

# 3

第三期 2014年12月



## 跬步集

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  
张干研究组内部月刊  
<http://goe.rol.escience.cn>



## Contents

---

# 录

- |                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| <b>01/</b> 水溶性有机碳吸光性研究（下）        | 莫杨之 |
| <b>07/</b> 生物质燃烧颗粒的化学额物理特性的研究（上） | 蒋昊余 |
| <b>10/</b> 有机污染物植物吸收、迁移的机理及其影响因素 | 王少锐 |
| <b>13/</b> 土壤中邻苯二甲酸酯研究进展         | 孙迎韬 |
| <b>15/</b> 核磁共振NMR在大气中的应用        | 申铠君 |
| <b>18/</b> 环境中未培养生物的研究方法         | 江龙飞 |
| <b>20/</b> “三个小傻瓜”海南采样记          | 姜懿珊 |

# 水溶性有机碳吸光性研究（下）

莫杨之

水溶性有机碳主要来源是生物质燃烧和二次有机气溶胶，所以影响其吸光性质的主要因素也是这两个方面。本文将主要介绍影响水溶性有机碳吸光性质的4个主要因素：

## 1. 生物质燃烧：

生物质燃烧是全球OC、EC的主要来源，同时也对WSOC的吸光性有较大影响，主要原因是其能产生大量很有共轭双键的类腐殖质物质(Hoffer et al., 2006)。不同的学者对分别对美国东南部和北京WSOC的吸光性进行了研究，北京的质量吸光系数（MAE）虽然是美国东南部的2—3倍，但是两地的MAE都是呈现出冬季高于夏季的时间变化规律(Cheng et al., 2011; Du et al., 2014; Hecobian et al., 2010)。北京和美国东南部地区一样，在左旋葡聚糖高于 $50\text{ng}/\text{m}^3$ 的时，即使是在夏季，MAE与左旋葡聚糖的相关性较好，但当左旋葡聚糖低于 $50\text{ng}/\text{m}^3$ 时，两者无明显相关性，这就进一步说明了生物质燃烧对WSOC吸光性质的影响(Du et al., 2014; Hecobian et al., 2010)。通过PMF分析，美国东南部WSOC吸光性有50%来自于生物质燃烧，而北京的生物质燃烧因子对应的MAE是美国东南部的1.2倍，同时也是4个因子中最高的（生物质燃烧，与草酸相关WSOC，与硫酸盐相关WSOC和混合初级源），这表明北京WSOC的吸光性受生物质燃烧的影响较美国大，也解释了北京MAE较美国东南部高的原因。

## 2. SOA（人为前驱物VS生物前驱物）：

尽管WSOC吸光性质很大程度上受到了生物质燃烧的影响，但是在左旋葡萄糖低于 $50\text{ng}/\text{m}^3$ 的情况下，特别是夏季，MAE还是与WSOC有着较高的相关性，这说明除了生物质燃烧外SOA对WSOC的吸光性着重要的影响。SOA的前驱物主要可分为生物挥发性有机物（BVOC）和人为挥发性有机物（AVOC）。在北京和美国东南部，其BVOC都是夏季高于冬季，而之前的一些烟雾箱研究发现AVOC（如甲苯）生成的SOA吸光能力比BVOC（如 $\alpha$ -蒎烯）所生成的要高，这同样也解释了两地MAE冬高夏低的原因(Jaoui et al., 2008; Nakayama et al., 2010)。Zhang et al. (2011)通过放射性碳同位素更进一步地证明这个观点，其研究发现洛杉矶WSOC的吸光性比亚特兰大要高4-6倍，主要原因是洛杉矶WSOC的石化成分比亚特兰大高，特别是午后时段洛杉矶WSOC吸光性急剧增加是由WSOC中石化成分增加引起的。同过分子标记物层面，Zhang et al. (2013)研究了洛杉矶8种硝基苯化合物（ASOA）与

WSOC吸光性的关系，虽然这8种化合物对总吸光能力的贡献不足4%，但与总MAE相关性良好，也说明了AVOC对WSOC的影响。

### 3. 长距离运输（气溶胶老化）：

在长距离运输过程中，各种光化学过程将导致有机气溶胶中各种有机物的官能团会发生改变，从而改变其光学性质。在印度洋中，Hanimaadhoo (MCOH) 背景点的WSOC吸光性比源区 (Delhi) 的要低，原因可能是背景点临近海洋可能混入吸光性较低的生物质气溶胶，这一点由WSOC14C含量变化可以得到证实。也有可能是一些吸光能力强的芳香环类化合物在老化过程中裂解成了吸光能力较弱的二元酸或转化为不溶于水的BrC，毕竟不可水溶性BrC较可水溶性BrC的吸光能力要强，且与初级人为源的相关性较好 (Bosch et al., 2014; Liu et al., 2013; Zhang et al., 2013)。在其他非临海地区，离源区越近WSOC占总OC吸光能力的比例越高，发色基团在老化后可能变得不溶于水 (Liu et al., 2013)。可是在洛杉矶的背景点，MAE与WSOC的相关性要好于EC，在亚特兰大的城中心却相反，MAE与EC的相关性较好 (Zhang et al., 2011)，这可能是在城区几十公里的范围内POA能够光化学转为SOA，却没有老化。

### 4. 提取方法：

WSOC的提取方法将决定着所能提取的物质及其提取量，进而影响吸光性质。Psichoudaki and Pandis (2013)通过理论计算，分别得出了在两种情况下WSOC的抽提效果（1.各种有机物相互影响2.有机物相互独立。），发现如果抽提所用的水太多会容易把水溶性低的正构烷烃和PAHs提取出来，最合适的水气比应该为 $>0.1 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ 。Zhang et al. (2013) 分别用离线和在线（a particle-into-liquid sampler, PILS）提取洛杉矶的WSOC，PILS所得到的吸光埃指数（AAE）比离线提取技术大，文章认为PILS为一些共轭体系多的有机化合物提供了更好的溶解环境。除了用水提取，Chen and Bond (2010)用甲醇，丙酮和正己烷来提取不同种类，尺寸和温度燃烧下木头所产生的OC，其中丙酮和甲醇能提取92—98%的OC，能代表总OC的吸光性。经水提取后剩余的OC只有部分能用正己烷提取（60%），对总吸光能力的贡献只有6%，水提后再经甲醇提取的OC占总OC比例为18%却贡献了35—45%的吸光能力，说明吸光能力最强的OC只能用甲醇提取，如苯醌类化合物。

