

# 焦化废水胁迫对玉米幼苗生长和抗氧化系统的影响

韩 明, 李广科, 桑 楠

(山西大学环境与资源学院, 山西大学环境科学与工程研究中心, 太原 030006)

**摘 要:**针对焦化废水污染现状,采用水培试验,研究了不同体积浓度焦化废水对玉米幼苗生长、生物量、抗氧化酶活性及非酶类抗氧化物质含量的影响,以期为焦化废水的毒性检测及生物监控指标的确定提供理论依据。结果表明,焦化废水经过 A<sup>2</sup>O 工艺处理后,仍然能够显著抑制玉米幼苗的生长和生物量,且该抑制作用表现为对处理浓度和作用时间的双重依赖,处理浓度增大或作用时间延长对玉米幼苗生长和生物量的抑制作用增强;同时,经焦化废水处理,染毒组玉米幼苗抗坏血酸(AsA)含量和抗坏血酸过氧化物酶(APX)活性明显增高,而谷胱甘肽(GSH)含量和谷胱甘肽过氧化物酶(GPX)活性却降低。这一结果提示,焦化废水经过处理后,COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、NH<sub>3</sub>-N、挥发酚、氰化物、硫化物、油等物理化学指标大幅降低,但其生态风险依然存在。

**关键词:**焦化废水; A<sup>2</sup>O 工艺; 玉米; 植物毒性

**中图分类号:** Q945.78    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1672-2043(2010)04-0648-05

## Effects of Coking Wastewater Stress on Seedling Growth and Antioxidant System of *Zea mays* L.

HAN Ming, LI Guang-ke, SANG Nan

(College of Environment and Resource, Shanxi University; Center of Environmental Science and Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** Coking wastewater pollution has become one major of various environmental problems. To provide theoretical basis for toxicity testing and biological monitoring indexes of coking wastewater, maize seedlings were exposed to different volumn concentrations of coking wastewater(50%, 80%, 100%), then its effects on the growth, fresh biomass, activities of antioxidant enzymes(ascorbate and glutathione peroxidase) and non-enzymatic antioxidants(ascorbate and glutathione) content in maize seedlings(*Zea mays* L.) were investigated with a hydroponic experiment. Compared with the control group, significant reduction in root and shoot length was observed in a time and concentration-dependent manner at all concentrations tested at both 5 and 7 days, and furthermore, reduction in root and shoot fresh biomass was observed. Meanwhile, coking wastewater caused a more pronounced increase in ascorbate(AsA) content(122.1% of control) and activity of ascorbate peroxidase(APX)(117.5% of control), whereas decreased glutathione(GSH) content(73.9% of control) and activity of glutathione peroxidase(GPX)(81.2% of control) after 30% sample exposure in 8-day-old seedlings. It was concluded that, conventional treatment could significantly decreased COD<sub>Cr</sub>, BOD<sub>5</sub>, NH<sub>3</sub>-N, volatile phenols, cyanide, sulfide and oil value of coking wastewater, but still some hazardous things remained in effluent which could restrain plant growth and fresh biomass, resulting in phytotoxicity. In addition, the inhibition depended on the effluent concentration and the treatment time, and also pollution risk mainly focused on higher concentration samples. The results indicate that ecological risks of coking wastewater still exists, though it has been treated by conventional progress, and we should also take necessary toxic tests such as its phytotoxicity to plants, to provide further evidence for assessing the security of coking wastewater to environment.

**Keywords:** coking wastewater; A<sup>2</sup>O process; *Zea mays* L.; phytotoxicity

收稿日期: 2009-09-03

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(20607013, 20877050, 20977060); 山西省自然科学基金项目(2009011049-3, 2009011046); 山西省回国留学人员科研资助项目; 山西省高等学校优秀青年学术带头人支持计划资助

