

水稻根系对多环芳烃的吸着与吸收

焦杏春¹, 陈素华¹, 沈伟然², 陶澍^{1*}

(1. 北京大学地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 天津市环境保护局, 天津 300191)

摘要: 采集了天津市宝坻和新立 2 地的水稻根系样品及同期当地的空气、灌溉水和田间土壤样品。将水稻根分为节根和侧根 2 部分, 并采用连续提取方法将根系中的多环芳烃分为 3 种形态: 根表弱吸着态、根表强吸着态和根内吸收态。结果表明: 2 样点根系中多环芳烃含量存在显著差异; 节根和侧根中的多环芳烃含量存在显著差异; 被根吸收的部分约占多环芳烃总量的 60% 左右。比表面和脂含量是影响水稻根系化合物浓度的主要参数。

关键词: 多环芳烃; 水稻; 根系; 连续提取

中图分类号: X503. 231 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)04-0760-05

Sorption and Absorption of PAHs to Rice Roots

JIAO Xing-chun¹, CHEN Su-hua¹, SHEN Wei-ran², TAO Shu¹

(1. Laboratory for Earth Surface Processes, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Environment Protection Bureau, Tianjin 300191, China)

Abstract: Intact rice roots, ambient air, soil and irrigation water samples were collected from two sites at Baodi and Xinli, Tianjin. The rice roots were separated into nodal roots and lateral roots, which were extracted individually using a three-step sequential extraction procedure to measure the sorbed, strongly sorbed and interior adsorbed fractions. The results show that remarkable difference of PAH contents between the samples from the two sites and relatively higher PAH contents in the lateral roots than those in the nodal roots, around 60% of the total PAHs detected were those absorbed in the root tissues. Specific surface area and lipid content of the roots are main factors influencing PAH contents.

Key words: PAHs; rice plant; roots; sequential extraction

多环芳烃(PAHs)是一类重要的持久性污染物, 由于可能的致癌特性, 其在人类食物中的富集备受关注。植物如何通过根系吸收 PAHs 以及这样的吸收受何种因素影响是与之相关的重要科学问题。多环芳烃在根系的富集状态不但与化合物的物化性质有关, 也与植物种类、环境条件、气候状况有密切关系^[1, 2]。这些性质不仅影响根系对化合物的吸收, 也进一步影响了化合物在整个植物中的传输。

化合物在通过土壤水溶液进入植物根系的过程中, 首先会与根表分泌物结合, 然后到达细胞外胞壁内的孔道中, 由于这里的溶质可以与外界溶液自由交换, 通常被称为自由空间^[3]。这些与根表分泌物结合和存在于自由空间中的化合物被认为是被根系吸着部分, 并未进入根组织, 只有跨过质膜, 进入细胞质通道的部分才能真正被根系吸收。为了区别化合物在根表吸着的形态, Schwab 等将酥油草和杜鹃花的根浸泡于已知浓度的萘溶液中, 并采用了 CaCl₂ 溶液和甲醇溶剂 2 步提取法区分 2 种根表吸着态。研究结果表明除了挥发损失的和残留在溶液中的萘以外, 其余都成为吸着态在根表富集^[4]。由于多数研究在采用传统方法分析植物根中 PAHs 和

其它有机污染物时, 仅仅用清水涮洗去除土壤颗粒, 其结果可能误将吸着在根表的部分计入吸收量, 从而导致对结果的高估。

本研究采用改进的连续提取方法, 研究 PAHs 在水稻根系吸着和吸收的关系, 并探讨影响吸收的因素, 以期加深对 PAHs 植物根系吸收过程的理解。

1 材料与方法

本研究设 2 个采样点, 分别位于天津市宝坻区南里自沽村和天津市新立区新立村。前者各环境介质污染程度都远低于后者, 因而被选择作为对照^[5]。采样时间定于 2004-08, 所采水稻样品均处于分蘖后期和抽穗初期之间, 一周前有施肥, 无农药喷洒。将水稻根样彻底清洗后分为节根和侧根。同期还采集了田间土壤、灌溉水和空气样品(气态和颗粒物)。用 2L 棕色收集瓶采集水样, 用 PUF 和玻璃纤维滤膜采集气样(使用前流量均校准为 1.25L/min,

