

# 红树林湿地多环芳烃污染研究进展\*

孙娟<sup>1</sup> 郑文教<sup>1\*\*</sup> 陈文田<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 厦门大学生命科学学院湿地与生态工程研究中心, 厦门 361005; <sup>2</sup> 厦门市环境保护科学研究所, 厦门 361006)

**摘要** 多环芳烃(PAHs)是一类广泛存在于自然环境中的有机污染物,对生态环境和人类健康造成严重的潜在威胁。本文概述了红树林湿地中多环芳烃的来源和分布,其对红树植物的生理毒性效应、红树植物的生物修复作用和生物降解等方面的最新研究进展进行了总结,并对未来 PAHs 在红树林的研究趋势进行了展望分析。

**关键词** 红树林,多环芳烃,生理效应,植物修复,生物降解

中图分类号 X172 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2005)10-1211-04

**Research advance in ecological effects of polynuclear aromatic hydrocarbons in mangrove wetland.** SUN Juan<sup>1</sup>, ZHENG Wenjiao<sup>1</sup>, CHEN Wentian<sup>2</sup> (<sup>1</sup> School of Life Science & Research Centre for Wetlands and Ecological Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; <sup>2</sup> Xiamen Institute for Environmental Protection, Xiamen 361006, China). *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(10): 1211~ 1214.

Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous organic persistent pollutant, which would cause potential risks to the environment and human beings. This paper summarized the origin and distribution of PAHs in mangrove, physiological effects of PAHs on mangrove plants, bioremediation of mangrove plants, and biodegradation of microbes in mangrove. Future research on PAHs in mangrove was reviewed.

**Key words** mangrove, PAHs, physiological effect, bioremediation, biodegradation.

## 1 引言

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是人类最早发现的强致癌污染物之一,它是一个庞大的家族,也称为芳香族碳氢化合物。”芳香”二字的来源,最初是指那些从各种天然的香树脂、香精油中提炼而得且具有芳香气味的物质,后来发现这种物质结构上均具有 6 个碳原子和 6 个氢原子组成的特殊碳环-苯系化合物,两个以上的苯环以线性排列、弯曲或簇聚的方式有机的结合在一起称为多环芳烃<sup>[2,5,8,10]</sup>。大多数 PAHs 不溶于水,沸点高达 150~ 525 °C, PAHs 的熔点也高,为 101~ 438 °C,其分子量为 178~ 300<sup>[12]</sup>。

按芳环的连接方式,多环芳烃可分为两类。第一类是稠环芳烃,即相邻的苯环至少有 2 个共用碳原子的多环芳烃,其性质介于苯和烯烃之间。例如萘的结构是 2 个苯环共用 2 个碳原子,是其中最重要、最简单的一种。第二类是苯环直接通过单键联结,或通过一个或几个碳原子联结的碳氢化合物,称孤立多环芳烃。如联苯、1,2-二苯基乙烷等<sup>[2,10]</sup>。PAHs 还能和大气中的 NO<sub>2</sub> 反应生成含氮多环芳烃 (N-PAHs),且其致癌性和致突变性比 PAHs 更严

重<sup>[12]</sup>。

PAHs 在环境中的含量虽然微量但分布广泛,更由于目前已发现 PAHs 中有 400 多种具有致癌作用,并且其中某些成分对生物体具有较强的致癌和致突变作用,并且在环境中残留时间持久,对人类的健康亦存在很严重的潜在威胁<sup>[23]</sup>。在土壤、沉积物、水环境中的各种物理、化学和生物行为等方面已引起环境科学家的极大重视<sup>[13,15,16]</sup>。

