

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2025.0228

龚文,徐素云,魏然,等.2025.黑麦草与生物炭联合修复芘污染土壤的交互作用机制:根际降解与吸附竞争[J].环境科学学报,45(11):379-388
GONG Wen, XU Suyun, WEI Ran, *et al.* 2025. Interaction mechanisms of ryegrass and biochar in pyrene-contaminated soil remediation: Rhizospheric degradation versus adsorption competition[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 45(11): 379-388

黑麦草与生物炭联合修复芘污染土壤的交互作用机制: 根际降解与吸附竞争

龚文^{1,3}, 徐素云³, 魏然^{2,3,*}, 陈卫锋^{1,2}, 杨柳明^{1,2,3}, 倪进治^{1,3,*}

1. 福建师范大学湿润亚热带生态地理过程教育部重点实验室, 福州 350007
2. 福建师范大学福建省植物生理生态重点实验室, 福州 350007
3. 福建师范大学地理科学学院, 福州 350007

摘要:多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类具有“三致”效应的持久性有机污染物,土壤PAHs污染是当前全球面临的重要环境问题之一.采用3种不同类型的土壤(棕壤、棕红壤和黑土)进行盆栽试验,研究了黑麦草(*Lolium perenne* L.)与生物炭联合修复芘污染土壤的互作机制.结果表明,添加生物炭对黑麦草生物量的影响因土壤性质不同而有所差异,但均显著减少了黑麦草对芘的富集和转运.仅种植黑麦草处理对3种土壤中芘的去除效率最高,达71.29%~85.19%,有效态芘降幅达84.25%~98.77%,但黑麦草直接吸收对芘去除的贡献可忽略(仅为0.007%~0.245%),表明土壤中芘的去除主要是根际微生物的降解.添加生物炭抑制了土壤中芘的去除,在仅添加生物炭处理中,3种土壤中芘去除率为35.54%~41.37%(均低于对照的38.05%~56.76%),有效态芘降幅为棕壤14.74%、棕红壤58.47%和黑土42.80%;黑麦草与生物炭联合处理中芘去除率分别为棕壤55.32%、棕红壤9.54%和黑土10.42%,但有效态芘降幅均显著高于仅添加生物炭的处理,达到70.09%~94.68%.在仅添加生物炭或生物炭与黑麦草联合处理中,芘去除率较低,但土壤中有有效态芘降幅较高,这主要是因为生物炭可以通过吸附降低芘的生物有效性,减少芘的微生物降解.因此,应用生物炭或生物炭与植物联合修复PAHs污染场地前,应基于具体目标(如降低土壤中PAHs有效态含量或促进PAHs去除)来科学制定修复策略.

关键词:多环芳烃;植物修复;生物炭;生物有效性;拮抗效应

文章编号:0253-2468(2025)11-0379-10 中图分类号:X53 文献标识码:A

Interaction mechanisms of ryegrass and biochar in pyrene-contaminated soil remediation: Rhizospheric degradation versus adsorption competition

GONG Wen^{1,3}, XU Suyun³, WEI Ran^{2,3,*}, CHEN Weifeng^{1,2}, YANG Liuming^{1,2,3}, NI Jinzhi^{1,3,*}

1. Key Laboratory for Humid Subtropical Eco-geographical Processes of the Ministry of Education, Fujian Normal University, Fuzhou 350007
2. Fujian Provincial Key Laboratory for Plant Eco-physiology, Fujian Normal University, Fuzhou 350007
3. School of Geographical Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a class of persistent organic pollutants notorious for their teratogenic, carcinogenic, and mutagenic effects. Soil contamination by PAHs is one of the most critical environmental issues confronting the global community. A pot experiment was conducted using three soil types (Haplic Luvisol, Hapli-Udic Ferrosols and Phaeozems) to elucidate the interactive mechanisms of combined remediation of pyrene-contaminated soil by ryegrass (*Lolium perenne* L.) and biochar. Results showed that biochar addition differentially affected ryegrass biomass with soil properties but consistently reduced pyrene accumulation and transport in ryegrass. Only planting ryegrass treatment achieved the highest pyrene removal efficiency (71.29%~85.19%) across all soils, accompanied by an 84.25%~98.77% decrease in available pyrene. However, direct pyrene absorption by ryegrass contributed minimally (0.007%~0.245%), indicating that rhizosphere microbial degradation dominated pyrene removal. Biochar addition inhibited soil pyrene removal. In biochar-only treatments, pyrene removal rates ranged from 35.54% to 41.37% (all lower than the control group's 38.05%~56.76%) across soil types. The decreases in available pyrene were 14.74%, 58.47% and 42.80% for Haplic Luvisol, Hapli-Udic Ferrosols and Phaeozems, respectively. In combined ryegrass-biochar treatments, the removal rates of pyrene were 55.32%, 9.54% and 10.42% for Haplic Luvisol, Hapli-Udic Ferrosols and Phaeozems, respectively. However, the decreases in available pyrene were all significantly

收稿日期:2025-05-08 修回日期:2025-07-02 录用日期:2025-07-03

基金项目: 国家自然科学基金(No. 42077130);福建省公益类科研院所基本科研专项(No.2025R1042)

作者简介: 龚文(2000—),男,E-mail: 2819408212@qq.com; * 责任作者,E-mail: nijz@fjnu.edu.cn, rwei@fjnu.edu.cn

higher than those in biochar-only treatments, ranging from 70.09% to 94.68%. In biochar-only and combined ryegrass-biochar treatments, the removal rate of soil pyrene was relatively low, but the decrease in soil available pyrene was relatively high. This is mainly because biochar's adsorption can reduce pyrene bioavailability, which suppresses microbial degradation. Therefore, it is necessary to tailor remediation strategies for PAH-contaminated sites based on specific objectives (such as prioritizing PAH bioavailability reduction or enhancing PAH removal) when applying biochar alone or in combination with plants.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; phytoremediation; biochar; bioavailability; antagonistic effect

1 引言(Introduction)

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是由两个或两个以上苯环稠合而成的一类持久性有机污染物(Zhao *et al.*, 2024).环境中的PAHs主要由生物质和化石燃料的不完全燃烧所产生,包括煤炭燃烧、汽车尾气、工业生产和森林火灾等(Liu *et al.*, 2024; You *et al.*, 2024),最终通过干湿沉降、污灌等方式汇集到土壤中(Chen *et al.*, 2015; 刘庚等, 2017).由于PAHs具有致畸、致癌和致突变效应且能够随食物链富集,对生态系统和人类健康构成了严重威胁(Liao *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2023; Ai *et al.*, 2024; Li *et al.*, 2024).因此,寻找高效、经济的PAHs污染土壤修复技术显得尤为重要.