收稿日期: 2005-04-21; 修订日期: 2005-06-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(40031010, 40021101)

作者简介: 焦杏春(1977~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: jiaoxch@sohu.com

* 通讯联系人, E-mail: taos@urban.pku.edu.cn

采样时间为 6h), 土壤风干后过 70 目筛。

用新鲜样进行根系连续提取. 3 步提取分别为: ①取 6~7g 鲜根样品, 用 15mL 0.01mol/L CaCl_2 溶液浸泡, 在室温下振荡 10min (150 r/min). 用 0.45 μm 滤膜抽滤, 过滤液用 15mL 正己烷分 3 次萃取, 萃取液浓缩定容后用于 PAHs 测定; ②经第一步处理的根浸泡在 20 mL 甲醇溶液中, 在室温下振荡 3min (150 r/min). 按照甲醇: 水 1: 9 (体积比) 比例用 0.45 μm 滤膜抽滤, 取 25 mL 滤出液, 用 30 mL 正己烷分 3 次萃取, 萃取液浓缩定容后用于测定 PAHs; ③将根剪碎, 冷冻干燥后用 ASE 提取、硅胶柱净化后用于测定组织中 PAHs 含量. 测定的 16 种 PAHs 包括: 萘(Nap)、苊烯(Any)、苊(Ane)、芴(Fle)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(Baa)、苯并[a]芘(Chr)、苯并[b]荧蒽(Bbf)、苯并[k]荧蒽(Bkf)、苯并[a]芘(Bap)、芘并[123-cd]芘(I1p)、二苯并[a,h]蒽(Daa)和苯并[ghi]芘(Bpe). PAH 浓度表示为单位干重浓度, 其总量用 PAH16 表示. 样品 ASE 提取、净化、浓缩、测

定的具体步骤以及测定的质控方法同相关文献^[6-9]. 此外, 还测定了大气颗粒物、水样和土壤的 TOC 含量 (岛津 TOC5000A) 和根系比表面 (甲烯蓝法)^[10] 和脂含量^[11].

2 结果与讨论

2.1 水稻根系中的多环芳烃含量

宝坻和新立 2 地水稻的种植历史悠久, 以天津“小站稻”为主要品种. 天津市环保局提供的大气污染指数说明新立地区的空气污染比宝坻地区严重^[5]. 其它相关监测资料发现大气和土壤污染也以新立地区更为严重^[12]. 这些与本研究得到的 2 样点空气和水稻土中 PAH16 含量的差异一致. 但值得关注的是, 作为对照的宝坻地区灌溉水中 PAHs 含量高于新立, 且根系总含量同样如此. 两地各介质 PAHs 含量对比的 *t*-检验结果证实了差异的显著性 ($p < 0.05$). 图 1 即为 2 地 4 种样品 PAHs 含量均值和标准差.

