

限制分配模型预测黑麦草吸收 PAHs

杨振亚, 朱利中*

(浙江大学环境科学系, 杭州 310028)

摘要: 采用水培体系检验了限制分配模型预测黑麦草同时吸收苾、苈、菲和芘 4 种多环芳烃(PAHs) 的准确性. 结果表明, 限制分配模型能够较好地预测黑麦草吸收积累 PAHs 的程度. 但由于该模型仅考虑根部传输, 忽略了叶面吸收, 导致模型对茎叶中 PAHs 含量预测的准确性较差. 根系和茎叶的预测误差(预测值与实测值之差除以实测值的百分数) 分别小于 57.4% 和 98.5%. 若考虑叶面吸收对模型预测的影响, 则能显著降低茎叶中 4 种 PAHs 的预测误差. 由于叶面吸收的影响随 PAHs 脂溶性升高而增大, 预测误差降低程度为苾> 菲> 苈> 芘, 其中芘的最大预测误差由 98.5% 下降至 69.4%.

关键词: 限制分配模型; 黑麦草; PAHs; 吸收

中图分类号: X173 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1212-05

Prediction of PAHs Uptake by Ryegrass with a Partition-Limited Model

YANG Zhenya, ZHU Lirzhong

(Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: The performance of a partition-limited model on prediction of four PAHs (acenaphthene, fluorene, phenanthrene and pyrene) uptake by ryegrass simultaneously was evaluated using a hydroponic system. Results suggest that the model has a good performance on prediction of PAHs uptake. However, the model focused on root translocation only, while excluded foliar uptake, which resulted in a poor performance on prediction of PAHs in shoots. The differences of simulated and experimented concentrations of PAHs were less than 57.4% for roots and less than 98.5% for shoots respectively. If the influence of foliar uptake on the performance of the model was taken into account, the differences for all the four PAHs would be reduced significantly. Since the influence of foliar uptake increased with the increase of the hydrophobic property of the PAHs, the differences decreased with an order of pyrene> phenanthrene> fluorene> acenaphthene, among which the maximum difference for pyrene decreased from 98.5% down to 69.4%.

Key words: partition-limited model; ryegrass; PAHs; uptake

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是土壤中普遍存在的一类有机污染物, 主要由有机物不完全燃烧或高温裂解产生, 具有致癌、致畸、致突变作用. PAHs 可以在植物体内累积并通过食物链传递, 严重威胁农产品安全和人体健康. 因此, 国内外研究者对 PAHs 在土壤-植物系统中的迁移积累过程给予了极大关注^[1,2]. 然而, 迄今为止, 尚不能依据土壤 PAHs 污染水平准确预测植物体内 PAHs 含量. 2001 年, Chiou 等^[3]提出了植物从土壤和溶液中吸收有机污染物的限制分配模型, 为定量研究植物吸收土壤中有机污染物的效率提供了一个可供选择的途径. Zhu 等^[4]通过研究多种植物对菲的吸收行为, 初步证实了限制分配模型的准确性. 然而, 该模型仅考虑根部传输, 忽略了叶面吸收, 因而在一定程度上影响了模型预测茎叶中 PAHs 含量的准确性. 此外, 以往的模型往往只选用一两种有机物进行预测准确性评价^[5,6], 限制分配模型能否同时预测多种 PAHs 在植物体内吸收积累的程度尚有待研究.

本文以苾、苈、菲、芘为代表物, 选用溶液培养体系, 模拟研究了黑麦草对 PAHs 的吸收行为. 试图进一步验证限制分配模型对植物吸收积累 PAHs 预测的准确性; 并探明造成预测误差的主要原因, 为修正限制分配模型, 并成功用于预测农产品安全及土壤植物修复的效率提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

PAHs 购自 Acros Organics, 纯度> 98%, 纯水中的溶解度分别为苾 3.89mg/L, 苈 1.89mg/L, 菲 1.18mg/L, 芘 0.12mg/L (25℃)^[7]; 植物选用黑麦草 (*Lolium multiflorum* L.); 培养液为 Hoagland 半强度营养液^[5].

