

阴-非离子混合表面活性剂对黑麦草吸收菲和芘的影响

孙璐, 朱利中*

浙江大学环境科学系, 污染环境修复与生态健康教育部重点实验室, 杭州 310028

* 联系人, E-mail: zlj@zju.edu.cn

2008-01-18 收稿, 2008-07-10 接受

国家自然科学基金(批准号: 20737002, 40571143)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2003CB415004)及教育部长江学者和创新团队计划(批准号: IRT 0536)资助项目

摘要 研究了水培体系中 SDBS-TX100 阴-非离子混合表面活性剂对黑麦草吸收菲和芘的影响。结果表明, SDBS-TX100 能促进黑麦草吸收积累菲和芘, 其作用机制是促进了黑麦草根对菲和芘的吸收。SDBS-TX100 增强黑麦草吸收菲和芘的程度与混合表面活性剂配比、浓度以及有机污染物本身的性质等密切相关。不同配比的 SDBS-TX100 在临界胶束浓度(CMC)附近对黑麦草吸收菲和芘的促进作用最显著, 并且较单一表面活性剂能在更大浓度范围内促进黑麦草吸收积累菲和芘。随 SDBS 摩尔分数的增大, SDBS-TX100 对黑麦草吸收菲和芘的促进作用增强, 其中对菲的促进效果更为显著; 当 SDBS-TX100 摩尔比为 9:1 时, 根中菲和芘的最大浓度分别是无表面活性剂对照处理的 216 和 8.16 倍。

关键词阴-非离子混合表面活性剂
菲
芘
黑麦草
吸收

有机污染土壤修复已成为当前国内外环境领域共同关注的热点问题之一^[1,2]。植物修复是最具应用潜力的有机污染土壤修复技术之一。但由于疏水性有机污染物(hydrocarbon organic compounds, HOCs)易被土壤颗粒吸附, 降低其生物可利用性及植物修复效率^[3-6]。近年来, 研究者提出了表面活性剂强化植物修复技术(surfactant-enhanced phytoremediation, SEPR)^[3,7,8], 即利用表面活性剂增溶洗脱土壤颗粒上吸附态有机污染物提高其生物可利用性, 并促进微生物降解和植物吸收有机污染物。研究表明, 使用阴-非离子混合表面活性剂, 可显著降低单一表面活性剂在土壤中的吸附及沉淀损失^[9-11], 提高土壤有机污染物的增溶洗脱效率^[12,13], 并且在一定条件下可促进有机污染物的微生物降解^[14,15]。但迄今未见有关阴-非离子混合表面活性剂对植物吸收积累有机污染物影响的研究。若阴-非离子混合表面活性剂能促进植物吸收积累有机污染物, 必将显著增强植物-微生物联合修复有机污染土壤的效率。

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons,

PAHs)是土壤环境中普遍存在的、具有“三致”效应的一类疏水性有机污染物。本文以菲和芘这两种典型的 PAHs 作为有机污染物的代表, 研究了水培体系中阴-非离子混合表面活性剂对黑麦草吸收积累菲和芘的作用及影响因素, 试图为阴-非离子混合表面活性剂应用于植物-微生物联合修复有机污染土壤, 进一步提高修复效率提供理论依据。

1 实验

1.1 材料

菲和芘购自Acros Organics(纯度>98%), 其水溶解度分别为 1.18 和 0.12 mg/L(25 °C), 辛醇-水分配系数(log K_{ow})为 4.46 和 4.88^[16]; 非离子表面活性剂Triton X-100(TX100, 纯度>98%)购自Sigma Chemical Co., 阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS, 纯度>95%)购自Tokyo Kasei Kogyo Co.; 将SDBS和TX100溶于去离子水中制备一系列不同配比(SDBS与TX100 摩尔比为 0:10, 1:9, 5:5, 9:1, 10:0)及浓度的SDBS-TX100 混合溶液。选用植物为黑麦草(*Lolium multiflorum* Lam);

