

北京郊区树冠穿透水中多环芳烃的污染特征与通量计算

刘志刚, 胡 丹, 欧浪波, 童银栋, 张 巍, 王学军*

(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:2006 年和 2007 年雨季, 作为农村非点源污染研究的组成部分, 以北京西北郊区城乡结合部的公路绿化带为采样点, 对雨水和树冠穿透水中多环芳烃(PAHs)的污染特征和通量进行了研究。共采集 10 场降雨, 分析了雨水和树冠穿透水中溶解相和颗粒相 PAHs 的浓度。结果显示, 树冠穿透水中颗粒相 $\Sigma 16$ PAHs 浓度大于雨水, 而溶解相 $\Sigma 16$ PAHs 浓度则小于雨水。降雨过程中树冠叶面对颗粒相 PAHs 具有释放作用; 对溶解相 PAHs 则有截留作用, 降雨后期截留作用的影响减弱。净通量计算结果表明, 各场降雨树冠穿透水中溶解相 PAHs 的净通量大多为负值, 颗粒相 PAHs 的净通量多为正值, 树冠穿透水中 PAHs 的净通量主要来自于颗粒相 PAHs。

关键词:树冠穿透水; 多环芳烃; 净通量; 农村非点源污染

中图分类号:X522 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)06-1200-08

PAHs Concentration and Flux in Canopy Throughfall in Beijing Sub-urban Area

LIU Zhi-gang, HU Dan, OU Lang-bo, TONG Yin-dong, ZHANG Wei, WANG Xue-jun*

(College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: During the raining season of 2006 and 2007, as part of the research project on the rural non-point pollution, a landscape catchment in the northwestern sub-urban area of Beijing was selected to study PAHs concentration and flux in canopy throughfall. In the sampling campaign of two years, samples in total ten rainfall events were collected. The concentrations of sixteen PAHs in both dissolved and particle phases were measured in rainwater and canopy throughfall. Measurement of PAHs in canopy throughfall water and rainwater showed that, in canopy throughfall water, the concentration of particle-bound PAHs was higher than those in rainwater, while the PAHs in dissolved phase was lower than those in rainwater. The canopy leaves have interception effect on dissolved PAHs and release effect on particle-bound PAHs. The result of net flux calculation illustrated that the net flux of dissolved PAHs was negative in most rainfall events, and the net flux of particle-bound PAHs was mostly positive. The net flux of PAHs from canopy throughfall water was dominated by PAHs in particle phase.

Keywords: canopy throughfall; PAHs; net flux; rural non-point source pollution

多环芳烃(PAHs)是在环境中广泛分布的一类有毒污染物, 可通过大气传输与运移在区域内甚至在全球范围内分布, 并通过大气与水体、土壤和植物间的交换进入其他介质, 再经过食物链进入动物和人体^[1-3], 因此 PAHs 已成为目前持久性有毒污染物研究的焦点。在 PAHs 的环境多介质交换过程中, 植物叶面是污染物富集和传输的一个重要场所^[4-5]。郊区城乡

结合部的绿化植被, 由于其巨大的叶片表面积, 对污染物的区域迁移和传输有显著影响。大气降水穿过植物叶面, 在下层形成水滴落到地表, 称为穿透水。污染物随着穿透水而进入径流, 成为农村非点源径流污染的一个来源。

在植物叶面穿透水的研究中, 树冠穿透水最受关注。关于树冠穿透水冲刷过程, 国内外的相关研究主要集中于森林生态系统中树冠对降雨的再分配以及对森林养分循环的影响^[6]。例如美国的综合森林研究项目对 13 个不同的森林观测点采用树冠穿透水通量估算硫、氯和其他大气组分的干、湿沉降^[7]。Draaijers 等用穿透水方法和沉降速率法计算了荷兰 30 个森林

收稿日期: 2011-01-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(41001350, 40525003); 中国博士后科学基金特别资助项目(201003003)

作者简介: 刘志刚(1986—), 男, 硕士研究生。

E-mail: liuzhigangak47@163.com

* 通讯联系人: 王学军 E-mail: xjwang@urban.pku.edu.cn

地区硫的干、湿沉降通量^[8]。Hultberg 等^[9]根据树冠穿透水和流域物质平衡法获得了瑞典湖泊生态系统硫、钠和氯的沉降通量。国内金蕾等^[10]用树冠穿透水的方法估算重庆地区小流域森林中硫、钙和氮等可溶性无机组分的干沉降通量;陈书军等^[11]对樟树人工林生态系统的大气降水、林冠层穿透水、灌木层穿透水和草本层滴透水中 10 种养分元素含量进行了监测;王安志等^[12]构建了色木槭截留降雨随雨强和叶面积指数变化的模型。闫文德等^[13]和潘勇军等^[14]对樟树林生态系统中林内穿透水、树干茎流水、灌木层和草本层穿透水中 PAHs 的浓度变化进行了研究。

目前国内外对 PAHs 在树冠穿透水中的截留和释放尚缺乏深入研究。本文对树冠穿透水中 PAHs 的污染特征和降雨动态变化进行分析,探讨树冠叶面对雨水污染物的截留和释放效应,计算树冠穿透水的 PAHs 净通量,有助于全面了解 PAHs 在多介质环境中的传输迁移特征。

