

多环芳烃在小白洋淀挺水植物中的分布、组成及其影响因素*

秦宁, 朱樱, 吴文婧, 王军军, 王雁, 何玘霜, 何伟, 徐福留**

(北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 利用 GC-MS 测定了端村小白洋淀 5 个采样点三种主要挺水植物(荷花、蒲草和芦苇)中 16 种优控多环芳烃 (PAHs) 的含量, 分析了其分布与组成特征及其影响因素. 结果表明: (1) 16 种优控多环芳烃总量 (PAH₁₆) 在三种挺水植物中的平均干重含量范围为 82.5 - 448.6 ng/g(dw), 七种挺水植物组织荷叶、荷茎、蒲叶、蒲茎、蒲根、苇叶与苇根中 PAH₁₆ 的平均干重含量分别为 448.6 ng/g(dw)、129.3 ng/g(dw)、292.6 ng/g(dw)、166.8 ng/g(dw)、82.5 ng/g(dw)、141.5 ng/g(dw) 和 90.0 ng/g(dw), 这些数据表明同种植物的叶中 PAHs 含量最高、茎中次之、根中最低; PAHs 各组份在七种挺水植物中的含量具有显著的正相关关系, 反映了 PAHs 在植物组织中的分布模式极为相似. (2) 七种挺水植物组织中, 均以低环 PAHs 为主, 中环 PAHs 次之, 高环 PAHs 很低, 其百分比范围分别为 66.2% (荷叶) - 89% (蒲茎)、10.2% (蒲茎) - 32.6% (荷叶) 和 0.6% (蒲叶) - 3.7% (苇根); 菲、荧蒽、萘、芴、芘和屈 6 种 PAHs 组份在挺水植物组织中的平均百分含量较高, 分别为 35.3%、15.5%、12.1%、11.7%、9.2% 和 5.2%, 占 PAH₁₆ 的 89%. (3) PAHs 在挺水植物中的含量与植物含脂率具有显著的正相关关系, 与 PAHs 组份的辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 以及辛醇-大气分配系数 (K_{oa}) 具有显著的负相关关系.

关键词: 小白洋淀; 挺水植物; 多环芳烃; 分布; 组成; 影响因素

The distributions, composition and their determining factors of polycyclic aromatic hydrocarbons in emergent macrophytes in Small Baiyangdian Lake

QIN Ning, ZHU Ying, WU Wenjing, WANG Junjun, WANG Yan, HE Qishuang, HE Wei & XU Fuliu

(College of Urban & Environmental Sciences, MOE Laboratory for Earth Surface Process, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: The contents of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the seven tissues of three species emergent macrophytes from five sampling sites in Small Baiyangdian Lake nearby Duancun Village were measured by GC-MS. The PAHs distribution, composition, and their determining factors were analyzed. The following results were obtained: (1) the total dry-weight contents of 16 priority PAHs (PAH₁₆) ranges from 82.5 to 448.6 ng/g(dw), with the average contents of 448.6 ng/g(dw) in lotus leaves, 129.3 ng/g(dw) in lotus stems, 292.6 ng/g(dw) in cattail leaves, 166.8 ng/g(dw) in cattail stem, 82.5 ng/g(dw) in cattail roots, 141.5 ng/g(dw) in reed leaves and 90.0 ng/g(dw) in reed roots. This shows that highest contents are in leaves, followed by stems and roots. The significant positive relations among the contents of PAHs congeners in seven macrophytes tissues are observed, implying the very similar PAHs distribution patterns among seven tissues. (2) Of 16 priority PAHs, lower molecular weight PAHs are dominant with the percentages varying from 66.2% (in lotus leaves) to 89% (in cattail stems), while the percentages of moderate and higher molecular weight PAHs range from 10.2% (in cattail stems) to 32.6% (in lotus leaves) and from 0.6% (in cattail leaves) to 3.7% (in reed roots). Six PAH congeners including phenanthrene (Phe), fluoranthene (Fla), naphthalene (Nap), fluorine (Flo), pyrene (Pyr) and chrysene (Chr) are dominant components with average percentages of 35.3%, 15.5%, 12.1%, 11.7%, 9.2% and 5.2%, standing for 89% of total 16 priority PAHs (PAH₁₆). (3) PAHs contents in emergent macrophytes are observed to be significant positive relations with their lipid percentages, and to be significant negative relations

* 国家杰出青年基金项目(40725004)、国家自然科学基金项目(40671165)和国家重点基础研究发展计划(973)项目(2007CB407304, 2006CB403304)联合资助. 2008-12-19 收稿; 2009-07-10 收修改稿. 秦宁, 男, 1984 年生, 硕士研究生; E-mail: 00413038@163.com.

** 通讯作者; E-mail: xuffl@urban.pku.edu.cn.

with the octanol-water partition coefficient (K_{ow}) and octanol-air partition coefficient (K_{oa}) of PAH congeners.

