

中国科学院广州地球化学研究所

区域环境污染与控制学科组

千字文



[2014年10月, 第1期]

目录

DNA 提取技术小综述（江龙飞）	1
塑化剂研究进展（孙迎涛）	3
文献综述（蒋昊余）	6
土壤微生物磷脂脂肪酸的碳同位素技术在森林土壤碳循环研究中的应用浅析（姜懿珊） .	10
山地气候对 POPs 的影响（刘昕）	13
植物对养分的吸收转运机制（王少锐）	16
碳同位素技术在研究有机污染物中的应用（莫扬之）	18
大气中的硝基多环芳烃（NPAHs）（申铠君）	25

DNA 提取技术小综述

江龙飞

为了研究土壤环境中一些不可培养微生物的种类及其功能, 从土壤中提取 DNA 已经成为实验研究中一个不可或缺的部分。人们通过玻璃珠振荡, 超声波破碎等物理方法来提高 DNA 提取量。这些方法的确可以获得更高的 DNA 量, 但是所得到的 DNA 片段长度往往在 5-10kb 之间, 甚至更短 (Ogram et al., 1987)。这样的 DNA 难以适应后续的分析, 短片段 DNA 作为模板进行 PCR 时容易产生嵌合体, 导致结果不准确 (Liesack et al., 1991)。近年来, 为了深入研究土壤中微生物功能, 挖掘新的基因资源, 宏基因组文库开始被引入。建立宏基因组文库则必须保证 DNA 的片段完整性, 特别是某些表达次级代谢产物的基因, 其基因簇长度有几十甚至上百 bp。商业化的试剂盒以及物理破碎提取 DNA 的方法难以满足要求。

Zhou 等对 DNA 提取方法进行了总结和改进, 使得从土壤中获得 DNA 片段大于 23kb (Zhou et al., 1996)。其提取方法如下: 5g 土壤中加入 13.5mL DNA 提取缓冲液 (100 mM Tris-HCl [pH 8.0], 100 mM Na-EDTA [pH 8.0], 100 mM Na₃PO₃ [pH 8.0], 1.5 M NaCl, 1% CTAB) 和 100 μ L 蛋白酶 K (10 mg/mL), 37 $^{\circ}$ C 下 225rpm 振荡 30 分钟。然后加入 1.5mL 20% 的 SDS 溶液 65 $^{\circ}$ C 水浴 2 小时, 每隔 15-20 分钟颠倒混匀一次。离心, 取上清, 用等体积氯仿异戊醇 (24:1) 抽提, 水相用 0.6 体积的异丙醇沉淀, 离心, 用 70% 的乙醇洗涤, 最后将 DNA 溶解于 500 μ L 水中。根据此方法提取的 DNA 片段长度可以达到 23kb 以上。

大于 23kb 的 DNA 构建文库可以得到一些完整的基因簇, 但是某些代谢产物合成基因簇往往具有非常高的片段长度。Helene 等利用间接提取法提取土壤中的 DNA, 得到了大于 100kbp 的片段 (Bertrand et al., 2005), 这一长度的 DNA 基本满足了构建大片段宏基因组文库的需求。该方法首先悬浮土壤颗粒, 振荡, 使细胞和土壤颗粒尽量分开, 分离除去土壤颗粒, 回收细胞, 然后提取细胞中的 DNA。间接法提取的 DNA 片段虽然很大, 但是 DNA 的产量却很低, 只有直接提取法的十分之一不到。这会导致很多低丰度微生物的基因组 DNA 得不到回收, 构建的文库所含的基因信息没有直接法丰富。

土壤 DNA 提取的另外一个问题是提取的 DNA 中含有大量的腐殖酸, 如果不去除, 会影响下游的分子克隆实验。在提取液中加入 PVPP (交联聚乙烯吡咯烷酮) 可以很好的去除 DNA 的腐殖酸, 提高 DNA 的纯度 (Holben et al., 1988)。Zhou 的文献同时也提出, 通过琼脂糖凝胶电泳的方法可以纯化 DNA, 另外, CTAB (十六烷基三甲基溴化铵) 不仅可以裂解细胞, 也可以减少 DNA 中腐殖酸的污染。

现在的商业试剂盒使得土壤DNA的提取工作变得相对简单快速, 其去除腐殖酸的能力也相当突出。但是对于想要构建宏基因组文库的研究者来说, 手工提取依旧是不可或缺的获取合适片段长度DNA的唯一方案。

参考文献:

- Bertrand, H., Poly, F., Van, V.T., Lombard, N., Nalin, R., Vogel, T.M., Simonet, P., 2005. High molecular weight DNA recovery from soils prerequisite for biotechnological metagenomic library construction. *Journal of Microbiological Methods* 62, 1-11.
- Holben, W.E., Jansson, J.K., Chelm, B.K., Tiedje, J.M., 1988. DNA Probe Method for the Detection of Specific Microorganisms in the Soil Bacterial Community. *Applied and Environmental Microbiology* 54, 703-711.
- Liesack, W., Weyland, H., Stackebrandt, E., 1991. Potential Risks of Gene Amplification by Pcr as Determined by 16s Rdna Analysis of a Mixed-Culture of Strict Barophilic Bacteria. *Microbial Ecology* 21, 191-198.
- Ogram, A., Sayler, G.S., Barkay, T., 1987. The Extraction and Purification of Microbial DNA from Sediments. *Journal of Microbiological Methods* 7, 57-66.
- Zhou, J.Z., Bruns, M.A., Tiedje, J.M., 1996. DNA recovery from soils of diverse composition. *Applied and Environmental Microbiology* 62, 316-322.

塑化剂研究进展

孙迎涛

1. 塑化剂

邻苯二甲酸酯类化合物 (PAEs) 常作为塑化剂广泛用于工业和日常生活的人工合成高分子化合物 (Staples et al, 1997)。PAEs 种类繁多, 最常见的是邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) (Mersiowsky et al., 2001)。作为全球用量最大的 PAEs 类增塑剂, 广泛应用在儿童玩具、牙刷和服装的生产上, 其在塑料制品中的含量高达 50% 左右。在塑料制品中, 邻苯二甲酸酯与聚烯烃类塑料分子之间由氢键或范德华力连接, 彼此保留各自相对独立的化学性质, 因此随使用时间的推移, 可由基质中迁移到外环境, 造成环境污染 (Bauer et al, 1997)。近来的研究指出, PAEs 主要的危害在于环境激素作用, 可在极低的浓度下干扰人和动物的内分泌系统 (Gu et al, 2005)。目前研究已经在土壤、河流、湖泊、海洋底质、饮用水、垃圾场及食品等中检测到 PAEs 的存在, PAEs 已成为全球最普遍的有机污染物之一 (Xie, et al, 2007; Cai et al, 2008; Zeng and Cui et al., 2009)。

2. 降解研究

影响其降解的因素。Chang 等(2009)设计单因素实验, 研究 pH、温度、污染物浓度对污染土壤 PAEs 降解影响, 结果表明最佳的培养条件为: pH 为 7, 温度为 30°C, 污染物浓度为 50ppm, 而不同培养条件对其降解过程无影响(所有处理仅检测到中间产物邻苯二甲酸)。在探明最佳培养基础上, 研究堆肥种类、添加量和颗粒大小对污染土壤 PAEs 降解影响, 其结果表明土壤与堆肥 1: 0.5 混合时, PAEs 的降解率最高, 而堆肥颗粒大小对 PAEs 降解率无显著影响。

生物降解研究。近年来, 高效降解 PAEs 的菌株已经从各类环境中分离得到, 但并非所有的菌株都能完全矿化 PAEs, 部分菌株只能将 PAEs 转化成单脂, 或者进一步转化成邻苯二甲酸。在此基础上, 利用各种降解菌构建功能菌群, 通过不同菌株的协同作用完全矿化 PAEs。Vega 等 (2003) 研究发现 *Arthrobacter* sp. 能够将邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 转化为邻苯二甲酸单甲酯 (MMP), 但不能将 MMP 进一步转化为邻苯二甲酸 (PA), 但是这个菌株却有 PA 的降解能力; 而另一个菌株 *Sphingomonas paucimobilis* 能够将 MMP 转化为 PA, 并且能完全降解 PA, 但是却不能完成 DMP 到 MMP 的转化。因此, 利用 *Arthrobacter* sp. 和 *Sphingomonas paucimobilis* 两种细菌构建的菌群能够很好的完全矿化 DMP。

