

# 城区叶面尘特性及其多环芳烃含量

焦杏春, 左谦, 曹军, 吴水平, 王雅琴, 陶澍\*

(北京大学地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

**摘要:**用多步连续洗脱方法采集了干线道路路侧和远离道路校园内冬青卫矛叶面积尘, 研究了叶面尘的采集方法. 测定了 2 类叶面尘的粒径分布、有机碳含量和多环芳烃含量. 结果表明, 所测样品上的叶面尘可以在超声条件下 4 min 一步洗脱. 路边样品叶面尘积累量几乎是校园样品的 2 倍. 2 样品粒径分布基本形态非常相似, 包括  $200\mu\text{m}$  以上和以下 2 个组分. 后者占绝对优势. 但校园内样品叶面尘粒径明显小于路边样品, 两者粒径中位数分别为  $17.2\mu\text{m}$  和  $23.1\mu\text{m}$ . 路边样中相对较粗部分显然来自机动车行驶扰动. 由于颗粒较细, 采自校园叶面尘中多环芳烃含量略高于路边样品, 但不同多环芳烃分布谱非常相似.

**关键词:**叶面尘; 多环芳烃; 多步连续洗脱

中图分类号: X835 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)02-0162-04

## PAHs in Foliar Dust from Beijing Urban Area

JIAO Xing-chun, ZUO Qian, CAO Jun, WU Shu-ping, WANG Ya-qin, TAO Shu

(Laboratory for Earth Surface Processes, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** A five-step sequential elution procedure with or without supersonic effect was tested for extraction of foliar dust from leaves of *Euonymus japonicus* collected at two locations of Beijing urban area. The samples were collected from either roadside or campus far away from any motor traffic. The foliar dust was characterized for size distribution, organic carbon content, and PAHs content. It was found that majority of the foliar dust can be eluted in 4 min by distill water under supersonic effect at room temperature without shaking. The amount of foliar dust on the sample from roadside was almost twice as much as those from campus, while the particle size of the former was relatively large. Large amount of coarse particles came from disturbance of motor vehicles. Slightly high concentrations of PAH species were detected in the sample from campus compared to those in the samples collected from roadside.

**Key words:** foliar dust; PAHs; sequential elution procedure

多环芳烃是一类危害极大的持久性污染物, 已有充分证据证明其对人体健康的危害<sup>[1]</sup>. 环境中的多环芳烃来自多种途径, 化石燃料的不完全燃烧是城市环境中多环芳烃的重要来源<sup>[2]</sup>. 有关归趋模型模拟结果表明, 气-地交换是复杂环境中多环芳烃在各介质间迁移的最重要途径之一. 在所有界面迁移中, 干沉降就通量而言是首屈一指的迁移过程<sup>[3]</sup>.

污染物最终通过动植物吸收影响生态系统和人体健康. 植物积累的主要过程包括根部吸收和叶面吸收. 许多研究证实, 植物叶面对挥发性或者半挥发性有机物的吸收是植物积累这些污染物的最重要途径<sup>[4, 5]</sup>. 目前的相关研究集中在叶面吸收机理、污染物在叶组织及其表面的富集特征与部位、叶面与空气平衡的定量表述、叶面吸收在这些污染物归趋中的意义, 以及利用叶积累量指示空气污染程度等方面, 并取得了一系列进展<sup>[6~13]</sup>. 有关模型结果证明, 在忽略叶面吸收的情况下, 定量描述多环芳烃迁移过程的多介质归趋模型会显著低估植物中的积累量<sup>[14]</sup>. 因此, 深入研究多环芳烃随干沉降的迁移, 特别是通过叶面沉降向植物体内的迁移在多介质归趋

研究和区域风险分析中具有重要意义.

本研究即以冬青卫矛 (*Euonymus japonicus*) 为例, 在建立叶面尘定量采集方法的基础上, 研究取自不同地点叶面尘的特性, 并测定叶面尘和叶组织中多环芳烃含量. 为进一步深入研究多环芳烃经叶面向植物迁移的过程提供方法学依据和理论线索.