**作者简介:** 韩 明(1983—), 男, 在读硕士, 主要从事环境毒理学研究。E-mail: hmjack@yeah.net

**通讯作者:** 桑 楠 E-mail: sangnan\_lgkcarl@yahoo.com.cn

焦化废水产生于煤高温干馏、煤气净化、副产品回收与精制过程中,其污染物浓度高、组分复杂、毒性大,是难降解工业有机废水的典型代表<sup>[1]</sup>。焦化废水中所含污染物一般由  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、氰化物、硫化物、硫氰酸盐、酚类化合物、多环芳香族化合物及含氮、氧、硫的杂环有机化合物等组成。近几年随着焦炭行业的迅猛发展,焦化废水的排放逐年增加,2005年该行业排放的焦化废水量达到  $1.8 \times 10^8 \text{ m}^3$ ,约占全国工业废水排放总量的2%,其中,COD排放量约为  $1.25 \times 10^4 \text{ t}$ ,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  排放量约为  $1.9 \times 10^4 \text{ t}$ ,石油类污染物排放量约为 2 065.5 t,分别占相应指标全国工业废水排放总量的2.5%、4.6%及8.5%左右<sup>[2]</sup>。据报道,焦化废水中酚类化合物有促癌作用,稠环芳烃和杂环化合物如苯并芘(a)均有强烈的致癌和致突变作用,长期饮用被此类物质污染的水会严重破坏人体正常的生理机能<sup>[1,3-4]</sup>。因此,焦化废水的排放不仅会对环境造成严重的污染,而且已威胁到人类的健康。

目前,关于焦化废水处理的工艺很多,大多数工艺为生物化学处理法,处理后 COD、BOD、 $\text{NH}_3-\text{N}$ 、酚等污染物可以达标排放<sup>[1,4-5]</sup>,但处理过程中难以实现有机污染物的完全降解,出水中仍然含有持久性、难降解有机污染物,导致已达标排放的焦化废水仍有可能继续对环境构成危害。因此,出水水质安全问题已受到社会的普遍关注,而且关于焦化废水出水毒性的研究十分重要,其环境危害性仍不可忽视。近年来,植物毒性试验作为一种对环境污染物质毒性检测和评价的方法,越来越受到人们的广泛关注。植物在遭受逆境胁迫时,其体内的相关生理生化指标(如生长、发育、抗氧化酶活性等)发生相应的变化,这些变化被认为是植物体对外界环境变化的一种响应,可以反映出外界环境胁迫程度<sup>[5-8]</sup>。为此,本文以玉米为材料,研究不同体积浓度焦化废水胁迫对玉米幼苗生长、生物量、抗坏血酸(AsA)和还原性谷胱甘肽(GSH)含量及抗坏血酸过氧化物酶(APX)和谷胱甘肽过氧化物酶(GPX)活性的影响,从而为焦化废水的毒性检测、安全排放及生物监控指标的确定提供一

些理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

玉米(*Zea mays* L.):“沈玉19号”,山西省农科院提供。

焦化废水:实验用水采自山西焦化厂污水处理站出水口(以下简称焦化废水),处理工艺为 A<sup>2</sup>/O 工艺,其主要物化性质见表1。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 水样分析测试方法

pH、COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、SS、电导率、挥发酚、氰化物、硫化物、油均参照《水和废水监测分析方法》测定<sup>[9]</sup>。

#### 1.2.2 玉米生长毒性试验

选籽粒饱满的玉米种子,于 25 ℃浸种 48 h 后,湿纱布包裹催芽。种子萌发后,选发育整齐一致的籽粒,摆放于培养皿中滤纸上,25 ℃人工气候箱中培养,用于生长毒性试验。焦化废水用自来水稀释,其中焦化废水体积浓度 0 为自来水作对照组,体积浓度 50%、80%、100% (原液) 为 3 个实验组,每个浓度设 3 个重复。每 12 h 换一次处理液,每隔一定时间测量不同浓度处理组 30 株幼苗的根、芽长度,计算各处理组的单株平均值,作为各组幼苗的根长和芽长。

幼苗培育如上,设 3 个重复,计算每组 3 个重复的平均值,作为该组的根系鲜重和幼芽鲜重。

#### 1.2.3 生理指标测定

幼苗培养 8 d 后,随机选取生长状况一致的玉米幼苗叶片进行生理指标测定试验,每组 3 个重复。AsA 含量测定参照 Kampfenkel 等的方法<sup>[10]</sup>;APX 活性测定参照 Nakano 和 Asada 的方法<sup>[11]</sup>;GSH 含量测定参照 Sgherri 和 Navari-Izzo 的方法<sup>[12]</sup>;GPX 活性测定参照 Flohe 和 Gunzler 的方法<sup>[13]</sup>。

