

文章编号: 1007-4627(2008)01-0061-06

应用 MXRF 分析技术测定植物叶片中环境元素*

初学莲, 林晓燕, 程琳, 孙洪波, 杜晓光, 丁训良[#]

(北京师范大学低能核物理研究所, 北京 100875)

摘要: 应用一种使用 X 光透镜的微束 X 射线荧光(MXRF)分析技术, 对北京不同地区的松针中重金属元素及 S 元素含量进行了测定和分析, 探讨了它们与大气污染之间的关系; 根据受损松针与正常松针检测结果的比较, 确定了污染元素。对小叶黄杨叶片中部进行了二维微区自动扫描, 得出了小叶黄杨叶片对各种金属元素的抗污染能力。研究结果从方法学上验证了使用 X 光透镜的 MXRF 分析技术在测量环境样品中的应用, 为环境科研、污染治理和环境管理提供了科学依据。

关键词: 微束 X 射线荧光; X 光透镜; 植物叶片; 环境污染

中图分类号: O434.1; X831

文献标识码: A

1 引言

利用生物对环境的指示效应来评价环境污染的程度, 已经成为当前国际环境研究的热点和前沿之一。目前国内外已有不少关于利用植物中元素信息指示环境状况的研究, 其中多数为化学方法, 如电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)和原子吸收光谱(AAS)。ICP-AES 的样品要经过酸化溶解的过程, 在破坏样品的同时还容易引入干扰物质, 而且测量结果为样品的平均值; AAS 针对特定的元素有对应的空心阴极灯, 所以一次只能测一个元素, 分析速度慢, 不适合做定性分析。全反射 X 射线荧光分析技术也是一种常用的测量植物中元素的手段, 但其前处理多采用灰化和压片的方式, 对样品表面平整度要求比较高, 并且需要大功率的光源。同步辐射装置虽然具有很多优点, 但其结构庞大, 操作复杂, 且机时有限, 应用也受到限制。

目前, 人们正寻求更适合的植物样品的测量手段, 以获得环境状况的信息^[1]。瑞典 Göteborg 大学利用次级靶的能量色散 X 射线荧光分析技术对松针原样进行了扫描^[2], 但照射到样品上的光斑直径为 0.9 mm, 所以难以进行微米量级的微区分布分析, 并且样品固定于胶带上, 会增加散射本底。北京师范大学分析测试中心利用扫描电镜 X 射线微区分析技术对白皮松针叶中不同年份、不同部位、

不同微区的元素组成进行的对比说明^[3], 其中样品须经真空喷碳做导电处理。

本文研究使用 X 光透镜的 MXRF 分析技术对植物样品进行无损分析。其中, 微束光源的尺寸为数十 μm , 并且得到的微束比普通小孔限束获得的功率密度高 3 个量级^[4, 5], 十分有利于松针这种尺度的样品的微区分析工作^[6]。

2 实验装置及条件

本实验所用装置为一台结构紧凑的 MXRF 分析谱仪(如图 1 所示)。谱仪的 X 射线微束激发源是由德国 RTW 公司的 50 μm 微聚焦源(Mo 靶)和会聚 X 光透镜组成, 实验中工作电压为 30 kV, 工作电流为 400 μA 。所用 X 光透镜的焦斑为 33 μm , 其位置可通过三维手动调节。透镜的轴向与水平方向呈 45° 夹角, 并且谱仪的入射部分和接收部分之间的夹角固定为 90°。探测器为美国 Amptek 公司 XR-100CR 型 Si-PIN 半导体探测器, 铍窗厚度为 0.5 mil(1 mil = 0.025 4 mm), 探测器接收面积是 7 mm^2 , 对 Mn K_{α} 5.89 keV 能量分辨率好于 200 eV。探测器及其前端直径为 3 mm 的准直孔均固定于三维移动平台上, 其位置可通过手动调节, 调节精度为 0.02 mm。放置样品的调试架可通过计算机控制

