

樟树叶片中多环芳烃含量的日变化特征

罗颖丽¹ 闫文德^{1,2,3} 田大伦^{1,3,4} 梁小翠^{1,2,3} 彭 钢¹

(1. 中南林业科技大学 长沙 410004; 2. 城市森林生态湖南省重点实验室 长沙 410004;

3. 湖南会同杉木林生态系统国家野外科学研究观测站 会同 418307;

4. 南方林业生态应用技术国家工程实验室 长沙 410004)

关键词: 多环芳烃(PAHs); 樟树叶片; 日变化

中图分类号: S718.43 文献标识码:A 文章编号:1001-7488(2010)06-0161-05

Diurnal Variation of Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the leaves of *Cinnamomum camphora*

Luo Yingli¹ Yan Wende^{1,2,3} Tian Dalun^{1,3,4} Liang Xiaocui^{1,2,3} Peng Gang¹

(1. Central South University of Forestry and Technology Changsha 410004;

2. Provincial Key Lab of Urban Forest Ecology in Hunan Changsha 410004;

3. National Key Station for Field Scientific Observation & Experiment Huitong 418307;

4. National Engineering Lab for Applied Technology of Forestry & Ecology in South China Changsha 410004)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a kind of persistent toxic organic pollutants which widely exist in environment. In this study, the diurnal variation of PAHs concentrations in leaves of *Cinnamomum camphora* was analyzed. The result showed that the concentrations of the total PAHs in the leaves in the daytime were much lower than those at night, and the result was well consistent with the diurnal variation of PAHs in the atmosphere deposition. 3- and 4-rings PAHs compounds were main components of the tested 16 PAHs and the concentrations formed around 80% of the total PAHs. However, the low-rings PAHs and high-rings PAHs accounted for respectively only approximate 10.40% and 9.81% of the total PAHs. PHE was a main component of Σ PAHs. The ratio of molecule indicators suggested that the PAHs in the leaves of *C. camphora* were originated from both petroleum and pyrolytic.

Key words: PAHs; leaves of *Cinnamomum camphora*; diurnal variation

多环芳烃(PAHs)是由2个或者2个以上苯环组成的一类复杂烃类,它广泛存在于环境中,是由包含C和H的化合物不完全燃烧形成的(Ribes *et al.*, 2003)。城市环境中多环芳烃的最重要来源是化石燃料的燃烧,包括钢铁和石油工业生产中的排放和城市非工业区室外环境供暖燃煤和机动车燃油中的释放(Ribes *et al.*, 2003; 王雅琴等, 2004)。近几十年来,多环芳烃由于其“三致”效应引起了人们的广泛关注,而植物体能够富集大气中的多环芳烃,所以人们常利用植物体来研究大气中的多环芳烃状况,许多学者在植物体(如地衣、苔藓和松针等)对PAHs的富集机理方面做了大量工作(Bacci *et al.*, 1990; Schreiber *et al.*, 1992; Simonich *et al.*, 1994a, 1995; Tolls *et al.*, 1994; Kipopoulou *et al.*, 1999;

McLachlan *et al.*, 1999),而对植物吞噬多环芳烃行为的节律研究较少。随着现代化城市进程的加快,机动车数量快速大量增加,城市空气中PAHs主要源于汽车尾气的排放,对城市环境安全造成严重威胁。城市森林具有接纳空气中PAHs的能力,尤其是森林的叶片能直接吸收空气中的PAHs。近年来,在植物和森林生态系统中多环芳烃的含量研究方面也在逐渐开展(Halsall *et al.*, 1994; Simonich *et al.*, 1994b; Daisuke *et al.*, 1994; 董瑞斌等, 1999; 潘勇军等, 2004; 刘国卿等, 2005; 田大伦等, 2006; 闫文德等, 2006),但是对植物叶片中多环芳烃的含量探讨不多,对植物叶片中多环芳烃含量的日变化特征研究尚属空白。

樟树(*Cinnamomum camphora*)为常绿乔木,树

收稿日期:2009-07-19; 修回日期:2010-04-06。

基金项目:国家自然科学基金(30870455, 30771700, 30571487); 湖南省科技厅重点项目(2006SK4059, 2007SK430); 国家林业公益性行业科研专项经费项目(200704015, 200804030); 国家野外科学观测研究站项目(20060515, 200708227); 国家林业局重点项目(2006-11, 2007-R23)。