Keywords: Small Baiyangdian Lake; emergent macrophytes; PAHs; distribution; composition; determining factors

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 简称 PAHs)是环境中广泛存在的典型持久性有机污染物, 具有致癌、致畸、致突变作用, 已受到国际环境科学界的广泛关注. 在 1976 年美国环境保护局提出的 129 种优先控制污染物中, 有 16 种多环芳烃化合物被列入其中; 在 1990 年我国提出的水中 68 种优控的污染物中, 多环芳烃化合物占 7 种^[1]. 植物是生态系统的初级生产者, 会直接受到环境中 PAHs 的污染影响, 并通过食物链对高营养级生物产生不利影响. 国内外对陆生植物中 PAHs 的研究较多^[2-27]; 个别研究发现土壤与植物中 PAHs 含量具有直接关系^[6], 而很多研究发现土壤与植物中 PAHs 含量之间没有直接关系^[8, 18, 24-27]. 然而, 对于 PAHs 在水生植物中分布状况、吸收与传输途径等方面的研究较少.

白洋淀是大清河中下游的缓洪、滞洪天然湖泊, 素有“华北明珠”之称, 位于京、津、石三市的中心位置, 是我国重要的鱼、虾、河蟹、中华鳖和芦苇等生产基地之一. 受地形影响, 白洋淀被分割成大小不等、互相联系的 100 多个淀泊, 总面积约 366km², 其中 10km² 以上的淀泊有 4 个, 以位于端村以南的小白洋淀面积最大, 约 13.3km². 本文以小白洋淀三种主要挺水植物为研究对象, 分析 PAHs 的组成与分布特征及其影响因素, 以期为了解 PAHs 在水生生态系统中的分布、迁移与归宿等特征提供依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究以小白洋淀为研究对象, 布设了 6 个采样点; 样点采用 GPS 定位, 各样点位置与周围环境状况详见文献[28]; 2007 年 10 月 7 日, 在 1-5 号样点采集了荷花(*Nelumbo nucifera*) (lotus) 样品(包括荷叶与荷茎), 在 1, 3, 4, 5 号样点采集了蒲草(*Typha angustifolia*) (cattail) 样品(包括蒲叶、蒲茎与蒲根), 在 1-4 号样点采集了芦苇(*Phragmites australis*) (reed) 样品(包括苇叶与苇根); 荷叶、蒲叶、苇叶均取自暴露于水面之上部分, 荷茎与蒲茎均取自暴露于水中部分; 每个采样点挖取相应植物三株, 取相同植物组织构成一个样品, 装于密封袋中保存, 当天运回实验室进行处理.

1.2 样品提取与净化

将植物样品去除泥土并洗净, 切成 1cm 左右的小块并混匀, 放入多功能食品加工机榨碎, 将榨碎后的植物混匀, 每个点的样品取 3 个平行样, 每个样品取约 30g (准确记录重量) 放于玻璃三角瓶中, 加入 60ml 乙腈(事先经正己烷饱和), 在振荡器上振荡 40min, 将振荡后的溶液进行抽滤(使用玻璃纤维滤膜), 滤液中加入 180ml 2% 的 Na₂SO₄ 溶液, 在振荡器上振荡 20min. 将振荡后的溶液转移到 500ml 分液漏斗中, 分别用 45ml, 23ml, 23ml 的正己烷溶液萃取三次, 萃取液均收集到 250ml 的平底烧瓶中, 旋蒸浓缩至约 1ml.

采用硅胶柱进行样品净化. 硅胶(100-200 目)使用前经 450℃ 焙烧 4h, 130℃ 活化 16h 以上; 在柱长 350mm、内径 10mm 玻璃柱的底端铺一层脱脂棉(使用前用二氯甲烷和丙酮混合液索氏提取 24h), 然后用 10g 硅胶干法装柱, 柱顶端填装约 20mm 的无水硫酸钠(使用前 450℃ 焙烧 4h). 装柱完毕, 将上步提取液浓缩至约 1ml, 加入约 10ml 正己烷替换溶剂, 继续浓缩至约 1ml, 用 2ml 左右的正己烷分两次将其转移至柱顶端, 加入 20ml 正己烷淋洗饱和烷烃, 然后加入 50ml 混合溶剂(正己烷: 二氯甲烷, 3: 2)洗脱 PAHs 组分, 流速控制在 2ml/min 左右. 收集洗液, 旋转蒸发浓缩至约 1ml, 加入内标化合物(2-fluoro-1, 1'-biphenyl 和 p-terphenyl-d14: J&K Chemical, USA) 待测.

1.3 PAHs 测定

所有待测样品采用 GC-MS(Agilent GC6890/5973 MSD) 分析测定 PAHs 组分. GC 条件: HP-5MS 30m × 0.25mm 毛细管色谱柱, 载气为高纯 He, 柱前压 0.03 MPa, 线速度 37cm/s. 进样口温度 300℃, 不分流进样, 进样量为 1μL, 初始柱温 60℃, 以 5℃/min 速度升温至 300℃, 保留 20min 至样品完全流出. 按保留时间定性, 内标法峰面积定量所测得的化合物. MSD 条件: EI 电离源 70eV, 质量范围 45-600amu, 倍增器电压 1288V, 离子源温度 230℃, 选择离子检测(SIM) 模式.

