

## 植物类脂的提取及对菲吸附的影响\*

陈甜甜 李非里 黄杰勋 邱宇平\*\*

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州, 310032)

**摘要** 讨论了有机溶剂极性对植物类脂提取的影响,分别采用(I)非极性正己烷和(II)极性三氯甲烷:甲醇(2:1)溶液从青椒和油麦菜干样中索氏提取植物类脂,进一步研究了上述植物干样、提取类脂和去类脂组分对菲的吸附.实验结果表明,两种方法提取得到的类脂含量不同,方法(I)从青椒和油麦菜中提取得到类脂含量为 $(1.9 \pm 0.1)\%$ 和 $(5.0 \pm 0.4)\%$ ;而方法(II)提取得到的相应值分别为 $(2.6 \pm 0.2)\%$ 和 $(9.5 \pm 0.5)\%$ .两种方法得到提取类脂对菲的吸附贡献无显著性差异( $P > 0.05$ ),均约占整个青椒干样对菲吸附的20%,而油麦菜的这一比例约为60%.但采用正己烷提取可避免极性物质的析出而更好地分离类脂和去类脂组分.去类脂组分在青椒和油麦菜中对菲的吸附贡献分别约为80%和40%,即去类脂组分对菲仍有较强的吸附能力,因此不能简单视为碳水化合物.

**关键词** 类脂,去类脂,吸附,分配,菲.

植物对有机污染物的被动吸收能力主要取决于植物的组成(如类脂、碳水化合物和蛋白质等)和含量<sup>[1-2]</sup>,其中类脂含量的高低是决定因素<sup>[3-5]</sup>.然而,植物吸收污染物的研究困扰于类脂的提取技术,现有方法的提取效率不高,且没有形成统一的操作标准<sup>[6-9]</sup>.目前,植物类脂主要通过有机溶剂索氏提取的方式获得,而三氯甲烷和甲醇的混合溶剂是业界普遍采用的提取组合<sup>[7-8]</sup>.将这种极性溶剂组合提取得到植物提取液浓缩蒸干,并用正己烷重新溶解,溶于正己烷部分被认为是类脂<sup>[1,7]</sup>.而传统上类脂被认为是非极性物质<sup>[10]</sup>,采用非极性的正己烷直接提取更具说服力.

本文将分别采用极性溶剂和非极性溶剂提取植物中的类脂,比较二者在提取量及对菲吸附性质上的差异.本文选取的青椒和油麦菜,分别代表了类脂含量低和高的植物.菲是典型的疏水性有机污染物<sup>[11]</sup>,不易挥发且性质稳定,是研究污染物植物吸收的典型化合物<sup>[12-15]</sup>,因此,本实验选取菲为代表性的疏水性有机污染物.

## 1 材料与方法

### 1.1 药品与试剂

实验所用的青椒和油麦菜,购于当地的农贸市场.菲(Phenanthrene)购自百灵威,纯度 $> 99\%$ ,水中溶解度为 $1.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (22 °C),辛醇-水分配系数( $\lg K_{ow}$ )为4.46.准确称取0.0500 g菲于50 mL容量瓶中,用甲醇定容,作为储备液备用.提取剂正己烷、三氯甲烷、甲醇均为分析纯;流动相甲醇为色谱纯.实验用水均为Millipore( $18.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ )超纯水.

### 1.2 实验仪器

FD-2C 冷冻干燥器;SXT-06 索氏提取器;R-210 旋转蒸发仪;Waters 高效液相色谱仪(HPLC),配四元梯度泵(Waters 2695)、自动进样器、柱温箱、数据采集器、荧光检测器(Waters 2475);LD5-2A 台式低速离心机,LRH-250 恒温培养箱.

### 1.3 类脂的提取

#### 1.3.1 样品预处理

将洗净的青椒和油麦菜晾干,称鲜重,经冷冻干燥后,称取干重,前后两次质量差即为水分含量.将

2011年10月27日收稿.

