

叶面喷施两种典型纳米材料对苋菜积累多环芳烃的影响

袁彬彬, 周东美, 马晓玥, 方国东, 高娟

引用本文:

袁彬彬, 周东美, 马晓玥, 等. 叶面喷施两种典型纳米材料对苋菜积累多环芳烃的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(9): 1908–1915.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0160>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

镉耐性固定细菌的筛选及其对不同品种小麦镉吸收的阻控效应

孙乐妮, 郭迎雪, 侯雪婷, 庄杰, 杨章泽, 陈兆进, 田伟

农业环境科学学报. 2020, 39(9): 1878–1887 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0291>

耐镉细菌菌株的分离及其吸附镉机理研究

林晓燕, 牟仁祥, 曹赵云, 朱智伟, 陈铭学

农业环境科学学报. 2015(9): 1700–1706 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.09.011>

Cd胁迫下小麦的形态生理响应及Cd积累分布特征

张大众, 杨海川, 菅明阳, 隗书伟, 赵越, 张一阳, 丁勤, 马翎健

农业环境科学学报. 2019, 38(9): 2031–2040 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1612>

Delfia sp.B9对镉胁迫下水稻种子萌发及幼苗镉积累的影响

刘玉玲, 彭鸥, 铁柏清, 刘亦婷, 罗海艳, 李丹阳, 刘寿涛

农业环境科学学报. 2019, 38(8): 1855–1863 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0261>

叶面喷施二巯基丁二酸对晚稻籽粒镉及矿质元素含量的影响

杨晓荣, 黄永春, 刘仲齐, 王常荣, 张长波

农业环境科学学报. 2019, 38(8): 1802–1808 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0588>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

袁彬彬, 周东美, 马晓玥, 等. 叶面喷施两种典型纳米材料对苋菜积累多环芳烃的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(9): 1908–1915.

YUAN Bin-bin, ZHOU Dong-mei, MA Xiao-yue, et al. Effects of foliar application of two typical nanomaterials on accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in amaranth (*Amaranthus tricolor*) [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(9): 1908–1915.



开放科学 OSID

叶面喷施两种典型纳米材料对苋菜积累多环芳烃的影响

袁彬彬^{1,2}, 周东美^{1*}, 马晓玥^{1,2}, 方国东¹, 高娟¹

(1. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100864)

摘要:为探究叶面喷施硅、锌等是否能够减少作物对土壤有机污染物的吸收机理,选择纳米二氧化硅、纳米氧化锌以及对应的盐作为叶面喷施材料,考察了它们对苋菜生长和吸收累积多环芳烃(PAHs)的影响。结果表明:材料喷施未对植物叶绿素产生显著影响,但均增加了植物干质量。在S₁处理中(低浓度污染处理),硅酸钠处理干质量增加了42%;在S₂处理中(高浓度污染处理),硅酸钠、纳米二氧化硅、硫酸锌处理干质量分别增加了50.2%、64.0%和77.7%。在S₁处理中,与对照(CK)相比,喷施硅酸钠、纳米二氧化硅、硫酸锌和纳米氧化锌处理的苋菜中荧蒽浓度分别降低了46.5%、35.3%、27.4%和25.8%,纳米二氧化硅处理使苋菜中芘的浓度降低了25.6%;在S₂处理中,各处理未发生显著变化。研究表明,在一定的条件下,纳米氧化锌和纳米二氧化硅的喷施降低了苋菜对PAHs的累积。

关键词:纳米材料;叶面喷施;苋菜;多环芳烃

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)09-0908-08 doi:10.11654/jaes.2020-0160

Effects of foliar application of two typical nanomaterials on accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in amaranth (*Amaranthus tricolor*)

YUAN Bin-bin^{1,2}, ZHOU Dong-mei^{1*}, MA Xiao-yue^{1,2}, FANG Guo-dong¹, GAO Juan¹

(1. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864, China)

Abstract: Foliage spraying with silicon or zinc can significantly reduce the crop uptake of heavy metals in soil, but it has not been reported whether it can reduce the uptake of organic pollutants in soil by crops. In this study, two treatments with low (S₁) and high polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations (S₂) were set. The effects of nano-SiO₂, nano-ZnO, or their corresponding salts on the growth of *Amaranthus tricolor* and PAHs accumulation were investigated. The results showed that the spraying of these materials had no significant effect on plant chlorophyll, but increased the plant biomass in dry weight. In the S₁ treatment, the biomass in the Na₂SiO₃ treatment increased by 42.0%; in the S₂ treatment, the biomass in the Na₂SiO₃, nano-SiO₂, and ZnSO₄ treatments increased by 50.2%, 64.0%, and 77.7%, respectively. In the S₁ treatment, compared with that of the control, fluoranthene absorption of *Amaranthus tricolor* was reduced by 46.5%, 35.3%, 27.4%, and 25.8% with foliage spraying of NaSiO₃, nano-SiO₂, ZnSO₄, and nano-ZnO, respectively. Compared with that of the control, the absorption of pyrene was reduced by 25.6%. In the S₂ treatment, no significant change occurred in each treatment. It was shown that under certain conditions, the spraying of nano-ZnO and nano-SiO₂ reduced the accumulation of PAHs in *Amaranthus tricolor*, which may be a new method to reduce PAHs accumulation in plants.