以上即为影响WSOC吸光性的主要因素，在实际大气中细颗粒除了吸光之外还应有着各种散射效应，目前很多的研究只是简单的考虑了吸光，在用Mie理论加入散射效应后，在大气中颗粒

的吸光能力应该是在理论研究的2倍左右 (Liu et al., 2013)。由于气溶胶的吸光性质与能见度，灰霾和气候变化直接相关，因此关于这方面的研究也成为了一个热点，但目前只是比较粗犷式的研究，更多的细节有待挖掘。

**表1 不同地区和源的吸光性质**

源或地	质量吸光系数 MAE (m <sup>2</sup> /g)	波长 (nm)	吸光埃指数 (AAE)	提取方法	文献
印度洋背景点MCOH	0.26-0.88 (0.46 ± 0.18)	365	6.1-9.5 (7.2 ± 0.7)	水提	(Bosch et al., 2014)
HULIS	0.029-0.031	532	6-7	水提	(Hoffer et al., 2006)
木头燃烧	0.09-0.25 0.13-1.06	400 400	8.6-17.8 6.9-11.4	水提 醇提	(Chen and Bond, 2010)
亚特兰大城区	0.14				
Yorkville郊区	0.13				
路旁	0.53 0.39 0.41 0.27	365 365	4-6 6-8	水提 醇提	(Liu et al., 2013)
美国东南部，亚特兰大	0.29-0.70	365	6.2-8.2 (7 ± 1)		(Hecobian et al., 2010)
	0.71		7.6 ± 0.5	水提	
洛杉矶	1.58 x	365	4.8 ± 0.5 3.2 ± 1.2	醇提 在线提	(Zhang et al., 2013)
洛杉矶	0.88	365	2-5 (3.2 ± 1.2)	水提	(Zhang et al., 2011)
亚特兰大	0.33	365	3.4 ± 0.7	水提	
北京，冬季	1.79 ± 0.24	365	7.5 ± 0.9		(Cheng et al., 2011)
北京，夏季	0.71 ± 0.20	365	7.0 ± 0.8	水提	
北京，冬季	1.26	365	5.8-11.7		(Du et al., 2014)
北京，夏季	0.51	365	(7.5)	水提	
华北					
出海口	0.3-1.1 (0.7 ± 0.2)	365	5.6-7.7 (6.4 ± 0.6)	水提	(Kirillova et al., 2014)
(三月)					

## 参考文献

- Bosch, C., Andersson, A., Kirillova, E.N., Budhavant, K., Tiwari, S., Praveen, P., Russell, L.M., Beres, N.D., Ramanathan, V., Gustafsson, Ö., 2014. Source diagnostic dual isotope composition and optical properties of watersoluble organic carbon and elemental carbon in the South Asian outflow intercepted over the Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 119, 11,743-711,759.
- Chen, Y., Bond, T.C., 2010. Light absorption by organic carbon from wood combustion. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 1773-1787.
- Cheng, Y., He, K.-B., Zheng, M., Duan, F.-K., Du, Z.-Y., Ma, Y.-L., Tan, J.-H., Yang, F.-M., Liu, J.-M., Zhang, X.-L., 2011. Mass absorption efficiency of elemental carbon and water-soluble organic carbon in Beijing, China. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 11497-11510.
- Du, Z.Y., He, K.B., Cheng, Y., Duan, F.K., Ma, Y.L., Liu, J.M., Zhang, X.L., Zheng, M., Weber, R., 2014. A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing II: Light absorption properties. *Atmospheric Environment* 89, 235-241.
- Hecobian, A., Zhang, X., Zheng, M., Frank, N., Edgerton, E.S., Weber, R.J., 2010. Water-Soluble Organic Aerosol material and the light-absorption characteristics of aqueous extracts measured over the Southeastern United States. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 5965-5977.
- Hoffer, A., Gelencsér, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G., Artaxo, P., Andreae, M., 2006. Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 3563-3570.
- Jaoui, M., Edney, E.O., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Surratt, J.D., Seinfeld, J.H., 2008. Formation of secondary organic aerosol from irradiated  $\alpha$ -pinene/toluene/NO<sub>x</sub> mixtures and the effect of isoprene and sulfur dioxide. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984-2012) 113.
- Kirillova, E.N., Andersson, A., Han, J., Lee, M., Gustafsson, Ö., 2014. Sources and light absorption of water-soluble organic carbon aerosols in the outflow from northern China. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 1413-1422.
- Liu, J., Bergin, M., Guo, H., King, L., Kotra, N., Edgerton, E., Weber, R., 2013. Size-resolved measurements of brown carbon in water and methanol extracts and estimates of their contribution to ambient fine-particle light absorption. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 12389-12404.
- Nakayama, T., Matsumi, Y., Sato, K., Imamura, T., Yamazaki, A., Uchiyama, A., 2010. Laboratory studies on optical properties of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984-2012) 115.
- Psichoudaki, M., Pandis, S.N., 2013. Atmospheric Aerosol Water-Soluble Organic Carbon Measurement: A Theoretical Analysis. *Environmental science & technology* 47, 9791-9798.
- Zhang, X., Lin, Y.-H., Surratt, J.D., Weber, R.J., 2013. Sources, Composition and Absorption Ångström Exponent of Light-absorbing Organic Components in Aerosol Extracts from the Los Angeles Basin. *Environmental science & technology* 47, 3685-3693.
- Zhang, X., Lin, Y.H., Surratt, J.D., Zotter, P., Prévôt, A.S., Weber, R.J., 2011. Light absorbing soluble organic aerosol in Los Angeles and Atlanta: A contrast in secondary organic aerosol. *Geophysical Research Letters* 38.