培养液为Hoagland半强度营养液^[17]。

1.2 黑麦草对菲和芘的吸收

向装有 0.90 L培养液的玻璃烧杯中加入菲和芘的甲醇储备液(甲醇含量<1%)^[18], 用培养液定容至 1.0 L后, 制得含 1.0 mg/L菲和 0.12 mg/L芘的溶液。黑麦草经催芽、育苗, 并在培养液中预培养 30 d后(株高 25 cm左右), 选择生长较为一致的植株移入烧杯中, 每盆 9 株, 培养过程中补充适量培养液维持液面高度, 分别于 4, 8, 24, 48, 96 h采集水和植物样品。植物样品用蒸馏水充分淋洗后, 用滤纸浸干表面水分, 于-65 ℃下保存待分析。温室白天温度为 20~25 ℃, 夜间为 15~20 ℃。实验中每个处理重复 3 次。

1.3 SDBS-TX100 对黑麦草吸收菲和芘的影响

向装有 0.90 L 培养液的玻璃烧杯中加入菲和芘的甲醇储备液(甲醇含量<1%)和一系列不同配比及浓度的 SDBS-TX100 储备液, 用培养液定容至 1.0 L 后, 制得含 0~0.80 mmol/L SDBS-TX100, 1.0 mg/L 菲和 0.12 mg/L 芘的溶液。将预培养好的黑麦草移入烧杯中, 每盆 9 株, 于 48 h 采集水和植物样品。其他处理同上。

1.4 样品处理与测定

将植物样品经冷冻干燥后磨碎、混匀, 称取适量, 分 3 次每次加入 10 mL 的丙酮和二氯甲烷混合液(1:1, v:v)超声萃取 30 min, 将萃取液收集于 50 mL 圆底烧瓶, 在 40 ℃下旋转蒸发至干, 用 2.0 mL 正己烷润洗后取 1.0 mL 至 2.5 g 硅胶柱净化, 并用 15 mL 正己烷和二氯甲烷混合液(1:1, v:v)淋洗, 洗脱液收集后再次蒸干, 用 5.0 mL 甲醇定容, 过 0.22 μm 滤膜后用 HPLC 分析^[19]。每个样品重复两次。

菲和芘分析采用 Agilent C18 反相色谱柱(Φ4.6 mm×250 mm); 流动相为甲醇/水(85:15, v:v), 流速 1 mL/min; 柱温 30 ℃; 进样量 15 μL; 荧光检测器; 菲和芘的荧光激发、发射波长、检测限及方法回收率见表 1。

表 1 菲、芘的检测波长、检测限及回收率

PAHs	激发波长 /nm	发射波长 /nm	检测限 /ng·g ⁻¹	回收率(%)	RSD(%)
菲	244	360	17.9	91.4	2.61
芘	237	385	10.5	92.8	2.48

2 结果与讨论

2.1 SDBS-TX100 对黑麦草生物量的影响

供试时间内(48 h)不同浓度和配比的SDBS-TX100

(0:10, 1:9, 5:5, 9:1)对黑麦草生长没有明显抑制作用, 黑麦草生物量为 8.02~10.4 g/株, 各处理间无显著性差异($P > 0.05$)。实验发现, SDBS 对黑麦草生长影响较大, 毒害作用明显; 当 SDBS 投加量仅为 0.2 mmol/L 时, 供试时间内黑麦草叶片发黄并且枯萎。

考虑到不同表面活性剂致毒效应的差异, 植物往往需要经过一定的暴露时间才能表现出来, 因此测试了 240 h 内表面活性剂对黑麦草生长的影响。结果表明, 供试时间内 SDBS-TX100 对黑麦草生长影响不大。

2.2 黑麦草对菲和芘的吸收

图 1(a)为黑麦草根吸收水溶液中菲和芘与时间的关系。实验起始阶段, 溶液中菲和芘浓度较高, 植物吸收速率快, 根内菲和芘含量迅速升高, 4~8 h 内黑麦草根对菲和芘的积累达到最大; 此后随着时间的延长, 黑麦草根中菲和芘的含量降低。本实验中黑麦草在测试时间 96 h 内生长缓慢, 生长稀释作用对植物中污染物含量的影响可以忽略。因此导致根中菲和芘含量下降的原因主要包括其在植物体内被降解, 代谢为无机物或形成中间产物与植物组织相结合等^[17,20]; 此外, 由于挥发损失等作用, 培养液中菲和芘的浓度明显下降, 也将导致根中含量降低^[17,21]。

