

北京大学及周边地区非取暖期植物叶片中的多环芳烃

王雅琴, 左谦, 焦杏春, 吴水平, 陶澍*

(北京大学环境学院地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871, Email: taos@urban.pku.edu.cn)

摘要: 采集了北京大学校园内及周边交通干线附近 6 种植物叶片样品, 分别测定了叶蜡和叶组织中的多环芳烃含量, 同步测定了叶蜡、叶脂、气孔密度等参数, 藉以探讨机动车尾气排放对植物叶蜡和叶组织中多环芳烃含量的影响。结果证实: 交通干线附近样品叶蜡和叶组织中多环芳烃含量显著高于校园对照。叶蜡中多环芳烃含量较叶组织高 1~2 个量级。叶蜡和叶组织中 16 种多环芳烃化合物分布谱相似, 但高环化合物更多在叶蜡中聚集, 而低环多环芳烃在叶组织中占优。叶蜡多环芳烃含量与单位叶面积中的叶蜡含量成反比, 叶组织多环芳烃含量与气孔密度成反比。

关键词: 多环芳烃; 大气; 叶; 叶面吸收

中图分类号: X173 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)04-0023-05

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Plant Leaves from Peking University Campus and Nearby in Summer Season

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

(Laboratory for Earth Surface Processes, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China Email: taos@urban.pku.edu.cn)

Abstract: Leaves of 6 plants were collected from two sites on and around Peking University campus in summer season of 2003. PAHs in the leaf wax and tissues were determined simultaneously with leaf wax content, tissue lipid, specific surface, and stomata density. The results were compared to investigate the possible sources of PAHs in the leaves. For both leaf wax and tissue samples, levels of PAHs depended on plant species and were lower in the samples from campus than those from outside of campus in short distance to busy traffic, suggesting a significant influence of vehicle emission. The concentrations of PAHs in leaf wax were 1~2 orders of magnitude higher than those in leaf tissues. While the PAH profiles in the leaf wax and leaf tissues were similar in general, the relative contents of volatile compounds were higher in the tissues than in the wax. Negative correlations were identified between PAHs concentration in the leaf wax and the wax content and between the tissue PAH content and stomata density.

Key words: PAHs; foliar uptake; leaf; ambient air

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是广泛分布于全球环境中的微量有毒有机污染物。其毒性主要体现在对生物体的强烈致癌致畸变作用^[1], 是近年来国际国内环境科学研究领域中的持续热点之一。PAHs 有自然和人为 2 种来源, 其中人为源包括钢铁和石油工业生产中的排放以及化石燃料的不完全燃烧。就城市非工业区室外环境而言, 供暖燃煤和机动车燃油中释放构成了大气 PAHs 的最重要来源。例如, 朱利中等分析了杭州市空气中 PAHs 污染与城市交通的相关性, 认为该城市空气中的 PAHs 主要源于汽车尾气的排放^[2]。Miguel 等以 Caldecott 公路隧道为例, 研究了 10 种 PAHs 的浓度与车型和流量的定量关系^[3]。

由于不同多环芳烃化合物的挥发性不同, PAHs 在大气中的赋存形态和相互转化特征有很大差别。一般条件下, 2~3 环化合物以气态为主要存在形式, 4 环化合物气-颗粒间分配相对均衡, 而 5 环以上化合物主要存在于颗粒物上^[4]。虽然大气中多环

芳烃的最重要迁移途径是随干、湿沉降进入土壤^[5], 但其中部分可能被植物吸收。在严重污染地区, 植物的吸收作用可能超过代谢和降解, 导致 PAHs 在其组织中的富集^[6]。由于巨大的表面积, 叶面吸收通常是亲脂性化合物在植物体内富集的主要途径。董瑞斌等发现大叶植物比小叶植物含更多的 PAHs, 因此推断植物叶内的 PAHs 主要来自大气^[7]。Nakajima 注意到, 在温度较低的秋冬 2 季, PAHs 由大气向植物迁移, 而在温度较高的夏季, 部分 PAHs 又通过挥发返回到大气中^[8]。此外, 在相同暴露条件下, 表面积大、蜡脂含量高的叶片表现出较高的富集效率^[9]。

本研究选择北京大学校园(远离交通干线)及其周边路侧(交通干线边), 采集了 6 种植物叶片, 分别

收稿日期: 2003-10-10; 修订日期: 2003-12-26

基金项目: 北京大学校长基金项目; 国家自然科学基金项目
(40332015, 40021101)