收稿日期: 2005-06-20; 修订日期: 2005-09-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(20337010); 国家杰出青年基金项目(20125719); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415004)

作者简介: 杨振亚(1981~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤有机污染的植物修复研究.

* 通讯联系人

1.2 实验方法

向含有 0.9L 培养液的玻璃培养器皿中加入一定体积含 4 种 PAHs(苾、芴、菲、芘)的配比为 3:1.5:1:0.1) 的甲醇储备液(控制甲醇浓度 < 0.1%)^[8], 定容至 1.00L 后, 制得含 0~3mg/L 苾、0~1.5mg/L 芴、0~1.0mg/L 菲、0~0.1mg/L 芘的培养液。黑麦草经催芽、育苗、温室中预培养 15d 后(株高 15cm 左右), 选择生长势较为一致的植株洗根后移入玻璃培养器皿中, 每盆 6 株。培养过程中适量补充水和营养液, 维持液面高度。4d 后采集水样、气样(采集和分析方法见文献[9])和植物样。用蒸馏水充分淋洗植物样品后, 用滤纸吸干表面水分, 将根系和茎叶分离, 于 -65℃ 下保存待分析。白天温室为 25~35℃, 夜间则为 15~25℃。实验中每个处理重复 3 次。

1.3 植物样品中 PAHs 的分析

(1) 样品前处理 将植物样品磨碎、混匀后称取适量, 分 3 次每次 10mL 加入体积比为 1:1 的丙酮和二氯甲烷混合液, 每次超声萃取 1h, 且萃取液收集后重新加入丙酮和二氯甲烷混合液。将萃取液过无水 Na₂SO₄ 柱后转移至 50mL 圆底烧瓶, 40℃ 下蒸干, 用 2mL 正己烷润洗后取 1mL 至 2g 硅胶柱(200~300 目)净化, 并用 11mL 1:1 的正己烷和二氯甲烷淋洗, 洗脱液收集至圆底烧瓶, 再次蒸干后, 用 2mL 甲醇润洗, 过 0.22μm 滤膜后用 HPLC 分析^[10]。

(2) HPLC 分析条件 色谱柱为 4.6mm × 250mm 烷基 C₁₈ 反相柱; 流动相为甲醇/水(71:29), 流速 1mL/min; 柱温 30℃; 进样量 15μL; 采用荧光检测器。4 种 PAHs 的检测波长、检测限及方法回收率如表 1 所示。

表 1 PAHs 的荧光检测波长、检测限及回收率
Table 1 Fluorescence detector wavelengths, detection limits and recoveries for PAHs

PAHs	激发波长 /nm	发射波长 /nm	检测限 /μg·kg ⁻¹	回收率 /%	RSD/% (n=5)
苾	220	315	0.474	75.43	4.97
芴	220	315	0.483	83.85	2.87
菲	244	360	0.485	94.40	3.13
芘	237	385	0.523	89.06	5.32

2 结果与讨论

2.1 α_{pt} 值的计算

限制分配模型假设植物对有机污染物的吸收为被动吸收, 且将吸收过程看作污染物在植物水相-植物有机相间一系列连续分配过程的组合, 并通过引

入准平衡系数(quasiequilibrium factor, α_{pt}) 表示污染物在植物水与土壤水(或溶液)间达到平衡的程度, α_{pt}=1 表示平衡状态。该模型的具体公式(从溶液中吸收)表达如下:

$$c_{pt} = \alpha_{pt} c_w [f_{lip} K_{ow} + f_{ch} K_{ch} + f_{pw}] \quad (1)$$

$$\text{或} \quad \alpha_{pt} = (c_{pt}/c_w) / [f_{lip} K_{ow} + f_{ch} K_{ch} + f_{pw}] \quad (2)$$

其中, c_{pt} 为植物或植物某部位有机污染物浓度(以鲜重计); c_w 为测定时土壤水(或溶液)中有机污染物浓度; f_{pw} 和 f_{lip} 分别为植物或植物某部位水和脂肪的重量分数; f_{ch} 为植物或植物某部位中除水和脂肪外的碳水化合物、纤维素和蛋白质等总重量分数, 有机污染物在这些植物组分与水间的分配系数(K_{ch})基本相同^[3]; K_{ow} 为辛醇-水分配系数。