* 收稿日期: 2007-06-28; 修改日期: 2007-07-23

作者简介: 初学莲(1982—), 女(汉族), 吉林松原人, 硕士研究生, 从事微束 X 射线荧光分析研究。

[#] 通讯联系人: 丁训良, E-mail: xlding@bnu.edu.cn

做三维平动, 被测量点的位置由样品正下方的 CCD 监视。当样品位于透镜后焦点时, 监视窗口中的十字交叉点与透镜焦斑重合, 因此在分析样品时, 只需将测量点置于十字交叉点处即可。以上装置可完成样品的二维分布分析。当在探测器前放置一个半透镜时, 调节半透镜位置, 使其焦点与会聚透镜的后焦点重合, 能够进行样品的深度分析^[7]。本谱仪具有专用的控制软件 MXRF-XOL 1.0^[8], 该软件集光谱探测、数据存储、样品定位和监视功能于一体, 可以真正实现对样品的三维自动分析。

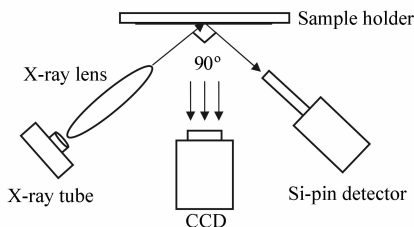


图 1 MXRF 分析谱仪装置图

实验数据均利用 QXAS 软件包处理。本文所给的数据为利用 QXAS 解谱后的归一化结果, 即用 Mo 的康普顿峰面积去除每种元素的净峰面积, 作为元素含量的一种量化结果。对样品的每个测量点, 探测器的实时间均为 300 s。

3 样品的采集与预处理

本研究所采用的材料一为松树针叶, 包括油松 (*Pinus tabulaeformis* Carr)、白皮松 (*P. bungeana* Zucc. Ex Endl.) 和雪松 (*Cedrus atlantica*), 松针生长位置距地面高约 2 m, 采样地点分别为北京师范大学低能核物理研究所、西直门动物园站、北京首都钢铁销售有限公司(简称石景山首钢厂)、积水潭地铁站、蓟门桥和元大都公园。材料二为生长情况正常的小叶黄杨 (*Buxus microphylla*) 叶片, 采自植株的最高点, 采样地点为石景山首钢厂。由于幼叶具有旺盛的代谢活动, 处于富集环境元素的旺盛期, 具有快速指示环境中重金属元素变化的特点, 所以样品均选自植株的一年生叶片。

实验前对两种样品预处理方法进行了对比, 一种为只用自来水清洗植物样品表面, 另一种是将样品浸入酒精烧杯中, 用超声波清洗器(频率 40 kHz; 时间 5 min)清洗。从对比结果可以发现, 经超声波清洗后, 大多数元素的含量偏低。这一方面是由于附

着在松针表面的灰尘或大气颗粒物中含有大气污染物元素, 在超声波清洗时被彻底清除; 另一方面由于叶片中的一些组成如叶绿体等易溶于有机溶剂。

由于本实验既关心植物本身的元素, 又希望获得大气污染在植物中元素含量变化中的作用, 进而作为反映环境状况的依据, 所以样品均采用清水冲洗的前处理方法。

4 实验结果

4.1 北京不同地区松针中元素的比较

考虑到北京的大气污染主要由工厂废气和汽车尾气造成, 故选择 3 种代表性地区, 即炼钢厂(石景山首钢厂)、交通路口(积水潭地铁站、动物园汽车站)和清洁地区(元大都公园、蓟门桥)的松针进行比较。对每根松针样品进行沿长度方向的扫描后得到每种元素含量的平均值。实验条件及过程完全一致。各地区松针中 12 种元素含量对比如表 1 所示。结果表明, 石景山首钢厂针叶中 Mn, Fe, Ni, Cu 等重金属和 S 的含量都最高。这是因为首钢厂是国家重要的钢铁生产基地之一, 生产过程中排放的污染物含有重金属。图 2 给出了石景山油松中部的 MXRF 谱图, 可以发现 Fe 峰非常高。动物园和积水潭是重要的交通枢纽, 车流量很大, 大气污染以汽车尾气为主, 受到汽车驱动产生的气体污染物、微尘等二次污染物影响, Co, Ni, Cu, Zn 和 S 等含量也都比较高, 其中 Zn 元素含量已明显超过石景山首钢厂附近松针。当重金属在植物体内积累过高时, 会影响植物吸收营养元素, 进而危害其生长发育。北京师范大学和蓟门桥均属于相对清洁地区, 虽然蓟门桥地处交通路口, 在一定程度上受汽车尾气影响, 但总体绿化较好, 相对清洁。