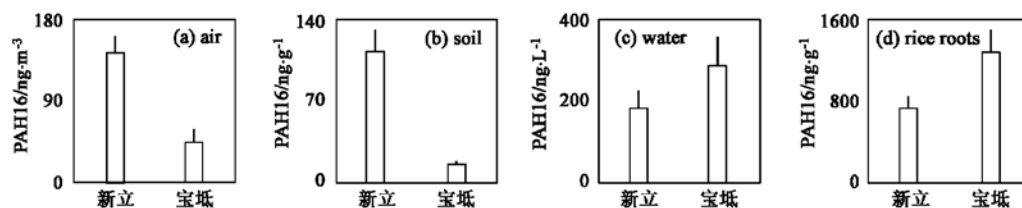


图 1 水稻根系与环境各介质中的 PAH16 浓度对比

Fig. 1 Levels of PAH16 in rice roots, ambient air, irrigation water and soil

图 2 为水稻根系与环境介质中不同 PAHs 化合物的谱分布. 由于部分介质中高环化合物未检出, 图中仅仅给出了 2~4 环化合物的测定结果. 不论宝坻还是新立, 根系中 PAHs 的谱分布与水与空气中的分布更加接近, 与土壤相差较大. 这样的相似性可以在将数据归一化后用 Mann-Whitney 非参数检验比较, 检验结果证明了上述结果. 根据检验结果 (相伴概率), 与水稻根系 PAHs 谱分布的相似程度依次为水、气和土. 这样的结果似乎与不同介质的贡献有关. 一般认为, 植物地上部分 PAHs 主要源于对空气中化合物的叶面吸收, 地下部分则主要来自土壤. 然而, 本研究中并未观察到根系与土壤中相似的谱特征, 甚至没有观察到浓度差异的一致性 (图 1). 根系和土壤 PAHs 谱特征的差异显然与不同化合物的生物有效性有关, 低环化合物溶解度高, 更倾向于溶入土壤溶液, 在根表吸着甚至进入根组织内部, 相比之下, 高环化合物具有很低的溶解度, 难以进入土壤溶

液, 更难被根系吸收. 虽然这些高环化合物在土壤中浓度相对高于其它介质, 但根系吸着和吸收浓度均很低. 此外, 所研究的 PAHs 化合物的挥发性与溶解度有很好的相关关系, 其结果是它们在大气和水中的谱特征十分相似, 因此根系与大气 PAHs 谱特征具有显著的相似性, 但这样的相似性并不说明任何因果关系. 由于本研究涉及样品有限, 尚无足够资料对上述关系进行更深入的定量探讨, 今后有必要在收集更多数据的基础上进行深入研究.

2.2 节根与侧根中的多环芳烃

水稻根属于须根系, 亦称不定根系. 它是从鞘叶节部以上各节部所生出的根, 从下位节依次向上位节发根, 叫做节根, 从节根发育的分枝叫侧根. 据本次实验测定, 水稻侧根的单位比表面、脂含量等参数比节根高出 1.5~2 倍不等. 而根系比表面和脂含量都对根系吸收有重要影响, 前者提供了发生吸着和吸收的空间位置, 后者则直接影响持久性有机污染

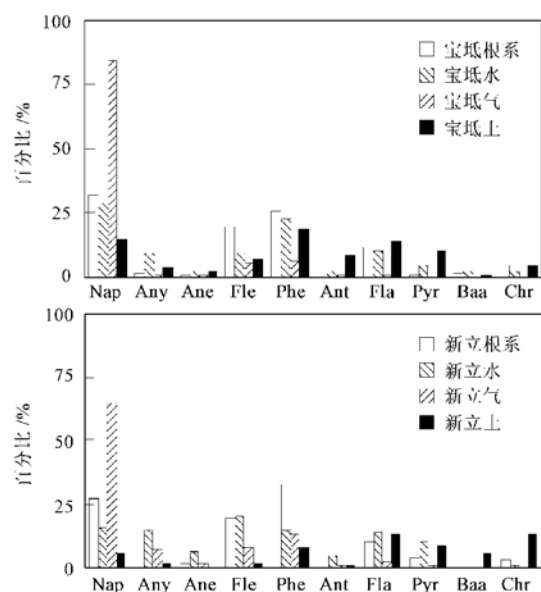


图2 根系与环境各介质中 2~4 环 PAHs 谱分布

Fig. 2 Comparison of PAHs profiles in rice roots, ambient air, irrigation water and soil

物在根组织和介质直接的平衡关系. 因此, 在相同的暴露条件下, 比表面和脂含量较高的样品中往往可以吸收较多的多环芳烃^[13]. 本研究分别测定了在 2 样点采集的水稻根系的节根与侧根中的 PAHs 含量, 结果在图 3(a) 中给出. 除计算均值外, 图 3 中还给出了实测结果的标准差. 从图 3 可以看出, 宝坻和新立 2 样点侧根中 PAH16 含量都显著高于节根, 这样的差异可以用 *t*-检验得到证实, 检验相伴概率为 0.023. 为认识影响吸收差异的原因, 研究中还测定了节根与侧根样品的比表面以及脂含量. 将 PAH16 浓度数据分别换算为单位比表面和单位根脂浓度后再进行同样 *t*-检验发现, 经这 2 个参数校正的浓度数据不再有显著差异 (*p* 值分别为 0.878 和 0.523), 说明它们对吸收的显著影响. 遗憾的是, 由于本研究中这 2 个参数自身高度相关(相关检验的相伴概率为 *p* = 0.868), 无法根据获得的资料在本研究中区分二者的独立贡献.

