

行道树悬铃木叶片中邻苯二甲酸酯的研究*

郑 仲 何品晶* 邵立明

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海, 200092)

摘 要 采集上海市杨浦区部分交通道路两侧行道树悬铃木叶片样品, 对邻苯二甲酸酯 (PAEs) 的分布特征进行分析。结果表明, 叶片组织和表面附着物中均含有邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 和邻苯二甲酸二 (2-乙基) 己酯 (DEHP); 叶片组织易于吸收主要以气相存在于大气中的 DBP, 质量面积比范围高于表面附着物 8 倍以上; 而主要存在于大气悬浮颗粒中的 DEHP 在叶片表面附着物中的质量面积比高于 DBP。行道树悬铃木叶片中的 PAEs 质量面积比与机动车流量有一定的相关性。

关键词 邻苯二甲酸酯, 悬铃木叶片, 悬浮颗粒。

由于环境中的微量有机污染物能够通过大气迁移和大气沉降形成污染转移, 因此, 对大气中微量有机污染物的空间分布进行监测, 是判断有机污染物的来源和进行有效控制的前提。被动采样技术由于应用范围广、采样代表性好, 近年来在大气污染物分布监测中得到广泛应用; 而利用环境中特有植物 (如苔藓、松针等) 进行大气相关污染物监测是被动采样研究的一种可行方法^[1-3]。悬铃木 (*Platanus* sp.) 系悬铃木科悬铃木属落叶乔木树种, 因其生长迅速、冠大荫浓, 具有较强的抗光化学烟雾、有害气体及滞尘减噪的能力, 是全球温带及亚热带广泛栽植的行道绿化树种。

本文以上海市杨浦区主要道路的悬铃木叶片为对象, 讨论邻苯二甲酸酯 (PAEs) 在叶片组织和表面附着物中的分布特征及形成原因, 并与机动车流量进行关联, 探讨其对大气中 PAEs 迁移的影响。

1 样品的采集与分析

于 2005 年 11 月至 12 月间, 在上海市杨浦区 8 处主要道路, 选取悬铃木的叶片作为实验样品。采样点所处街区均为商业区和住宅区, 无工业污染源。每个树叶样品至少取自 5 棵不同的悬铃木。样品采集后以铝箔包裹, 低温保存。

样品预处理与分析流程如图 1 所示。

热脱附/气质联用仪 (ATD/GC-MS), 采用两级热脱附过程。样品管在 290℃ 条件下热萃取 10min, 萃取物由反向气流带入 -30℃ 冷阱中预浓缩; 然后冷阱以 40℃·min⁻¹ 的速率快速升温, 并在 325℃ 保持 15min, 萃取物自冷阱中脱附, GC-MS 进行分离检测。ATD 传输线温度 220℃, 阀温 290℃。GC 毛细管柱为 HP-5 (30m × 0.25mm × 0.25μm), 柱温: 60℃ 起温 (0.5min), 以 10℃·min⁻¹ 的速率升至 280℃ (3min)。MS 条件: EI 离子源, 温度 250℃, SM 模式扫描定性。

GC-MS (Finnigan Trace GC-DSQ) 柱温: 80℃ 起温 (0.5min), 以 30℃·min⁻¹ 的速率升至 160℃, 后以 15℃·min⁻¹ 的速率升至 300℃ (3min)。GC-FID (Finnigan Trace) 的毛细管色谱柱为 HP-1 (30m × 0.63mm × 0.88μm)。进样口温度 270℃, 1μl 不分流进样。程序升温为: 70℃ 起温 (1min), 以 20℃·min⁻¹ 的速率升至

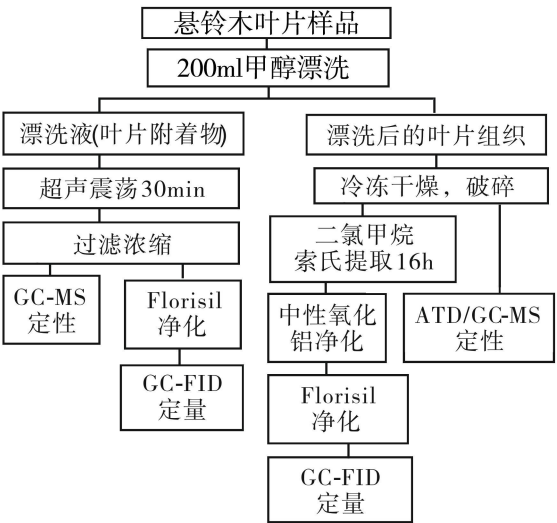


图 1 样品的预处理过程

Fig 1 Pre-treat procedure of samples

2006 年 2 月 20 日收稿。

* 国家自然科学基金 (50578115, 5053880) 资助项目。* * 通讯联系人。

230℃ (0m in), 再以 $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{m in}^{-1}$ 的速率升至 280℃ (3m in). 检测器 270℃.

