

农田土壤-植物系统持久性有机污染物的界面过程与自修复

——以多氯联苯为例

骆永明^{1,2}, 涂 晨^{1,2}

(1. 中国科学院 烟台海岸带研究所 海岸带环境过程重点实验室, 山东 烟台, 264003;
2. 中国科学院 南京土壤研究所 土壤环境与污染修复重点实验室, 江苏 南京, 210008)

摘要: 土壤-植物系统是地球陆地表层生态系统中非常重要的亚系统, 对保障粮食安全与人体健康发挥着关键作用。持久性有机污染物是土壤环境中难降解、长残留的毒害污染物。这类有机污染物在土壤组分、土壤微生物和植物的共同作用下, 发生着一系列的物理化学与生物学的界面过程, 导致其或者生物有效性的降低和毒性的下降, 或者快速降解, 进而减少在食物链中传递的风险, 达到自然条件下土壤污染净化, 实现自修复。以多氯联苯为例, 综述了农田土壤-植物系统中持久性有机污染物的土壤组分界面过程、根际界面过程和植物体微界面过程研究进展, 提出了发挥土壤-植物系统降解净化作用, 实现持久性有机污染物自修复的新思路。参 30。

关键词: 土壤-植物系统; 根际持久性有机污染物; 多氯联苯; 生物有效性; 降解

中图分类号: S154.4 文献标识码: A 文章编号: 2095-2961 (2012) 02-0065-05

Advances in the Interfacial Processes and Self-remediation of Persistent Organic Pollutants in Soil-plant Systems: An Example of Polychlorinated Biphenyls

LUO Yong-ming^{1,2}, TU Chen^{1,2}

(1. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, CAS, Yantai 264003, China;

2. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, CAS, Nanjing 210008, China)

Abstract: The soil-plant system is a very important subsystem in the earth surface ecosystem, playing a key role in ensuring food security and human health. Polychlorinated biphenyls (PCBs) are one of the priority persistent organic pollutants (POPs) in soil environment. The interactions among soil colloids, microbes and plants change physio-chemical and biological processes of PCBs in soil-plant system, result in either decrease of pollutant bioavailability and toxicity or enhanced degradation, then reduce the risk in food chain through pollutant bio-transfer, and lead to decontamination and self-remediation eventually under natural environment. This paper presents an overview on advances in the interfacial processes of polychlorinated biphenyls in soil-microbe-plant systems, and put forward a theoretical principle of self-remediation of POPs contaminated soil.

Key words: polychlorinated biphenyls; soil-microbe-plant system; rhizosphere; persistent organic pollutants; bioavailability; degradation

0 引言

随着工业化、城市化、农业集约化的快速发展, 人类肆意排放的巨量污染物对土壤环境质量造成的负面影响日益突出, 土壤环境安全与生态系统健康的压力与日俱增, 土壤污染控制与修复的社会需求迫在眉睫。近十多年来, 包括生物修复、物理修复、化学修复及其联合修复在内的污染土壤修复理论与技术研究成为了全球范围的研究热点。土壤-生物系统是陆地表层生态系统中重要组成部分, 在接受各类污染物的同时, 也在发挥其净化的功能。在土壤矿物质、有机质、微生物以及植物的共同作用下, 进入土壤的污染物, 可通过吸附、沉淀、络合、氧化还原以及生物降解与植物吸收代谢等作用, 转变为难迁移或低(无)

收稿日期: 2012-03-12.