1.4 质量控制

样品测试前利用 Chem Service 公司生产的 16 种 PAHs 混合标样(PAH-Mixture, 610/525/550) 做标准曲

线(标准曲线浓度系列为:1ppb、10ppb、100ppb、1000ppb),使用玻璃珠代替植物样品按照相同的萃取与净化程序进行空白实验.每8个左右样品做两个程序空白,每20个左右样品用标样校准标准曲线.实验中每一批样品提取前加入氘代多环芳烃回收率指示物(NAP-d8、ACE-d10、ANT-d10、CHR-d12和Perylene-d12)进行回收率监测,保证回收率在规定范围内.各取三份植物样品作为基质样品和基质加标样品,按照上述提取、净化、测定等步骤,分别测得基质和基质加标样品中PAHs含量,据此计算测定方法回收率(表1).16种多环芳烃化合物采用内标法进行定量检测,定量结果经回收率校正.每个样做三个平行.

表1 水生植物中PAHs测定方法回收率和检测限

Tab. 1 Recovery and detection limits of PAHs measurement in emergent macrophytes

污染物	回收率(%)	检出限(ng/g)	污染物	回收率(%)	检出限(ng/g)
NAP	64	3.9×10^{-2}	BaA	104	3.2×10^{-2}
ACE	78	4.3×10^{-2}	CHR	86	3.9×10^{-2}
ACY	86	3.9×10^{-2}	BbF	98	3.4×10^{-2}
FLO	93	3.6×10^{-2}	BkF	96	3.5×10^{-2}
ANT	89	3.7×10^{-2}	BaP	78	4.3×10^{-2}
PHE	98	3.4×10^{-2}	IcdP	107	3.1×10^{-2}
FLA	97	3.4×10^{-2}	DahA	110	3.0×10^{-2}
PYR	94	3.5×10^{-2}	BghiP	109	3.1×10^{-2}

2 结果与讨论

2.1 PAHs在小白洋淀挺水植物中含量与分布

三种挺水植物的不同组织内16种优控多环芳烃总量(PAH₁₆)平均干重含量在范围82.5-448.6ng/g之间(表2,图1),荷叶中含量最高,蒲根含量最低;PAHs在同种挺水植物的不同组织中的平均干重含量存在明显差别,有从上部组织到下部组织逐渐减少的趋势,即同种植物的叶中PAHs含量最高、茎中次之、根中最低;如荷叶与荷茎中PAH₁₆的平均含量分别为448.6ng/g和129.3ng/g,蒲叶、蒲茎与蒲根中PAH₁₆的平均含量分别为292.6ng/g、166.8ng/g和82.5ng/g,芡叶与芡根中PAH₁₆的平均含量分别为141.5ng/g和90.0ng/g;在三种挺水植物的相同组织中,叶中PAH₁₆的平均含量差别较大,并表现为荷叶中含量最高、蒲叶次之、芡叶最低;茎中PAH₁₆平均含量差别不大,蒲茎略高于荷茎;而根中PAH₁₆平均含量接近,如蒲根与芡根.三种挺水植物中低环PAHs的含量均占绝对优势,高环PAHs的含量很少.

三种挺水植物各组织中PAHs含量的对数存在显著的正相关关系($P < 0.01$),相关系数最小为0.851(荷叶与荷茎)、最大为0.983(蒲茎与蒲根)(图2);并且多环芳烃各组分在不同植物组织之间含量的对数具有大致1:1的比例关系.这些特征表明,PAHs在三种挺水植物各组织中的分布模式极为相似.

2.2 PAHs在小白洋淀挺水植物中的组成

小白洋淀挺水植物中PAHs的平均百分组成(图3)可以看出,低环(2-3环)PAHs占绝对优势,占16种优控多环芳烃总量的百分比为66.2%(荷叶)-89%(蒲茎),中环(4环)PAHs的百分比为10.2%(蒲茎)-32.6%(荷叶),而高环(5-6环)PAHs的百分比仅为0.6%(蒲叶)-3.7%(芡根).芡叶与芡根中低、中环PAHs的百分含量相近,分别为:77.6%与76.5%、20.4%与19.9%,而芡叶中高环PAHs含量(2.1%)低于

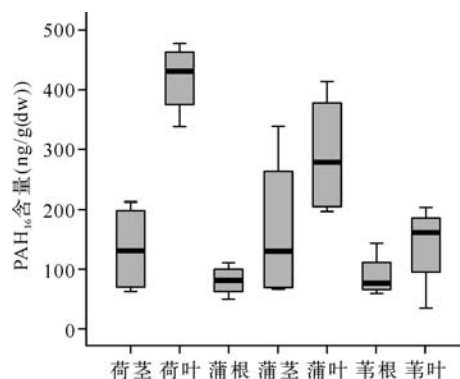
图1 PAH₁₆在小白洋淀三种水生植物不同组织中的分布特征Fig. 1 Contents distribution of PAH₁₆ in the different tissues of three species emergent macrophytes

表2 小白洋淀挺水植物中多环芳烃含量^a

Tab.2 Contents of PAHs in emergent macrophyte tissues from Small Baiyangdian Lake

