

中文核公期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

氮磷养分对荧蒽污染土壤修复的应用研究

陈雪梅, 张馥颖, 朱雪竹, 赵海燕, 吕百韬

引用本文:

陈雪梅, 张馥颖, 朱雪竹, 等. 氮磷养分对荧蒽污染土壤修复的应用研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 336-345.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0512

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

土著B[a]P降解菌群的富集及最佳降解条件研究

郭光,田芳,丁克强,杨凤,徐进,李晓华,刘翀 农业环境科学学报. 2021, 40(1): 123-128 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0711

生活垃圾热水解产物对土壤养分和酶活性的影响

王振华, 吴娟, 宋建国, 白洁 农业环境科学学报. 2021, 40(7): 1584-1590 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1399

模拟地下CO2泄漏对土壤微生物群落的短期影响

张旺园, 张绍良, 陈浮, 侯湖平, 冯启言, 马静 农业环境科学学报. 2017, 36(6): 1167-1176 https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1559

不同水分条件下生物炭对红壤磷素形态及磷酸酶活性的影响

夏丽丹, 曹升, 张虹, 胡华英, 周垂帆, 马祥庆 农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1101-1111 https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1171

磷酸氨基酸盐对Cd污染土壤的淋洗效果

季蒙蒙, 王星星, 马欢欢, 张长波, 阮文权, 任洪艳, 邓芸 农业环境科学学报. 2021, 40(2): 329-337 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0833



关注微信公众号,获得更多资讯信息

陈雪梅,张馥颖,朱雪竹,等. 氮磷养分对荧葱污染土壤修复的应用研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 336-345. CHEN X M, ZHANG F Y, ZHU X Z, et al. Application of nitrogen and phosphorus in remediation of fluoranthene-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(2): 336-345.



氮磷养分对荧菌污染土壤修复的应用研究

陈雪梅,张馥颖,朱雪竹*,赵海燕,吕百韬

(南京农业大学资源与环境科学学院,南京 210095)

摘 要:为探究污染土壤中氮、磷养分添加 对土壤中多环芳烃(PAHs)去除的影响,通 过室内土壤培养试验,以荧蔥为PAHs代 表,研究外加氮磷(0、150、300、450、600 mg·kg⁻¹)对土壤中PAHs污染消减的影响, 并通过污染土壤中外加氮磷对相关土壤酶 活性的影响,探讨氮磷养分对土壤中荧蒽 去除的机理。结果表明:外加氮磷可将土 壤中荧蔥的半衰期缩短最多达78.4%。在 100 mg·kg⁻¹荧蔥污染下,外加 300 mg·kg⁻¹



氮对土壤中荧蒽的消除速率常数提高了388.9%;外加150 mg·kg⁻¹磷对土壤中荧蒽消除速率常数提高了477.8%。外加氮磷可显著影响土壤中相关酶活性,外加磷能够显著提高土壤中脲酶活性和酸性磷酸酶活性;外加氮显著提高了低荧蒽污染土壤中酸性磷酸酶活性;外加氮磷均可显著提高土壤多酚氧化酶活性,多酚氧化酶活性的提高与土壤中荧蒽的去除具有显著正相关性。研究建议,污染 黄棕壤中外加氮、磷的范围为150~300 mg·kg⁻¹,外加的氮磷通过有效改变污染土壤的酶活性,从而促进土壤中PAHs的去除。 **关键词**:荧蒽;氮;磷;多酚氧化酶;土壤PAHs修复

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)02-0336-10 doi:10.11654/jaes.2021-0512

Application of nitrogen and phosphorus in remediation of fluoranthene-contaminated soil

CHEN Xuemei, ZHANG Fuying, ZHU Xuezhu*, ZHAO Haiyan, LÜ Baitao

(College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: A soil culture experiment was conducted to investigate the effects of nitrogen and phosphorus on polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) removal in polluted soil. In this experiment, fluoranthene was selected as a representative of PAHs. The concentrations of the added nitrogen and phosphorus were 0, 150, 300, 450 and 600 mg \cdot kg⁻¹. The effects of nitrogen and phosphorus on soil enzyme activity, were accessed to examine the mechanism of fluoranthene removal. The results showed that the addition of nitrogen and phosphorus was beneficial to the removal of fluoranthene in contaminated soil; the half–life of fluoranthene in soil was shortened by up to 78.4%. In the

收稿日期:2021-04-29 录用日期:2021-08-26

作者简介:陈雪梅(1994一),女,江苏盐城人,硕士研究生,从事土壤有机污染控制与修复研究。E-mail:2945942649@qq.com

^{*}通信作者:朱雪竹 E-mail:zhuxuezhu@njau.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1804301)

Project supported : The National Key Research and Development Program of China (2019YFC1804301)

contaminated soil with 100 mg \cdot kg⁻¹ fluoranthene, the removal rate constant of fluoranthene was increased by 388.9% through the addition of 300 mg \cdot kg⁻¹ of nitrogen and was increased by 477.8% through the addition of 150 mg \cdot kg⁻¹ of phosphorus. The addition of nitrogen and phosphorus had certain effects on the activities of urease, phosphatase and polyphenol oxidase in soil. The activities of urease and acid phosphatase in soil were significantly increased by adding phosphorus. The acid phosphatase activity in soil contaminated with low fluoranthene was significantly increased by the addition of nitrogen. The addition of nitrogen and phosphorus could significantly increased the activity of polyphenol oxidase. An increase in polyphenol oxidase activity was significantly correlated with the removal of fluoranthene in soil. In conclusion, the optimal amount of nitrogen and phosphorus added in the polluted, yellow-brown soil is 150~300 mg \cdot kg⁻¹, this can effectively change soil enzyme activities and promote PAHs removal.