#### 1.2.4 数据统计与分析

采用 Origin 7.0 软件和 Microsoft Excel for Windows 2003。与对照组相比,\* $P < 0.05$ ,差异显著;\*\* $P < 0.01$ ,差异极显著;\*\*\* $P < 0.001$ ,差异极显著。

表1 焦化废水主要物化性质

Table 1 Main physical and chemical properties of coking wastewater

| 项目 | pH   | 电导率/ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ | COD <sub>Cr</sub> / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | BOD <sub>5</sub> / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $\text{NH}_3-\text{N}$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | SS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 挥发酚/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 氰化物/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 硫化物/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 油/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ |
|----|------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 进水 | 7.88 | 8.68                                  | 3 057                                               | 1 041                                              | 138.75                                                   | 256                                 | 674                                  | 2.979                                | 4.37                                 | 1.00                               |
| 出水 | 8.31 | 1.51                                  | 335.67                                              | 74.08                                              | 48.38                                                    | 175.42                              | 0.19                                 | 0.94                                 | 1.46                                 | 0.12                               |

## 2 结果与分析

### 2.1 焦化废水对玉米幼苗生长的影响

从图 1 看出,焦化废水处理下,玉米的生长明显受阻。随着处理液浓度的升高,玉米根长和芽长逐渐降低。染毒 5 d 后,100%处理组对玉米幼根长度表现出显著性抑制( $P<0.05$ ),为对照组的 88.4%;当染毒时间延长至 7 d 后,80%和 100%处理组玉米幼根长度分别比对照组降低了 10.6%和 22.5%(图 1A)。

染毒 5 d 后,染毒组与对照组玉米幼芽长度无明显差异;当染毒时间延长至 7 d 后,100%处理组明显抑制了幼芽的生长( $P<0.001$ ),为对照组的 87.7%(图 1B)。

上述结果表明,较高浓度的焦化废水能够抑制玉米幼苗的生长,随着处理液浓度的增大,幼根长度逐渐递减;随着处理时间的延长,处理组与对照组间的差异增大,表现为对处理浓度和作用时间的双重依赖,即处理浓度增大或作用时间延长时对玉米幼苗生长的抑制作用增强,这可能是因为高浓度焦化废水处理液中含有较多的  $\text{NH}_3\text{-N}$ 、难降解有机物等污染物

质,阻碍了玉米幼苗的生长。

### 2.2 焦化废水对玉米幼苗生物量的影响

随着处理液浓度的增加,玉米幼苗根重逐渐降低,并与对照组间存在显著性差异( $P<0.05$ )。染毒 5 d 后,各染毒组(50%、80%、100%)根重分别为对照组的 86.5%、78.8%和 65.4%;染毒 7 d 后,各染毒组根重分别为对照组的 75.8%、70.3%和 48.4%(图 2A)。

从图 2B 看出,焦化废水处理对玉米幼苗芽重也具有抑制作用。低浓度组与对照组相比无显著差异,而高浓度组(100%)明显抑制了幼苗芽重,在处理 5 d 和 7 d 后分别为对照组的 58.9%和 53.7%。

