的影响有待于试验装置的进一步改进。

2.2 土壤中 ^{14}C -化合物随渗滤液的损耗

麦季降水较少,共收集到 2 次渗滤液。2008 年 1 月 23 日雨后收集渗滤液 1 次,测定体积为 10.70 L,根据 ^{14}C 活性计算共损耗 0.041%。2008 年 2 月 2 日降雪,降雪消融后收集到渗滤液 1 次共 11.50 L,损耗 0.002%。所以,整个麦季共有 0.043% 的 ^{14}C -化合物随渗滤液损耗。

2.3 表层土壤中 ^{14}C -化合物残留量的变化

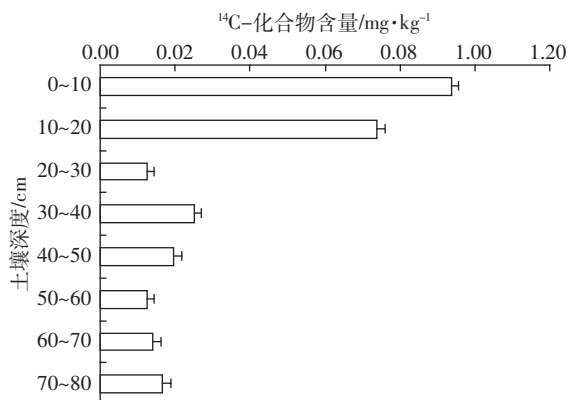
由表 3 可看出,初期污染的污染物只有约 2% 残留在土壤中影响到小麦的生长,在小麦生长幼苗期、分蘖期、抽穗期和孕穗期,土壤中萘含量分别为 3.65、3.39、2.41 和 2.30 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。前期的气态损耗使得土壤中的污染物含量大大降低。

2.4 Lysimeter 不同深度 ^{14}C -化合物含量的变化

PAHs 在土壤中的纵向迁移能力直接关系到其对地下水的影响。PAHs 进入到土壤表面后,通过光解、挥发、分配、降解等过程最终影响到它们在土壤剖面上的纵向迁移行为^[15-16]。Kieron 等^[17]研究结果表明,PAHs(荧蒹和苯并[a]芘)在土壤中的纵向迁移速率为 $0.01\sim 0.14 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 。还有研究证明,PAHs 在土壤中

表 3 不同生长期表层土壤中 ^{14}C -化合物含量Table 3 ^{14}C -chemical content in soil

小麦生长期	残留百分比/%	土壤残留浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
幼苗期	2.74	3.65
分蘖期	2.54	3.39
抽穗期	1.81	2.41
孕穗期	1.73	2.30

图2 不同深度 ^{14}C -化合物的含量变化Figure 2 Vertical distribution of ^{14}C -chemical in soil

的迁移与下渗有关^[18]。

图2显示 ^{14}C -化合物经过一个麦季后在 0~80 cm 不同深度含量的差异。由图可知, ^{14}C -化合物主要残留在表层, 1~10 cm 含量最高($0.94 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 10~20 cm 其次($0.74 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 20 cm 以下含量均低, 但没有明显降低趋势($0.12\sim 0.25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 不等)。说明污染物主要还是残留在表层土壤。这与陈静等^[14]研究天津地区土壤中 PAHs 纵向分布规律以及孙大志等^[19]研究张士灌区土壤中多环芳香烃菲(PHEs)的垂向分布与迁移的结果一致。

2.5 小麦地上部和麦粒中 ^{14}C -化合物富集量

植物体内多环芳烃分配和运移的研究具有重要的理论意义与实际意义, 关系到对人类健康的影响。有调查表明我国部分地区蔬菜中 PAHs 含量较高, 存在着不可忽视的生态风险^[9]。

由表4可看出, 小麦地上部对污染物有一定的富集作用, 幼苗期污染物含量最高, 达 $19.39 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 且随着生长期增长, 富集浓度呈下降趋势。分析可能原因是植物本身对污染物的降解作用, 以及植物生物量的增加带来的稀释作用所致。收获的成熟期麦粒中萘及其代谢产物浓度的含量为 $0.16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 表明污染物已经进入人类摄食的麦粒中, 可能会对人类健康造成威胁。植物地上部生物量(不包括麦粒部分)为

表4 不同生长期小麦地上部中 ^{14}C -化合物含量Table 4 ^{14}C -chemical content in wheat shoots

小麦生长期	小麦地上部 ^{14}C -化合物浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
幼苗期	19.39
分蘖期	12.71
抽穗期	2.12
孕穗期	1.90