1 材料与方法

1.1 采样

研究区域选择在北京市西北郊的城乡结合部,在公路边的杨树绿化带树冠下设置 10 个采样点,每个采样点的树冠穿透水用直径为 50 cm 的不锈钢漏斗接收到 2 L 棕色玻璃瓶中,在每个采样点旁的空地上用铝制容器同步采集雨水。在 2006 和 2007 年的雨季中,共采集了 10 场降雨,所涵盖的降雨类型多样,降雨量为 2~41 mm,降雨历时为 30~150 min,各次降雨的特征见表 1。每场降雨中树冠穿透水和雨水的采样同步进行,在降雨量充足的情况下分别采集 3~4 个时间序列样品。

表 1 各次降雨的特征参数

Table 1 Hydrologic data for the sampled storm runoff events

日期	降雨强度/ mm·h ⁻¹	总降雨量/ mm	降雨历时/ h	雨前晴天数/ d
2006-05-04	1.8	4.6	2.5	30
2006-05-26	1.1	2.0	1.8	1.7
2006-06-28	12.2	24.4	2.0	0.8
2006-07-23	15.6	20.8	1.3	4.7
2006-07-31	20.5	41.0	2.0	3.0
2006-08-08	4.1	7.6	1.8	8.0
2007-05-22	4.1	9.6	2.3	11.0
2007-06-24	8.6	4.3	0.5	5.6
2007-06-27	10.2	19.8	1.9	2.8
2007-07-07	4.1	2.0	0.5	6.5

1.2 样品前处理

树冠穿透水和雨水样品采集后立即送实验室进行过滤。过滤用事先称重的玻璃纤维滤膜(450 ℃灼烧 4 h),在蠕动泵过滤装置(Millipore)中进行。滤出液用干净干燥的棕色玻璃瓶收集后进行固相萃取。滤膜用铝箔包裹好放入冷冻干燥仪干燥 72 h。冷干后的滤膜转移到干燥器中恒重并称量。路面积尘样品去除树叶等杂物后称重。

1.3 PAHs 分析测定

固相萃取柱(Supelco)用 10 mL 二氯甲烷净化后以 6 mL 甲醇活化,然后用少量超纯水淋洗柱子。滤出液用固相萃取柱萃取完后,用 6 mL 二氯甲烷洗脱萃取柱,接收的洗脱液经无水硫酸钠脱水后旋蒸浓缩至 1 mL,转移至 GC 样品瓶中。

冷干后的滤膜与无水硫酸钠及少量铜粉一起装入经过提取的滤纸(二氯甲烷 50 ℃提取 24 h)进行索氏提取,提取条件为:用 100 mL 二氯甲烷作为溶剂,提取温度设定为 50 ℃,提取时间设定为 16 h。提取液经旋蒸浓缩后用硅胶/氧化铝复合层析柱净化,硅胶和氧化铝均在 450 ℃下灼烧 4 h,然后在 130 ℃的烘箱中活化 16 h。经过硅胶/氧化铝复合层析柱净化的收集液由旋转蒸发浓缩至 1 mL 左右,转移至 GC-MS 自动进样瓶中。

用 GC-MS (Agilent GC 6890/5973N MSD)测定 1979 年美国环保局公布的优先监测污染物中的 16 种多环芳烃,即萘(NAP)、二氢苊(ACE)、苊(ACY)、芴(FLO)、菲(PHE)、蒽(ANT)、荧蒽(FLA)、芘(PYR)、苯并[a]蒽(BaA)、蒾(CHR)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并(1,2,3-cd)芘(IcdP)、二苯并(ah)蒽(DahA)以及苯并[g,h,i]芘(BghiP)。

色谱条件为:HP-5 毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)毛细管色谱柱,载气为高纯 He 气,柱前压 0.003 MPa,进样口温度 280 ℃,采用不分流进样方式,进样量 1 L。升温程序为:初始温度 60 ℃,以 5 ℃·min⁻¹升温到 300 ℃,保留 20 min 至样品完全流出色谱柱。质谱条件为:EI 电离源 70 eV,质量范围 45~600 amu,光电倍增器电压 1 288 V,离子源 230 ℃。检测模式采用选择性离子检测(Selective Ion Monitoring, SIM)模式。样品上 GC-MS 测试前加入内标物质 2-氟联苯和氘代三联苯,用内标法定量分析样品中 PAHs 浓度。

1.4 质量控制

在样品前处理前加入 5 种氘代多环芳烃:萘-

D₈、二氢茈-D₁₀、菲-D₁₀、蒾-D₁₂ 和茈-D₁₂ 作为回收率指示物。雨水和树冠穿透水样品中溶解相 PAHs 的回收率为萘-D₈(48±13)%,二氢茈-D₁₀(56±13)%,菲-D₁₀(63±22)%,蒾-D₁₂(50±22)%,茈-D₁₂(68±26)%。颗粒相 PAHs 的回收率为萘-D₈(43±20)%,二氢茈-D₁₀(64±21)%,菲-D₁₀(77±22)%,蒾-D₁₂(61±11)%,茈-D₁₂(77±18)%。每批次实验均做 2 个程序空白,取高纯水、灼烧后的滤膜和索氏提取净化的滤纸,按相同的提取、净化流程与实际样品同时分析测定,用以监控提取、净化流程中可能的外来污染,样品的检测数据均经过空白校正。