上述研究结果表明,焦化废水处理能够抑制玉米幼苗的生物量,且表现出对处理浓度和作用时间的双重依赖效应,说明高浓度焦化废水处理对玉米幼苗产生了严重的胁迫作用。

### 2.3 焦化废水对玉米幼苗 AsA 含量和 APX 活性的影响

从图 3A 可以看出,在焦化废水处理下,随着处理液浓度的增加,玉米幼苗叶片 AsA 含量也逐渐升高,并与对照组间存在着显著性差异( $P<0.001$ )。在染

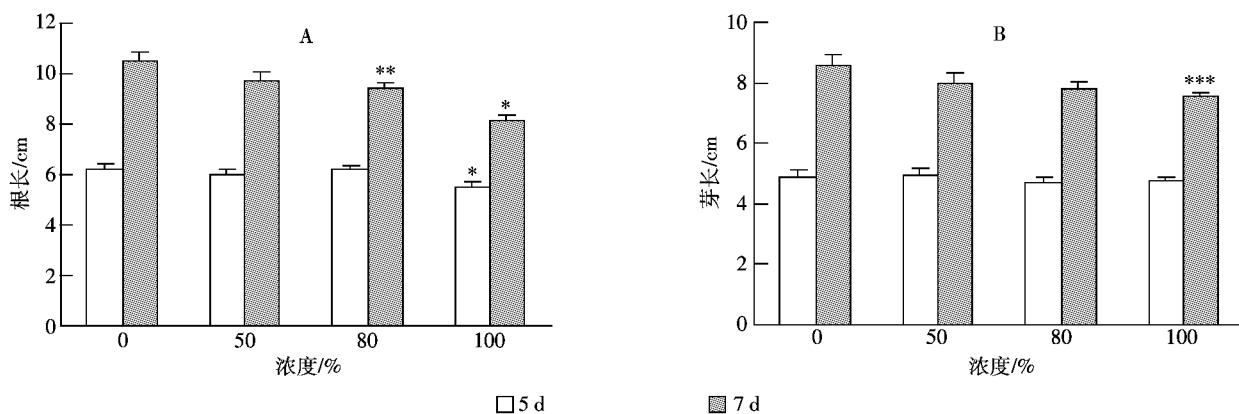


图 1 焦化废水对玉米幼苗生长的影响

Figure 1 Effects of coking wastewater on the root length(A) and shoot length(B) in maize seedlings

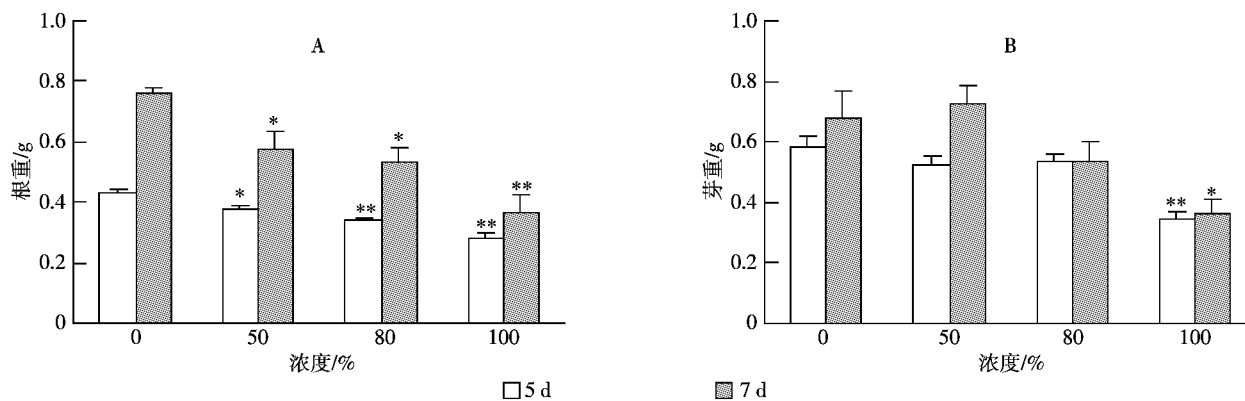


图 2 焦化废水对玉米幼苗生物量的影响

Figure 2 Effects of coking wastewater on the root weight(A) and shoot weight(B) in maize seedlings

毒8 d后,各染毒组(50%、80%、100%)AsA含量分别为对照组的116.7%、125.0%和122.1%;随着处理时间的延长,染毒12 d后,各染毒组AsA含量均低于第8 d时的含量,分别为对照的109.0%、123.3%和119.3%。

图3B显示,处理8 d后,APX活性随着处理液浓度的增加而升高( $P<0.01$ ),分别为对照的115.7%、116.3%和117.5%;而当处理时间延长至12 d后,APX活性随着处理液浓度的增加而逐渐降低,分别为对照的83.1%、82.3%和90.0%。

AsA是普遍存在于植物组织中的抗氧化物质,它可以直接清除 $O_2\cdot$ 、 $\cdot OH$ 、 $H_2O_2$ 等活性氧,在植物抗氧化胁迫中具有重要作用;而APX是植物体中分解 $H_2O_2$ 的重要抗氧化酶。上述研究结果可能是由于焦化废水的氧化胁迫诱导了玉米幼苗体内APX活性和抗氧化剂AsA含量的上升,以防御活性氧对植物体的伤害;但随着处理时间的延长,焦化废水中所含的有毒有害物质对玉米幼苗的胁迫加重,体内活性氧积累,APX的活性受到抑制。