Keywords: fluoranthene; nitrogen; phosphorus; polyphenol oxidase; PAHs-contaminated soil remediation

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)主要来源于化石燃料的燃烧^[1-2]。随着经济的 发展,环境中PAHs污染被多次报道。PAHs可以在环 境中长期存在,并可通过食物链进入人体,从而增加 人类患癌风险^[3-4]。由MA等^[5]对某城市的土壤污染调 查报道可知,该城市土壤中以荧葱(14.4%)和花 (12.4%)等4环和3环PAHs为主。YANG等6研究的 某特大城市路边农业表层土壤中16种PAHs的污染 浓度为17.2~3 775.0 ng·g⁻¹,工业区和居民区附近的 农业土壤 PAHs 污染最严重, 荧葱浓度为 614 ng·g⁻¹。 张俊叶等四的土壤调查表明,中国主要地区表层土壤 中16种PAHs总量(中位值)为515.70 ng·g⁻¹,和其他 国家相比处于中等水平,其中荧菌占总含量的 10.39%。平新亮等18对某工业区的土壤调查显示,土 壤中荧蔥的含量范围为0~212.0 ng·g⁻¹,均值为53.5 $ng \cdot g^{-1}$

PAHs污染土壤的治理是目前亟需解决的环境问题之一。荧蒽作为一种4环的PAHs,普遍存在于我国土壤中,尤其是经济发达的长三角地区、珠三角地区和环渤海地区,是美国环境保护署优先控制有机污染物黑名单中典型的代表性PAHs。有调查显示,荧蒽在燃烧产生的PAHs中含量最高,其性质稳定、易在环境中沉积,因此常被作为环境中PAHs污染物的指示化合物^[9]。

PAHs在环境中降解的限制因素有生物和非生物 两类,PAHs降解微生物为主要生物因素,利用微生物 修复污染土壤具有成本低、效果好以及对环境二次污 染小等优点。非生物因素通常为氮、磷、氧气等营养 因子和电子受体等,通过添加上述营养元素改善生物 降解能力的方法称为生物刺激法,该方法在实际的生 物修复过程中具有易操作、效果显著等特点¹⁰⁰。自然 条件下,植被生长与施肥是影响微生物修复效果的两 个重要因素,土壤中的氮磷养分对微生物活力存在促 进作用¹¹¹。

PAHs污染土壤修复中的关键问题是如何通过添加合适的氮磷养分从而达到高效去除土壤中PAHs 污染的目的。土壤微生物量是土壤质量和酶活性的 重要反映^[12]。脲酶活性与土壤有机氮的转化能力、土 壤无机氮的供应能力密切相关^[13]。土壤磷酸酶酶促 反应能够加速土壤有机磷的脱磷速度,在土壤的磷素 循环中起重要作用,其活性的高低可直接影响土壤磷 素有效化强度的强弱^[14]。多酚氧化酶是芳香族化合 物氧化成醌的关键酶^[15]。

考虑到江苏地区土壤以黄棕壤为主,因此本研究 选择黄棕壤为江苏地区土壤代表,荧葱为PAHs代表 污染物,分析外加氮磷对土壤中荧葱的消除速率,以 及对与PAHs降解密切相关的土壤酶活性的影响,阐 明氮磷养分促进黄棕壤中荧蒽消减的机理,以期为黄 棕壤中PAHs污染土壤修复提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试黄棕壤采自南京市某农田表层(0~20 cm), 土壤理化性质见表1。土样风干后研磨过10目筛,向 土样中加入10 mg·mL⁻¹的荧蒽丙酮溶液,制备荧蒽终 浓度为100、200 mg·kg⁻¹的污染土壤,老化备用。标

表1 供试土壤埋化性

		Table 1 Physicoche	mical properties of the tested soil	
含水率 Moisture/%	рН	有机质含量 Organic matter/(g•kg ⁻¹)	有效磷含量 Available phosphorus/(mg•kg ⁻¹)	碱解氮含量 Alkali hydrolyzable/(mg•kg ⁻¹)
11.57	5.81	30.95	56.77±0.93	19.84±1.63

337

www.aer.org.cn

1GS 338

农业环境科学学报 第41卷第2期

准样品荧蒽购自Sigma-Aldrich公司,标准储备液采用丙酮配制。

供试化肥:氮肥,通用名称为尿素CO(NH2)2,总 氮≥46.4%,安徽金秋肥业有限公司。磷肥,通用名称 为过磷酸钙CaP2H4O8,有效磷≤12%,连云港新磷矿化 有限公司。

1.2 试验设计

本研究选择荧蒽作为目标污染物,浓度设置为100 mg·kg⁻¹和200 mg·kg⁻¹,分别添加不同量的氮肥(以TN表示,总氮≥46.4%)和磷肥(以TP表示,有效 磷≤12%)。具体试验设计见表2。

称取 200 g污染土壤于 250 mL烧杯中,分别添加 肥料混合均匀,调节水分至田间持水量(24.7%)的 80%,即土壤最终含水率为 19.76%。用保鲜膜封口, 膜上用针扎小孔若干以保证通气,然后置于(25±1)℃ 恒温培养箱中黑暗培养,培养期间每日以称质量的方 法补充水分以维持试验设定的含水量。分别在第7、 15、30、60 d整瓶取出培养样品,采集土壤样品,测定 其中的荧蒽残留量和土壤酶活性。