显然, α_{pt} 是限制分配模型预测植物吸收的关键参数。以往研究表明, 非极性有机污染物在土壤水相-土壤有机相间的分配系数与水相中污染物浓度无关^[11]。同样, 非极性有机物在植物水相-植物有机相间的分配系数也与植物水相中污染物的浓度无关。根据公式(2), 给定植物、污染物和环境条件(如生长时间等)下, α_{pt} 值应为定值^[3]。因此, 若已知某时间给定植物吸收特定污染物的 α_{pt} 值, 只要测得土壤水或溶液中污染物的浓度, 就可以根据公式(1)及相应参数预测植物体内有机污染物的含量。

表 2 列出了限制分配模型的相关参数及用于计算 α_{pt} 值的 c_w(溶液中 PAHs 浓度)和 c_{pt}(黑麦草体内 PAHs 浓度)值。将表 2 中相应参数及实验测得的 c_{pt} 和 c_w(均为 3 个重复的平均值)代入公式(2), 分别计算得到 4d 时 4 种 PAHs 根系和茎叶的 α_{pt} 值(见表 2)。由于 α_{pt} 值与浓度无关, 因此可以将其代入公式(1), 并根据实验测得的溶液中 PAHs 浓度 c_w, 计算得到 4d 时其它各个浓度处理植物体内浓度的预测值。

2.2 模型预测

图 1 比较了黑麦草体内 4 种 PAHs 含量的预测值和实测值。结果表明, 受挥发、降解、根系的吸收转运等作用影响, 溶液中 PAHs 浓度 c_w 与初始浓度相比明显下降。根系和茎叶中 PAHs 含量 c_{pt} 的预测值与实测值都能较好吻合, 表明限制分配模型能够较好地预测黑麦草吸收积累 PAHs 的程度。根系和茎叶的预测误差分别小于 57.4% 和 98.5%。茎叶预测误差大于根系, 主要源自叶面吸收的影响(将在 2.3 中详细探讨); 而低浓度处理的预测误差普遍小于高浓度处理, 表明 α_{pt} 值与水相浓度并非无关, 低浓度

表 2 限制分配模型相关参数¹⁾

Table 2 Parameters in the partition limited model

参数	根	茎叶	萘	芴	菲	蒽
$f_{lip}/\%$	0.322	0.407				
$f_{ch}/\%$	24.80	10.11				
$f_{pw}/\%$	74.88	89.48				
lgK_{ow}			3.92	4.18	4.57	5.18
K_{ch}			2	3	3	3
$lgK_{oa}(25\text{ }^{\circ}\text{C})$			6.21	6.68	7.47	8.61
$c_w/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			0.015	0.019	0.003	0.014
$c_{pt}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 根系			0.056	0.135	0.096	0.790
茎叶			0.185	0.183	0.052	0.007
a_{pt} 根系			0.136	0.141	0.267	0.118
茎叶			0.357	0.151	0.115	0.000 8

1) f_{lip} , f_{ch} , f_{pw} 由实验测得(参考 Hite 等的方法^[10]); lgK_{ow} , lgK_{oa} (辛醇-气分配系数)值引用自文献[12]; 而 K_{ch} 值则根据 Chiou 的定义^[3], 对于 $lgK_{ow} = 3.0\sim 3.9$ 的有机物, K_{ch} 值为 2; 对于 $lgK_{ow} \geq 4.0$ 的有机物, K_{ch} 值为 3

处理中的植物可能更易达平衡. 由于本研究未考察各种 PAHs 单独存在下的预测结果, 它们共存的情况对各自预测结果的影响有待进一步研究.

