

广州白云山风景区阔叶植物叶片中的多环芳烃

王晓丽^{1, 2}, 彭平安¹, 周国逸³

1. 中国科学院广州地球化学研究所/有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 中国科学院华南植物园, 广东 广州 510650

摘要: 多环芳烃 (PAHs) 在环境中分布极广, 作为持久性亲脂有机污染物, 具有很强的生物累积性。植物对周围环境有着高度的依赖性, 阔叶植物由于叶面巨大的表面积, 容易吸收富集环境中的多环芳烃。采集了白云山9种阔叶植物叶片样品, 利用GC-MS对样品中的多环芳烃进行了定量分析。结果表明, 白云山阔叶植物叶片样品中的PAHs以芘所占比例最高, 总PAHs为460.2 ~ 1 303.5 ng·g⁻¹ (干质量)。从组成上看, 白云山阔叶植物叶片中多环芳烃以3环、4环为主, 比较发现这种组成特征与大气中PAHs相似。运用分子标志物比值法分析PAHs的来源, 发现阔叶植物样品中PAHs主要是热成因来源。广州市工业发达, 环境中含有较高PAHs在白云山阔叶植物叶片中已有明显的反映, 应加强对环境中PAHs监控和治理。

关键词: 多环芳烃; 叶片; 阔叶植物; 白云山; 广州

中图分类号: X173

文献标识码: A

文章编号: 1672-2175 (2007) 06-1597-05

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是有机物和化石燃料不完全燃烧所产生的具有三致作用 (致癌、致畸、致突变) 的持久性有机污染物, 广泛地存在于大气、水和土壤中^[1-2]。作为持久性亲脂有机污染物, PAHs具有很强的生物累积性。

陆生植物与大气和土壤接触, 其中 PAHs 可能来源于植物根系对土壤中PAHs的吸收与迁移, 还有可能来源于其地上组织 (如叶、茎、躯干、表皮等) 对周围大气中PAHs的吸收。目前, 大多数观点认为, 植物——特别是木本科植物主要是从大气中富集PAHs, 因为 PAHs 的水溶性(Wa)很低, 吸附于根部的 PAHs 很难沿着以水为基础的木质部运输通道向地上部分发生迁移。

近年来, 利用附生植物和针叶植物 (地衣、苔藓和松针等) 作为被动采样器, 进行大气污染监测, 已有较多的研究成果^[3-8], 然而对于阔叶植物中的PAHs的研究则鲜有报道。本文报道了广州白云山风景区主要阔叶植物种叶片中多环芳烃的质量及组成, 对于了解这一地区多环芳烃对植被系统的影响有一定的意义。

1 样品采集

采样点设在广州著名的白云山风景区。白云山植物种类繁多, 共有维管束植物 179 科、553 属、1 002 种, 占广州地区植物种类的 50%。常绿阔叶林是广州地区的地带性森林类型, 也是白云山最主要的植被景观要素类型。面积 12.72 km², 占整个景观的 39.42%^[9]。

2006年3月在白云山分别采集了9种阔叶植物的叶片。这些阔叶植物分别是鸭脚木 (*Schefflera octophylla*)、光叶山矾 (*Symplocos lancifolia*)、大叶相思 (*Acacia auriculiformis*)、荷木 (*Schima superba*)、马占相思 (*Acacia mangium*)、高山榕 (*Ficus altissima*)、海南红豆 (*Ormosia pinnata*)、鰲蕨 (*Castanopsis fissa*) 和朴树 (*Celtis sinensis*)。其中鸭脚木、荷木和光叶山矾为广州白云山植被的主要树种^[10]。

样品采集后立即用封口袋封装, 带回后用自来水冲洗数次再用蒸馏水冲洗, 镜下观察无颗粒物后, 避光自然风干至恒量, 粉碎至60~80目冷藏备用。

2 研究方法

2.1 样品的分离、净化

索氏抽提。称取约5g样品, 加入无水硫酸钠 1:1混合均匀后索氏抽提72h左右, 注意在抽提液里加入铜片脱硫。抽提后将溶剂转换成正己烷并旋蒸浓缩。

复合柱分离。该复合柱从下往上由10 g硅胶, 6 g氧化铝, 8 g氟罗里硅土和2 g无水硫酸钠组成, 抽提液通过该柱初步分离, 用70 mL正己烷/二氯甲烷 (1:1, 体积比) 混合液淋洗后旋蒸浓缩。