应用 SPSS11.0 软件,用多种数据分析方法,包括基本数据分析、分布检验、方差分析等对数据进行统计分析,探讨树冠穿透水中 PAHs 的污染特征,并计算净通量。

2 结果

2.1 雨水中 PAHs 的污染特征

正态分布检验结果表明,雨水中 PAHs 的浓度数据服从对数正态分布。雨水样品中溶解相和颗粒相 16 种 PAHs 的最小值、最大值、几何均值和中位数列在表 2 中。

雨水样品中颗粒相和溶解相 Σ 16 PAHs 的几何

均值分别为 322.6 ng·L⁻¹ 和 170.3 ng·L⁻¹。雨水中的 PAHs 主要来源于降雨冲刷大气中气相和颗粒相的 PAHs,颗粒相 PAHs 浓度占总 PAHs 浓度的 65%,其中二环组分中颗粒相浓度占 45%,三环组分中占 57%,四环组分中占 73%,五环和六环组分中占 91%。由于大气中低环 PAHs 组分含量较高,因此雨水中溶解相 PAHs 所占比例较高。

2.2 树冠穿透水中 PAHs 的污染特征

正态分布检验结果表明,树冠穿透水中 PAHs 的浓度数据服从对数正态分布。树冠穿透水中溶解相和颗粒相 16 种 PAHs 的最小值、最大值、几何均值和中位数列在表 3 中。

树冠穿透水样品中,颗粒相和溶解相 Σ 16 PAHs 的几何均值分别为 394.5 ng·L⁻¹ 和 110.0 ng·L⁻¹。与雨水中 Σ 16 PAHs 的浓度相比,树冠水中颗粒相 Σ 16 PAHs 浓度大于雨水 (322.6 ng·L⁻¹),而溶解相 Σ 16 PAHs 浓度则小于雨水 (170.3 ng·L⁻¹),树冠穿透水中 Σ 16 PAHs 的总浓度 504.5 ng·L⁻¹ 与雨水 492.9 ng·L⁻¹ 相近。

3 分析与讨论

3.1 雨水中 PAHs 的组分特征与时间变化

将本研究测得的雨水 PAHs 浓度与文献中雨水

表 2 雨水样品中 PAHs 的浓度 (ng·L⁻¹)

Table 2 PAHs concentrations in rain samples (ng·L⁻¹)

PAHs	溶解相 PAHs				颗粒相 PAHs			
	最小值	最大值	几何均值	中位数	最小值	最大值	几何均值	中位数
NAP	ND ¹⁾	73.4	11.3	15.7	ND	49.8	9.8	11.0
ACY	1.4	15.9	4.1	5.1	0.4	8.3	2.1	2.7
ACE	ND	12.7	1.8	1.6	ND	4.7	1.3	1.3
FLO	ND	33.2	6.1	7.6	ND	34.2	8.2	9.1
PHE	ND	255.4	27.0	25.2	4.9	189.8	38.0	40.2
ANT	ND	18.7	3.1	3.1	0.1	52.4	3.7	5.0
FLA	11.1	161.7	49.2	39.8	10.6	398.7	69.5	65.4
PYR	6.3	101.7	30.1	30.0	8.4	224.9	47.9	43.9
BaA	0.7	13.3	2.4	2.0	0.1	46.6	6.3	4.6
CHR	3.9	35.0	10.6	9.9	2.1	185.8	29.0	19.6
BbF	0.7	51.3	5.6	4.3	0.4	180.7	19.5	16.7
BkF	0.3	12.0	2.3	2.1	0.2	97.8	9.3	12.2
BaP	ND	10.3	0.7	0.8	0.3	140.5	9.4	16.8
IcdP	ND	18.3	1.2	1.7	ND	90.2	11.9	10.5
DahA	ND	4.3	0.1	0.1	ND	7.6	0.8	1.1
BghiP	ND	19.3	1.0	1.0	0.7	84.7	10.6	8.3
Σ 16 PAHs	58.4	654.0	170.3	158.0	37.0	1611.0	322.6	218.9

注:1)未检出。下同。

表 3 树冠水样品中 PAHs 的浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 3 PAHs concentrations in canopy throughfall samples($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