\* 国家重点基础研究发展计划(973)子课题(2009CB421603)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: ypqiu@zjut.edu.cn

干燥后的样品用粉碎机磨碎,过筛( $<2\text{ mm}$ )保存备用。

### 1.3.2 类脂的提取

两种植物样品的处理过程如图 1 所示. 方法 I:分别称取一定量的青椒干样(P0)和油麦菜干样(L0),用 100 mL 正己烷,分别在 80 °C 条件下索氏提取 24 h 得到相应提取液及提取后的去脂组分 P1 和 L1. 将提取液转移至预先称重的圆底烧瓶,进行旋转蒸发至恒重,圆底烧瓶前后两次质量差即为青椒和油麦菜类脂 P-lipid1 和 L-lipid1 的质量,再取正己烷淋洗溶解,将淋洗液转移至容量瓶定量备用. 其中每一步处理均做 3 组平行样,对各组分的含量取其平均值,下同。

方法 II 由文献[7-8]方法改进得到:称取一定量 P0 和 L0 分别用 100 mL 三氯甲烷:甲醇(V:V,2:1)混合溶剂在 70 °C 的条件下索氏提取 24 h,得到对应的提取液及提取后去脂组分 P2 和 L2. 将提取液转移至圆底烧瓶,旋转蒸发至恒重,再用正己烷淋洗溶解,将淋洗液经 0.48  $\mu\text{m}$  滤膜过滤得到滤液,将滤液转移至预先称重的容量瓶中,用氮气吹干至恒重,容量瓶前后两次重量差即为青椒和油麦菜类脂 P-lipid2 和 L-lipid2 的质量,再用正己烷定容备用. 其中过滤后得到的不溶于正己烷的残渣分别记为 PW 和 LW. 以上所有固体均经过干燥,粉碎,并过筛( $<2\text{ mm}$ )备用。

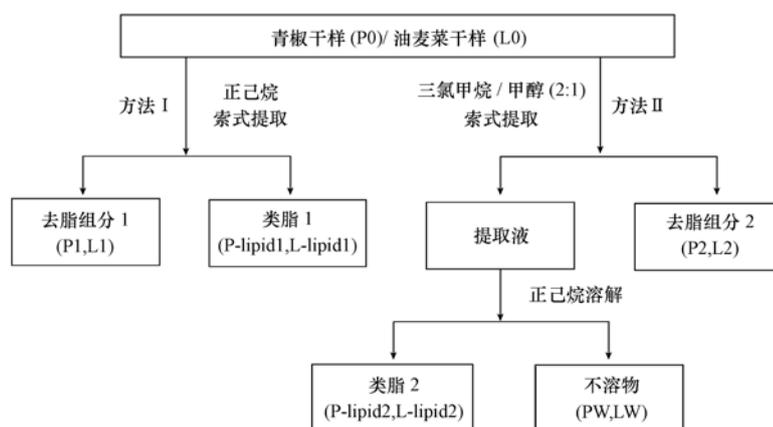


图 1 青椒和油麦菜类脂提取示意图

Fig. 1 Flowchart of the lipid extraction process of green pepper and leaf lettuce

### 1.4 对菲的平衡吸附实验

类脂薄膜制备:取一定量类脂的正己烷储备液于 20 mL 的样品瓶中,用氮气吹干,再置于 40 °C 的烘箱里烘 4 h,待正己烷挥发干,得到附着于瓶壁类脂薄膜 0.2 mg.

植物干样、去脂组分、类脂组分对菲的吸附平衡实验:分别称取 10 mg 植物干样、10 mg 去脂组分于 20 mL 的不同样品瓶中. 向其中(包括制备好的类脂薄膜)加入 20 mL 含有 0.01 mol·L<sup>-1</sup>的 CaCl<sub>2</sub>、200 mg·L<sup>-1</sup>NaN<sub>3</sub>和不同浓度菲的混合溶液(吸附初始溶液是将一定量的菲储备液溶于背景溶液中配制而成,其中甲醇的浓度控制在 2%以下,且固液比例经预实验确定,以保证 30%—80% 的菲被固体所吸附). 将植物干样和去脂组分加盖(聚四氟乙烯)后于振荡器上平衡振荡 24 h(25 ± 2 °C, 200 r·min<sup>-1</sup>),将类脂薄膜加盖(聚四氟乙烯)后于静置于恒温培养箱(25 ± 2 °C)平衡吸附 72 h. 平衡后取出静置,分别取上清液以 3000 r·min<sup>-1</sup>离心 15 min. 取上清液,由 HPLC 测定溶液中的平衡浓度。

吸附平衡实验均采用批量平衡振荡法. 每个浓度做 3 个平行样. 同时溶剂空白和吸附剂空白也经同样步骤处理,结果表明空白溶液和空白固体样品均未检测到菲. 实验菲的回收率平均为 96%,说明菲在实验过程中挥发、降解及瓶壁吸附的损失有限,对本实验的影响可忽略。