生物代谢途径研究。前人对细菌在好氧条件下对 PAEs 的代谢途径做了深入研究。PAEs

的好氧细菌降解主要分三个过程: 脂键水解、邻苯二甲酸和原儿茶酚降解三个过程。其中, 脂键水解是 PAEs 细菌好氧降解共同的第一步, PAEs 水解形成邻苯二甲酸, 而邻苯二甲酸的降解是完成整个降解过程的关键步骤。邻苯二甲酸的降解主要有以下两条途径 (图 1): 革兰氏阴性菌通过邻苯二甲酸 4,5 双加氧酶的作用氧化邻苯二甲酸生成顺式-4,5-二羟基-4,5-二氢邻苯二甲酸, 然后脱氢生成 4,5-二羟基邻苯二甲酸, 后者再通过脱羧生成原儿茶酚; 而革兰氏阳性菌则是在邻苯二甲酸的碳 3-4 位氧化和脱氢生成 3,4-二羟基邻苯二甲酸, 最后再通过脱羧形成原儿茶酚 (Stingley et al, 2004)。原儿茶酚通过正位或偏位开环形成相应的有机酸, 进而转化成丙酮酸、琥珀酸、草酰乙酸等进入三羧酸循环, 最终转化为 CO_2 和 H_2O 。

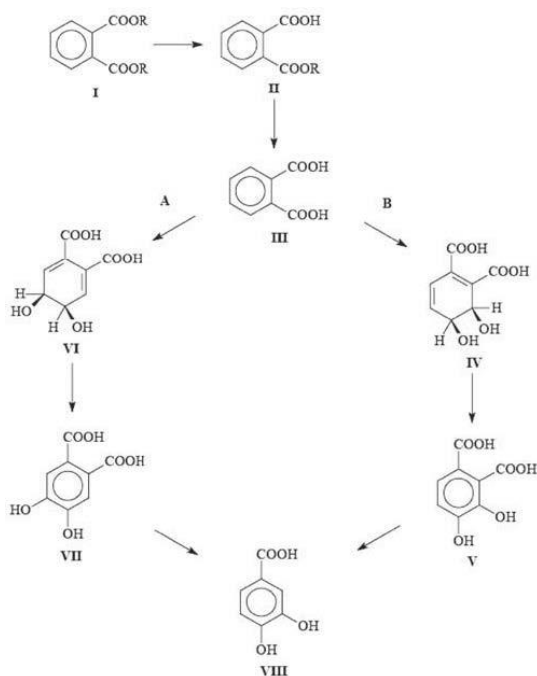


图 1 PAEs 的细菌好氧降解-邻苯二甲酸降解

注: A 为革兰氏阴性菌代谢途径; B 为革兰氏阳性菌代谢途径。

参考文献:

- Chang, B. V. and Y. S. Lu, et al. (2009). "Biodegradation of phthalate esters in compost-amended soil." *Chemosphere* 74 (6): 873-877.
- Zeng, F. and K. Cui, et al. (2009). "Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China." *Journal of Hazardous Materials* 164 (2-3): 1171-1178.
- Cai, Q.Y., Mo, C.H., Wu, Q.T., Katsoyiannis, A., Zeng, Q.Y., 2008. The status of soil

- contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: a review. *Science Total Environment* 389, 209-224.
- C.A. Staples, D.R. Peterson, T.F. Urbanerton, W.J. Adams, The environmental fate of phthalate esters: a literature review, *Chemosphere* 35 (1997) 667-749.
- Mersiowsky I, Weller M, Ejlertsson J. Fate of plasticized PVC products under landfill conditions: a laboratory-scale landfill simulation reactor study. *Water Res*, 2001, 35: 3063-3070
- Bauer MJ, Herrmann R. Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes. *Sci Total Environ*, 1997, 208: 49-57
- Gu JD, Li JX, Wang YY. Biochemical pathway and degradation of phthalate ester isomers by bacteria. *Water Sci & Technol*, 2005, 52: 241-248
- Stingley RL, Brezna B, Khan AA, Cerniglia CE. Novel organization of genes in a phthalate degradation operon of *Mycobacterium vanbaalenii* PYR-1. *Microbiology*, 2004, 150: 2749~3761
- Vega D, Bastide J. Dimethylphthalate hydrolysis by specific microbial esterase. *Chemosphere*, 2003, 51: 663~668
- Xie, Z., Ebinghaus, R., Temme, C., Lohmann, R., Caba, A., Ruck, W., 2007. Occurrence and air-sea exchange of phthalates in the Arctic. *Environmental Science and Technology* 41, 4555-4560

文献综述

蒋昊余

生物质主要是指农林业生产过程中除粮食、果实以外的秸秆、树木等木质纤维素、农产品加工业下脚料、农林废弃物及畜牧业生产过程中的禽畜粪便和废弃物等物质。植物生物质由纤维素, 半纤维素, 木质素, 蛋白质, 氨基酸和其他包括可挥发性物质(酒精, 醛, 萜烯等)的代谢物, 还有矿物质(10%)和水(60%)等构成(Andreae and Merlet, 2001)。生物质的历史可追溯至 3.5-4 亿年前, 那时大地植被进化, 产生大量易燃有机物。随后人类出现, 于 150-200 万年前, 人类学会利用野火来准备食物、狩猎和控制领地。相关的煤炭记录显示, 人类活动与燃烧频率具有明显相关性(Andreae, 1991)。在这之后, 生物质燃烧作为能源广泛使用在农业和经济领域上, 用于清除森林, 牧场农田管理, 农业废物燃烧, 烹饪, 制成煤炭成品和其他能源产品等。受季节性, 地理位置和燃烧类型等各方面影响, 生物质燃烧的时间和空间分布也有所不同, 一般集中在干季的热带草原和森林。

生物质的呼吸分解代谢会产生类似光合作用-呼吸作用的非生物平衡的可逆反应, 长时间来看, 可认为生物质燃烧能将固定在植物内的 CO_2 重新释放, 不会增加大气中 CO_2 的含量。然而, 生物质燃烧后, 短时间内并不能重新生长。 CO_2 进入大气, 直至由其他反应被去除, 从而产生大气污染, 进而产生温室效应, 影响全球气候变化(Andreae, 1991)。研究显示, 生物质燃烧导致的空气污染不仅影响该区域, 还促进 POPs 污染, 并使得污染物进行长距离迁移, 影响全球大气的变化。Chang, ShunShiang 等人对远距离燃烧导向的 POPs (PBDD/Fs, PBBs and PBDEs) 的大气传输进行了讨论。研究生物质燃烧期间(3 月至 4 月), 泰国清迈, 越南岷港和台湾鹿林等地大气 POPs 的情况变化。结果显示生物质燃烧能够增加大气中溴代 POPs 的浓度, 鹿林的大气 POPs 受亚洲东南部生物质燃烧所影响, 浓度与生物质燃烧相关(Chang et al., 2013)。

生物质燃烧对大气的研究始于上世纪 70 年代和早期 80 年代, 已陆续发现所排放的污染物包括以下: CO 、 CO_2 、 CH_4 、其他碳氢化合物; NO 、 NO_2 、 N_2O 、 NO_x ; NH_3 ; SO_2 ; O_3 ; 甲基卤素 (CH_3Cl 、 CH_3Br 、 CH_3I); 颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10}); 芳香烃类 (PAHs); 少量 HCN 和乙腈等。就环境影响来说, 导致大气对流层和平流层臭氧污染、扰乱臭氧循环; 改变气候; 引起酸沉降; 扰乱生态系统营养盐循环和土壤降解过程等。而对于人类自身健康, 污染气体和颗粒物将严重影响人类的呼吸系统健康, 使老人、小孩等易感人群患哮喘、肺炎和癌症的几率大大提高(Alves de Oliveira et al., 2011)。

不同植被的燃烧类型的不同燃烧组成，结构，点燃原因，燃烧效率，很大程度上会影响污染物的排放因素和排放比，使产生的污染物分别在不同燃烧阶段进行排放，对污染物的分布和传播造成影响。与化石燃料相比，生物质燃烧的数据资料具有分散性，增加了人类获得和使用的难度。Andreae 等人使用外推法对生物质燃烧产生的物质进行了估计分析，得出排放因素，从而将多类生物质燃烧产物情况进行了推导整合(Andreae and Merlet, 2001)。