此外, 图 1 中黑麦草体内萘、芴、菲、蒽 4 种 PAHs 的浓度变化呈现出一定的规律. PAHs 脂溶性越高, 根系浓度越大, 茎叶浓度则越小, 导致茎叶浓度与根系浓度的比值也越小. Mattina 等^[13] 将茎叶

浓度与根系浓度的比值定义为传输系数 (translocation factor, TF), 认为传输系数越大, 根部吸收污染物后向茎叶的传输作用越强. 图 2 是 4 种 PAHs 传输系数 TF 与 lgK_{ow} 之间的相关性图. 由图 2 可知, lgK_{ow} 越大, TF 值越小, 表明脂溶性越高的化合物越难由根系向茎叶传输.

2.3 叶面吸收对模型预测的影响

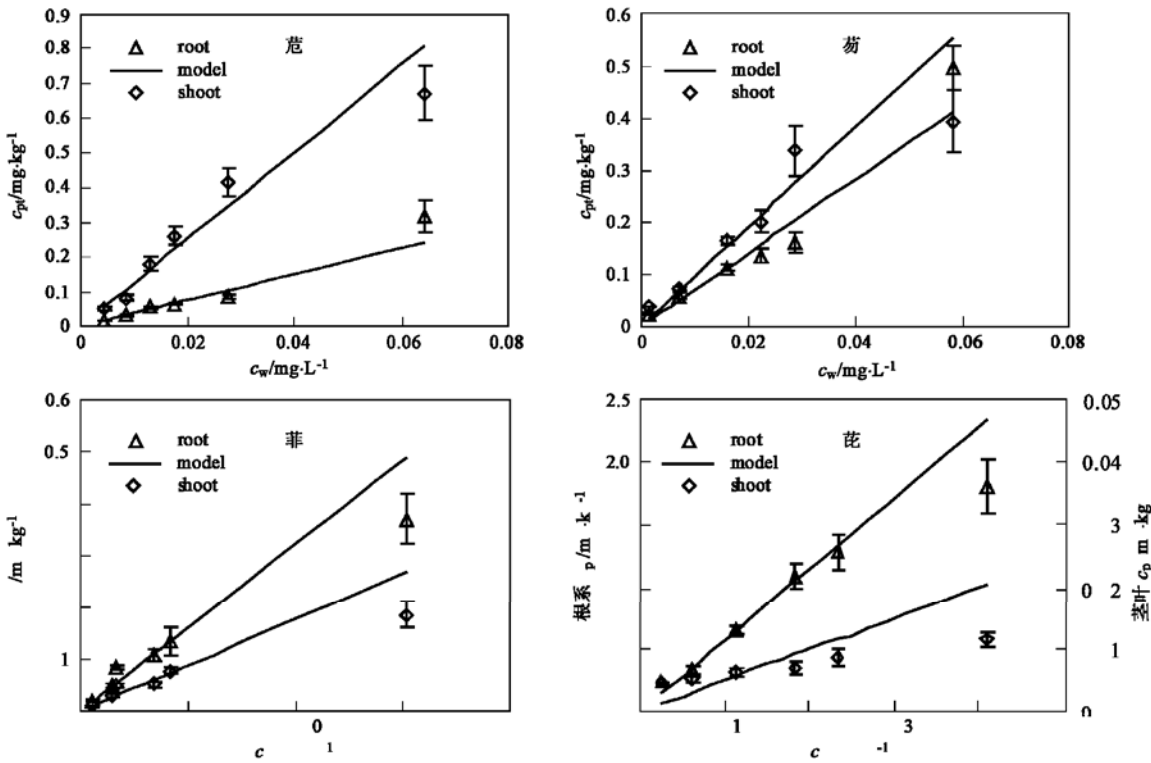


图 1 黑麦草根和茎叶中 4 种 PAHs 浓度的预测值和实测值

Fig. 1 Simulated and experimented concentrations of four PAHs in the roots and shoots of ryegrass