作者简介: 王雅琴(1981~), 女, 本科生。

* 通讯联系人

测定了叶蜡和叶组织的 16 种[美国环保局优先控制污染物]PAHs 含量(萘、苊、苊烯、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[e]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[ghi]茚)及相关参数(叶面积、气孔密度、叶蜡和叶脂含量等),除了解植物叶片中各种 PAHs 化合物富集量和在叶蜡和叶组织中的分配外,试图通过对测定数据的分析进一步认识不同种类植物间富集差异、叶蜡和叶脂含量与 PAHs 富集的关系以及道路交通的可能影响。

1 研究方法

1.1 样品采集

于 2003 年 7 月,在北京大学校内(未名湖周边)和校外交通干线路侧(东门外、万柳公寓外)分别采集了银杏(*Ginkgo biloba* L.)、碧桃(*Amygdalus persica* var. *duplex*)、国槐(*Sophora japonica* Li)、紫叶李(*Prunus cerasifera* Ehrh. f.)、丁香(*Syringa oblata* Lindl.)和大叶黄杨(*Euonymus japonicus* T.)等植物叶片。每样点每种植物采集 4 组重复样(50 片一组),封装于封口袋中于 4℃ 保存。另取样测定叶脂含量、叶面积和气孔密度等参数。

1.2 样品提取、净化与 PAHs 测定

将每组叶片用蒸馏水浸泡 10 min 洗去叶面尘后,分别置于 400 mL 烧杯中,加入 CH_2Cl_2 (150 mL) 使淹没叶片。烧杯封口后旋转震荡 2 min (HZQ-C, 100 r/min)。提取液减压抽滤(Sartorius AG 0.45 μm 玻璃纤维滤膜, SHB-III 型水循环真空泵)后定容至 150 mL。准确转移 50 mL 提取液至恒重后的 100 mL 烧杯中,氮吹至干后称重计算叶蜡重量。其余 100 mL 提取液经旋转蒸发浓缩、硅胶柱净化、浓缩后,用于叶蜡中多环芳烃浓度测定。净化条件详见有关文献^[10]。

将提过叶蜡的叶片冷冻干燥 48 h (Rikakikai, FDU-830),粉碎(东诚 JLL350-B)后,称取 1~2 g 叶片粉碎样在 ASE(戴安 ASE-300)中用体积比 1:1 的丙酮(分析纯再蒸馏)和二氯甲烷(分析纯再蒸馏)混合溶剂提取 PAHs。提取条件见有关文献^[10]。提取液经硅胶净化和浓缩后用 GC-MS (Agilent 6890/5973/7683)测定 PAHs 浓度。16 种多环芳烃化合物采用外标法作定性、定量检测,保留时间的误差范围在 0.3% 之内,定量结果经回收率校正。所用的标样为美国 Chem Service 公司生产的 16 种多环芳烃化合物混标(标样原品名及编号为: PAH Mixture,

610/525/550)。GC-MS 条件、溶剂来源与预处理、方法质量控制等详见相关文献^[10]。

1.3 其他项目测定

另取样测定叶脂含量,提取过程同叶组织 PAHs 测定。ASE 提取液(1:1 丙酮与二氯甲烷, V:V)直接干燥称重并计算叶脂含量。叶面积用叶面积仪(LI-3100, Li-COR)测定。利用光学显微镜(Motic B5)平行观察并计数每种植物在显微镜视野中气孔器的个数,取均值后除以视野面积,得到植物叶片气孔器密度。

2 结果与讨论

2.1 叶蜡中的 PAHs 含量

图 1 为采自校内和校外路边植物叶片蜡质层中 PAHs 浓度。PAHs 按照环数统计,叶蜡中 16 种多环芳烃浓度(PAH_{16}) 在 $8.6 \times 10^3 \sim 1.8 \times 10^5 \text{ ng/g}$ 范围内,均值 $6.57 \times 10^4 \text{ ng/g}$,变异系数 94.6%。从图 1 可以看出,叶蜡中 PAHs 以 2~4 环化合物为主,2、3、4、5~6 环化合物分别占总量的 53.6%、23.7%、22.9% 和 7.16%。多数样品中萘为含量最高的化合物,但波动较大。对多数样品而言,校外路边植物叶蜡中 3 环以上 PAHs 高于相应的校内样(除 3 环 PAHs 在国槐中外),显然与机动车尾气污染有关。虽然路边采集的多数样品叶蜡中萘的含量高于校园样,但银杏和国槐相反,该现象需要进一步证实和探讨。