生物修复技术具有高效经济、环境友好等优势(Gholami *et al.*, 2024),目前已成为PAHs污染土壤修复的研究热点.其中,植物修复技术是通过植物的自然生长过程吸收、转化或固定土壤污染物,是一种环境友好型的污染土壤修复方法(郑美林等, 2021; Kaur *et al.*, 2024).黑麦草(*Lolium perenne* L.)作为一种生长迅速、适应性强的禾本科植物,在PAHs污染土壤修复中展现出了良好的应用前景(Zhao *et al.*, 2022; 刘柏成等, 2023).它不仅能够直接吸收土壤中的PAHs,还能通过提高PAHs生物有效性和富集PAHs降解菌,促进PAHs的微生物降解(杨艳等, 2010; Guo *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2019).然而,单一植物修复技术在实际运用中往往受限于修复效率和植物耐受性等因素(Zhao *et al.*, 2021; Guo *et al.*, 2024),对土壤中PAHs的去除效果往往并不理想.

生物炭作为一种新兴的土壤改良剂和污染物吸附剂,因其独特的理化性质,如比表面积大、孔隙结构丰富、离子交换能力强和碳结构稳定等,在环境修复领域展现出巨大的潜力(Zhang *et al.*, 2019; 任静等, 2020; Bao *et al.*, 2022).Zhang等(2020)的研究表明,生物炭作为一种生物刺激材料,可以将微生物对土壤中总PAHs的降解率提高3.7%~50.1%.还有研究表明生物炭可以通过吸附降低PAHs的毒性并改善土壤肥力,为植物生长提供有利条件(Cao *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2019).因此,将生物炭与黑麦草联合应用,或许有助于降低PAHs的生物毒性,提高黑麦草对土壤中PAHs的去除效果.然而,也有部分研究指出,生物炭的吸附作用降低了PAHs的生物有效性,可能不利于污染土壤中PAHs的去除(Rhodes *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2021).Zhu等(2018)的研究表明,添加生物炭可以有效固定PAHs,减少水稻对PAHs的吸收和转运.鉴于生物炭添加对土壤中PAHs环境行为影响的不确定性,Zhang等(2021)指出,在使用生物炭促进污染土壤中PAHs去除之前应当评估生物炭的作用效果和环境风险,但这方面的研究仍然有限.

除修复植物和生物刺激材料的影响外,土壤中PAHs的环境行为还受土壤理化性质,如土壤有机质含量、pH、土壤质地等的影响(Zhu *et al.*, 2019).这些因素主要是通过影响PAHs的生物有效性进而影响其降解效率.Huang等(2011)对PAHs的生物有效性与土壤理化性质之间进行相关性分析,结果表明PAHs的生物有效性与土壤有机质含量、粘粒含量呈负相关,而与pH呈正相关.PAHs进入土壤后还可能与土壤有机质结合或进入土壤微孔形成结合残留态PAHs,Wei等(2023)的研究表明,在有机碳含量和微孔占比较高的土壤中结合残留态PAHs降解率较低.已有的对PAHs污染土壤修复的研究主要是针对单种土壤进行的(Sakshi *et al.*, 2019; 史鑫成等, 2023; 李瑜婷等, 2023),而对理化性质不同的土壤进行比较的研究相对较少.

综上所述,本研究以芑为模式污染物,选择我国南方常见的农林废弃物杉木树枝为原料制备生物炭并联合黑麦草对3种不同类型的人为PAHs污染土壤进行修复研究,通过测定种植前后土壤中PAHs总量和有效态含量以及植物体内PAHs含量等,评估杉木生物炭及其联合黑麦草处理对污染土壤中PAHs的修复效果.研究结果可为利用生物炭和黑麦草联合修复PAHs污染土壤的可行性提供理论依据.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 供试土壤和生物炭

供试土壤分别采自山东、安徽和吉林,土壤类型分别为棕壤、棕红壤和黑土.采样时按多点混合法采取表层0~10 cm的土壤.土样带回实验室后,挑去石子和动植物残体,风干后过2 mm筛,室温下保存.

生物炭的制备原材料为杉木树枝,将洗净晾干后的树枝切成小于2 cm的块状,置于管式炉(江苏前锦炉业,O-KTF1200)中,在氮气环境中600 ℃热解2 h.自然冷却后过65目筛,于干燥器中保存.详细制备方法参见文献(张慧颖等,2023).

2.2 土壤和生物炭理化性质测定

土壤pH采用玻璃电极测定,土水比为1:2.5;总有机碳(OC)和全氮(TN)含量用元素分析仪(Elementar Vario Max CN,德国)测定,在测定前用0.1 mol·L⁻¹的盐酸去除土壤中的碳酸盐;土壤粒径组成采用激光粒度分析仪(Mastersizer 2000,英国)测定;比表面积采用全自动比表面积和孔隙分析仪(Tristar II 3020,美国)测定.土壤和生物炭的理化性质以及芘的含量见表1.

表1 供试土壤、生物炭基本理化性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of tested soils and biochar

| 土壤类型 | pH | OC/ (g·kg ⁻¹) | TN/ (g·kg ⁻¹) | C/N | 粘粒 (<2 μm) | 粉粒 (2~20 μm) | 砂粒 (>20 μm) | 芘/ (μg·kg ⁻¹) |
|------|------|------------------------------|------------------------------|-------|---------------|-----------------|----------------|------------------------------|
| 棕壤 | 7.81 | 13.35 | 1.23 | 10.85 | 14.77 | 35.46 | 49.77 | 560 |
| 棕红壤 | 4.45 | 36.48 | 3.04 | 12.00 | 15.48 | 33.87 | 50.65 | 189 |
| 黑土 | 6.75 | 12.09 | 1.38 | 8.76 | 10.48 | 32.90 | 56.62 | 159 |
| 生物炭 | 9.80 | 304.03 | 4.29 | 70.87 | \ | \ | \ | 216 |

2.3 人为污染土壤的制备

取2.5 mL浓度为10 mg·mL⁻¹的芘丙酮溶液,逐滴加入100 g土样中,边加边搅拌使溶液均匀散布.随后将土样置于通风橱,待丙酮挥发干净后,再与另外400 g土样混匀,使土壤中芘的添加浓度为50 mg·kg⁻¹.将土壤含水率调节至60%田间持水量,于室温下老化1个月.