图 1(b)为黑麦草茎叶中菲和芘浓度随时间的变化曲线。随时间推移, 茎叶中菲和芘的浓度均在短时间内(4~8 h)达到一个较高的水平, 其后保持稳定, 分别为 1.28 与 0.409 mg/kg。该含量与空白处理(溶液中未添加菲和芘)黑麦草茎叶中菲和芘的含量(1.18 和 0.427 mg/kg)基本一致。

研究表明, 植物对有机污染物的吸收与化合物的 K_{ow} 成正相关, $\log K_{ow}$ 大于 3.5 的化合物较难由植物根向茎叶迁移, 易在植物根部降解或与植物组织相结合; 而植物茎叶主要通过叶面角质层或气孔吸收以气态形式存在的 PAHs^[5,22~24]。菲和芘的 K_{ow} 较高, 易在根部吸附, 较难向茎叶转运。

2.3 SDBS-TX100 对黑麦草根吸收菲和芘的影响

预实验表明, 黑麦草根中菲和芘的富集系数(RCF, 根中有机污染物含量与溶液中含量的比值)均在 48 h 以后达稳定值, 分别为 67.1 和 1.38×10^3 mL/g, 植物吸收溶液中的菲和芘达到相对平衡^[17], 因此选取测试时间为 48 h。

实验测得 TX100 及不同配比 SDBS-TX100 的临

界胶束浓度见表2。图2为供试时间内(48 h)不同配比SDBS-TX100对黑麦草根吸收积累菲和芘的影响。由图可知,供试浓度范围内,黑麦草根中菲和芘的含量随SDBS-TX100浓度升高均呈先增大后减小;临界胶束浓度(CMC)附近,表面活性剂对黑麦草根吸收积

累菲和芘的促进作用最显著。

表2 SDBS-TX100的临界胶束浓度

摩尔比(SDBS-TX100)	0:10	1:9	5:5	9:1
CMC/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.200	0.156	0.226	0.409