	溶解相 PAHs				颗粒相 PAHs			
	最小值	最大值	几何均值	中位数	最小值	最大值	几何均值	中位数
NAP	ND ^{b)}	39.9	20.1	24.7	ND	310.3	19.4	17.6
ACY	ND	23.1	4.7	6.2	0.4	8.2	2.7	3.0
ACE	ND	6.0	1.9	2.7	0.2	11.6	2.0	2.4
FLO	ND	23.2	7.4	12.3	1.7	40.5	12.0	13.1
PHE	ND	65.8	21.3	22.4	8.9	205.0	53.0	41.2
ANT	ND	7.6	3.2	4.0	0.9	24.9	4.8	4.2
FLA	ND	96.2	47.0	50.4	15.4	576.0	87.6	80.2
PYR	1.0	53.1	24.9	28.9	10.4	384.9	62.9	59.3
BaA	ND	6.3	2.5	2.7	ND	90.2	12.0	7.6
CHR	0.8	14.8	7.4	8.3	1.8	212.4	27.8	25.0
BbF	0.7	32.1	4.4	3.7	0.7	325.3	21.5	26.7
BkF	ND	6.7	1.7	3.3	0.3	189.7	10.8	17.5
BaP	ND	7.0	1.2	1.4	0.1	124.9	10.8	17.9
IcdP	ND	7.3	0.9	1.0	ND	124.3	8.5	12.0
DahA	ND	2.0	0.2	0.1	ND	21.5	0.8	1.2
BghiP	ND	9.2	0.8	0.9	1.2	161.1	10.6	8.3
Σ 16 PAHs	2.6	294.7	110.0	141.8	52.0	2483.3	394.5	342.6

PAHs 的浓度进行比较,结果列在表 4 中。虽然不同文献的采样方法、实验室分析手段、检测 PAHs 组分等有所不同,但通过比较可以了解北京郊区雨水中 PAHs 的污染水平与其他地区的相对严重程度。由表 4 可见,本研究雨水中的 PAHs 浓度与美国的报道结果相近,低于杭州雨水 PAHs 的污染水平。本研究雨水中 6 种致癌性 PAHs (BaA、BbF、BkF、BaP、DahA 和 IcdP)总浓度的几何均值为 $66.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,这一浓度高于法国 Le Havre 流域降雨中 6 种致癌性 PAHs 总浓度 $55.3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水平^[15]。

计算各场降雨中颗粒相、溶解相和总 PAHs 各环组分的百分比。雨水中 16 种 PAHs 的组分以 3 环和 4 环组分为主,其浓度总和占 16 种 PAHs 总浓度的 80%左右。雨水溶解相 PAHs 中 3 环组分所占比例最高,各场降雨平均为 47.4%,其次为 4 环组分,占

32.8%。雨水颗粒相 PAHs 中 4 环组分比例最高,为 42.3%,3 环组分占 36.5%。

为了探讨雨水中 PAHs 污染的时间变化规律,对 5—6 月和 7—8 月采集的雨水样品中 16 种 PAHs 的总浓度进行单因子方差分析,F 值为 5.62,相伴概率小于 0.05,表明雨水 PAHs 浓度存在显著的时间差异。分别计算雨水中溶解相和颗粒相 16 种 PAHs 化合物 5—6 月的浓度均值与 7—8 月浓度均值的比例,结果列在表 5 中,该比值大部分都大于 1,即 5—6 月降雨中各 PAHs 化合物的浓度大都高于 7—8 月降雨的,体现了降雨中 PAHs 浓度的时间差异。

雨水中 PAHs 的组分构成随时间的变化也很显著,整体的趋势是从 5—6 月到 7—8 月,低环组分(2~3 环)比例增加,高环组分(4~6 环)比例降低。雨水总 PAHs 浓度中,2~3 环组分 5—6 月占 47.9%,7—8 月

表 4 雨水中 PAHs 浓度的对比

Table 4 Comparison of PAH concentrations in rainwater with other studies

研究区域	PAHs 组分	浓度/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	参考文献
Le Havre, France	Σ 6 PAHs	55.3	Motelay-Massei et al., 2006 ^[15]
Gdańsk, Poland	Σ 16 PAHs	3 170	Polkowska et al., 2000 ^[16]
Marais, France	Σ 16 PAHs	1 950	Kafi et al., 2008 ^[17]
Galveston Bay, USA	Σ 14 PAHs	50~408	Park et al., 2001 ^[18]
Hangzhou, China	Σ 10 PAHs	2 157	王静等, 2005 ^[19]
Beijing, China	Σ 16 PAHs	493	本研究

表 5 雨水中 16 种 PAHs 的时间比例
(5—6 月浓度/7—8 月浓度)

Table 5 Temporal ratio of 16 PAHs in rainwater samples
(concentration in May–Jun vs. Jul.–Aug.)

PAHs	雨水		PAHs	雨水	
	颗粒相	溶解相		颗粒相	溶解相
NAP	0.8	7.7	BaA	4.5	1.7
ACY	1.4	1.9	CHR	3.6	1.2
ACE	2.0	1.7	BbF	6.8	3.3
FLO	2.4	0.9	BkF	5.0	1.5
PHE	2.0	1.6	BaP	7.4	5.0
ANT	3.5	1.3	IcdP	8.0	4.0
FLA	3.2	2.2	DahA	14.8	31.9
PYR	2.8	2.0	BghiP	8.8	4.4

占57.6%，而 4~6 环组分 5—6 月和 7—8 月分别占 52.1%和 42.4%。这种时间变化既反映了 PAHs 排放源的季节变化，也反映了季节气候因素对大气中 PAHs 的赋存和迁移的影响。北京春季沙尘天气频发，大气中颗粒物含量较高，由于高环 PAHs 多吸附在颗粒物上，因此 5—6 月雨水中高环组分比例较大。张树才等^[20]对北京通州地区大气的监测结果表明，春季大气中 TSP 浓度和颗粒相 PAHs 浓度均高于夏季。另一方面，7—8 月气温相对较高，低环 PAHs 组分由于挥发性强，更容易从受污染物的土壤中挥发到大气中，在雨水的总 PAHs 中所占比例增加。

