

松针生理性质对其富集多环芳烃行为的影响

杨萍^{1,2}, 王震¹, 陈景文^{1*}, 田福林¹, 葛林科¹

(1. 大连理工大学工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024; 2. 大连市环境监测中心, 大连 116023)

摘要:测定了雪松(*Cedrus deodar*)和黑松(*Pinus thunbergii*)松针的脂含量、气孔密度和比表面积等生理性质及松针中多环芳烃(PAHs)浓度,考察了松针生理性质对其富集 PAHs 行为的影响.结果表明,雪松松针中 PAHs 浓度高于黑松,其平均总浓度($\sum$ PAHs)分别为($1\ 101 \pm 692$) ng/g和(518 ± 339) ng/g,2 种松针对 PAHs 的富集能力有较大差异,脂含量是决定松针富集 PAHs 量的首要因素.2 种松针中 PAHs 组成均以 3 环和 4 环 PAHs 为主,分别占 $\sum$ PAHs 的 56% 和 31% 以上.松针对于 3 环 PAHs 的富集能力强于 4 环 PAHs,两者浓度差异约为 2 倍左右;对于 5、6 环 PAHs,未发现其浓度与脂含量之间的相关关系.由于雪松和黑松松针的脂含量随比表面积具有不同的变化趋势,2 种松针中 PAHs 浓度随比表面积的变化趋势相反.对于 5、6 环 PAHs,松针比表面积和气孔密度对其浓度有显著影响.

关键词:多环芳烃;松针;脂含量;比表面积;气孔密度

中图分类号:X131 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2008)07-2018-06

Influences of Pine Needles Physiological Properties on the PAH Accumulation

YANG Ping^{1,2}, WANG Zhen¹, CHEN Jing-wen¹, TIAN Fu-lin¹, GE Lin-ke¹

(1. Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Dalian Environmental Monitoring Centre, Dalian 116023, China)

Abstract: The lipid contents, specific surface areas and stomata density of two kinds of pine (*Cedrus deodar* and *Pinus thunbergii*) needles were determined simultaneously with the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The influences of the physiological properties of two species on the accumulation of PAHs in pine needles were investigated. The PAH concentrations in *Cedrus deodar* needles are higher than that in *Pinus thunbergii* needles, and the average total PAH concentrations ($\sum$ PAHs) in two species are ($1\ 101 \pm 692$) ng/g and (518 ± 339) ng/g, respectively. The capabilities of accumulating PAHs for two species are different. The lipid content is the principal factor influencing the levels of pine needle PAHs. In *Cedrus deodar* and *Pinus thunbergii* needles, 3-ring (> 56%) and 4-ring (> 31%) PAHs make up large proportions of $\sum$ PAHs. The accumulation capabilities of pine needles for 3-ring PAHs are greater than 4-ring PAHs, and the concentrations of 3-ring PAHs are about two times of those of 4-ring PAHs. There are no significant correlations between the levels of 5- and 6-ring PAHs and lipid contents for two species. For two species, the correlations between lipid contents and specific surface areas are different, which results in the contrary correlations between the PAH levels and specific surface areas for *Cedrus deodar* and *Pinus thunbergii*. Specific surface areas and stomata density affect the levels of 5- and 6-ring PAHs in pine needles significantly.

Key words: PAHs; pine needles; lipid contents; specific surface areas; stomata density

多环芳烃(PAHs)是一类典型的半挥发性有机污染物(SOCs),主要来源于化石燃料和有机物质的不完全燃烧及高温裂解^[1].许多 PAHs 具有致癌、致畸、致突变的“三致”效应,已引起人们广泛关注^[2].传统监测空气中 SOCs 的方法主要是采用大流量采样器进行主动采样.但是,大流量采样器需要动力,采样成本较高,需要长时间连续运行,不便管理,其应用受到较大限制.而植物叶片富含脂类物质,具有气孔结构,能够从空气中富集亲脂性的 SOC^[3~6],常作为被动采样器来指示空气中 SOCs 的污染水平^[7~12].松树针叶由于具有比表面积大、脂含量高的特点,已被作为典型的植物被动采样器广泛应用于指示空气中 PAHs 等污染物的水平^[4,9,13].

