

表面活性剂对小麦吸收多环芳烃(PAHs)的影响

李 滢, 区自清, 孙铁珩

(中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110015)

摘要:通过研究施加两种表面活性剂(Tween 80 和 LAS)后小麦对多环芳烃的吸收情况得出,含有过量菲、芘和苯并(a)芘营养液中生长的小麦 PAHs 含量受表面活性剂影响显著。在培养 40d 后,CMC 以上 Tween 80 使小麦根中菲、芘和苯并(a)芘含量下降,却促进了小麦茎叶中菲和芘的含量。CMC 及 CMC 以下 LAS 也使小麦根中 PAHs 含量降低而茎叶中 PAHs 含量增加,但主要是 LAS 对植物毒害作用结果,与表面活性剂胶束作用无关。PAHs 与表面活性剂复合污染增加了对环境的潜在危害。

关键词:表面活性剂;PAHs;小麦;吸收;CMC

Effects of surfactants on the uptake of PAHs by wheat

LI Ying, OU Zi-Qing, SUN Tie-Heng (*Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang 110015, China*)

Abstract: Influences of surfactants on the uptake of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) by wheat was studied by laboratory experiments. The results show that PAHs contents in wheat seedlings growing in Nutrient Solution (NS) with excessive phenanthrene, pyrene and benz(a)pyrene (over their apparent solubility) were influenced upon addition of surfactants. After 40 culture days, surfactant Tween 80 at supra-CMC (Critical Micelle Concentration) resulted in reduced PAHs concentrations in the wheat root but enhanced phenanthrene and pyrene concentrations in the wheat stem and leaf. When LAS is at CMC and sub-CMC levels, decrease and increase of PAHs concentrations were also observed in the wheat root and above-ground part, respectively. It mainly resulted from the toxicity of LAS and had no direct relation with the micellation of surfactant. Combination of PAHs and surfactant brought about increased potential risk to the environment.

Key words: surfactants; PAHs; wheat uptake; CMC

文章编号: 1000-0933(2000)01-0099-04 中图分类号: X171 文献标识码: A

多环芳烃(PAHs)和表面活性剂是常在环境中共同存在的两类有机污染物。表面活性剂同时具有疏水和亲水两种基团,在临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC)以上时,能增加其他有机化合物在水中的溶解度,因而可以通过这一特性改变其他有机物在土壤中的行为,如进入土壤中的农药的迁移行为,使石油烃溶解性和微生物可利用性增加从而加快石油烃的降解,以及影响 PAHs 在土壤上的吸附/解吸等^[1~4]。了解多环芳烃和表面活性剂的复合生态行为,对于保护环境和进行污染治理均有十分重要的理论和实践意义。关于表面活性剂对植物吸收 PAHs 的影响,目前国内外均未见报道。本实验通过测定培养小麦体内的多环芳烃含量,试图得出表面活性剂浓度及种类对植物吸收多环芳烃的影响。

1 材料和方法

① 实验中选用的菲,芘和苯并(a)芘(B(a)P)分别为典型的三、四和五环 PAHs,其部分理化性质见表

1^[5~7]。选用的表面活性剂为阴离子型的直链烷基苯磺酸钠(LAS)和非离子型的 Tween 80。LAS 在清水中的临界胶束浓度(CMC)为 433.5mg/L(25 C)^[2]。Tween 80 在水中的 CMC 为 13.1mg/L(25 C)^[8]。小麦为辽春 10 号。②菲、芘、苯并(a)芘+表面活性剂+营养液:将适量菲、芘、苯并(a)芘的甲醇贮备液溶于定量营养液^[9]中,超声振荡 30 分钟使过饱和的 3 种 PAHs 分布均匀后,分装于不同容器中,分别加入 LAS 和 Tween 80 贮备液,振荡混匀,配制成含此 3 种 PAHs 的不同浓度 LAS 和 Tween 80 营养液。③表面活性剂+营养液:设计的表面活性剂浓度同上,不含 PAHs。