2.4 盆栽实验

盆栽实验中每种土壤均设置4个处理组,分别为CK(对照)、BC(仅添加生物炭)、RG(仅种植黑麦草)、RG+BC(种植黑麦草且添加生物炭),每个处理设置3个重复.称取500 g污染土壤于陶瓷盆中(15 cm×12 cm),其中BC和RG+BC两个处理所用土壤中分别添加土壤质量2%的生物炭并混匀,调节土壤含水量为田间持水量的60%放置1周.在种植黑麦草前,分别取适量各处理土壤测定土壤中芘的含量,结果见表2. PAHs进入土壤后可能通过一系列物理化学或生物过程挥发或降解(吕莹等,2022),导致土壤中芘的含量在种植前明显低于理论添加值.

黑麦草种子播种前用30%的过氧化氢溶液浸泡30 min,再用去离子水多次冲洗,确保无过氧化氢残留.每盆播下20粒黑麦草种子后,待幼苗长至5 cm高时进行间苗,每盆保留15株.盆栽时间为5个月,种植结束后,将黑麦草地上部分与地下部分分别采集,用去离子水冲洗干净,冷冻干燥称取干重,用组织粉碎机粉碎后保存于干燥器中,待测.

2.5 芘的提取与测定

芘总量的提取:土壤和植物样品中芘总量的提取参照Wei等(2024)的方法进行.称取2.0 g土壤或0.2~1.0 g植物样品,先用10 mL丙酮进行超声提取,再用10 mL二氯甲烷和丙酮(V/V为1:1)的混合溶液进行提取,最后用10 mL二氯甲烷重复提取两次.将所有提取液合并,经过浓缩、净化和洗脱步骤后待测.

表2 盆栽实验前各处理土壤中的芘含量

Table 2 Soil pyrene content of each treatment before planting in pot experiment

| 土壤类型 | 芘含量/(mg·kg ⁻¹) | | | |
|------|----------------------------|-------|-------|-------|
| | CK | BC | RG | BC+RG |
| 棕壤 | 18.43 | 19.24 | 25.11 | 26.50 |
| 棕红壤 | 26.44 | 25.09 | 27.65 | 32.18 |
| 黑土 | 15.46 | 21.24 | 15.51 | 15.06 |

有效态芘的提取:参照 Gomez-Eyles 等(2012)的方法,采用聚甲醛固相萃取法(POM-SPE)对土壤中有效态芘进行提取.称取 0.5 g 土样于棕色瓶中,加入 40 mL 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 和 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaN_3 混合溶液,再加入 110 mg POM 膜.将棕色瓶置于摇床上($100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 20°C 振荡 28 d.振荡结束后静置一夜,将 POM 膜取出用去离子水洗净并用吸水纸吸干水分,然后用乙腈提取 POM,提取液过 $0.22 \mu\text{m}$ 聚四氟乙烯滤膜后待测.

采用超高效液相色谱系统(Waters ACQUITY UPLC™)配荧光检测器对芘进行了检测,色谱柱为 Waters PAHs 专用柱($1.7 \mu\text{m}$, $2.1 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$),柱温为 45°C ,进样量 $3 \mu\text{L}$,乙腈和水为流动相(80% 乙腈和 20% 水,流速 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$),荧光检测器的激发波长和发射波长分别为 270 nm 和 390 nm.

2.6 数据分析与处理

采用 Excel 对数据进行前处理,SPSS 26.0 软件进行统计分析和 Origin 2019b 绘图软件绘图.

土壤中芘的去除率 R_e 计算公式见式(1).

$$R_e = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_o 为种植前土壤芘的浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_e 为种植后土壤芘的浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

黑麦草对芘的富集和转运能力采用富集系数(BCF)和转运系数(TF)表示,计算公式分别见式(2)~(3).

$$\text{BCF} = \frac{C_{\text{植物}}}{C_{\text{土壤}}} \quad (2)$$

式中, $C_{\text{植物}}$ 为黑麦草地上部分或地下部分芘的浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); $C_{\text{土壤}}$ 为种植后土壤芘的浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

$$\text{TF} = \frac{C_{\text{地上}}}{C_{\text{地下}}} \quad (3)$$

式中, $C_{\text{地上}}$ 为黑麦草地上部分芘的浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); $C_{\text{地下}}$ 为黑麦草地下部分芘的浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

黑麦草吸收对土壤中芘去除的贡献率 CR, 计算公式见式(4).

$$\text{CR} = \frac{\sum(C_{\text{植物}} \times \text{BM})}{T_r} \times 100\% \quad (4)$$

式中, $C_{\text{植物}}$ 为黑麦草地上部分或地下部分芘的浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), BM 为地上或地下部分的生物量(g); T_r 为土壤芘减少总量,即黑麦草种植前后土壤中芘浓度之差与土壤质量的乘积.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 生物炭对黑麦草生物量的影响

盆栽实验结束后,黑麦草地上部分(叶)和地下部分(根)的生物量如图 1 所示.添加生物炭对黑麦草生物量的影响因土壤类型不同而有所差异.在 3 种土壤中,添加生物炭仅显著增加了棕壤黑麦草地上部分生物量($p < 0.05$),而对地下部分的生物量无明显影响;在棕红壤中则显著减少了地上和地下部分生物量($p < 0.05$);而在黑土中则对地上和地下部分的生物量均无显著影响.生物炭添加到土壤后对植物生长的影响由土壤条件和生物炭性质的共同作用决定(Dai *et al.*, 2020),Singh 等(2022)对 2012—2021 年发表的 59 项研究进行 meta 分析,结果表明高温($> 500^\circ\text{C}$)制备的生物炭对作物生产力具有负面影响,且生物炭仅能在细质地和粗质地土壤中提高作物生产力,而在中等质地土壤中无明显影响.本研究使用的生物炭制备温度为 600°C ,且 3 种土壤均偏中等质地,这可能是导致棕红壤和黑土中黑麦草生物量减少或无明显变化的主要原因.