Keywords: nanomaterials; foliage spraying; *Amaranthus tricolor*; polycyclic aromatic hydrocarbons

收稿日期:2020-02-17 录用日期:2020-05-08

作者简介:袁彬彬(1994—),男,河南商丘人,硕士研究生,从事污染土壤修复研究。E-mail:2287706031@qq.com

*通信作者:周东美 E-mail:dmzhou@issas.ac.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFA0207001)

Project supported: National Key R&D Program of China(2017YFA0207001)

多环芳烃(PAHs)是指具有两个或两个以上苯环的一类有机化合物,它是化石燃料不完全燃烧或有机物质热解而产生的^[1],是具有致畸、致癌、致突变的持久性有机污染物。我国东部沿海及北方地区土壤中PAHs污染严重,如北京、天津、上海等地土壤中PAHs含量在 $1\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上;江苏部分地区土壤PAHs污染也较为严重,平均含量为 $801\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[2]。我国土壤中PAHs的点位超标率达到了1.4%^[3],PAHs污染已经引起了全国乃至全世界的关注。

为了降低PAHs的生态风险,可以通过各类修复方法来减少其含量,或者通过施用合适的阻控剂来降低植物对PAHs的累积。其中叶面喷施阻控剂具有操作简单、省时省力、见效快等优势。目前大多数叶面阻控技术的研究主要集中于考察阻控剂对植物吸收重金属的影响。很多研究关注了叶面喷施阻控剂(硅、硒、锌等)对水稻吸收金属(镉、砷等)的影响^[4-6],发现叶面喷施处理降低了水稻对金属的吸收。李慧敏等^[7]研究了叶面喷施不同浓度二氧化硅、二氧化铈以及不同掺杂比的铈硅复合溶胶对生菜地上部生物量、叶绿素含量、砷含量以及生菜地上部砷积累量的影响,发现生菜的地上部鲜质量升高了9%~58.8%,砷含量降低了23%~48%,从而降低了砷通过食物链对人体健康的危害。但是关于叶面喷施对植物吸收累积有机污染物的影响研究较少^[8-15]。

纳米材料作为80年代中期发展起来的一种新型多功能材料,在生物医疗、涂料和纺织品中发挥着重要的作用。在环境领域中,关于纳米材料的研究也越来越多。前人研究发现,对水稻进行喷施纳米硅处理可显著减少水稻对镉的累积^[8-10]。De La Torre-Roche等^[11-12]在种植西葫芦、西红柿和大豆等作物的基质中,加入纳米材料(多壁碳纳米管和富勒烯)和农药(氯丹、DDT及其代谢物),发现纳米材料的加入影响了作物对农药的吸收,但不同的纳米材料、污染物和作物产生的影响差异较大。也有研究选用水培的方式^[13-14],培养水稻和拟南芥,并在培养液中加入纳米 TiO_2 和四环素,发现纳米 TiO_2 的存在降低了植物对四环素的吸收,缓解了四环素对植物的毒性。Wu等^[15]选择空心菜、黄瓜、玉米、菠菜4种农作物进行栽培,在土壤中加入工程纳米材料(TiO_2 、Ag、 Al_2O_3 、石墨烯等)和有机污染物(多环芳烃、有机氯农药、多溴联苯醚),结果发现石墨烯的加入促进了农作物对这些有机污染物的吸收。综上所述,纳米材料的施用影响植物吸收有机污染物,但随纳米材料、植物及有机污染物的种

类的不同而有所差异,目前未有统一结论,并且其中的结果和机制尚不清晰,需要更进一步的研究。

到目前为止,相关的研究仍主要集中在叶面喷施硅、硒和锌等物质对植物吸收土壤重金属的影响及纳米材料于根部施用对植物生长及吸收有机污染物的影响,但关于纳米材料的喷施对作物吸收有机污染物的影响研究较少。基于此,本实验选取了几种常见的工程纳米材料,以苋菜作为模式植物,以苋菜和茼蒿作为PAHs的典型代表,研究不同的喷施材料对农作物生长及吸收累积土壤中PAHs的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

苋菜和茼蒿均购自阿拉丁试剂有限公司;纳米二氧化硅(Nano- SiO_2)和纳米氧化锌(Nano- ZnO)购自南京先丰纳米材料科技有限公司(平均粒径20 nm);苋菜(*Amaranthus tricolor* L.)种子购自南京金盛达种子有限公司;SPE柱购自博纳艾杰尔科技有限公司(C18柱; $500\ \text{mg}\cdot 3\ \text{mL}^{-1}$);测定PAHs使用岛津LC-2030高效液相色谱仪,其装有InertSustain C18反相色谱柱($25\ \text{cm}\times 4.6\ \text{mm}$,直径 $5\ \mu\text{m}$),配有RF-20A荧光检测器。

1.2 土壤制备和实验处理

供试土壤采自南京横溪镇农用旱地表层土,土壤采样深度0~20 cm,土壤的基本理化性质:pH 6.02,有机质含量 $19.8\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤阳离子交换量 $22.7\ \text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,全磷含量 $561\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,全氮和全钾含量分别为0.151%和1.68%。土样风干,剔除其中的植物根系和石块等杂物,研磨,过10目筛,充分混匀。所采土壤未检出PAHs。将苋菜和茼蒿溶于丙酮,均匀加至已混匀的土样中,待丙酮挥发后,充分搅拌、混匀,并用未污染的土样进行逐级稀释,在土样中加入一定量的氮磷钾作底肥,最后充分搅拌均匀,制得2种不同污染浓度的土样^[16]。低污染土样(S_1)苋菜和茼蒿的浓度分别为 $9.98\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $8.89\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;高污染土样(S_2)苋菜和茼蒿的浓度分别为 $19.41\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $18.78\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。称取2 kg污染土样放入花盆,加去离子水调节土壤水分至田间持水量的60%,老化7 d,待用。

在盆栽实验中,每种土样设4个处理,分别喷施硅酸钠(Na_2SiO_3)、纳米二氧化硅(Nano- SiO_2)、硫酸锌(ZnSO_4)、纳米氧化锌(Nano- ZnO),均以去离子水为对照(CK),每个处理4次重复。喷施浓度设置为相应金属元素(Si、Zn)浓度为 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

把纳米材料悬浮在去离子水中,超声波清洗器中

超声 30 min^[17], 纳米悬浮液使用当日配制。苋菜种子经催芽后, 直接播种于花盆中。等到种子出苗后长到 2 片真叶时, 间苗, 每盆留苗 3 株。在苋菜生长到 38 d 之后, 进行喷施处理。喷施时使溶液均匀地喷洒到苋菜叶面, 使叶面湿润但没有水滴滴落, 每一盆喷施量为 10 mL 且时间不超过 1 min^[10]。喷施后第 7 d, 分别采集植物样品和土壤样品。苋菜地上部和地下部收获之后, 用去离子水冲洗, 再用滤纸擦干, -80 °C 冰箱保存。土壤样品风干, 研磨过筛, 冷冻保存。