## 生物质燃烧颗粒的化学和物理特性的研究

### (上)

第一期千字文简单概括了生物质燃烧的历史，主要污染物，及其对人类健康，大气与气候环境的影响，本期重点针对生物质燃烧的化学基本特性和基础知识进行介绍，下期介绍生物质燃烧的物理特性、远距离输送导致的气溶胶变化等情况。

早在1979年，Paul J. Crutzen就在Nature上发表关于生物质燃烧大气中CO，H<sub>2</sub>，N<sub>2</sub>O，NO，CH<sub>3</sub>Cl和COS的贡献来源，并提出生物质燃烧与有机化合物，温室效应，大气中O<sub>3</sub>的变化以及在对流层至平流层的污染扩散密切相关。时至今日，对生物质燃烧的研究已更加深入，进一步确定了环境中生物质燃烧释放对碳和氮的生物化学循环起到了非常重要的作用(Crutzen et al., 1979)。

#### 生物质燃烧过程的气体排放(Koppmann, 2005)

生物质燃烧分三个基本过程：引燃、燃烧和阴烧。这三个基本过程出现的气体排放也有所不同。引燃阶段为干燥阶段，大量高挥发性有机物，如芳烃和乙醚提取物将被释放。高于600K温度或900K自燃温度进入燃烧阶段，燃料组分为：纤维素和半纤维素、木质素、提取物和微量元素。组分和燃烧量受燃烧过程，氧气供给，温度和燃料的元素组分影响。有机化合物在该过程的火焰中进行分解或合成，VOC释放量高于天然气，油或煤燃烧的释放量。随着生物材料形态和大分子结构的改变，产生上百种气体产物和固体产物煤炭。其中，气体化合物可被分为一级燃烧产物和次级燃烧产物。阴烧阶段煤炭燃烧减少，而煤炭的组成为90%的碳，5%的氧和3%的氢。因此，该阶段VOC的形成速率很低，有机化合物的释放量也较少，主要的排放物为CO，由于不完全燃烧的产物的燃烧速率与CO具有相关性，通常将其作为碳水化合物和特定碳的替代品。

低温阶段（通常低于100°C），半纤维素与木质素的官能团和多糖进行分解，主要产物为甲醇，轻型醛类，甲酸和乙酸。当高于220°C，木材的聚合物结构分解，80%的材料热分解并释放大量的气体化合物。在250-500°C，甲烷，甲醇，醛类，呋喃和芳烃化合物如苯，甲苯，乙苯，苯酚等被释放。大部分释放气体，经由氧气氧化成稳定的VOC。燃烧阶段，气体化合物在激进的连锁反应中进一步氧化成高分子碳氢化合物，某种程度上类似于对流层中VOC形成的化学过程。在含有过多氧气的火焰中，反应由OH自由基引起，氧气较少的火焰中，反应则由H自由基引起，需要高浓度的甲基自由基。由于烷基自由基与超过两个的碳原子发生协同氧化作用，烯烃破裂快速分解，导致氧化了的脂肪族化合物主要是C1或C2碳氢化合物。最高的氧化物释放温度为350°C。超过50%释放的醛类为甲醛和乙醛。湿燃料的使用也会增加释放的醛类。

对于热带来说，生物质燃烧是对流层中大量化合物污染的最大贡献源。产生的CO，CH<sub>4</sub>和VOC与OH自由基的反应影响大气对流层的氧化能力，NO和VOC的排放会引起臭氧和其他光化学氧化剂的形成，一氯甲烷和溴化甲烷等卤代化合物能够在平流层长期存在并损耗臭氧。与此同时，温室气体的排放不仅影响对流层的自净能力，还会引起全球气候变化。

## 生物质燃烧的相关公式

特定化合物的排放至少依靠两个重要的指标，材料和燃烧区域。这两种指标通过每单位区域的可燃物荷载量互相依靠。因此，要了解来自生物质燃烧的大气排放影响就需要了解对特定火焰下，每一化合物每单位区域的总排放量，或燃烧物质每单位质量的每一化合物的总排放量。

$$\text{即 } n_{te} = m_f \cdot f_c \cdot c_f \cdot \langle EF_n \rangle \quad (1)$$

$n_{te}$ ——特定火焰下任一物种 $n$ 在每单位区域的总排放量，单位 $g \cdot m^{-2}$

$m_f$ ——可用于燃烧的燃料质量，单位 $kg \cdot m^{-2}$

$f_c$ ——燃料中碳的质量分数

$c_f$ ——燃烧因素，即在火焰燃烧过程中燃烧量的比例

$\langle EF_n \rangle$ ——火焰中物种 $n$ （单位： $g$ ）所产生的每 $kg$ 碳燃烧的平均排放因素

式中 $M_f$ 和 $f_c$ 可直接通过观察得出，变量 $c_f$ 也可通过后期燃烧检测，而排放因素是未知的，因此可燃物荷载量也不能确定。

排放因素 $EF_n$ 只有用Ward(Ward, 1982)的碳质量平衡（CMB）的方法来进行检测。但前提条件是所有的碳在燃烧后的烟雾中只有五种形式： $CO_2$ ， $CO$ ， $CH_4$ ，非甲烷碳水化合物和烟雾颗粒物中的颗粒碳。

[n]

$$EF_n = \frac{[C]_{CO_2} + [C]_{CO} + [C]_{CH_4} + [C]_{NMHC} + [C]_{pc}}{n} \quad (2)$$

$n$ ——某物种的质量浓度和其排放至烟雾的总碳浓度之比

但由于 $EF_n$ 需要实时监测，ward和hardy(1991)建议将 $EF_n$ 分别通过燃烧时的 $EF_{nf}$ 和阴烧时的 $EF_{ns}$ 进行加权计算。但加权分数在不同生物质、不同区域和不同温度下情况有所不同。Reid(Reid et al., 1998)发现在亚马逊盆地，大气中 $CO$ 和 $CO_2$ 的比例与在赤道的燃烧和阴烧下的分布相一致。

为简化燃烧的基本原则，需要使用燃烧效率 $CE$ 。ward和hardy(Ward and Hardy, 1991)定义 $CE$ 为释放的 $CO_2$ 中的碳和燃烧总碳的比例。

$[C]_{CO_2}$

$$CE = \frac{[C]_{CO_2}}{[C]_{CO_2} + [C]_{CO} + [C]_{CH_4} + [C]_{NMHC} + [C]_{pc}} \quad (3)$$

当 $CE$ 超过90%，一般认为是在典型的燃烧阶段；当 $CE$ 低于85%，属于阴烧阶段；当烟雾是在燃烧和阴烧阶段范围内的产物，可认为是混合阶段。由于精确测量每种化合物对碳排放的贡献度较难，简化认为，火焰中燃烧的碳中超过90%是以 $CO_2$ 和 $CO$ 的形式，低于10%的碳是其他物质如碳水化合物和颗粒碳的形式。将（3）式简化为修改后的燃烧效率 $MCE$ ，即：