基金项目: 国家自然科学基金项目(40921061, 40701080); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-Q02-06); 江苏省自然科学基金项目(BK2009016)。

第一作者及通讯作者简介: 骆永明(1962-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为土壤环境与污染修复。

毒性物质而减少在食物链中传递风险,从而净化被污染土壤,实现自修复。

土壤-植物系统是地球生态系统中与人类生存与健康关系最为密切的亚系统。它一方面为人类生存发展提供食物和纤维等基本物质,创造舒适的环境条件,另一方面,环境污染物也可以通过土壤-植物系统的传输直接影响人体健康^[1]。土壤-植物系统中污染物的界面反应过程与净化修复作用,总体上涉及:①土壤有机组分、无机组分及其复合体对污染物的吸持、络合、沉淀、氧化还原和共迁移;②土著微生物和土壤动物对污染物的吸收、代谢、转化、降解或固定;③植物对污染物的吸收、积累、分配、转化、挥发和降解等。目前,国内外有关重金属在土壤-植物系统中界面过程与修复研究较多^[2],而有关持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)在农田土壤-植物系统中界面过程与修复研究报道较少。多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是一类世界关注的土壤环境中持久性有机污染物。鉴此,结合所在的科研团队近年来在土壤有机污染与生物修复领域的研究工作,以多氯联苯为例,综述了土壤-植物系统中 POPs 的主要界面过程与生物修复研究进展,提出了基于土壤-微生物-植物系统功能的 POPs 污染土壤自修复新思路。

1 土壤组分界面过程

土壤界面主要指土壤固相、土壤溶液以及土壤孔隙气相三相交界处形成的界面。组成土壤固相的各种黏土矿物、黏粒氧化物、腐殖质和微生物等,大多是具有较大比表面积的带电微米或纳米胶体颗粒。土壤胶体微界面是土壤中最活跃的点位,对土壤中污染物的迁移、转化、降解及其生态环境效应起决定性作用^[3]。有机污染物在土壤环境中迁移及其生物有效性通常取决于它们与土壤不同组分的相互作用。土壤有机质和黏土矿物通常被认为是影响有机污染物在土壤环境中行为的两个最重要因素。土壤有机质通常以游离态和结合态存在,游离态包括不分解或部分分解的动植物残体和微生物生物量,而结合态则以有机-无机复合体形式存在,有机质主要吸附在矿物表面或锁定在土壤微团聚体内部^[4]。倪进治等^[5]研究表明,土壤中游离态有机质的含量虽然只有 0.4% ~ 2.3%,但它所结合的多环芳烃(PAHs)类有机污染物含量占土壤中 PAHs 总量的 31.5% ~ 69.5%。游离态有机质中有机污染物的含量远远超过结合态有机质中的含量,这是因为有机质是有机污染物的主要吸附剂,而游离态主要是由不同分解程度的植物残体和一些微生物结构体组成的有机质组分,其有机质的含量远远高于结合态。毕新慧等^[6]考察了 PCBs 在 5 种不同性质土壤中的吸附行为,结果表明 PCBs 在土壤中的吸附分为线性吸附和 Langmuir 非线性吸附两个过程;PCBs 在 5 种土壤上的吸附等温线无法用线性、Freundlich 或 Langmuir 中的任何一个方程来单独描述,而用线性和 Langmuir 组合方程则可以很好地反映 PCBs 在各种土壤中的吸附行为。此外,随着土壤中有机碳含量的增加,非线性吸附过程更加明显。

此外,土壤胶体颗粒大小对持久性有机污染物的吸附也有重要影响。土壤有机质通常可以分成具有不同化学组成和周转速率的有机质库,土壤粒径大小不同的颗粒组分中有机质库的周转速率不同,持久性有机污染物在这些有机质库中的分配特征可能是影响它们在土壤中的生物有效性和反应活性大小的关键因素^[7]。倪进治等^[8]以菲和苯并[a]芘作为代表物质,研究了持久性有机污染物在农业表层土壤(0 ~ 20 cm)不同粒径组分(黏粒、细粉粒、粗粉粒、细砂粒和粗砂粒)中的分配特征,结果表明菲和苯并[a]芘在不同粒径组分中的含量与粒径组分中有机质的含量均呈显著性正相关,粗粉粒有机质对菲和苯并[a]芘富集能力最强,黏粒有机质对菲和苯并[a]芘的富集能力最弱。Haque 等^[9]以 Aroclor1254 水溶液研究了 PCBs 在各种不同类型土壤颗粒上的吸附,结果表明,德尔蒙脱砂和硅胶不吸附任何 PCBs,PCBs 的吸附量按草木灰土、伊利石、蒙脱石、Kadinit 土依次减少。