PAH ^b	荷叶 (n=15)	荷茎 (n=15)	蒲叶 (n=12)	蒲茎 (n=12)	蒲根 (n=12)	芡叶 (n=12)	芡根 (n=12)
Nap	19.9 ± 7.3	20.2 ± 17.7	30.0 ± 11.1	23.4 ± 15.5	12.9 ± 4.0	19.3 ± 7.1	10.0 ± 4.3
Acy	2.9 ± 1.9	2.8 ± 2.6	3.0 ± 0.6	2.7 ± 2.4	1.0 ± 0.6	1.8 ± 0.8	1.2 ± 0.2
Ace	2.8 ± 1.8	3.7 ± 2.5	3.7 ± 0.2	3.6 ± 2.6	1.6 ± 0.5	2.3 ± 1.0	1.6 ± 0.3
Flo	21.7 ± 12.2	21.7 ± 14.8	31.2 ± 13.1	24.8 ± 18.0	9.2 ± 2.0	16.7 ± 7.9	10.9 ± 1.6
Phe	105.5 ± 6.6	44.8 ± 19.1	117.4 ± 57.3	67.9 ± 45.2	34.6 ± 18.3	46.6 ± 23.7	29.8 ± 10.1
Ant	5.3 ± 2.1	3.3 ± 1.6	9.6 ± 7.6	7.5 ± 5.5	2.5 ± 0.9	3.8 ± 2.4	2.4 ± 0.7
Fla	138.9 ± 39.6	14.5 ± 4.2	47.3 ± 19.2	18.6 ± 15.1	9.1 ± 2.1	19.2 ± 9.2	13.0 ± 9.3
Pyr	77.8 ± 23.7	8.6 ± 2.5	29.0 ± 9.1	11.3 ± 9.4	5.5 ± 1.4	12.9 ± 6.5	7.4 ± 5.0
Baa	3.8 ± 1.4	0.6 ± 0.3	1.5 ± 0.4	1.0 ± 0.6	0.5 ± 0.2	1.3 ± 0.7	0.7 ± 0.4
Chr	48.7 ± 16.3	5.4 ± 2.6	14.4 ± 4.4	2.5 ± 1.9	2.2 ± 1.3	10.0 ± 4.3	4.6 ± 3.1
Bbf	11.5 ± 4.9	1.9 ± 0.6	2.9 ± 0.4	1.6 ± 0.9	1.7 ± 1.0	3.3 ± 1.7	3.7 ± 3.2
Bkf	4.4 ± 1.7	0.8 ± 0.2	1.0 ± 0.2	0.6 ± 0.3	0.6 ± 0.2	1.2 ± 0.7	1.5 ± 1.3
Bap	1.7 ± 1.5	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.2	0.4 ± 0.3	0.1 ± 0.1	0.4 ± 0.4	0.4 ± 0.4
Icdp	2.3 ± 0.9	0.4 ± 0.2	0.8 ± 0.2	0.5 ± 0.3	0.6 ± 0.3	1.4 ± 0.7	1.6 ± 1.6
Daha	0.5 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.01	0.3 ± 0.2	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.2	0.4 ± 0.3
Bghip	1.0 ± 0.5	0.2 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.2	0.4 ± 0.4	0.9 ± 0.5	1.0 ± 0.8
LM-PAH	297.0 ± 28.6	111.0 ± 58.2	242.1 ± 82.9	148.5 ± 97.6	70.8 ± 18.9	109.7 ± 49.7	68.8 ± 17.1
MM-PAH	146.2 ± 46.2	17.3 ± 5.8	48.8 ± 13.6	16.9 ± 13.5	10.5 ± 4.0	28.8 ± 13.1	17.9 ± 12.8
HM-PAH	5.4 ± 2.6	0.9 ± 0.7	1.7 ± 0.5	1.3 ± 1.1	1.2 ± 0.7	2.9 ± 1.7	3.3 ± 3.2
PAH ₁₆	448.6 ± 75.3	129.2 ± 59.3	292.6 ± 90.1	166.8 ± 111.4	82.5 ± 21.5	141.5 ± 63.7	90.0 ± 32.5

a 表示多环芳烃含量为干重含量,以均值 ± 标准差,单位为 (ng/g(dw)); b 表示 Nap: 萘; Acy: 苊烯; Ace: 苊; Flo: 苊; Phe: 菲; Ant: 蒽; Fla: 荧蒽; Pyr: 芘; Baa: 苯并(a)蒽; Chr: 屈; Bbf: 苯并(b)荧蒽; Bkf: 苯并(k)荧蒽; Bap: 苯并(a)芘; Icdp: 茚并(1,2,3-cd)芘; Daha: 二苯并(a,h)蒽; Bghip: 苯并(ghi)芘; LM-PAH: 低环 PAHs, 包括 2-3 环 PAHs (Nap, Acy, Ace, Flo, Phe, Ant, Fla); MM-PAH: 中环 PAHs, 包括 4 环 PAHs (Pyr, Baa, Chr, Bbf, Bkf); HM-PAH: 高环 PAHs, 包括 5-6 环 PAHs (Bap, Icdp, Daha, Bghip); PAH₁₆: 为 16 种 PAHs 的总和。