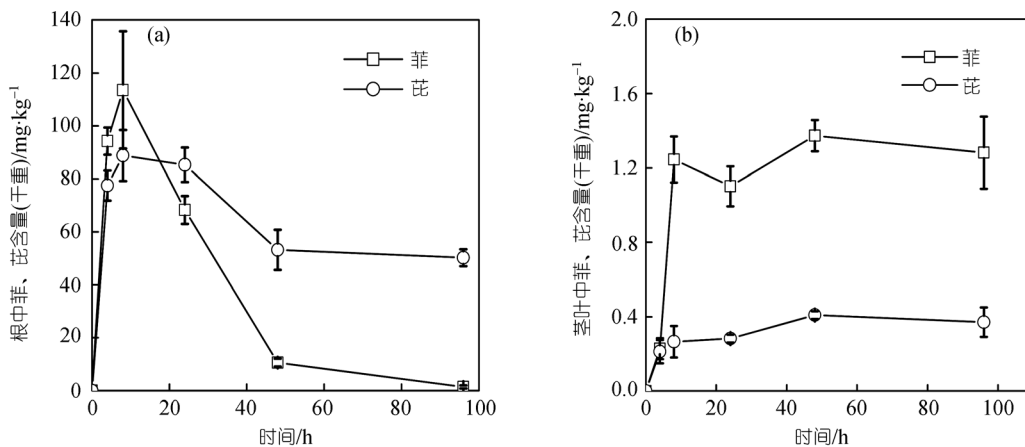


图1 黑麦草吸收菲和芘的时间变化曲线

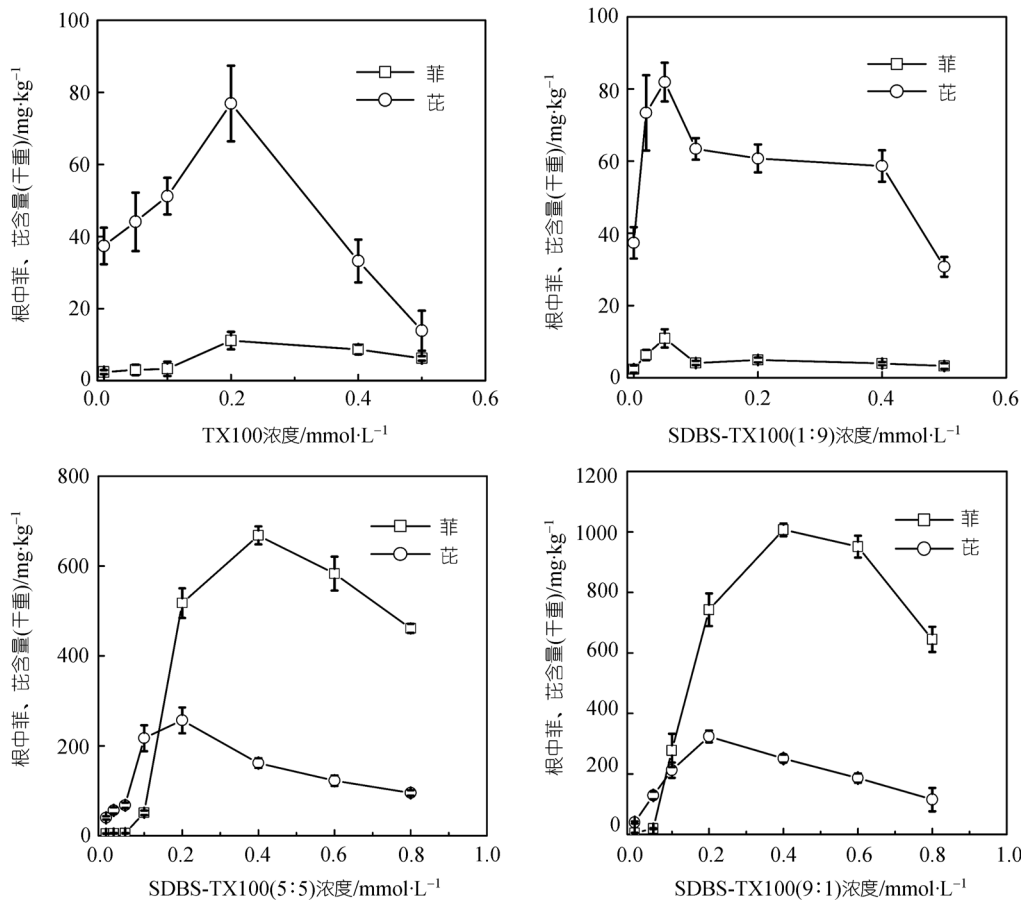


图2 SDBS-TX100对黑麦草根吸收菲和芘的影响

TX100 和 SDBS-TX100(1:9)对黑麦草根吸收芘的影响均表现为低浓度促进,高浓度抑制.经 48 h 处理,当 TX100 浓度升至 0.20 mmol/L, SDBS-TX100 (1:9)浓度升至 0.05 mmol/L 时,黑麦草根中芘含量与无表面活性剂处理相比分别增加106%和120%;随着表面活性剂浓度的继续升高,黑麦草根中芘的含量明显降低,当 TX100, SDBS-TX100(1:9)浓度均为 0.5 mmol/L 时,黑麦草根中芘含量与无表面活性剂对照处理相比分别下降了 62.9%和 17.8%.但两者在供试浓度范围内都不同程度地促进了黑麦草根对菲的吸收.

在供试浓度范围(0~0.8 mmol/L)内, SDBS-TX100 (5:5)和 SDBS-TX100(9:1)均明显促进了黑麦草根对菲和芘的吸收积累,其中以对菲的促进效果更为显著.经 48 h 处理,当 SDBS-TX100(5:5)、SDBS-TX100(9:1)浓度为 0.2 mmol/L 时,黑麦草根中芘含量达到最大,分别是无表面活性剂对照处理的 6.47 倍和 8.16 倍;当 SDBS-TX100(5:5)、SDBS-TX100 (9:1)浓度为 0.4 mmol/L 时,黑麦草根中菲含量达到最大,分别是无表面活性剂对照处理的 143 倍和 216 倍.

SDBS-TX100 的组成对黑麦草根吸收积累 PAHs 有很大的影响.随着混合表面活性剂中 SDBS 摩尔分数的增大, SDBS-TX100 促进黑麦草根积累菲和芘的效果愈加明显;并且 SDBS-TX100(5:5)和 SDBS-TX100 (9:1)显著提高了黑麦草根积累菲的能力.此外,与单一表面活性剂 TX100 相比,混合表面活性剂 SDBS-TX100 能够在更大的浓度范围内促进黑麦草根吸收积累溶液中的菲和芘.