此外,本研究还测定了生物炭中 15 种 PAHs 及 6 种重金属的含量,见表 3 和表 4.本研究所用棕红壤呈酸性,生物炭添加到该土壤中后其中的重金属可能被活化(Bandara *et al.*, 2017),从而对黑麦草的生长产生不利影响.Xiang 等(2021)的研究表明,生物炭添加到土壤后,可能会增加土壤中 PAHs、重金属等污染物的含量而抑制植物生长,还可能通过吸附土壤中的 N、P 和植物激素等抑制植物的生长发育.综上所述,生物炭对黑麦草生长的影响取决于生物炭性质与土壤条件之间的相互作用,需要根据生物炭性质和土壤条件适当添加,以免对修复植物的生长产生不利影响.

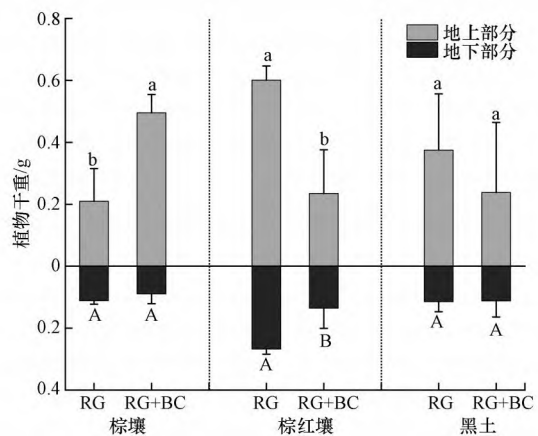


图1 不同土壤中黑麦草地上部分和地下部分的生物量(柱状图上不同小写字母表示同一土壤类型不同处理之间地上部分生物量存在显著性差异($p < 0.05$);不同大写字母表示同一土壤类型不同处理之间地下部分生物量存在显著性差异($p < 0.05$))

Fig. 1 Biomass of aboveground and underground parts of ryegrass in different soils

表3 供试生物炭中15种PAHs含量

Table 3 The content of 15 PAHs in the tested biochar

| PAHs | 环数 | 含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | PAHs | 环数 | 含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) |
|------|----|-----------------------------------------|------------------------|----|-----------------------------------------|
| Nap | 2 | 135 | Chr | 4 | 9 |
| Ace | 3 | 7 | BbF | 5 | 2 |
| Flu | 3 | 33 | BkF | 5 | ND |
| Phe | 3 | 114 | Bap | 5 | ND |
| Ant | 3 | ND | DBA | 5 | 304 |
| Fla | 4 | 440 | BghiP | 6 | ND |
| Pyr | 4 | 216 | IP | 6 | ND |
| BaA | 4 | ND | $\sum_{15\text{PAHs}}$ | | 1260 |

表4 供试生物炭中6种重金属含量

Table 4 Contents of six heavy metals in the tested biochar

| 重金属 | Cr | Cu | Zn | As | Cd | Pb |
|---------------------------------------|-------|-------|--------|------|------|-------|
| 含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 43.42 | 17.36 | 135.50 | 2.32 | 0.02 | 38.48 |

3.2 生物炭对黑麦草吸收和转运芘的影响

图2为不同处理下黑麦草地上部分和地下部分的芘含量.添加生物炭显著降低了3种土壤中黑麦草的芘含量($p < 0.05$).在棕壤中,仅地上部分芘含量显著降低,降幅达93.49%;而在棕红壤和黑土中,地上与地下部分芘含量均显著降低,地上部分降幅分别为67.55%和71.49%,地下部分降幅分别为49.11%和44.18%.通过计算黑麦草对芘的富集系数和转运系数(表5),结果表明添加生物炭后黑麦草对芘的富集系数和转运系数均显著降低,说明添加生物炭减少了黑麦草对芘的吸收和转运.

已有的研究表明,添加生物炭可有效抑制植物对PAHs的根系吸收和向地上部分的转运.例如,将污泥、玉米茬、竹子等热解获得的生物炭添加到PAHs污染土壤中,可以减少黄瓜、玉米、胡萝卜对PAHs的吸收或向地上部分转运(Waqas *et al.*, 2014; Brennan *et al.*, 2014; Ni *et al.*, 2017).这是因为生物炭具有独特的理化性质,如丰富的官能团、发达的孔隙结构以及较大的比表面积,可以通过正负电荷之间的静电吸引、孔隙填充、疏水效应等吸附PAHs,降低其生物有效性(Valizadeh *et al.*, 2022; 张长鹤等, 2023).生物炭的制备原料和温度影响其吸附能力,木质材料在较高温度下制备的生物炭可能对芘有较好的吸附性能(Huang *et al.*, 2019),而本研究所用的杉木生物炭是在600℃下制备,其比表面积较大($348.80\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、极性较低、芳香性强(Chen *et al.*, 2019),因此添加生物炭后可能增强了3种土壤对芘的吸附,从而降低了黑麦草体内的芘含量. Wei等(2017)的研究表明,植物地上部分的PAHs大部分来源于土壤到根以及根到地上部分的转运.在本研

究中,添加生物炭增强了3种土壤对芘的吸附,从而减少了根系对芘的吸收及向地上部分的转运.黑麦草地上、地下部分生物量与芘含量相关性分析的结果表明,黑麦草地下部分生物量与地下部分芘含量呈显著正相关($r = 0.833, p < 0.01$).说明发达的根系更有利于黑麦草吸收土壤中的芘,而棕红壤中黑麦草地下部分生物量高于另外两种土壤,这使得棕红壤种植的黑麦草地下部分芘含量远高于其它两种土壤.