3.2 树冠穿透水中 PAHs 的组分特征与时间变化

分别计算各场树冠穿透水中颗粒相、溶解相以及总 PAHs 中各环组分的百分比，结果显示树冠穿透水中 3 环和 4 环组分是 PAHs 的主要组分，其加和占 Σ 16 PAHs 总浓度的 80%左右，比例与雨水相近。

对 5—6 月和 7—8 月采集的树冠穿透水样品中 16 种 PAHs 的总浓度进行单因子方差分析，F 值为 3.04，相伴概率为 0.103，大于 0.05，不能说明 16 种 PAHs 的总浓度有显著的时间差异。计算 5—6 月与 7—8 月树冠水中颗粒相和溶解相各 PAHs 化合物的比例，结果列在表 6 中，对于颗粒相 PAHs，各组分的比值均大于 1，表明 5—6 月树冠穿透水中颗粒相 PAHs 的含量高于 7—8 月。而溶解相 PAHs 中，ACE、FLO、ANT、BaA、CHR、BkF 等组分的比值小于 1。因此总体而言，树冠穿透水中 16 种 PAHs 浓度的时间差异性没有雨水明显，但颗粒相 PAHs 浓度的时间变化趋势与雨水相同。

PAHs 各环组分比例的时间变化也表现出相近的规律，如 5—6 月树冠水中颗粒相 2~3 环组分占

表 6 树冠水中 16 种 PAHs 的时间比例
(5—6 月浓度/7—8 月浓度)

Table 6 Temporal ratio of 16 PAHs in canopy throughfall
(concentration in May–Jun vs. Jul.–Aug.)

PAHs	树冠穿透水		PAHs	树冠穿透水	
	颗粒相	溶解相		颗粒相	溶解相
NAP	1.8	1.6	BaA	0.9	3.7
ACY	3.2	1.2	CHR	0.8	3.3
ACE	0.7	2.1	BbF	2.9	10.8
FLO	0.2	2.1	BkF	0.9	6.4
PHE	1.4	1.8	BaP	2.9	6.9
ANT	0.7	2.1	IcdP	9.2	14.4
FLA	1.4	3.5	DahA	4.5	23.7
PYR	1.2	3.0	BghiP	4.6	12.8

50.2%，7—8 月占 61.4%；4~6 环组分 5~6 月和 7—8 月分别占 49.8%和 38.6%。溶解相 PAHs 的时间变化不明显，2~3 环组分 5—6 月和 7—8 月分别占 47.4%和 49.4%；4~6 环组分 5—6 月和 7—8 月分别占 52.7%和 50.6%。PAHs 总浓度的整体趋势是在降雨季节中，2~3 环组分比例增加，4~6 环组分比例降低，与雨水相同。

3.3 树冠对 PAHs 的截留与释放

树冠穿透水中的 PAHs 主要有 2 个来源：(1)树冠叶面上累积的 PAHs；(2)雨水中携带的 PAHs。在降雨过程中，雨水流经树冠叶面时，叶面上累积的污染物被冲刷，对雨水污染有增加的贡献，但同时叶面对雨水中的污染物也会有截留的作用，特别是当叶面被前期雨水冲刷得比较完全后，对后期雨水中的污染物的截留效果会更加明显。在本研究中，共采集了 7 场与降雨对应的树冠穿透水样品，其中 5 场降雨中分别采集了对应的时序样品，可以对降雨过程中树冠穿透水和雨水中 PAHs 浓度的动态变化进行比较分析，探讨树冠叶面对雨水中 PAHs 的截留和释放效应。对采集到的各场雨水和树冠穿透水的时间系列样品计算各次降雨过程前期和后期溶解相和颗粒相 Σ 16 PAHs 的浓度，结果对应列在表 7 中，没有采集到时序样品的 2 场降雨中的数据也列在表 7 中。

由表 7 可见，各场降雨过程的前期和后期，树冠穿透水中颗粒相 PAHs 的浓度均高于雨水，表明树冠叶面对颗粒相 PAHs 以释放效应为主，在降雨过程中雨水冲刷树冠叶面会增加进入地表径流的颗粒相 PAHs 负荷。对于溶解相 PAHs，除 2007-05-22 外，树冠穿透水中溶解相 PAHs 的浓度大部分都低于雨水，显示树冠叶面对溶解相 PAHs 以截留效应为主，但在

表 7 雨水和树冠水中 PAHs 的浓度比较(ng·L⁻¹)

Table 7 Comparison of PAHs concentration in rainwater and canopy throughfall samples(ng·L⁻¹)