1.3 测定方法

1.3.1 土壤中荧蒽残留量的测定

测定方法参考文献[16-17]。污染土壤样品置于 玻璃离心管中,加入二氯甲烷,超声(80 Hz)1 h。以 2 500 r·min⁻¹离心10 min。取上清液过无水硫酸钠--硅 胶柱,再用正己烷和二氯甲烷混合溶液(体积比1:1) 洗脱。将洗脱液收集到50 mL旋转蒸发瓶内,于40 ℃ 下恒温旋转蒸发浓缩至干。用乙腈定容至2 mL,过 0.22 µm 滤膜后待液相测定。每个土样设置3个平 行,两种荧蒽污染浓度土壤各测定一组不加被测物 质,而加入定量标准物质的空白对照的回收率,当土 壤中荧蒽污染浓度分别为100、200 mg·kg⁻¹时,回收 率分别为85.5%~94.8%和86.0%~95.5%。

利用高效液相色谱法(Agilent1260型自动进样高

效液相色谱仪,美国安捷伦公司)测定土壤中荧蒽残 留量。色谱柱:ZORBAX Eclipse PAH柱(250 mm×4.6 mm,5 μ m)。检测条件:柱温 35 ℃,流速 1.0 mL· min⁻¹,进样量 20 μ L,紫外检测器检测波长 230 nm。 1.3.2 土壤荧蒽消除速率常数及生物半衰期

将各土壤中测出的荧蔥浓度与时间进行拟合,即 可得公式(1):

$$C = C_0 t^{-ht} \tag{1}$$

式中: C_0 为初始浓度,mg·kg⁻¹;C为测定值,mg·kg⁻¹;k为消除速率常数,d⁻¹;t为培养时间,d。

生物半衰期根据公式(2)计算:

$$T_{1/2} = \frac{0.693}{k} \tag{2}$$

式中:*T*_{1/2}为生物半衰期,d;*k*为消除速率常数,d⁻¹。 1.3.3 土壤中酶活性的测定

分别在土壤培养试验的第7、15、30、60 d采集新 鲜的土壤样品,测定分析相关酶活性。脲酶活性采用 靛酚蓝比色法进行测定^[13],磷酸酶活性采用磷酸苯二 钠比色法进行测定^[18],多酚氧化酶活性采用邻苯三酚 法进行测定^[19]。测定的每种酶均设置3组平行,每份 土壤样品加做一个无基质对照,以等体积的蒸馏水代 替基质,同时整个试验设置无土对照,其他操作与样 品试验相同,以检验试剂纯度和基质自身分解量。

1.4 数据处理

采用 Excel 2016 软件进行数据统计, Origin 2019 进行图表绘制, SPSS 19.0 软件进行双变量(Pearson) 方差显著性分析。

2 结果与讨论

2.1 不同氮肥水平对土壤荧菌残留量的影响

氮肥的添加能够显著提高土壤中荧蒽的去除率 (图1),当污染土壤中氮的添加量为300 mg·kg⁻¹ (TN12、TN22)时,第7、15、30、60 d时污染土壤中荧蒽

表 2 试验设计(mg·kg⁻¹) Table 2 Experimental design(mg·kg⁻¹)

处理组Treatment	CK1	TN11	TN12	TN13	TN14	TP11	TP12	TP13	TP14
荧蒽 Fluoranthene	100	100	100	100	100	100	100	100	100
外加氮 Additional nitrogen	0	150	300	450	600	0	0	0	0
外加磷 Additional phosphorus	0	0	0	0	0	150	300	450	600
处理组Treatment	CK2	TN21	TN22	TN23	TN24	TP21	TP22	TP23	TP24
荧蒽Fluoranthene	200	200	200	200	200	200	200	200	200
外加氮 Additional nitrogen	0	150	300	450	600	0	0	0	0
外加磷 Additional phosphorus	0	0	0	0	0	150	300	450	600





图1 外加氮对土壤荧菌去除的影响

Figure 1 Effects of additional nitrogen on the removal of fluoranthene in the contaminated soil

去除率均达到同期各处理组最高。各处理组土壤中 荧蒽的去除率随着培养时间的增加而增加。与无外 加氮源的CK1相比,TN11、TN12、TN13和TN14中荧 蔥的去除率分别提高了1.88、2.26、1.69倍和1.57倍 (图 1a): 与无外加氮源的 CK2 相比, TN21、TN22、 TN23和TN24土壤中荧菌的去除率分别提高了4.11、 4.27、1.38 倍和 0.92 倍(图 1b)。以上结果表明,对于 本研究中的两个荧蒽污染程度,300 mg·kg⁻¹氮添加量 均使污染土壤的荧蒽去除率达到最高。ZHANG等^[20] 的研究也表明,适量施用无机肥(氮、磷)对土壤微生 物的活性有着积极的影响,有利于土壤中污染物含量 的降低。在相同外加氮源处理下,100 mg·kg⁻¹荧蒽污 染土壤中的荧蒽去除率比同期的200 mg·kg⁻¹荧蒽污 染土壤高了0.56~3.10倍。江晴等四对某市区表层土 壤中PAHs和微生物量的调查结果表明,土壤中16种 PAHs的含量为16~417 µg·kg⁻¹,土壤中微生物量随着 PAHs含量的增加基本呈指数形式减少。由此,本研 究推测荧蒽污染的增加抑制了土壤中微生物的活力, 从而导致外加氮源的促进效率降低。