节根与侧根 PAHs 的分布特征见图 3(b). 总体看来, 不论是节根还是侧根, 都表现出 2,3 环的化合物所占比例最大, 4 环化合物次之, 5,6 环的 PAHs 比例最小(小于 1%) 的特征. 这是由于节根与侧根都来自水稻须根系, 侧根是节根的二次分枝根, 与节根结构大体相同. 只是与节根相比, 侧根的中柱和皮层已经极度退化^[14]. 就目前的实验数据来看, PAHs 化合物在侧根与节根中的分布不存在太大差异, 卡

方检验 *p* 值均为 1.000. 随着时间的增长和水稻根的老化, 二者的差别还有待进一步实验验证.

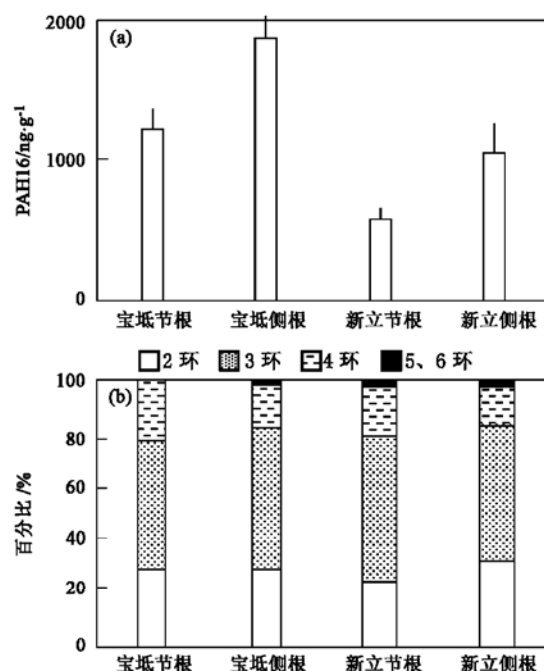


图3 2 样点节根与侧根的 PAH16 含量与分布

Fig. 3 PAH16 contents and distribution in nodal roots and lateral roots from the two sampling sites

2.3 水稻根系中 PAHs 的形态分布

3 步连续提取得到的结果在图 4 中显示. 从图 4 中可以看出, 2 样点弱吸着态实测含量都很低, 只占提取总量的 1% 左右. 其原因与实验的步骤密切相关. 与水培研究不同, 对于现场采集的样品, 必须在样品预处理过程中用清水洗净根系粘连的土壤颗粒. 这样的清洗过程不可避免地去除了大量根表分泌物以及与这些分泌物结合的 PAHs. 因此, CaCl_2 提取的只是与水洗后残留的根表分泌物结合的少量 PAHs. 这一形态的测定值没有实际意义.

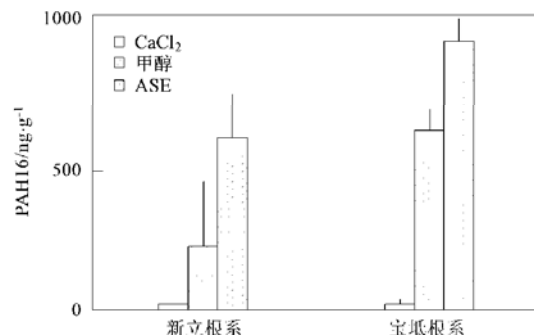


图4 水稻根系连续提取得到的 PAH16 形态分布

Fig. 4 Fractionation of PAH16 in rice roots derived from the sequential extraction