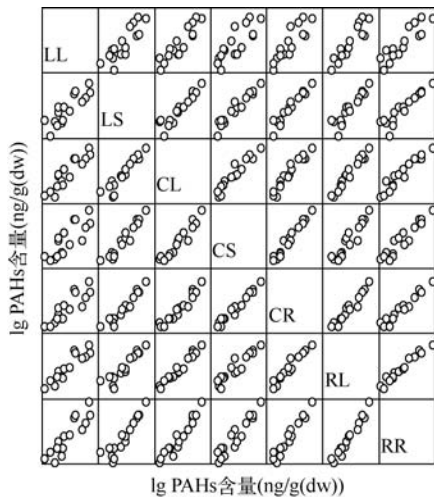


图2 小白洋淀三种水生植物不同组织中 PAHs 含量相关关系矩阵图(LL: 荷叶, LS: 荷茎, CL: 蒲叶, CS: 蒲茎, CR: 蒲根, RL: 芡叶, RR: 芡根)

Fig. 2 Matrix diagram for the relationship among PAHs contents in the different tissues of three species emergent macrophytes from Small Baiyangdian Lake

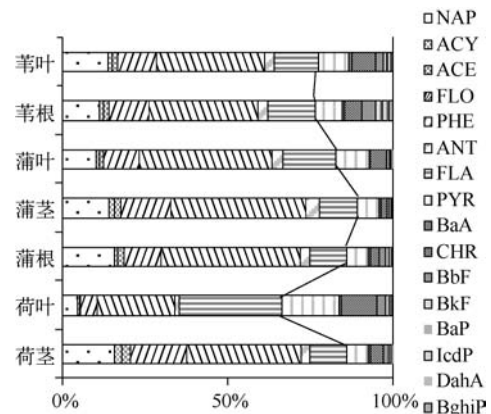


图3 小白洋淀挺水植物中 PAHs 的平均百分组成
Fig. 3 The average percentage of PAHs contents in emergent macrophytes from Small Baiyangdian Lake

苇根(3.7%)。荷叶中低、中、高环 PAHs 的百分含量分别为 66.2%、32.6% 与 1.2%, 低于荷茎中低环 PAHs 的百分含量(85.9%), 而高于荷茎中中、高环 PAHs 的百分含量(13.4% 与 0.7%)。蒲叶中低环 PAHs 百分含量为 82.7%, 低于蒲根的 85.8% 和蒲茎的 89.1%; 蒲叶中中环 PAHs 百分含量为 16.7%, 高于蒲根的 12.7% 和蒲茎的 10.2%; 蒲叶中高环 PAHs 百分含量为 0.6%, 低于蒲根的 1.4% 和蒲茎的 0.8%。不同挺水植物相同组织中低环 PAHs 百分含量表现为, 蒲叶最高(82.7%), 苇叶次之(77.6%), 荷叶最低(66.2%), 蒲根(85.8%) 高于苇根(76.5%), 蒲茎(89.1%) 略高于荷茎(85.9%)。在 16 中优控 PAHs 中, 百分含量较高的成分有菲(Phe)(23.5%–41.9%)、荧蒽(Fla)(11.1%–31.0%)、萘(Nap)(4.4%–15.7%)、芴(Flo)(4.8%–16.8%)、芘(Pyr)(6.6%–17.3%)和屈(Chr)(1.5%–10.9%); 菲、荧蒽、萘、芴、芘和屈在七种挺水植物组织中的平均百分含量分别为 35.3%、15.5%、12.1%、11.7%、9.2% 和 5.2%, 这 6 种 PAHs 成分的平均百分含量占 PAH₁₆ 的 89%, 而其余 10 种优控 PAHs 组分仅占 11%。除荷叶中荧蒽(Fla)的百分含量(31.0%) 超过菲(Phe)(23.5%) 外, 其他挺水植物组织中均以菲(Phe)的百分含量最高。

2.3 挺水植物中 PAHs 含量与分布的影响因素

2.3.1 含脂率与含水率的影响 不同挺水植物和植物组织中 16 种 PAHs 总含量(PAH₁₆) 与含脂率和含水率之间的相关性与其显著性水平如表 3 所示。同种植物的叶组织比茎或根组织中平均脂含量高, 如荷叶(4.2%) 与荷茎(1.8%)、苇叶(2.1%) 与苇根(1.2%)、蒲叶(3.7%) 与蒲茎(2.1%) 和蒲根(1.8%); 不同植物的同类组织平均脂含量比较, 荷叶 > 蒲叶 > 苇叶, 蒲茎 > 荷茎, 蒲根 > 苇根(图 4)。对比表 2 可以发现, 除蒲根中 PAH₁₆ 平均含量(82.5ng/g) 略低于苇根(90.0ng/g) 外, 不同植物的其他相同组织相比, 含脂率高的植物组织中 PAH₁₆ 也高, 如植物叶、茎中 PAH₁₆ 平均含量比较, 荷叶(448.6ng/g) > 蒲叶(292.6ng/g) > 苇叶(141.5ng/g), 蒲茎(166.8ng/g) > 荷茎(129.2ng/g)。

表 3 小白洋淀不同挺水植物和植物组织中 PAH₁₆ 与含脂率和含水率之间的相关性与其显著性水平*

Tab. 3 Relationship and significant levels between average PAH₁₆ contents and the average percentages of lipid and hydrous in different emergent macrophyte species and tissues from Small Baiyangdian Lake