植物叶片富集空气中 SOCs 受多种因素影响,如

化合物的理化性质、气象条件、叶片组成及结构、植物生长状况等^[14~16],导致在相同的污染条件下,不同种属植物叶中 SOCs 浓度有很大差异^[17~20],这些差异的存在降低了植物种属间可比性,限制了植物被动采样器的应用和发展.王雅琴等^[21]曾比较了 6 种植物叶蜡和叶脂中 PAHs 的浓度.但由于植物富集 SOCs 的机制比较复杂,目前对不同种属植物间富集 SOCs 的差异以及叶片生理性质对这种差异性的影响等问题的认识仍然不足.

收稿日期:2007-07-16; 修订日期:2007-09-05

基金项目:国家自然科学基金项目(20377005);国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418504);高等学校博士学科点专项科研基金项目(20040141013)

作者简介:杨萍(1976~),女,博士研究生,主要研究方向为持久性有机污染物的环境行为, E-mail: pyang@dl.cn
* 通讯联系人, E-mail: jwchen@dlut.edu.cn

本研究选取代表性松科植物为对象, 通过测定大连地区广泛分布的雪松(*Cedrus deodar*)和黑松(*Pinus thunbergii*)松针中 PAHs 的浓度及松针的脂含量、比表面积和气孔密度, 考察了 PAHs 的浓度与松针生理性质之间的关系, 从而揭示了不同松针富集 PAHs 的主要影响因素和规律, 以期为植物被动采样技术的应用和发展提供重要的基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

为了避免工业和交通排放源对松针中 PAHs 浓度影响, 所有采样点均设置在远离工业和交通要道的居民区、城市公园/远郊区和海岛区。大连地区共布设 10 个采样点, 其中 1~6 号点位于城市居民区, 7~9 号点位于城市公园和远郊区, 10 号点位于距市区 100 km 的海岛, 具体采样点见图 1。所有采样点均同时采集 2 a 生雪松和黑松松针。采样时间为 2005 年 9 月, 期间日平均气温为 26℃, 无降水。每个样品(约 500 g)均采自 4~5 棵松树, 混匀后包入经处理的铝箔中, 用聚乙烯塑料袋封装运至实验室。取部分新鲜样品测定松针性质, 余下样品 -20℃ 保存。

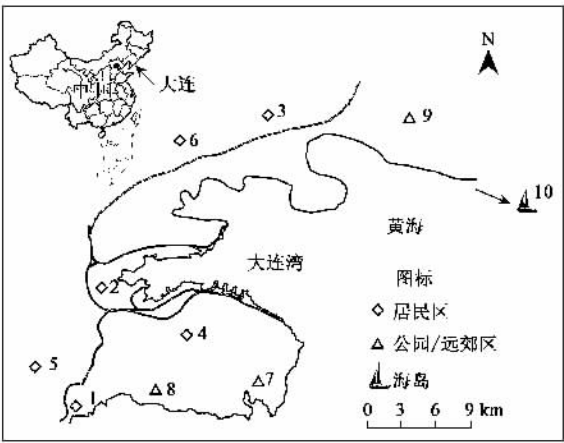


图 1 采样点分布

Fig.1 Locations of the sampling sites

1.2 样品前处理及分析

将 5 g 新鲜松针加入到 40 mL 正己烷/二氯甲烷混合液(1:1, 体积比)中, 超声和摇床振荡各 1 h, 提取液旋转蒸发至 3 mL 后, 转移至层析柱中, 使用 10 mL 正己烷/二氯甲烷混合液(1:1, 体积比)、10 mL 正己烷洗脱。收集的洗脱液旋转蒸发至 0.5 mL, 加入乙腈, 氮气吹扫至近干, 用乙腈定容至 1 mL。

采用配有可变波长荧光检测器的高效液相色谱(Agilent 1100)进行定量分析, 外标法定量。色谱柱为

Supelcosil LC-PAH (250 × 4.6 mm, i. d. 5 μm, Supelco)。柱温 30℃, 进样体积 20 μL, 流速 2 mL/min。采用梯度淋洗: 0~2 min, 65% 水和 35% 乙腈; 2~16 min, 由 35% 乙腈线性上升至 100% 乙腈; 16~22 min, 100% 乙腈。

采用空白(未检出)、平行样(相对标准偏差 < 18%)、回收率(72%~94%)进行质量控制。本研究的目标化合物共 14 种 PAHs, 根据出峰顺序, 依次为苎、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[ghi]芘、茚并[1,2,3-cd]芘。