凝胶色谱柱 (GPC) 分离净化。浓缩液通过GPC (装有16 g S-X3 biobeads树脂的带塞玻璃柱) 进一步分离, 用80 mL正己烷/二氯甲烷 (1:1, 体积比) 混合液淋洗, 根据GPC原理, 弃掉前35 mL色素等大分子物收集后续清液, 旋蒸浓缩后转移到2 mL细

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40332019)

作者简介: 王晓丽 (1982-), 女, 硕士研究生, 主要从事环境污染的植物检测和环境地球化学研究。E-mail: REN0302@sina.com

收稿日期: 2007-02-31

胞瓶中,再用氮吹仪浓缩至约200 μL,等待分析。

2.2 分析测定

分析前加入进样内标物 200×10^{-6} 的六甲基苯5 μL,用GC-MS对16种EPA优先控制的PAHs进行定量分析测定。

3 结果与讨论

3.1 白云山阔叶植物叶片中的PAHs质量分数特征

所有样品在抽提前都加入氘代多环芳烃:萘-d10, 苊-d10, 菲-d10, 屈-d12以及芘-d12作回收率指示物。所加入指示物的平均回收率在63.6%~120.7%之间。所得数据均经回收率校正(见表1)。

16种EPA优先控制的PAHs在样品中均有检出,总PAHs为460.2~1303.5 ng·g⁻¹(平均773.4 ng·g⁻¹),组成中以Pyr、Phe、Flu的所占比例相对较高。董瑞斌等根据对文献归纳结果,发现植物中PAHs多在20~1 000 ng·g⁻¹范围内^[11]。并且本实验结果与王雅琴等^[12]2003年在北京大学校园及其周围交通干线路侧采集的6种植物叶片中的PAHs值比较接近。

3.2 不同环数PAHs的累积特征

PAHs按照环数可分为2~6环化合物组。PAHs中的2环化合物是萘(Nap); 3环化合物包括苊(Acey)、二氢苊(Ace)、芴(Fl)、菲(Phe)、蒽(Ant); 4

表 1 白云山阔叶植物叶片中 PAHs 的质量分数 (干质量)

Table 1 Concentrations of PAHs in leaves of broadleaved plants from Baiyun Mountain(dry weight)

化合物	质量分数范围	平均值	化合物	质量分数范围	平均值
Nap	55.7~172.2	96.7	BaA	31.9~67.7	48.6
Acey	17.6~28.6	20.2	Chr	33.9~125.6	66.6
Ace	8.5~18.6	10.6	BbF	15.7~51.9	35.5
Fl	17.3~41.7	24.6	BkF	15.8~64.6	45.7
Phe	80.7~222.0	110.0	BaP	18.8~40.4	31.4
Ant	10.3~19.5	14.7	IcdP	14.5~24.1	19.8
Flu	27.7~341.3	102.1	BghiP	14.3~23.9	19.1
Pyr	27.8~497.4	117.4	DahA	8.3~15.9	10.5

注:萘(Nap)、苊(Acey)、二氢苊(Ace)、芴(Fl)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flu)、芘(Pyr)、苯并[a] 苊(BaA)、屈(Chr)、苯并[b]苊(BbF)、苯并[k]苊(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1, 2, 3-cd]芘(IcdP)、苯并[ghi] (BghiP)、二苯并[a, h] 苊(DahA)

环化合物包括荧蒽(Flu)、芘(Pyr)、苯并[a] 苊(BaA)、屈(Chr); 5环化合物包括苯并[b]苊(BbF)、苯并[k]苊(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a, h] 苊(DahA); 6环化合物包括茚并[1, 2, 3-cd]芘(IcdP)、苯并[ghi] (BghiP)。