$[C]_{CO_2}$

$$MCE = \frac{[C]_{CO_2}}{[C]_{CO_2} + [C]_{CO}} \quad (4)$$

因为碳水化合物和颗粒碳排放量与 $CO_2$ 和 $CO$ 相比较低， $CE$ 也可近似认为是 $MCE$ ，但两者之间通过实验验证仍存在一定的经验相关差异。

$MCE$ 与常用的 $CO/CO_2$ 比例相关情况：

$$\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} = \frac{1-\text{MCE}}{\text{MCE}} \quad (5)$$

大部分报道的值都是用较易测量的排放比例ER，研究的气体与参考化合物如CO或CO<sub>2</sub>（大部分时候）做参比，以CO<sub>2</sub>为例

$$\text{ER} = \frac{\Delta[\text{X}]}{\Delta[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{X}]_{\text{Plume}} - [\text{X}]_{\text{Background}}}{[\text{CO}_2]_{\text{Plume}} - [\text{CO}_2]_{\text{Background}}} \quad (6)$$

## 生物质燃烧的来源类别

生物质燃烧主要来自于室外燃烧和室内燃烧两大类。

室外燃烧即上期所提过的森林砍伐、迁移农作、草原火灾、木材燃料和农业废物燃烧、农田牧场管理等等。前一期提过不同植被的燃烧类型因为生物质不同的燃烧组成，结构，点燃原因，燃烧效率，产生了不一样的污染物排放因素，排放比，排放阶段，影响污染物的分布和传播。以生物质麦秸和稻秆户外燃烧所产生的颗粒物PM<sub>2.5</sub>为例，对于干生物质，麦秸和稻秆的平均质量排放因素分别是4.7 ± 0.04 和13.0 ± 0.3 g kg<sup>-1</sup>。麦秸的PM排放中K（31%）和Cl（36%）含量丰富，然而稻秆的PM排放主要为大量的碳质物质。等方差的分析结果显示，不同生物质种类中的某些烷烃，多环芳烃，oxy-PAH，和糖标记化合物的平均值均有显著不同(Hays et al., 2005)。

室内燃烧对全球生物质排放的贡献研究较少，在2005年，联合国食物和农业组织经估计有25%的全球能源需求均来源于生物燃料。非洲与其他第三世界的国家仍将木材和煤炭等生物燃料作为主要的能源。极端气候的变化促使大量使用土地和耕地，森林焚烧以获得农田，城市化结构的变化，农田废弃物的持续焚烧，生物质能源大量使用，无不对全球大气污染和气候变化产生影响。

## 参考文献

- Crutzen, P.J., Heidt, L.E., Krasnec, J.P., Pollock, W.H., Seiler, W., 1979. Biomass burning as a source of atmospheric gases CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, CH<sub>3</sub>Cl and COS. *Nature* 282, 253-256.
- Hays, M.D., Fine, P.M., Geron, C.D., Kleeman, M.J., Gullett, B.K., 2005. Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions. *Atmospheric Environment* 39, 6747-6764.
- Koppmann, R., von Czapiewski, K., and Reid, J. S., 2005. A review of biomass burning emissions, part I: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics Discuss* 5, 10455-10516.
- Reid, J.S., Hobbs, P.V., Ferek, R.J., Blake, D.R., Martins, J.V., Dunlap, M.R., Liou, C., 1998. Physical, chemical, and optical properties of regional hazes dominated by smoke in Brazil. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 103, 32059-32080.
- Ward, D.E., Hardy, C.C., 1991. Smoke emissions from wildland fires. *Environment International* 17, 117-134.
- Ward, D.E., Sandberg, D. V., Ottmar, R. D., Anderson, J. A., Hofner, G. G., and Fitzsimmons, C. K., 1982. Measurements of smokes from two prescribed fires in the Pacific Northwest, Proceedings, Seventy Fifth Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, New Orleans, LA, pp. 82-88.84.32pp.



## 有机污染物植物吸收、迁移的机理及其影响因素

王少锐

**摘要：**植物对有机污染物的环境归趋行为具有重要影响。本文重点介绍了植物根部和地上部对有机污染物吸收的过程及规律，分析了辛醇-水分配系数和辛醇-气分配系数不同的有机污染物进入植物体的途径。

**关键词：** 有机污染物 吸收 迁移

### 引言

土壤，作为持久性有机污染物重要的汇而受到广泛的关注。土壤中有机污染物的存在不仅会改变正常的土壤结构和功能，减弱土壤正常生产能力，而且可通过食物链进入人体，对人类健康造成不可估量的影响。因此，对土壤中有机污染物的去除并修复被污染的土壤，成为环境领域的热点之一。目前，污染土壤的主要修复技术包括物理修复、化学修复、电化学修复和生物修复等。其中，植物修复因其具有安全、经济、非破坏性等特点而成为最具前途的生物修复技术之一。近年来，大量研究者从植物品种、根系分泌物、根际效应、污染物类型和分子水平等多个角度探讨了植物吸收、迁移和代谢有机污染物的相关机理，进而构建了相应的植物吸收有机污染物预测模型。本文将系统分析植物不同部位对有机污染物吸收、迁移的相关机理和影响因素。

植物吸收有机污染物的途径包括：伴随大气沉降、附着于灰尘等颗粒物表面的有机污染沉降到植物叶片、通过扩散进入叶片内部或直接以气态形式被叶片吸收；通过根部直接从土壤或水溶液中吸收有机污染物。

## 1. 根部吸收

一般，在土壤—植物体系中，有机污染物的归趋经历以下过程：首先，进入土壤的有机污染物吸附于土壤颗粒或有机质中，随着外界条件的改变，部分有机污染物被解吸出来进入土壤溶液，随着溶液与植物根系接触并吸附于根系表皮的外部；然后，吸附于根部表皮的有机污染物通过质外体途径、共质体途径或者两者的联合到达植物木质部，继而往地上部转运。目前，对有机污染物由植物根部往地上部的确切转运途径是以质外体途径为主还是共质体途径仍是谜团。这主要源于有机污染物具备分子量大、亲脂性以及疏水性等特性而被质疑是否能够逾越植物根部凯氏带而到达维管组织并随之往上迁移。