1.3 松针性质测定

采用 105℃ 烘干至恒重的办法, 测定松针的含水量^[4]。文中除特别注明外, 松针中 PAHs 浓度均以干重计算。称取 3 g 左右新鲜松针, 加入 40 mL 正己烷/丙酮(1:1, 体积比)超声 2 h, 将溶剂在室温下蒸干至恒重, 称量残渣质量, 计算得到脂含量^[7]。通过扫描电镜(SEM; JEOL JSM-5600 LV), 观察松针表面性质。将 SEM 测量得到的松针表面积, 除以松针鲜重, 得到比表面积。脂含量与比表面积均以鲜重计算。通过 SEM 计数单位面积气孔数, 得到气孔密度。

2 结果与讨论

2.1 雪松和黑松松针中 PAHs 的浓度及松针性质

雪松和黑松松针中 14 种 PAHs 的平均总浓度($\sum$ PAHs)分别为(1 101 ± 692) ng/g和(518 ± 339) ng/g, 雪松松针中 $\sum$ PAHs 浓度明显高于黑松松针(图 2)。由于 2 种松针是同时采集的, 其不同 PAHs 浓度表明它们对 PAHs 的富集能力有较大差异。组成分析表明, 3 环 PAHs 分别占雪松和黑松松针 $\sum$ PAHs 的 63%和 56%, 4 环 PAHs 分别占 31%和 34%, 5 环和 6 环 PAHs 比例最低。这种差异主要取决于松针富集 PAHs 的机制: 对于低分子量 PAHs (3 环), 松针主要以气相吸收为主, 易于与空气中 PAHs 浓度达到平衡; 对于中分子量 PAHs (4 环), 松针的吸收主要受 PAHs 向叶面扩散速率的限制, 以限制性吸附为主; 高分子量 PAHs (5、6 环), 由于饱和蒸气压较低, 易于吸附在颗粒物上, 植物对其吸收主要受颗粒物沉降的影响^[22]。

从松针表面 SEM(图 3)可以看出, 雪松松针表面具有较厚的蜡脂层, 气孔结构不明显, 仅见不连续细微条状突起, 气孔密度较小(图 3a、3b), 且气孔较浅, 边缘覆有蜡脂层(图 3c)。黑松松针表面覆盖有

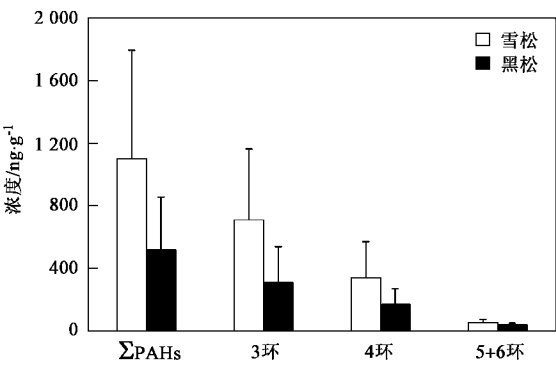


图2 雪松和黑松松针中 PAHs 的浓度

Fig.2 PAH concentrations in *Cedrus deodar* needles and *Pinus thunbergii* needles

较薄的蜡脂层,气孔呈纵向均匀分布,清晰可见,气孔密度较大(图 3e、3f),气孔前腔壁覆盖有大量丝状蜡脂(图 3g).2 种松针表面和气孔内均有沉积的颗

粒物(图 3d、3h).

2 种松针含水量均值均为 57%.雪松具有较高脂含量和较大比表面积,均值分别为 (118 ± 11) mg/g 和 (61 ± 9) cm^2/g ;黑松松针的平均脂含量和比表面积分别为 (58 ± 6) mg/g和 (31 ± 3) cm^2/g .雪松和黑松气孔密度分别为 (36 ± 3) 个/ mm^2 和 (57 ± 3) 个/ mm^2 .

2.2 脂含量对 PAHs 浓度的影响

雪松和黑松松针脂含量与 $\sum$ PAHs 间的关系见图 4.对 2 种松针来说,脂含量与 $\sum$ PAHs 均呈显著正相关($p < 0.001$),这与 Simonich 等^[7]的研究结果一致.他们比较了印第安纳枫和白松的叶、皮和种子中 PAHs 的浓度,发现 PAHs 的浓度与脂含量显著正相关.对 2 种松针中 PAHs 浓度进行脂含量归一化后,2 种松针间 PAHs 浓度的差异变得很小(图 5),说明脂含量是决定松针中 PAHs 浓度的主要因素.