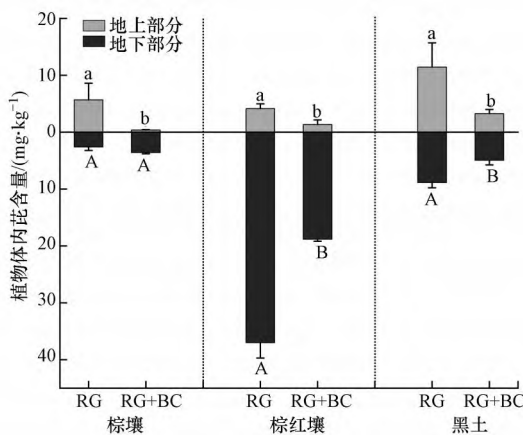


图2 不同土壤中黑麦草地上部分和地下部分的芘含量(柱状图上不同小写字母表示同一土壤类型不同处理之间地上部分芘含量存在显著性差异($p < 0.05$);不同大写字母表示同一土壤类型不同处理之间地下部分芘含量存在显著性差异($p < 0.05$))

Fig. 2 Pyrene content in the aboveground and underground parts of ryegrass in different soils

表5 芘在黑麦草根和叶的富集系数与转运系数
Table 5 BCF and TF of pyrene in roots and leaves of ryegrass

| 处理 | 棕壤 | | | 棕红壤 | | | 黑土 | | |
|-------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | BCF | | TF | BCF | | TF | BCF | | TF |
| | 根 | 叶 | | 根 | 叶 | | 根 | 叶 | |
| RG | 0.70(0.15) | 1.52(0.77) | 2.23(1.16) | 4.74(0.78) | 0.53(0.15) | 0.11(0.03) | 2.97(0.98) | 3.53(0.27) | 1.27(0.34) |
| RG+BC | 0.30(0.03) | 0.03(0.01) | 0.10(0.02) | 0.65(0.04) | 0.05(0.03) | 0.07(0.04) | 0.37(0.08) | 0.24(0.07) | 0.66(0.10) |

注:数值是3次重复的平均值,括号中的数字是标准差;RG指仅种植黑麦草不添加生物炭的处理;RG+BC指种植黑麦草并添加生物炭的处理.

3.3 生物炭对土壤中芘去除的影响

图3为不同处理下3种土壤中芘的去除率.仅种植黑麦草对芘的去除效果最佳,去除率达71.29%~85.19%,而添加生物炭则会抑制芘的去除.与对照处理相比(芘去除率为38.05%~56.76%),仅添加生物炭对3种类型土壤中芘的去除表现出不同程度的抑制效应(芘去除率为35.54%~41.37%),棕红壤中芘去除的抑制效应最为显著($p < 0.01$),去除率降低了17.51%.与仅种植黑麦草处理相比,棕壤种植黑麦草且添加生物炭导致芘的去除率降低了29.87%,但该处理下芘的去除率仍高于对照;而在棕红壤和黑土中种植黑麦草且添加生物炭对芘的去除抑制效应最为明显,去除率分别减少了61.75%和68.25%,且去除率显著低于对照($p < 0.001$).此外,还计算了3种土壤仅种植黑麦草和种植黑麦草且添加生物炭两种处理中黑麦草吸收对土壤中芘去除的贡献率,见表6.黑麦草吸收对芘去除的贡献率极低,仅为0.007%~0.245%,表明黑麦草吸收对土壤中芘去除的贡献可忽略不计.

本研究所用3种土壤对照组中的芘也出现了不同程度的降解,这可能是由于土壤中存在能够降解芘的微生物,其他研究也有类似的报道(Bao *et al.*, 2020);但受土壤理化性质、降解菌种类和数量等影响,不同土壤中表现出不同的降解效率(李会琳等, 2018; Wang *et al.*, 2022).仅种植黑麦草处理对3种土壤中芘的去除效果最好(去除率为71.29%~85.19%),但植物吸收贡献率仅为0.013%~0.126%(表6),这一显著差异表明土壤中芘的去除主要依赖根际微生物的降解作用,而非植物直接吸收(高彦征等, 2005).以往的研究表明,黑麦草的根系分泌物如有机酸、糖类等能提高PAHs的生物有效性同时还能刺激根际微生物活性(如增加细菌

多样性和降解菌丰度,激活降解基因表达),促进 PAHs 的降解(Gao *et al.*, 2017; 刘柏成等, 2023).Li 等(2019)也报道了黑麦草的根际效应可以使土壤中 PAHs 的生物降解率提升 10.7%.在本研究中添加生物炭降低了 3 种土壤中芘的去除率,这可能是因为生物炭的吸附作用降低了土壤中芘的生物有效性,使得黑麦草或土壤中能够降解芘的微生物不易吸收或利用芘(Rhodes *et al.*, 2008; Xiong *et al.*, 2017).此外,本研究还发现在添加生物炭且种植黑麦草处理中,棕壤中芘的去除率显著高于棕红壤和黑土.这可能与土壤自身性质有关,本研究所用的棕红壤与黑土均偏酸性,而生物炭呈碱性,这可能导致土壤 pH 提高而抑制土著微生物的活性(Zhang *et al.*, 2018),酸性土壤还可能促进生物炭中重金属的释放,从而对黑麦草的生长产生不利影响(图 2),进而影响其所诱导的微生物降解,导致芘去除率降低.

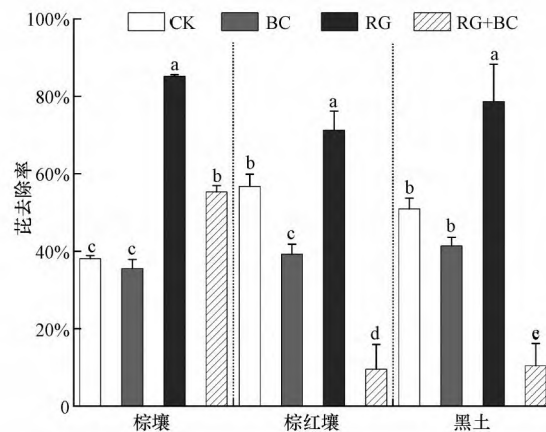


图 3 不同处理下土壤中芘的去除率(柱状图上不同小写字母表示同一土壤类型不同处理之间去除率存在显著性差异($p < 0.05$))

Fig. 3 Removal rate of pyrene in soil under different treatments

表 6 黑麦草吸收对土壤中芘去除的贡献率

Table 6 Contribution rates of ryegrass uptake to pyrene removal in soil

| 处理 | 对土壤中芘去除的贡献率 | | |
|-------|---------------|---------------|---------------|
| | 棕壤 | 棕红壤 | 黑土 |
| RG | 0.013%±0.004% | 0.126%±0.018% | 0.079%±0.026% |
| RG+BC | 0.007%±0.001% | 0.245%±0.154% | 0.189%±0.102% |

注:数值是 3 次重复的平均值;RG 指仅种植黑麦草不添加生物炭的处理;RG+BC 指种植黑麦草并添加生物炭的处理.