从图 1 可以看出,白云山风景区阔叶植物叶片中 PAHs 以 3 环、4 环化合物为主,低环气态 PAHs 容易在叶片中富集,2、3、4、5、6 环化合物分别占总量的 12.5%、23.3%、43.3%、15.9%、5.0%。9 种阔叶植物叶片中的 PAHs (ΣPAH) 质量分数从小到大顺次为:荷木(460.2 ng·g⁻¹)<光叶山矾(503.3 ng·g⁻¹)<马占相思(584.5 ng·g⁻¹)<蕲蕪(606.8 ng·g⁻¹)<大叶相思(668.3 ng·g⁻¹)<高山榕(739.4 ng·g⁻¹)<海南红豆(808.1 ng·g⁻¹)<朴树(1 286.9 ng·g⁻¹)<鸭脚木(1 303.5 ng·g⁻¹)。

3.3 白云山阔叶植物叶片与大气中 PAHs 的效应关系

植物对周围环境有着高度依赖性,尤其是植物叶片能通过干、湿沉降及气体扩散等作用有效富集和积累以气态及颗粒态形式存在的大气有机污染物。Martin Krauss 和他的同事通过研究一个热带雨林生态系统多种物质(叶、果实、根、树皮、林下土壤等)中的 PAHs,发现树叶中绝大多数低分子量的 PAHs

与空气中的质量浓度是基本平衡的,因此,他们认为大气中的 PAHs 控制着其在树叶中的 PAHs,或者说,从大气吸附是树叶中 PAHs 的主要来源。

表 2 比较了本研究采集的阔叶植物叶片样与毕新慧等 2001 年 4 月在广州老城区采集的大气样中的 PAHs^[13]。大气样品的 PAHs 中 3、4、5、6 环化合物平均质量浓度分别为 34.33 ng·m⁻³、49.34 ng·m⁻³、22.24 ng·m⁻³、29.41 ng·m⁻³;植物叶片的 PAHs 中 3、4、5、6 环化合物平均质量分数分别为 180.06 ng·g⁻¹、334.73 ng·g⁻¹、123.12 ng·g⁻¹、38.88 ng·g⁻¹。总体上看,大气样品和叶片样都以 3、4 环化合物为主,5、6 环化合物较少。6 环化合物在大气样中相对比例较高,在叶片样中相对比例较低,导致这种差异的原因为大气中 PAHs 通过干、湿沉积作用进入树叶,且以气态 PAHs 在叶片蜡质层中的干沉降为主,而 6 环 PAHs 主要以颗粒态存在,其分子量和粒径较大难以进入叶内组织。

PAHs 是半挥发性污染物,在大气中的存在形态主要与其本身的物理化学性质和环境温度等因素有关。四环以下低分子量的 PAHs 化合物因蒸气压较高,主要以气态的形式存在,特别是在温度较高的环境中,五环、六环的 PAHs 属于难挥发性化合物,多数是以颗粒态的形式存在。