冠广卵形,树皮灰褐色,纵裂,叶互生,卵状椭圆形,薄革质,喜温暖湿润气候,枝叶茂密,冠大荫浓,吸毒、抗毒性能较强,在南方被广泛应用于庭荫树、行道树防护林及风景林(陈有民,1990)。本文通过测定樟树叶片中多环芳烃含量,分析其日变化特征,探讨导致该变化的因素,为评价和比较不同树种吸收多环芳烃的变化节律提供数据支持,为城市森林树种的配置及生态环境建设提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况 试验地设在湖南省长沙市中南林业科技大学树木园内,地处 112°48' E, 28°03' N。当地年均气温 16.8 °C,极端最高气温 40.6 °C,最低气温 -12 °C,年均降水量 1 400 mm,无霜期 270 ~ 300 天,日照时数年均 1 677.1 h,属典型的亚热带湿润季风气候。

1.2 样品采集 本研究在试验地内随机选取 3 棵樟树作为样树,于 2008 年 10 月 14 日分别在 8:00, 14:00, 20:00 和次日凌晨 2:00 在固定样树的大致相同部位进行 4 次樟树叶片采集,叶片采集后装入塑料袋内,自然风干,粉碎过筛放入铝盒内待用。本次样品采集的天气对于本试验地秋季气候条件具有典型的代表性。

1.3 PAHs 提取与测定 本研究测定的 16 种多环芳烃为美国环保局优先控制的污染物(表 1)。分别为萘(Naphthalene)、芴烯(Acenaphthylene)、芴(Acenaphthene)、芴(Fluorene)、菲(Phenanthrene)、

蒽(Anthracene)、荧蒽(Fluoranthene)、芘(Pyrene)、苯并(a)蒽[Benzo(a)anthracene]、屈(Chrysene)、苯并(b)荧蒽[Benzo(b)fluoranthene]、苯并(k)荧蒽[Benzo(k)fluoranthene]、苯并(a)芘[Benzo(a)pyrene]、茛苳(1,2,3-cd)芘[Indeno(1,2,3-cd)pyrene]、二苯并(a,h)蒽[Dibenzo(a,h)anthracene]、苯并(g,h,i)芘[Benzo(g,h,i)perylene]。

PAHs 的提取采用超声提取法(高彦征等,2005)。准确称取 1 g 上述制备好的植物样品于 10 mL 的玻璃离心管中,加入有机萃取剂(1:1 的丙酮和二氯甲烷溶液)共 8 mL,并在超声水浴中超声萃取 60 min,然后放入低速冷冻离心机内以 2 000 r·min⁻¹离心 15 min,将萃取液收集后转移到 50 mL 旋转蒸发瓶中;40 °C 恒温下将萃取液浓缩至干,用 29 mL 二氯甲烷分 2 次将浓缩物洗脱后过硅胶柱净化,洗脱液收集至旋转蒸发瓶,40 °C 恒温下浓缩至干,加入 5 mL 二氯甲烷,放入氮吹仪中吹至 1 mL,转移到小瓶中待测。

用 Agilent 6890GC/5973MS 气质联用仪测定 PAHs 含量。分析条件:色谱柱为 HP-5 毛细管色谱柱(30 m×0.125 mm)。不分流进样,检测器温度 300 °C,载气为高纯 N₂,分离多环芳烃温度梯度为:60 °C $\xrightarrow{20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 100 °C (5 min) $\xrightarrow{8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250 °C (5 min) $\xrightarrow{10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 290 °C (10 min),进样量为 2 μL(潘勇军等,2004)。

表 1 16 种优控多环芳烃组分

Tab. 1 Sixteen PAHs from EPA priority list

组分 Component	环数 Ring number	组分 Component	环数 Ring number
萘 Naphthalene (NAP)	2	苯并(a)蒽 Benz(a)anthracene (BaA)	4
芴烯 Acenaphthylene (ACY)	3	屈 Chrysene (CHR)	4
芴 Acenaphthene (ACE)	3	苯并(a)芘 Benzo(a)pyrene (BaP)	5
芴 Fluorene (FLO)	3	苯并(k)荧蒽 Benzo(k)fluoranthene (BkF)	5
菲 Phenanthrene (PHE)	3	苯并(b)荧蒽 Benzo(b)fluoranthene (BbF)	5
蒽 Anthracene (ANT)	3	苯并(g,h,i)芘 Benzp(g,h,i)pyrene (BghiP)	6
荧蒽 Fluoranthene (FLA)	4	二苯并(a,h)蒽 Dibenzo(a,h)anthracene (DahA)	5
芘 Pyrene (PYR)	4	茛苳(1,2,3-cd)芘 Indeno(1,2,3-cd)pyrene (IcdP)	6