### 1.5 菲的测定

采用高效液相色谱仪,自动进样器 Waters e2695, Waters 2475 荧光检测器,激发波长 250 nm,发射波长 346 nm. 色谱柱为反向 PAH C18 柱,5  $\mu\text{m}$ ,4.6 mm × 250 mm,流动相甲醇:水(V:V,90:10),流速为 1 mL·min<sup>-1</sup>,进样量为 10  $\mu\text{L}$ ,采用外标法进行定量. 按公式(1)求得菲的平衡吸附量  $Q_e$ (mg·kg<sup>-1</sup>)为:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V/m \quad (1)$$

其中,  $C_0$  为菲的初始加入浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $C_e$  为菲在水相中的平衡浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $V$  为吸附实验所加入溶液的体积 (L);  $m$  为吸附剂的质量 (kg).

### 1.6 植物吸附的模型

植物的组成主要有水、类脂和碳水化合物等, 化合物在植物中的吸附主要表现为化合物在植物中不同组分中的分配过程. 最近的研究<sup>[2,9,14,16]</sup>表明可以利用植物中各个组分的含量和相应的分配系数建立植物对污染物的吸附模型, 根据其中的模型和理论可以得到青椒和油麦菜干样对菲的吸附模型:

$$Q_e = C_e \times (f_{\text{lip}} \times K_{\text{lipid}} + f_{\text{de-lip}} \times K_{\text{de-lip}}) \quad (2)$$

式中,  $f_{\text{lip}}$ 、 $f_{\text{de-lip}}$  分别表示类脂和去类脂组分在青椒或油麦菜干样中的质量分数;  $K_{\text{lipid}}$ 、 $K_{\text{de-lip}}$  分别表示菲在类脂、去类脂组分和菲的水溶液之间的分配系数,  $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ .  $Q_e$  可根据吸附等温线方程表示:

$$Q_e = K_{\text{pl}} \times C_e \quad (3)$$

式中,  $K_{\text{pl}}$  表示菲在植物干样-水中的分配系数,  $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 将方程(2)代入方程(3)得到:

$$K_{\text{pl}} = f_{\text{lip}} \times K_{\text{lipid}} + f_{\text{de-lip}} \times K_{\text{de-lip}} \quad (4)$$

从方程(4)中可以根据类脂和去类脂组分的质量分数, 以及对菲的分配系数计算出青椒和油麦菜对菲分配系数的理论值. 将  $f_{\text{lip}} K_{\text{lipid}}$ 、 $f_{\text{de-lip}} K_{\text{de-lip}}$  称为类脂和去类脂的重构分配系数, 其表示的是每千克植物干样中所含类脂或去类脂组分对菲的吸附能力的大小, 是经植物干样标化分配系数. 其中将类脂和去类脂组分对菲的吸附在青椒和油麦菜干样中所占的贡献  $C(\%)$  分别用下式表示:

$$C_{\text{lip}}(\%) = (f_{\text{lip}} \times K_{\text{lipid}}) / K_{\text{pl}} \times 100\% \quad (5)$$

$$C_{\text{de-lip}}(\%) = (f_{\text{de-lip}} \times K_{\text{de-lip}}) / K_{\text{pl}} \times 100\% \quad (6)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 类脂的提取

在提取青椒和油麦菜中的类脂实验中, 使用了非极性的正己烷 (极性参数 0.06) 和极性混合溶剂 (三氯甲烷 (极性参数 4.40) + 甲醇 (极性参数 6.60))<sup>[17]</sup>. 比较了上述溶剂提取类脂和提取后非类脂的含量及吸附能力. 表 1 为青椒和油麦菜经提取后各组分的含量. 从表 1 可见, 实验采用的两种植物, 其类脂的含量存在差异. 两种方法得到的油麦菜中类脂含量为  $(5.0 \pm 0.4)\%$  和  $(9.5 \pm 0.5)\%$  要高于青椒中的含量  $(1.9 \pm 0.1)\%$  和  $(2.6 \pm 0.2)\%$ ; 两种方法得到的类脂最后都经非极性溶剂正己烷溶解纯化, 但方法 I 提取得到的类脂含量小于用方法 II 得到的类脂含量. 这是因为非极性的正己烷并不能将植物中弱极性的类脂组分从极性的植物组织中完全提取分离; 而混合溶剂 (三氯甲烷/甲醇) 容易从极性的植物组织分离出类脂组分, 其中也包括具有一定极性的类脂及其它组分, 因此方法 II 将得到比方法 I 更多的类脂物质. 根据分析可知, 不同植物提取的类脂含量不同. 提取类脂的含量与所用提取的溶剂极性大小有关; 溶剂极性越大, 提取得到的类脂量就越多, 但同时类脂中也会包含吸附能力较弱的某些极性物质.