2 土壤-植物根际界面过程

根际是指植物根系与土壤之间的微界面,其范围通常只有几 μm 到几 mm。根际是在物理、化学和生物学特性上不同于周围土体的根表面的一个微域环境^[10]。根际界面是污染物进入植物体内的主要通道,

决定着污染物向植物根系的运输、植物吸收、运转以及降解代谢。土壤-植物系统对持久性有机污染物的自修复受到根际界面的微生态过程所控制,包括植物根系生长释放的根系分泌物(包括有机阴离子、质子和酶等)、根际微生物的丰度和多样性、根瘤菌和菌根真菌的界面过程与效应^[11]。

2.1 植物根系分泌物

根系分泌物是植物与土壤、水、大气进行物质、能量和信息交换的载体,在改变污染物在根际微界面中的生物有效性、促进污染土壤的植物修复等领域具有重要作用。根系分泌物对 PCBs 类有机污染物在根际微界面环境行为产生影响作用的微生态过程可分为3类:①酶系统的直接微生态过程;②通过增加微生物的数量、提高其活性的间接微生态过程;③根系分泌物诱导的共代谢或协同代谢微生态过程^[11]。研究发现,植物根系可向土壤中分泌漆酶、脱卤酶、硝基还原酶、腈水解酶和过氧化物酶等胞外酶,直接参与对土壤中 PCBs 的降解代谢。Tu 等^[12]通过 PCBs 污染土壤的田间原位修复试验研究发现,在种植修复植物紫花苜蓿的根际土壤中,表征土壤氧化还原反应强度的脱氢酶和表征土壤微生物数量和总体活性的荧光素二乙酸酯酶活性均显著高于未种植的对照处理。Leigh 等^[13]的研究表明,某些树根所分泌的芳香类化合物可作为 PCBs 降解菌的代谢底物,促进它们的生长并提高对土壤 PCBs 的降解代谢能力。

2.2 根际微生物

在植物的根际活跃着大量的土著微生物,包括细菌、真菌和放线菌等,其中已有多种联苯降解微生物被先后鉴定纯化。根际微生物对 PCBs 类有机污染物的降解主要包括以下两种方式:一是以有机污染物为唯一碳源和能源,对 PCBs 进行直接矿化;二是在其他有机物的参与下共代谢降解 PCBs^[10]。采用 PCR-DGGE 等分子指纹技术,研究了 PCBs 污染农田土壤的植物修复过程中根际微生物多样性的动态变化^[12]。结果表明,种植修复植物的根际土壤中微生物多样性显著高于未种植的对照。在种植紫花苜蓿修复两年后的根际土壤中有多个新的微生物条带产生,进一步对这些新增条带进行测序后发现这些微生物大多属于已知的联苯降解菌,包括 *Actinobacteria* 属和 *Chloroflexi* 属^[14-15]。最近,研究小组采用 454 焦磷酸超高通量测序技术,对紫花苜蓿、黑麦草、高羊茅等多种修复植物的根际土壤微生物群落结构组成进行了比较分析,认为紫花苜蓿根际所特有的联苯降解菌群的丰度与多样性是影响植物修复 PCBs 效率的重要因素。徐莉等^[16]采用 PCR 与分子克隆的方法对经植物-微生物联合修复后的根际土壤中联苯双加氧酶 *bphA* 基因进行了生物信息学分析,发现 *bphA* 基因在 PCBs 污染土壤中普遍存在,且 *bphA* 基因的来源非常广泛,包括假单胞属、伯克霍尔德属、博特氏菌属、以及一些未知微生物物种来源,并且 *bphA* 基因的丰度与土壤联苯降解菌的数量存在相关性。