2 结果与分析

2.1 叶片中各环 PAHs 的含量特征 如图 1 所示,在所测的 16 种 PAHs 中,中环(3~4 环)化合物为 PAHs 的主要成分,几乎占 PAHs 总量的 80%,其中菲(PHE)为绝对优势化合物,占总 PAHs 的 26.13%,其次是荧蒽(FLA)和芘(PYR)分别占 14.23% 和 12.71%,而低环(2 环)和高环(5~6 环)

化合物分别只占总量的 10.40% 和 9.81%。

2.2 叶片中各环 PAHs 日变化 1) 叶片中低中环 PAHs 日变化 4 环以下低分子量的化合物,因蒸汽压较高,主要以气态的形式存在(毕新慧等,2004),如图 2 所示,樟树叶片中 2~4 环 PAHs 含量的日变化规律比较一致,大部分的低中环 PAHs 含量在早晨 8:00 处于较低水平,到下午 14:00 时达到最低点,之后在晚上 20:00 达到最高水平,次日凌晨 2:00

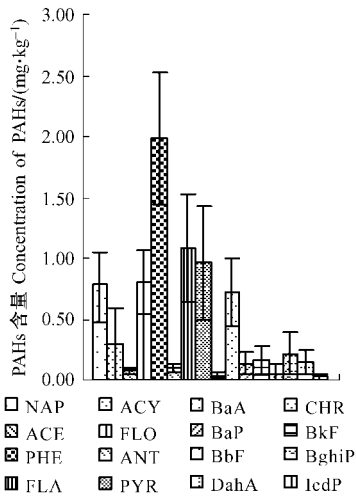


图 1 樟树叶片中各环 PAHs 含量
Fig. 1 Concentration of individual PAHs in *C. camphora* leaf

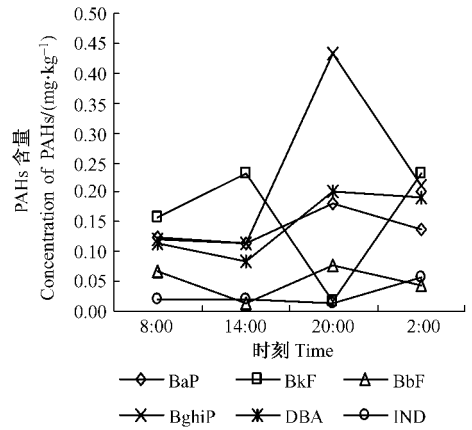


图 3 樟树叶片高环 PAHs 含量日变化
Fig. 3 Diurnal variation of high rings PAHs in the leaves of *C. camphora*

又开始回落,其各个时间的含量顺序为 20:00 > 2:00 > 8:00 > 14:00。

2) 叶片高环 PAHs 日变化 PAHs 是半挥发性污染物,在空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,5~6 环的 PAHs 属于难挥发性化合物,多数是以颗粒态的形式存在(毕新慧等,2004)。从图 3 可以看出,樟树叶片中的大部分高环 PAHs 在下午 14:00 处于最低水平,而在晚上 20:00 达到最高,早晨 8:00 和凌晨 2:00 的 PAHs 含量基本持平;只有苯并(k)荧蒹(BkF)在下午 14:00 达到最高水平,晚上 20:00 处于最低点,与其他 PAHs 完全相反。