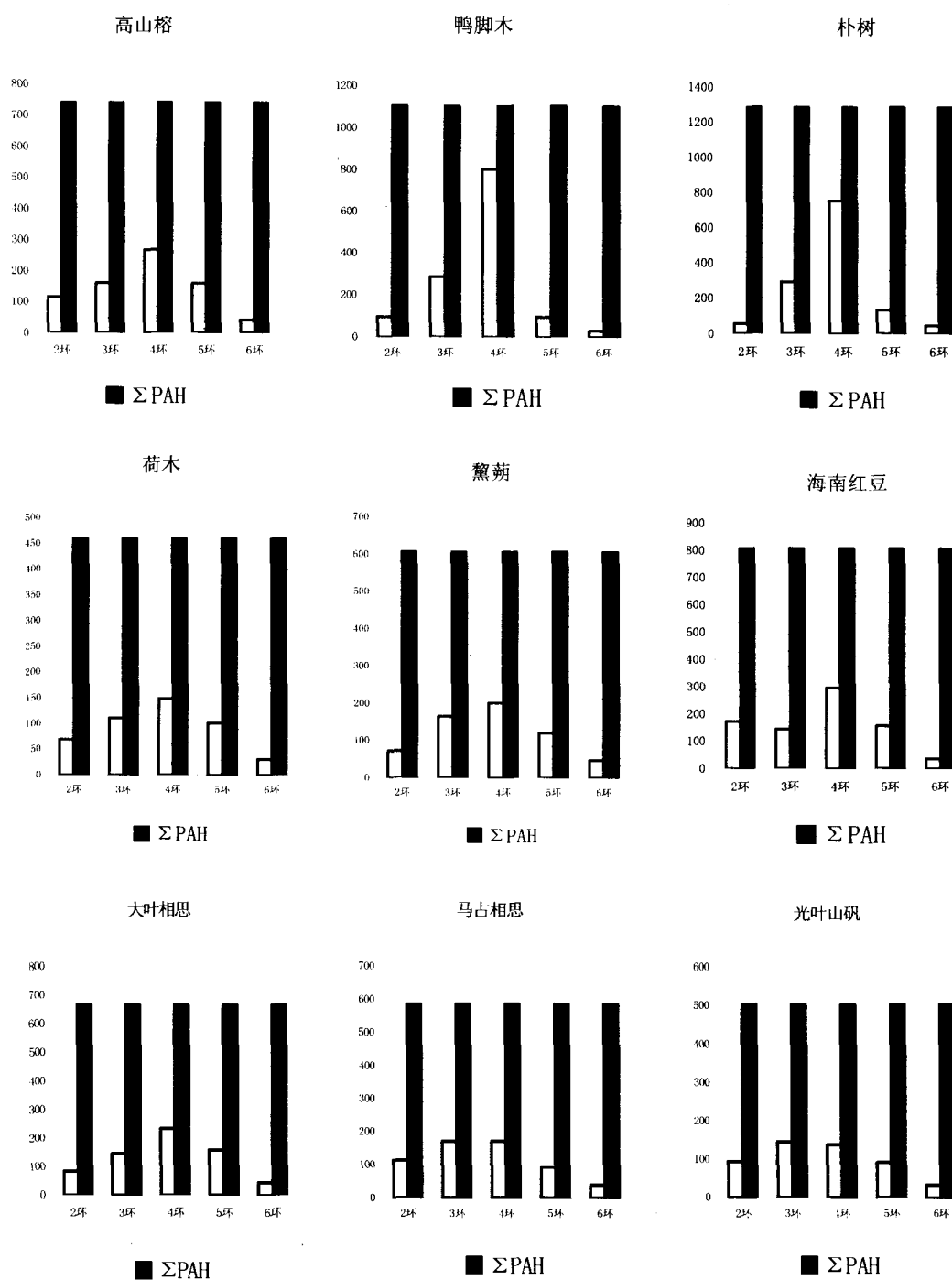


图1 不同植物叶片中各环数PAHs质量分数(指干质量, ng·g⁻¹)

Fig. 1 Concentrations of PAHs of various rings in leaves of different species(ng·g⁻¹dry weight)

表2 大气与阔叶植物叶片中PAHs的组成对比

Table 2 Comparison of average ΣPAH distribution patterns in gas and leaves of broadleaved plants

化合物	大气样/(ng·m ⁻³)	叶片样/(ng·g ⁻¹)	化合物	大气样/(ng·m ⁻³)	叶片样/(ng·g ⁻¹)
Acey	1.74	20.23	BaA	3.91	48.59
Ace	0.25	10.58	Chr	12.41	66.62
Fl	3.34	24.58	BbkF	6.01	81.21
Phe	23.92	110.00	BaP	10.71	31.38
Ant	5.08	14.69	IcdP	10.70	19.80
Flu	16.49	102.15	BghiP	18.71	19.1
Pyr	16.53	117.36	DahA	5.52	10.5

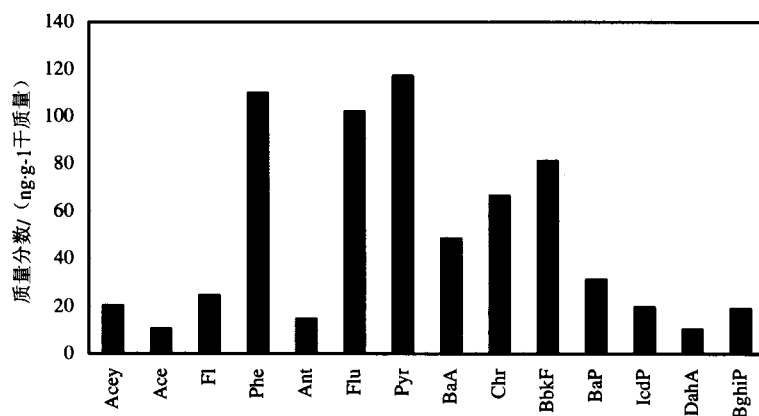


图2 白云山阔叶植物叶片中PAHs的平均质量分数

Fig. 2 Concentrations of average Σ PAH in leaves of 9 broadleaved plants from Baiyun Mountain