氮是植物根系和微生物代谢过程中必不可少的 元素,陆地土壤中的活性氮量增加可以提高生物和非 生物过程的PAHs降解速率^[22-23]。杨晓东等^[24]报道了 氮添加能提升土壤中营养物质的可利用性、植物根系 和土壤微生物的活性,有利于降解土壤中的PAHs。 王月等^[25]报道了单施氮肥、氮磷肥、氮磷钾肥等均可 显著提高土壤微生物量碳、氮的含量。本研究的污染 土壤中荧蒽的去除速率随着外加氮量的增加而逐渐 稳定,推测是由于外加氮源为微生物提供更多的氮 源,降低了黄棕壤中C/N。随着外加氮源的增加,氮 已不是土壤中有机碳降解的限制因素,因此黄棕壤中 荧蒽的去除率上升趋势变缓^[26-27]。

2.2 不同磷肥水平对土壤荧菌残留量的影响

外加磷有效提高了污染黄棕壤中荧蒽的消除速 率,100 mg·kg⁻¹荧蒽污染状态下外加磷对荧蒽消除的 促进作用优于200 mg·kg⁻¹荧蒽污染状态(图2)。与 无外加磷源的CK1相比,处理组TP11、TP12、TP13和 TP14 土壤中荧蒽的去除率分别提高了2.37、2.33、 1.95倍和1.70倍(图2a);与无外加磷源的CK2相比, 处理组TP21、TP22、TP23和TP24土壤中荧蒽的去除 率分别提高了6.48、6.40、5.68倍和5.32倍(图2b)。 两种荧蒽污染程度的土壤中,150、300 mg·kg⁻¹磷添加 组中荧蒽的去除率达到相同荧蒽污染组中较高值。

在相同磷肥处理下,100 mg·kg⁻¹荧蒽污染土壤中 的荧蒽去除率比200 mg·kg⁻¹荧蒽污染土壤高了0.25~ 2.41 倍。胡星明等^[28]的研究表明,添加磷肥可改善污 染土壤质量,促进植物和土壤微生物的生长。廖朝选 等^[29]的研究也表明,施磷肥能显著提高不同品种大豆 土壤中微生物的数量,有效改善土壤生态环境,提高 土壤肥力。周宏伟等^[10]的研究表明,湿地底泥中本底 浓度的氮和磷已经能够满足3环和4环PAHs的降 解,外加氮磷对5环的苯并[a]芘的降解具有显著的促 进作用。

2.3 不同氮磷水平对土壤荧菌去除速率的影响

根据消除速率常数与半衰期数据,本研究推荐在 荧葱污染土壤中最佳氮、磷添加量范围皆为150~300 mg·kg⁻¹。外加氮显著降低了污染黄棕壤中荧蒽的消 除速率常数值,显著缩短了荧蒽在黄棕壤中的*T*_{1/2}(表 3)。荧蔥消减随着氮的增加呈先上升后下降的趋势, 氮添加量在150~300 mg·kg⁻¹范围时,可大幅缩短荧 蒽在污染土壤中的残留时间。300 mg·kg⁻¹氮添加组 中(TN12)对荧蔥消减促进作用最大,*k*值最大,达到 0.156 d⁻¹,比CK1(0.034 d⁻¹)提高了358.8%,*T*_{1/2}值最小

www.aer.org.cn



图 2 外加磷对土壤荧菌去除的影响

Figure 2 Effects of additional phosphorus on the removal of fluoranthene in the contaminated soil

	140	ne 5 Eminiation I	ate constant and	nan me or nuore	inthene residue in	3011	
处理组 Treatment	$C=C_0 \cdot t^{-kt}$	消除速率常数 <i>k</i> /d ⁻¹	半衰期 <i>T</i> 1/2/d	处理组 Treatment	$C=C_0 \cdot t^{-kt}$	消除速率常数 k/d ⁻¹	半衰期 <i>T</i> 1/2/d
CK1	$C=89.991 e^{-0.034t}$	0.034	20.4	CK1	$C=89.991 e^{-0.034t}$	0.034	20.4
TN11	$C=95.393e^{-0.137t}$	0.137	5.1	TP11	$C=106.58e^{-0.154t}$	0.154	4.5
TN12	$C=95.244e^{-0.156t}$	0.156	4.4	TP12	$C = 103.71 e^{-0.145t}$	0.145	4.8
TN13	$C=95.07e^{-0.113t}$	0.113	6.1	TP13	$C=101.99e^{-0.133t}$	0.133	5.2
TN14	$C=92.381e^{-0.111t}$	0.111	6.2	TP14	$C=96.303e^{-0.114t}$	0.114	6.1
CK2	$C=181.72e^{-0.011t}$	0.011	63.0	CK2	$C=181.72e^{-0.011t}$	0.011	63.0
TN21	$C=198.53e^{-0.072t}$	0.072	9.6	TP21	$C=211.74e^{-0.107t}$	0.107	6.5
TN22	$C=184.44e^{-0.065t}$	0.065	10.7	TP22	$C=206.44e^{-0.096t}$	0.096	7.2
TN23	$C=182.77e^{-0.027t}$	0.027	25.7	TP23	$C=199.45e^{-0.088t}$	0.088	7.9
TN24	$C=181.8e^{-0.023t}$	0.023	30.1	TP24	$C=206.42e^{-0.087t}$	0.087	8.0

表3	土壤中荧蒽残留的消除速率常数和半衰期

constant and half life of fluorenthane residue in soi

注:t表示消除速率常数,d⁻¹; $T_{1/2}$ 表示生物半衰期,d; C_0 为土壤中荧蒽初始浓度,mg·kg⁻¹;C为培养时间t时荧蒽的残留量,mg·kg⁻¹;t为培养时间,d。

Note: k is the removal rate constant, d^{-1} ; $T_{1/2}$ is the biological half-life, d; C_0 is the initial concentration of fluoranthene in the contaminated soil, mg · kg⁻¹; C is the fluoranthene residue in the contaminated soil at time t, mg · kg⁻¹; t is the culture time, d.