表 1 青椒和油麦菜类脂和去类脂组分的含量

Table 1 Percentages of lipid and degreased fractions in green pepper and leaf lettuce

植物		去脂组分/%	提取的类脂/%	不溶于正己烷/%
青椒	方法 I	98.1 ± 0.1	1.9 ± 0.1	—
	方法 II	66.5 ± 0.8	2.6 ± 0.2	31.9 ± 0.6
油麦菜	方法 I	95.0 ± 0.4	5.0 ± 0.4	—
	方法 II	86.5 ± 0.7	9.5 ± 0.5	4.0 ± 0.5

注: 表中数值为平均值 ± 标准偏差, 下同.

方法 II 同时得到不溶于正己烷却易溶于水的物质 PW 和 LW, 这部分物质具有较大的极性, 在 Li 的研究中<sup>[7]</sup>, 这部分物质未经讨论, 其在植物中的含量及吸附能力均被忽略不计, 然而 PW 占青椒干样的  $(31.9 \pm 0.6)\%$ , LW 占油麦菜干样的  $(4.0 \pm 0.5)\%$ . 而 Chen 等人<sup>[6,9]</sup>认为用三氯甲烷/甲醇混合溶剂提取到的提取液即是植物的类脂. 事实上, 其中吸附能力很弱的极性物质也被认为是类脂的量, 这一方面高估了植物类脂的含量, 另一方面却低估了植物类脂的吸附能力.

## 2.2 青椒和油麦菜中类脂对菲的吸附

图 2 是青椒和油麦菜提取类脂对菲的吸附等温线,等温线均为直线型,表明菲在类脂中的吸附是一个分配过程,可以用线性方程  $Q_e = K_d \times C_e$  来描述,其中等温线的斜率即为菲在类脂/水中的分配系数  $K_d$ . 表 2 可以看出,用方法 II 提取到的类脂 (P-lipid2, L-lipid2) 对菲的分配系数分别为  $2.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $4.2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,这与 Li 等人的研究结论基本一致<sup>[1,10]</sup>. 油麦菜中类脂 (L-lipid1, L-lipid2) 对菲的分配系数均要大于青椒中类脂 (P-lipid1, P-lipid2) 的分配系数 ( $6.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} > 4.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $4.2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} > 2.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),这是不同植物类脂性能的差异所致. 非极性的正己烷易提取植物中的非极性组分,三氯甲烷和甲醇提取的极性组分较多,因而体现为对非极性菲的分配能力较弱.

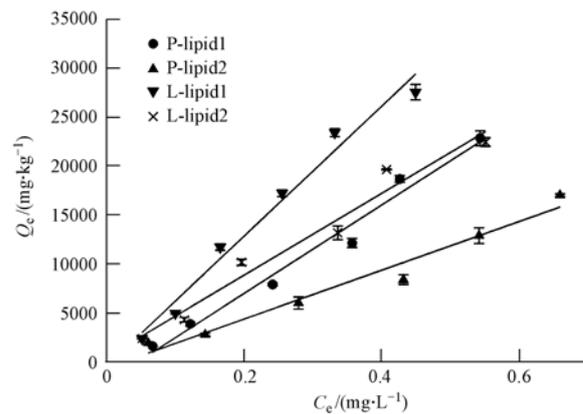


图 2 菲在青椒和油麦菜中提取类脂上的吸附等温线

Fig. 2 Sorption isotherms of phenanthrene to lipids extracted from green pepper and leaf lettuce

文献中普遍用  $K_{ow}$  代替  $K_{lip}$  进行简化处理<sup>[18-19]</sup>,但这往往会低估类脂的实际吸附分配能力. Zhang 等<sup>[1]</sup>通过对黑麦草根的研究,得到类脂与辛醇-水分配系数的关系式:  $\lg K_{lip} = 1.23 \lg K_{ow} - 0.78$ ,并推而广之来计算其它植物类脂的  $K_{lip}$  值,按以上公式计算得到菲在植物类脂中的分配系数为  $5.1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 而本文研究表明(表 2),不同植物中的类脂的组成不同,且分配能力也不同,所以不同植物中的类脂对污染物的分配系数应该不是一个依赖于  $K_{ow}$  的常数.