## 2 环境中 PAHs 的来源与分布

陆地和水生植物、微生物的生物合成,森林、草原的天然火灾,以及火山活动,构成了多环芳烃的天然本底值。天然的 PAHs 可以促进藻类和某些高等植物(如:烟草、黑麦和胡萝卜等)的生长,据此推测天然 PAHs 可能扮演内源植物激素的角色<sup>[12]</sup>。相对于天然 PAHs,人为产生的 PAHs 主要来源于人类活动和能源利用过程,如煤、石油、木材等的燃烧过程、石油及石油化工产品生产过程,海上石油开发及石油运输中的泄漏等<sup>[9]</sup>。

\* 福建省自然科学基金重点资助项目(D002-0002)。

\*\* 通讯作者

收稿日期:2004-07-20 改回日期:2004-11-30

大气中的多环芳烃可通过大气颗粒沉降进入水环境,而多环芳烃在水中溶解度很小,因此会强烈地分配到非水相中,吸附于颗粒物上,因此沉积物和土壤是多环芳烃的主要环境归宿<sup>[25]</sup>。在工业发达地区,尤其在靠近油田和其他污染源的 PAHs 浓度可达  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,大洋和未污染湖水中 PAHs 含量往往低于  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。未被烷基取代多环芳烃 PAHs 一般分布在湖、河和沿海地区的表层沉积物中,常见的有苯并(a)芘、荧蒹、芘和葱。近代沉积物(0~4 cm)中的 PAHs 含量远远高于早期深层沉积物中的 PAHs<sup>[9]</sup>。

多环芳烃由于其脂溶性可以通过大气沉降作用经植物叶片进入植物体内或进入土壤中由植物根吸收,并在植物体内迁移、代谢和积累,进而通过食物链危及人类健康<sup>[23]</sup>。土壤中 PAHs 的一般浓度在  $10^3\sim 10^4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,而 PAHs 在植物体内的含量通常小于该植物生长土壤中 PAHs 的浓度。在植株体内,地上部分 PAHs 浓度通常大于地下部分,大叶植物比小叶植物含有更多的 PAHs,表明叶内 PAHs 主要从大气中吸收而来<sup>[12]</sup>。

### 3 红树林多环芳烃的分布特征

海洋生态环境是大量多环芳烃的贮存库,接纳了来自石油泄漏,船舶运输,城区生活污水和工业污水的以及大气沉降排放的多环芳烃<sup>[1,26,34]</sup>。当多环芳烃进入海洋环境时,由于其在水中溶解度低和疏水性而易于与悬浮颗粒紧密结合,并沉积于沉积物中。海洋沉积物中的多环芳烃不易降解,似乎更倾向于积累浓缩在海洋食物网中<sup>[18,21,22,27,33]</sup>。红树林生长在热带、亚热带海岸区潮间带,流域及沿海城市工业农业的迅猛发展以及港湾码头驳岸的繁荣航运,对陆海交汇的红树林湿地有广纳多环芳烃污染物的现实与潜在的影响,更由于红树林具有的特殊生态与环境特性,如高生产力,富含有机质碎屑,湿地土壤沉积物颗粒细和缺氧环境等使之可能成为多环芳烃的吸收和累积的场所。但目前有关红树林湿地多环芳烃污染生态的研究仅是个别的报道。Tam 等<sup>[36]</sup>对香港红树林区沉积物与非红树林区海域沉积物多环芳烃的对比研究显示香港红树林的海洋底层沉积物的多环芳烃含量较该地区海域的海洋底层沉积物的多环芳烃含量高出 2~10 倍,而红树林沉积物中多环芳烃更多的集中在表层而非底层。

石油及燃料油含有较高丰度的烷基取代多环芳

烃,经高温燃烧后的未完全燃烧组分中烷基化多环芳烃的丰度下降甚至基本消失,因此,烷基化多环芳烃的总含量与其母体总含量之比,可作为粗略判断多环芳烃来源于油污染或燃料产物(大气颗粒沉降等)的一个参数<sup>[4]</sup>。特殊的多环芳烃化合物比值如菲与葱的含量比,荧蒹与芘的含量比可用来评估红树林湿地的多环芳烃污染来源。如在对香港 4 个红树林湿地的 20 处表层沉积物的多环芳烃的含量和 15 种单独的多环芳烃的含量研究后,发现这 4 个红树林湿地中多环芳烃的组成相似,以萘(两环)、芴和菲(三个环)为主,这说明该地红树林沉积物中低分子量的多环芳烃占较大比例,并由此推测可能是来源于石油或废水污染<sup>[36]</sup>。