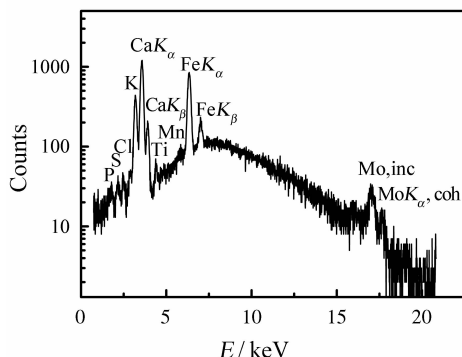


图 2 石景山首钢厂油松中部 MXRF 能谱

表 1 北京不同地区松针中各元素含量对比*

元素	石景山雪松含量	石景山油松含量	积水潭白皮松含量	动物园油松含量	蓟门桥白皮松含量	元大都白皮松含量
Si	79.024 85	154.642	141.946 8	52.285 98	21.930 48	15.736 01
P	77.438 31	218.925 6	117.324 4	65.823 38	5.983 56	14.426 75
S	122.867 2	232.494 5	105.358 1	190.828 7	83.138 14	40.176 07
Cl	131.501 7	583.47	713.927 1	431.422 9	372.129	74.629 77
K	9 845.831	9 745.119	12 387.45	6 243.067	4 395.79	490.438
Ca	8 505.061	25 093.16	19 256.08	10 033.05	3 672.181	1 738.585
Mn	115.759 4	404.425 8	268.851 5	205.363 9	168.601 1	57.614 55
Fe	2 942.39	12 444.69	791.070 2	2 767.572	1 140.416	544.291 8
Co	563.992	547.659	437.498	389.353	174.521 8	260.287 1
Ni	836.687 8	892.244 7	702.671 5	601.705 1	283.301 7	273.226 4
Cu	562.033	604.084	589.817 1	481.859 4	208.639 5	147.646 5
Zn	275.237	334.399 3	592.289 2	403.313 8	369.040 3	103.905 3

* 含量单位为相对单位。

已有分析表明,松针中重金属和 S 元素的质量分数与大气有关^[9, 10]。所以可以判断出这几个地区的大气污染程度:石景山首钢厂 > 积水潭、动物园路口 > 蓟门桥、元大都公园。

4.2 受损松针

生长情况正常的松针寿命通常为 3—5 a, 松树的针叶每年春夏之间发出新叶, 凋落一部分老叶。虽然有些松针常年不落或发绿, 但每到秋冬季节大部分针叶会变得稍微发红发黄, 不像夏季那样郁郁葱葱, 这是冬季气温低, 针叶内的叶绿素的生成受到限制, 而花青素相对增加之故, 这对松树安全越冬有利, 是一种自我保护机制。

然而有些松针叶尖发黄、发红是因为周围环境的污染而受到损害, 最后整根松针全部发黄、脱落, 寿命只有 2—3 a。表 2 给出了北京师范大学低能核物理研究所附近带有一红斑的油松针叶中正常生长部分和受损部分元素的比较。受损部分的大部分元素含量均低于正常松针, 而 As 却高出 6 倍。这是由于尖部组织已经坏死, 养分无法运输所致。而 As 可能是导致松针尖部组织死亡的原因。