植物对非极性有机污染物的吸收积累可看作其在溶液、植物水相以及有机相之间一系列连续的分配过程^[21],有机污染物在根表的吸附是其吸收的前提^[25].表面活性剂可影响PAHs在植物根、溶液以及空气之间的迁移转化.因此,低浓度时,表面活性剂在一定程度上抑制了溶液中菲和芘的挥发^[26],导致溶液中菲和芘的含量较无表面活性剂处理溶液中菲和芘的含量高,黑麦草根中菲和芘的含量也随着升高;而当表面活性剂浓度超过临界胶束浓度(CMC)后,原本吸附在黑麦草根表的菲和芘进入胶束相中,导致根中菲和芘的含量下降.

也有研究者^[27-29]认为浓度较低时,表面活性剂可以在根表形成吸附膜,并进一步结合溶液中的菲

和芘,因此,低浓度表面活性剂可促进根吸收积累菲和芘.当表面活性剂浓度超过其临界胶束浓度后,表面活性剂对根表吸附态PAHs产生解吸作用,导致根中菲和芘含量降低,根吸收积累菲和芘的能力降低.此外,一些研究表明,表面活性剂能与生物膜成分中的亲脂和亲水基团相互作用,在膜内形成胶束结构,增加细胞膜的通透性^[30,31].因此在一定程度上也会影响植物根对有机污染物的吸收.

而不同配比 SDBS-TX100 抑制 PAHs 挥发的能力不同,并且与根表的结合能力以及形成的吸附膜对溶液中菲、芘的结合能力的不同,造成了植物根部吸收积累菲和芘的显著差异.另外,由于菲和芘本身性质上的差异,其行为受表面活性剂的影响也不尽相同.由此可见,表面活性剂存在条件下,有机污染物在植物-水体系的迁移行为受诸多因素的影响,其作用机理有待更深入的研究.

2.4 SDBS-TX100 对黑麦草茎叶吸收菲和芘的影响

图 3 为黑麦草茎叶中菲和芘含量与不同配比 SDBS-TX100 浓度的关系曲线.结果表明,48 h 时,各处理的黑麦草茎叶中菲和芘的含量大致相同,与空白处理的黑麦草茎叶(生长于无菲和芘的培养液)中菲和芘的含量(1.18 和 0.427 mg/kg)基本一致.因此,供试时间内, SDBS-TX100 对菲和芘由植物根向茎叶转运无明显影响.

3 结论

本文研究了 SDBS-TX100 存在下黑麦草对溶液中菲、芘的吸收,讨论了混合表面活性剂组成、浓度以及污染物性质等因素的影响.发现一定浓度及组成的 SDBS-TX100 能促进黑麦草对菲和芘的吸收.随 SDBS 摩尔分数的增大, SDBS-TX100 对黑麦草吸收菲和芘的促进作用增强. SDBS-TX100 能够在更大浓度范围(0~0.8 mmol/L)内促进黑麦草吸收积累菲和芘,且在临界胶束浓度(CMC)附近对黑麦草吸收菲和芘的促进作用最显著;当 SDBS-TX100 摩尔比为 9:1 时,根中菲和芘的最大浓度分别是无表面活性剂对照处理的 216 和 8.16 倍.结果表明,一定条件下阴-非离子混合表面活性剂可显著促进植物吸收有机污染物,提高植物修复效率,在有机污染土壤修复中具有较大的应用前景.