表 1 实验所用 3 种多环芳烃的部分理化性质

Table 1 Physical and chemical features of three PAHs used in the experiment

PAHs	分子量 Molecular weight	Log K_{ow}	溶解度 Solubility (25 C, mg/L)	蒸气压 Vapor pressure (25 C, mm Hg)
菲 ^①	178	4.46	1.3	9.6×10^{-4}
芘 ^②	202	5.18	0.14	2.5×10^{-6}
苯并(a)芘 ^③	252	6.04	0.0038	5.6×10^{-9}

①Phenanthrene ②Pyrene ③Benzo(a)pyrene

间昼 10h/夜 14h; 平均培养温度昼温 19 ± 2 C, 夜温 15 ± 1 C。样品处理及 PAHs 分析方法见文献[10]。实验中统计学差异显著为 0.05 水平。

表 2 实验中 PAHs 和两种表面活性剂的浓度设置

Table 2 Concentrations of PAHs and surfactants in the experiment

处理 Treatment	CK	Tween-80						LAS			
PAH	0	1/4×	1/2×	CMC	4×CMC	8×CMC	1/4×	1/2×	CMC	4×CMC	8×CMC
(mg/L)	5	CMC	CMC				CMC	CMC			

2 结果

2.1 Tween 80 对小麦吸收 PAHs 的影响

2.1.1 Tween 80 对小麦根中 PAHs 含量的影响 从图 1 可以看出,对菲而言,1/4×CMC,1/2×CMC 和 CMC 浓度 Tween 80 处理的根含菲量与 PAHs 植物对照比较,差异不显著,说明 CMC 以下(包括 CMC) Tween 80 对菲的根吸收影响不明显。而 4×CMC 和 8×CMC Tween 80 处理小麦根中菲含量则分别比 PAHs 植物对照降低了 46% 和 50%, 差异显著。对芘和苯并(a)芘而言,两者在小麦根中的含量均在 8×CMC Tween 80 处理时才表现出与 PAHs 植物对照的显著差异,分别降低了 37% 和 15%。

2.1.2 Tween 80 对小麦茎叶中 PAHs 含量的影响 如图 2 所示,在 CMC 以上(包括 CMC) Tween 80 浓度时,小麦茎叶中菲含量比 PAHs 植物对照有显著增加,增加率分别为 36%、67% 和 46%。

将以上 Tween 80 各处理的植物茎叶菲含量与根菲含量进行比较发现,4×CMC 和 8×CMC 虽然使茎叶中菲含量升高,却使根中菲含量下降。而在 CMC 浓度, Tween 80 虽未引起菲在根中含量的降低,却使其在茎叶中的含量也升高了。表面活性剂对芘的茎叶吸收影响与菲近似,但对苯并(a)芘则作用不明显。

2.2 LAS 对小麦吸收 PAHs 的影响

2.2.1 LAS 对小麦根中 PAHs 含量的影响 图 3 表示另一种表面活性剂 LAS 对小麦根吸收菲、芘和苯并(a)芘含量的影响。由于 4×CMC 和 8×CMC 的 LAS 处理使小麦在短时间内异常生长直至死亡,这里不对这两个 LAS 浓度进行讨论。

LAS 对植物吸收菲的影响表现为 CMC 及 CMC 以下浓度使根中菲含量显著降低。CMC 浓度 LAS 使

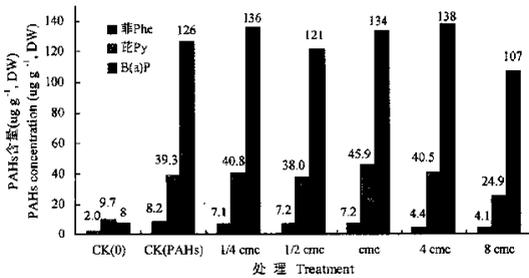


图1 PAHs和Tween 80处理小麦根中的PAHs含量,值为3个重复的平均值

Fig. 1 PAHs concentrations in wheat root with PAHs and Tween 80 treatments, values are the averages of the triplicates

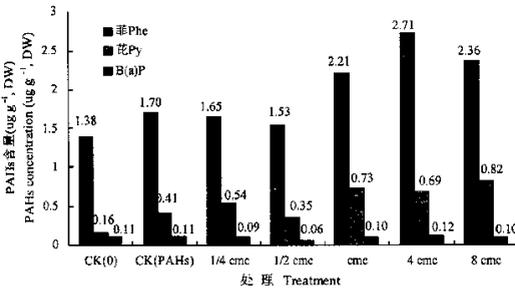


图2 PAHs和Tween 80处理小麦茎叶中的PAHs含量,值为3个重复的平均值

Fig. 2 PAHs concentrations in wheat leaf and stem with PAHs and Tween 80 treatments, values are the averages of the triplicates