### 4 多环芳烃对红树林生物的生理效应研究

PAHs 进入植物的主要途径是通过“大气植物体”方式。影响 PAHs 从大气到植物体运移的因素主要包括大气中 PAHs 浓度、PAHs 理化性质及空气中的存在状态、叶表面特征和空气温度。一般来说,脂质含量较高的植物体 PAHs 含量也较高,各植物体相同组织中 PAHs 含量的差异大多是由于脂质物质的不同所致<sup>[12]</sup>。

若把藻类暴露于多环芳烃,一般导致叶绿素含量迅速降低,细胞和无机组成的变化,如 Mn 和 K 的减少,其结果往往造成蛋白质水平下降,碳水化合物和类脂物增高,而这些常常导致死亡率升高,但若放置在未污染水体中,许多培养物能够恢复。这种恢复能力部分是由于许多多环芳烃具有较高挥发度,使其在培养水体和天然水体中的暴露浓度迅速降低。此外,部分 PAH 可以被转化成水溶性衍生物,然后被排泄掉<sup>[9]</sup>。

PAHs 对水生植物的毒性有很大差异,这主要取决于植物种类、PAH 的理化性质和环境条件。早期的细胞毒理学研究表明多环芳烃和 UV 共同作用会导致或促进某些细胞基本组分的自由基团激活或失活的发生,如细胞膜或 DNA<sup>[24]</sup>。但是,关于多环芳烃对于植物体的影响的研究少见报道<sup>[32]</sup>,而就现有报道来看,不同种的植物对多环芳烃污染有不同的响应。刘建武等<sup>[3]</sup>在室内对 5 种水生植物水葫芦、水花生、浮萍、紫萍和细叶满江红进行系列不同萘浓度( $1.2\sim 16.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )的污染处理的模拟实验中,发现 5 种植物从外观上都不同程度地表现出受害症状,即随着萘浓度的增加植物的外伤症状越

明显, 而且呼吸强度和叶绿素含量明显降低, 表现出与萘含量呈负相关关系; 就过氧化物酶活性而言, 水葫芦、水花生与萘浓度呈正相关, 而浮萍、紫萍和细叶满江红则随萘浓度增加呈先升高后降低的趋势。而草原上生长的某些草本植物在多环芳烃存在下种子萌发和根系的伸长没有明显的抑制作用, 即使是当多环芳烃达到很高的浓度的情况下 ( $> 300 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 也是如此<sup>[29]</sup>, 这可能是多环芳烃的低溶解度和易与土壤中颗粒吸附的性质限制了多环芳烃对植物的生理毒性作用。Henner 等<sup>[19]</sup>报道了多环芳烃(如苯并(a)芘)及其降解产物可以促进种子的萌发。而另一方面, Chaîneau 等<sup>[17]</sup>指出多环芳烃会导致植物的慢性损伤。

Kelin<sup>[25]</sup>用盆栽实验研究芘处理后的秋茄(*Kandelia candel*)和木榄(*Bruguiera gymnorhiza*)与对照(不含芘)的秋茄和木榄相比发现, 生长在表层和底层被污染的微环境中的两种植物没有什么明显区别。而唯一的例外是芘处理过的秋茄微环境中, 根的生物量明显低于对照组。Reilley 等<sup>[31]</sup>指出多环芳烃可能会使污染土壤为植株体生长发育提供的水和营养的能力下降以致生物量下降, 所以多环芳烃对植物的影响可能是间接的<sup>[25]</sup>。