目前主流观点认为，基于蒸腾拉力的作用下，部分有机污染物 ( $\log K_{ow}=0.5\sim 3$ ) 能够被动吸附、吸收并转移至植物根部内并往地上迁移，而  $\log K_{ow}>3.0$  的有机污染物则主要吸附于根系表皮。甚至有研究表明，植物根部脂肪含量决定了植物吸附、吸收有机污染物的能力，两者之间存在明显的正相关关系。然而，笔者认为在土壤—植物体系中，有机污染物在植物根际的命运若单一用化合物自身的物化性质来衡量有失考虑。比如，在间套种植体系中，土壤中生物可利用形态的有机污染物比单种情况下提高了8倍，这主要归因于植物根系分泌物的多样性及其活化作用；植物生理状态也是影响因素之一，研究发现经过105°C开水处理的水稻根系比正常状态下的水稻根系更容易吸收菲和芘，并指出开水处理过的水稻根系由于细胞膜渗透性的增大，使得更多的污染物得以进入植物根部。所以，综合评价土壤条件、植物生理状态以及有机污染物物化性质，才能够对有机污染物在植物根际的归趋给予准确的评定。

## 2. 叶片吸收

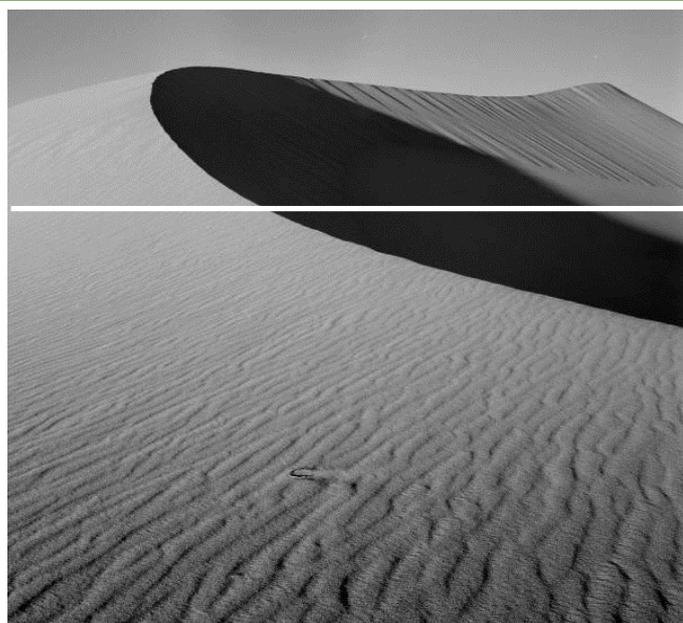
“土壤-空气-植物”路径是目前被广泛认可的有机污染物进入植物体的途径。对于挥发性的有机污染物，除了以气态形式经叶片气孔被吸收外，附着于大气颗粒物上的有机污染物也可通过干湿沉降等方式落在植物叶片表面，继而通过扩散作用进入叶片内部。目前，广泛使用化合物自身的辛醇-气分配系数 ( $K_{OA}$ ) 来衡量有机污染物在叶片和空气中的分配作用。一般认为， $\log K_{OA}<11$  的半挥发性有机污染物主要以气态形式被叶片吸收，但  $8.5<\log K_{OA}<11$  之间的有机污染物由于受到吸收动力学的限制而无法在空气—叶片界面间达到平衡。 $\log K_{OA}>11$  的化合物则主要附着在颗粒物上沉降至叶片。然而，

不同植物其叶片所含的角质、蜡质等生物聚合物厚度并不相同，从而决定了相同KOA系数的有机污染物在不同植物叶片上所呈现的分配程度也不尽相同，这主要受到植物叶片自身的脂质含量、性质、叶片的曝露面积、表面粗糙度等因素的影响。

综上所述，关于植物吸收有机污染物的途径及其影响因素的研究已取得一定进展，但部分研究结果仍局限于实验现象的描述。目前，对有机污染物胁迫下植物蛋白差异表达的研究仍是空白。此外，虽然已有相关研究借助双光子激发显微镜（Two-Photon-Excitation-Microscopy, TPTEM）等新技术研究有机污染物在叶片中的动态吸收迁移过程，但也无法从整体上了解有机污染物在“根-茎-叶”这一体系下的动态迁移过程。

### 参考文献

- Paterson, S., Mackay, D., Bacci, E., et al., 1991. Correlation of the equilibrium and kinetics of leaf-air exchange of hydrophobic organic chemicals. *Environmental Science & Technology* 25(5): 866-871
- Tolls, J., McLachlan, M. S., 1994. Partitioning of semi volatile organic compounds between air and *Lolium multiflorum* (Welsh ray grass). *Environmental Science & Technology* 28(1): 159-166.
- Collins, C., Fryer, M., Grosso, A., 2005. Plant uptake of non-ionic organic chemicals. *Environmental Science & Technology* 40(1): 45-52.
- Dettenmaier, E.M., Doucette, W. J., Bugbee, B., 2008. Chemical hydrophobicity and uptake by plant roots. *Environmental Science & Technology* 43 (2): 324-329.
- Wild, E., Dent, J., Barber, J. L. et al., 2004. A novel analytical approach for visualizing and tracking organic chemicals in plants. *Environmental Science & Technology* 38 (15): 4195-4199.



# 土壤中

## 邻苯二甲酸酯

### 研究进展

孙迎韬

#### 1. 土壤中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 含量

近年来,国内外学者对不同基质中PAEs分布情况进行了系列研究,如水、空气、沉积物和土壤(Cai et al., 2008; Liu et al., 2014; Sun et al., 2013; Wang et al., 2012)。而土壤是陆地生物生长的载体,其质量关系陆地生态环境的稳定和人类的安全健康(Niu et al., 2014)。因此,研究PAEs在土壤中的分布及其降解规律,为减少PAEs对农田土壤的污染和危害具有重要意义。