1.3 相对叶绿素含量测定

用叶绿素测量仪测量材料喷施前后几天植物叶绿素含量。在测量时每株植物选择 2 个健康且完整的叶子。

1.4 植物和土壤样品中荧蒽和芘的分析

植物样品真空冷冻干燥过夜, 充分研磨, 并混匀。准确称取一定量制备好的植物样品到 40 mL 棕色玻璃瓶中, 用 10 mL 有机溶剂(丙酮: 正己烷溶液, $V: V=1: 1$)超声萃取 1 h, 反复进行 3 次(土壤样品加入 10 mL 正己烷作提取剂, 超声萃取 1 次即可); 将全部萃取液收集在一起, 过 0.22 μm 有机滤头到旋转蒸发瓶中(土壤样品取萃取液 5 mL 过滤); 45 °C 恒温下旋转蒸发至近干; 用正己烷溶液定容到 2 mL, 取 0.5 mL 至已活化的 SPE 柱(SPE 的活化: 先用 10 mL 二氯甲烷淋洗, 再用 5 mL 正己烷洗脱), 用 5 mL 有机溶剂(二氯甲烷: 正己烷, $V: V=1: 1$)进行洗脱; 洗脱液转移到旋转蒸发瓶中, 45 °C 恒温浓缩至干; 用乙腈精确定容到 1 mL, 过 0.22 μm 孔径的有机滤头, 用 HPLC(荧光检测器)进行分析。

HPLC 分析条件: InertSustain C18 反相色谱柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, 直径 5 μm); 流动相为乙腈(A)和水(B), 淋洗方式为梯度洗脱, 流速为 1 mL $\cdot$ min⁻¹, 柱温 35 °C, 进样量为 10 μL 。洗脱梯度为 0~8 min, A 60%; 8~18 min, A 60%~100%; 18~28 min, A 100%; 28~28.5 min, A 100%~60%; 28.5~35 min, A 60%。荧蒽的激发波长/发射波长是 360 nm/460 nm, 芘的激发波长/发射波长是 336 nm/376 nm, 检测方法参照高彦征等^[18]和标准 HJ 784—2016, 土壤样品中荧蒽和芘的回收率在 90.3%~101.4%, 植物样品中荧蒽和芘的回收率在 64.6%~80.2%, 方法检出限为 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.5 脂肪比例的测定

称取一定量的上述植物样品到 40 mL 棕色玻璃瓶中, 用 10 mL 有机溶剂(丙酮: 正己烷, $V: V=1: 1$)超声萃取 1 h, 共进行 2 次萃取, 收集萃取液并过滤到已

称质量的棕色玻璃瓶中, 敞口放在通风橱中, 待丙酮和正己烷完全挥发干, 称棕色玻璃瓶的质量, 2 次质量之差为脂肪质量^[16], 再用脂肪的质量除以植物干质量得出脂肪比例(%)。

1.6 富集系数和转移系数

植物组织对土壤中 PAHs 的生物富集能力用富集系数来计算:

$$\text{BCF} = C_{\text{tissue}} / C_{\text{soil}} \quad (1)$$

式中: BCF 为植物组织的生物富集系数; C_{tissue} 为植物组织中 PAHs 的积累浓度, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_{soil} 为土壤中 PAHs 的残留浓度, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

转移系数(TF)是植物地上部 PAHs 浓度与植物根部 PAHs 浓度之比, 用公式(2)来计算:

$$\text{TF} = C_{\text{shoot}} / C_{\text{root}} \quad (2)$$

式中: C_{shoot} 为植物地上部 PAHs 浓度, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_{root} 为植物根部的 PAHs 浓度, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.7 数据分析

用 Excel 2010 软件对实验数据进行统计分析。运用 SPSS 20.0 对不同处理间数据进行单因素方差分析(ANOVA)。

2 结果与讨论

2.1 材料喷施对植物叶绿素的影响

叶绿素是一类与光合作用有关的色素, 是反映植物生长状态的一个指标。由图 1 可知, 与 CK 相比, 不同材料叶面喷施后的苋菜叶绿素含量差异不显著, 材料的喷施没有对苋菜的叶绿素含量产生显著影响, 说明本研究中选用的材料未对苋菜的生长产生损害。Zhao 等^[19-20]用掺入纳米氧化铈和纳米氧化锌的土壤栽种玉米和黄瓜, 结果发现外源添加纳米氧化锌对黄瓜叶绿素没有产生影响, 但是降低了玉米叶绿素含量。Raliya 等^[21]发现随着纳米材料喷施浓度的增加, 番茄叶绿素含量增加。这些现象的产生可能与材料施用的量和植物的种类有关。但苋菜总体的叶绿素含量呈现下降的趋势, 这可能与苋菜生长期有关。苋菜一般在播种后 30~60 d 开始收获, 本研究测量叶绿素的时间是在播种后 35~45 d, 这一时期是苋菜生长由盛转衰的时期, 叶绿素呈下降趋势。

2.2 苋菜生物量

为了进一步评价所喷施材料的作用, 系统研究了叶面喷施对苋菜生物量的影响。生物量是反映植物生长状况的总指标, 能比较综合地反映出有机污染物对植株整体生长的影响。由图 2 可以看出, CK 处理

