

研究简讯

酞酸酯在植物中的吸收和积累研究*

甘家安 王西奎** 徐广通 王筱梅 孟平蕊

(山东建筑材料工业学院应用化学系, 济南 250022)

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Beckman 334 型高效液相色谱仪(配有 163 型紫外检测器), 美国 Beckman 公司; SP4290 数据处理机, 美国 Beckman 公司; YQ-3 电动匀浆机, 江苏江阴科研器械厂; 邻苯二甲酸二乙酯(DEP), A R; 邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP), A R; 甲醇: G R。

二氯甲烷、丙酮、石油醚、乙醚(A R), 使用前重蒸 1 次; 硅胶 H(10-40 μ), 使用前以丙酮为溶剂超声振荡洗涤 4 次, 再用石油醚洗涤 2-3 次, 挥干溶剂后, 在烘箱中 40-60℃ 活化 2 h, 冷却后在干燥器中保存。

1.2 PES 对植物发芽率和生长的影响

分别在 PES 总浓度为 0, 20, 200, 1000, 2000 mg/kg (DEP、DEHP 各半) 的土壤中种植豆角、水萝卜, 16 d 后测定发芽率和株高。

1.3 植物对土壤中 PES 的吸收和积累

以无污染的自然土为栽培用土, 加入一定量的 DEP 或 DEHP, 得到 DEP、DEHP 浓度为 0, 10, 100, 500, 1000 mg/kg 的土样, 分别种植西葫芦、夏阳白菜, 以清洁自来水浇灌。西葫芦和夏阳白菜分别生长 15 d 和 40 d 后, 采样分析其中 PES 浓度。

1.4 植物对大气中 PES 的吸收

分别在 PES 浓度为 0, 1000 mg/kg 的土壤中种植西葫芦, 幼苗长成后, 用锡箔覆盖在土壤表面, 分别放入充满 PES 饱和蒸气或无 PES 的干燥器中, 生长 7 d 后, 采样分析。

1.5 分析方法

植物样品洗干净后, 加入一定量的 CH_2Cl_2 , 高速匀浆 5 min, 超声提取 10 min, 抽滤, 滤液置分液漏斗中, 分出有机相, 水相用二氯甲烷萃取 2 次后, 合并有机

相, 置 K-D 蒸发浓缩器中浓缩至约 1 ml, 以少量(约 0.2 g)硅胶吸附, 挥干溶液后, 加入 60 mm×10 mm I. D. 硅胶柱内, 依次用 6 ml 10:0.4 石油醚/乙醚、15 ml 10:3 石油醚/乙醚淋洗, 前 9 ml 弃去, 收集 12 ml 淋洗液, N_2 挥干后, 加入 1.00 ml 甲醇定容, 超声振荡 5 min, 过滤后, 进行 HPLC 分析。

色谱条件: ODS 柱(250 mm×4.6 mm I. D.) AL-TEX

流动相: $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (88:12), 流速: 1.0 ml/min
进样量: 10 μl , WV 检测波长: 228 nm

2 结果与讨论

2.1 PES 对豆角、水萝卜的发芽率和株高的影响

影响列于表 1, 结果表明: 当土壤中 PES 总浓度达到 2000 mg/kg 时, 植物的发芽率和株高明显降低, 而低于 2000 mg/kg 时, 基本上不受影响。

2.2 植物对土壤中 PES 的吸收和积累

表 1 和表 2 数据表明, 植物根对土壤中 PES 有一定吸收, 并随着土壤中 PES 的浓度增大而增大; 植物根对 DEHP 的吸收比对 DEP 的吸收明显, 一方面是因为 DEHP 的降解速率小, 因而土壤中 DEHP 的浓度经过一个生长期后要比 DEP 的浓度大, 另一方面是因为植物对亲酯性大的 DEHP 的吸收要比亲酯性小的 DEP 的吸收明显, 植物根吸收 PES 后, 有少量迁移至叶中。

2.3 植物对空气中 PES 的吸收

结果见表 4。

* 国家自然科学基金资助项目

** 通信联系人

收稿日期: 1996-01-02

表 1 PES 对豆角、水萝卜的发芽率和株高的影响

PES 浓度 /mg · kg ⁻¹	豆角发芽 率/%	豆角株 高/cm	水萝卜发 芽率/%	水萝卜 株高/cm
0	98.0	21.0	99.0	5.0
20	98.0	21.0	99.0	5.0
200	97.5	20.5	97.5	5.0
1000	96.5	19.5	97.0	4.8
2000	23.5	9.5	50.0	2.5