在叶片表面附着物漂洗液和漂洗过的叶片组织上定量滴加 PAEs 标准溶液, 然后分别按上述过程进行提取净化. 测定结果表明, 上述预处理过程的加标回收率为 92%—98%.

冷冻干燥后的悬铃木叶片平均密度为 $11.4\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. 以叶片面积计, PAEs 定性分析的检测限为 $0.2\text{ng} \cdot \text{cm}^{-2}$; 定量检测限为 $0.6\text{ng} \cdot \text{cm}^{-2}$. 样品空白实验的检测结果低于仪器定性检测限.

2 PAEs 在悬铃木叶片上的分布特征

悬铃木叶片组织的 ATD /GC-MS 和表面附着物的 GC-MS 单扫描 (SM) 图谱如图 2 所示.

由图 2 可见, 悬铃木叶片组织和表面附着物中均含有较高浓度的邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 和邻苯二甲酸二 (2-乙基) 己酯 (DEHP); 其余 4 种优先控制 PAEs 均未检出.

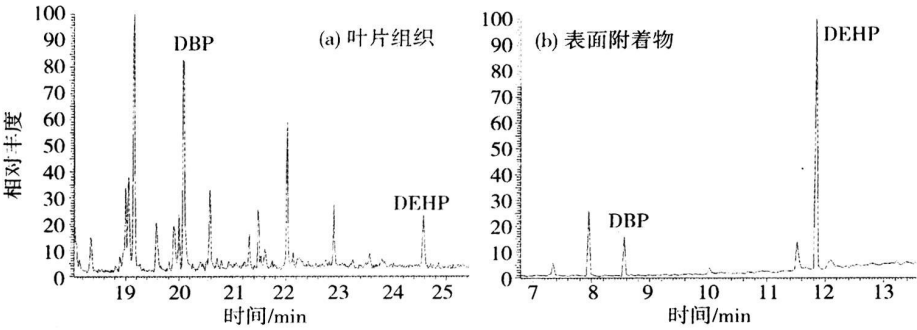


图 2 悬铃木叶片组织和表面附着物的 GC-MS 图谱 (SM $m/z=149, 163, 167, 177, 194$)
Fig 2 GC-MS spectrum of Platanus leaf and its appendice (SM $m/z=149, 163, 167, 177, 194$)

以样品中 PAEs 质量与相应叶片面积的比值 (称为质量面积比) 作为衡量悬铃木叶片组织和附着物

中 PAEs 含量的参数. 叶片组织和表面附着物中 DBP 和 DEHP 的质量面积比范围如图 3 所示. 叶片组织中 DBP 的最高质量面积比高于 DEHP, 而叶片表面附着物中 DEHP 的最高质量面积比和中值均明显高于 DBP. 中值分别为 $0.041\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.005\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$.

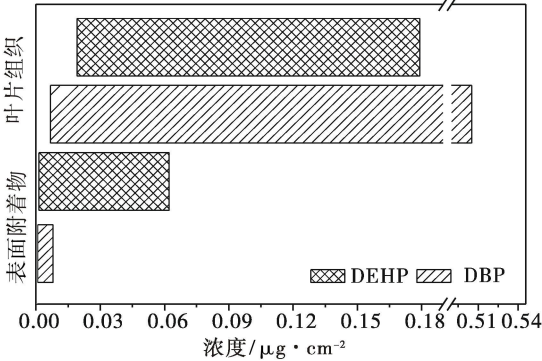


图 3 叶片组织和表面附着物中 PAEs 的质量面积比范围
Fig 3 Range of mass /area ratio of PAEs in Platanus leaf and its appendice

由于 DBP 和 DEHP 具有不同的蒸汽压, 它们在大气中的赋存形式存在差异. 文献^[4]表明, PAEs 的烷基链少于 6 个碳时, 以气态为主要存在形式; 而烷基链多于 6 个碳时, 主要存在于颗粒物上. 图 3 所示实验数据说明, 主要以气相形式存在于大气中的 DBP 易被悬铃木叶片组织所吸收. 而在叶片附着物上, 易吸附在颗粒物上的 DEHP 具有更高的质

量面积比.