### 1 研究方法

#### 1.1 样品采集

于 2003 年 1 月在 2 个样点采集了附着大量尘土的冬青卫矛叶片. 2 样点分别为机动车干线道路 (海淀区城府路西段, 机动车与非机动车车道之间隔离带) 和远离主要道路的校园内 (北京大学理科楼群北侧). 前者受机动车行驶影响, 后者更多反映一般情况. 每处各采集 2 份样品, 每份在 58~110 片不等. 在尽可能保持原状情况下将样品运至实验室. 在采样 24h 内开始洗脱.

收稿日期: 2003-03-12; 修订日期: 2003-05-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40031010, 40024101)

作者简介: 焦杏春 (1977~), 女, 博士生, 主要研究方向为环境地球化学.

\* 联系人

## 1.2 叶面尘洗脱

设计了包括 5 个步骤的连续洗脱方法.前 3 步将样品置于盛放 100 mL 蒸馏水的 100 mL 三角瓶中,在 20 ℃ 和 100 r/min 转速下连续振荡 5 min (HZQ-C 空气浴振荡器).后 2 步各在超声条件 (KQ-500B) 下处理 2 min.各步提取的叶面尘用冷冻干燥方法脱水后称重.样品用于多环芳烃含量测定.

## 1.3 样品测定

取 4~5 片代表性样品称取叶片重量,测定叶片面积.另取 2 份叶片经同样提取步骤,将 5 步提取样品合并后测定叶面尘粒径分布 (Malvern 2000 激光粒度仪) 和有机碳含量 (岛津 TOC-5000 A).

叶片与叶面尘中多环芳烃含量均用加速溶剂仪 (Dionex ASE-300) 提取.叶面尘提取剂为二氯甲烷.提取温度 140 ℃,压强  $1.03 \times 10^7$  Pa,预热 5 min,静态提取 5 min.叶面尘提取液用硅胶层析柱净化.叶片提取剂为二氯甲烷与丙酮混合液 (1:1, V/V).提取温度 120 ℃,压强  $1.03 \times 10^7$  Pa,预热 5 min,静态提取 5 min.提取液磺化后用硅胶层析柱净化.样品多环芳烃 (PAH<sub>16</sub>) 用 GC-MS (安捷伦 6890 GC/5973 MSD) 以外标定量法测定.详细分析方法及仪器条件设置参见相关文献<sup>[15,16]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 叶面尘洗脱

根据预备性实验观察到的现象,时间太短可能造成叶面尘洗脱不完全,而过长时间洗脱可能导致叶组织破损,部分叶液混入颗粒物样品.本研究设计的 5 步连续洗脱的目的是为了寻求最佳洗脱方式.对 4 组样品的洗脱结果 (洗脱叶面尘重量) 非常相似,图 1 为 4 组叶面尘 5 步洗脱量的平均结果.