植物与植物组织	含脂率与 PAH ₁₆ 含量			含水率与 PAH ₁₆ 含量		
	<i>r</i>	<i>P</i>	<i>N</i>	<i>r</i>	<i>P</i>	<i>N</i>
荷花	0.920	<0.001	10	-0.881	0.001	10
蒲草	0.501	0.097	12	-0.217	0.499	12
芦苇	-0.092	0.828	8	0.096	0.856	6
叶	0.678	0.011	13	0.711	0.006	13
茎	0.770	0.015	9	0.418	0.263	9
根	-0.002	0.996	8	0.382	0.455	6

* *r*: Pearson 相关系数, *P*: 显著性水平; *N*: 样本数; PAH₁₆ 为 16 种优控多环芳烃的总含量。

小白洋淀不同挺水植物和植物组织中 PAH₁₆ 与含脂率和含水率之间的相关性与其显著性水平存在明显差异(表 3), 荷花中 PAH₁₆ 与含脂率具有显著的正相关关系($r=0.920, P=0.000$), 与含水率具有显著的负相关关系($r=-0.881, P=0.001$); 蒲草中 PAH₁₆ 与含脂率具有正相关关系($r=0.59$), 其显著性水平稍低($P=0.097$), 而与含水率没有显著的相关关系($P=0.499$); 芦苇中 PAH₁₆ 与含脂率和含水率均没有显著的相关关系($P=0.828$ 和 0.856)。挺水植物叶片组织中 PAH₁₆ 含量与含脂率和含水率均具有显著的正相关关系, 其相关系数分别为 0.678 和 0.711, 显著性水平分别为 0.011 和 0.006; 挺水植物茎组织中 PAH₁₆ 含量与含脂率具有

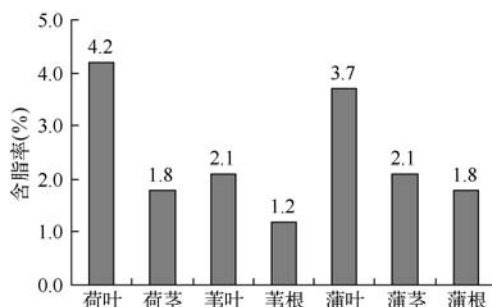


图 4 小白洋淀挺水植物组织中平均含脂率
Fig. 4 The average lipid percentage in emergent macrophyte tissues from Small Baiyangdian Lake

显著的正相关关系,其相关系数为 0.770 ($P=0.015$),与含水率没有明显的相关关系 ($P=0.263$);挺水植物根组织中 PAH₁₆ 与含脂率和含水率均没有明显的相关关系 ($P=0.996$ 和 0.455)。

脂肪和水是植物体内两种重要物质,了解脂肪与水对 PAHs 的影响是分析污染物在植物体内分布与迁移的重要依据. 根据上述挺水植物中 PAH₁₆ 与含脂率和含水率的相关关系推测,脂肪含量对 PAHs 含量有较大的影响,而水对其影响不够明显,甚至对于荷花来说,这种影响是副作用的. 就挺水植物叶片组织而言,除含脂率的影响外,由于具有发达的输水组织,挺水植物生长的水环境对其叶片组织中 PAH₁₆ 也具有一定的影响. 对于水在挺水植物 PAHs 的分布与传输中的作用尚需进一步研究。

2.3.2 $\lg K_{ow}$ 与 $\lg K_{oa}$ 的影响 本文分析了 PAHs 组分的辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 和辛醇-空气分配系数 (K_{oa}) 与其在挺水植物各组织中含量的相关关系及其显著性水平,其结果列于表 4; $\lg K_{ow}$ 与挺水植物根、茎组织中 PAHs 含量以及 $\lg K_{oa}$ 与挺水植物叶组织中 PAHs 含量之间的线形拟合关系如图 5a、5b 所示。

除荷叶外,PAHs 组分在挺水植物各组织中含量的对数值与 PAH 组分的 $\lg K_{ow}$ 与 $\lg K_{oa}$ 具有负相关关系(表 4). 这表明具有较小 $\lg K_{ow}$ 与 $\lg K_{oa}$ 的低分子量 PAHs 组分在植物暴露的水与空气环境介质中的含量较高,从而造成这些 PAHs 组分在挺水植物组织中含量的也较高;而具有较大 $\lg K_{ow}$ 与 $\lg K_{oa}$ 的高环 PAHs 组分则与此相反,在挺水植物组织中的含量较低(表 2, 图 3)。

表 4 小白洋淀挺水植物组织中 PAHs 含量与其理化性质之间的相关性与显著性水平*

Tab. 4 Relationship and significant levels between PAHs contents and their physical-chemical properties in different emergent macrophyte tissues in Small Baiyangdian Lake

PAHs 物化性质	$\lg K_{ow}$ 荷叶	$\lg K_{ow}$ 蒲叶	$\lg K_{ow}$ 苇叶	$\lg K_{ow}$ 荷茎	$\lg K_{ow}$ 蒲茎	$\lg K_{ow}$ 蒲根	$\lg K_{ow}$ 苇根
$\lg K_{ow}$	r			-0.710	-0.766	-0.772	-0.534
	P			0.004	0.001	0.001	0.033
$\lg K_{oa}$	r	-0.376	-0.682	-0.639			
	P	0.151	0.004	0.008			