2.3 根瘤菌与菌根真菌

根瘤菌和菌根真菌是自然界中能与植物共生的两种最为常见的土壤微生物,它们不仅能够为宿主植物提供营养,促进植物生长,而且能够与宿主植物联合协同降解土壤中持久性有机污染物,包括 PCBs^[17-18]。徐莉等^[19]采用摇瓶实验证实了苜蓿根瘤菌 *Rhizobium meliloti* 能够转化降解多种 PCBs 同系物,特别是低氯联苯;涂晨等^[20]进一步采用休眠细胞培养体系和 GC-MS 鉴定了苜蓿根瘤菌对三氯联苯 PCB28 的降解动态和代谢产物;滕应等^[21-22]采用盆栽试验研究了丛枝菌根真菌 (*Glomus caledonium*) 和苜蓿根瘤菌 (*Rhizobium meliloti*) 单接种及双接种对 PCBs 复合污染土壤的联合修复效应。结果表明,根瘤菌对紫花苜蓿修复 PCBs 污染土壤的强化作用大于菌根真菌,菌根真菌和根瘤菌双接种对紫花苜蓿的强化修复效果明显大于单接种的效果,并且双接种改变了紫花苜蓿根际土壤微生物群落的碳源利用程度,改善了微生物群落功能多样性。徐莉等^[23]进一步在田间原位条件下研究了种植紫花苜蓿和接种根瘤菌对 PCBs 复合污染土壤的修复效应。结果表明,田间种植紫花苜蓿并接种根瘤菌可强化对土壤 PCBs 的修复效果;根瘤菌的接种显著增加了修复植物的生物量,促进了植物根系及地上部对 PCBs 的吸收和富集;并且,根瘤菌的接种还可显著增加植物根际细菌、真菌以及联苯降解菌的数量,改变植物根际微生物的遗传多样性。此外,根瘤菌的侵染增加了紫花苜蓿根部的脂溶性成分,显著提高了植物组织中超长链脂肪酸的比例,从而强化了植物吸收富集 PCBs 的能力^[24]。

3 植物体内界面过程

近年来,对重金属污染土壤的植物修复开展了许多研究,重金属在植物体内的运输与分配成为研究的热点,对植物修复机理已有专门的论述^[25]。相对地,有关持久性有机污染物的植物修复机理研究报道仍属少见。研究表明^[26],植物对有机污染物的吸收主要有两种途径:一是植物根部吸收并通过植物蒸腾流沿木质部向地上部分迁移转运;二是以气态扩散或者大气颗粒物沉降等方式被植物叶面吸收。对于低挥发性有机污染物,植物对其吸收积累主要是通过根部吸收的方式,而对于高挥发性有机污染物则主要是通过植物叶片的吸收富集。

PCBs 属于高脂溶性有机污染物,可以在植物根部强烈富集。根部吸收可能是 PCBs 进入植物体内的一个重要途径。Zeeb 等^[26]考察了 9 种不同植物对 PCBs 污染土壤的吸取效率,结果表明所有植物均能够利用根系直接从土壤中吸 PCBs 并将其转运至地上部;从植物所吸收的 PCBs 同系物特征来看,高氯 PCBs 占了植物根部所富集 PCBs 总量的较大比例,而植物地上部中所富集的多为低氯 PCBs (特别是三氯至六氯),但高氯联苯在植物地上部中仍可检出。孙向辉等^[27]以紫花苜蓿为材料,研究了 PCBs 在植物根、根瘤、地上部中的积累、分布及存在形态。结果表明,PCBs 在紫花苜蓿根、根瘤和茎叶部均有不同程度的积累 ($p < 0.01$),其含量为根瘤 > 根 > 茎叶,根系表现为主要富集部位。采用改进的化学连续提取法可以把紫花苜蓿根系中 PCBs 分为根表弱吸着态、根表强吸着态和根内吸收态 3 种形态,其中 78 % 为强吸着态,约有 2 % 为根内吸收态。徐莉等^[17]和 Åslund 等^[28]研究结果都表明,植物根部 PCBs 含量远高于茎叶,这可能与 PCBs 为疏水性有机污染物,易被植物地下部组织表面吸附而难以被植物吸收转运有关。进一步对植物吸收富集 PCBs 的能力与植物不同脂质组分含量的相关分析发现,植物对 PCBs 的吸收富集能力与植物总脂含量密切相关,同时植物极性脂含量对植物吸收富集 PCBs 能力的影响显著高于植物非极性脂含量^[29]。