土壤中PAEs含量。据调查,我国农田土壤中16种PAEs含量在0.075-10 mg·kg<sup>-1</sup>,其中新疆和广东土壤中PAEs含量较其他省份高(Hu et al., 2003; Niu et al., 2014)。广州菜园PAEs含量在0-46 mg·g<sup>-1</sup>(Cai et al., 2008), Zeng等(2009a; 2008; 2009b)进一步调查发现广州公路旁、公园和居民区等土壤PAEs含量最高达到322 μg·g<sup>-1</sup>。天津、山东、南昌、东莞和杭州土壤PAEs含量进行相关调查显示,杭州和南昌土壤中PAEs最高含量为4.5 μg·g<sup>-1</sup>,东莞和天津的相对较高,最高含量为33.6 μg·g<sup>-1</sup>(Chai et al., 2014; Niu et al., 2014)。目前国内对土壤中PAEs的调查多数集中在小区域范围内,且研究对象PAEs为常用的6或16种,对其中间产物的研究报道较少。

土壤中PAEs的主要来源。农田地膜是农田土壤PAEs的一个重要来源。据统计,2011年中国农田土壤的地膜使用量高达2.29百万吨(Department of Rural Survey National Bureau of Statistics of China, 2012)。地膜中的PAEs析出进入土壤,致使土壤中PAEs含量升高。农事耕作也是农田土壤PAEs的主要来源之一,如畜禽粪便农用,施肥以及灌溉废水都会导致土壤PAEs显著增高(Cai et al., 2007; Mo et al., 2008)。此外,大气沉降也会造成土壤PAEs含量升高(Zeng et al., 2008; 2010)。

## 2. 土壤中邻苯二甲酸酯测试方法:

目前,用于环境PAEs分析的样品前处理技术主要有液-液萃取技术、固相萃取技术(SPE)、超声或微波萃取技术、固相微萃取技术(SPEM)、基质固相分散技术以及快速溶剂萃取技术等。由于具有萃取效率高、消耗溶剂少、省时省力等优点,SPE和SPEM是目前最常用的样品处理方法等。采用索氏抽提结合固相萃取前处理样品,其回收率90%~110%(Sablayrolles et al., 2005)。土壤成分较复杂,前处理步骤通常较繁琐,前处理约需耗时30 h以上,采用微波辅助提取,可将前处理时间减少至3 h以内(Bartolome et al., 2005)。此外,采用高效液相色谱法和气相色谱法根据保留时间进行定性时,经常受到基质的干扰,造成假阳性。GC-MS法多采用选择离子监测(SIM)模式,可以很大程度地去除基质干扰,具有选择性高、灵敏度高,特别适用于分析背景干扰严重、定性困难、含痕量有机污染物的复杂基质样品,能较为准确地定性和定量(Zeng et al., 2009a)。

## 参考文献

- Bartolome, L., Cortazar, E., Raposo, J.C., Usobiaga, A., Zuloaga, O., Etxebarria, N., Fernandez, L.A., 2005. Simultaneous microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, phthalate esters and nonylphenols in sediments. *J Chromatogr A* 1068, 229-236.
- 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. *Sci Total Environ* 389, 209-224.
- Cai, Q.Y., Mo, C.H., Wu, Q.T., Zeng, Q.Y., Katsoyiannis, A., 2007. Quantitative determination of organic priority pollutants in the composts of sewage sludge with rice straw by gas chromatography coupled with mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1143, 207-214.
- Chai, C., Cheng, H., Ge, W., Ma, D., Shi, Y., 2014. Phthalic acid esters in soils from vegetable greenhouses in Shandong Peninsula, East China. *PloS one* 9, e95701.
- Hu, X.Y., Wen, B., Shan, X.Q., 2003. Survey of phthalate pollution in arable soils in China. *J Environ Monitor* 5, 649-653.
- Liu, H., Cui, K.Y., Zeng, F., Chen, L.X., Cheng, Y.T., Li, H.R., Li, S.C., Zhou, X., Zhu, F., Ouyang, G.F., Luan, T.G., Zeng, Z.X., 2014. Occurrence and distribution of phthalate esters in riverine sediments from the Pearl River Delta region, South China. *Mar Pollut Bull* 83, 358-365.
- Mo, C.H., Cai, Q.Y., Li, Y.H., Zeng, Q.Y., 2008. Occurrence of priority organic pollutants in the fertilizers, China. *J Hazard Mater* 152, 1208-1213.
- Niu, L., Xu, Y., Xu, C., Yun, L., Liu, W., 2014. Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks. *Environmental pollution* 195, 16-23.
- Sablayrolles, C., Montrejaud-Vignoles, M., Benanou, D., Patria, L., Treilhou, M., 2005. Development and validation of methods for the trace determination of phthalates in sludge and vegetables. *J Chromatogr A* 1072, 233-242.

# 核磁共振NMR在大气中的应用

申铠君

碳质气溶胶是大气颗粒物的主要成分之一，来源于一次排放包括有机碳和元素碳及二次反应生成的有机化合物，其中有机碳(organic carbon, OC)为主要组分，分为水溶性有机物(Water-soluble organic carbon, WSOC)和非水溶性有机物，大气颗粒物会影响大气质量、能见度和人类的健康等，因此研究大气中OC具有重要意义。对大气中OC的化学组成和结构的研究有助于了解其生成途径和反应机制，而核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)波谱学主要用于研究物质的结构及其物理性能，其主要分为<sup>1</sup>H氢谱和<sup>13</sup>C碳谱，因此NMR技术是大气气溶胶碳组成研究的一种重要的分析方法。

## NMR在大气样品中的分析作用

以前的研究中，有人用<sup>1</sup>H NMR的方法观测了水溶性有机碳WSOC中的官能团，通过各种环境中WSOC的官能团分布表明二次有机气溶胶(Secondary organic aerosol, SOA)里面富集羰基和羧基的化合物；Tagliavini等最先把化学衍生法应用到大气气溶胶样品的<sup>1</sup>H NMR分析中，他定量测量了总羧酸组分被重氮甲烷衍生化生成的甲基酯；由于<sup>1</sup>H氢谱不能直接检测出酸和酮，Decesari S.等第一次用化学衍生的方法确定酮和醛有机气溶胶中羰基的总量。