表 2 菲在青椒和油麦菜各组分中的分配常数

Table 2 Phenanthrene sorption coefficients in green pepper and leaf lettuce fractions

组分	$K_d / (\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$	相关系数 ( $R^2$ )	组分	$K_d / (\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$	相关系数 ( $R^2$ )
P0	$4.0 \times 10^3 \pm 157.6$	0.9969	L0	$6.3 \times 10^3 \pm 291.7$	0.9957
P1	$3.4 \times 10^3 \pm 108.9$	0.9979	L1	$3.0 \times 10^3 \pm 95.9$	0.9979
P-lipid1	$4.6 \times 10^4 \pm 2335.0$	0.9891	L-lipid1	$6.6 \times 10^4 \pm 2456.4$	0.9894
P2	$4.8 \times 10^3 \pm 188.9$	0.9958	L2	$1.9 \times 10^3 \pm 115.3$	0.9940
P-lipid2	$2.5 \times 10^4 \pm 1294.3$	0.9834	L-lipid2	$4.2 \times 10^4 \pm 2331.3$	0.9835

将类脂 P-lipid1、P-lipid2 和相应的非类脂 P1、P2 的重构分配系数代入方程(4),计算得到青椒对菲的理论分配系数分别为  $4.2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  (方法 I) 和  $3.8 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  (方法 II);油麦菜对菲的理论分配系数分别为  $6.1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  (方法 I) 和  $5.7 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  (方法 II),这与实验测得青椒和油麦菜对菲的分配系数 ( $4.0 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $6.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 基本相符,其中略微差异主要由实验误差造成.

分离得到的类脂组分对菲的吸附能力要远远大于其相应的青椒和油麦菜干样对菲的吸附,但由于类脂组分在植物中的含量较少(2%—10%),类脂对菲的吸附能力在青椒和油麦菜的干样中未能得到明显体现. 根据方程(5),可以计算得到类脂在两种植物干样中对菲的分配贡献,其贡献率列于表 3. 从表 3 可以看到类脂 P-lipid1、P-lipid2 对菲的吸附占青椒干样对菲的吸附的 ( $21.5 \pm 2.9$ )% 和 ( $16.2 \pm 2.5$ )%;类脂 L-lipid1、L-lipid2 对菲的吸附占油麦菜干样对菲的吸附的 ( $52.5 \pm 6.0$ )% 和 ( $62.9 \pm 8.2$ )%. 以上分析表明,正己烷提取类脂的量要小于极性的三氯甲烷/甲醇混合溶剂提取类脂

的量,但是前者的吸附能力要大于后者.对两种类脂吸附菲的贡献值进行了单因素方差分析,结果表明,总体上两种方法提取的类脂对菲的吸附贡献率在统计学上没有显著差异,即 $P > 0.05$  ( $P < 0.01$  为极显著差异, $P < 0.05$  为显著差异, $P > 0.05$  为没有显著性差异<sup>[20]</sup>),因此有机溶剂的极性并不能作为有效提取植物类脂的指标.但相比较而言,三氯甲烷/甲醇混合溶剂会提取到吸附能力很弱的PW和LW,而正己烷能较好分离类脂和去类脂的组分,因此,正己烷的直接提取方法更值得推荐.

表 3 青椒和油麦菜中类脂对菲的分配贡献

Table 3 Contributions of lipids to the sorption of phenanthrene in green pepper and leaf lettuce

组分	$K_d / (\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$	$K_d \times f / (\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$	C/%
P0	$4.0 \times 10^3 \pm 157.6$	$4.0 \times 10^3 \pm 157.6$	100
P-lipid1	$4.6 \times 10^4 \pm 2335.0$	$8.6 \times 10^2 \pm 87.1$	$21.5 \pm 2.9$
P-lipid2	$2.5 \times 10^4 \pm 1294.3$	$6.5 \times 10^2 \pm 86.0$	$16.2 \pm 2.5$
L0	$6.3 \times 10^3 \pm 291.7$	$6.3 \times 10^3 \pm 291.7$	100
L-lipid1	$6.6 \times 10^4 \pm 2456.4$	$3.3 \times 10^3 \pm 377.8$	$52.5 \pm 6.0$
L-lipid2	$4.2 \times 10^4 \pm 2331.3$	$4.0 \times 10^3 \pm 418.3$	$62.9 \pm 8.2$