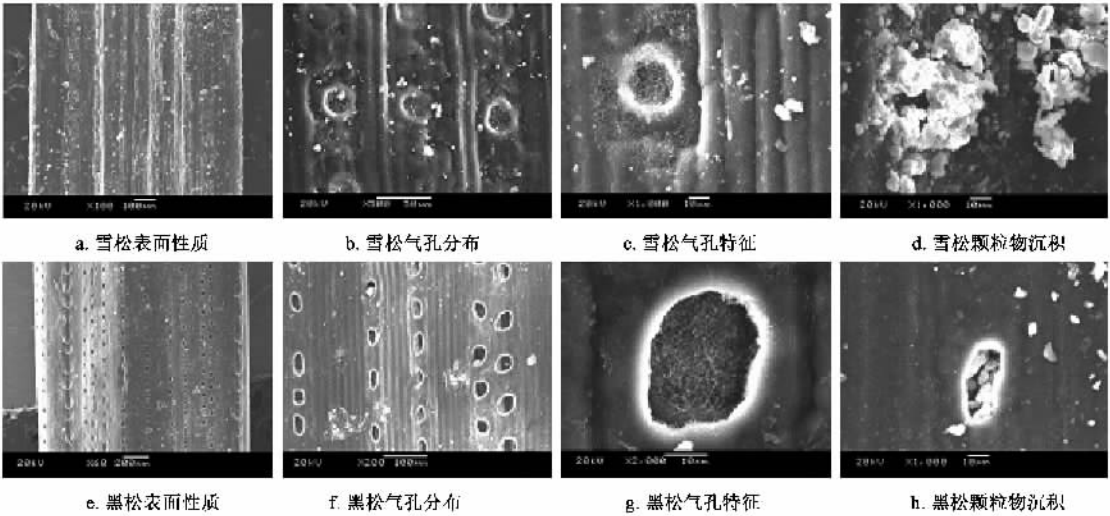


图3 松针表面 SEM 图

Fig.3 SEM photographs of pine needle surfaces

然而,对于不同的 PAHs,其浓度与脂含量的关系却有差别(图 6).对雪松来说,3 环 PAHs 与脂含量的回归方程的斜率约为 4 环 PAHs 的 2 倍,黑松也有类似的规律(图 6),说明松针对 3 环 PAHs 的富集能力强于 4 环 PAHs.对于 5 环和 6 环 PAHs,则未观测到其浓度与脂含量间的相关性.本研究中 14 种 PAHs 的正辛醇/空气分配系数(K_{OA})^[23]值相差达 7 个数量级,3 环 PAHs 的 $\lg K_{OA} < 8.5$,主要存在于气相中;4 环 PAHs 的 $\lg K_{OA}$ 介于 8.5 和 11 之间,能够同时存在于气相和颗粒相间;5 环和 6 环 PAHs,其 $\lg K_{OA}$ 值更大,主要存在于大气颗粒物中.因此,不同

PAHs 与脂含量关系的差别,应主要取决于 PAHs 在颗粒相和空气间分配行为的差异,松针更容易吸收存在于气相中的 PAHs.

2.3 比表面积、气孔密度对 PAHs 浓度的影响

对于雪松和黑松, $\sum$ PAHs 随比表面积的变化,具有完全相反的变化趋势(图 7). $\sum$ PAHs 与雪松松针比表面积呈显著正相关,而与黑松松针比表面积呈显著负相关.分析表明,随着比表面积的增大,雪松脂含量显著增大($r = 0.82, p < 0.01$),而黑松脂含量却呈现降低趋势($r = 0.87, p < 0.01$).因此, $\sum$ PAHs 随比表面积的变化,本质上取决于松