* r : Pearson 相关系数, P : 显著性水平; K_{ow} : 25°C 辛醇-水分配系数, K_{oa} : 25°C 辛醇-空气分配系数; $K_{oa} = K_{ow}/K_{aw}$, $K_{aw} = K_h/(RT)$, 式中 K_{aw} 为空气-水分配系数, R 为气态常数 ($8.31(\text{Pa} \cdot \text{m}^3)/(\text{K} \cdot \text{mol})$), K_h 为 25°C 亨利常数 ($(\text{Pa} \cdot \text{m}^3)/\text{mol}$), T 为 25°C 时绝对温度 (298.15K)。

荷茎、蒲茎与蒲根中 PAHs 组分含量与 $\lg K_{ow}$ 的拟合直线基本平行,其可决系数相近 ($r^2 = 0.50, 0.69, 0.60$) (图 5a), 表明 K_{ow} 对蒲茎、苇茎与蒲根中 PAHs 含量具有类似影响;而苇根中 PAHs 组分含量与 $\lg K_{ow}$ 拟合直线的可决系数 ($r^2 = 0.29$) 和斜率均较小,表明苇根中 PAHs 组分含量与 $\lg K_{ow}$ 直线关系的拟合度较低,并且 K_{ow} 对苇根中 PAHs 含量的影响较小. 蒲叶与苇叶中 PAHs 组分含量与 $\lg K_{oa}$ 拟合直线的可决系数相近 ($r^2 = 0.47, 0.41$), 表明 K_{oa} 对蒲叶与苇叶中 PAHs 含量具有类似影响;而荷叶中 PAHs 组分含量与 $\lg K_{oa}$ 的拟合直线的可决系数 ($r^2 = 0.14$) 和斜率均较小,表明荷叶中 PAHs 组分含量与 $\lg K_{ow}$ 直线关系的拟合度较低,并且 K_{oa} 对荷叶中 PAHs 含量的影响较小(图 5b)。

3 结论

(1) 16 种优控多环芳烃总量 (PAH₁₆) 在三种挺水植物中的平均干重含量范围为 82.5 - 448.6 ng/g (dw), 同种植物的叶中 PAHs 含量最高、茎中次之、根中最低; PAHs 各组份在七种挺水组织中的含量具有显著的正相关关系, 表明 PAHs 在植物组织中的分布模式极为相似。

(2) 7 种挺水植物组织中, 均以低环 PAHs 为主, 中环 PAHs 次之, 高环 PAHs 很少, 其百分比范围分别为 66.2% (荷叶) - 89% (蒲茎)、10.2% (蒲茎) - 32.6% (荷叶) 以及 0.6% (蒲叶) - 3.7% (苇根); 其中, 菲、荧蒽、萘、芴、芘和屈 6 种组分在挺水植物组织中的平均百分含量较高, 约占 PAH₁₆ 的 89%。

(3) PAHs 在挺水植物中的含量与植物含脂率具有显著的正相关关系, 与 PAHs 组分的辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 以及辛醇-大气分配系数 (K_{oa}) 具有显著的负相关关系。

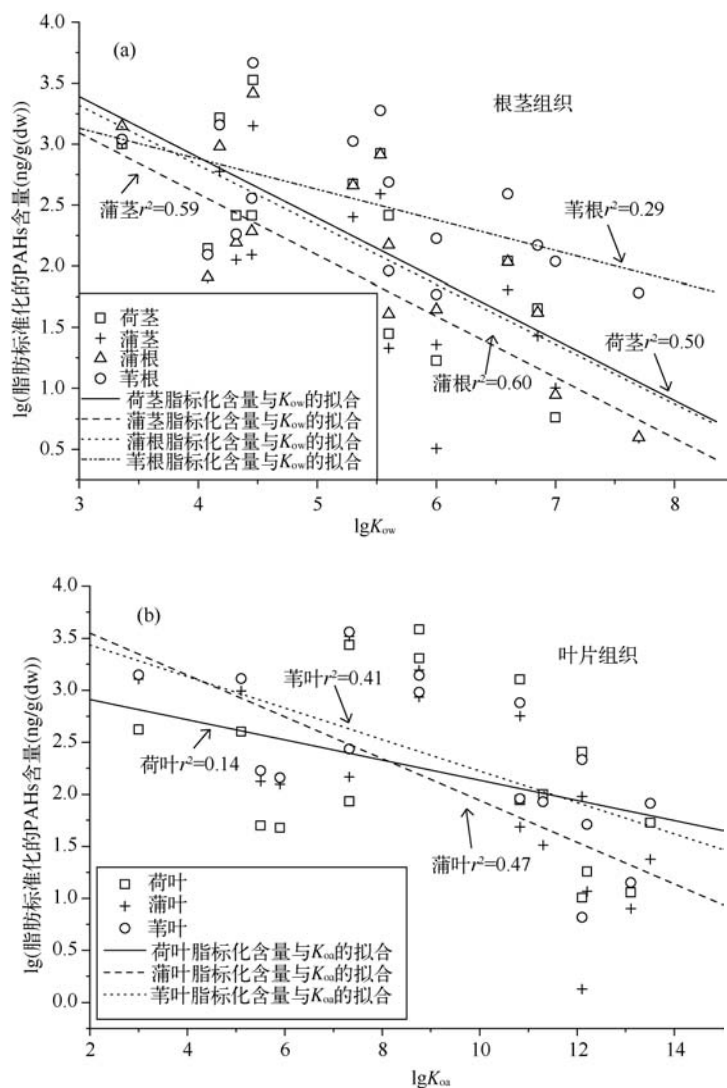


图5 小白洋淀水生植物中多环芳烃脂标化总含量(PAH_{16})与 K_{ow} 、 K_{oa} 的关系
Fig.5 Relationship between total lipid-normalized PAHs contents (PAH_{16}) and K_{ow} , K_{oa} in emergent macrophytes from Small Baiyangdian Lake