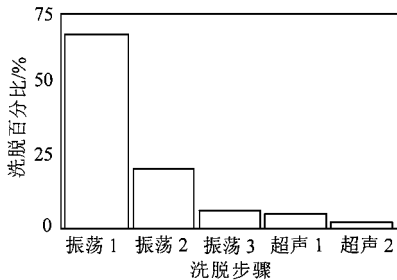


图 1 叶面尘在各步洗脱过程中的洗脱效率

Fig.1 Recovery rate of foliar dust for each step of the sequential elution

从图 1 中可以看出,分 3 步进行的振荡虽然能够洗脱 90 % 以上叶面尘,且其中大部分 (66 %) 在第

一步即进入水相.但部分粘连牢固的叶面尘在没有超声的条件下很难被洗脱.根据图 1 中前 3 步结果外推,即便再进行第 4 步振荡,回收叶面尘应在 1 % 左右.而超声条件显然有利于部分粘连牢固叶面尘的回收.由于第 5 步的回收率在回收总量的 2 % 以下,且从 4~5 两步回收量关系外推可以看出,本实验采用的 5 步洗脱能回收样品叶面尘的绝大部分.根据这一结果,建议采用 4 min 超声清洗 1 次性洗脱类似样品叶面尘.必须注意的是,本方法仅适用于叶片相对坚挺的植物,对多数蔬菜,由于叶片比较柔软,使用本方法时要特别注意防止叶组织破损.将 5 步提取量相加,得到每份 (路边样和校园样各 2 份) 样品的叶面尘提取总量.根据实际采集叶片数校正,计算每片冬青叶平均叶面尘重.图 2 为 2 样点单片叶面尘平均量均值和均值加 1 倍标准误差.取自路边样品平均单片叶片叶面尘为 3.2 mg,而校园样仅为 1.7 mg.前者几乎是后者的 2 倍 (平均叶面积  $5.72 \text{ cm}^2$ ).机动车行驶造成的扰动显然是路边叶片叶面尘的主要来源之一.由于样品采自冬季,最近的降雨也在数月之前.尽管有过几次降雪过程,但对叶面尘的积累影响不大.测得的叶面尘应是较长期积累的结果.

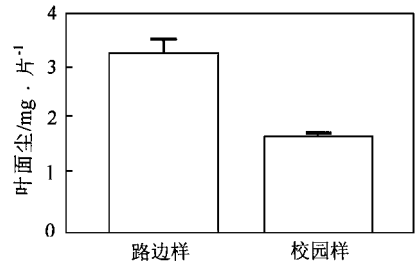


图 2 干线道路和校园样品叶面尘提取量对比

Fig.2 The comparison of foliar dust eluted between the samples from roadside and campus

### 2.2 叶面尘粒径分布特性

图 3 为本研究所采集 2 个叶面尘样的粒径分

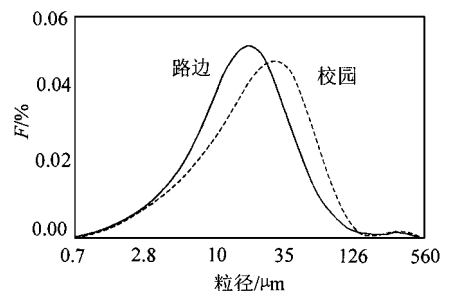


图 3 采自干线路路边与校园内叶面尘粒径分布对比

Fig.3 The comparison of size distribution of foliar dust between samples from roadside and campus

布.由于样品量有限,将 5 步提取样品合并测定.图中 2 样品粒径分布的基本形态十分相似,大体为一对称分布.虽然仪器测定范围可达  $0.02 \sim 2000\mu\text{m}$ ,但由于样品量限制,实际测出粒径范围在  $0.7$  到  $560\mu\text{m}$  之间.此外,在大约  $200\mu\text{m}$  以上有一扁峰,可能来自非常局部的地表尘.对比 2 个样品可以看出,采自干线道路路侧的叶面尘颗粒相对较粗.粒径中值为  $23.1\mu\text{m}$ ,峰值在  $30\mu\text{m}$  左右,而校园样品的粒径中值为  $17.2\mu\text{m}$ ,峰位在  $19\mu\text{m}$  左右.对后者而言,

叶面聚集的降尘基本来自相对较远距离的输送,而路边叶面尘中相当部分(近一半)来自车辆行驶扰动带入的较粗的物质.

2.3 叶面尘中多环芳烃含量

测定了采集降尘样品的多环芳烃含量.表 1 给出了 2 组样品多步提取的加权平均.虽然表中列举 2 样品含量差别不大,但对大多数化合物而言(包括 16 种多环芳烃总量),校园样略高于路侧样.这显然和后者颗粒较细有关.