根中蒽和苯并(a)蒽含量减少了52%和47%,差异显著。而CMC以下浓度LAS处理的影响则差异不显著。

2.2.2 LAS对小麦茎叶中PAHs含量的影响

LAS处理植物茎叶中PAHs含量结果见图4。从图4可以看出,1/4×CMC和1/2×CMC的LAS处理植物茎叶中菲、蒽和苯并(a)蒽的含量均比PAHs植物对照有显著增加;而CMC浓度的LAS使茎叶中蒽和苯并(a)蒽的含量比PAHs对照显著增加,但菲含量无显著差异。

3 讨论

表面活性剂通过以下几种途径影响植物吸收PAHs:①CMC以上表面活性剂对PAHs增溶引起的水相中PAHs增加作用^[4];②表面活性剂对植物根的伤害作用^[11],引起植物对水相中有机物正常吸收发生变化;③CMC以上表面活性剂对根表面吸附态PAHs的增溶解吸作用。另外,由于不同PAHs本身性质上的差异,其行为受表面活性剂的影响也不尽相同。

在本实验条件下尚无法确定这些作用途径的具体贡献比例,但根据实验结果,CMC以上Tween 80使茎叶中菲和蒽含量增加,这可能是作用①贡献较大的结果,营养液中可溶态PAHs的增加使根内吸收的PAHs量增加,同时将其向上运输。苯并(a)蒽由于分子量较大,不易被植物向上迁移,所以其茎叶中浓度受表面活性剂影响不显著。

在植物生长过程中,CMC以上浓度的表面活性剂对根上吸附态PAHs的解吸作用和由根向茎叶运输PAHs使根中浓度下降。Tween 80也被生物降解,在同一实验条件下利用含有表面活性剂的营养液进行自然培养平行实验表明,CMC和2×CMC浓度的Tween 80半减期分别为14d和33d。因此,实验后期CMC处理的Tween 80浓度必然降解到CMC以下,而4×CMC和8×CMC处理则可能仍在CMC以上,仍能PAHs从根上解吸下来。这样就出现了实验结束时这两个活性剂处理根中PAHs浓度下降的现象。

LAS(≤CMC)也使PAHs含量在茎叶中增加而在根中下降,作用机制却与Tween 80有所差别。Tween 80作为一种非离子表面活性剂,毒性很弱。而阴离子表面活性剂LAS则具有较高的毒性^[4]。LAS对小麦生长产生影响的临界浓度为8mg/L^[11],它的CMC值也远远高于Tween 80,因此同样是CMC浓度,LAS比Tween 80对小麦生长和生理状态必然产生更大影响,对幼苗根系有接触性伤害作用,直接损害根的表面组织和细胞,而LAS的多种活性离子能占领幼根表面的活性表面,使营养吸收和运输受到阻碍,因此小麦生理上的改变是造成其PAHs含量变化的重要因素。

根据以上Tween 80和LAS结果比较可以得出,在以CMC为基准研究表面活性剂增加疏水有机化合物(hydrophobic organic compounds, HOC)水溶性从而影响植物对HOC的吸收时,除了要了解表面活性剂对植物的毒害性外,还必须考虑到表面活性剂CMC的大小。

4 结论 万方数据

室内小麦培养实验表明,植物对PAHs吸收受表面活性剂影响。影响结果是几种作用的共同结果。

4.1 对 $8 \times \text{CMC}$ 浓度范围的 Tween 80 来讲,CMC 以上 Tween 80 促进了小麦地上部分对 PAHs(菲和芘)的吸收,却使根中 PAHs 含量下降,这一结果与 Tween 80 胶束对 PAHs 的增溶作用^[4]、对根表面吸附态 PAHs 的解吸作用^[3,4]有关。