Proffitt 等<sup>[28]</sup>先后用两种不同类型的石油(KCO 和 NWSC)处理大红树的种苗和幼苗, 证明两次石油污染对红树植物没有累积效应或协作效应。Supraogi 等<sup>[34]</sup>在野外条件下, 分别用两种类型石油(KCO 和 NWSC)设置 5 个浓度级处理红海榄(*Rhizophora stylosa*)、角果木(*Ceriops tagal*)、红茄冬(*Rhizophora macronata*)和白骨壤(*Avicennia marina*) 4 种红树植物, 研究表明, 石油处理增加了红海榄和红茄冬对大部分营养元素的富集, 对白骨壤作用相反, 而对角果木则两种作用都有。随着石油处理浓度的增加, 红树植物叶片中烃的富集也增加, 而白骨壤叶片中累积的烃类是其它 3 种红树植物的 2~6 倍。这说明, 野外条件下石油的处理会影响沉积物性质的变化和红树植物对石油中组分的吸收, 这都取决于石油和红树植物种类的不同。

## 5 红树林植物修复技术及生物降解研究

植物修复技术是一种近 10 年来出现的利用生长在被污染的土壤和沉积物中的植物的一系列生理、生化过程部分或完全修复和消除被多环芳烃污染的土壤重新恢复的新型技术<sup>[6, 14, 29]</sup>。目前已经

知道红树植物的存在可以改变沉积物的物理化学性质, 如 pH 值、盐度和氧化还原电势, 并且可提高沉积物中的微生物活性和矿物质转化<sup>[20]</sup>。Ramsay 等<sup>[30]</sup>发现本土的含有链烷烃和能使多环芳烃降解的微生物群落具有相当大的潜能来修复被石油污染的红树林沉积物。有关多环芳烃污染的红树林沉积物的植物修复方面的研究报道很少。红树林生态系统在转移和降解多环芳烃方面的地位和功效, 尤其是植物和沉积物的组成包括相关的微生物的作用仍未引起足够重视。

红树林沉积物中多环芳烃的含量正由于人类的污染原因呈逐渐升高的趋势, 而微生物降解被认为是从污染沉积物中转移多环芳烃的最佳途径。多种微生物及微生物的混合培养物有分解 PAHs 的能力, 而 PAHs 的可生物降解性与所含苯环数密切相关, 苯环的数量越多越难降解<sup>[11]</sup>。在对多环芳烃的典型代表菲被细菌在富集培养基或者在红树林表层沉积物中的降解检测中, 发现土壤的盐度、起始的菲浓度和葡萄糖对生物降解能力的影响, 表明富集的细菌能利用菲作为唯一碳源生长, 从而能降解多环芳烃化合物, 且细菌生长和菲的降解率呈明显的正相关<sup>[35]</sup>。

## 6 红树林 PAHs 污染生态学研究展望

由于红树林生态系统的特殊性, 红树林污染生态的研究已成为目前红树林研究中的重要领域之一。红树林生态系统中多种环境污染物的环境行为和生态效应已受到广泛关注<sup>[7]</sup>, 同时更由于红树林所具有的特殊生态和环境特性而使其有成为多环芳烃的污染蓄积场所的现实, 但目前有关 PAHs 在红树林湿地的环境行为的研究报道大多限于分析红树林湿地沉积物中 PAHs 的种类、各种组分的含量与分布比例和微生物对多环芳烃的降解作用等, 而对红树林湿地的核心主体—红树植物在 PAHs 污染胁迫下的毒理效应的研究极少见报道, 相信这将会是将来红树林污染生态研究的一个重要新领域。

综合近年来从 PAHs 在红树林污染研究趋势看, 以下两方面有可能成为今后研究的热点: ①通过分析红树林区 PAHs 的总含量、各成分的组成比例及相应含量等方面来评估当地 PAHs 污染物源头; ②以自然生境与栽培模拟相结合的方法来进一步考察红树林湿地土壤沉积物和有机碎屑对 PAHs 的吸附动态, PAHs 不同浓度的污染胁迫与曝污时间对