过去 2000 年，气候和人类对生物质燃烧的影响揭示了之间的相关性。图 1 为 Marlon, J. R.等人重建的生物质燃烧、全球气候、人口、和农业用地覆盖的模型结果。由图可见，全球生物质燃烧水平在公元 1 到 1750 是下降的，1750-1870 年急剧上升。1870 年后全球燃烧突然下降。早期生物质燃烧主要受全球变冷的趋势影响下降，尽管此时人口开始增长。之后的生物质燃烧水平增长与人类活动影响增强密切相关，如人口增长和土地利用的变更。经估计，全球范围内的过度放牧，农业和火情管理加强等原因，尽管大气温度和人口继续增长，生物质燃烧的最终情况还是会下降(Marlon et al., 2009)。

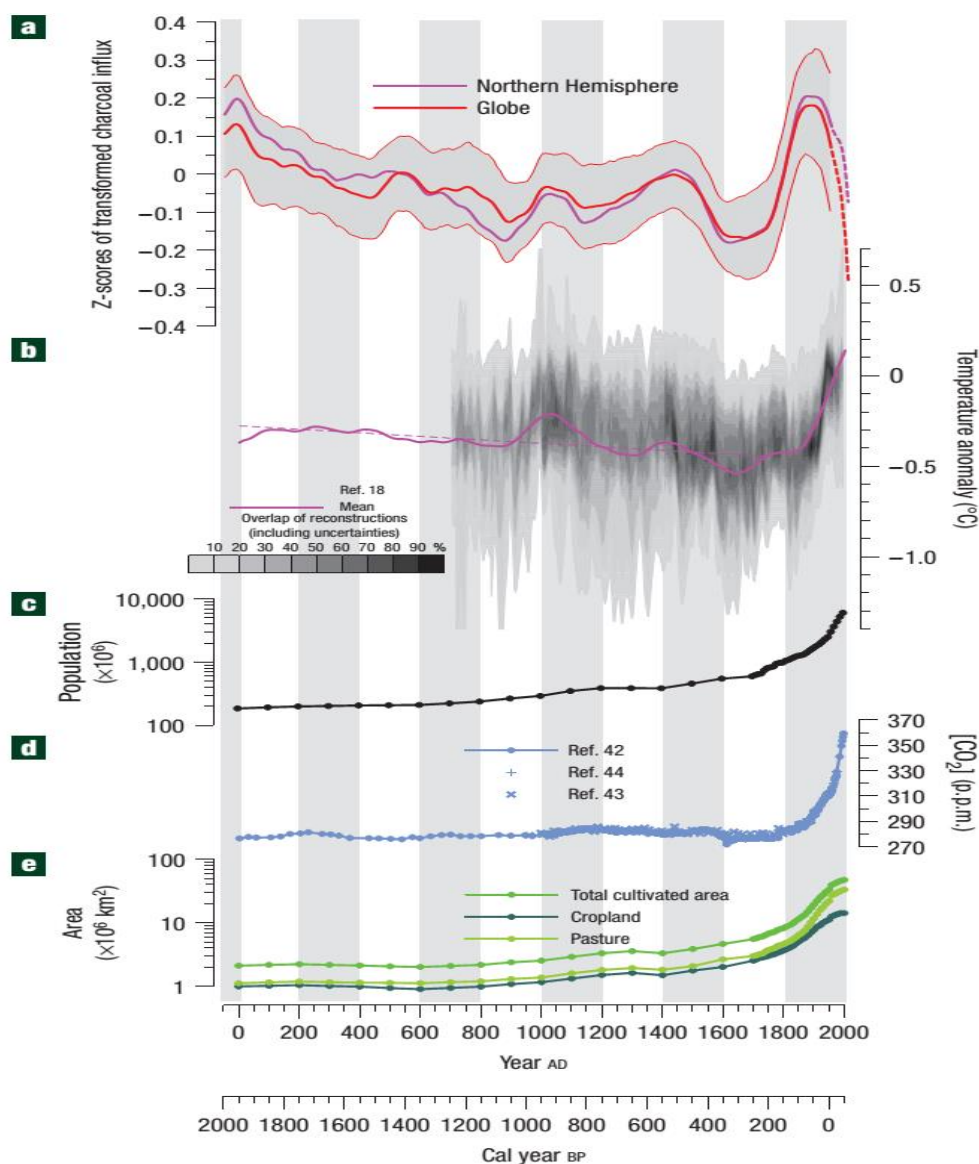


图 1 生物质燃烧、气候、人口、和农业用地覆盖的重建结果(Marlon et al., 2009)

Fig.1 Reconstructions of biomass burning, climate, population and land cover

(a, 基于采样点自引重取样的置信区间内全球(红色线)和北半球(粉色线)的生物质燃烧重建结果。虚线代表 20 世纪末期生物质燃烧变化增长的不确定性。b, 北半球气候重建结果的平均值(紫色线), 趋势线(虚线)为记录的第一部分和 AD700 年后十个北半球温度重建点的不确定范围(灰色阴影)的重叠情况。c, 来自 HYDE3.0 数据库的世界人口。d, 大气 CO₂ 浓度。e, 全球农业用地覆盖情况。)

参考文献:

Alves de Oliveira, B.F., Ignotti, E., Hacon, S.S., 2011. A systematic review of the physical and chemical characteristics of pollutants from biomass burning and combustion of fossil fuels

and health effects in Brazil. *Cadernos De Saude Publica* 27, 1678-1698.

Andreae, M.O., 1991. Biomass burning – its history, use, and distribution and its impact on environmental-quality and global climate.

Andreae, M.O., Merlet, P., 2001. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles* 15, 955-966.

Chang, S.-S., Lee, W.-J., Wang, L.-C., Lin, N.-H., Chang-Chien, G.-P., 2013. Influence of the Southeast Asian biomass burnings on the atmospheric persistent organic pollutants observed at near sources and receptor site. *Atmospheric Environment* 78, 184-194.

Marlon, J.R., Bartlein, P.J., Carcaillet, C., Gavin, D.G., Harrison, S.P., Higuera, P.E., Joos, F., Power, M.J., Prentice, I.C., 2009. Climate and human influences on global biomass burning over the past two millennia (vol 1, pg 697, 2008). *Nature Geoscience* 2, 307-307.

土壤微生物磷脂脂肪酸的碳同位素技术在森林土壤碳循环研究中的应用浅析

姜懿珊

摘要 本文简要介绍了土壤微生物磷脂脂肪酸的碳同位素技术——稳定碳同位素和放射性同位素分析的原理以及本技术在森林土壤碳循环中的主要应用。土壤中磷脂脂肪酸 (PLFA) 的组成和分布反映了土壤中活体微生物群体的生存状态。使用这一生物指标与稳定碳同位素、放射性碳同位素技术相结合, 也就是 ^{13}C 和 ^{14}C 分析, 可以追溯微生物的碳源、并进一步探寻微生物对这种土壤有机碳的代谢周期。这些技术对陆生生态系统碳循环研究非常有效, 在未来我国森林生态系统碳循环研究中具有重大意义。

关键词: 土壤碳循环, 磷脂脂肪酸 (PLFA), 稳定碳同位素 (^{13}C), 放射性碳同位素 (^{14}C)

磷脂脂肪酸 (PLFA) 是指示土壤中活体微生物群体组成和分布状态的生物标记物。PLFA 的稳定碳同位素 (^{13}C) 和放射性碳同位素 (^{14}C) 技术的发展为土壤碳循环研究提供了可能。目前, 对于这两种技术在土壤碳循环中的应用主要集中于两个方面: 一、通过土壤中整体或单体 PLFA 的碳同位素值的范围来确定土壤微生物碳源; 二、通过特定单体 PLFA 的碳同位素值, 来探寻某一类微生物对土壤有机碳的代谢周期。

微生物 PLFA 的 ^{13}C 主要可以用来确定其代谢碳源来自于土壤中 C3, C4 植物或者土壤有机质 (SOM)。在实验室控制实验中, 可以使用 ^{13}C 标记的方法; 而在野外样品中, 可以通过土壤样品中 ^{13}C 的自然丰度来大致确定微生物代谢的碳源 (Abraham et al., 1998; Hanson et al., 1999)。通过比较样品中 PLFA 的 ^{13}C 值与自然界 C3 植物与 C4 植物的 ^{13}C 值 (C3 植物约为 -29‰, C4 植物约为 -12‰), 可以确定其更接近哪一个范围, 从而确定碳源来自于哪一类植物。同样地, 如果样品种 PLFA 的范围更接近于 SOM, 则说明微生物碳源来自于土壤有机质。在确定土壤植被种类的情况下, 也可以比较种植 C3 植物和 C4 植物的土壤中 PLFA 的差异是否显著, 来确定其碳源来自于植物还是土壤有机质。土壤中 PLFA 的 ^{14}C 值则可以用来确定土壤微生物代谢碳源的新旧程度, 并侧面反映出土壤污染程度以及微生物对其的代谢能力 (Gregoryf. Slater, 2005): 一般来讲, 受化石燃料等人为因素影响下的碳源, 微生物代