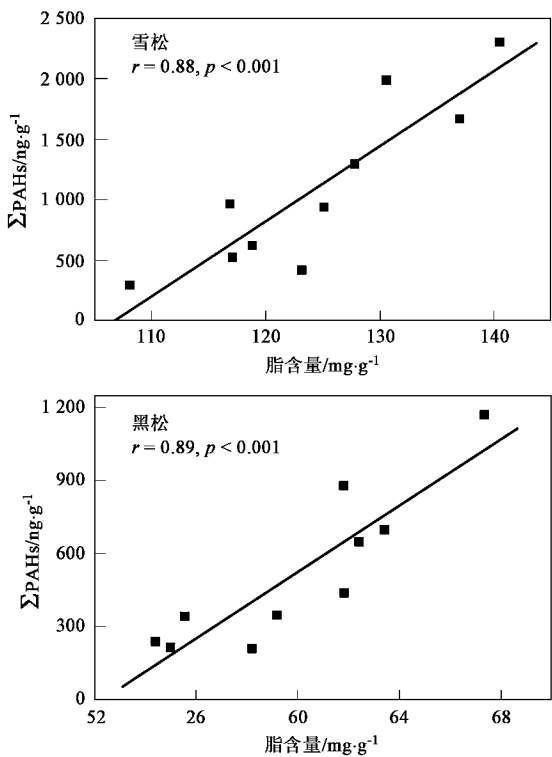


图 4 松针中 $\sum$ PAHs 与脂含量的关系

Fig.4 Relationships between $\sum$ PAHs in pine needles and lipid contents

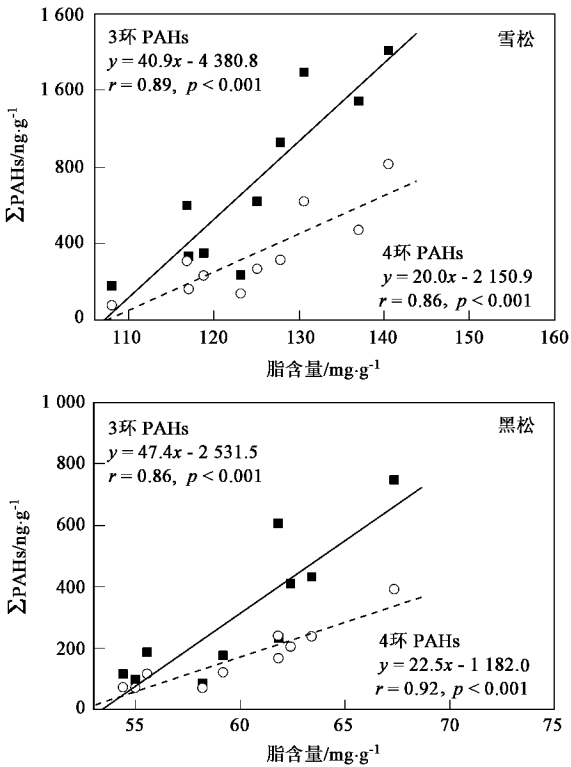


图 6 3 环和 4 环 PAHs 浓度与脂含量的关系

Fig.6 Relationships between 3- and 4-ring PAH levels and lipid contents

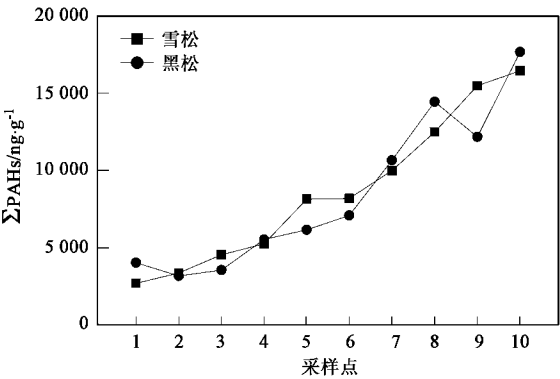


图 5 脂含量归一化的 PAHs 浓度比较

Fig.5 Comparison of normalized PAH levels to the lipid content in *Cedrus deodara* needles and *Pinus thunbergii* needles

针表面脂含量的变化. Lehdorff 等^[9]对奥地利黑松 (*Pinus nigra*) 的研究表明, 随松针年龄增长, 黑松的蜡脂量无明显增加. 本研究中黑松脂含量随比表面积增大而降低, 可能与黑松松针脂类物质的“生长稀释”现象有关.

对于雪松和黑松, $\sum$ PAHs 均随着气孔密度的增大而减少 (图 8), 这与王雅琴等^[21]的研究结果一致. 雪松和黑松松针的脂含量与气孔密度均呈负相