红树不同物种的生长情况、生理生态及生化效应,对细胞膜结构和膜脂质过氧化与抗氧化防御系统功能的影响,对红树种子基因库遗传与分化的潜在效应,以及不同红树物种对 PAHs 吸收与生物富集动态和红树对 PAHs 的耐性与抗性能力。

## 参考文献

- [1] 丁克强,孙铁衍,李培军. 2000. 石油污染土壤的生物修复技术[J]. 生态学杂志, **19**(2): 50~ 55.
- [2] 于晓丽,张江. 1996. 多环芳烃污染与防治对策[J]. 油气田环境保护, **6**(4): 53~ 56.
- [3] 刘建武,林逢凯,王郁,等. 2002. 多环芳烃(萘)污染对水生植物生理指标的影响[J]. 华东理工大学学报, **28**(5): 520~ 524.
- [4] 张珞平,陈伟琪,林良牧,等. 1996. 厦门西港和香港维多利亚港表层沉积物中多环芳烃的含量分布和来源分析[J]. 海洋学报, **18**(4): 120~ 124.
- [5] 李萍. 1997. 环境中多环芳烃的迁移和转化[J]. 内蒙古环境保护, **9**(4): 38~ 39.
- [6] 旷远文,温达志,周国逸. 2004. 有机物即重金属植物修复研究进展[J]. 生态学杂志, **23**(1): 90~ 96.
- [7] 陆志强,郑文教,彭荔红. 2002. 红树林污染生态学研究进展[J]. 海洋科学, **26**(7): 26~ 29.
- [8] 殷征宇,胡云平,金态虞. 2001. 多环芳烃的生物接触标志物与其代谢酶的基因多态性[J]. 劳动医学, **18**(4): 240~ 243.
- [9] 赵云英,马永安. 1998. 天然环境中多环芳烃的迁移转化及其对生态环境的影响[J]. 海洋环境科学, **17**(2): 68~ 72.
- [10] 曹楠. 2001. 多环芳烃的污染与防治[J]. 化学教育, **12**: 1~ 2.
- [11] 崔玉霞,金洪钧. 2001. 微生物降解多环芳烃有机污染物分子遗传学研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, **2**(6): 16~ 23.
- [12] 董瑞斌,许东风,刘雷,等. 1999. 多环芳烃在环境中的行为[J]. 环境与开发, **14**(4): 10~ 11.
- [13] Baqar RZ, Syed HI. 1999. Factors affecting microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon phenanthrene in the Caribbean coastal water [J]. *Mar. Poll. Bull.*, **38**(8): 737~ 742.
- [14] Binet P, Portal JM, Leyval C. 2000. Dissipation of 3-6 ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass [J]. *Soil Biol. Biochem.*, **32**: 2011~ 2017.
- [15] Carmichael LM, Christman RF, Pfaender FK. 1997. Desorption and mineralization kinetics of phenanthrene and chrysene in contaminated soil [J]. *Environ. Sci. Technol.*, **31**: 126~ 132.
- [16] Carrenna G, Fernandez P, Vilanova R. 1998. Analysis of trace PAHs and organochlorine compounds in atmosphere residence by solid phase disk extraction [J]. *J. Chromatogr.*, **823**(12): 189~ 191.
- [17] Chaineau CH, Morel JL, Oudot J. 1997. Phytotoxicity and plant uptake of fuel oil hydrocarbons [J]. *J. Environ. Qual.*, **26**: 1478~ 1483.
- [18] Connell DW, Wu RSS, Richardson BJ, et al. 1998. Occurrence of persistent organic contaminants and related substances in Hong Kong marine areas: an overview [J]. *Mar. Poll. Bull.*, **36**(5): 376~ 384.
- [19] Henner P, Schiavon M, Druelle V, et al. 1999. Phytotoxicity of ancient gaswork soils. Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on plant germination [J]. *Organic Geochem.*, **30**: 963~ 969.
- [20] Holguin G, Vazquez P, Bashan Y. 2001. The role of sediment microorganisms in the productivity, conservation, and rehabilitation of mangrove ecosystems: an overview [J]. *Biol. Fert. Soils*, **33**: 265~ 278.
- [21] Hong H, Xu L, Zhang L, et al. 1995. Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediments of Xiamen and Victoria Harbours [J]. *Mar. Poll. Bull.*, **31**: 229~ 236.