谢其产生 PLFA 的 ^{14}C 值会比单纯摄取环境碳源下产生的 ^{14}C 值相对降低。这是因为, 化石燃料中的放射性 ^{14}C 丰度相对于环境中新鲜碳源已经衰变得所剩无几。

除此之外, 单体 PLFA 的碳同位素可以用来研究某一类特定微生物对于土壤有机碳的代谢周期。在以往的研究中我们发现, 土壤基质的复杂性使得我们要提取出均匀的、不同类型土壤有机质去做一个对比实验是非常艰难的; 反过来, 通过微生物指标的变化却可以非常灵敏的指示出土壤环境的变化, 包括植被、气候、时间、土壤母质和地形变化几种主要因素 (Trumbore, 2009)。在这些代表土壤环境变化的因素中, 不同植被类型控制下土壤环境的变化是最容易控制和表征的, 同时也是对于未来气候变化的研究最为重要的指标 (Parton et al. 2007, Quideau et al. 2001)。因此我们在未来研究实验的设计上, 应将不同植被类型 (林型) 的变化纳为主要的考虑因素之一。

结论

磷脂脂肪酸的碳同位素技术主要可以用于解决以下两个问题: 土壤微生物的碳源和土壤微生物碳代谢的周期。我们在应用这种技术做森林土壤碳循环的研究过程中, 应该更加注重对于不同植被类型 (林型) 下土壤微生物碳代谢的比较。与此同时, 在讨论森林生态系统碳循环的过程当中, 着重于以微生物指标为线索, 讨论其与植被、土壤、大气这三种主要碳库 (carbon pools) 的代谢关系。

参考文献:

- C. Apostel, M. Dippold, B. Glaser, et al. Biochemical pathways of amino acids in soil: Assessment by position-specific labeling and ^{13}C -PLFA analysis. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, 67(31-40).
- S. Cesarz, A.-C. Fender, F. Beyer, et al. Roots from beech (*Fagus sylvatica* L.) and ash (*Fraxinus excelsior* L.) differentially affect soil microorganisms and carbon dynamics. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, 61(23-32).
- E. Hilasvuori, A. Akujärvi, H. Fritze, et al. Temperature sensitivity of decomposition in a peat profile. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, 67(47-54).
- C. Kramer, G. Gleixner. Variable use of plant- and soil-derived carbon by microorganisms in agricultural soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38(11): 3267-3278.
- M. Mendez-Millan, T. T. Nguyen Tu, J. Balesdent, et al. Compound-specific ^{13}C and ^{14}C

- measurements improve the understanding of soil organic matter dynamics. *Biogeochemistry*, 2014, 118(1-3): 205-223.
- J. Rethemeyer, C. Kramer, G. Gleixner, et al. Transformation of organic matter in agricultural soils: radiocarbon concentration versus soil depth. *Geoderma*, 2005, 128(1-2): 94-105.
- J. Rethemeyer, C. Kramer, G. Gleixner, et al. Complexity of soil organic matter: AMS 14C analysis of soil lipid fractions and individual compounds. *Radiocarbon*, 2004, 46(1): 465-473.
- G. F. Slater, H. K. White, T. I. Eglinton, et al. Determination of Microbial Carbon Sources in Petroleum Contaminated Sediments Using Molecular 14C Analysis. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(8): 2552-2558.
- M. Stemmer, A. Watzinger, K. Blochberger, et al. Linking dynamics of soil microbial phospholipid fatty acids to carbon mineralization in a 13C natural abundance experiment: Impact of heavy metals and acid rain. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007, 39(12): 3177-3186.
- S. D. Veresoglou, B. Thornton, G. Menexes, et al. Soil fertilization leads to a decline in between-samples variability of microbial community $\delta^{13}\text{C}$ profiles in a grassland fertilization experiment. *PLoS One*, 2012, 7(9): e44203.

山地气候对 POPs 的影响

刘昕

全球地表面积约有 27% 为山地 (广义, 包括高原和丘陵在内), 且全球有将近 22% 的人口生活在山地地区。许多山地, 尤其是欧洲的阿尔卑斯和亚洲的喜马拉雅山脉是乳制品和肉制品的重要生产地, 同时也为附近居民提供生活所需饮用水、鱼类产品等。由于半挥发性有机污染物 (SOCs) (例如多虑联苯、多环芳烃、有机氯农药等) 在欧洲 (Jaward et al., 2005)、南美西部 (Tremolada et al., 2008) 和青藏高原 (Wang et al., 2010) 等山地生态系统中均被检出, 有机污染物和山地之间的关系得到了广泛关注。

一般而言, 较高海拔的山顶区域相对山麓区域具有日平均气温低、降雨量大、风速和日照量高等特点。此外, 受海拔和地形梯度影响, 植被类型和气候要素在垂直方向上有规律地变化, 导致高海拔山地区域环境中的有机污染物与周边低海拔区域相比具有不同的生物地球化学行为。例如, 一些研究者观测到的“环境放大效应”, 即污染物浓度随海拔的上升而升高 (Blais et al., 1998; Chen et al., 2008; Grimalt et al., 2004)。因此, 研究山地气候对有机污染物在山地生态系统中环境命运的影响有助于模拟预测“持久性有机污染物” (POPs) 在全球大尺度范围下的分配再循环过程。本文将介绍影响 POPs 大气传输的主要山地气候特征, 包括大气局地环流、地气交换和山地逆温现象。

山地与人类活动联系紧密。尽管存在有限的包括居民、交通、旅游、畜牧业在内的本地污染源, 大气长距离传输仍是 POPs 的主要来源。由山坡和谷底之间的热力差异形成的山谷风环流是山地地区最基本的大气局地环流。白天, 山坡接受太阳光热较多, 空气增温大、密度小, 冷空气下沉并沿山坡流向山顶, 补充暖空气的位置, 称为谷风。夜晚, 山坡冷却速度快, 近地面空气变冷后下沉, 沿山坡流向谷底, 称为山风。山谷风的周期为一昼夜。地形高差愈大、山坡愈陡、地面植被愈矮少、温度日较差愈大, 山谷风则愈强 (傅抱璞, 1980)。山谷风是影响山地地区污染物输送和扩散的重要因素之一。例如, 研究发现美国加利福利亚洲沿海城市的有机污染物被盛行西风吹向中部的内华达山脉, 污染物白天受谷风影响, 随气团从山麓沿山坡向山顶迁移, 晚上则相反 (Daly and Wania, 2004)。

POPs 在山地地区的迁移还受到季风影响。亚洲地区是最著名的季风区, 其季风特征主要表现为存在两支主要的季风环流, 即冬季 (12 至 4 月) 盛行的东北季风和夏季 (6 至 9 月) 盛行的西南季风。风向的季节性变化通常伴随着降水形态的变化。也就是说, 污染物随大气传输的方向和沉降类型具有明显的季节特征。中国科学院青藏高原研究所的王小萍

课题组在青藏高原建立了大气 POPs 监测网络, 通过多年连续性监测获得了印度季风将南亚污染物传输至青藏高原的直接证据 (Lei and Wania, 2004)。

传输至山地地区的 POPs 发生着多次大气-界面交换过程, 包括在大气-植被和大气-土壤之间的交换。除化合物本身理化性质外, 交换行为主要依赖于气候要素和界面特征。例如当气温低、降水率高以及界面粗糙时, 污染物易沉降; 而当气温高、界面的纳污能力低时, 污染物则易挥发。降水率一般随海拔的升高而升高。白天, 当不考虑 POPs 的光降解和光氧化作用时, 在山麓区域挥发释放的 POPs 随谷风传输至寒冷的高海拔区域后, 可能受强降水影响发生沉降亦或被植被吸收亦或直接进入地表土壤。夜晚, 低温限制了污染物的挥发作用, 因此, 仅有很少的 POPs 会释放并随山风回到山麓区域。降雪是山地地区非常重要的降水形态。有报道指出, 美国内华达山脉和落基山脉年降水量的 60-70% 是降雪。而降雪对 POPs 的大气清除效率要高于降雨 (Lei and Wania, 2004)。