3 不同采样点叶片组织与表面附着物中 DBP 和 DEHP 的质量面积比

各采样点悬铃木叶片样品中 DBP 和 DEHP 的质量面积比与同一时期当地白天 12h 机动车流量的关系如图 4 所示.

由图 4 可见, DBP 在悬铃木叶片组织和表面附着物中的质量面积比差异较大. 其中 1 号采样点, 两者的差距最小, 叶片组织中的 DBP 为表面附着物中的 8.1 倍; 质量面积比差距最大的为 8 号采样点, DBP 浓度相差 63 倍, 即在机动车流量较大的采样点, DBP 在叶片组织和表面附着物中的质量面积比差异较大. 而 DEHP 在叶片组织和表面附着物上的质量面积比也随机动车流量的增加呈现增大的

趋势. 由于 DEHP在气-固两相间的分配系数与 DBP显著不同, 故在叶片组织和表面附着物上的质量面积比与 DBP有较大的区别.

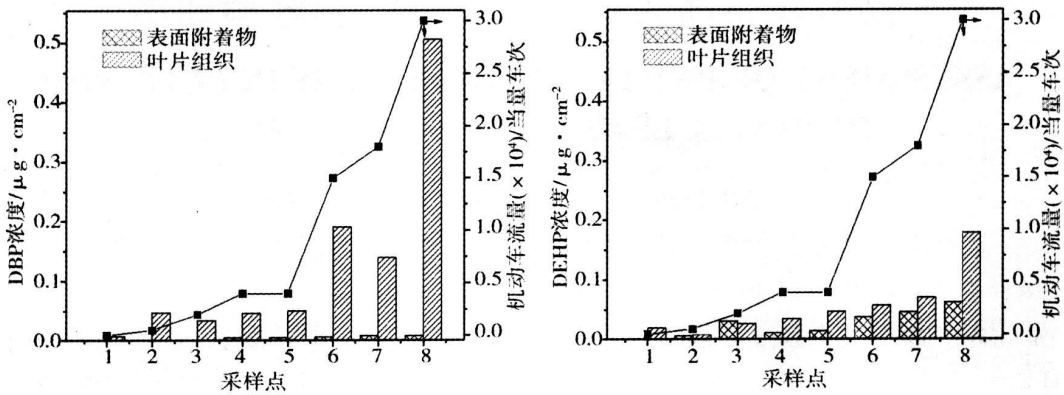


图 4 悬铃木叶片组织与附着物中 PAEs 的对比

(机动车流量数据取自上海城市综合交通网规划信息网)

Fig 4 Comparisons of mass/area ratios of PAEs in *Platanus* leaf and its appendice

分别对叶片组织和表面附着物中 DBP和 DEHP的质量面积比与机动车流量进行相关性分析. 其相关系数分别为: 叶片组织中 DBP为 0.94, DEHP为 0.94, 表面附着物中 DBP为 0.85, DEHP为 0.93. DBP仅在叶片组织中的质量面积比与机动车流量有较高的相关性, 再次说明大气中的 DBP主要通过叶片对气体的吸收作用进入叶片组织中. 而 DEHP在叶片组织和表面附着物中的质量面积比与机动车流量均有较大的相关性. 由于悬铃木叶片气孔的直径为 15—20μm, 部分吸附在微小气溶胶上的 DEHP可能通过叶片气孔进入叶片组织中; 或者经由破损的叶片表面细胞和亲脂性成分, 吸附在附着物上的 DEHP也能够迁移到叶片组织中. 因此, 叶片组织和表面附着物中 DEHP的质量面积比具有一定的相关性.

DBP和 DEHP在叶片组织和表面附着物中的总质量面积比表示各采样点大气中两种 PAEs 的污染状况. 陈丽旋^[5]和王平^[6]均认为, 交通主干道是我国城市各功能区中 PAEs 污染较为严重的区域, 造成这一污染的主要原因为涂料、密封材料、塑料制品等中 PAEs 的不断释放. 而本文所获得的 PAEs 污染与机动车流量的相关关系, 进一步说明机动车交通确实对大气 PAEs 污染有一定的贡献; 机动车行驶所涉及的轮胎和零部件磨损、相应的物流量增加、甚至气流扰动引起的污染物汇集均有可能是 PAEs 污染的来源.