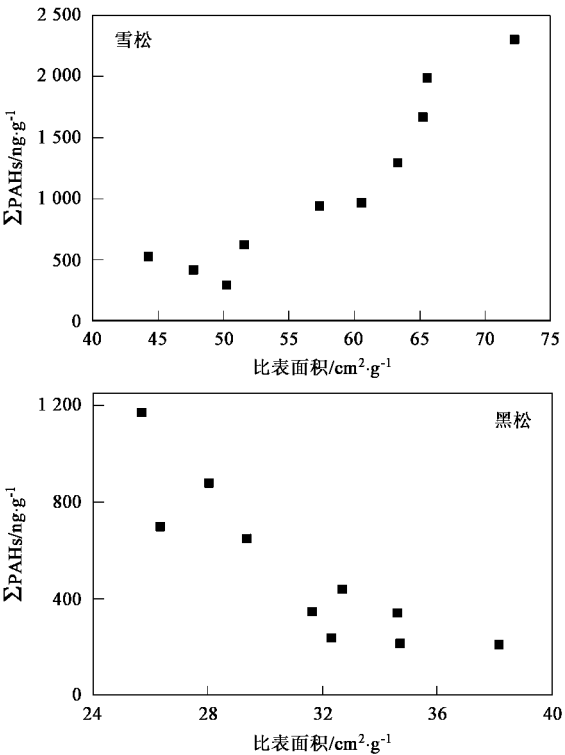


图 7 $\sum$ PAHs 与比表面积的关系

Fig.7 Relationships between $\sum$ PAHs in pine needles and specific surface areas

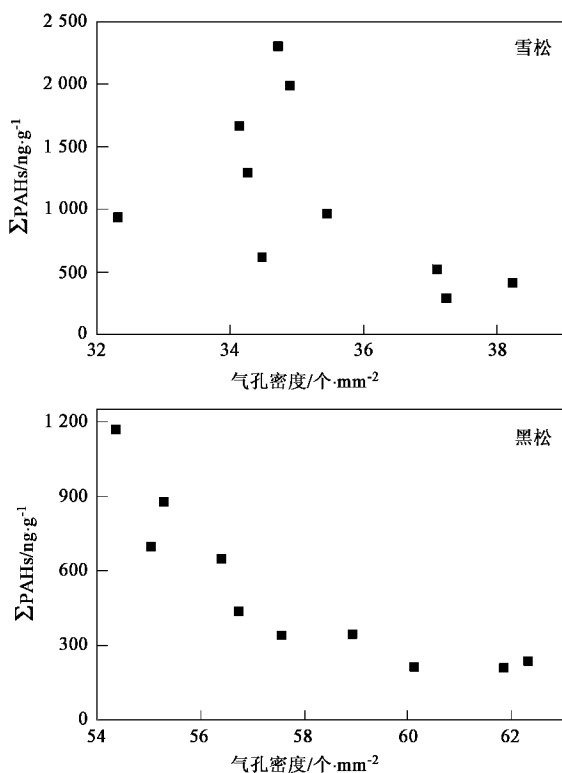


图 8 $\sum$ PAHs 与气孔密度的关系

Fig.8 Relationships between $\sum$ PAHs in pine needles and stomata density

关.一般来说,植物叶面的比表面积、气孔的数量及开合状态对 SOC_s 的吸收/解吸过程有着重要的影响.比表面积越大,气孔数量越多;气孔处于开孔状态,会加快植物叶片对空气中 SOC_s 的摄取速率^[6,24,25].但同时,这种状态也会加快解吸的速率,这是一个动态的过程.如前所述,松针对 PAH_s 的富集主要是通过脂类物质对 PAH_s 的吸收,即 PAH_s 溶解于脂类物质中,而不是“表面吸附”作用.因此,比表面积和气孔密度虽在一定程度上影响松针对 PAH_s 的富集,但可“溶解”PAH_s 的脂类物质的含量仍是决定松针 PAH_s 浓度的一个最主要因素.

分别考察了不同环数 PAH_s 与比表面积和气孔密度间的关系,3 环和 4 环 PAH_s 与 $\sum$ PAH_s 具有相似的变化趋势;5 环和 6 环 PAH_s 浓度则随比表面积和气孔密度的增大而增大.松针表面和气孔内部均能接纳沉降的大气颗粒物,并且大气颗粒物的沉降通量与叶片比表面积和气孔密度成正相关^[11],因此松针比表面积和气孔密度差异对于高分子量 PAH_s (5、6 环)浓度有显著影响.

3 结论

(1) 脂含量是决定松针中 PAH_s 总浓度差异的首要因素,进行脂含量归一化处理后,不同种属松针中 PAH_s 浓度具有较好的可比性.

(2) 由于脂类物质的作用,松针对 3 环 PAH_s 的富集能力强于 4 环 PAH_s,对于 5、6 环 PAH_s,未发现其浓度与脂含量之间的相关关系.