发生在山地地区的另一重要的气候现象是因地形引起的山地逆温, 即夜晚山坡散热快, 冷空气沿山坡下沉到谷底, 谷底原来的暖空气被冷空气抬挤上升, 从而出现气温的倒置现象; 或者冬季冷空气重, 易沉聚到谷底, 造成下冷上热的现象。逆温层像一层厚厚的被子笼罩在山地上空, 空气的垂直流动减少, 雾和云的形成高度和发生频率深受影响, 并阻碍大气湿沉降的发生, 最终导致近地面大气污染物“无路可走”。需要注意的是, 一些山地环境下长期存在着逆温现象。例如亚热带非洲西北部的大西洋沿岸, 大气对流层 1000 m 高度处的逆温现象可持续一整年 (van Drooge et al., 2002)。因此, 如果污染源位于低海拔区域, 在讨论山地环境下 POPs 的海拔梯度变化时, 务必考虑逆温现象对 POPs 迁移和扩散的影响。

参考文献:

- Blais, J. M.; Schindler, D. W.; Muir, D. C. G.; Kimpe, L. E.; Donald, D. B.; Rosenberg, B. Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada. *Nature* **1998**, 395, 585-588.
- Chen, D.; Liu, W.; Liu, X.; Westgate, J. N.; Wania, F. Cold-Trapping of Persistent Organic Pollutants in the Mountain Soils of Western Sichuan, China. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 9086-9091.
- Daly, G. L.; Wania, F. Organic Contaminants in Mountains. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 39, 385-398.
- 傅抱璞. 山谷风. *气象科学* **1980**, 1-14.

- Grimalt, J. O.; van Drooge, B. L.; Ribes, A.; Vilanova, R. M.; Fernandez, P.; Appleby, P. Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of European high altitude mountain lakes. *Chemosphere* **2004**, *54*, 1549-1561.
- Jaward, F. M.; Di Guardo, A.; Nizzetto, L.; Cassani, C.; Raffaele, F.; Ferretti, R.; Jones, K. C. PCBs and Selected Organochlorine Compounds in Italian Mountain Air: the Influence of Altitude and Forest Ecosystem Type. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 3455-3463.
- Lei, Y. D.; Wania, F. Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals? *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 3557-3571.
- Tremolada, P.; Villa, S.; Bazzarin, P.; Bizzotto, E.; Comolli, R.; Vighi, M. POPs in Mountain Soils from the Alps and Andes: Suggestions for a 'Precipitation Effect' on Altitudinal Gradients. *Water Air Soil Pollut.* **2008**, *188*, 93-109.
- van Drooge, B. L.; Grimalt, J. O.; Torres Garc ía, C. J.; Cuevas, E. Semivolatile Organochlorine Compounds in the Free Troposphere of the Northeastern Atlantic. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1155-1161.
- Wang, X.-p.; Gong, P.; Yao, T.-d.; Jones, K. C. Passive Air Sampling of Organochlorine Pesticides, Polychlorinated Biphenyls, and Polybrominated Diphenyl Ethers Across the Tibetan Plateau. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 2988-2993.

植物对养分的吸收转运机制

王少锐

外界矿质养分通过根的表皮、皮层进入木质部并向地上部转运，由于根部结构的特点，养分离子进入木质部的途径得以质外体途径跟共质体途径之分。前者无需消耗能量，也称被动运输，后者直接或间接地与能量代谢偶联，是一个主动过程。

从根部纵向结构上看，包括由多层松散排列薄壁细胞组成的根冠区、具有强烈分裂能力，可不断进行细胞分裂的分生区、停止细胞分裂并使细胞体积扩大沿根部长轴方向伸长的伸长区、以及具有液泡，导管，并由表皮上的根毛扩大根部对水分及无机盐吸收面积的成熟区组成。而从横向结构上看，由表皮、皮层和维管柱组成。一般表皮为一层；皮层较厚，分为外皮层、中皮层和内皮层，其中凯氏带便附着于内皮层上，环绕在细胞的径向壁和横向壁上，含有较多的木质素和木栓质，并有内皮层细胞原生质紧附其上，形成一条既不留细胞间隙也不留细胞壁与细胞质之间空隙的防护带；维管柱则由一到多层中柱鞘包围，里面为木质部和韧皮部。木质部位于中间，负责水分和矿物质的运输，在木质部的脊之间，为四小块韧皮部，负责有机物（如糖类、蛋白质等）的运输（如图 1 所示）。由此可见，根部形态结构与其吸收功能有着紧密的联系，因而探索矿质养分或外源化合物等异生型物质进入植物体并逐步迁移转化的途径，掌握根部形态及功能是前提。

非共质体转运（质外体转运）：

质外体是指细胞原生质膜以外的所有空间，包括细胞壁微孔、细胞间的间隙、细胞壁与原生质膜的间隙以及木质部导管等；矿质养分离子通过非共质体途径，由表皮、皮层而进入内皮层的凯氏带前。由于凯氏带的存在，使得溶质和水分通过质外体而进入维管柱的过程有了一道屏障，也切断了皮层与中柱的质外体联系（如图 1 所示）。因而，矿质养分只能通过内皮层细胞的原生质膜进入细胞内部并移动到维管柱中。此过程并无能量消耗，即是被动的梯度扩散，如部分水溶性的离子和可生物利用的异生型物质的传输由于凯氏带的存在而被阻断；值得注意的是，根尖区凯氏带结构并未形成，部分溶质仍可通过共质体途径而往地上部转运。

共质体转运：

共质体则是指原生质膜以内的物质和空间，包括原生质体、内膜系统以及胞间连丝等。胞间连丝的存在起了沟通相邻细胞原生质的离子通道的作用。矿质养分由质外体进入共质体途径，原生质膜的选择透过性控制着养分离子透过的种类和数量，对于进入共质体的养分

离子，可通过胞间连丝进入相邻的细胞质中，到达中柱鞘细胞后可经质外体途径或继续由共质体途径进入木质部导管内（如图 1 所示）。大部分的养分离子是通过共质体运输而进入生物体的。其中，以离子形态存在的，如 Cu^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等和以分子形态存在的，如大分子的糖类，蛋白质以及外源化合物（PAHs、PCBs、PBDEs）等，其以共质体途径进入植物体内的方式略有差异。待续.....

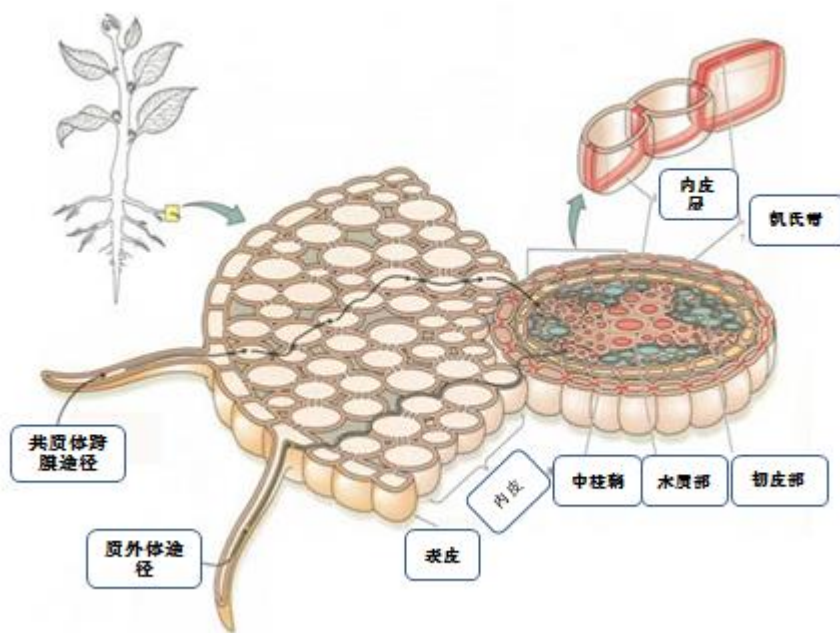


图 1 根部吸收溶质的途径

碳同位素技术在研究有机污染物中的应用

莫扬之

摘要 由于同位素在特定污染源中具有特定的组成, 且具有分析结果精确稳定、在迁移与反应过程中组成稳定的特点, 已被广泛应用于环境污染事件的仲裁、环境污染物的来源分析研究。本文主要通过对近年来国际上一些关于碳同位素技术在研究有机污染物在大气, 沉积物和生物中的迁移转化的应用的文献阅读, 介绍一些最新的研究进展。

关键词: 碳同位素, 大气, 沉积物, 生物转化

同位素技术是在地球化学上面发展起来的, 在上世纪 50 年代开始应用于生物技术的研究。环境科学作为一个交叉性很强的领域, 同位素技术在环境领域也被广泛利用。碳作为一种无论是在生物体还是有机污染物中都不可或缺的元素, 必有十分重要的应用。和其他同位素一样, 碳同位素在环境用的应用主要是示踪和探寻各种物质的循环转化, 对污染的控制有十分重要的意义。