3.4 种植前后不同处理下土壤中有效态芘含量的变化

图 4 为黑麦草种植前后土壤中有效态芘的含量.种植结束后,除棕壤仅添加生物炭处理外,各处理下土壤中芘的有效态含量均显著降低($p < 0.05$).3 种土壤均为仅种植黑麦草处理下芘的有效态含量降幅最大,棕壤、棕红壤和黑土分别降低了 98.77%、84.25% 和 96.85%.添加生物炭且种植黑麦草处理下棕壤、棕红壤和黑土中有效态芘的含量降幅略次于仅种植黑麦草处理,分别降低了 94.68%、70.09% 和 75.72%.而仅添加生物炭处理下 3 种土壤中有效态芘的含量降幅最低,分别为 14.74%、58.47% 和 42.80%,降幅均低于对照.

通过对种植前 3 种土壤中芘的有效态含量与黑麦草体内芘含量进行了相关性分析,结果表明,种植前芘的有效态含量与黑麦草地下部分芘含量之间呈显著正相关($r = 0.828, p < 0.01$),说明 POM-SPE 提取的芘含量可以预测土壤中芘的生物有效性(Tao *et al.*, 2006).

对照中有效态芘含量的降低可能与芘的自然老化、微生物降解、非生物转化等有关,但由于芘的高疏水性和持久性,其自然衰减速率较低(Ping *et al.*, 2006; 王鑫格等, 2022).而在仅添加生物炭处理下,棕壤中有效态芘的含量降幅最小,这可能是因为该土粘粒和粉粒占比较高,而粉粒和粘粒更易于吸附 PAHs(Pernot *et al.*, 2013; Yu *et al.*, 2018),导致生物炭对土壤吸附能力的贡献较低.在仅种植黑麦草处理中有效态芘含量降幅最大,这主要是因为黑麦草根际效应的影响下,土壤中的有效态芘被微生物降解.与之不同的是种植黑麦草且添加生物炭处理,该处理下芘的去除率较低(图 3),但有效态含量仍有较大降幅(图 4),这进一步表

明生物炭的吸附能降低有效态芘的含量而并非都是微生物降解所致.Zhu等(2018)也报道了生物炭可以通过吸附降低土壤中PAHs的生物有效性,减少其生态风险.但生物炭吸附的芘可能因环境条件变化而部分发生解吸,重新成为有效态芘,若解吸速率高于降解速率,则可能导致有效态芘含量后期回升,增加环境风险(Xiang *et al.*, 2021).此外,土壤中的有机质或其他天然物质可能与PAHs竞争并占据生物炭上的吸附位点,导致生物炭对PAHs的吸附减弱(Chen *et al.*, 2011).综上,添加生物炭虽能通过吸附固定芘并暂时降低其生态风险,但也可能抑制根际微生物对芘的降解,与植物修复间存在拮抗效应.

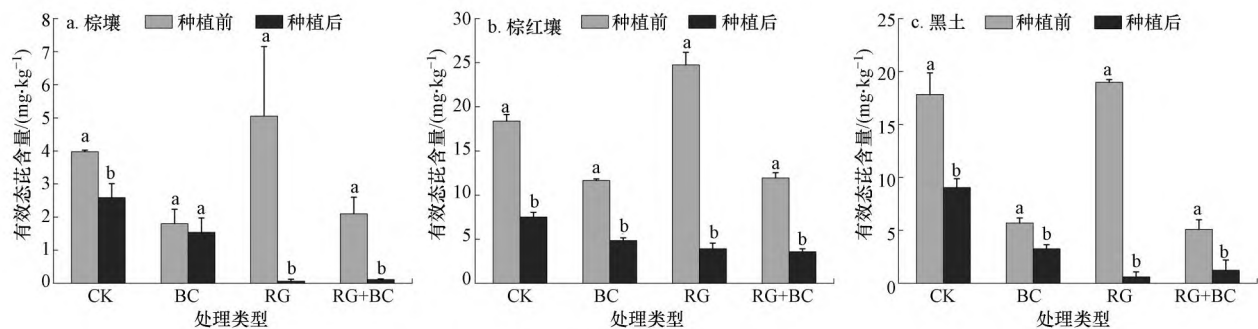


图4 种植前后土壤中有有效态芘的含量(柱状图上不同小写字母表示同一土壤类型相同处理前后有效态芘的含量存在显著性差异($p < 0.05$))

Fig. 4 The contents of available pyrene in soil before and after planting

4 结论(Conclusions)

1)黑麦草根际效应主导芘降解,在仅种植黑麦草处理中芘降解率达71.29%~85.19%,有效态芘降幅达84.25%~98.77%,黑麦草直接吸收对芘去除的贡献可忽略.

2)添加生物炭虽能通过吸附减少芘在植物体内的积累,降低其环境风险,但也抑制了的微生物降解,导致黑麦草与生物炭联用对土壤中芘的去除率不及仅种植黑麦草处理.

3)生物炭添加到土壤后可能不利于修复植物的生长,且可通过吸附降低PAHs的生物有效性,与植物修复之间存在拮抗效应,在土壤修复中应根据具体目标(如降低土壤中PAHs生物有效性还是促进PAHs去除)来合理使用.

以上结论仅基于本研究所用生物炭、修复植物及供试土样,其普适性需针对其它生物炭、植物及土壤开展实验验证.