甲醇溶液提取得到的根表强结合态 PAHs 显著高于弱结合态的实测量. 对本研究的不同样品而言, 其相对含量占总量的 20% ~ 40% 不等, 平均达 33%. 显然, 相当部分 PAHs 存在于根表自由空间, 这部分 PAHs 用常规的清洗方式无法去除. 由于文献中报道的植物根系 PAHs 含量测定一般基于常规的自来水或蒸馏水清洗程序, 得到的测定结果实际上包括了与根表牢固结合的形态, 从而不可避免地高估了根系实际吸收量. 此外, 虽然新立和宝坻 2 样点测得的该形态均在 3 种形态中居中, 但其所占总量比例有较大差别. 该形态在根系总吸收量较高的宝坻样品中所占比例 (38%) 显著高于新立 (26%), 说明污染物的形态分布还在一定程度上受介质浓度影响.

从实测结果看, 进入本研究样品根组织的 PAHs 占总量的 60% 以上. 说明有相当多的 PAHs 穿越了内皮层的障碍, 进入根内部. 这与以前诸多文献报道的关于胡萝卜的研究结果不一致^[15, 16]. 例如, Wang 利用污灌的淤泥培养胡萝卜, 并分析了氯苯化合物分别在胡萝卜块茎表皮和内部的浓度, 发现除二氯联苯, 其余的化合物均被挡在表皮之外, 未能进入胡萝卜内部^[15]. Wild 等则通过改变淤泥中 PAHs 浓度来研究胡萝卜表皮和内部 PAHs 含量的变化, 发现胡萝卜内部 PAHs 的浓度几乎不受外界影响, 据此推断表皮和内部之间没有传输^[16]. 这样的差别显然与作物种类不同有关. 水稻是一种湿生作物, 其根系在长达 170~175 d 的全生育期内有 140 d 左右淹在水中. 根系吸收的 PAHs 可以来自土壤, 也可以直接来自稻田灌水. 此外, 由于发达的根细胞间隙和系统的通气组织, 甚至可能受空气中 PAHs 的影响. 此外, 与胡萝卜的根茎相比, 水稻须根提供了巨大的作用表面. 由此可见, 特殊的根系形态、生理特征和介质环境是导致水稻根系与胡萝卜块茎之间上述差异的原因. 但具体的吸收机理 (包括比表面和根脂与吸收速率和平衡浓度的内在联系) 还有待更深入的研究.

如果将根表结合态 PAHs (包括弱结合态与强结合态) 及根吸收态 PAHs 的浓度分别与 3 步连续提取得到的 PAHs 总浓度相比, 令比值代表 PAHs 被水稻根表吸着与被吸收的效率 (如图 5 所示). 可以看出, 结合态 PAHs 在节根表面富集的效率较高, 而吸收态 PAHs 更多进入到了侧根的内部. 这正是 2 类根结构差异造成的结果. 节根的皮肤和中柱都比侧根发育完全, 在亲脂性化合物运移通道中起隔

离作用的凯氏带的存在, 使得 PAHs 倾向于停留在节根的外表. 而结构极度退化的侧根则没有这层障碍, 导致吸收 PAHs 的效率高于节根. 从结合态与吸收态 PAHs 的富集效率在 2 样点的差异来看, 空气和土壤中 PAHs 污染较严重的新立的水稻根吸收 PAHs 的效率高于宝坻, 而水中 PAHs 污染较严重的宝坻的水稻根吸着 PAHs 的效率高于新立. 进一步说明了 PAHs 在水稻根系的分布形态受环境介质浓度的影响, 但要判断哪种环境介质在影响作用中处于支配地位, 还需要更多资料支持.