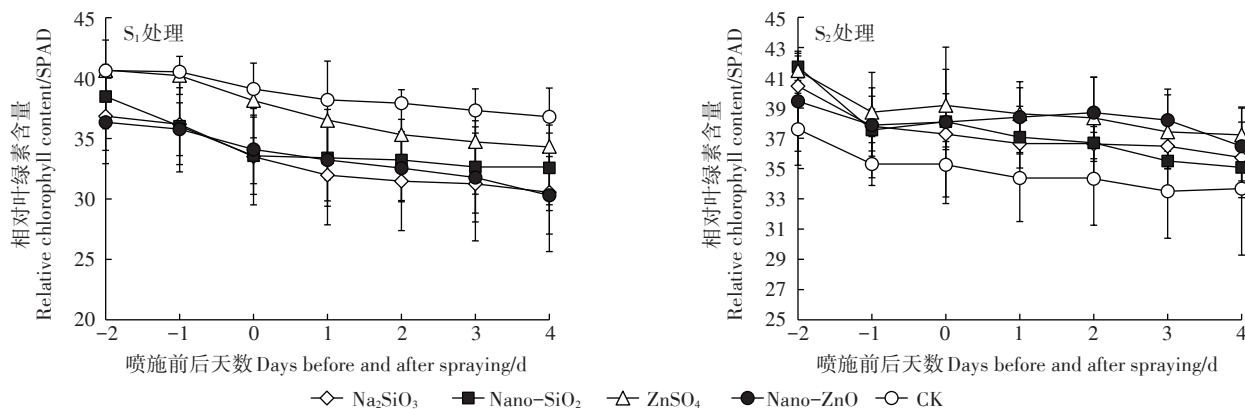


图1 不同材料喷施前后植物叶绿素含量

Figure 1 Chlorophyll content of plants before and after spraying different materials

下,与 S_1 相比, S_2 苋菜的干质量显著降低,说明高浓度PAHs对苋菜产生了毒性,影响了苋菜生长,从而降低了其生物量。这与前人报道的结果一致,如焦婷婷^[22]通过盆栽实验研究茼蒿对青菜的毒性效应,发现随着茼蒿浓度的增加,青菜生长受到显著抑制,生物量降低。与CK相比,材料的喷施增加了苋菜的生物量。 S_1 处理中,CK每盆苋菜干质量为4.35 g,而 Na_2SiO_3 处理的苋菜干质量为6.18 g,其生物量显著增加了42.1%,但Nano-SiO₂、ZnSO₄、Nano-ZnO处理与CK相比没有显著变化; S_2 处理中,CK每盆苋菜干质量为2.66 g,与之相比 Na_2SiO_3 、Nano-SiO₂、ZnSO₄处理干质量分别增加了50.2%、64.0%和77.7%,差异显著,Nano-ZnO处理与CK相比没有显著变化。以上结果说明,不同纳米材料及其化合物都促进了苋菜的生长,但其作用效果存在差异。Raliya等^[21]发现Nano-ZnO和Nano-TiO₂的施用增加了番茄的生物量。Singh

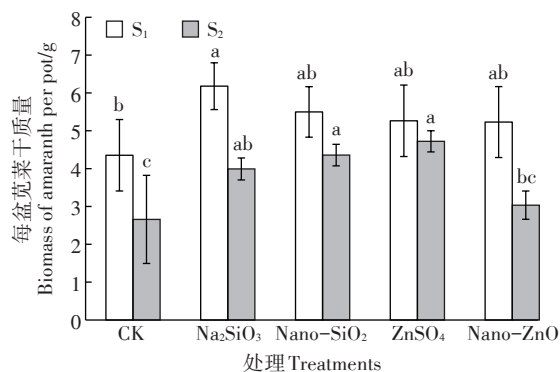
等^[23]总结了Nano-ZnO作为一种肥料,对各种植物的种子萌发、植物生物量、蛋白质含量、光合色素等的影响,发现有的实验会有正面效应,有的也会产生反面影响,这可能与材料的施用量和植物的种类有关。

2.3 苋菜脂肪比例

如图3所示,在 S_1 处理中,CK植物脂肪占干质量的比例是5.09%, Na_2SiO_3 、Nano-SiO₂、Nano-ZnO、ZnSO₄处理脂肪比例均与CK无显著差异。在 S_2 处理中,CK植物脂肪占干质量的比例是4.57%,ZnSO₄、Nano-ZnO、 Na_2SiO_3 和Nano-SiO₂处理脂肪比例与CK相比差异也均不显著。苋菜中脂肪含量大约占干质量的3%^[16],本实验收获的苋菜中脂肪含量略大于该值。

2.4 苋菜组织中PAHs浓度

图4所示为不同喷施处理对苋菜中PAHs累积的影响。从图4A可以看出,在 S_1 处理中,各种材料的喷施影响了苋菜地上部对PAHs的吸收:CK中苋菜地上部茼蒿的浓度是0.62 mg·kg⁻¹,而 Na_2SiO_3 、Nano-SiO₂、



不同喷施处理上的不同字母表示数据差异显著($P < 0.05$)。下同
Different letters in different spraying treatments are significantly different ($P < 0.05$). The same below

图2 不同污染浓度下各喷施处理的植物干质量

Figure 2 Biomass of plants in different spraying treatments at different PAHs concentrations

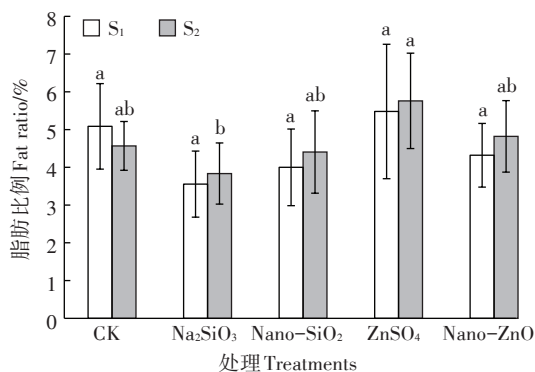


图3 不同污染浓度下各喷施处理植物脂肪比例

Figure 3 Plant fat ratio of each spraying treatment at different PAHs concentrations