日期	过程	雨水			树冠穿透水		
		溶解相	颗粒相	总浓度	溶解相	颗粒相	总浓度
2006-06-28	前期	269.8	680.9	950.7	188.2	1 612.5	1 800.7
	后期	204.7	210.3	415.0	136.7	291.2	427.9
2006-07-23	前期	262.6	465.3	727.9	244.8	512.4	757.2
	后期	149.3	126.3	275.6	139.5	132.8	272.3
2006-07-31	前期	92.3	37.0	129.3	51.4	97.8	149.2
	后期	67.4	70.3	137.7	63.2	148.8	212.0
2007-05-22	前期	95.2	130.7	225.9	254.1	712.8	966.9
	后期	58.4	142.2	200.6	168.1	207.9	376.0
2007-06-27	前期	414.5	1 001.4	1 415.9	87.9	2 483.3	2 571.2
	后期	108.2	161.7	269.9	117.5	660.2	777.7
2006-05-26	全过程	292.4	920.5	1 212.9	294.7	1 520.4	1 815.1
2006-08-08	全过程	103.7	218.9	329.5	106.2	356.8	463.0

降雨后期,树冠水与雨水中溶解相 PAHs 浓度的差别与前期相比明显变小,在 2007-06-27 降雨的后期,树冠穿透水溶解相 PAHs 的浓度还略高于雨水。

总体而言,树冠叶面对雨水中的溶解相 PAHs 有截留作用,树冠穿透水的溶解相 PAHs 含量比雨水中明显减少,在降雨过程的后期,这种截留作用减弱,树冠穿透水与雨水中溶解相 PAHs 的浓度相差不大。而对于颗粒相 PAHs,树冠穿透水中颗粒相 PAHs 的浓度比雨水显著增加,树冠叶面对颗粒相 PAHs 具有释放作用。在 2007-05-22 降雨中,树冠穿透水溶解相和颗粒相 PAHs 浓度均大于雨水,此次降雨前的雨前晴天数为 11 d(见表 1),远高于其他场次降雨的雨前晴天数。可见树冠叶面对于雨水中的 PAHs 并不单纯具有截留或释放效应,而是这两种效应会同时作用于不同相态的 PAHs 组分,何者起主导,取决于 PAHs 的组分构成,同时也与雨前晴天数等气候条件密切相关。

3.4 树冠穿透水 PAHs 净通量

树冠穿透水中污染物通量与雨水中污染物通量的差值称为净穿透水通量。若一场降雨过程中,树冠叶面晴天累积的污染物都被雨水冲刷下来,则该场降雨的净穿透水通量可以作为雨前树冠上大气干沉降通量的估算值。现场记录树冠水采样处的树冠面积为 6 m²,假设落在树冠上的雨水冲刷叶面后都穿透树冠降落到地面,根据监测数据计算树冠穿透水 PAHs 的通量以及净穿透水通量。各场降雨中树冠穿透水 PAHs 通量与相应的降雨量如图 1 所示,树冠穿透水 PAHs 净通量与相应的降雨量如图 2 所示。

由图 1 可见,树冠穿透水中 Σ16 PAHs 的通量负荷为 1.3~171.8 μg,其中颗粒相 PAHs 所占比例较大。与各场树冠水采样同时记录的降雨量比较,降雨量大对应树冠穿透水的 PAHs 通量负荷也大,这是因为图 1 所示的树冠水污染通量中包括雨水污染通量负荷的部分,降雨量大时雨水中的 PAHs 污染负荷也大。另外较大的降雨量冲刷树冠叶面比较完全,也会增加树冠穿透水的污染负荷。

树冠穿透水的 PAHs 通量中减去同期雨水 Σ16 PAHs 的负荷得到树冠穿透水 PAHs 的净通量。如图 2 所示,各场树冠穿透水样品中溶解相 PAHs 的净通量大多数为负值,也表明树冠叶面对雨水中溶解相 PAHs 有明显的截留作用,而树冠穿透水颗粒相 PAHs 的净通量较大,总 PAHs 的净通量仍为正值,表明树冠穿透水的 PAHs 净通量主要来自于颗粒相 PAHs。在 2007-06-24 降雨中,溶解相、颗粒相和总 PAHs 的净通量均为负值,表明该场降雨中颗粒相和溶解相 PAHs 均在树冠叶面有截留。比较同期降雨量记录,2007-06-24 降雨对应的雨量较小,且雨前晴天数较短,因此 2007-06-24 降雨中树冠叶面对雨水 PAHs 的截留作用占主导。结合多场降雨的雨量记录可知,降雨量大时,树冠穿透水 PAHs 净通量一般也较大,树冠穿透水对地表径流的 PAHs 输入主要体现在颗粒相 PAHs。