## 2.4 焦化废水对玉米幼苗GSH含量和GPX活性的影响

焦化废水处理8 d后,玉米幼苗叶片GSH含量较对照组显著降低( $P<0.001$ ),且与处理液浓度呈明显负相关( $y=-0.024x+0.306$ ,  $R^2=0.9713$ ),分别为对照的87.2%、82.0%和73.9%。染毒12 d后,GSH含量均较8 d时降低,但处理组与对照组间无明显差异(图4A)。

图4B结果显示,焦化废水处理能够显著抑制玉米幼苗叶片的GPX活性( $P<0.01$ )。染毒8 d后,80%染毒组GPX活性最低,为对照的75.6%;染毒12 d后,各处理组GPX活性均较8 d时高,且处理液浓度与GPX活性呈明显负相关( $y=-1.160x+21.09$ ,  $R^2=0.9388$ ),分别为对照的92.1%、90.6%和81.2%。

GSH是植物体内普遍存在的非酶类自由基净化剂,在防止膜脂质过氧化、延缓细胞的衰老和增强植物的抗逆性等方面起着重要的作用;而GPX是以还原性谷胱甘肽为底物催化分解生物体内的 $H_2O_2$ ,抵御氧化损坏。焦化废水处理抗氧化酶GPX活性和抗氧化剂GSH含量的下降可能与玉米幼苗体内活性

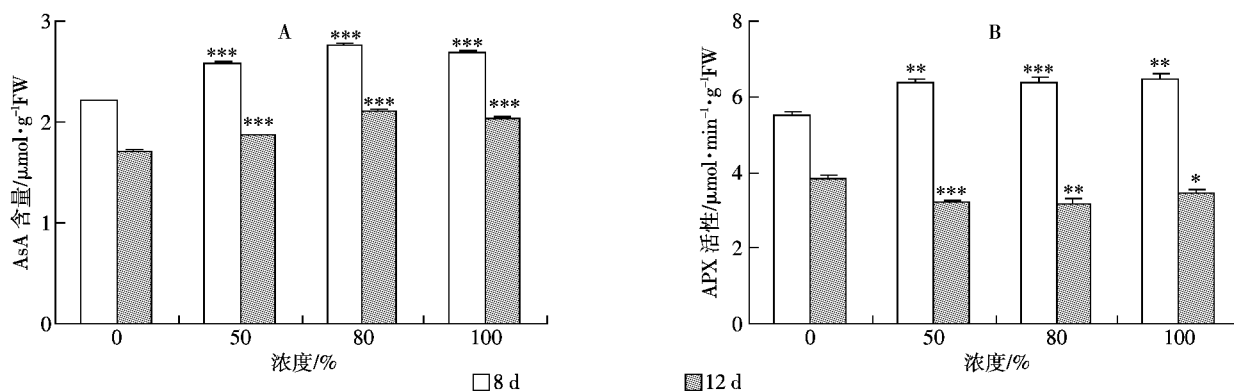


图3 焦化废水对玉米幼苗AsA含量和APX活性的影响

Figure 3 Effects of coking wastewater on the ascorbate content(A) and ascorbate peroxidase activity(B) in maize seedlings

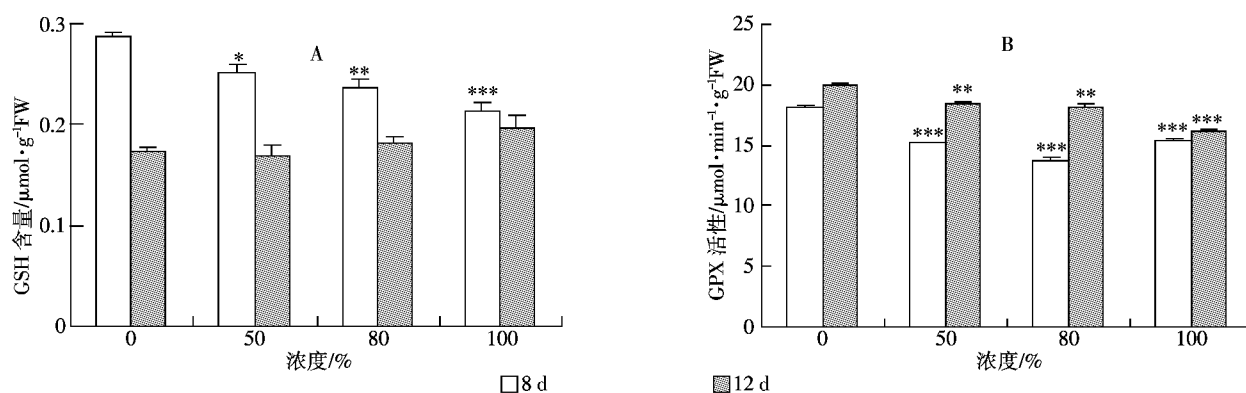


图4 焦化废水对玉米幼苗GSH含量和GPX活性的影响

Figure 3 Effects of coking wastewater on the glutathione content(A) and glutathione peroxidase activity(B) in maize seedlings