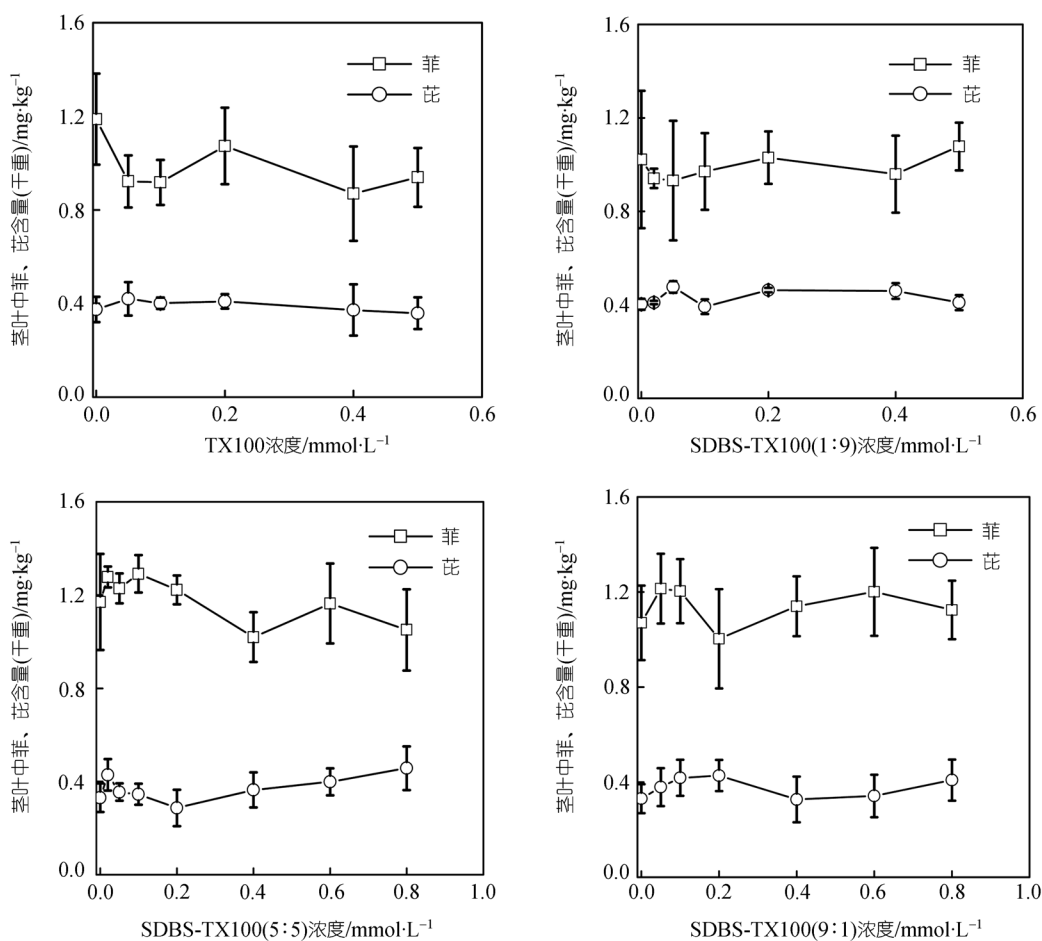


图3 SDBS-TX100对黑麦草茎叶吸收菲和芘的影响

参考文献

- 1 Joëlle F, Corinne P G, Pascal E B, et al. Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils. *J Environ Qual*, 2002, 31(5): 1649—1656
- 2 Cai Q Y, Mo C H, Wu Q T. The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review. *Sci Total Environ*, 2008, 389(2-3): 209—224 [\[DOI\]](#)
- 3 Elizabeth P S. Phytoremediation. *Plant Biol*, 2005, 56: 15—39 [\[DOI\]](#)
- 4 Collins C, Fryer M, Grosso A. Plant uptake of non-ionic organic chemicals. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(1): 45—52 [\[DOI\]](#)
- 5 Simonich S, Hites R A. Organic pollutant accumulation in vegetation. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(12): 2905—2914 [\[DOI\]](#)
- 6 Jiao X C, Xu F L, Dawson R, et al. Adsorption and absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to rice roots. *Environ Pollut*, 2006, 148(1): 1—6
- 7 Gao Y Z, Ling W T, Zhu L Z, et al. Surfactant-enhanced phytoremediation of soils contaminated with hydrophobic organic contaminants: potential and assessment. *Pedosphere*, 2007, 17(4): 409—418 [\[DOI\]](#)
- 8 Wu N Y, Zhang S Z, Huang H L, et al. DDT uptake by arbuscular mycorrhizal alfalfa and depletion in soil as influenced by soil application of a non-ionic surfactant. *Environ Pollut*, 2008, 151(3): 569—575 [\[DOI\]](#)
- 9 Bruce J B, Chen H, Zhang W J, et al. Sorption of nonionic surfactants on sediment materials. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(6): 1735—1741 [\[DOI\]](#)
- 10 Westall J C, Chen H, Zhang W, et al. Adsorption of linear alkylbenzene sulfonates on sediment materials. *Environ Sci Technol*, 1999,