表 3 给出了北京师范大学分析测试中心利用 ICP-AES 方法对北京师范大学低能核物理研究所附近两种样品的测量结果。一方面可以看出该采样点松针中 As 含量确实比较高, 同时表明两种方法所测得样品的元素种类基本吻合。由于本实验光源为 Mo 靶, 且实验在非真空条件下进行, 所以无法测量 Mo 及原子序数小于 Al 的元素的含量。而 ICP-AES 方法对卤族元素的测量则无能为力。

表 2 受损松针中各元素的含量*

元素	正常部分含量	受损部分含量
Si	18.534 24	9.486 32
P	27.324 58	36.940 54
S	35.886 01	21.468 88
Cl	160.984 55	16.524 08
K	5 029.791 84	1 085.775 63
Ca	3 559.596 43	6 215.145 32
Mn	116.691 73	76.181 58
Fe	533.423 47	991.470 45
Co	156.708 37	119.917 6
Ni	236.641 76	109.418 29
Cu	176.424 55	45.522 51
Zn	313.128 84	54.676 18
As	6.633 27	45.374 5

* 含量单位为相对单位。

表 3 样品的 ICP-AES 测量结果*

元素	松针含量/ppm	小叶黄杨叶片含量/ppm
Mg	1 963	4 897
Al	4 588	1 200
P	1 189	1 671
S	1 162	2 842
K	4 550	11 699
Ca	11 141	15 177
Ti	12.8	20.7
Cr	13.0	6.07
Mn	35.5	66.5
Fe	894	340
Co	0.08	0.12
Ni	15.3	6.96
Cu	2.20	5.50
Zn	13.6	19.3
Mo	1.02	0.61
As	790	ND

* ppm 通称为 10^{-6} 。

图 3 给出了选取一年新生油松尖部大约 1.2 cm 的一段,包括发红、发黄和正常 3 部分,经一维扫

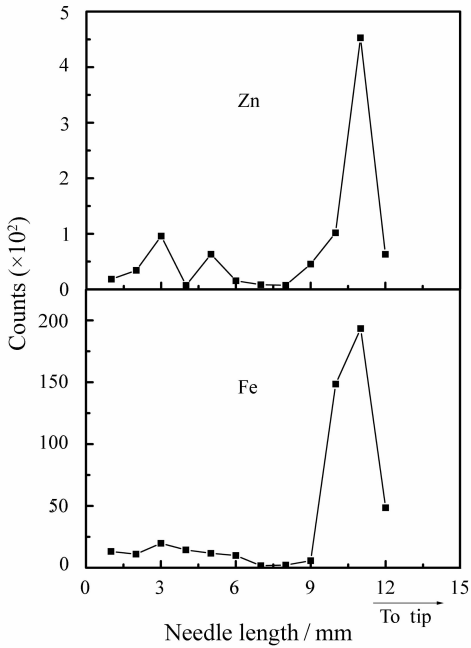


图 3 受损松针尖部 Zn 和 Fe 元素分布

描后发现在尖端损坏的部位, Fe 元素含量特别高,并且 Zn 元素出现了反常趋势。已经实验证实,正常松针从基部到尖部 Zn 元素含量呈下降趋势。由此可推测松针受到了重金属的污染而“中毒”。

4.3 小叶黄杨中元素二维微区分布

小叶黄杨是一种常绿灌木,在我国广泛种植,不仅可以美化环境,还能净化空气。由于小叶黄杨叶片对重金属、二氧化硫和氟化物等有一定的富集能力,对叶片的元素微区分析不仅有助于了解植物体内元素在细胞或组织水平上的运输途径和过程,还可以根据元素在植物叶片中的运输和富集过程,了解植物的抗污染能力。

实验对石景山首钢厂附近的生长情况正常的小叶黄杨叶片进行二维自动扫描,扫描范围为小叶黄杨叶片中部一个包括中脉的 1.5 mm x 1.5 mm 面积的正方形区域。设置三维样品移动平台的 x 和 y 两轴移动步长为 100 μm。Mn, Fe, Zn 和 Ca 4 种元素的二维分布如图 4 所示。