ZnSO₄和Nano-ZnO处理中茈菟的浓度为0.45、0.33、0.46 mg·kg⁻¹和0.40 mg·kg⁻¹,说明叶面喷施分别降低了27.4%、46.5%、25.8%和35.3%的PAHs累积;Nano-SiO₂处理与CK茈菟浓度(0.99 mg·kg⁻¹)相比显著降低了25.6%,其他喷施处理与CK相比差异均不显著。如图4B所示,S₂处理中茈菟PAHs的浓度与CK无显著差异,说明了材料的喷施未对茈菟吸收PAHs产生显著影响。以上结果说明,在低PAHs污染程度土壤中,部分材料喷施降低了茈菟中茈菟和茈的浓度,而在高污染土壤中则没有影响。Song等^[24]认为纳米材料在植物修复中的作用主要是通过3个方式:纳米材料直接去除污染物、促进植物生长、提高污染物的植物利用率。喷施材料的过程是尽量避免材料喷施到土壤上的,因此材料的喷施没有直接影响土壤中PAHs的迁移转化。我们也观察到在S₁土壤中,Nano-SiO₂和Nano-ZnO的喷施有降低植物脂肪含量的趋势。所以纳米材料很可能通过促进茈菟的生长,改变茈菟对茈菟和茈的吸收,但是更具体的机理有待进一步的研究。在高污染处理土壤中,材料施用没有产生影响。可能是因为在在本研究中材料的施用对茈菟吸收PAHs的影响程度较微弱,以至于本实验没有观察到影响。

为了进一步了解不同喷施处理对茈菟PAHs累积的影响,研究了茈菟根对PAHs的累积情况,结果如图5所示。从图5A可以看出,在S₁处理中:CK茈菟根部茈菟的浓度是4.27 mg·kg⁻¹,而Nano-SiO₂和ZnSO₄处理根中茈菟浓度分别是5.97 mg·kg⁻¹和5.75 mg·kg⁻¹,与CK相比分别增加了39.8%和34.5%,差异显著,其余喷施处理与CK相比差异不显著;CK茈菟根部茈浓度是6.48 mg·kg⁻¹,而ZnSO₄和Nano-ZnO处理中的浓度为11.29 mg·kg⁻¹和11.53 mg·kg⁻¹,与CK相

比分别增加了74.3%和78.0%,差异显著,Nano-SiO₂和Nano-SiO₃处理与CK相比差异不显著。如图5B所示,在S₂处理中:CK茈菟根部茈菟的浓度是63.06 mg·kg⁻¹,Nano-SiO₂、ZnSO₄和Nano-ZnO处理与CK相比分别降低了63.4%、11.9%、37.2%和39.0%,均达到显著差异;CK茈菟根部茈的浓度是21.11 mg·kg⁻¹,Nano-SiO₃处理与CK相比降低了41.1%,差异显著,除此之外的处理与CK相比差异不显著。叶面喷施的材料可能会通过调节植物的生长状况间接影响根对土壤中PAHs的吸收,如改变植物的蒸腾作用或者改变根中相关转运蛋白的含量等,但是具体的效果以及相对应的机制还需要更多的实验来进一步研究。S₂处理植物相比S₁处理的植物PAHs含量更高,且植物根部的PAHs浓度大于茎叶中的浓度,这一结果与以前的文献报道一致。杨艳等^[25]研究了黑麦草对几种多环芳烃的吸收作用及这几种多环芳烃对黑麦草根分泌物影响,也发现随着培养液PAHs浓度升高,植物体内PAHs含量增大,且植物根部对污染物的吸收远大于茎叶。

2.5 土壤中PAHs浓度

如图6A所示,在S₁处理中:CK土壤中茈菟的残留浓度是1.07 mg·kg⁻¹,Nano-SiO₂和ZnSO₄和Nano-ZnO处理与CK相比差异均不显著;CK土壤中的茈残留浓度是0.25 mg·kg⁻¹,Nano-SiO₃处理与CK相比浓度增加了37.5%,差异显著,除此之外的其他处理与CK相比差异不显著。如图6B所示,在S₂处理中:CK土壤中茈菟的残留浓度是3.17 mg·kg⁻¹,Nano-ZnO处理与CK相比增加了59.6%,差异显著,除此之外的其他处理与CK相比差异不显著;CK土壤中的茈残留浓度是0.29 mg·kg⁻¹,Nano-SiO₃、Nano-SiO₂、ZnSO₄和Nano-ZnO处理与CK相比均未达到显著差异水平。