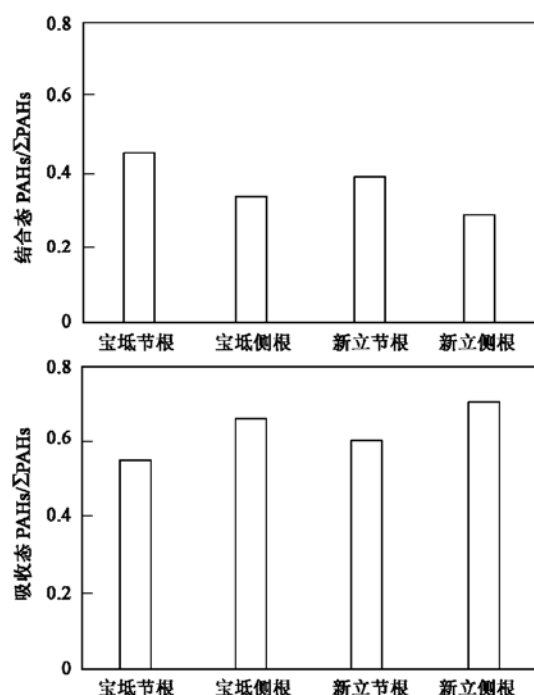


图 5 水稻根系吸着和吸收 PAHs 效率示意图

Fig. 5 Sorption and absorption efficiency of PAHs to rice roots

3 结论

宝坻和新立 2 样点水稻根系中 PAHs 浓度存在显著差异, 在很大程度上与灌溉水有关. 水稻的节根和侧根对 PAHs 的吸着和吸收也存在很大差别, 比表面和脂含量皆高的侧根对 PAHs 的吸收效率显著高于节根. 被根吸收的 PAHs 占吸收与吸着总量的一半以上.

参考文献:

- [1] Huelster A, Mueller J F, Marschner H. Soil-plant transfer of polychlorinated dibenz α p-dioxins and dibenzofurans to vegetables of the cucumber family (*Cucurbitaceae*) [J], Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 1110~1115.
- [2] Paterson S, Mackay D, Bacci E, et al. Correlation of the equilibrium and kinetics of leaf-air exchange of hydrophobic

- organic chemicals [J]. Environ. Sci. Technol., 1991, **25**: 866 ~ 871.
- [3] 贝克著, 祝宗岭, 译. 植物体内的运输现象[M]. 北京: 科学出版社, 1981. 21~ 22.
- [4] Schwab A P, Al-Asi A A, Banks M K. Adsorption of naphthalene onto plant roots [J]. Environ. Qual., 1998, **27**: 220~ 224.
- [5] 天津市环保局. <http://www.tjhb.gov.cn/lanmu/gb.htm>, 2004.
- [6] 崔艳红, 朱雪梅, 郭丽青, 等. 天津污灌区土壤中多环芳烃的提取、净化与测定[J]. 环境化学, 2002, **21**(4): 392~ 396.
- [7] 崔艳红, 巨天珍, 曹军, 等. 加速溶剂提取法测定蔬菜中的多环芳烃和有机氯化物[J]. 农业环境科学学报, 2003, **22**(3): 364~ 367.
- [8] SW-846, Test methods for evaluating solid waste[S].
- [9] 吴水平, 左谦, 陶澍, 等. 京津地区不同粒径大气颗粒物中的有机污染物[J]. 农业环境科学学报, 2004, **23**(3): 578~ 583.
- [10] 张志良主编. 植物生理学实验指导[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 62.
- [11] Simonich S L, Hites R A. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environ. Sci. Technol., 1994, **28**: 939~ 943.
- [12] 郑一. 天津地区表层土壤多环芳烃含量及其空间特征的研究[D]. 北京: 北京大学, 2002.
- [13] McCrady J. Vapor-phase 2, 3, 7, 8-TCDD sorption to plant foliage: a species comparison [J]. Chemosphere, 1994, **28**: 207 ~ 216.
- [14] 潘瑞炽. 水稻生理[M]. 北京: 科学出版社, 1979. 272~ 273.
- [15] Wang M J, Jones K C. Uptake of chlorobenzenes by carrots from spiked and sewage sludge amended soil [J]. Environ. Sci. Technol., 1994, **28**: 1260~ 1267.
- [16] Wild S R, Berrow M L, McGrath S P, *et al.* Polynuclear aromatic hydrocarbons in crops from long term sewage sludge amended field experiments [J]. Environ. Pollut., 1992, **76**: 23~ 31.