- #### 4 结论
- (1) 悬铃木叶片组织和表面附着物中均含有邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)和邻苯二甲酸二 (2-乙基) 己酯 (DEHP).
 - (2) 主要以气相形式存在于大气中的 DBP易于为叶片组织所吸收, 其在叶片组织中的质量面积比高于表面附着物中的 8倍以上; 表面附着物中 DEHP的质量面积比为 0.002—0.062μg·cm⁻², 高于 DBP在相应样品中的质量面积比.
 - (3) 城市大气中的 PAEs 浓度受到机动车流量的影响.

参 考 文 献

[1] 刘向, 张干, 刘国卿等, 南岭北坡苔藓中多环芳烃的研究 [J]. 中国环境科学, 2005 25 (1) : 101—105

[2] Tremolada P, Bumett V, Calamari D et al, Spatial distribution of PAHs in the U. K. Atmosphere Using Pine Needles [J]. Environmental Science and Technology, 1996 30 (12) : 3570—3577

[3] 刘国卿, 张干, 刘向等, 大气中多环芳烃 (PAHs) 在松针和 SPMD上的分布 [J]. 环境化学, 2005 24 (1) : 81—85

[4] Staples C A, Peterson D R, Parkerton T F et al, The Environmental Fate of Phthalate Esters a Literature Review [J]. Chemosphere 1997 35 (4) : 667—749

[5] 陈丽旋, 曾锋, 罗丹玲等, 城市道路灰尘中邻苯二甲酸酯污染特征研究 [J]. 环境科学学报, 2005, 25 (3) : 409—413

[6] 王平, 陈文亮, 蔡维维, 南京市大气气溶胶中酞酸酯的分布特征 [J]. 环境化学, 2004, 23 (4) : 447—450

ASSESSMENT OF PHTHALIC ACID ESTERS IN *PLATANUS*
HISPANICA LEAF AND ITS APPENDICLE

ZHENG Zhong HE Pin-jing SHAO Li-ming
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT

The distribution of phthalic acid esters(PAEs) in *Platanus hispanica* leaf and its appendicle collected at several streets in Yangpu district, Shanghai city was analyzed. The results show that dibutyl phthalate(DBP) and di(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP), were found in both leaf and its appendicle. The *Platanus hispanica* leaf tended to absorb DBP that more occurred in gas phase with a higher mass/area ratio range than that in appendicle, while DEHP that mainly associated with aerosols in the atmosphere had higher mass/area ratio in appendicle. The mass/area ratios of PAEs in leaf and its appendicle were observed to be positively related to the motor vehicle fluxes of the streets.

Keywords phthalic acid esters, *Platanus hispanica* leaf, aerosol

2007年热电公司 SMD客户培训计划

SMD元素 (液体)部	地点	一月	二月	三月	四月	五月	六月	七月	八月	九月	十月	十一月	十二月
AA	上海				2—7	28—2					15—20	12—17	
	北京												3—8
ICP	上海						11—16						
	北京			19—24		14—19				10—15	29—3	26—1	
ICP—MS	西安				16—21								
	北京												17—22

联系人: 顾红燕 电话: 010-68325653, 13701061590 传真: 010-88378489

GC, GC/MS	一月	二月	三月	四月	五月	六月	七月	八月	九月	十月	十一月	十二月
Trace GC Ultra	8—10			9—11			9—11			10—12		
Trace DSQ 操作和维护	15—17		12—14	16—18	14—16	11—13	16—18	13—15	10—12	15—17	12—14	10—12
Polaris Q 操作和维护	29—31			25—27			25—27			29—31		
PBDE应用培训班					17—18							

LC/MS	一月	二月	三月	四月	五月	六月	七月	八月	九月	十月	十一月	十二月
TSQ Quantum 操作和维护	8—11		5—8		7—10		9—12		3—6		5—8	
LTQ、LCQ 操作和维护	22—25		19—22		21—24		23—26		17—20		19—22	
TSQ Quantum 维护培训						12—13						
兽残分析应用培训			13—14									

联系人: 周文进 报名电话: 021-68654588-2303 传真: 021-64281793

培训地点: 上海浦东新区新金桥路 27号 6楼 热电 (上海)科技仪器有限公司示范中心一层