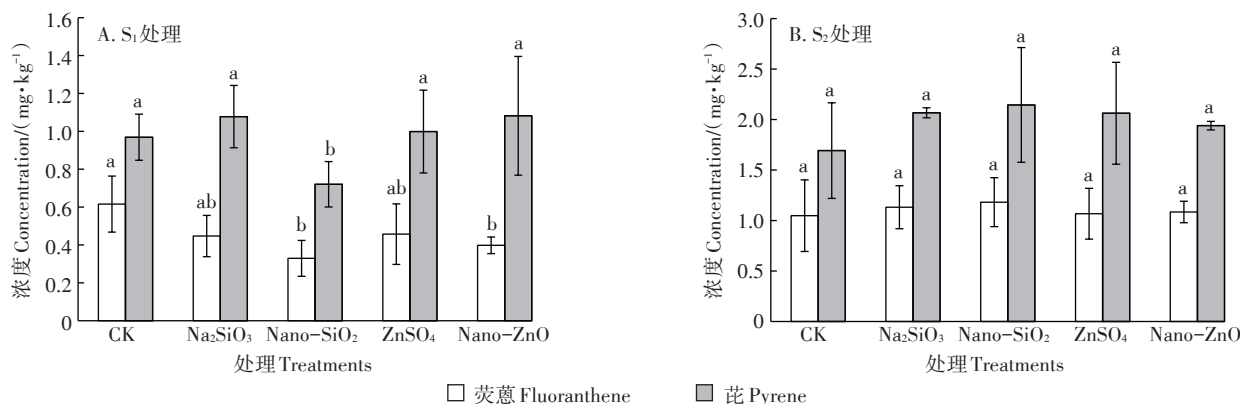


图4 不同喷施处理植物地上部PAHs浓度

Figure 4 The concentrations of PAHs plant shoot in different spraying treatments

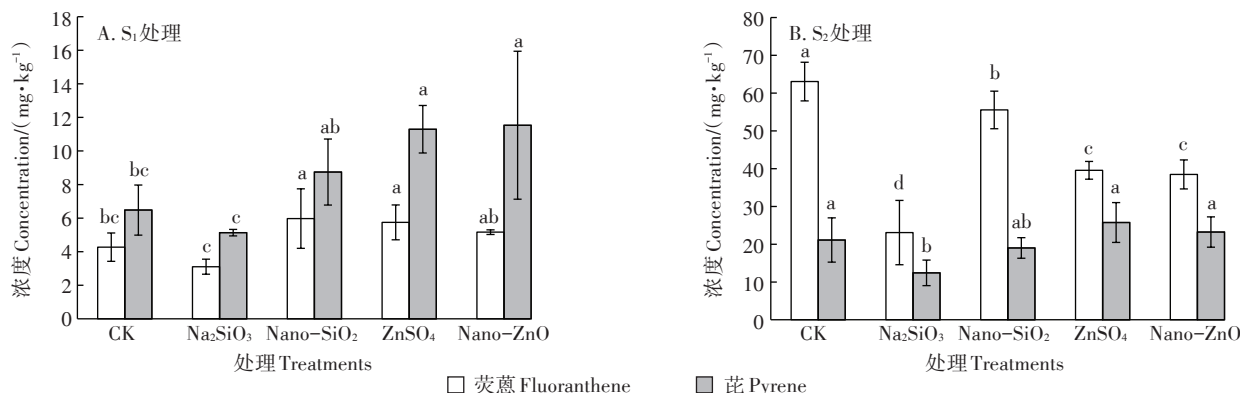


图5 不同喷施处理植物根部PAHs浓度

Figure 5 The concentrations of PAHs plant root in different spraying treatments

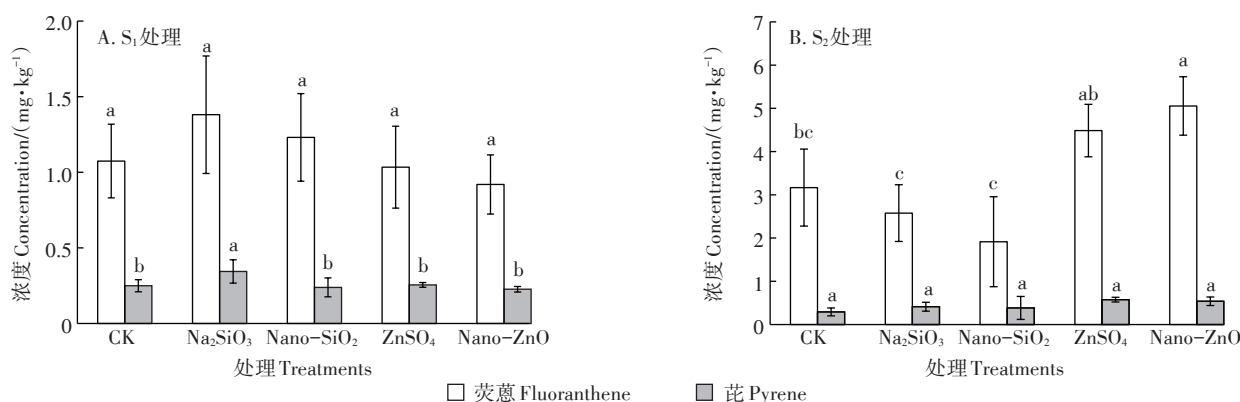


图6 不同喷施处理土壤PAHs残留的浓度

Figure 6 The concentrations of PAHs residues in different spraying treatments

各处理土壤中荧蒽的残留浓度高于芘。荧蒽和芘的残留远低于污染物的初始投加量。PAHs在土壤中的耗散一般包括淋溶、挥发、非生物耗散(如转化为固定态,不能被有机试剂提取)、生物降解以及植物的吸收和累积。其中淋溶、挥发和非生物耗散不是土壤中PAHs去除的主要途径^[16],所以土壤中PAHs的去除主要是通过生物降解和植物的吸收与累积,又因为苋菜的生物量较小(<10 g),因此种植苋菜间接引起的生物降解可能是土壤中PAHs去除的主要原因。

2.6 苋菜对荧蒽、芘的富集系数和转移系数

富集系数和转移系数反映了植物从土壤中吸收污染物并将其从根部转移到地上部的能力,结果如表1所示。从表1可以看出,无论污染物是荧蒽还是芘,植物的根富集系数大于茎叶富集系数;污染物芘较荧蒽的转移系数、苋菜茎叶和根的富集系数更大,说明苋菜更易从土壤中吸收芘,且更容易从根部向地上部转移,这或许是土壤中残留的芘的浓度较荧蒽少的原因之一。植物吸收有机污染物的能力受污染物的理化性质控制^[26],芘的脂溶性与荧蒽相比较,因此更

易被植物所吸收,Kipopoulou等^[27]发现脂溶性大的污染物易在植物根部累积。但是尹春芹等^[28]发现水溶性大的PAHs更容易被苋菜根吸收。S₂处理污染物从植物根部到地上部的转移系数低于S₁处理对应值,说明土壤中高浓度PAHs抑制了污染物从根部向上的转移。Na₂SiO₃、Nano-SiO₂、ZnSO₄和Nano-ZnO处理荧蒽的茎叶富集系数在S₁土壤上显著低于CK。Na₂SiO₃和Nano-SiO₂处理污染物的转移系数大于CK的对应值,ZnSO₄和Nano-ZnO处理污染物的转移系数大部分低于CK对应值,说明Na₂SiO₃和Nano-SiO₂喷施增加了PAHs从根部向茎叶的转移,ZnSO₄和Nano-ZnO抑制了PAHs从根部向茎叶的转移。以前报道的文献也验证了这一结论。高敏等^[4]发现叶面喷施硅溶胶和亚硒酸钠溶液能够增加镉从茎向叶的转运,吕光辉等^[5]发现叶面喷锌能够抑制根向地上部及穗轴向糙米的转运。曹生宪^[29]的研究发现高羊茅根部对土壤中芘的富集系数为1.4~11.59,茎叶部富集系数为0.66~3.73,本实验富集系数普遍偏大,原因可能有:实验所选用的模式植物不一样,相对而言,苋菜各部