(4.4 d),比CK1(20.4 d)减少了78.4%。外加磷对土 壤中荧蒽的去除速率有显著影响,其*k*值明显高于对 照,同时*T*_{1/2}显著缩短。荧蔥消减随着磷的增加呈不 断下降的趋势,在150 mg·kg⁻¹磷添加组(TP11)中,*k* 值达到0.154 d⁻¹,比CK1(0.034 d⁻¹)提高了352.9%, *T*_{1/2}值最小(4.5 d),比CK1(20.4 d)减少了77.9%。

Table 2 Flimination

2.4 土壤酶活性对氮磷养分的响应

2.4.1 外源氮磷养分对脲酶活性的影响

外加氮源均显著提高了污染黄棕壤中脲酶活性 (图3)。100 mg·kg⁻¹荧蒽污染黄棕壤中,外加氮源对 脲酶活性提高较多。马昱萱等^[30]的研究结果也表明 施入氮肥能够提高脲酶、蔗糖酶、过氧化氢酶的活性。 李瑞瑞等^[31]的研究发现氮的添加对土壤脲酶有促进 作用,但作用不显著(P>0.05),脲酶活性(以NH₃计) 在0.176 mg·g⁻¹时出现最大值。氮肥对土壤中脲酶活 性的促进作用明显高于对照,这是由于施用的氮肥为 土壤微生物提供了丰富的氮源,从而提高了土壤全氮 和速效氮含量^[32]。

各外加磷处理组污染土壤中脲酶活性并不一致, 在100 mg·kg⁻¹荧蔥污染土壤中添加磷肥,前期(7~15 d)磷对土壤中的脲酶呈现抑制作用,相比CK1降低了 0.69%~20.59%,TP13处理组脲酶活性下降最多;后期 (15~60 d)外加磷显著提高了土壤脲酶活性,相比 CK1提高了27.34%~50.57%。在200 mg·kg⁻¹荧蔥污 染土壤中,前期(7~30 d)外加磷处理组的脲酶活性显 著低于CK2,降低了1.31%~23.67%;后期(60 d)外加 磷处理组的脲酶活性高于CK2,提高了1.67%~7.91%。 TP21处理组脲酶活性下降最少,TP22、TP23、TP24处 理组酶活性变化没有显著差异,这与上述磷对土壤中 荧蔥消除速率的影响一致。污染土壤中,外加磷对脲 酶活性主要表现为先抑制再促进的作用,贺根和等^[33] 的研究结果表明,磷肥能降低根际和非根际土壤的脲 酶活性,这与本研究结果不尽一致。

土壤脲酶直接参与土壤中氮元素的生态循环,可 将有机物中的C—N键水解生成氨、二氧化碳和水,促 进有机氮向矿质氮的转化,其活性与土壤微生物数 量、有机质含量和全氮含量呈正相关^[34-35]。陈悦^[36]的 研究表明,氮的增加能够增强土壤中脲酶、脱氢酶与 过氧化氢酶的活性,同时能够较好地减少土壤中萘 2 环与菌的含量,在总PAHs的去除效果中也存在一定 的正效应。

2.4.2 外源氮磷养分对磷酸酶活性的影响

各外加氮处理组污染土壤中磷酸酶活性反应并 不一致,在100 mg·kg⁻¹荧蒽污染土壤中添加氮肥,各 处理组的磷酸酶活性高出CK1组2.39%~23.09%(图 4a);在200 mg·kg⁻¹荧蔥污染土壤中添加氮肥,外加 氮对土壤磷酸酶活性既有促进作用也有抑制作用(图 4b)。李瑞瑞等^[31]的研究发现,不同施氮量对酸性磷 酸酶的影响显著(P<0.05),随施氮量的增加,磷酸酶 活性呈增加的趋势。外加磷可显著提高荧蒽污染土 壤中磷酸酶活性(图4c和图4d)。污染黄棕壤中磷酸 酶活性随着磷肥的增加而增加,TP14处理组磷酸酶 提高最多。土壤磷酸酶在土壤磷的循环中起重要作 用,是评价土壤肥力状况的重要水解酶,其可以将土 壤中的复杂有机磷水解成可被生物直接吸收的无机 磷,从而缓解了土壤磷的限制^[37]。外加磷提高了荧蒽 污染土壤中的磷酸酶活性,促进了土壤中微生物对磷 的利用。

2.4.3 外源氮磷养分对多酚氧化酶活性的影响

外加氮磷均可显著提高污染黄棕壤中多酚氧化 酶的活性,且随着培养时间的延长,外加氮磷对多酚 氧化酶活性的作用更显著(图5)。污染黄棕壤中多 酚氧化酶在不同外加氮磷处理组的变化趋势与土壤 中荧蔥消除速率变化趋势一致。在氮添加组中,当外 加氮含量为150、300 mg·kg⁻¹时,多酚氧化酶活性相 对较高;在磷添加组中,外加磷含量为300 mg·kg⁻¹ 时,多酚氧化酶活性相对较高。李瑞瑞等^[31]报道了外 加氮可提高土壤多酚氧化酶活性。冯程程等^[38]的研 究报道土壤多酚氧化酶对PAHs污染的响应大多表 现为激活效应,建议将多酚氧化酶作为土壤PAHs污 染的监测指标。多酚氧化酶为土壤中主要的木质素 降解酶,能催化PAHs开环,生成较易降解的中间产