- 33(18): 3110—3118 [\[DOI\]](#)
- 11 Deshpande S, Shiau B J, Wade D, et al. Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Water Res*, 1999, 33(2): 351—360 [\[DOI\]](#)
- 12 Zhou W J, Zhu L Z. Enhanced desorption of phenanthrene from contaminated soil using anionic/nonionic mixed surfactant. *Environ Pollut*, 2007, 147(2): 350—357 [\[DOI\]](#)
- 13 Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Enhanced soil washing of phenanthrene by mixed solutions of TX100 and SDBS. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(13): 4274—4280 [\[DOI\]](#)
- 14 Zhao B W, Zhu L Z, Li W, et al. Solubilization and biodegradation of phenanthrene in mixed anionic-nonionic surfactant solutions. *Chemosphere*, 2005, 58(1): 33—40 [\[DOI\]](#)
- 15 Yu H S, Zhu L Z, Zhou W J. Enhanced desorption and biodegradation of phenanthrene in soil-water systems with the presence of anionic-nonionic mixed surfactants. *J Hazard Mater*, 2007, 142(1-2): 354—361 [\[DOI\]](#)
- 16 Yaws C L. *Chemical Properties Handbook*. New York: McGraw Hill Book Co., 1999. 340—389
- 17 Li H, Sheng G, Sheng W, et al. Uptake of trifluralin and lindane from water by ryegrass. *Chemosphere*, 2002, 48(3): 335—341 [\[DOI\]](#)
- 18 Chapin F S, Moilanen L, KieUand K. Preferential use of organic nitrogen for growth by non-mycorrhizal arctic sedge. *Nature*, 1993, 361: 150—153 [\[DOI\]](#)
- 19 Simonich S L, Hites R A. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(5): 939—943 [\[DOI\]](#)
- 20 McCutcheon S C, Schnoor J L. Overview of phytotransformation and control of wastes. In: McCutcheon S C, Schnoor J L, eds. *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants*. New York: Wiley, 2003. 3—58
- 21 Chiou C T, Sheng G, Manes M. A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(7): 1437—1444 [\[DOI\]](#)
- 22 Lin H, Tao S, Zuo Q, et al. Uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by maize plants. *Environ Pollut*, 2007, 148(2): 614—619 [\[DOI\]](#)
- 23 Wild E, Dent J, Thomas G O, et al. Direct observation of organic contaminant uptake, storage, and metabolism within plant roots. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(10): 3695—3702 [\[DOI\]](#)
- 24 Schnoor J L, Licht L A, McCutcheon S C, et al. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(7): 318—323 [\[DOI\]](#)
- 25 Wild S R, Jones K C. Polynuclear aromatic hydrocarbon uptake by carrots grown in sludge-amended soil. *J Environ Qual*, 1992, 21(2): 217—225
- 26 Shen X Y, Sun Y L, Ma Z Y, et al. Effects of mixed surfactants on the volatilization of naphthalene from aqueous solutions. *J Hazard Mater*, 2007, 140(1-2): 187—193 [\[DOI\]](#)
- 27 Gao Y Z, Ling W T, Wong M H. Plant-accelerated dissipation of phenanthrene and pyrene from water in the presence of a non-ionic-surfactant. *Chemosphere*, 2006, 63(9): 1560—1567 [\[DOI\]](#)
- 28 高彦征, 朱利中, 胡晨剑, 等. Tween 80 对植物吸收菲和芘的影响. *环境科学学报*, 2004, 24(4): 713—718
- 29 Li Y, Ayfer Y. Effects of a non-ionic surfactant (Tween 80) on the mineralization, metabolism and uptake of phenanthrene in wheat-solution lava microcosm. *Chemosphere*, 2001, 45(1): 67—75 [\[DOI\]](#)
- 30 栾升, 倪晋山. 表面活性剂和 Ca^{2+} 对大麦根质膜透性作用. *植物生理学报*, 1987, 13(2): 168—173
- 31 Moritz K, Martin J B. Effect of Triton X-100 concentration on NAA penetration through the isolated tomato fruit cuticular membrane. *Crop Protection*, 2004, 23(2): 141—146 [\[DOI\]](#)