4.2 LAS 对小麦吸收 PAHs 的影响中,起主要作用的是它的毒害性。CMC 以上浓度的小麦受毒害而死亡,CMC 浓度处理的 LAS 也使小麦生长受到抑制。CMC 以下 LAS 引起植物根中 PAHs 含量下降,却使茎叶中 PAHs 含量升高,在很大程度上是因为 LAS 干扰了植物正常生理功能从而影响了对有机物的吸收和迁移^[11]。

4.3 Tween 80 对 3 种 PAHs 在植物中含量影响有所差异。相对于菲和芘而言,苯并(a)芘在小麦地上部分中的含量不易受到培养溶液中 Tween 80 胶束形成的影响。

4.4 由上面结论可知,植物地上部分菲和芘的含量可能由于培养介质中存在 CMC 以上浓度的 Tween 80 而增加,由此增加了植物可食部分含有更高 PAHs 的可能性,因此可以说,PAHs 和表面活性剂的复合污染增加了这两种化合物对环境的潜在危害。

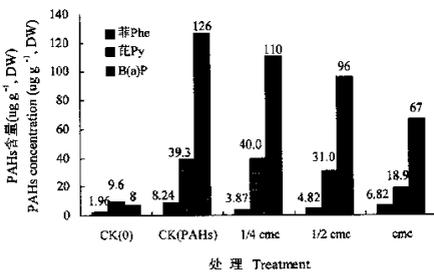


图3 PAHs 和 LAS 处理小麦根中的 PAHs 含量,值为 3 个重复的平均值

Fig. 3 PAHs concentrations in wheat root with PAHs and LAS treatments, values are the averages of the triplicates

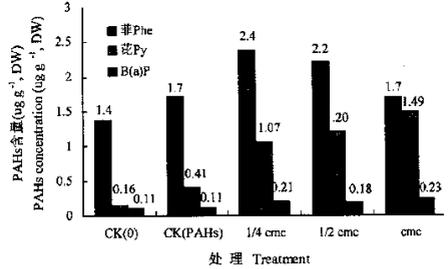


图4 PAHs 和 LAS 处理小麦茎叶中的 PAHs 含量,值为 3 个重复的平均值

Fig. 4 PAHs concentrations in wheat leaf and stem with PAHs and LAS treatments, values are the averages of the triplicates

总而言之,表面活性剂对植物吸收 PAHs 的影响不仅取决于 PAHs 水溶性的大小,还受其他多种因素的共同限制。植物种类、表面活性剂类型及植物生长期等都可能影响到 PAHs 在植物中的最终吸收浓度。

参考文献

- [1] Abdul A S, Gibson T L and Rai D N. Selection of Surfactants for the Removal of Petroleum Products from Shallow Sandy Aquifers. *Ground Water*, 1991, **28**: 920~926.
- [2] Ou Z Q, Yediler A, et al. Effects of Linear Alkylbenzene Sulfonate(LAS) on the Adsorption Behaviour of Phenanthrene on Soils. *Chemosphere*, 1995, **30**: 313~325.
- [3] Sanchez-Camazano M, et al. Effect of Different Surfactants on the Mobility of Selected Nonionic Pesticides in Soil. *Chemosphere*, 1995, **31**: 3793~3801.
- [4] 戚文彬著. 表面活性剂与分析化学. 北京: 中国计量出版社, 1986.
- [5] 金相灿. 有机化合物污染化学-有毒有机物污染化学. 北京: 清华大学出版社, 1990.
- [6] 王连生编. 有机污染物化学(下册). 北京: 科学出版社, 1991.
- [7] Laha S and Luthy R G. Inhibition of Phenanthrene Mineralization by Nonionic Surfactants in Soil-Water Systems. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**: 1920~1930.
- [8] [日]北原文雄, 等著. 孙绍曾, 等译. 表面活性剂. 北京: 化学工业出版社, 1984.
- [9] Lehrbuch Der Botanik, 32. Auflage. Edited by Strasburger, Published by Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1983.
- [10] 宋玉芳, 等. 土壤、植物样品中多环芳烃(PAHs)分析方法研究. *应用生态学报*, 1995, **6**: 92~96.
- [11] 黄土忠, 万国斌. 合成洗涤剂(LAS)对农作物影响的研究. *农业环境保护*, 1994, **13**(2): 58~62.