参考文献(References):

- Ai Q F, Gao L R, Weng J Y, *et al.* 2024. Overlooked emerging polycyclic aromatic hydrocarbons and benzofuran derivatives in soil from coking plant [J]. *Science of the Total Environment*, 956: 177422
- Bandara T, Herath I, Kumarathilaka P, *et al.* 2017. Efficacy of woody biomass and biochar for alleviating heavy metal bioavailability in serpentine soil [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 39(2): 391-401
- Bao H Y, Wang J F, Zhang H, *et al.* 2020. Effects of biochar and organic substrates on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and microbial community structure in PAHs contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 385: 121595
- Bao J Q, Li J B, Jiang L F, *et al.* 2022. New insight into the mechanism underlying the effect of biochar on phenanthrene degradation in contaminated soil revealed through DNA-SIP[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 438: 129466
- Brennan A, Jiménez E M, Albuquerque J A, *et al.* 2014. Effects of biochar and activated carbon amendment on maize growth and the uptake and measured availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and potentially toxic elements (PTEs)[J]. *Environmental Pollution*, 193: 79-87
- Cao Y A, Yang B S, Song Z H, *et al.* 2016. Wheat straw biochar amendments on the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 130: 248-255
- Chen B, Pei N, Huang J, *et al.* 2015. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from precipitation in an urban forest of Guangzhou, south China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 95(2): 240-245

- Chen B L, Yuan M X. 2011. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 11 (1): 62-71
- Chen W F, Wei R, Yang L M, *et al.* 2019. Characteristics of wood-derived biochars produced at different temperatures before and after deashing: Their different potential advantages in environmental applications[J]. *Science of the Total Environment*, 651: 2762-2771
- Dai Y H, Zheng H, Jiang Z X, *et al.* 2020. Combined effects of biochar properties and soil conditions on plant growth: A meta-analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 713: 136635
- Gao Y Z, Hu X J, Zhou Z Y, *et al.* 2017. Phytoavailability and mechanism of bound PAH residues in filed contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 222: 465-476
- 高彦征, 凌婉婷, 朱利中, 等. 2005. 黑麦草对多环芳烃污染土壤的修复作用及机制[J]. *农业环境科学学报*, 24(3): 498-502
- Gholami S, Behnami A, Arani M H, *et al.* 2024. Impact of humic substances on the bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soils and sediments: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 22(2): 889-918
- Gomez-Eyles J L, Jonker M T O, Hodson M E, *et al.* 2012. Passive samplers provide a better prediction of PAH bioaccumulation in earthworms and plant roots than exhaustive, mild solvent, and cyclodextrin extractions[J]. *Environmental Science & Technology*, 46(2): 962-969
- Guo M X, Gong Z Q, Miao R H, *et al.* 2017. Microbial mechanisms controlling the rhizosphere effect of ryegrass on degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in an aged-contaminated agricultural soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 113: 130-142
- Guo M X, Shang X T, Ma Y L, *et al.* 2024. Biochars assisted phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated agricultural soil: Dynamic responses of functional genes and microbial community[J]. *Environmental Pollution*, 345: 123476
- Huang Q, Gao X, Gui M Y, *et al.* 2011. Bioavailability of phenanthrene to earthworms in four typical soils of China[J]. *Advanced Materials Research*, 1154(183/185): 537-541
- Huang Q, Song S, Chen Z, *et al.* 2019. Biochar based materials and their applications in removal of organic contaminants from wastewater: State of the art review[J]. *Biochar*, 1(1): 45-73
- Kaur H, Kumar A, Bindra S, *et al.* 2024. Phytoremediation: An emerging green technology for dissipation of PAHs from soil[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 259: 107426
- 李会琳, 何燕, 张静, 等. 2018. 几种多环芳烃在不同类型稻田土壤中的降解行为[J]. *生态与农村环境学报*, 34(7): 651-658
- Li J B, Luo C L, Zhang D Y, *et al.* 2019. Diversity of the active phenanthrene degraders in PAH-polluted soil is shaped by ryegrass rhizosphere and root exudates[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 128: 100-110
- Li S P, Liu X Q, Wang J Z, *et al.* 2024. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from domestic heating and cooking combustion of different fuel types for elders in rural China[J]. *Environmental Pollution*, 357: 124416
- Li X N, Song Y, Wang F, *et al.* 2019. Combined effects of maize straw biochar and oxalic acid on the dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons and microbial community structures in soil: A mechanistic study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 364: 325-331
- 李瑜婷, 鲍文秀, 张闻, 等. 2023. 根系分泌物对生物强化修复 PAHs 污染土壤的影响[J]. *中国环境科学*, 43(8): 4183-4193
- Liao X Y, Wu Z Y, Li Y, *et al.* 2019. Effect of various chemical oxidation reagents on soil indigenous microbial diversity in remediation of soil contaminated by PAHs[J]. *Chemosphere*, 226: 483-491
- 刘柏成, 李法云, 赵琦慧, 等. 2023. 禾本科植物修复多环芳烃污染土壤研究进展[J]. *化工进展*, 42(7): 3736-3748
- 刘庚, 牛俊杰, 王玲, 等. 2017. 污灌区农田土壤多环芳烃污染及风险评价[J]. *环境化学*, 36(7): 1622-1629
- Liu Z H, Zhang Y W, Yang S C, *et al.* 2023. Surfactant enhanced anoxic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aged subsurface soil at high temperature (60 °C)[J]. *Environmental Research*, 237: 116884
- Liu Z Y, Mu L, Feng C Y, *et al.* 2024. Generation and emission mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) during the coking process in Shanxi, China[J]. *Science of the Total Environment*, 948: 174619
- 吕莹, 胡学武, 陈素素, 等. 2022. 多环芳烃污染土壤的微生物修复技术研究进展[J]. *化工进展*, 41(6): 3249-3262
- Ni N, Song Y, Shi R Y, *et al.* 2018. Biochar reduces the bioaccumulation of PAHs from soil to carrot (*Daucus carota* L.) in the rhizosphere: A mechanism study[J]. *Science of the Total Environment*, 601: 1015-1023
- Pernot A, Ouvrard S, Leglize P, *et al.* 2013. Protective role of fine silts for PAH in a former industrial soil[J]. *Environmental Pollution*, 179: 81-87
- Ping L F, Luo Y M, Zhang H B, *et al.* 2006. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region, east China[J]. *Environmental Pollution*, 147(2): 358-365
- 任静, 沈佳敏, 张磊, 等. 2020. 生物炭固定化多环芳烃高效降解菌剂的制备及稳定性[J]. *环境科学学报*, 40(12): 4517-4523
- Rhodes A H, Carlin A, Semple K T. 2008. Impact of black carbon in the extraction and mineralization of phenanthrene in soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 42(3): 740-745
- Sakshi, Singh S K, Haritash A K. 2019. Polycyclic aromatic hydrocarbons: soil pollution and remediation[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(10): 6489-6512
- 史鑫成, 张园, 何文程, 等. 2023. 皂角苷强化黑麦草去除土壤 PAHs 效果及机制探究[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 48(2): 130-137