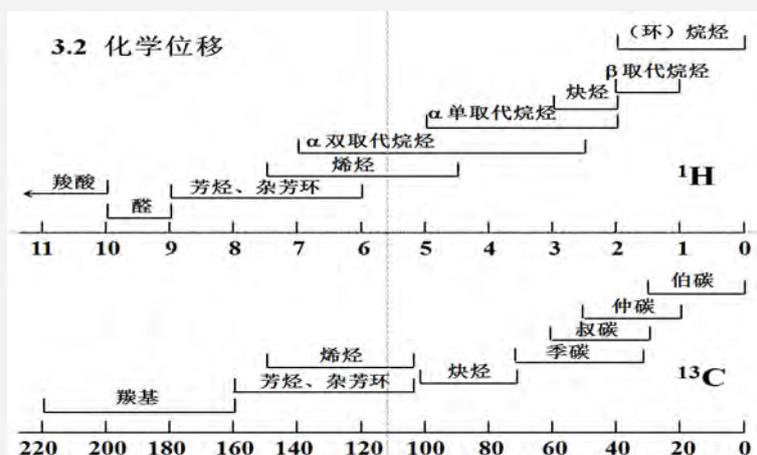


图1 NMR中<sup>1</sup>H氢谱和<sup>13</sup>C碳谱的化学位移和官能团分布

$^{13}\text{C}$ 碳谱中最重要的化学位移信息比 $^1\text{H}$ 氢谱范围要广（可超过200 ppm），且可确定碳原子级数及准确测定弛豫时间来帮助指认碳原子，应用的范围更加广泛。固相 $^{13}\text{C}$  NMR的优点是1、除了冷冻干燥外没有其他的处理步骤；2、无损分析；3、在分析过程中不会出现溶剂效应等影响分析结果的干扰。Poulomi等发现亲水官能团包括含有少于4个碳的单/二羧酸和羰基、多糖、多醇和有机碱，而疏水官能团包括芳香碳、羧酸和酚类。

### 大气样品基于NMR分析的原理

这里主要描述 $^{13}\text{C}$  NMR碳谱的化学结构分布。 $^{13}\text{C}$ 谱化学位移的决定因素是顺磁屏蔽，根据分子量、电负性和化学结构的差异，顺磁屏蔽效应不同，各种官能团的碳会出现在不同的化学位移上，因此可以区分碳结构组成。碳谱大致可分为三个区：1、羰基或叠烯区，一般 $\delta > 160$  ppm，酮 $\delta 195\sim 220$  ppm，醛 $\delta 190\sim 205$  ppm，羧酸 $\delta 170\sim 185$  ppm，酯及酰胺 $\delta 160\sim 180$  ppm；2、不饱和碳原子区， $\delta 90\sim 160$  ppm，包括烯、芳环和连氧芳碳；3、脂肪碳原子区， $\delta < 100$  ppm，饱和碳原子若不直接连接O、N、F等杂原子，一般 $\delta < 55$  ppm，连杂原子碳 $\delta 55\sim 100$  ppm，甲氧基碳 $\delta 55$  ppm，炔碳原子 $\delta 70\sim 100$  ppm。

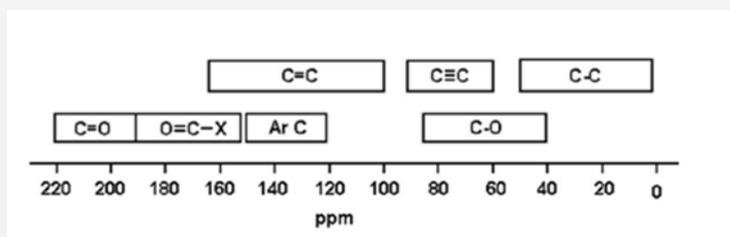


图2  $^{13}\text{C}$  NMR碳谱的化学结构分布

据Duarte等测定大气气溶胶中WSOC把碳组分分为8个区，分别为0-50 ppm未取代饱和脂肪族碳，50-60 ppm甲氧基碳，60-95 ppm连接一个氧原子或氮原子的脂肪族碳，95-110 ppm连接两个氧原子的脂肪族碳，110-140 ppm芳香族碳，140-160 ppm连接一个氧原子的芳香碳，160-190 ppm羧基、酯和酰胺碳及190-230 ppm的醛和酮的羰基碳。

### 分析结果及来源浅析

Poulomi等利用固相 $^{13}\text{C}$  NMR测定亚特兰大城市夏季大气气溶胶PM2.5的碳官能团分布，发现气溶胶粒子中的WSOC主要含有脂肪类物质（C含量高达95%），其中烷基和含氧炔含量高达约80%，羧酸约10%，此外芳香族官能团约占4%。Duarte等则分析了秋季和夏季WSOC的组成，两

季都以脂肪碳为主，但有明显的差异，秋季样本中含有较多芳香碳、甲氧基碳及羰基碳。

为了了解碳结构组分的来源，Poulomi等把气溶胶样品与河水样品中的腐殖酸和生物质燃烧的样品作对比，发现WSOC里面的疏水组分与水样中的腐殖酸物质相似，与Duarte的研究结果一致，而生物质燃烧样品里面含有大量的糖类衍生物和酚类化合物，这与后者发现秋季低温环境下木材燃烧中释放的木质素及其降解产物会产生较多的醛酮化合物的结果有差异，而与Decesari S.等把含氧饱和脂肪碳（HCO）的醇、醚和酯类化合物归因到生物质燃烧或植物挥发氧化的结论相近。Decesari S.等研究还表明光化学作用下芳香族和羟基碳会被氧化成羰基和羧基碳。

### 参考文献

- Duarte, R.M.B.O., Pio, C.A., Duarte, A.C., 2005. Spectroscopic study of the water-soluble organic matter isolated from atmospheric aerosols collected under different atmospheric conditions. *Anal Chim Acta* 530, 7-14.
- Poulomi Sannigrahi, Amy P. Sullivan, Rodney J. Weber, Ellery D. Ingall. Characterization of water-soluble organic carbon in urban atmospheric aerosols using solid-state C-13 NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 40, 666-672.
- Duarte, R.M.B.O., Santos, E.B.H., Pio, C.A., Duarte, A.C., 2007. Comparison of structural features of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols with those of aquatic humic substances. *Atmospheric Environment* 41, 8100-8113.
- F. Moretti, E. Tagliavini, S. Decesari, M. C. Facchini, M. Rinaldi, S. Fuzzi, 2008. NMR Determination of Total Carbonyls: A tool for tracing the evolution of atmospheric oxidized organic aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4844-4849.