氧的大量积累和膜脂过氧化加剧有关。

### 3 小结

焦化废水经过处理后,仍可对玉米幼苗的生长和生物量产生抑制效应,并表现出对处理液浓度和作用时间的双重依赖性;同时,幼苗叶片抗氧化酶系统也呈现出明显的变化,且不同的抗氧化指标对焦化废水胁迫的响应存在差异性。结果提示,焦化废水经传统工艺处理后,出水  $\text{COD}_\text{Cr}$ 、 $\text{BOD}_5$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$  等污染物含量虽然大幅降低,但其生态风险依然存在。

#### 参考文献:

- [1] 任 源, 韦朝海, 吴超飞, 等. 生物流化床 A/O<sup>2</sup> 工艺处理焦化废水过程中有机组分的 GC/MS 分析[J]. 环境科学学报, 2006, 26(11): 1785–1791.  
REN Yuan, WEI Chao-hai, WU Chao-fei, et al. Organic compounds analysis by GC/MS during the biological fluidized bed A<sup>2</sup>/O process of coking wastewater[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(11): 1785–1791.
- [2] 中华人民共和国国家发展与改革委员会. 焦化行业污染现状及对策建议[OL]. <http://www.ndrc.gov.cn/gzdt/t20060907-83519.htm>, 2006.  
National Development and Reform Commission of China. Current pollution status and policy suggestion of coking industry[OL]. <http://www.ndrc.gov.cn/gzdt/t20060907-83519.htm>, 2006.
- [3] 任 源, 韦朝海, 吴超飞, 等. 焦化废水水质组成及其环境学与生物学特性分析[J]. 环境科学学报, 2007, 27(7): 1094–1100.  
REN Yuan, WEI Chao-hai, WU Chao-fei, et al. Environmental and biological characteristics of coking wastewater[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(7): 1094–1100.
- [4] Lai P, Zhao H Z, Zeng M, et al. Study on treatment of coking wastewater by biofilm reactors combined with zero-valent iron process[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 162: 1423–1429.
- [5] 王如意, 何晶晶, 邵立明, 等. 渗滤液灌溉对香根草胁迫及抗氧化系统的影响[J]. 中国环境科学, 2005, 25(2): 155–159.  
WANG Ru-yi, HE Pin-jing, SHAO Li-ming, et al. Influence of landfill leachate irrigation on stress and antioxidant system of *Vetiveria zizanioides*[J]. *China Environmental Science*, 2005, 25(2): 155–159.
- [6] Mittler R. Oxidative stress, antioxidants and stress tolerance[J]. *Trends Plant Sci*, 2002, 7: 405–410.
- [7] Apel K, Hirt H. Reactive oxygen species: metabolism, oxidative stress, and signal transduction[J]. *Annu Rev Plant Biol*, 2004, 55: 373–399.
- [8] Sairam R K, Tyagi A. Physiology and molecular biology of salinity stress tolerance in plants[J]. *Curr Sci*, 2004, 86: 407–421.
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.  
Chinese EPA. Methods for the monitoring and analysis of water and wastewater[M]. The 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [10] Kampfenkel K, Van Montagu M, Inze D. Extraction and determination of ascorbate and dehydrascorbate from plant tissue[J]. *Anal Biochem*, 1995, 225: 165–167.
- [11] Nakano Y, Asada K. Hydrogen peroxide is scavenged by ascorbate-specific peroxidase in spinach chloroplasts[J]. *Plant Cell Physiol*, 1981, 22: 867–880.
- [12] Sgherri C L M, Navari-Izzo F. Sunflower seedlings subjected to increasing water deficit stress: oxidative stress and defence mechanisms[J]. *Physiol Plant*, 1995, 93: 25–30.
- [13] Flohe L, Gunzler W A. Assay of glutathione peroxidase[J]. *Methods Enzymology*, 1984, 105: 114–121.