表 1 采自路边和校园叶面尘样品中多环芳烃含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 The contents of PAHs in foliar dust from roadside and campus/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

样点	Nap	Any	Ane	Fle	Phe	Ant	Fla	Pyr	Baa	Chr	Bbf	Bkf	Bap	I1p	Daa	Bgp	PAH16
路侧	111	2.8	2.7	26	79	71	40	15	7.2	6.5	0.9	1.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	364
校园	181	3.7	3.7	20	60	72	61	36	8.8	9.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	475

图 4 为本研究所测 2 个样品 10 种多环芳烃相对含量谱.因样品量有限,高环化合物或者未检出,或者接近检出下限,故未包括在图 4 中.为便于对比,图中还给出了天津地区 14 个非取暖期大气降尘

自不同地点,两者的主要差别在是否受机动车扰动和排放的直接干扰.但从相对谱图来看,2 叶面尘样品差别甚小.1/3 左右为挥发性最强的萘,其次为三环的菲、蒽、芴和荧蒽(总量的 60%左右),芘、苯并[a]蒽、蒽和二氢芘仅有少量检出.尽管校园样采自远离公路的地方,从多环芳烃富集的角度看,其与路边样没有显著差别.目前北京西郊地区冬季取暖多以气代煤,无论是否在路边,其中多环芳烃来源受燃油(也许燃气)影响较大.此外,叶面尘与采自天津的降尘的各种多环芳烃分布谱也非常相似.后者高环化合物测定值略高可能与样品量较大有关.

2.4 叶片中多环芳烃的积累

图 5(a)为 2 组叶片中测得的多环芳烃含量.采自不同地点的 2 组样品中不同多环芳烃分布谱图十分相似,也与叶面尘的该分布(图 4)类似.但 2 样含量有显著差异.采自路侧叶片中富集的多环芳烃(本

样品多环芳烃测定平均结果.虽然 2 叶面尘样品采

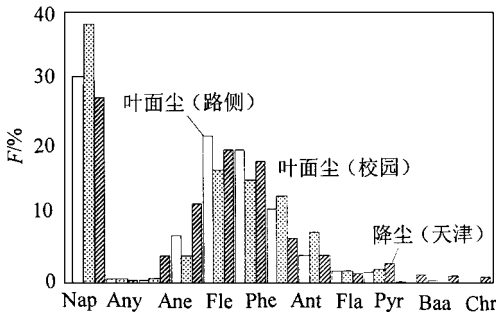


图 4 路边与校园内叶面尘 10 种多环芳烃相对含量对比  
Fig. 4 The comparison of the contents of PAHs in the foliar dust between the samples from roadside and campus

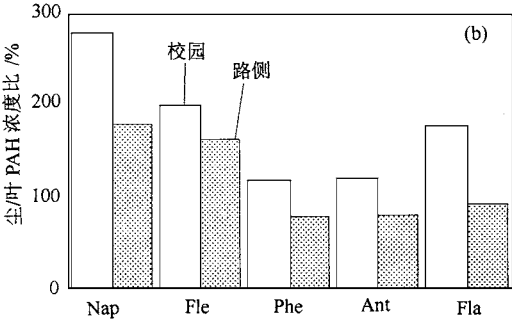
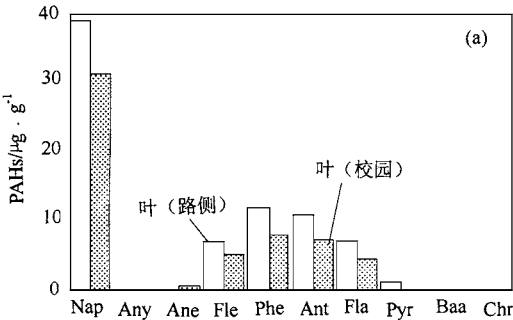


图 5 路边与校园内叶片中 16 种多环芳烃相对含量对比  
Fig. 5 The comparison of PAH contents between the leaves collected from roadside and campus

研究检出的所有化合物)均高于校园样品.两者的 $\text{PAH}_{16}$ 分别为7.8和 $5.9\mu\text{g/g}$ .由于路边叶片中多环芳烃高于校园样,而叶面尘中多环芳烃含量低于校园样,前者叶片/叶面尘多环芳烃浓度比显著高于后者.图5(b)为部分化合物的该比值比较(未包括未检出或浓度接近检出下限的结果).这很可能说明气态多环芳烃对叶面吸收的直接贡献不容忽视.