Different lowercase letters on the same day in the figure indicate significant differences at the 0.05 level. The same below

图 3 外加氮磷养分对土壤中脲酶活性的影响

Figure 3 Effects of additional nitrogen and phosphorus on the urease activity in the contaminated soil

www.ger.org.cn



Figure 4 Effects of additional nitrogen and phosphorus on the phosphatase activity in the contaminated soil



图 5 外加氮磷养分对土壤中多酚氧化酶活性的影响

Figure 5 Effects of additional nitrogen and phosphorus on the polyphenol oxidase activity in the contaminated soil

物,在PAHs降解过程中起着关键作用^[39-40]。

2.5 土壤酶活性与荧菌去除的相关性

相关性分析表明,污染黄棕壤中多酚氧化酶活性与 荧菌的去除率呈极显著正相关(r=0.850,P<0.01),与黄 棕壤中荧菌的半衰期呈显著负相关(r=-0.612, P< 0.01)。该结果与梁小翠等[4]的研究报道一致,樟树 幼苗土壤多酚氧化酶活性与PAHs去除率呈显著正 相关(r=0.360, P<0.05)。氮磷添加通过提高土壤多 酚氧化酶活性,促进了污染黄棕壤中荧菌的去除。由 刘世亮等^[42]研究土著微生物对苯并[a]芘在土壤中的 降解作用可知,多酚氧化酶活性与土壤中苯并[a]芘的 降解速率相关,即多酚氧化酶活性增长越快,土壤中 苯并[a]芘的降解率越高。WANG等[43]研究了PAHs污 染土壤的生物修复及其对土壤酶活性的影响,结果也 表明根际土壤脱氢酶和多酚氧化酶活性与PAHs浓 度显著相关,可作为土壤 PAHs 的降解指标。ZHU 等^[44]的研究表明,PAHs污染对土壤酶活性的影响较 大,多酚氧化酶和磷酸酶对土壤反应敏感,多酚氧化 酶可以作为修复过程中土壤环境质量的指示者。研 究结果同时表明多酚氧化酶、酸性磷酸酶和脲酶间存 在一定的显著相关关系,如多酚氧化酶与脲酶呈显著 正相关(r=0.292; P<0.05), 这也说明微生物的各种生 理代谢间存在一定的关联。

3 结论

(1)通过在污染土壤中添加氮磷养分可显著提高 污染土壤中的多酚氧化酶活性,从而促进荧蒽的消除。

(2)本研究中通过外加氮磷可将土壤中的荧蒽半 衰期最大缩短约78.4%。

(3)污染土壤中外加氮150~300 mg·kg⁻¹、磷150~300 mg·kg⁻¹时可达到较好的去除荧蒽的效果。

参考文献:

- BEACH J B, EDO P, KEEVER J T, et al. Determination of benzo[a]pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at trace levels in human tissues[J]. *Journal of Analytical Toxicology*, 2000, 24(8): 670–677.
- [2] 韩金涛,彭思毅,杨玉春.土壤中 PAHs 的污染现状及修复对策[J]. 环境科学导刊,2019,38(增刊1):7-11. HAN J T, PENG S Y, YANG Y C. The pollution status and remediation methods of PAHs in soil[J]. Journal of Environmental Science, 2019, 38(Suppl 1):7-11.
- [3] KE C L, GU Y G, LIU Q. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in exposed-lawn soils from 28 urban parks in the megacity Guangzhou: Occurrence, sources, and human health implications[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, 72(4):496-504.

- [4] PRIYA G S, MAITI S K. Evaluation of PAHs concentration and cancer risk assessment on human health in a roadside soil: A case study[J]. *Human & Ecological Risk Assessment*, 2019:26(4):1-20.
- [5] MA L, LI Y H, YAO L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soilturfgrass systems in urban Shanghai: Contamination profiles, in situ bioconcentration and potential health risks[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 289:125833.
- [6] YANG J, SUN P, ZHANG X, et al. Source apportionment of PAHs in roadside agricultural soils of a megacity using positive matrix factorization receptor model and compound-specific carbon isotope analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 403:123592.
- [7] 张俊叶, 俞菲, 俞元春.中国主要地区表层土壤多环芳烃含量及来 源解析[J]. 生态环境学报, 2017, 26(6):1059-1067. ZHANG J Y, YU F, YU Y C. Content and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in major areas of China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(6):1059-1067.
- [8] 平新亮,林娟,王天玉,等.黄岩区表层土壤中多环芳烃含量分布及 源解析[J].浙江农业科学,2019,60(1):163-164. PING X L, LIN M, WANG T Y, et al. Distribution and source analysis of PAHs in surface soil of Huangyan area[J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2019,60(1):163-164.
- [9] 阴启蓬, 胡锋, 徐莉, 等. 不同土培条件下荧蒽在水稻和小麦中的分 布特征[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(8):1467-1474. YIN Q P, HU F, XU L, et al. Distribution of fluoranthene in rice and wheat under different soils culture conditions[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(8):1467-1474.
- [10] 周宏伟, 吴锦雅. 氮磷营养元素对多环芳烃降解的影响研究[J]. 科 技咨询导报, 2007(22):2-3. ZHOU H W, WU J Y. Effects of nitrogen and phosphorus on the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Science and Technology Consulting Herald, 2007(22):2-3.
- [11] 周际海, 陈晏敏, 吴雪艳, 等. 黑麦草与施肥对石油-Pb-Cd复合污染土壤微生物活性的影响[J]. 水土保持学报, 2019, 33(1): 334-339. ZHOU J H, CHEN Y M, WU X Y, et al. Effects of ryegrass and fertilization on microbial activity in oil, lead and cadmium co-contaminated soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2019, 33(1): 334-339.
- [12] YAN J, QUAN G, DING C. Effects of the combined pollution of lead and cadmium on soil urease activity and nitrification[J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, 18:78–83.
- [13] LIANG Q, CHEN H Q, GONG Y S, et al. Effects of 15 years of manure and mineral fertilizers on enzyme activities in particle-size fractions in a North China Plain soil[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2014, 60:112-119.
- [14] 钟晓兰, 李江涛, 李小嘉, 等. 模拟氮沉降增加条件下土壤团聚体 对酶活性的影响[J]. 生态学报, 2015, 35(5):1422-1433. ZHONG X L, LI J T, LI X J, et al. Early effect of soil aggregates on enzyme activities in aforest soil with simulated N deposition elevation[J]. Acta Ecologica Sinica, 2015, 35(5):1422-1433.
- [15] YAKUSHEV A V, KUZNETSOVA I N, BLAGODATSKAYA E V, et al. Temperature dependence of the activity of polyphenol peroxidases and polyphenol oxidases in modern and buried soils[J]. Eurasian Soil