进入植物体内的 PCBs 在组织间分配或挥发的时候,有些植物还能将其在体内进一步代谢或矿化,使其转化为无毒的中间产物储存在植物体内或完全矿化为 CO_2 和 H_2O 等无机物,从而实现自修复。植物酶对持久性有机污染物在植物细胞和组织中的降解起到重要作用。研究表明,植物对 PCBs 的代谢作用主要通过植物体内的各种过氧化物酶、羟化酶、糖化酶、脱氢酶以及植物细胞色素酶 P450 等来实现^[30]。

4 结 语

土壤-植物系统界面是土壤矿物和有机质组分、植物根系、根际微生物等微界面的集合体,是动态变化的连续体,也是污染物与植物、微生物以及土壤组分相互作用的活跃区域^[3]。发生在这一界面上的各种物理、化学以及生物学反应与过程对持久性有机污染物的自然净化至关重要。深入研究土壤-植物系统中持久性有机污染物的界面反应和过程,揭示污染土壤的自修复机理,创新自然修复技术,对发展绿色修复、防治二次污染甚至节能减排都具有重要意义。当前,对土壤-植物系统中不同类型持久性有机污染物的界面反应过程与自修复机理缺乏研究,限制了自然环境条件下土壤-植物-微生物系统中持久性有机污染物变化规律的认识和自修复技术的发展及应用。随着土壤学、植物生理学、微生物学等学科的发展,现代化分析测试技术和微测系统的创新,以及多学科综合交叉研究的深入,有望在土壤-植物系统持久性有机污染物界面反应、传输过程和代谢转化作用及其模型化表征等方面取得突破,为发挥自然土壤环境中有机污染自修复作用提供新理论、新方法和新技术。

参考文献:

- [1] 朱永官. 土壤-植物系统中的微界面过程及其生态环境效应 [J]. 环境科学学报, 2003, 23 (2): 205-210.
- [2] Stone R. Arsenic and paddy rice: A neglected cancer risk? [J]. Science, 2008, 321 (5886): 184-185.
- [3] 贺纪正, 郑袁明, 曲久辉. 土壤环境微界面过程与污染控制 [J]. 环境科学学报, 2009, 29 (1): 21-27.