图2为阔叶植物叶片中的PAHs分布图,与毕新慧等2001年4月在广州老城区采集的大气样中PAHs在气相和颗粒相间的分布图^[14]比较发现,从Acey到Ant,白云山阔叶植物叶片与大气气相中的相对比例关系较为一致,BaA到BghiP则主要来源于大气颗粒相,Flu和Pyr大气气相和颗粒相均有一定的贡献。

3.4 来源的简单探讨

PAHs在环境中的组成和分布取决于其来源与传输过程,因此可以用PAHs特征组成的分子指标来判断其来源:高温燃烧源或石油来源^[15]。菲/葱的比值可用来指示环境中的PAHs的来源^[16]。菲/葱的比值小于10,指示样品的PAHs主要来源于燃料的高温燃烧;菲/葱的比值大于10,指示样品的PAHs主要来源于石油源。

白云山风景区阔叶植物叶片中菲/葱的比值均小于10,值在4.8~9.4范围内,只有朴树异常为13.5,表明白云山风景区的阔叶植物中PAHs主要是热成因来源。本实验区白云山风景区地处广州市区,广州市工业发达,工业燃料和生活燃料及汽车尾气等城市大气污染物,通过大气进行空间传输影响邻近及边远地区的水体、土壤和生物。环境污染物中的PAHs以干、湿沉降的形式进入白云山生态系统,并在系统中富集、迁移和转化。

4 结论

在白云山风景区9种阔叶植物叶片中监测出16种PAHs,总PAHs为460.2~1286.9 ng·g⁻¹(平均751.2 ng·g⁻¹),其中Pyr、Phe、Flu所占比例相对较高。PAHs质量分数从小到大顺次为:荷木(460.2 ng·g⁻¹)<光叶山矾(503.3 ng·g⁻¹)<马占相思(584.5 ng·g⁻¹)<黛菊(606.8 ng·g⁻¹)<大叶相思(668.3 ng·g⁻¹)<高山榕(739.4 ng·g⁻¹)<海南红豆(808.1 ng·g⁻¹)<朴树(1286.9 ng·g⁻¹)<鸭脚木(1303.5 ng·g⁻¹)。

16种PAHs中以3环、4环化合物为主,低环气态PAHs容易在叶片中富集,2、3、4、5、6环化合物分别占总量的12.5%、23.3%、43.3%、15.9%、5.0%。4环以下低分子量的PAHs化合物因蒸气压较高,主要以气态的形式存在,特别是在温度较高的环境中,5环、6环的PAHs属于难挥发性化合物,多数是以颗粒态的形式存在。

运用分子标志物的比值法来分析PAHs的来源,发现阔叶植物样品中PAHs主要是热成因来源。广州市工业发达,环境中含有较高PAHs在白云山风景区阔叶植物叶片中已有明显的反映,应加强对环境中PAHs监控和治理。

参考文献:

- [1] FINLAYSON-PITTS B J, PITTS J N. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques[M]. New York: Wiley, 1986:1098.
- [2] HARVEY R G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons[M]. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- [3] TREMOLADA P, BURNETT V, CALAMARI D, et al. Spatial distribution of PAHs in the U.K. atmosphere using pine needles[J]. Environmental Science and Technology, 1996, 30(12): 3570-3577.
- [4] SLMONLCH STA CL L, HLTES RONALD A. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environmental Science and Technology, 1994, 28(5): 939-943.
- [5] KIPOPOULOU A M, MANOLI E, SAMARA C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area[J]. Environmental Pollution, 1999, 106(3): 369-380.
- [6] 邵晶, 张朝晖, 柴之芳, 等. 苔藓对大气沉降重金属元素富集作用的研究[J]. 核化学与放射化学, 2002, 24(1): 6-10.
SHAO Jing, ZHANG Zhaohui, CHAI Zhifang, et al. Study on concentration of heavy metals deposited from atmosphere by mosses[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2002, 24(5): 6-10.
- [7] XU Diandou, ZHONG Weike, DENG Linlin, et al. Regional distribution of organochlorinated pesticides in pine needles and its indication for socioeconomic development[J]. Chemosphere, 2004, 54(6):