## 参考文献

- Chen, Y., Murrell, J.C., 2010. When metagenomics meets stable-isotope probing: progress and perspectives. *Trends Microbiol* 18, 157-163.
- Huang, W.E., Ferguson, A., Singer, A.C., Lawson, K., Thompson, I.P., Kalin, R.M., Larkin, M.J., Bailey, M.J., Whiteley, A.S., 2009. Resolving Genetic Functions within Microbial Populations: In Situ Analyses Using rRNA and mRNA Stable Isotope Probing Coupled with Single-Cell Raman-Fluorescence In Situ Hybridization. *Appl Environ Microb* 75, 234-241.
- Pernthaler, A., Dekas, A.E., Brown, C.T., Goffredi, S.K., Embaye, T., Orphan, V.J., 2008. Diverse syntrophic partnerships from-deep-sea methane vents revealed by direct cell capture and metagenomics. *P Natl Acad Sci USA* 105, 7052-7057.
- Riesenfeld, C.S., Schloss, P.D., Handelsman, J., 2004. Metagenomics: Genomic analysis of microbial communities. *Annu Rev Genet* 38, 525-552.
- Rinke, C., Schwientek, P., Sczyrba, A., Ivanova, N.N., Anderson, I.J., Cheng, J.F., Darling, A., Malfatti, S., Swan, B.K., Gies, E.A., Dodsworth, J.A., Hedlund, B.P., Tsiamis, G., Sievert, S.M., Liu, W.T., Eisen, J.A., Hallam, S.J., Kyrpides, N.C., Stepanauskas, R., Rubin, E.M., Hugenholtz, P., Woyke, T., 2013. Insights into the phylogeny and coding potential of microbial dark matter. *Nature* 499, 431-437.
- Whitman, W.B., Coleman, D.C., Wiebe, W.J., 1998. Prokaryotes: The unseen majority. *P Natl Acad Sci USA* 95,

广州 To 海口



# “三个小傻瓜” 海南采样记

姜懿珊

Sunday

18

焦头烂额的一天

“采样袋，铲子，标签，记号笔，绳子，保温箱，冷源，都准备好了吗？”

“好了！”

“去机场的车子安排好了么？”

“订好了！”

接到老师布置好的采样任务，矮冬瓜，瘦丝瓜和大南瓜三个小伙伴，信心满满地，准备出发了。俗话说的好，万事开头难。只是大家没有想到，开头如此难。

清晨5点，伴着夜色，一路顺利地抵达高大上的广州白云机场。唱着歌儿，换好登机牌，还有一个小时登机，看起来一切如此美好。然而，抵达托运值机柜台的一刻，大家傻眼了：海南航空值机柜台人山人海，根本看不到头！怎么办？排队吧！就是这个决定，决定了这一天悲剧的开始。

“对不起，你们托运时间已过，请直接去安检。”

“什么？可是我们有很多违禁品，铲子之类的必须托运呀！可以托运到下一班飞机吗？”

“不可以。”

**温馨提示：**广州白云机场值机在起飞前45分钟关闭。换登机牌和托运行李都必须提前45分钟完成。

三个没有经验的人只好抱着大包小包的东西冲到安检口。

“你们这都是什么东西？拿回来重检！”“那个包！打开看一下！”“这些不能带！丢掉！”“这是什么？冷源？什么东西！”“你们带这么多铲子和刀干什么？”“你们干什么去的！”

“给我们留一把小水果刀吧%>\_<%”“不行，那个别丢啊！那个冷源不是液体来的！”

“不行，全部丢掉！”…

伴着安检人员严厉的声音和后面乘客惊恐的眼神，小伙伴们在通道口鸡飞狗跳地折腾了二十分钟，精疲力竭…终于，一路狂奔到登机口。

“对不起，你们登记时间已过三分钟，请回值机柜台改签其它航班吧。”

“让我们上去吧，我们老师在等我们T-T”

“不行。”

拖着疲惫的步伐，回到安检口，捡回被扔掉的东西，欲哭无泪的三个人回到值机柜台。

“白天航班全部满员，只有晚上9点45的班机。”

“啊？那么晚！”

**温馨提示：临近过年，机场人流是平时三倍，最忙碌的是早班机时段。坐早班飞机要提前至少2个小时到达机场。**

改签好航班，颤抖着给老师打电话：

“老师，我们误机了…只能改签到晚上…”

“啊？那你们看着办吧…”

晚上11点半。海口美兰机场出站口。

“张老师！！！！”（狂奔）

“三个小傻瓜~”（笑）

Monday

19

“涨知识”的一天

在张老师的带领下，一切都变得轻松愉快起来。海南柔柔的风，软软的太阳，吹得晒得人昏昏欲睡。



海南儋州橡胶树研究所硕果累累，我们也来沾沾运气

橡胶树研究所的陶老师是扎根橡胶树研究几十年的老专家。在他的带领下，我们一边出门采点，一边学习关于橡胶树的知识。开割一年的橡胶树，大概一手指长，按照橡胶树的割痕，就可以大概估算树龄。儋州英雄纪念碑附近有少量次生林和橡胶林。



纪念碑附近的水坝和纪念塔，也分布有橡胶林和少量的次生林。



随后到达25公里外的蓝洋国家森林公园附近，蕉排岭地区，又依次找到了橡胶林、次生林和桉树林：



结束了一天的采点工作，我们住到了海南大学内一家叫做“森林客栈”小清新旅馆，依依不舍地告别了张老师。



“一定要注意安全。”

“是，老师放心吧！”

然后…哈哈。



Tuesday

20

辛苦的一天

采样正式开始，披荆斩棘，挖坑取土，爬树记录，我们配合默契：



挖一个完美的剖面 and 取一个完美的容重是我们追求的目标：



幼年，中年，老年橡胶林我们一个也没有放过：



在最后一个样点突然遭遇小黑羊来袭^\_^：



辛苦却成就感十足的一天就这样结束了。

Wednesday

21

受伤的一天

前一天的劳累使得我们的行进稍显疲惫，但前一天积累的经验增加了我们采样的效率。

计划内采样点之外，我们又发现了橡胶树和甘蔗轮作地。在所有采样工作进入尾声之际，大家都受了不同程度的擦伤和割伤。



Thursday

22

兴奋的一天

最后1个样点工作完毕，我们终于可以启程回家了。回到让我们又爱又恨的机场，三个小伙伴又是一路狂奔。不同的是，这次是伴着回家的兴奋。

再见了，海南大学的小松鼠！



P.S.:

大南瓜，下次可不能再把手机忘在出租车上了哦^\_^



本期编辑：刘昕