(3) 雪松和黑松松针的脂含量随比表面积的不同变化趋势,导致 2 种松针中 $\sum$ PAH_s 与比表面积间变化趋势相反.

(4) 对于 5、6 环 PAH_s,松针比表面积和气孔密度对其浓度有显著影响.

参考文献:

- [1] Marr L C, Kirchstetter T W, Harley R A. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(18): 3091-3099.
- [2] IARC. Polynuclear aromatic compounds. Part 1, Chemical, environmental and experimental data. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans [M]. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 1983. 32, 1-453.
- [3] McLachlan M S. Framework for the interpretation of measurement of SOC_s in plants [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(11): 1799-1804.
- [4] Tremolada P, Burnett V, Calamari D, *et al.* Spatial distribution of PAH_s in the UK atmosphere using pine needles [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**(12): 3570-3577.
- [5] Hiatt M H. Leaves as an indicator of exposure to airborne volatile organic compounds [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(22): 4126-4133.
- [6] 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]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(20): 4282-4287.
- [7] Simonich S L, Hites R A. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, **28**(5): 939-943.
- [8] Orlinski R. Multipoint moss passive samplers assessment of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons: concentrations profile and distribution along Warsaw main streets [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(2): 181-186.
- [9] Lehndorff E, Schwark L. Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) [J]. *Atmos Environ*, 2004, **38**(23): 3793-3808.
- [10] Bakker M I, Koerselman J W, Tolls J, *et al.* Localization of deposited polycyclic aromatic hydrocarbons in leaves of Plantago [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2001, **20**(5): 1112-1116.
- [11] Bakker M I, Vorenhout M, Sijm D T H M, *et al.* Dry deposition of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in three Plantago

species [J]. Environ Toxicol Chem, 1999, **18**(10): 2289-2294.

[12] Lin H, Tao S, Zuo Q, *et al.* Uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by maize plants [J]. Environ Pollut, 2007, **148**(2): 614-619.

[13] Chen J W, Zhao H M, Gao L N, *et al.* Atmospheric PCDD/F and PCB levels implicated by pine (*Cedrus deodara*) needles at Dalian, China [J]. Environ Pollut, 2006, **144**(2): 510-515.

[14] Simonich S L, Hites R A. Organic pollutant accumulation in vegetation [J]. Environ Sci Technol, 1995, **29**(12): 2905-2914.

[15] Prajapati S K, Tripathi B D. Biomonitoring seasonal variation of urban air polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using *Ficus benghalensis* leaves [J]. Environ Pollut, 2008, **151**: 543-548.

[16] Galuszka A. Distribution patterns of PAHs and trace elements in mosses *Hylocomium splendens* (Hedw.) B. S. G. and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. From different forest communities: A case study, south-central Poland [J]. Chemosphere, 2007, **67**(7): 1415-1422.

[17] Howsam M, Jones K C, Ineson P. PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. I-Concentrations and profiles [J]. Environ Pollut, 2000, **108**(3): 413-424.

[18] Jouraeva V A, Johnson D L, Hassett J P, *et al.* Differences in accumulation of PAHs and metals on the leaves of *Tilia × euchlora* and *Pyrus calleryana* [J]. Environ Pollut, 2002, **120**(2): 331-338.

[19] Wagrowski D M, Hites R A. Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban, and rural vegetation [J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**(1): 279-282.

[20] Wang Y Q, Tao S, Jiao X C, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in leafcuticles and inner tissues of six species of trees in urban Beijing [J]. Environ Pollut, 2008, **151**: 158-164.

[21] 王雅琴, 左谦, 焦杏春, 等. 北京大学及周边地区非取暖期植物叶片中的多环芳烃[J]. 环境科学, 2004, **25**(4): 23-27.

[22] Su Y S, Wania F, Harner T, *et al.* Deposition of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and polycyclic aromatic hydrocarbons to a Boreal Deciduous Forest [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**(2): 534-540.

[23] Odabasi M, Cetin E, Sofuoglu A. Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere [J]. Atmos Environ, 2006, **40**(34): 6615-6625.

[24] McGrady J K. Vapor-phase 2, 3, 7, 8-TCDD sorption to plant foliage-A species comparison [J]. Chemosphere, 1994, **28**(1): 207-216.

[25] Hung H, Thomas G O, Jones K C, *et al.* Grass-air exchange of polychlorinated biphenyls [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(20): 4066-4073.