### 2.3 青椒和油麦菜中去类脂组分对菲的吸附

青椒和油麦菜干样以及它们的去脂组分对菲的吸附等温线如图3所示,其相应的分配系数列于表2.从图3可以看出,相比于干样(P0和L0)而言,青椒和油麦菜经过方法I得到的去脂组分(P1和L1)对菲的吸附能力均有所下降,其中油麦菜下降更为明显,这是因为油麦菜中类脂的含量要高于青椒.通过方法II得到去脂组分L2对菲的吸附下降程度要比L1更大;而P2的吸附能力反而上升,这可能与上文中提到吸附能力可以忽略的物质(PW、LW)的去除有关,在青椒中,高达 $(31.9 \pm 0.6)\%$ 的PW得到去除,尽管同时也去除了 $(2.6 \pm 0.2)\%$ 高吸附能力的P-lipid2,但从总体上使得P2的吸附能力上升;而在油麦菜中,仅有 $(4.0 \pm 0.5)\%$ 的LW的去除,但同时有 $(9.5 \pm 0.5)\%$ 高吸附能力的L-lipid2的去除,这在总体上使得L2的吸附能力下降.由此可以看出,植物体经极性和非极性溶剂处理后得到的去类脂组分的吸附能力差异很大,其原因不仅与去除的类脂的量有关,还与极性溶剂去除的PW、LW等弱吸附能力物质的量有关.

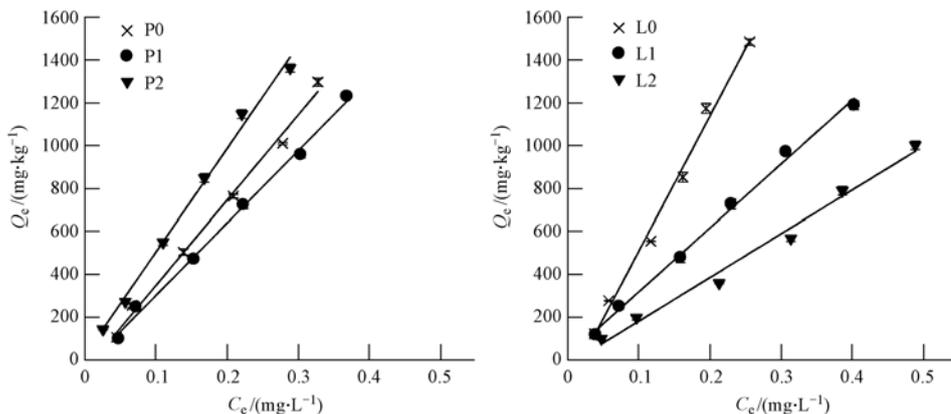


图 3 菲在青椒和油麦菜及其去脂组分上的吸附等温线

Fig. 3 Sorption isotherms of phenanthrene to degreased green pepper and leaf lettuce

Zhang 等<sup>[1]</sup>将植物去除类脂后的组分视为碳水化合物,测得其对菲的分配系数为 $1106 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,并建立污染物在植物碳水化合物和水相中的分配系数 $K_{\text{ch}}$ 与 $K_{\text{ow}}$ 的关系: $\lg K_{\text{ch}} = 1.23 \lg K_{\text{ow}} - 2.42$ .而本实验用两种方法得到青椒中去类脂组分(P1、P2)对菲的分配系数在 $3.4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 与 $4.8 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间;油麦菜中去类脂组分(L1、L2)对菲的分配系数在 $1.9 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 与 $3.0 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,这源于不同植物的成分组成的差异.植物中的碳水化合物主要为纤维素等多糖类物质,Chiou 等<sup>[21]</sup>研究了纯的纤维素和淀粉对多种疏水性有机污染物的吸附实验,实验得出,纯的纤维素和淀粉对菲的分配系数约为 $25 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,并且也建立了 $K_{\text{ch}}$ 与 $K_{\text{ow}}$ 之间的关系: $\lg K_{\text{ch}} = 0.741 \lg K_{\text{ow}} - 1.86$ .而 Jonker 等<sup>[22]</sup>研究的纤维

素是从纸厂中获得的橡木屑,经过纯化处理,测得其对菲的分配系数为  $170 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 得到  $K_{\text{ch}}$  与  $K_{\text{ow}}$  之间的关系为:  $\lg K_{\text{ch}} = 1.0 \lg K_{\text{ow}} - 2.6$ . 这些与实验中去类脂对菲的分配系数相差了几十倍到几百倍. 因此, 经有机溶剂提取去除类脂后剩余的非类脂并不能表示为碳水化合物.