表 2 西葫芦对土壤中 DEP、DEHP 的吸收和积累

土壤中浓度 /mg · kg ⁻¹	西葫芦中 DEP 浓度/mg · kg ⁻¹		西葫芦中 DEHP 浓度/mg · kg ⁻¹	
	叶	根	叶	根
0	0.22	0.57	0.28	0.83
10	0.23	1.42	0.40	1.39
100	0.49	3.01	1.63	2.42
500	0.80	4.00	1.83	6.14
1000	1.86	5.17	2.47	12.78

表 3 夏阳白菜对土壤中 DEP、DEHP 的吸收和积累

土壤中浓度 /mg · kg ⁻¹	夏阳白菜中 DEP 浓度/mg · kg ⁻¹		夏阳白菜中 DEHP 浓度/mg · kg ⁻¹	
	叶	根	叶	根
0	0	0	0.27	0.34
10	0	0	1.06	0.72
100	0	1.23	1.38	2.04
500	1.66	2.46	2.51	7.28
1000	1.94	3.67	3.38	10.25

表 4 模拟实验中西葫芦叶、
根对 DEP、DEHP 吸收

实验类型	DEP 浓度/mg · kg ⁻¹		DEHP 浓度 /mg · kg ⁻¹	
	叶	根	叶	根
1	0.22	0.52	0.27	0.83
2	13.49	1.96	1.91	0.79
3	1.87	5.17	2.38	12.55
4	16.05	5.54	2.55	9.21

实验类型: 1. 空白实验 2. 土壤中无 PES 空气中充满饱和和蒸气 3. 土壤中 PES 浓度 1000 mg/kg, 空气中无 PES 4. 土壤中 PES 为 1000 mg/kg 空气中充满饱和蒸气

表 4 结果表明, 植物叶对 DEP 的吸收要大于对 DEHP 的吸收, 这是因为 DEP 的饱和蒸气压大于 DEHP 的饱和蒸气压; PES 在植物体内无明显迁移, 因为植物根、叶中 DES 分布很不均匀; 植物叶对 PES 的富集因子大于 1, 而根对 PES 的富集因子小于 0.02, 实际自然土壤中 PES 的浓度一般不超过 20 mg/kg, 因而可认为: 进入食物链而在生物体内富集的 PES 污染主要是从植物叶的吸收开始的。

(上接第 91 页)

收带收缩, 除了 $\text{Si}_n(\text{OH})_{4n}$ 所引起的吸收外, SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 不参与配位从而显示不出荷移跃迁谱线^[4,5]。

长期以来在合成硫酸聚铝中碱化度不能超过 40%, 超过 40% 的硫酸聚铝体系不稳定, 其原因是 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 离子对聚铝离子没有配位性, 而氯化聚铝则不同, 由于 Cl^- 具有配位性, 其体系的碱化度达到 50% 时也是稳定的, 这在药剂的合成上具有重大的意义。在实验工作中, 引进 Cl^- 以增加硫酸聚铝的稳定性, 相反的情况也成立, 在氯化聚铝中引进 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 以增加体系的脱稳性, 就是利用它们不同的配位引起的结构差异。

笔者还进行了聚硅铝离子在不同的酸根离子存在下的红外光谱分析和电镜摄像。红外光谱分析确定了聚硅离子与聚铝离子与酸根离子间的键的性质, 表明具有不同的离子性; 电镜摄像所观察到的交联程度证实了这些结论, 本文只是从价电子的荷移跃迁来考察酸根离子

不同的配位性大小。

3 结论

(1) Cl^- 离子对聚硅铝胶体离子有配位作用, SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 对聚硅铝胶体离子无配位作用。

(2) 适宜的 Cl^- 离子浓度对聚硅铝离子胶体有稳定作用, SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 对聚硅铝离子胶体无稳定作用, 超过一定浓度有聚沉作用。

参 考 文 献

1 唐永星等. 工业水处理, 1994, 12(3)
2 高宝玉等. 环境化学, 1993, 12(4), 268
3 Iler R K. The Chemistry of Silica. John Wiley & Sons. Inc., 1979; 312—439
4 周名成等编. 紫外与可见分光光度分析法. 北京: 化学工业出版社, 1986; 100—119
5 黄君礼等编. 紫外吸收光谱法及其应用. 北京: 中国科学技术出版社, 1992; 36—68