3 讨论

3.1 PAHs 来源分析 PAHs 在环境中的组成和分布取决于其来源与传输过程(Neff,1979),因此可以用 PAHs 特征组分的分子指标来判断其来源:高温燃烧源或石油来源(Colombo *et al.*,1989)。菲/蒹的比值可用来指示环境中的 PAHs 的来源(Yunker *et al.*,2002),菲/蒹的比值小于 10,指示样品的 PAHs 主要来源于燃料的高温燃烧,菲/蒹的比值大于 10,指示样品的 PAHs 主要来源于石油源;荧蒹/芘的比值也能指示 PAHs 的来源(Sicre,1987),荧蒹/芘的比值小于 1,指示样品的 PAHs 主要来源于石油源;荧蒹/芘的比值大于 1,指示样品的 PAHs 主要来源于燃料的高温燃烧。在本研究中,樟树叶片的菲/蒹比值为 18.82,远远超过 10,所以从这个指标可以分析出叶片中的 PAHs 来源于石油源;而从 PAHs 的荧蒹/芘比值来看,荧蒹/芘的比值为 1.12,表示叶片中的 PAHs 大部分来源于燃料的高温燃烧;综合这 2 个指标的结果看来,本试验区内的 PAHs 既有石油源,也有来自于燃料的高温燃烧源。这主要是由于校园内既有车辆尾气的污染也有生活区中的燃料燃烧源。

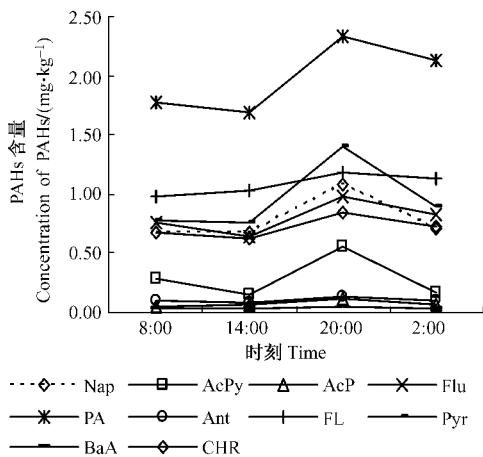


图 2 樟树叶片低中环 PAHs 含量日变化
Fig. 2 Diurnal variation of low and middle rings PAHs in the leaves of *C. camphora*

3.2 叶片 ΣPAHs 的含量日变化规律 植物能够富集周围环境中的多环芳烃,有研究表明,通过气孔进入植物体内是植物叶片吸收干沉降有机污染物(包括多环芳烃)的最主要方式(Zun *et al.*,2001),因此植物体可以作为周围大气环境的监测器来反映一定时期内的大气多环芳烃污染状况。对文献归纳结果发现,植物中 PAHs 多在 20~1 000 ng·g⁻¹ 范围内(董瑞斌,1999),本研究中樟树叶片内多环芳烃含量远高于此范围,这可以说明在这一时期内试验区,

即中南林业科技大学内受到的较严重的多环芳烃有机物污染。

在本研究中,如图4所示,樟树叶片中 Σ PAHs含量日变化规律为早晨8:00处于较低水平,下午14:00达到最低,然后回升,在晚上20:00处于最高水平,凌晨又回落到较低。有研究表明,大气中的PAHs由于白天低层空气不够稳定,风速较大,利于污染物的稀释和扩散,同时光化学作用可以降解一部分的PAHs,所以含量较低;而晚上由于大气逆辐射,地面风速降低,污染物不易扩散,含量较高(叶翠杏等,2006)。在本研究的结果显示,樟树叶片中的低中环PAHs和大部分高环PAHs的日变化规律与大气中的变化基本一致,这就表明,樟树叶片能够吞噬周围环境中的PAHs,并且与之处于动态平衡中。某些高环的部分PAHs表现出与大气中PAHs的含量的差异,可能是因为高环PAHs多为颗粒状吸附于叶片表面,受外界干扰较之于低环PAHs大。

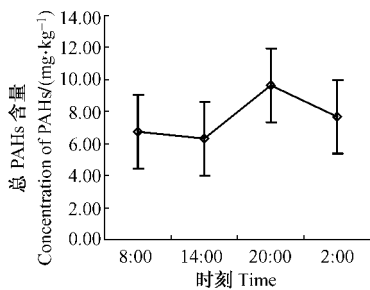


图4 樟树叶片 Σ PAHs含量日变化

Fig.4 Diurnal variation of Σ PAHs in the leaves of *C. camphora*

4 结论

1) 在所检测的16种PAHs中,中环(3~4环)化合物为主要成分,几乎占总量的80%,而低环(2环)和高环(5~6环)的化合物分别只占总量的10.40%和9.81%,并且菲(PHE)为绝对优势化合物。