放射性碳同位素在环境领域中的应用

碳含有一种放射性同位素 ^{14}C , 其在自然环境中的半衰期为 5730 年, 除了在考古定年方面的应用之外, 一般还认为石化燃料不含有 ^{14}C 以此来区分化石燃料和生物质燃料燃烧所产生的物质。因为在上世纪 40—70 年代国际上进行的大量的核爆试验, 所以一般将所得到的值除以 1.08-1.10 修正。

Huang, et al.¹ 收集了 2006 年 8 月至 2007 年 7 月拉萨地区的气溶胶颗粒样品并测定其 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ (f_{C} 生物质燃料排放比例) 值。拉萨地区的 f_{C} 介于 0.357 到 0.702 之间, 比北京和东京高, 但明显低于拉塞斯顿地区, 这说明拉萨地区空气受生物质燃烧污染较大。 f_{C} 在冬季较大这与拉萨周边地区在冬天燃烧牛粪和木头取暖有关; 夏季较小, 与夏季机动车较多有关。

Niu, et al.² 通过测定 ^{14}C 研究了我国西南地区城市, 城郊和背景地区 $\text{PM}_{2.5}$ 上的含碳物质来源。在城市和城郊化石燃料燃烧是主要的来源(62.90—72.23%), 在背景地区生物排放是主要来源(冬季 52.98%, 夏季 45.71%)。随着左旋葡萄糖(生物质燃烧指示剂)/ OC_{bb} (生物质燃烧产生的有机碳) 比值的增加, OC_{bb} 呈指数形式下降。

Liu, et al.³ 在中国东部的背景地区(宁波)收集了 09 年 4 月至 10 年 3 月的 $\text{PM}_{2.5}$ 并测定其含碳物质。有机碳和元素碳在冬季达到最大值, 夏季达到最小值。相反的, 左旋葡萄糖在夏季达到最大值, 冬季最小值。由气流回溯图和卫星火点图可以知道, 冬季的时候主要受到西

北季风吹来的北方的人为污染源影响(主要是化石燃烧污染源), 夏季的时候受到人类农业活动的影响。生物质燃烧和排放源在疏水有机碳中占主要组分(59%), 但化石燃料在元素碳占主要组分(78%)。放射性碳的指标与 OC/EC 和左旋葡萄糖浓度变化一致, 说明夏季的时候主要是生物质燃烧源的影响, 冬季的时候是化石燃烧源影响。

稳定碳同位素在环境领域中的应用

1. 在研究沉积物中的应用

在自然环境中有机物会受到微生物的降解会存在着一种动力学分馏, 即降解产物富集¹²C, 剩余物富集¹³C。根据这个原理可以研究沉积污染物在自然条件下的迁移转化过程。

Kvenvolden, et al.⁴在 Exxon Valdez 漏油事故几年之后, 收集了相距较远两个海岸的沉积物, 测定其混合物质的碳同位素比值, 发现其中一组的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与 Exxon Valde 石油的值相近在 29‰左右, 另一组的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 24‰, 加上一些生物指示物, 可以认为是来自 1964 年地震造成的加利福尼亚的原油泄漏事故造成的, 并且受到了一定程度的生物降解。

可是测定混合物质的碳同位素比值的应用时有限的, 因为它只反映了所有含碳物质的加权平均值, 有时候挥发, 吸附等一系列物理因素可能改变了这些混合物的物质组成, 使得混合碳同位素比值不再具有代表性。Hayes, et al.⁵将气相色谱与同位素比值质谱联用, 用于分析复杂混合中的单体物质的同位素组成, 能够得出更多细节性的指纹信息。

Petrisic, et al.⁶结合铅铀定年和碳稳定同位素的方法研究了挪威一个湖厌氧区域和有氧区域的多环芳烃(PAHs)污染源和污染历史。萘(Re)和芘(Per)在有氧区域主要是自然来源, 但是在厌氧区域根据 $\delta^{13}\text{C}$ 在深度 12—14cm (对应 1950s) 表明是热解源。根据其他单体 PAH 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, PAH 的主要来源是煤和木头燃烧产生的, 汽车尾气在后来也产生了一定的贡献。

Hyodo, et al.⁷研究了 Biwa 湖低沉积物碳和氮的同位素比值, $\delta^{15}\text{N}$ 在 1960s—1980s 迅速上升, 但在之后维持不变, 这与水体富营养化相关。 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 1960s—1980s 也上升, 但在 1980s 之后却下降, 这与排放源无关, 而是人类大量使用化石燃料排放出更多富集¹²C 的二氧化碳被生物利用, 这和其他指示生物和全球监测数据是一致的。

Stapleton, et al.⁸研究了 Grand Traverse 海湾中悬浮物, 沉积物和生物链各阶层的物种的碳氮同位素, 并确定其多氯联苯(PCBs)的生物放大因子。 $\delta^{15}\text{N}$ 受季节影响较大, 并没有显现出随营养级升高二增加的趋势。 $\delta^{13}\text{C}$ 季节变化性较小, 并且与生物链成员中 PCBs 浓度成正相关($r^2=0.69$)。生物体内 PCBs 浓度与其 $\delta^{13}\text{C}$ 作图, 可以分为三类, 无脊椎动物, 植食性

鱼类和肉食性鱼类。通过对大气和沉积物中的有机物质的碳同位素分析表明 PCBs 主要通过大气途径输入湖中的食物链。

2. 在研究大气污染中的应用

碳同位素技术作为源解析和示踪手段也广泛应用于气态污染物来源于大气颗粒物污染过程的研究, 并且结果更加精确可靠。

Sang, et al.⁹ 进行了软木, 硬木和农田残余物的燃烧试验, 并收集其产生的气溶胶颗粒测定产生的左旋葡萄糖, 甘露糖和半乳糖的碳同位素特征。只有软木的燃烧能同时产生这三种糖, 且左旋葡萄糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比其他两种碳高。用于燃烧试验的植物的全纤维素测得的 $\delta^{13}\text{C}$ 在-28.5 到-23.7%之间。对比于用于燃烧试验植物的全纤维素, 其产生的左旋葡萄糖 $\delta^{13}\text{C}$ 低 -1.89 (± 0.37)%, 这可能是在燃烧过程中存在着一个动力学分馏, 富集 ^{12}C 的 CO , CO_2 会先释放出来, 导致后产生的左旋葡萄糖富集 ^{13}C 。这个发现对寻找污染源有一定帮助。

Norman, et al.¹⁰ 建立了测定大气中 PAHs 碳同位素特征的方法之后, 就不断有人通过碳同位素研究 PAHs 的污染特征。Ballentine, et al.¹¹ 进行了甘蔗的燃烧试验, 燃烧产生的菲, 蒽和葱 $\delta^{13}\text{C}$ 为-22.9%-25.4%, 比未经燃烧的提取物更负。Okuda, et al.¹² 研究了中国北京, 重庆和杭州三个城市的 PAHs 的碳同位素特征。重庆和杭州大气 PAHs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 分别为-22.9-27.2% 和- 24.2-26.8%。北京冬夏季大气 PAHs 的 $\delta^{13}\text{C}$ 分别为 -21.1-26.1% 和 -22.5-25.7%。根据 PAHs 的碳同位素特征, 重庆和杭州的 PAHs 主要由燃煤产生的, 北京 PAHs 主要由汽车尾气产生的, 但是传统的特征分子比值法却无法分为这两类, 说明碳同位素在示踪方面更加优秀。Okuda, et al.¹³ 分析了马来西亚一场深林大火后产生雾霾天气中的 PAHs 碳同位素特征, 收集了三种源的 PAHs (汽车尾气, 木头燃烧, 雾霾)。雾霾 PAHs 中的 $\delta^{13}\text{C}$ 随着 PAHs 的分子量增加而增加, 木头燃烧的 PAHs 没有这个趋势, 但是汽油燃烧产生的 PAHs 有这个趋势, 加上一些特征分子的比值分析, 可以知道雾霾的 PAHs 主要来自交通运输排放, 与深林大火相关较小。