- [4] Sollins P, G Spycher, C Topik. Processes of soil organic-matter accretion at a mudflow chronosequence, Mt. Shast, California [J]. *Ecology*, 1983, 64 (5): 1273-1282.
- [5] 倪进治, 骆永明, 魏然, 等. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究IV. 多环芳烃在土壤不同有机质组分中分配特征的研究 [J]. *土壤学报*, 2007, 44 (5): 817-823.
- [6] 毕新慧, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯在土壤中的吸附行为 [J]. *中国环境科学*, 2001, 21 (3): 284-288.
- [7] Christensen B T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle-size and density separates [J]. *Advances in Soil Science*, 1992 (20): 1-90.
- [8] 倪进治, 骆永明, 张长波. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究III. 农业土壤不同粒径组分中菲和苯并[a]芘的分配特征 [J]. *土壤学报*, 2006, 43 (5): 717-722.
- [9] Haque R, D W Schmedding, V H Freed. Aqueous solubility, adsorption, and vapor behavior of polychlorinated biphenyl Aroclor 1254 [J]. *Environmental Science Technology*, 1974, 8 (2): 139-142.
- [10] 邢维芹, 骆永明, 李立平, 等. 持久性有机污染物的根际修复及其研究方法 [J]. *土壤*, 2004, 36 (3): 258-263.
- [11] 徐建明, 何艳. 根-土界面的微生态过程与有机污染物的环境行为研究 [J]. *土壤*, 2006, 38 (4): 353-358.
- [12] Tu C, Y Teng, Y Luo, et al. PCB removal, soil enzyme activities, and microbial community structures during the phytoremediation by alfalfa in field soils [J]. *Journal of Soil Sediments*, 2011, 11 (4): 649-656.
- [13] Leigh M B, J S Fletcher, X O Fu, et al. Root turnover: An important source of microbial substrates in rhizosphere remediation of recalcitrant contaminants [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36 (7): 1579-1583.
- [14] Bedard D. A case study for microbial biodegradation: anaerobic bacterial reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls from sediment to defined medium [J]. *Annual Reviews Microbiology*, 2008, 62: 253-270.
- [15] Correa P A, L Lin, C L Just, et al. The effects of individual PCB congeners on the soil bacterial community structure and the abundance of biphenyl dioxygenase genes [J]. *Environment International*, 2010, 36 (8): 901-906.
- [16] 徐莉. 废旧电子产品拆解区土壤复合污染特征和植物-微生物联合修复 [D]. 中国科学院南京土壤研究所, 2008.
- [17] 徐莉, 滕应, 张雪莲, 等. 多氯联苯污染土壤的植物-微生物联合田间原位修复 [J]. *中国环境科学*, 2008, 28 (7): 646-650.
- [18] Damaj M, D Ahmad. Biodegradation of polychlorinated biphenyls by rhizobia: A novel finding [J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 1996, 218 (3): 908-915.
- [19] 徐莉, 滕应, 骆永明, 等. 苜蓿根瘤菌对多氯联苯降解转化特性研究 [J]. *环境科学*, 2010, 31 (1): 255-259.
- [20] Tu C, Y Teng, Y Luo, et al. Potential for biodegradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by *Sinorhizobium meliloti* [J]. *Journal Hazardous Materials*, 2011, 186 (2-3): 1438-1444.
- [21] 滕应, 骆永明, 高军, 等. 多氯联苯污染土壤菌根真菌-紫花苜蓿-根瘤菌联合修复效应 [J]. *环境科学*, 2008, 29 (10): 2925-2930.
- [22] Teng Y, Y Luo, X Sun, et al. Influence of arbuscularmycorrhiza and rhizobium on phytoremediation by alfalfa of an agricultural soil contaminated with weathered PCBs: A field study [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2010, 12 (5): 516-533.
- [23] Xu L, Y Teng, Z Li, et al. Enhanced removal of polychlorinated biphenyls from alfalfa rhizosphere soil in a field study: The impact of a rhizobial inoculum [J]. *Science of The Total Environment*, 2010, 408 (5): 1007-1013.
- [24] 孙向辉. 污染农田土壤中多氯联苯的紫花苜蓿-根瘤菌联合修复及其机理 [D]. 中国科学院南京土壤研究所, 2010.
- [25] 骆永明. 强化植物修复的整合诱导技术及其环境风险 [J]. *土壤*, 2000, 32 (2): 57-61, 74.
- [26] Zeeb B A, J Amphlett, A Rutter, et al. Potential for phytoremediation of polychlorinated biphenyl- (PCB) -contaminated soil [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2006, 8 (3): 199-221.
- [27] 孙向辉, 滕应, 骆永明, 等. 多氯联苯在紫花苜蓿体内的积累、分布及形态 [J]. *土壤*, 2011, 43 (4): 595-599.
- [28] Åslund M L W, B A Zeeb, A Rutter, et al. In situ phytoextraction of polychlorinated biphenyl- (PCB) contaminated soil [J]. *Science of The Total Environment*, 2007, 374 (1): 1-12.
- [29] 孙向辉, 滕应, 骆永明, 等. 2种脂类物质对多氯联苯的吸附特性研究 [J]. *环境科学*, 2010, 31 (10): 2327-2330.
- [30] 涂晨, 滕应, 骆永明, 等. 电子垃圾影响区多氯联苯污染农田土壤的生物修复机制与技术发展 [J]. *土壤学报*, 2012, 49 (2): 373-381.