生长于污染土壤或溶液中的植物茎叶中 PAHs 浓度 c_{pt} 包括 2 部分: 根部传输值(c_t) 和叶面吸收值

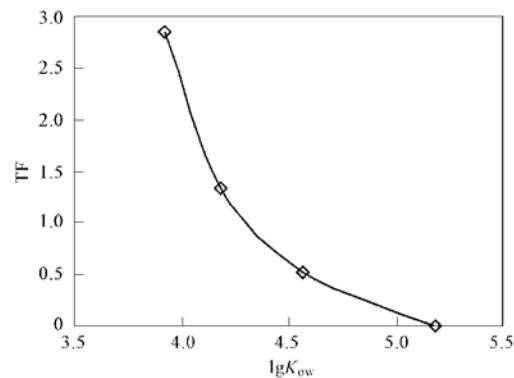


图 2 TF 与 $\lg K_{ow}$ 的相关性
Fig. 2 Relationship between TF and $\lg K_{ow}$

(c_v). 限制分配模型只考虑根部传输, 忽略了叶面吸收. 但在根部传输过程中, 空气中原本存在的或由土壤溶液挥发至空气中的 PAHs 可被茎叶直接吸收, 因此必须考虑叶面吸收对模型预测的影响. 实验中所有处理均随即放置, 并不断调换位置, 因而可以近似认为空气中 PAHs 浓度(c_a) 是均匀的, 且空白茎叶中 PAHs 浓度代表了叶面吸收值 c_v . 实验测得空白茎叶中 4 种 PAHs 的浓度分别为苾 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 芴 2.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 菲 4.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 芘 3.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$. 均显著低于图 1 处理茎叶中各自的浓度, 表明茎叶中 PAHs 主要来自根部传输. 但若忽视叶面吸收的影响, 将茎叶中 PAHs 全部看作根部传输值, 则会导致茎叶 α_{pt} 值偏高, 造成茎叶预测误差增大. 为了便于比较, 分别计算了 4 种 PAHs 扣除 c_v 后茎叶的 α_{pt} 值及扣除 c_v 前后的最大预测误差(各浓度处理预测误差的最大值), 列于表 3.

表 3 扣除 c_v 前后茎叶的最大预测误差
Table 3 Maximum prediction errors for shoots before and after the subtraction of c_v

PAHs	α_{pt}	茎叶最大预测误差/%	
		扣除 c_v 前	扣除 c_v 后
苾	0.354	42.3	41.1
芴	0.147	66.0	62.3
菲	0.095	65.9	52.8
芘	0.0003	98.5	69.4

由表 3 可知, 扣除 c_v 后, 茎叶中苾、芴、菲、芘的预测准确性均有所提高, 且 PAHs 的脂溶性越高, 预测误差降低越明显, 表明叶面吸收对预测结果的影响越大. 这主要源自 2 方面的原因: ①PAHs 的脂溶性越高, TF 值越小, 根部传输作用越弱(如图 2); ②实验测得 4d 时空气中 PAHs 浓度(c_a) 分别为苾 2.95 ng/L , 芴 1.50 ng/L , 菲 1.54 ng/L , 芘 0.07

ng/L . 将计算得到的 $\lg(c_v/c_a)$ 与化合物辛醇-气分配系数 $\lg K_{oa}$ (见表 2) 回归, 发现呈显著正相关(如图 3), 表明 PAHs 脂溶性越高, 叶面吸收作用越强. 两方面因素叠加导致 PAHs 脂溶性越高, 叶面吸收造成的预测误差越大. 图 4 比较了扣除 c_v 前后茎叶中芘的预测值和实测值. 结果表明, 扣除 c_v 后, α_{pt} 值减小, 预测曲线斜率降低, 预测值与实测值更加吻合, 最大预测误差也由 98.5% 下降至 69.4%(如表 3). 总之, 预测误差减小证实叶面吸收 PAHs 是导致模型对茎叶中含量预测准确性降低的重要原因, 从而为模型的修正提供了依据.