Avery, et al.¹⁴ 对六个不同的雨水样品 (陆源, 海源, 混合源) 中的疏水性有机碳进行 ^{13}C 和 ^{14}C 分析。疏水有机碳中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值稳定 ($-28.8 \pm 0.9\%$) 与陆地上和化石燃料所产生的有机碳的值相近。这之前研究的 $\delta^{13}\text{C}$ 值非常受气团的轨迹运动的影响相反, $\delta^{13}\text{C}$ 如果受海洋的气团影响则为-20.8% (典型的海洋有机碳), $\delta^{13}\text{C}$ 如果受陆地气团影响则为-28.2% (典型的陆地或者化石燃料产生的有机碳)。这个结果与 ^{14}C 的分析一致, 疏水有机碳大部分来自于化石燃料燃烧。

3. 研究有机污染物在生物转化的研究

稳定同位素分析已经成为一种分析有污染物降解程度的工具, 这个方法的原理是有轻同位素原子的分子比那些有重同位素的分子更容易发生化学生物转化。随着有机污染物浓度的下降, 同位素比值逐渐上身, 并且可以很好符合瑞利分馏方程, 并从方程中得出一个富集因子 ϵ^{15} 。不同微生物的不同降解机理一般会有不同的 ϵ , 但是通常不能只由一个参数就能确定一个反应机理。污染物的浓度还经常受到除了生物转化外的物理过程的影响 (如挥发), 所以仅靠一个富集因子是不可靠的。因为不同的反应通常会涉及到不同的化学键, 有机物的化学键通常会连接两种不同的元素, 所以测定不同元素的分馏情况可以确定其降解过程和反应机理¹⁶。具体做法是选取两种用于分析的同位素, 确定 δ 值, 一个为横坐标另一个为纵坐标, 然后作图。这两种元素分馏所表现出来的相关关系就与反应机理有关, 并且能排除污染物浓度的影响。

Abe, et al.¹⁷ 探究了氯乙烯(VC)和顺式-1,2 - 二氯乙烯(cDCE)在有氧化和还原脱氯条件下碳和氯的同位素分馏。在有氧化条件下, VC 和 cDCE 的碳同位素富集因子分别为-7.2‰和-8.5‰, 但氯同位素富集因子只有-0.3‰。 这些值与反应最初发生的碳环氧化产生较大的同位素分馏效应, 而氯基本不受影响一致。在还原脱氯的情况下, VC 和 cDCE 的富集因子分别为-1.8‰和-1.5‰, 并没有想象中的大。这表明在最初的反应阶段的限速步骤并没有发生 C-Cl 键的断裂。

Bergmann, et al.¹⁸ 研究了苯和萘在不同条件下不同细菌降解所产生的碳氢同位素分馏。C 和 H 的同位素分馏在苯的降解的时候 ($\epsilon_C = -2.5‰ \pm 0.2‰$; $\epsilon_H = -55‰ \pm 4‰$ (硫酸盐还原菌) $\epsilon_C = -3.0‰ \pm 0.5‰$; $\epsilon_H = -56‰ \pm 8‰$ (铁还原菌) 对应作图所形成斜率分别为 $\Lambda = 20 \pm 2$; 17 ± 1)。用这个方法能够区分苯在严格厌氧和兼性厌氧条件下微生物降解过程。

污染物的降解转化的碳同位素特征除在微生物上有研究之外, 在一些动物体内也有一定的研究。Zeng, et al.^{19, 20, 21} 建立了从鱼体内分离多溴联苯(PBDEs)且能用于碳同位素分析的方法, 通过实验室模拟和实际分析研究了 PBDEs 在生物体内的营养代谢规律。Vetter, et al.²² 发现溴化程度越低的 PBDEs, $\delta^{13}C$ 的值越大, 正因为有这个特征使得研究 PBDEs 在鱼体内的营养级转化成为可能。在实验室中用两种捕食物种分别是奥斯卡鱼 (OF) 和红鲶鱼 (RF) 捕食暴露于商业用途的混合多溴联苯醚环境中的虎鱼 (TB), 建立了两个捕食/被捕食的关系。在虎鱼和奥斯卡鱼中发现了代谢脱溴, 但在奥斯卡鱼中没有。可是在现实的条件中, 由于鱼类的食性较广, 难以确定其营养转化, 这需要更多的研究。

存在问题及展望

稳定碳同位素分析作为一种成熟的技术在环境领域已经得到非常广泛的应用,可是现在环境领域中的碳同位素的分析不是难点,难就难在如何从环境样品中提取足够的物质用于碳同位素比值分析,且在前处理过程中不发生分馏。虽然前人已经探究出了 GC—IRMS 联用技术,但是具体应用中还是有十分多的难题的,如有时候有些组分的质谱信号比较弱,按理增加样品浓度即可。可是当浓度增加时,有些组分可能浓度过大,不能完全燃烧成 CO₂造成了信号不足。除了在分析中遇到的问题之外,关于碳同位素的研究大多数都停留在实验室的模拟阶段,在实际环境中因环境条件的复杂,往往会出现很大的偏差。基于以上问题我觉得可能解决的办法如下:

- (1) 发展高分辨,线性范围广的比值质谱,提高分离检测技术。
- (2) 同位素分析应当不局限于一种元素,应当向多维方向发展了解各种元素的相关关系,得到更深入的理解。
- (3) 应该更本质的去分析问题,无论细菌还是鱼,有机污染物的降解都是酶的作用,未来的研究应该多从生物酶入手了解在不同的条件下,酶对不同有机物中的同位素的分馏机理。
- (4) 模拟现实生态环境,投放多种环境示踪剂,以便了解真实情况下的元素循环,探寻它们相互之间的关系。

参考文献:

1. Huang, J.; Kang, S. C.; Shen, C. D.; Cong, Z. Y.; Liu, K. X.; Wang, W.; Liu, L. C., Seasonal variations and sources of ambient fossil and biogenic-derived carbonaceous aerosols based on C-14 measurements in Lhasa, Tibet. *Atmos Res* **2010**, *96*, (4), 553-559.
2. Niu, Z. C.; Wang, S.; Chen, J. S.; Zhang, F. W.; Chen, X. Q.; He, C.; Lin, L. F.; Yin, L. Q.; Xu, L. L., Source contributions to carbonaceous species in PM_{2.5} and their uncertainty analysis at typical urban, peri-urban and background sites in southeast China. *Environmental Pollution* **2013**, *181*, 107-114.
3. Liu, D.; Li, J.; Zhang, Y.; Xu, Y.; Liu, X.; Ding, P.; Shen, C.; Chen, Y.; Tian, C.; Zhang, G., The Use of Levoglucosan and Radiocarbon for Source Apportionment of PM_{2.5} Carbonaceous Aerosols at a Background Site in East China. *Environmental science & technology* **2013**, *47*, (18), 10454-10461.
4. Kvenvolden, K. A.; Hostettler, F. D.; Carlson, P. R.; Rapp, J. B.; Threlkeld, C. N.; Warden, A.,

Ubiquitous Tar Balls with a California-Source Signature on the Shorelines Of Prince William Sound, Alaska. *Environmental Science & Technology* **1995**, 29, (10), 2684-2694.

5. Hayes, J.; Freeman, K. H.; Popp, B. N.; Hoham, C. H., Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Organic Geochemistry* **1990**, 16, (4), 1115-1128.
6. Petrisic, M. G.; Muri, G.; Ogrinc, N., Source Identification and Sedimentary Record of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lake Bled (NW Slovenia) Using Stable Carbon Isotopes. *Environmental Science & Technology* **2013**, 47, (3), 1280-1286.
7. Hyodo, F.; Tsugeki, N.; Azuma, J.; Urabe, J.; Nakanishi, M.; Wada, E., Changes in stable isotopes, lignin-derived phenols, and fossil pigments in sediments of Lake Biwa, Japan: Implications for anthropogenic effects over the last 100 years. *Science Of the Total Environment* **2008**, 403, (1-3), 139-147.
8. Stapleton, H. M.; Masterson, C.; Skubinna, J.; Ostrom, P.; Ostrom, N. E.; Baker, J. E., Accumulation of atmospheric and sedimentary PCBs and toxaphene in a Lake Michigan food web. *Environmental Science & Technology* **2001**, 35, (16), 3287-3293.
9. Sang, X. F.; Gensch, I.; Laumer, W.; Kammer, B.; Chan, C. Y.; Engling, G.; Wahner, A.; Wissel, H.; Kiendler-Scharr, A., Stable Carbon Isotope Ratio Analysis of Anhydrosugars in Biomass Burning Aerosol Particles from Source Samples. *Environmental Science & Technology* **2012**, 46, (6), 3312-3318.
10. Norman, A. L.; Hopper, J. F.; Blanchard, P.; Ernst, D.; Brice, K.; Alexandrou, N.; Klouda, G., The stable carbon isotope composition of atmospheric PAHs. *Atmospheric Environment* **1999**, 33, (17), 2807-2814.
11. Ballentine, D. C.; Macko, S. A.; Turekian, V. C.; Gilhooly, W. P.; Martincigh, B., Compound specific isotope analysis of fatty acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols: Implications for biomass burning. *Organic Geochemistry* **1996**, 25, (1-2), 97-104.
12. Okuda, T.; Kumata, H.; Naraoka, H.; Takada, H., Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses. *Organic Geochemistry* **2002**, 33, (12), 1737-1745.
13. Okuda, T.; Kumata, H.; Zakaria, M. P.; Naraoka, H.; Ishiwatari, R.; Takada, H., Source identification of Malaysian atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons nearby forest fires