- 743-752.
- [8] LIU Xiang, ZHANG Gan, JONES K C, et al. Compositional fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum plumaeformae* WILS.) from the northern slope of Nanling Mountains, South China[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(5): 5490-5499.
- [9] 汪永华, 陈北光, 苏志尧. 广州白云山风景区植被景观类型及特征[J]. 华南农业大学学报: 自然科学版, 2003, 24(1): 56-59.
WANG Yonghua, CHEN Beiguang, SU Zhiyao. Vegetation landscape types and characteristics of Baiyunshan scenic spot, Guangzhou[J]. Journal of South China Agricultural University, 2003, 24(1): 56-59.
- [10] 何冰, 尹爱国, 张智漫, 等. 广州白云山常绿阔叶林的结构特征[J]. 湛江海洋大学学报, 2001, 21(3): 48-53.
HE Bing, YIN Aiguo, ZHANG Zhiman, et al. Structural characteristics of the evergreen broadleaved forest in Baiyunshan, Guangzhou[J]. Journal of Zhan Jiang Ocean University, 2001, 21(3): 48-53.
- [11] 董瑞斌, 许东风, 刘雷, 等. 多环芳烃在环境中的行为[J]. 环境与开发, 1999, 14(4): 10-12.
DONG Ruibin, XU Dongfeng, LIU Lei, et al. The environmental behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environment and Development, 1999, 14(4): 10-12.
- [12] 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.
WANG Yaqin, ZUO Qian, JIAO Xingchun, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in plant leaves of Beijing University and the surrounding areas within non-heating period[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2004, 25(4): 23-27.
- [13] BI Xinhui, SHENG Guoying, PENG Ping'an, et al. Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 289-298.
- [14] 毕新慧, 盛国英, 谭吉华, 等. 多环芳烃(PAHs) 在大气中的相分布[J]. 环境科学学报, 2004, 24(1): 101-106.
BI Xinhui, SHENG Guoying, TAN Jihua, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmosphere[J]. Acta Scientiae Circumstantian, 2004, 24(1): 101-106.
- [15] COLOMBO J C, PELLEIER E, BROCHU C, et al. Determination of hydrocarbon Sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbon distribution indices. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina [J]. Environmental Science and Technology, 1989, 23: 888-894.
- [16] YUNKER M B, MACDONALD R W, VINGARZAN R, et al. PAHs in the Fraser river basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH sources and composition[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33: 489-515.

Polycyclic aromatic hydrocarbons in leaves of broadleaved plants from Baiyun Mountain, Guangzhou

WANG Xiaoli^{1, 2}, PENG Pingan¹, ZHOU Guoyi³

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous compounds in the environment. As Persistent Organic Pollutants, PAHs have strong bioaccumulative properties. The leaves of Broadleaved plants can accumulate PAHs easily because of their large surface area. 16 PAHs in the leaves of 9 kinds of broadleaved plants from Baiyun Mountain in Guangzhou were separated and analyzed quantitatively by GC-MS. The results showed that the concentration of pyrene was highest in PAHs of leaves and the ΣPAHs ranged from 460.2 to 1303.5 ng·g⁻¹ dry weight. 3- and 4-ring PAHs compounds were the main components of the 16 PAHs and the compositions were well correlated with PAHs in the atmosphere deposition. Ratios of indicator PAHs (Phe/ Ant) method was applied and indicated that the PAHs in the broadleaved plants' leaves mainly had a pyrolytic origin. It is clear that the developed industry in Guangzhou has led to high PAHs in the surrounding environment, which is reflected by the content of PAHs in leaves of broadleaved plants from Baiyun Mountain. The control and management of PAHs in environment should be strengthened.

Key words: PAHs; leaf; broadleaved plant; Baiyun Mountain; Guangzhou