不同植物叶表面蜡中多环芳烃含量和叶蜡含量差别都很大,紫叶李叶蜡中 PAH_{16} 含量大约丁香叶蜡的十倍,国槐叶蜡含量是大叶黄杨的三倍以上。6 种植物叶蜡 PAHs 含量从小到大顺次为:丁香 < 国槐 ~ 碧桃 < 大叶黄杨 < 银杏 < 紫叶李,该次序与不同植物单位面积叶蜡含量顺序大体相反,后者从小到大依次为:大叶黄杨 < 银杏、紫叶李 < 碧桃 < 丁香、国槐。如果用叶蜡 PAH_{16} 含量对叶蜡含量作图,除大叶黄杨外,其余 5 种作物表现出两者间非线性(指数)负相关关系(图 2)。叶蜡含量多的植物叶片的蜡中 PAHs 浓度偏低可能与事实上的稀释效应有关。大叶黄杨叶蜡含量最低,而 PAHs 含量居中,从而偏离了图 2 中的趋势曲线。

2.2 叶片中的 PAHs 含量

叶片中 PAHs 含量测定结果如图 3 所示。与图 1 相似,PAHs 分为 2~6 环化合物组,分别考察其含量水平和不同植物和不同样点间关系。

所研究的 6 种植物叶片中 PAH_{16} 含量在 4.7

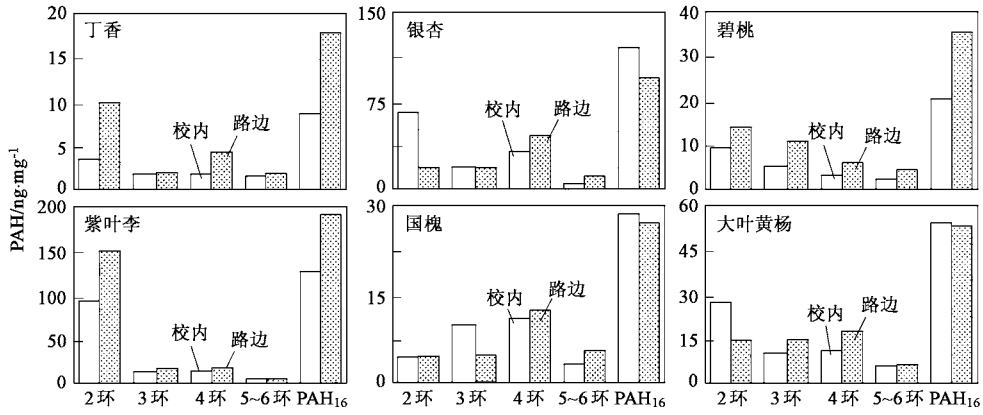


图 1 取自校内外不同植物叶蜡中各环数 PAHs 浓度

Fig.1 Concentrations of PAHs with various rings in leaf wax of different species from the two sites

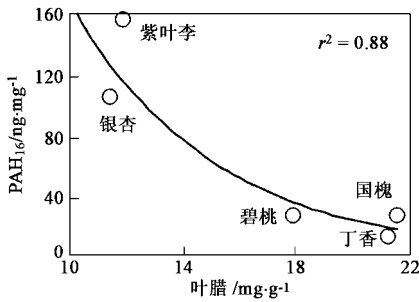


图 2 不同植物叶蜡中 PAHs 含量与叶蜡含量的关系

Fig.2 The relationship between the concentrations of PAHs and leaf wax content of the six species

$\times 10^2 \sim 1.6 \times 10^3$ ng/g 之间,均值和变异系数分别为 9.01×10^2 ng/g 和 56.6 %。董瑞斌等根据对文献归纳结果,发现植物中 PAHs 浓度多在 20 ~ 1000 ng/g 范围内。显然,本研究测得的含量处较高水平。事实上,由于大量燃煤与交通等多种因素,研究地区各介质都遭受 PAHs 严重污染^[10~12],植物中相对较高富集量在情理之中。有关结果与崔艳红 2002 年分析的天津邓店地区 8 种蔬菜叶样 PAH₁₆ 含量($7 \times 10^2 \sim 1.4 \times 10^3$ ng/g 之间,均值 9.9×10^2 ng/g)结果相当接近^[10]。