- using molecular and isotopic compositions. *Atmospheric Environment* **2002**, *36*, (4), 611-618.
14. Avery, G. B.; Biswas, K. F.; Mead, R.; Southwell, M.; Willey, J. D.; Kieber, R. J.; Mullaugh, K. M., Carbon isotopic characterization of hydrophobic dissolved organic carbon in rainwater. *Atmospheric Environment* **2013**, *68*, 230-234.
15. Thomas, J. M.; Rose, T. P., Environmental isotopes in hydrogeology. *Environ Geol* **2003**, *43*, (5), 532-532.
16. Elsner, M.; Zwank, L.; Hunkeler, D.; Schwarzenbach, R. P., A new concept linking observable stable isotope fractionation to transformation pathways of organic pollutants. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, (18), 6896-6916.
17. Abe, Y.; Aravena, R.; Zopfi, J.; Shouakar-Stash, O.; Cox, E.; Roberts, J. D.; Hunkeler, D., Carbon and Chlorine Isotope Fractionation during Aerobic Oxidation and Reductive Dechlorination of Vinyl Chloride and cis-1,2-Dichloroethene. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, (1), 101-107.
18. Bergmann, F. D.; Abu Laban, N. M.; Meyer, A. H.; Elsner, M.; Meckenstock, R. U., Dual (C, H) isotope fractionation in anaerobic low molecular weight (poly) aromatic hydrocarbon (PAH) degradation: potential for field studies and mechanistic implications. *Environmental science & technology* **2011**, *45*, (16), 6947-6953.
19. Zeng, Y. H.; Luo, X. J.; Yu, L. H.; Chen, H. S.; Wu, J. P.; Chen, S. J.; Mai, B. X., Using compound-specific stable carbon isotope analysis to trace metabolism and trophic transfer of PCBs and PBDEs in fish from an e-waste site, South China. *Environ Sci Technol* **2013**, *47*, (9), 4062-8.
20. Zeng, Y. H.; Luo, X. J.; Chen, H. S.; Wu, J. P.; Chen, S. J.; Mai, B. X., Separation of polybrominated diphenyl ethers in fish for compound-specific stable carbon isotope analysis. *The Science of the total environment* **2012**, *425*, 208-13.
21. Luo, X. J.; Zeng, Y. H.; Chen, H. S.; Wu, J. P.; Chen, S. J.; Mai, B. X., Application of compound-specific stable carbon isotope analysis for the biotransformation and trophic dynamics of PBDEs in a feeding study with fish. *Environ Pollut* **2013**, *176*, 36-41.
22. Vetter, W.; Gaul, S.; Armbruster, W., Stable carbon isotope ratios of POPs—A tracer that can lead to the origins of pollution. *Environment international* **2008**, *34*, (3), 357-362.

大气中的硝基多环芳烃 (NPAHs)

申铠君

硝基多环芳烃(NPAH)是一类带有一个或者多个硝基取代基连接于多环芳烃(PAH)的化合物。NPAHs 能致癌、致突变、活化代谢以及与 DNA 形成加合物, 其毒性作用与结构有关¹。基于机理研究, 硝基多环芳烃是通过与 DNA 共价结合形成加合物和这些外源加合物的作用机制发挥致癌性和基因毒性。虽然大气环境中 NPAHs 的浓度要比他们的母代多环芳烃低 1-2 倍, 但其致突变和致癌性分别是母代多环芳烃的 10 万倍和 10 倍。

自 1978 年, 硝基多环芳烃 (NPAHs) 作为广泛存在的污染物, 已经被检测出有不同的环境来源, 包括柴油排放、燃煤排放、气体燃料、液化石油气、大气颗粒物、粉煤灰和食品。而绝大多数的 NPAH 来源于燃烧过程和大气中多环芳烃与氮氧化物反应生成。在有 NO₂ 的环境中, 气相 PAHs 可以与 OH 或 NO₃ 反应, 也可以与 N₂O₅ 或者 HNO₃ 反应生成 NPAHs。一般认为在白天以 OH 反应为主, 在晚上则以 NO₃ 反应为主²。研究表明, NPAHs 在寒冷的天气中含量高, 且受到温度和风速影响较大, 大气中低环 (<3) 的 NPAHs 主要集中在气相, 多环 (>3) 的集中在颗粒物相³, 对于分子量来说, 轻分子量的如 1-硝基萘主要在气相, 高分子量的如 7-硝基苯[a]蒽主要在颗粒相。2-硝基荧蒽和 9-硝基蒽是大气中最丰富的 NPAHs, 大约占了总 NPAHs 浓度的一半。光对于 NPAHs 的分解起着重要的作用⁴。

一般 NPAHs 采用标记物的方法可以判别来源, 例如 1-硝基萘是 NPAHs 来源于柴油排放的“标记物”, 其存在于周围的空气样品中是柴油车辆交通污染的标志, 其他直接从柴油发动机的燃烧室排放的化合物分别是 3-硝基荧蒽、9-硝基蒽和 2-硝基芴。而由 OH 自由基引发的气相反应占主导地位的 NPAH 是 2-硝基萘, 由 NO₃ 引发的气相反应占主导地位的 NPAH 是 2-硝基荧蒽。也可以通过研究 NPAHs、其相应的 PAHs 和氮氧化物之间的相关性确认 NPAHs 是直接排放或者反应生成。有研究通过 2-硝基荧蒽和 1-硝基萘 (2-NF) / (1-NP) 的比值来调查 NPAHs 的污染源贡献, (2-NF) / (1-NP) 小于 5 则说明一次排放源作主导, 如果比值大于 5 则说明了 NPAHs 来源于二次生成的污染物。对于二次生成物, 可以通过 2-硝基荧蒽和 2-硝基萘 (2-NF) / (2-NP) 的比值来判断, 如果 (2-NF) / (2-NP) 比值接近 10, 则表示日间的 OH 自由基引发的反应占主导, 如果 (2-NF) / (2-NP) 比值大于 100, 表示夜间 NO₃ 反应占主导地位。也有人提出 OH 贡献率这个值来判断来源⁵。

对于 NPAHs 的研究 90 年代主要集中在毒性分析和分布上, 最近主要以来源探究和形成机制为主。中科院北京生态环境研究中心通过热量计算发现 OH-NO₂-PAH 加合物仅仅通过

单分子分解失水形成 NPAHs 时能量不足, 而水分子在 OH-NO₂-PAH 失水的过程中起着重要的催化作用, 另外水分子还促进 NO₂ 添到 OH-PAH 或 NO₃-PAH 加合物的对位上, 形成新的 NPAHs 生成途径⁶。

参考文献:

1. Fu, P. P.; Herreno - Saenz, D., Nitro - polycyclic aromatic hydrocarbons: A class of genotoxic environmental pollutants. *Journal of Environmental Science and Health, Part C* **1999**, *17*, (1), 1-43.
2. Garcia, K. O.; Teixeira, E. C.; Agudelo-Castaneda, D. M.; Braga, M.; Alabarse, P. G.; Wiegand, F.; Kautzmann, R. M.; Silva, L. F., Assessment of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM(1) near an area of heavy-duty traffic. *The Science of the total environment* **2014**, *479-480*, 57-65.
3. Lan, S. H.; Lan, H. X.; Yang, D.; Wu, X. W., Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter in Dongguan. *Environmental science and pollution research international* **2014**, *21*, (12), 7390-9.
4. <Photostability of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight.pdf>.
5. Bamford, H. A.; Baker, J. E., Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. *Atmospheric Environment* **2003**, *37*, (15), 2077-2091.
6. Zhang, Q.; Gao, R.; Xu, F.; Zhou, Q.; Jiang, G.; Wang, T.; Chen, J.; Hu, J.; Jiang, W.; Wang, W., Role of water molecule in the gas-phase formation process of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: a computational study. *Environmental science & technology* **2014**, *48*, (9), 5051-7.