193.4 g, 麦粒共 183.4 g, 进入植物体内的 ^{14}C -化合物约占加入 ^{14}C 总量的 0.003%。

3 讨论

本文利用野外 Lysimeter 和 ^{14}C 同位素示踪开展了多环芳烃环境归趋的定量化研究, 初步给出了外源多环芳烃萘进入土壤环境的质量平衡, 发现气态损耗是土壤中萘最重要的降低途径(107.61%)。土壤中污染物浓度高时, 气体挥发是土壤中萘损耗的主要形式。随时间延长, 气体挥发逐渐减弱, 矿化作用逐渐加强并占据主要地位, CO_2 成为本条件下土壤中萘损耗的最主要形式。作物的存在可显著促进多环芳烃的气态损耗, 矿化速率和挥发速率可分别提高 43.51% 和 190.32%。PAHs 在土壤中可随渗滤液纵向迁移对地下水产生威胁, 经过一个麦季后萘虽主要残留在表层土壤, 但在 0~80 cm 土层均能检出。残留在土壤中的 PAHs 可进入植物体, 有可能威胁到食品安全和人类健康。然而, 本研究中测定的 ^{14}C 标记有机物挥发及残留部分均为 ^{14}C -化合物的总量 (^{14}C 活性相应的初始形态萘的含量), 并未区分母体化合物及各种降解产物, 对于气体挥发、渗滤液、土壤残留以及植物体内的 ^{14}C -化合物的具体形态目前还不清楚。此外, 小麦体内 ^{14}C -化合物主要来源于根系土壤吸收还是矿化, $^{14}\text{CO}_2$ 被小麦光合利用在吸收、土壤中多环芳烃的纵向迁移的机理也有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] Wild S R, Jones K C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the united kingdom environment; a preliminary source in inventory and budget[J]. *Environmental Pollution*, 1995, 101(1): 91-108.
- [2] Wilcke W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[J]. *A Review Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2000, 163: 229-248.
- [3] Tao S, Jiao X C, Chen S H, et al. Accumulation and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice oryza sativa[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 140(3): 406-415.
- [4] 焦杏春, 陈素华, 沈伟然, 等. 水稻根系对多环芳烃的吸着与吸收[J]. *环境科学*, 2006, 27(4): 760-764.
JIAO Xing-chun, CHEN Su-hua, SHEN Wei-ran, et al. Sorption and absorption of PAHs to rice roots[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(4): 760-764.
- [5] Schroll R, Kühn S. Test system to establish mass balances for ^{14}C -labeled substances in soil-plant-atmosphere systems under field conditions[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 1537-1544.
- [6] Schroll R, Doerfler U, Scheunert I. Volatilization and mineralization of ^{14}C -labelled pesticides on lysimeter surfaces[J]. *Chemosphere*, 1999, 39: 595-602.

- [7] Schroll R, Langenbach T, Cao G. Fate of [^{14}C] terbutylazine in soil-plant systems[J]. *Science Total Environment*, 1992, 123/124:377-389.
- [8] Doerfler U, Adler-Koehler R, Schneider P, et al. A laboratory model system for determining the volatility of pesticides from soil and plant surfaces[J]. *Chemosphere*, 1991, 23:485-496.
- [9] 程家丽, 黄启飞, 魏世强, 等. 我国环境介质中多环芳烃的分布及其生态风险[J]. 环境工程学报, 2007, 1(4):138-145.
Chen J L, Huang Q F, Wei S Q, et al. A review on distribution and risks of pollution from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in China[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(4):138-145.
- [10] Hornberger G M, Mills A L, Herman J S. Bacterial transport in porous media: evaluation of a model using laboratory observations[J]. *Water-Resources*, 1992, 28(3):925-938.
- [11] Zhou W, Zhu K, Zhan H, et al. Sorption behaviour of aromatic anions on loess soil modified with cationic surfactant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003:209-218.
- [12] Schwab A P, Al-Assi A A, Banks M K. Adsorption of naphthalene onto plant roots[J]. *Environmental Quality*, 1998, 27:220-224.
- [13] Liste H, Alexander M. Plant-promoted pyrene degradation in soil[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(1):7-10.
- [14] 陈 静, 王学军, 陶 澍, 等. 天津地区土壤多环芳烃在剖面中的纵向分布特征[J]. 环境科学学报, 2004, 24(2):286-290.
Chen J, Wang X J, Tao S, et al. Vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in Tianjin Area[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(2):286-290.
- [15] Wild Simon R, Waterhouse Keith S, McGrath Stephen P, et al. Organic contamination in an agricultural soil with a known history of sewage sludge amendment: polynuclear aromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Science and Technology*, 1990, 24(13):1706-1711.
- [16] Richnow H H, Eschenbach A, Mahro B, et al. The use of ^{13}C -labelled polycyclic aromatic hydrocarbons for the analysis of their transformation in soil[J]. *Chemosphere*, 1998, 36(4):2211-2224.
- [17] Doick K J, Klingelmann E, Burauel P, et al. Long-term fate of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in an agricultural soil[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39:3663-3670.
- [18] Jones K C, Stratford J A, Tidridge P, et al. Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: long-term changes in profile distribution[J]. *Environmental Pollution*, 1989, 56, 337-351.
- [19] 孙大志, 李绪谦, 商书波, 等. 张士灌区土壤中多环芳香烃菲(PHEs)的垂向分布与迁移[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2008, 38(2):313-318.
SUN Da-zhi, LI Xu-qian, SHANG Shu-bo, et al. PHEs vertical distribution and migration in soils in Zhangshi Irrigated Area[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2008, 38(2):313-318.