4 参考文献

- [1] 赵文昌,程金平,谢 海等. 环境中多环芳烃(PAHs)的来源与监测分析方法. 环境科学与技术, 2006, **29**(3): 105-108.
- [2] 田晓雪,周国逸,彭平安. 珠江三角洲地区主要树种叶片多环芳烃含量特征及影响因素分析. 环境科学, 2008, **29**(4): 849-854.
- [3] Wang YQ, Tao S, Jiao XC *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in leaf cuticles and inner tissues of six species of trees in urban Beijing. *Environmental Pollution*, 2008, **151**: 158-164.
- [4] Lin H, Tao S, Zuo Q *et al.* Uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by maize plants. *Environmental Pollution*, 2006, **148**: 614-619.

- [5] 焦杏春,陈素华,陶 澍. 水稻根系对多环芳烃的吸着与吸收. 环境科学, 2006, **27**(4): 760-763.
- [6] 凌婉婷,朱利中,高彦征等. 植物根对土壤中 PAHs 的吸收及预测. 生态学报, 2005, **25**(9): 2320-2325.
- [7] Tao S, Jiao XC, Chen SH *et al.* Uptake of vapor and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons by cabbage. *Environmental Pollution*, 2005, **140**: 13-15.
- [8] Tao S, Cui YH, Xu FL *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin. *The Science of the Total Environment*, 2004, **320**(1): 11-24.
- [9] Otvos E, Kozak IO, Fekete J *et al.* Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum essiforme*) in Hungary. *Environmental Science and Technology*, 2004, **330**: 89-99.
- [10] Camargo MCR, Toledo MCF. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits. *Food Control*, 2003, **14**(1): 49-53.
- [11] 刘建武,林逢凯,王 郁. 水生植物根系对多环芳烃(萘)吸收过程研究. 环境科学与技术, 2003, **26**(1): 32-34.
- [12] Zhong W, Wang M. Some polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables from Northern China. *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic /Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2002, **37**(2): 287-296.
- [13] Alfani A, Maisto G, Parti MV *et al.* Leaves of *Quercus ilex* L. as biomonitors of PAHs in the air of Naples (Italy). *Atmosphere Environment*, 2001, **35**: 3553-3559.
- [14] Hung H, Thomas GO, Jones KC *et al.* Grasse-air exchange of polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**: 4066-4073.
- [15] Howsam M, Jones KC, Ineson P. PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species; the concentrations and profiles. *Environmental Pollution*, 2000, **108**: 413-424.
- [16] Kaupp H, Blumenstock M, McLachlan MS. Retention and mobility of atmospheric particle-associated organic pollutant PCDD/Fs and PAHs in maize leaves. *New Phytology*, 2000, **148**: 473-480.
- [17] Bohme F, Welsch-pausch K, McLachlan MS. Uptake of airborne semivolatile organic compounds in agricultural plants: field measurements of interspecies variability. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**: 1805-1813.
- [18] Kipopoulou AM, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. *Environmental Pollution*, 1999, **106**: 369-380.
- [19] Boutsas D, Samara C. Dietary intake of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons via vegetables grown in an industrial Greek area. *The Science of the Total Environment*, 1998, **218**(2-3): 203-216.
- [20] Wagrowski DM, Hites RA. Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban, and rural vegetation. *Environmental Science and Technology*, 1997, **31**: 279-282.
- [21] Tremolada P, Burnett V, Calamari D *et al.* Spatial distribution of PAHs in the UK atmosphere using pine needles. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**: 3570-3577.
- [22] Daisuke N, Yukiko Y, Junzo S *et al.* Seasonal changes in the concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in *Azalea* leave and relationship to atmospheric concentration. *Chemosphere*, 1995, **30**(3): 409-418.
- [23] Simonich SL, Hites RA. Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere. *Nature*, 1994, **370**: 49-51.
- [24] Staci LS, Ronald AH. Organic pollutant accumulation in vegetation. *Environmental Science and Technology*, 1995, **12**: 2905-2914.
- [25] Simonich SL, Hites RA. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 1994, **28**: 939-943.
- [26] Wild SR, Jones KC. Polynuclear aromatic hydrocarbons uptake by carrots grown in sludge amended soil. *Journal of Environmental Quality*, 1992, **21**: 217-225.
- [27] Kampe W. Organic substances in soils and plants after intensive application of sewage sludge. In: Dirkzwager AH, Hermite PL eds. *Sewage treatment and use*. London: Elsevier Applied Science, 1989: 180-185.
- [28] 朱 樱,吴文婧,王军军等. 小洋淀水-沉积物系统多环芳烃的分布、来源与生态风险. 湖泊科学, 2009, **21**(5): 44-53.