表 4 分别列举了青椒和油麦菜中去类脂的重构分配系数  $f_{\text{de-lip}} K_{\text{de-lip}}$  和相应的吸附贡献率  $C(\%)$ . 在青椒中, 去类脂组分对菲的吸附占青椒对菲的吸附在 80% 左右, 即去类脂组分是青椒中的主要的吸附质; 而在油麦菜中, 这一比例在 25%—45% 之间, 它在油麦菜中的吸附作用同样不能忽略. 实验分离得到的去类脂组分仍具有较强的吸附能力的原因可能为: 植物各组分不是简单物理混合在一起的, 现有的技术手段还不能有效实现植物类脂和植物纤维素组分的完全分离, 目前有机溶剂无法简单通过相似相容原理将植物类脂完全提取出来. 因此, 提取后植物中的其它组分对有机污染物仍具有较强的吸附能力.

表 4 青椒和油麦菜去类脂组分对菲的分配贡献

Table 4 Contributions of degreased plants to the sorption of phenanthrene in green pepper and leaf lettuce

组分	$K_d / (\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$	$K_d \times f / (\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$	$C/\%$
P0	$4.0 \times 10^3 \pm 157.6$	$4.0 \times 10^3 \pm 157.6$	100
P1	$3.4 \times 10^3 \pm 108.9$	$3.3 \times 10^3 \pm 109.2$	$83.2 \pm 5.7$
P2	$4.8 \times 10^3 \pm 188.9$	$3.2 \times 10^3 \pm 162.2$	$79.6 \pm 7.0$
L0	$6.3 \times 10^3 \pm 291.7$	$6.3 \times 10^3 \pm 291.7$	100
L1	$3.0 \times 10^3 \pm 95.9$	$2.8 \times 10^3 \pm 101.8$	$44.9 \pm 3.5$
L2	$1.9 \times 10^3 \pm 115.3$	$1.6 \times 10^3 \pm 112.0$	$26.0 \pm 2.8$

### 3 结论

(1) 采用非极性和极性混合有机溶剂提取植物中的类脂组分. 提取类脂的质量分数非极性溶剂要明显小于极性溶剂, 但是前者对菲的吸附能力要明显大于后者, 两种方法提取的类脂吸附菲占植物吸附菲的贡献比率没有显著性差异 ( $P > 0.05$ ). 因此, 溶剂极性不能成为有效提取类脂的判断依据.

(2) 用三氯甲烷/甲醇提取再用正己烷溶解提取的方法, 会单独分离出吸附能力很弱的植物; 只用三氯甲烷/甲醇得到提取液作为类脂会高估类脂的含量且低估类脂的吸附能力; 而正己烷提取可以同时避免以上两个问题, 较为彻底地分离类脂和去类脂组分, 更有利于进一步准确地分析去类脂组分的性质.

(3) 用相同的有机溶剂提取不同植物的类脂, 得到的类脂的吸附能力不同, 其在植物中的吸附贡献也有很大差异, 所以不同植物中的类脂对污染物的分配系数应该不是一个依赖于  $K_{\text{ow}}$  的常数.

(4) 经类脂提取后的去类脂组分对菲仍有很强的吸附能力, 这可能源于有机溶剂的提取并不完全, 去类脂组分仍含有对菲吸附较强的其它物质, 这部分物质不能简单地视为碳水化合物来进行讨论. 需要进一步探索有效分离植物类脂和碳水化合物的方法.

### 参 考 文 献

- [1] Zhang M, Zhu L Z. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to carbohydrates and lipids of ryegrass root and implications for a sorption prediction model[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(8): 2740-2745
- [2] Chiou C T, Sheng G Y, Manes M. A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(7): 1437-1444
- [3] Burken J G, Schnoor J L. Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(21): 3379-3385
- [4] Vanier C, Planas D, Sylvestre M. Equilibrium partition theory applied to PCBs in macrophytes[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(24): 4830-4833
- [5] Barbour J P, Smith J A, Chiou C T. Sorption of aromatic organic pollutants to grasses from water[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(21): 8369-8373
- [6] Chen B L, Li Y G, Gu Y T, et al. Role of the extractable lipids and polymeric lipids in sorption of organic contaminants onto plant cuticles[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(5): 1517-1523