### 3 小结

4 min 超声提取可以回收绝大部分叶面尘.与校园样品相比,路边样叶面尘含量高,颗粒粗,与车辆行驶扰动不无关系.颗粒较细的校园叶面尘中多环芳烃含量略高于路边采集的叶面尘.不同多环芳烃的分布谱则基本相同.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Menzie C A, Potocki BB. Exposure to Carcinogenic PAHs in the Environment[ J ]. Environmental Science & Technology, 1992, **26**: 1278 ~ 1284.
- [ 2 ] 孟范平,吴方正.土壤的 PAHs 污染及其生物治理技术进展[ J ].土壤学进展,1995,**23**:32 ~ 42.
- [ 3 ] Wang X L, Tao S, Dawson R, *et al.* Modeling the Transfer and the Fate of Benzo(a)pyrene in Wastewater Irrigated Area in Tianjin[ J ]. Environmental Quality, 2002, **31**: 896 ~ 903.
- [ 4 ] Agrawal M, Singh J. Impact of Coal Power Plant Emission on the Foliar Elemental Conc. in Plants in A Lowrainfall Tropical Region[ J ]. Environmental Monitoring and Assessment, 2000, **60**: 261 ~ 282.
- [ 5 ] Fleck JA, Grigal DF, Nater EA. Mercury Uptake by Trees: An Observational Experiment[ J ]. Water, Air, and Soil Pollution, 1999, **115**: 513 ~ 523.
- [ 6 ] Wagrowski DM, Hites RA. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Accumulation in Urban, Suburban and Rural Vegetation[ J ]. Environmental Science & Technology, 1997, **31**(1): 279 ~ 282.
- [ 7 ] Bakker M I, Koerselman J W, Tolls J, *et al.* Localization of Deposited Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Leaves of *Plantago*[ J ]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, **20**(5): 1112 ~ 1116.
- [ 8 ] Simonich SL, Hites RA. Organic Pollutions Accumulation in Vegetation[ J ]. Environmental Science & Technology, 1995, **29**(12): 2905 ~ 2914.
- [ 9 ] Howsam M, Jones KC, Ineson P. PAHs Associated With the Leaves of Three Deciduous Tree Species. I — Concentrations and Profiles[ J ]. Environmental Pollution, 2000, **108**(3): 413 ~ 424.
- [ 10 ] Simonich SL, Hites RA. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons[ J ]. Environmental Science & Technology, 1994, **28**(5): 939 ~ 943.
- [ 11 ] Barber J L, Thomas G O, Kerstiens G, *et al.* Airside and Plant-side Resistances Influence the Uptake of Airborne PCBs by Evergreen Plants[ J ], Environmental Science & Technology, 2002, **36**(15): 3224 ~ 3229.
- [ 12 ] Barber J L, Kurt P B, Thomas G O, *et al.* Investigation into the Importance of the Stomatal Pathway in the Exchange of PCBs Between Air and Plants[ J ]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(20): 4282 ~ 4287.
- [ 13 ] Alfani A, Maisto G, Prati M V, *et al.* Leaves of *Quercus ilex* L. as Biomonitorers of PAHs in the Air of Naples (Italy)[ J ]. Atmosphere Environment, 2001, **35**(21): 3553 ~ 3559.
- [ 14 ] Paterson S, Mackay D, Bacci E, *et al.* A model of Organic Chemical Uptake by Plants from Soil and the Atmosphere[ J ]. Environmental Science & Technology, 1994, **28**(13): 2259 ~ 2266.
- [ 15 ] 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、净化和测定[ J ].环境化学,2002,**21**(4): 392 ~ 396.
- [ 16 ] 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.