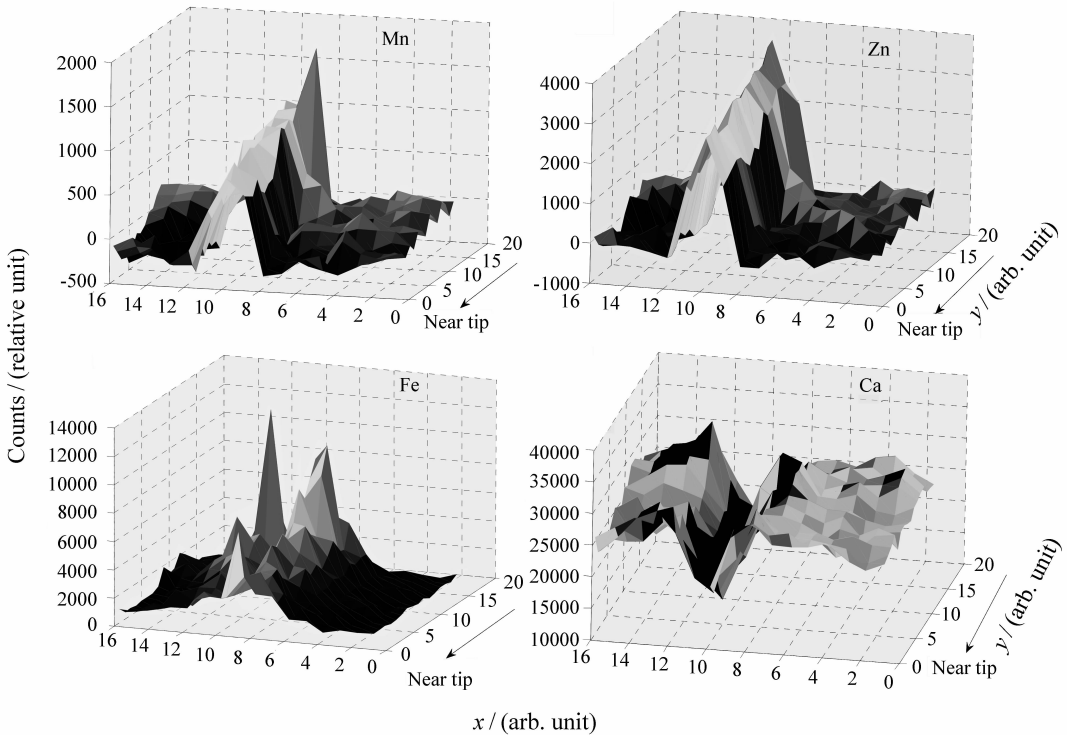


图 4 小叶黄杨叶片中 Mn, Zn, Fe 和 Ca 元素二维微区分布

从结果可以看出, Mn 和 Zn 两种元素的分布有明显的相似性,即在中脉上的含量明显高于两侧叶肉组织,且在中脉和两侧叶肉组织分界处变化分

明。这表明小叶黄杨中脉中 Mn 和 Zn 元素向两侧组织转运的能力比较差,导致中脉组织大量富集,成为这两种元素的主要存储部位^[11],另一方面还发

现该地区两种元素的含量比较高。

Fe 在中脉上的含量高于两侧组织, 并且这种差异在基部表现得更加明显。Fe 元素在从叶脉向叶肉两侧的分布上有一个平缓的过渡。因而可以判断出 Fe 元素在小叶黄杨中是可以从中脉向两侧叶肉组织转运的, 这样增强了小叶黄杨对 Fe 元素的抗污染能力。

Ca 元素在小叶黄杨中的分布明显与以上 4 种元素不同。两侧叶肉细胞中 Ca 元素含量为中脉处的 2—4 倍, 且在中脉与两侧叶肉细胞的分界处含量最高。这一方面与叶片的组织结构有关, 另一方面是由于重金属在叶脉处的富集而对 Ca 元素的抗粘作用。

5 结论

使用 X 光透镜的 MXRF 分析技术是一种重要的元素分析方法, 真正实现了样品的无损分析。强的微束光源不仅提高了空间分辨率, 而且改善了探测极限, 非常有利于微区分析工作。通过研究表明, 在环境样品的分析方面, 这种 MXRF 分析技术具有重要的优势, 有望在环境监测工作中发挥更大的作用。

参考文献 (References):

[1] Qi Wenqi, Wang Zhiguo. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2004, **16**(4): 9(in Chinese).