- [ 7 ] Li H, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Relation of organic contaminant equilibrium sorption and kinetic uptake in plants[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(13): 4864-4870
- [ 8 ] Kogelknabner I, Deleeuw J W, Tegelaar E W, et al. A lignin-like polymer in the cuticle of spruce needles-implications for the humification of spruce litter[J]. Org Geochem 1994, 21(12), 1219-1228
- [ 9 ] Chen B L, Johnson E J, Chefetz B, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: Role of polarity and accessibility[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(16): 6138-6146
- [ 10 ] Li Y G, Chen B L. Phenanthrene sorption by fruit cuticles and potato periderm with different compositional characteristics[J]. J Agr Food Chem, 2009, 57(2): 637-644
- [ 11 ] 孙可, Xin B S, 冉勇. 土壤和沉积物中非水解有机碳对菲的吸附[J]. 环境化学, 2007, 26(6): 757-761
- [ 12 ] 齐亚超, 张承恩, 王贺, 等. 黑碳对土壤和沉积物中菲的吸附解吸行为及生物可利用性的影响[J]. 环境化学, 2010, 29(5): 848-855
- [ 13 ] Chefetz B. Sorption of phenanthrene and atrazine by plant cuticular fractions[J]. Environ Toxicol Chem, 2003, 22(10): 2492-2498
- [ 14 ] Yang Z Y, Zhu L Z. Performance of the partition-limited model on predicting ryegrass uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Chemosphere, 2007, 67(2): 402-409
- [ 15 ] 高媛, 孙红文. 菲在不同地质吸附剂上吸附/解吸的研究[J]. 环境化学, 2008, 27(2): 158-163
- [ 16 ] Gao Y Z, Zhu L Z. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils[J]. Chemosphere, 2004, 55(9): 1169-1178
- [ 17 ] 周红艺, 汤宇恋, 王雪荣. 油菜菜中类脂的测定及对菲的吸收预测[J]. 浙江工业大学学报, 2010, 38(2): 119-123
- [ 18 ] Zhu Y H, Zhang S Z, Zhu Y G, et al. Improved approaches for modeling the sorption of phenanthrene by a range of plant species[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(22): 7818-7823
- [ 19 ] Su Y H, Zhu Y G. Transport mechanisms for the uptake of organic compounds by rice (*Oryza sativa*) roots[J]. Environ Pollut, 2007, 148(1): 94-100
- [ 20 ] 刘加妹, 彭景. 生物实验数据的单因素方差分析[J]. 动物学杂志, 2001, 36(6): 34-37
- [ 21 ] Hung H W, Lin T F, Chiou C T. Partition coefficients of organic contaminants with carbohydrates[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(14): 5430-5436
- [ 22 ] Jonker M T O. Absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to cellulose[J]. Chemosphere, 2008, 70(5): 778-782

## Extractions of lipids from plants and the effects on sorption of phenanthrene

CHEN Tiantian    LI Feili    HUANG Jiexun    QIU Yuping\*

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310032, China)

### ABSTRACT

This work studied the effects of the polarity of organic solvents on the extraction of lipids from plants. ( I ) Hexane, a nonpolar organic solvent, and ( II ) a mixed solvent of chloroform and methanol (2:1), were used to extract lipids by Soxhlet extractor from green pepper and leaf lettuce. The extracted lipids and the de-lipidized plant samples, along with the original dry plant samples, were used to sorb phenanthrene. The results showed that the two solvents had differential extraction abilities in that solvent ( I ) extracted  $(1.9 \pm 0.1)\%$  and  $(5.0 \pm 0.4)\%$  lipids from green pepper and leaf lettuce, respectively, while solvent ( II ) extracted  $(2.6 \pm 0.2)\%$  and  $(9.5 \pm 0.5)\%$  lipids, respectively. However, no significant difference ( $P > 0.05$ ) was observed in the contributions of the determined lipid fractions to the overall phenanthrene sorption. These contributions were approximately 20% for green pepper and 60% for leaf lettuce, respectively. Using hexane as the extraction solvent could avoid the simultaneous extraction of polar constituents and thus more properly separate the lipids and de-lipidized plants. The de-lipidized plants may not be simply regarded as the carbohydrate fractions of the plants, because the contributions of de-lipidized plants to the overall phenanthrene sorption remained significant at approximately 80% for green pepper and 40% for leaf lettuce.

**Keywords:** lipid, de-lipidized plant, sorption, partition, phenanthrene.