www.aer.org.cn

ng 344

农业环境科学学报 第41卷第2期

Science, 2014, 47(5):459-465.

- [16] FU D Q, TENG Y, SHEN Y Y, et al. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons and microbial activity in a field soil planted with perennial ryegrass[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2012, 6(3):330-335.
- [17] ZITKA O, BABULA P, SOCHOR J, et al. Determination of eight polycyclic aromatic hydrocarbons and in pea plants (*Pisum sativum* L.) extracts by high performance liquid chromatography with electrochemical detection[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(2):908–927.
- [18] WEI K, BAO H X, HUANG S M, et al. Effects of long-term fertilization on available P, P composition and phosphatase activities in soil from the Huang-Huai-Hai Plain of China[J]. Agriculture Ecosystems & Environment, 2017, 237:134-142.
- [19] YAN M C, XU T T, SONG P H, et al. Effects of different cropping patterns of soybean and maize seedlings on soil enzyme activities and MBC and MBN[J]. Journal of Northeast Agricultural University (English Edition), 2012, 19(4):42-47.
- [20] ZHANG Q, LIU X, MA X, et al. Microcalorimetric study of the effects of long-term fertilization on soil microbial activity in a wheat field on the Loess Plateau[J]. *Ecotoxicology*, 2014, 23(10):2035-2040.
- [21] 江晴,李慧,朱长俊.城市交通干线周边绿地多环芳烃含量对微生物量的影响[J].环境污染与防治,2013,35(9):112. JIANG Q, LIH, ZHU C J. The influence of PAH content on microbial biomass in the green space around the urban traffic trunk line[J]. Environmental Pollution and Prevention, 2013, 35(9):112.
- [22] 曹丛丛,齐玉春,董云社,等. 氮沉降对陆地生态系统关键有机碳 组分的影响[J]. 草业学报, 2014, 23(2):323-332. CAO C C, QI Y C, DONG Y S, et al. Effects of nitrogen deposition on critical fractions of soil organic carbon in terrestrial ecosystems[J]. Acta Prataculturae Sinica, 2014, 23(2):323-332.
- [23] JIANG S, LU H, ZHANG Q, et al. Effect of enhanced reactive nitrogen availability on plant-sediment mediated degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated mangrove sediment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 103(1/2):151-158.
- [24] 杨晓东, DUAN L C, 陈悦, 等. 荒漠草地中氮添加与多环芳烃降解的关系 [J]. 生态学报, 2019, 39 (9): 3153-3166. YANG X D, DUAN L C, CHEN Y, et al. Relationship between degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrogen fertilization in the desert grassland and of Karamay, Xinjiang, China[J]. Acta Ecologica Sinica, 2019, 39(9): 3153-3166.
- [25] 王月, 刘兴斌, 韩晓日, 等. 不同施肥处理对连作花生土壤微生物 量和酶活性的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2016, 47(5):553-558. WANG Y, LIU X B, HAN X R, et al. Effects of different fertilizating treatments on microbial biomass and enzyme activities of peanut continuous cropping soil[J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 2016, 47(5):553-558.
- [26] 唐雪东,赵珊珊,李亚东,等. 氮肥施用量对越橘根域微生物数量 及根际效应的影响[J]. 东北农业大学学报, 2012, 43(10):35-40. TANG X D, ZHAO S S, LI Y D, et al. Effect of nitrogen application rate on soil microbe quantity and rhizosphere effect of blueberries root

domain[J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2012, 43 (10):35-40.