- (齐文启, 汪志国. 环境监测管理与技术, 2004, **16**(4): 9.)
- [2] Viksna A, Selin Lindgren E, Standzenieks P. X-ray Spectrometry, 2001, **30**: 260.
- [3] Wang Juan, Yang Rongxi, Zhou Yunlong, *et al.* Research of Environmental Sciences, 2004, **17**(2): 6(in Chinese).
(王娟, 杨蓉西, 周云龙等. 环境科学研究, 2004, **17**(2): 6.)
- [4] Yan Yiming, Ding Xunliang. Nuclear Techniques, 1994, **17**(6): 340(in Chinese).
(颜一鸣, 丁训良. 核技术, 1994, **17**(6): 340.)
- [5] Ding Xunliang, Liu Zhiguo, Yan Yiming, *et al.* X-ray Spectrometry, 2004, **33**(1): 67.
- [6] Xie Jindong, Yan Yiming, Ding Xunliang, *et al.* X-ray Spectrometry, 2000, **29**(4): 305.
- [7] Wolfgang Malzer, Birgit Kanngießer. Spectrochimica Acta, 2005, **Part B**(60): 1 334.
- [8] Wang Zhihong. Three-dimensional Micro X-ray Fluorescence Investigations with Confocal Arrangement using Two Polycapillary Lenses. Beijing: Beijing Normal University, 2006(in Chinese).
(王治红. 使用 X 光透镜共聚焦的微束 X 射线荧光光谱三维分析研究. 北京: 北京师范大学, 2006.)
- [9] Jiang Gaoming. Urban Environment & Urban Ecology, 1995, **8**(1): 19(in Chinese).
(蒋高明. 城市环境与城市生态, 1995, **8**(1): 19.)
- [10] Chen Xueze, Xie Yaojian, Peng Zhonghua. Urban Environment & Urban Ecology, 1997, **10**(1): 45(in Chinese).
(陈学泽, 谢耀坚, 彭重华. 城市环境与城市生态, 1997, **10**(1): 45.)
- [11] Chen Tongbin, Huang Zechun, Huang Yuying, *et al.* Science in China, 2004, **C34**(4): 304(in Chinese).
(陈同斌, 黄泽春, 黄宇营等. 中国科学 C 辑, 2004, **34**(4): 304.)

Measurements of Environmental Elements of Foliages with MXRF Analysis*

CHU Xue-lian, LIN Xiao-yan, CHENG Lin, SUN Hong-bo, DU Xiao-guang, DING Xun-liang[#]
(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: A microbeam X-ray fluorescence (MXRF) analysis by employing X-ray lens is used to determine the content of heavy metal elements and sulphur of pine needles from different regions of Beijing city, and the relationship between content and air pollution is studied. The elements leading to air pollution are confirmed, according to the comparison of injured needle with normal one. Two dimensional micro automatic scanning of middle part of Buxus microphylla foliages is achieved, and the results show the anti-contaminated ability of Buxus microphylla foli-

* Received date: 28 Jun. 2007; Revised date: 23 Jul. 2007

Corresponding author: Ding Xun-liang, E-mail: xlding@bnu.edu.cn

ages for several metal elements. The research validates the application of microbeam X-ray fluorescence analysis by employing X-ray lens in detecting environmental samples methodologically, which provides scientific basis for environmental research, pollution treatment and environmental management.

Key words: microbeam X-ray fluorescence; X-ray lens; foliage; environmental pollution