2) 本研究中樟树叶片内总PAHs含量日变化呈现出白天低、夜晚高的规律,在下午14:00达到最低,而夜晚20:00处于最高值,这与大气中PAHs的日变化一致。

3) 经过分子标志物比值法分析PAHs的来源后,发现本研究区内PAHs来源中石油源和燃烧源均占有一定的比例,应加强对环境中PAHs的监测和治理。

4) 植物叶片能够吞噬富集周围环境中的PAHs,因此植物可以作为环境的监测器来反映周

围的环境状况,同时可通过合理配置城市树种,发挥城市森林在净化城市空气上的作用。

参 考 文 献

- 毕新慧,盛国英,谭吉华,等. 2004. 多环芳烃在大气中的相分布. 环境科学学报, 24(1): 101-106.
- 陈有民. 1990. 园林树木学. 北京: 中国林业出版社, 377-378.
- 董瑞斌,许东风. 1999. 多环芳烃在环境中的行为. 环境与开发, 14(4): 10-12.
- 高彦征,朱利中,凌婉婷,等. 2005. 土壤和植物样品的多环芳烃分析研究方法研究. 农业环境科学学报, 24(5): 1003-1006.
- 刘国卿,张干,刘向,等. 2005. 大气中多环芳烃(PAHs)在松针和SPMD上的分布. 环境化学, 24(1): 81-85.
- 潘勇军,田大伦,唐大武,等. 2004. 樟树林生态系统中多环芳烃含量和分布特征. 林业科学, 40(6): 1-7.
- 田大伦,闫文德,康文星,等. 2006. 樟树林地土壤多环芳烃的含量及其分布特征. 林业科学, 42(11): 12-16.
- 王雅琴,左谦,焦杏春,等. 2004. 北京大学及周边地面非取暖期植物叶片中的多环芳烃. 环境科学, 25(4): 23-27.
- 闫文德,田大伦,潘勇军,等. 2006. 樟树林生态系统水文学过程中多环芳烃的迁移和转化机研究. 生态学报, 26(6): 1882-1888.
- 叶翠杏,王新红,印红玲,等. 2006. 厦门市大气PM_{2.5}中多环芳烃的昼夜变化特征. 环境化学, 25(3): 356-359.
- Bacci E, Calamari D, Gaggi C, et al. 1990. Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves: experimental measurements and correlation. Environ Sci Technol, 24(6): 885-889.
- Colombo J C, Pelletier E, Brochu C, et al. 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbon distribution indices: Case study, Rio de la Plata estuary, Argentina. Environmental Science and Technology, 23(7): 888-894.
- Daisuke N, Yukiko Y, Junzo S, et al. 1994. Seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Azalea* leave and relationship to atmospheric concentration. Environmental Science and Technology, 28: 939-943.
- Halsall C J, Coleman P J, Brian J D, et al. 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons in U. K urban air. Environmental Science and Technology, 28(13): 2380-2386.
- Kipoupolou A M, Manoli E, Samara C. 1999. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. Environmental Pollution, 106(3): 369-380.
- McLachlan M S. 1999. Framework for the interpretation of measurements of SOCs in plants. Environ Sci Technol, 33(11): 1799-1804.
- Neff J M. 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fates and biological effects. Applied Science, 15(4): 262-266.
- Ribes A, Grimalt J O, Garcia C J T, et al. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in mountain soils of the subtropical atlantic. Journal of Environmental Quality, 32: 977-987.
- Schreiber L, Schoenher J. 1992. Uptake of organic chemicals in conifer needles: surface adsorption and permeability of cuticles. Environ Sci Technol, 26(1): 153-159.

- Sicre M A , Marty J C , Saliot A , *et al* . 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea; occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, 21 : 2247 – 2259.
- Simonich S L, Hites R A. 1994a, Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere. *Nature*, 370: 49 – 51.
- Simonich S L, Hites R A. 1994b. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol*, 28 (5): 939 – 943.
- Simonich S L, Hites R A. 1995. Organic pollutant accumulation in vegetation. *Environ Sci Technol*, 29 (12): 2905 – 2914.
- Tolls J, McLachlan M S. 1994. Partitioning of semivolatile organic compounds between air and *Loilum multiflorum* (Welsh Ray Grass). *Environ Sci Technol*, 28(1) : 159 – 166.
- Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al*. 2002. PAHs in the Fraser river basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH sources and composition. *Organic Geochemistry*, 33: 489 – 515.
- ZunY T, Keri C H. 2001. Uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by broad leaves: analysis of kinetic limitations. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1: 275 – 283.

(责任编辑 郭广荣)