4 结论

树冠穿透水中 PAHs 的组分特征与时间变化:3 环和 4 环组分比例大致相当,其总和占总浓度的 80%

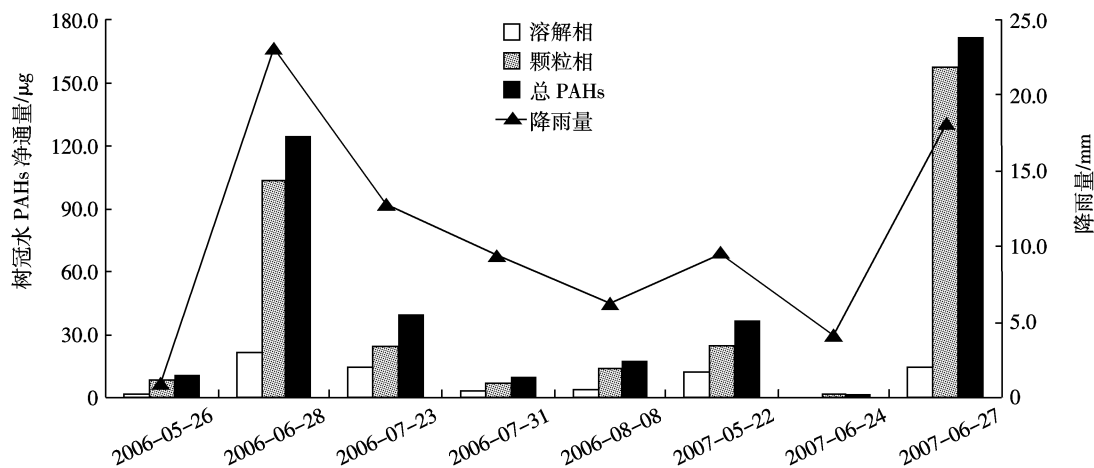


图1 各场降雨中树冠穿透水 PAHs 通量

Figure 1 Loading of PAHs in canopy throughfall water

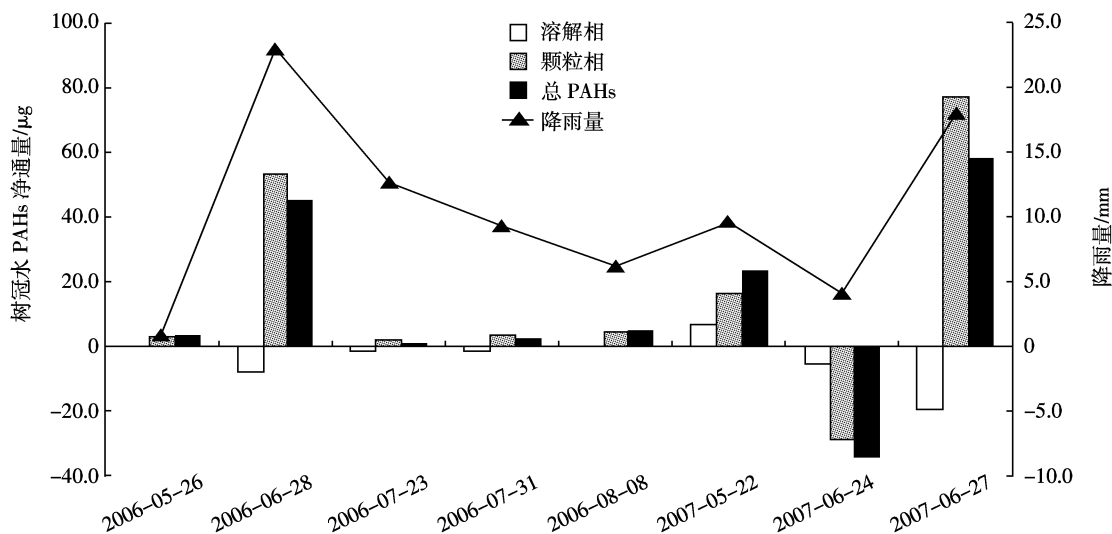


图2 各场降雨中树冠穿透水 PAHs 净通量

Figure 2 Net loading of PAHs in canopy throughfall water

左右,与雨水相近。在降雨季节内,PAHs 浓度的时间变化不明显,但颗粒相 PAHs 浓度 5—6 月高于 7—8 月,趋势与雨水相同。各相 PAHs 中,在降雨期内 2~3 环组分比例增加,4~6 环比例降低,与雨水类似。

树冠叶面对 PAHs 的截留与释放:树冠穿透水中颗粒相 $\Sigma 16$ PAHs 浓度大于雨水,而溶解相 $\Sigma 16$ PAHs 浓度则小于雨水。降雨过程中树冠叶面对颗粒相 PAHs 具有释放作用;对溶解相 PAHs 则有截留作用,降雨后期截留作用的影响减弱。冲刷与截留效应与 PAHs 的组分构成和雨前晴天数等气候条件密切相关。

树冠穿透水 PAHs 的净通量:各场降雨树冠穿透水中溶解相 PAHs 的净通量大多为负值,颗粒相 PAHs 的净通量多为正值,总 PAHs 的净通量为正值。

表明降雨过程中树冠叶面对溶解相 PAHs 有截留作用,对颗粒相 PAHs 有释放作用,总 PAHs 净通量主要来自于颗粒相 PAHs。

参考文献:

- [1] 董瑞斌,许东风,刘雷,等.多环芳烃在环境中的行为[J].环境与开发,1999,14(4):43-45.
DONG Rui-bin, XU Dong-feng, LIU Lei, et al. The Behavior of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the environment [J]. *Environment and Exploitation*, 1999, 14(4): 43-45.
- [2] 包贞,潘志彦,杨晔,等.环境中多环芳烃的分布及降解[J].浙江工业大学学报,2003,31(5):528-534.
BAO Zhen, PAN Zhi-yan, YANG Ye, et al. The distribution and decomposition of PAHs in the environment [J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2003, 31(5): 528-534.
- [3] Geislbrecht A D, Herwig R P, Deming J W, et al. Enumeration and