- [27] 赵国强, 王淑平, 崔骁勇, 等. 青藏高原高寒草原土壤微生物量对 氮磷肥添加的响应[J]. 中国科学院大学学报, 2018, 35(3):417-424. ZHAO G Q, WANG S P, CUI X Y, et al. Effects of nitrogen and phosphorus application on soil microbial biomass carbon and nitrogen contents on an alpine grassland on Tibetan Plateau[J] Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2018, 35(3):417-424.
- [28] 胡星明, 袁新松, 王丽平, 等. 磷肥和稻草对土壤重金属形态、微生物活性和植物有效性的影响[J]. 环境科学研究, 2012, 25(1):77-82. HU X M, YUAN X S, WANG L P, et al. Effects of phosphorus fertilizer and rice straw on soil heavy metal fraction, microbial activity and phytoavailability[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, 25(1):77-82..
- [29] 廖朝选, 钱青青, 齐凯, 等. 施磷肥对大豆土壤微生物数量及酶活性的影响[J]. 贵阳学院学报(自然科学版), 2020, 15(3):73-79. LIAO Z X, QIAN Q Q, QI K, et al. Effect of phosphorus fertilizer on soil microbial groups and enzyme activities of different soybean varieties[J]. Journal of Guiyang University (Natural Science Edition), 2020, 15(3):73-79.
- [30] 马昱萱, 刘立志, 张宇飞, 等. 添加碳氮对大豆秸秆还田土壤酶活 性及微生物量碳的影响[J]. 东北林业大学学报, 2019, 47(10):75-80. MAYX, LIULZ, ZHANGYF, et al. Effects of carbon and nitrogen addition on soil enzyme activity and microbial biomass carbon content of soybean straw after returning to field[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2019, 47(10):75-80.
- [31] 李瑞瑞,卢艺,王益明,等. 氯添加对墨西哥柏人工林土壤碳氮磷 化学计量特征及酶活性的影响[J]. 生态学杂志, 2019, 38(2):384– 393. LI R R, LU Y, WANG Y M, et al. Effects of N addition on C, N and P stoichiometry and soil enzyme activities in *Cupressus lusitanica* Mill. plantation[J] *Chinese Journal of Ecology*, 2019, 38(2):384–393.
- [32] JING P, LONG Y. Effects of Cd or/and Pb on soil enzyme activities and microbial community structure[J]. *Ecological Engineering*, 2011, 37(11):1889-1894.
- [33] 贺根和, 王小东, 刘强. 石灰和磷肥对酸性土壤中野生油茶幼苗生 长及土壤酶活性的影响[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(21):5258-5261. HE G H, WANG X D, LIU Q. Effects of lime and phosphoruse fertilizer on wild seedlings growth of *Camellia oleifera* Abel. and enzyme activity of soil enzyme[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2015, 54(21):5258-5261.
- [34] ZHANG T, WAN S, KANG Y, et al. Urease activity and its relationships to soil physiochemical properties in a highly saline-sodic soil [J]. Journal of Soil Science & Plant Nutrition, 2014, 14(2):304-315.
- [35] 王慧颖, 徐明岗, 马想, 等. 长期施肥下我国农田土壤微生物及氨 氧化菌研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2018(2):1-12. WANG H Y, XU M G, MA X, et al. Research advances of microorganisms and ammonia oxidizing bacteria under long-term fertilization in Chinese typical cropland[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2018(2): 1-12.
- [36] 陈悦. 草本植物根际多环芳烃降解对氮沉降增加的短期响应[D]. 乌鲁木齐:新疆大学, 2017. CHEN Y. Short-term response of poly-

cyclic aromatic hydrocarbons to rhizosphere degradation of artemisia boratalensis[D]. Urumqi:Xinjiang University, 2017.

- [37] 郑棉海,黄娟,陈浩,等.氮、磷添加对不同林型土壤磷酸酶活性的 影响[J]. 生态学报, 2015, 35 (20):6703-6710. ZHENG M H, HUANG J, CHEN H, et al. Effects of nitrogen and phosphorus addition on soil phosphatase activity in different forest types[J] Acta Ecologica Sinica, 2015, 35(20):6703-6710.
- [38] 冯程程,岳中辉,苏鑫,等.土壤酶对土壤多环芳烃污染响应的研究进展[J].环境科学与技术,2018,41(增刊2):227-234. FENG C C, YUE Z H, SU X, et al. Response of soil enzyme to PAHs pollution: A review[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(Suppl 2):227-234.
- [39] CUSACK D F, SILVER W L, TORN M S, et al. Changes in microbial community characteristics and soil organic matter with nitrogen additions in two tropical forests[J]. *Ecology*, 2011, 92(3):621–632.
- [40] LV Y N, WANG C Y, WANG F Y, et al. Effects of nitrogen addition on litter decomposition, soil microbial biomass, and enzyme activities between leguminous and non-leguminous forests[J]. *Ecological Re-*

search, 2013, 28(5):793-800.

- [41] 梁小翠, 闫文德, 田大伦, 等. 樟树对土壤中 PAHs 的修复及其影响 因子[J]. 中南林业科技大学学报, 2012(12):176-180. LIANG X C, YAN W D, TIAN D L, et al. Phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by *Cinnamomum camphora* and impact factors[J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2012(12):176-180.
- [42] 刘世亮, 骆永明, 吴龙华, 等. 污染土壤中苯并[a]芘的微生物共代 谢修复研究[J]. 土壤学报, 2010, 47(2): 364-369. LIU S L, LUO Y M, WU L H, et al. Remediation of benzo[a]pyrene-contaminated soil through its co-metabolism with soil microbes[J]. Acta Pedologica Sinica, 2010, 47(2): 364-369.
- [43] WANG H, LI H B, SUN T. Bioremediation of PAHs contaminated soil and its impacts on soil enzyme activity[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(4):691–695.
- [44] ZHU F, HONG X Q, YAN W D, et al. Enzymatic activity during phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon impacted soil[J]. Acta Ecologica Sinica, 2014, 34(3):581-588.