本研究测定的多数植物叶片中萘为优势化合

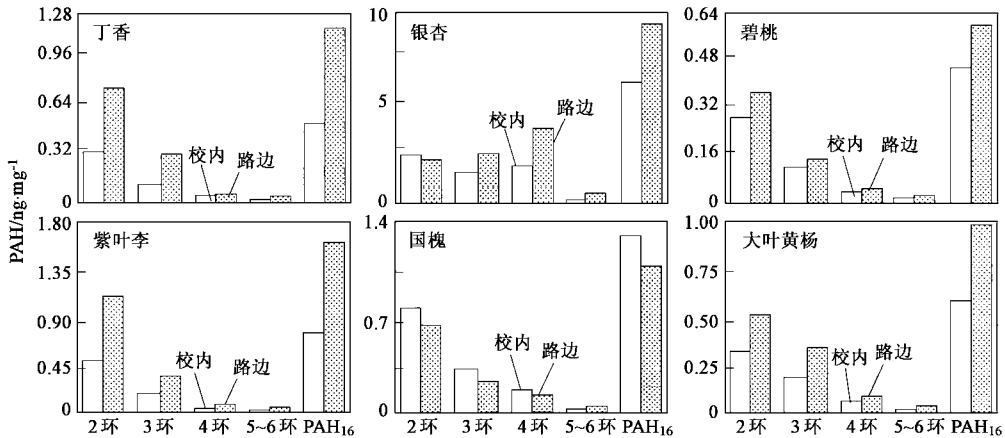


图 3 取自校内外不同植物叶片中各环数 PAHs 浓度

Fig.3 Concentrations of PAHs of various rings in leaves of different species from the two sites

物,PAHs 含量从低环向高环递降(银杏除外)。叶片中 2、3、4、5~6 环化合物分别占总量的 57.9 %、26.4 %、13.6 %和 2.1 %。与叶蜡(上节)相比,叶片中 4~6 环 PAHs 所占的比例明显小于其在叶蜡中的比例。导致这种差异的原因至少有 3 种可能:①叶

蜡中低环 PAHs 容易进入叶片;②叶蜡中测得的 PAHs 可能包括部分牢固粘连在其表面的颗粒物;③叶蜡与叶脂的脂溶性存在差异。为证实相关机理,有必要进行进一步研究。

比较校内和路边样品,前者一般低于后者。校内

和校外路边所有植物 PAH_{16} 平均浓度分别为 8.9×10^2 和 $6.5 \times 10^4 \text{ ng/g}$, 其差别比叶蜡中 PAHs 更为明显(国槐是唯一例外). 图 4 是采自校内和路边的 6 种植物中不同环数 PAHs 平均含量对比, 它们都符合路边高于校内的一般规律. 机动车排放污染应当是导致这种差异的主要原因. 刘维立也曾报道: 汽车排放的 PAHs 是城市大气中 PAHs 的主要来源^[13]. 可见, 无论叶蜡或叶片中 PAHs 浓度与采样点位的关系都说明有可能以植物叶 PAHs 含量为大气污染的指示参数. 与直接采样测定空气样相比, 植物叶 PAHs 含量反映了长期暴露的平均结果, 而气样测定代表瞬时的局部水平.

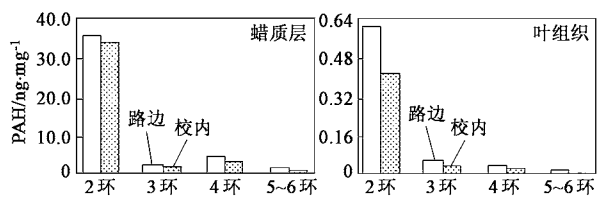


图 4 取自校内和路边不同植物叶蜡(左)和叶片(右)中各环数 PAHs 浓度对比

Fig. 4 Comparison of concentrations of PAHs with various rings in leaf wax (left) and leaf tissue (right) of the six species from the two sites

本研究同时测定了叶片 PAHs 和叶脂含量, 两者关系如图 5 所示. 从图中看不到他们之间的任何确定关系. 有关文献报道, 植物组织中 PAHs 含量与脂含量呈某种程度正相关关系. 例如, Simonich 等用相似的方法比较了采自美国印第安纳枫 (*Acer saccharum*) 和白松 (*Pinus strbus*) 叶、皮和种子中的 PAHs 含量, 发现 PAHs 含量与脂含量显著正相关 (Simonich 1994b). 由于他们采集的植物组织不同, 脂含量变化幅度远远大于本研究样品(从枫树种子的 6 mg/g 到白松树皮的 170 mg/g), 这可能是本研究中不能观察到 PAHs 与叶脂含量定量关系的主要原因.