- phylogenetic analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon degrading marine bacteria from Puget sound sediments[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, 62: 3344–3349.
- [4] 王雅琴, 左 谦, 焦杏春, 等. 北京大学及周边地区非取暖期植物叶片中的多环芳烃[J]. *环境科学*, 2004, 25(4): 23–25.
- WANG Ya-qin, ZUO Qian, JIAO Xing-chun, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in plant leaves from Peking University campus and nearby in summer season[J]. *Environmental Science*, 2004, 25(4): 23–25.
- [5] 焦杏春, 陶 澍, 陈素华, 等. 多环芳烃在水稻茎中的分配与影响因素[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(1): 117–121.
- JIAO Xing-chun, TAO Shu, CHEN Su-hua, et al. Partition of PAHs in Rice Shoots and the Influencing Factors[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(1): 117–121.
- [6] 徐小牛, 王 勤, 平田永二. 亚热带常绿阔叶林的水文生态特征[J]. *应用生态学报*, 2006, 17(9): 1570–1574.
- XU Xiao-niu, WANG Qin, HIRATA Eiji. Eco-hydrological characteristics of a subtropical evergreen broadleaved forest in Japan[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, 17(9): 1570–1574.
- [7] Lindberg S E, Lovett G M. Deposition and forest canopy interactions of airborne sulphur: results from the integrated forest study[J]. *Atmospheric Environment*, 1992, 26: 1477–1492.
- [8] Draaijers G P J, Erisman J W. Atmospheric sulphur deposition to forest stands: throughfall estimates compared to estimates from inference[J]. *Atmospheric Environment*, 1993, 27: 43–55.
- [9] Hultberg H, Grennfelt P. Sulphur and seasalt deposition as reflected by throughfall and runoff chemistry in forested catchments[J]. *Environmental Pollution*, 1992, 75: 215–222.
- [10] 金蕾, 邵敏, 曾立民, 等. 穿透水方法估算主要可溶性无机组分的干沉降通量[J]. *科学通报*, 2006, 51: 1333–1337.
- JIN Lei, SHAO Min, ZENG Li-min, et al. Estimation of the dry deposition fluxes of main soluble inorganic components using canopy throughfall method[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51: 1333–1337.
- [11] 陈书军, 田大伦, 闫文德, 等. 樟树人工林生态系统不同层次穿透水水化学特征[J]. *生态学杂志*, 2006, 25(7): 747–752.
- CHEN Shu-jun, TIAN Da-lun, YAN Wen-de, et al. Hydrochemical characteristics of through-fall in different layers of Cinnamomum camphora plantation[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2006, 25(7): 747–752.
- [12] 王安志, 刁一伟, 裴 铁, 等. 阔叶树截留降雨试验与模型——以色木槭为例[J]. *林业科学*, 2007, 43(1): 15–20.
- Wang An-zhi, Diao Yi-wei, Pei Tie-fan, et al. An Experiment and Model of Interception by Broad-Leaved Tree: a Case Study of Acer mono[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2007, 43(1): 15–20.
- [13] 闫文德, 田大伦, 康文星, 等. 樟树林生态系统水文学过程中多环芳烃的迁移与转化机理[J]. *生态学报*, 2006, 26(6): 1882–1888.
- YAN Wen-de, TIAN Da-lun, KANG Wen-xing, et al. Transfer and transformation of PAHs in the hydrological process of camphor forest ecosystem[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(6): 1882–1888.
- [14] 潘勇军, 田大伦, 唐大武, 等. 樟树林生态系统中多环芳烃含量和分布特征[J]. *林业科学*, 2004, 40(6): 2–7.
- Pan Yong-jun, Tian Da-lun, Tang Da-wu et al. Concentrations and Spatial Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a Cinnamomum camphora Stand[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2004, 40(6): 2–7.
- [15] Motelay-Massei A, Garban B, Tiphagne-larcher K, et al. Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): Transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet[J]. *Water Research*, 2006, 40: 1995–2006.
- [16] Polkowska Z, Kot A, Wierowski M, et al. Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdańsk, Poland[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34: 1233–1245.
- [17] Kafi M, Gasperi J, Moilleron R, et al. Spatial variability of the characteristics of combined wet weather pollutant loads in Paris[J]. *Water Research*, 2008, 42: 539–549.
- [18] Park J S, Wade T L, Sweet S T. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 3241–3249.
- [19] 王静, 朱利中. 交通干线空气中多环芳烃的干、湿沉降[J]. *中国环境科学*, 2005, 25(4): 471–474.
- WANG Jing, ZHU Li-zhong. Preliminary exploration of fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air of dry, wet deposit[J]. *China Environmental Science*, 2005, 25(4): 471–474.
- [20] 张树才, 张 巍, 王开颜, 等. 北京东南郊大气 TSP 中多环芳烃浓度特征与影响因素[J]. *环境科学*, 2007, 28(3): 460–465.
- ZHANG Shu-cai, ZHANG Wei, WANG Kai-yan, et al. Concentration characteristics and influencing factors of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in TSP in the southeastern suburb of Beijing, China [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(3): 460–465.