位 PAHs 的累积更多;本实验的污染物是人工添加,与自然环境中的状况存在一定的差异,更容易从土壤中消除,最终测得的土壤中 PAHs 残留浓度较低,导致富集系数偏大;本实验设计的 PAHs 浓度与曹生宪^[29]的试验相比,浓度较小,残留率相对较低,导致富集系数偏大。

土壤中施入纳米材料(石墨烯)能够促进农作物对有机污染物的吸收,这可能是因为有机物被石墨烯所吸附,随石墨烯一块进入农作物体内^[15]。将纳米硅喷施于水稻表面,能够降低水稻对镉的累积,这与纳米硅的喷施影响水稻内的转运蛋白有关。本实验发现在一定条件下,纳米材料喷施能够降低苋菜茎叶对 PAHs 的累积。植物的生物量对应的增加可能跟纳米材料喷施调节植物生长有关;脂肪含量无显著差异,喷施处理未影响苋菜脂肪含量,苋菜对 PAHs 的累积未受脂肪的影响;因为根的富集系数普遍大于茎叶的富集系数,所以导致茎叶累积 PAHs 降低的原因有可能出现在根向茎叶运输这一环节,具体的机制可能与转运蛋白或蒸腾速率有关。所以接下来要进一步设计更多的实验来对可能的结论进行验证。如果最后可以确定在一定条件下(纳米材料的粒径和浓度),喷施纳米材料可以降低作物对土壤中有机污染物的吸收,就能为有机污染物的风险管控提供一个既实惠又环保的新途径。利用纳米材料进行植物修复是随着纳米技术和生物修复技术的发展而出现的一种新思路,但是在实际应用中面临诸多挑战。纳米材料在土壤生态系统中的环境风险是最受关注的问题,尤其是纳米材料的植物毒性。因此,需要对纳米材料的环境

风险进行更多的研究,以充分了解纳米材料的毒性。

3 结论

材料的喷施没有引起苋菜叶绿素的显著变化,但是增加了植物的干质量。纳米二氧化硅和纳米氧化锌喷施能够降低苋菜对土壤中荧蒽和芘的累积,这一现象可能跟纳米材料喷施对植物的生长调节有关,但是在不同污染程度的土壤上影响程度存在差异。硅酸钠和纳米氧化锌促进了荧蒽和芘从根部向茎叶的转移,而硫酸锌和纳米氧化锌则抑制了荧蒽和芘从根部向茎叶的转移。

本实验结果说明纳米材料对植物吸收污染物过程的影响与相应盐的作用不同,纳米材料在将来或许可以应用于降低土壤污染物对环境产生的风险。后续研究的主要关注点在纳米材料喷施对作物吸收多环芳烃影响的途径及机制。

参考文献:

- [1] Basheer C, Obbard J P, Lee H K. Persistent organic pollutants in singapore's coastal marine environment: Part II, sediments[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2003, 149(1/2/3/4): 315-325.
- [2] 姜永海, 韦尚正, 席北斗, 等. PAHs 在我国土壤中的污染现状及其研究进展[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(3): 1176-1181.
JIANG Yong-hai, WEI Shang-zheng, XI Bei-dou, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in soils in China: Recent advances and future prospects[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(3): 1176-1181.
- [3] 生态环境部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报(2014年4月17日)[J]. *环境教育*, 2014(6): 8-10.
Ministry of Ecology and Environment, Ministry of Land and Resources.

表1 各处理植物的富集系数和转移系数

Table 1 Enrichment coefficient and transfer coefficient of the treated plants

土壤 Soils	处理 Treatments	荧蒽 Fluoranthene			芘 Pyrene		
		TF	BCF _{shoot}	BCF _{root}	TF	BCF _{shoot}	BCF _{root}
S ₁	Na ₂ SiO ₃	0.186a	0.423c	3.360b	0.232a	1.814c	12.206bc
	Nano-SiO ₂	0.166ab	0.380c	5.686a	0.225a	4.329ab	27.092a
	ZnSO ₄	0.104bc	0.594ab	5.717a	0.166ab	4.567ab	33.914a
	Nano-ZnO	0.079c	0.446bc	6.176a	0.107b	5.220a	7.201c
	CK	0.133abc	0.675a	4.697ab	0.202ab	2.864bc	23.257ab
S ₂	Na ₂ SiO ₃	0.620a	0.343ab	3.901c	0.157a	5.850a	43.898a
	Nano-SiO ₂	0.035b	0.311abc	11.461a	0.122ab	4.451ab	46.846a
	ZnSO ₄	0.038b	0.243bc	7.492b	0.080b	3.165b	39.379a
	Nano-ZnO	0.028b	0.221c	7.453b	0.083b	4.724ab	42.751a
	CK	0.030b	0.353a	7.536b	0.088b	4.683ab	35.550a

注:同一列同一土壤(S₁, S₂)数字右方不同字母表示数据差异显著(P<0.05)。

Note: Different letters in the right of number of the same soil in the same column indicate significant differences in the data (P<0.05).