- Singh H, Northup B K, Rice C W, *et al.* 2022. Biochar applications influence soil physical and chemical properties, microbial diversity, and crop productivity: A meta-analysis[J]. *Biochar*, 4(1): 8
- Tao S, Xu F L, Liu W X, *et al.* 2006. A chemical extraction method for mimicking bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to wheat grown in soils containing various amounts of organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 40(7): 2219-2224
- Valizadeh S, Lee S S, Choi Y J, *et al.* 2022. Biochar application strategies for polycyclic aromatic hydrocarbons removal from soils[J]. *Environmental Research*, 213: 113599
- 王鑫格, 李娜, 许宜平, 等. 2022. 基于有机污染物生物有效性的土壤环境质量基准的探讨[J]. *生态毒理学报*, 17(1): 32-46
- Wang X, Teng Y, Wang X M, *et al.* 2022. Microbial diversity drives pyrene dissipation in soil[J]. *Science of the Total Environment*, 819: 153082
- Waqas M, Khan S, Qing H, *et al.* 2014. The effects of sewage sludge and sewage sludge biochar on PAHs and potentially toxic element bioaccumulation in *Cucumis sativa* L[J]. *Chemosphere*, 105: 53-61
- Wei R, Ni J Z, Li X Y, *et al.* 2017. Dissipation and phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in freshly spiked and long-term field-contaminated soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(9): 7994-8003
- Wei R, Wei S T, Yao C, *et al.* 2023. Distribution and biodegradation of nonextractable polycyclic aromatic hydrocarbons in particle-size aggregates of field-contaminated soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 23(11): 3748-3760
- Wei R, Yang M Y, Yao C, *et al.* 2024. Characteristics and biodegradation of nonextractable residues of polycyclic aromatic hydrocarbons in historically polluted soils[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 235(5): 300
- Xiang L, Liu S H, Ye S J, *et al.* 2021. Potential hazards of biochar: The negative environmental impacts of biochar applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 420: 126611
- Xiong B J, Zhang Y C, Hou Y W, *et al.* 2017. Enhanced biodegradation of PAHs in historically contaminated soil by *M. gilvum* inoculated biochar[J]. *Chemosphere*, 182: 316-324
- 杨艳, 凌婉婷, 高彦征, 等. 2010. 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*, 30(3): 593-599
- You Q, Yan K, Yuan Z H, *et al.* 2024. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution and risk assessment of soils at contaminated sites in China over the past two decades[J]. *Journal of Cleaner Production*, 450: 141876
- Yu L B, Duan L C, Naidu R, *et al.* 2019. Abiotic factors controlling bioavailability and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: Putting together a bigger picture[J]. *Science of the Total Environment*, 613: 1140-1153
- Zhao L, Lyu C, Li Y. 2021. Analysis of factors influencing plant-microbe combined remediation of soil contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Sustainability*, 13(19): 10695
- Zhao L, Yao T F, Zhao Y Y, *et al.* 2024. Reduction strategies of polycyclic aromatic hydrocarbons in farmland soils: Microbial degradation, plant transport inhibition, and their mechanistic analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 465: 133397
- Zhao X Y, Miao R H, Guo M X, *et al.* 2022. Biochar enhanced polycyclic aromatic hydrocarbons degradation in soil planted with ryegrass: Bacterial community and degradation gene expression mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 838: 156076
- Zhang C, Zeng G M, Huang D L, *et al.* 2019. Biochar for environmental management: Mitigating greenhouse gas emissions, contaminant treatment, and potential negative impacts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 373: 902-922
- Zhang F S, Zhang G X, Liao X Y. 2021. Negative role of biochars in the dissipation and vegetable uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an agricultural soil: Cautions for application of biochars to remediate PAHs-contaminated soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 213: 112075
- Zhang G X, Guo X F, Zhu Y E, *et al.* 2018. The effects of different biochars on microbial quantity, microbial community shift, enzyme activity, and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[J]. *Geoderma*, 328: 100-108
- Zhang G X, He L X, Guo X F, *et al.* 2020. Mechanism of biochar as a biostimulation strategy to remove polycyclic aromatic hydrocarbons from heavily contaminated soil in a coking plant[J]. *Geoderma*, 375: 114497
- 张慧颖, 陈卫锋, 余姝含, 等. 2023. 不同气氛热解生物炭可溶性有机碳的光谱特征[J]. *中国环境科学*, 43(6): 2982-2992
- 张长鹤, 王建龙, 李荭鑫, 等. 2023. 生物炭修复多环芳烃污染土壤研究进展[J]. *应用化工*, 52(3): 892-897+903
- 郑美林, 赵颖豪, 苗莉莉, 等. 2021. 多环芳烃污染土壤生物修复研究进展[J]. *生物工程学报*, 37(10): 3535-3548
- Zhu Q H, Wu Y C, Zeng J, *et al.* 2019. Influence of bacterial community composition and soil factors on the fate of phenanthrene and benzo[a]pyrene in three contrasting farmland soils[J]. *Environmental Pollution*, 247: 229-237
- Zhu X M, Wang Y S, Zhang Y C, *et al.* 2018. Reduced bioavailability and plant uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil slurry amended with biochars pyrolyzed under various temperatures[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(17): 16991-17001