叶片 PAHs 可能直接来自气孔对气态化合物的吸收^[14]. 然而, 本研究测得的叶片 PAHs 含量与叶片气孔密度间看不到正相关关系. 图 6 即为不同气孔密度叶片 PAHs 含量的均值和 1 倍标准差. 恰恰相反, 从图中可以看到叶片 PAHs 含量随气孔密度增加而减少. 有关研究发现, 由于气温因素的影响, 植物叶组织中 PAHs 富集量随季节变化, 春、秋季 PAHs 从大气向叶片迁移为主, 表现为叶片含量增高, 夏季则因气温上升而通过气孔挥发, 以由叶片向

大气迁移为主^[15]. 本研究于夏季采样, 气孔多的叶片中 PAHs 向外迁移的速率可能快于气孔少的植物. 如果春季和夏初富集过程大体达到平衡, 则气孔密度与含量有可能呈负相关关系. 本研究发现的现象似乎支持这一假设, 但在没有获得重复监测资料和季节性变化数据之前, 还不能下此结论.

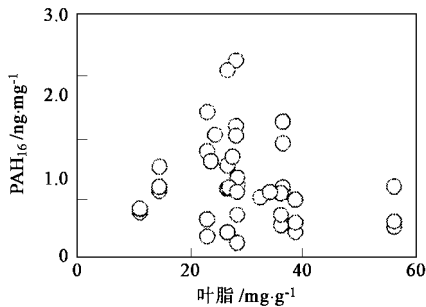


图 5 不同植物叶片 PAHs 含量与叶脂含量关系

Fig. 5 The relationship between PAH concentration and leaf lipid content of the six species

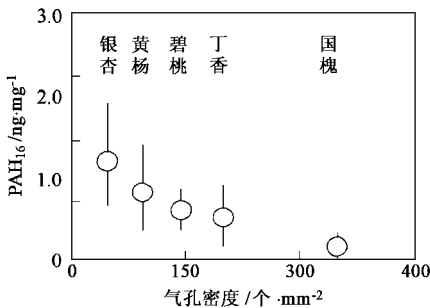


图 6 不同植物叶片 PAHs 含量与气孔密度关系

Fig. 6 The relationship between the PAH concentration and stomata density of five species

2.3 叶蜡 PAHs 和叶片 PAHs 关系

仅就质量浓度而言, 叶片中 PAHs 较叶蜡低 1 ~ 2 个数量级. 但两者间具有很好的相关关系. 由于多数微量污染物浓度呈对数正态分布, 分别对叶片和叶蜡浓度作对数变化, 变换后两浓度的关系如图 7 所示. 计算相关系数为 0.843, 在 0.01 显著性水平相关.

图 8 给出了叶蜡和叶片 PAHs 化合物分布. 为集中比较 2 种介质中的分布异同, 取校外外全部重复样品的均值. 就总体而言, 两者分布大体相似, 即: 萘、菲、荧蒽、蒽、芴等低环化合物占总量的主要部分, 其中萘分别占叶蜡和叶片 PAHs 总量的 1/2 以上, 分别为 53 % 和 58 %, 而 5 ~ 6 环低挥发性化合物仅占总量的 7.2 % 和 2.1 %. 另一方面, 叶片和叶

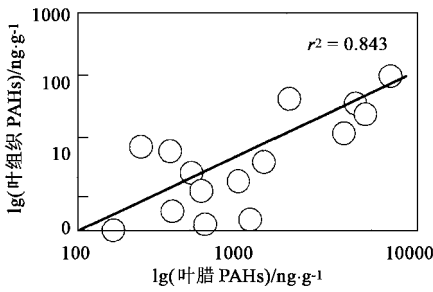


图 7 不同植物叶片与叶蜡 PAHs 含量关系 (经对数变化)

Fig.7 The relationship between PAH concentrations in leaf wax and leaf tissue of the six species (log-transformed)