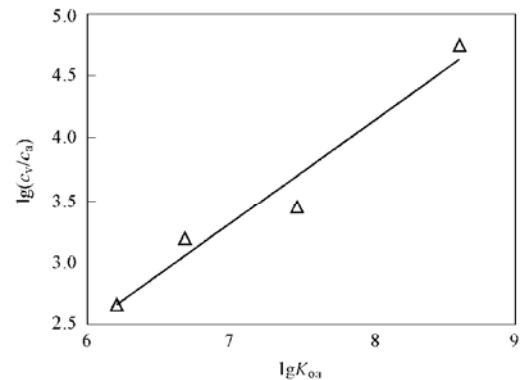


图 3 $\lg(c_v/c_a)$ 与 $\lg K_{oa}$ 的相关性
Fig. 3 Relationship between $\lg(c_v/c_a)$ and $\lg K_{oa}$

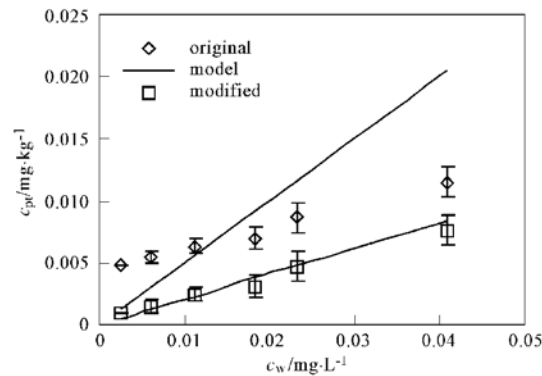


图 4 扣除 c_v 前后黑麦草茎叶中芘的预测值和实测值
Fig. 4 Simulated and experimented concentrations of pyrene in shoots of ryegrass before and after the subtraction of c_v

3 结论

限制分配模型能够较好地预测黑麦草吸收积累 PAHs 的程度, 根系和茎叶 PAHs 浓度的预测误差分别小于 57.4% 和 98.5%. 茎叶中 PAHs 主要来自根部传输, 传输系数 TF 随 PAHs 脂溶性升高而减

小. 叶面吸收是茎叶中 PAHs 的另一重要来源, 也是导致模型预测茎叶中 PAHs 含量准确性较差的重要原因. PAHs 脂溶性越高, 根部传输作用越弱, 叶面吸收作用越强, 造成茎叶 PAHs 含量的预测误差也越大. 若考虑叶面吸收对模型预测的影响, 则能显著降低茎叶中 PAHs 含量的预测误差.

参考文献:

- [1] 姜霞, 区自清, 应佩峰. ^{14}C -菲在“植物-火山石-营养液-空气”系统中的迁移和转化[J]. 应用生态学报, 2001, **12**(3): 451~ 454.
- [2] Kipopoulou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area[J]. Environ. Pollut., 1999, **106**: 369~ 380.
- [3] Chiou C T, Sheng G Y, Manes M. A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water [J]. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**(7): 1437~ 1444.
- [4] Zhu L Z, Gao Y Z. Prediction of phenanthrene uptake by plants with a partition-limited model[J]. Environ. Pollut., 2004, **131**: 505~ 508.
- [5] Li H, Sheng G Y, Sheng W T, *et al.* Uptake of trifluralin and lindane from water by ryegrass[J]. Chemosphere, 2002, **48**: 335~ 341.
- [6] Zhang Q Z, Davis L C, Erickson L E. Transport of methyl *tert*-butyl ether through alfalfa plants [J]. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**(4): 725~ 731.
- [7] Yaws C L. Chemical properties handbook [M]. New York: McGraw-Hill Book Co., 1999. 340~ 389.
- [8] Chapin F S, Moilanen L, Kielland K. Preferential use of organic nitrogen for growth by a nonmycorrhizal arctic sedge [J]. Nature, 1993, **361**: 150~ 153.
- [9] Liu Y J, Zhu L Z, Shen X Y. Polycyclic aromatic Hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air of Hangzhou, China[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**(5): 840~ 844.
- [10] Simonich S L, Hites R A. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environ. Sci. Technol., 1994, **28**(5): 939~ 943.
- [11] Chiou C T, Kile D E. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, **32**(3): 338~ 343.
- [12] Tremolada P, Burnett V, Calamari D, *et al.* Spatial distribution of PAHs in the U. K. atmosphere using pine needles [J]. Environ. Sci. Technol., 1996, **30**(12): 3570~ 3577.
- [13] Mattina M J I, Lannucci-Berger W, Musante C, *et al.* Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil[J]. Environ. Pollut., 2003, **124**: 375~ 378.