- Bulletin of national survey of soil pollution published (April 17, 2014) [J]. *Environmental Education*, 2014(6):8-10.
- [4] 高敏, 周俊, 刘海龙, 等. 叶面喷施硅硒联合水分管理对水稻镉吸收转运特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(2):215-222.
GAO Min, ZHOU Jun, LIU Hai-long, et al. Effect of silica and selenite foliar sprays on the uptake and transport of cadmium by rice under water management[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(2):215-222.
- [5] 吕光辉, 许超, 王辉, 等. 叶面喷施不同浓度锌对水稻镉积累的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7):1521-1528.
LÜ Guang-hui, XU Chao, WANG Hui, et al. Effect of foliar spraying zinc on the accumulation of zinc and cadmium in rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7):1521-1528.
- [6] 徐向华, 刘传平, 唐新莲, 等. 叶面喷施硒硅复合溶胶抑制水稻砷积累效应研究[J]. 生态环境学报, 2014, 23(6):1064-1069.
XU Xiang-hua, LIU Chuan-ping, TANG Xin-lian, et al. Foliar application of selenium-silicon sol reduced arsenic accumulation in rice[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(6):1064-1069.
- [7] 李慧敏, 刘传平, 李芳柏, 等. 叶面喷施铈硅复合溶胶抑制生菜砷积累效应研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(5):1108-1113.
LI Hui-min, LIU Chuan-ping, LI Fang-bai, et al. Foliar application of ceria-silica sol reduced arsenic accumulation in lettuce[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(5):1108-1113.
- [8] Chen R, Zhang C B, Zhao Y L, et al. Foliar application with nano-silicon reduced cadmium accumulation in grains by inhibiting cadmium translocation in rice plants[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(3):2361-2368.
- [9] Wang S H, Wang F Y, Gao S C, et al. Heavy metal accumulation in different rice cultivars as influenced by foliar application of nano-silicon [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2016, 227(7):1-13.
- [10] Wang S H, Wang F Y, Gao S C. Foliar application with nano-silicon alleviates Cd toxicity in rice seedlings[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(4):2837-2845.
- [11] De La Torre-Roche R, Hawthorne J, Deng Y Q, et al. Fullerene-enhanced accumulation of p, p'-DDE in agricultural crop species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(17):9315-9323.
- [12] De La Torre-Roche R, Hawthorne J, Deng Y Q, et al. Multiwalled carbon nanotubes and C-60 fullerenes differentially impact the accumulation of weathered pesticides in four agricultural plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(21):12539-12547.
- [13] Liu H, Ma C X, Chen G C, et al. Titanium dioxide nanoparticles alleviate tetracycline toxicity to *Arabidopsis thaliana* (L.) [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4):3204-3213.
- [14] Ma C X, Liu H, Chen G C, et al. Effects of titanium oxide nanoparticles on tetracycline accumulation and toxicity in *Oryza sativa* (L.) [J]. *Environmental Science-Nano*, 2017, 4(9):1827-1839.
- [15] Wu X, Wang W, Zhu L. Enhanced organic contaminants accumulation in crops: Mechanisms, interactions with engineered nanomaterials in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240:51-59.
- [16] 高彦征. 土壤多环芳烃污染植物修复及强化的新技术原理研究 [D]. 杭州:浙江大学, 2004.
GAO Yan-zheng. Phytoremediation and its surfactant-enhanced techniques for soil contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004.
- [17] Prasad T N V K V, Sudhakar P, Sreenivasulu Y, et al. Effect of nanoscale zinc oxide particles on the germination, growth and yield of peanut[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2012, 35(6):905-927.
- [18] 高彦征, 朱利中, 凌婉婷, 等. 土壤和植物样品的多环芳烃分析方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(5):1003-1006.
GAO Yan-zheng, ZHU Li-zhong, LING Wan-ting, et al. Analysis method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plant and soil samples[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(5):1003-1005.
- [19] Zhao L, Sun Y, Hernandez-Viezcas J A, et al. Influence of CeO₂ and ZnO nanoparticles on cucumber physiological markers and bioaccumulation of Ce and Zn: A life cycle study[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(49):11945-11951.
- [20] Zhao L, Sun Y, Gardea-Torresdey J, et al. Monitoring the environmental effects of CeO₂ and ZnO nanoparticle through the life cycle of corn (*Zea mays*) and cucumber (*Cucumis sativus*) plants[J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2015, 49(5):2921-2928.
- [21] Raliya R, Nair R, Chavalmane S, et al. Mechanistic evaluation of translocation and physiological impact of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles on the tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plant[J]. *Metallomics*, 2015, 7(12):1584-1594.
- [22] 焦婷婷. 多环芳烃荧蒽对植物和土壤生物毒害的剂量-效应关系及其土壤环境基准初探[D]. 南京:南京农业大学, 2009.
JIAO Ting-ting. Preliminary study on dose-effect relationship for fluoranthene's toxicity to plant and soil organisms and its soil environmental criteria[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2009.
- [23] Singh A, Singh N B, Afzal S, et al. Zinc oxide nanoparticles: A review of their biological synthesis, antimicrobial activity, uptake, translocation and biotransformation in plants[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(1):185-201.
- [24] Song B, Xu P, Chen M, et al. Using nanomaterials to facilitate the phytoremediation of contaminated soil[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(9):791-824.
- [25] 杨艳, 凌婉婷, 高彦征, 等. 几种多环芳烃的植物吸收作用及其对根系分泌物的影响[J]. 环境科学学报, 2010, 30(3):593-599.
YANG Yan, LING Wan-ting, GAO Yan-zheng, et al. Plant uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their impacts on root exudates[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(3):593-599.
- [26] Simonich S L, Hites R A. Organic pollutant accumulation in vegetation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(12):2905-2914.
- [27] Kipopoulou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 106(3):369-380.
- [28] 尹春芹, 蒋新, 杨兴伦, 等. 施肥对花红苋菜吸收和积累土壤中 PAHs 的影响[J]. 中国环境科学, 2008, 28(8):742-747.
YIN Chun-qin, JIANG Xin, YANG Xing-lun, et al. Influence of fertilization on flower red amaranth uptake and accumulation of PAHs in soil[J]. *China Environment Science*, 2008, 28(8):742-747.
- [29] 曹生宪. 几种植物对菲、芘污染土壤的修复效应与机制分析[D]. 重庆:西南大学, 2009.
CAO Sheng-xian. The analysis of mechanisms and efficiencies of the removal and remediation of phenanthrene and pyrene in soil by several plants[D]. Chongqing: Southwest University, 2009.