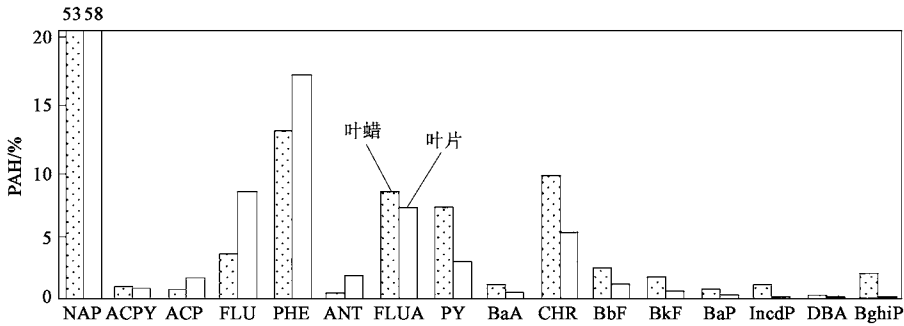


图 8 不同植物叶片与叶蜡 PAHs 分布比较

Fig.8 Comparison of individual PAH compounds between leaf wax and leaf tissue

在 $4.7 \times 10^2 \sim 1.6 \times 10^3$ ng/g 之间,均值为 9.01×10^2 ng/g,显著低于前者.叶蜡 PAHs 浓度随单位面积叶蜡量增加而减少,叶片 PAHs 含量与叶脂浓度没有确切关系,但随气孔密度增加而减少.交通干线附件样品叶蜡和叶组织中 PAHs 含量显著高于校园对照样.

参考文献:

- [1] Menzie C A, Potoki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment[J]. Environment Science and Technology, 1992, 26(7): 1278 ~ 1284.
- [2] 朱利中,刘勇建,沈学优,沈红心. 城市道路交通 PAHs 污染现状及来源解析[J]. 环境科学学报, 2000, 20(2): 183 ~ 186.
- [3] Miguel A H, Kirchstetter T W, Harley R. On road emissions of particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles [J]. Environment Science Technology, 1998, 32(4): 450 ~ 455.
- [4] Halsall C J, Coleman P J, et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in U.K Urban Air[J]. Environmental Science and Technology, 1994, 28(13): 2380 ~ 2386.
- [5] Mcveety B D, Hites R A. The distribution and accumulation of PAHs in environment [J]. Atmospheric Environment, 1988, 22(1): 511 ~ 536.
- [6] Simonich S L, Hites R A. Importance of vegetation in removing

蜡 PAHs 分布的主要差别在于:前者中的低环化合物(图 8 左侧)一般高于后者,而后者高环化合物含量(图 8 右侧)大多高于前者.两者的相似性说明了一定程度的同源特性,即叶蜡和叶组织中的 PAHs 主要来自大气,而两者的差别可能反映大气颗粒物对叶蜡 PAHs 来源的贡献相对高于对叶组织的贡献,而气态 PAHs 情况恰好相反.

3 结论

叶蜡中 PAHs 浓度在 $8.6 \times 10^3 \sim 1.8 \times 10^5$ ng/g 范围内,均值为 6.57×10^4 ng/g,叶片中 PAHs 含量

polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere[J]. Nature, 1994a, 370: 49 ~ 51.

- [7] 董瑞斌,许东风,等. 多环芳烃在环境中的行为[J]. 环境与开发, 1999, 14(4): 10 ~ 12.
- [8] Daisuke Nakajima, Yukiko Yoshida, Junzo Suzuki, Shizuo Suzuki. Seasonal changes in the concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Azalea leave and relationship to atmospheric concentration[J]. Chemosphere, 1995, 30(3): 409 ~ 418.
- [9] Simonich S L, Hites R A. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environmental Science and Technology, 1994b, 28: 939 ~ 943.
- [10] 崔艳红. 土壤中多环芳烃对植物的生物有效性[D]. 北京:北京大学, 2003.
- [11] 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.
- [12] 孙韧,朱坦. 天津局部大气颗粒物上多环芳烃分布状态[J]. 环境科学研究, 2000, 13(4): 14 ~ 17.
- [13] 刘维立,朱先磊,卢妍妍. 大气中多环芳烃的来源及采样方式的研究[J]. 城市环境与城市生态, 1999, 12(5): 58 ~ 60.
- [14] Cornejo J J, Munoz F G, Ma C Y Stewart A J. Studies on the decontamination of air by Chilean plants[J]. Ecotoxicology, 1999, 8: 311 ~ 320.
- [15] Simonich S L, Hites R A. Organic Pollutant Accumulation in Vegetation[J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29: 2905 ~ 2914.