- [22] Johnson AC, Larsen PF. 1985. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surficial sediments of Penobscot Bay (Maine, USA) in relation to possible sources and to other sites worldwide [J]. *Mar. Environ. Res.*, **15**: 1~ 16.
- [23] Jones KC, Statford JA, Tidridge P. 1989. Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agriculture soil: Long term changes in profile distribution [J]. *Environ. Poll.*, **56**: 337~ 351.
- [24] Kagan J, Wang TP, Benight AS, et al. 1990. The phototoxicity of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons of environmental importance [J]. *Chemosphere*, **20**: 453~ 466.
- [25] Ke L, Wang WQ, Wong TWY, et al. 2003. Removal of pyrene from contaminated sediments by mangrove microcosms [J]. *Chemosphere*, **51**: 25~ 34.
- [26] Leyval C, Binet P. 1998. Effect of polyaromatic hydrocarbons in soil on Arbuscular Mycorrhizal plants [J]. *J. Environ. Qual.*, **27**: 402~ 407.
- [27] Lipiatou E, Salot A. 1991. Hydrocarbon contamination of the Rhone Delta and western Mediterranean [J]. *Mar. Poll. Bull.*, **22**: 291~ 304.
- [28] Proffitt CE, Devlin DJ. 1998. Are there cumulative effects in red mangrove from oil spills during seedling and sampling stages [J]. *Ecol. Appl.*, **8**(1): 121~ 127.
- [29] Qiu X, Shan SI, Kendall EW, et al. 1994. Grass enhanced bioremediation for clay soils contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons [A]. In: Anderson TA, eds. *Bioremediation Through Rhizosphere Technology* [C]. Washington DC: American Chemical Society, 142~ 157.
- [30] Ramsay MA, Swannell RPJ, Shipton WA, et al. 2000. Effect of bioremediation on the microbial community in oiled mangrove sediments [J]. *Mar. Poll. Bull.*, **41**: 413~ 419.
- [31] Redley KA, Banks MK, Schwab AP. 1996. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere [J]. *J. Environ. Qual.*, **25**: 212~ 219.
- [32] Ren L, Zeller LF, Dixon DG, et al. 1996. Photoinduced effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on *Brassica napus* (Canola) during germination and early seedling development [J]. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **33**: 73~ 80.
- [33] Simpson CD, Mosi AA, Cullen WR, et al. 1996. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial marine sediments from Kitimat Harbour, Canada [J]. *Sci. Total Environ.*, **181**: 265~ 278.
- [34] Supaogi B, Murray F. 1999. A field experiment of the physical and chemical effects of two oils on mangroves [J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, **42**(2): 211~ 229.
- [35] Tam NFY, Guo CL, Yau WY, et al. 2002. Preliminary study on biodegradation of phenanthrene by bacteria isolated from mangrove sediments in Hong Kong [J]. *Mar. Poll. Bull.*, **45**: 316~ 324.
- [36] Tam NFY, Ke L, Wang XH, et al. 2001. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps [J]. *Environ. Poll.*, **114**: 255~ 263.

作者简介 孙娟,女,1982年生,硕士生。从事生理生态及污染生态学研究。E-mail: sunjuanlizy@sohu.com  
责任编辑 王伟