

朱媛媛,田靖,景立新,等.不同城市功能区土壤中酞酸酯污染特征[J].环境科学与技术,2012,35(5):42-46. Zhu Yuan-yuan, Tian Jing, Jing Li-xin, et al. Pollution features of phthalates in soils with different urban functions[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(5): 42-46.

不同城市功能区土壤中酞酸酯污染特征

朱媛媛^{1,2}, 田靖³, 景立新², 吴国平², 魏复盛^{2*}

(1. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国环境监测总站, 北京 100012;

3. 鞍山市环境监测中心站, 辽宁 鞍山 114004)

摘要 对天津市和辽宁省鞍山市不同城市功能区以及不同工业类型所在地共计 12 个土壤样品进行采样调查, 采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对样品中 15 种酞酸酯类化合物进行分析测定, 研究了两市土壤样品中酞酸酯的污染水平, 分析了不同城市功能区以及石化、化工、钢铁等工业行业所在地土壤中酞酸酯的浓度差异, 研究了不同酞酸酯类化合物的单体污染特征, 将两市土壤样品中 DBP 和 DEHP 的浓度与国内外部分城市进行了比较, 分析了产生上述结果的原因。结果表明, 天津市各采样点总酞酸酯(Σ PAEs)浓度在 0.524~2.058 mg/kg 之间, 鞍山市各采样点 Σ PAEs 浓度在 0.779~2.016 mg/kg 之间; 两城市不同城市功能区土壤 Σ PAEs 浓度均呈现风景区<生活区<工业区的趋势; 15 种酞酸酯中 DBP 和 DEHP 在天津市和鞍山市各采样点土壤样品中均有检出, 为两城市土壤中酞酸酯主要污染物, 其浓度值与国内其它城市处于同一污染水平, 略高于我国贵州地区。

关键词 土壤; 酞酸酯; 污染特征

中图分类号 X833 文献标志码 A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2012.05.010 文章编号:1003-6504(2012)05-0042-05

Pollution Features of Phthalates in Soils with Different Urban Functions

ZHU Yuan-yuan^{1,2}, TIAN Jing³, JING Li-xin², WU Guo-ping², WEI Fu-sheng^{2*}

(1. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China;

3. Anshan Environmental Monitoring Centre, Anshan 114004, China)

Abstract : 15 kinds of phthalates (PAEs) in 12 samples of soils from different functional areas and different industries in Tianjin and Anshan, Liaoning were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The concentrations of PAEs in soils of different functional areas and soils from petrochemical, chemical, steel industries were analyzed, and characteristics of different kinds of PAEs were studied. Concentrations of DBP and DEHP were compared with other cities in China and abroad, the reasons for the difference of PAEs concentrations in soil of Tianjin and Anshan were discussed. Results indicated that concentrations of PAEs in soil are 0.524~2.058 mg/kg in Tianjin and 0.779~2.016 mg/kg in Anshan, with the highest concentrations of PAEs in industrial areas, and the lowest concentrations in scenic spots. DBP and DEHP which have been detected in all soil samples are primary PAEs in soil of Tianjin and Anshan, whose concentrations are almost equal with other cities in China and slightly higher than Guizhou Province.

Key words : soil; phthalates (PAEs); pollution features

酞酸酯(Phthalates, PAEs)又名邻苯二甲酸酯,是邻苯二甲酸酐与醇类酯化反应生成的化合物,从二甲基酯到十三烷基酯共有几十种化合物,其中约有一半是环境激素类物质^[1]。由于酞酸酯具有比重与水相近、难燃烧、凝固点低、抗寒性强等特点,因此常用作塑料的增塑剂,其用量大约占工业生产的 95%^[2],在聚氯乙

烯高聚体中体积可达 50%以上。酞酸酯在生产、使用以及相应产品废弃过程中不断的向环境挥发释放,尤其是在塑料制品中,酞酸酯缓慢地从塑料制品向空气中挥发,并通过直接或间接途径迁移到土壤中,污染现象较为普遍,且在多种土壤中均有一定的滞留性,对环境质量有一定的影响^[3]。因此,本文以天津市和辽

《环境科学与技术》编辑部 (网址)http://jks.chinajournal.net.cn (电话)027-87643502 (电子信箱)hjkxyjs@126.com

收稿日期 2011-07-25, 修回 2011-10-20

作者简介 朱媛媛(1981-),女,工程师,博士研究生,主要从事环境监测专业 (电话)010-84943135(电子信箱)zhuyy@cncem.cn * 通讯作者 (电子信箱)weifs@cncem.cn。

宁省鞍山市两个工业城市为研究区域,研究了 15 种酞酸酯在不同城市功能区以及化工、石化、钢铁等不同工业行业所在地土壤中的污染特征,为酞酸酯的污染源的控制和治理提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

15 种酞酸酯标准溶液 (1 000 μg/mL), 包括 DMP、DEP、DiBP、DBP、DMEP、BMPP、DEEP、DPP、DHP、BBP、DBEP、DCHP、DEHP、DnOP 和 DINP Ac-custandard 公司生产。内标溶液(2 000 μg/mL)含有二

氢萘-d₁₀、菲-d₁₀、屈-d₁₂ 和芘-d₁₂, ULTRA 公司生产。替代物为 DEP-d₄, 农残级。有机溶剂正己烷、丙酮和二氯甲烷, 农残级 J.T.Baker 公司生产。无水硫酸钠 400 °C 烘干 4 h, 冷却后装瓶, 于干燥器中保存。净化柱为 LC-Florisil 佛罗里硅土柱, Supelco 公司生产。

1.2 样品采集与处理

在天津市和辽宁省鞍山市不同城市环境或功能区分别设立了 6 个采样点, 采样点具体位置、所处城市功能或周边环境见表 1。于 2008 年 8 月使用不锈钢铲采集 20~30 cm 的表层土壤样品。

将 10.0 g 新鲜土壤样品和适量无水硫酸钠用净

表 1 采样点信息
Table 1 The information of sampling spots

序号	城市	采样点名称	采样位置	城市功能或周边环境
1	天津市	汉沽	天津化工厂 PVC 生产加工基地	工业区(化工)
2		大港	大港监测站	工业区(石化)
3		北辰	北辰中央药业	工业区(医药、综合)
4		静海	静海阪海服装厂	工业区
5		南开	天津市环境监测中心	居住区
6		蓟县	蓟县下营镇	风景区
7	辽宁省鞍山市	炼钢厂	鞍钢一炼钢厂	工业区(钢铁)
8		冷轧厂	鞍钢冷轧厂	工业区(钢铁)
9		炼铁厂	鞍钢炼铁厂	工业区(钢铁)
10		开发区	铁西经济开发区	工业区
11		深沟寺	立山区	居住区
12		千山	千山风景区	风景区

化后的滤膜包好, 加入 1.0 mL 替代物标液 (1.0 μg/mL), 以正己烷/丙酮(1:1)为萃取溶剂索式提取 16 h, 旋转蒸发至 2 mL 左右, 用正己烷进行溶剂转换, 浓缩氮吹至 1 mL 左右, 过佛罗里净化柱层析, 用 10.0 mL 二氯甲烷洗脱, 洗脱液氮吹浓缩至 0.1 mL 左右, 添加内标溶液后用正己烷定容至 1.0 mL。

1.3 样品分析

样品分析采用 GC-MS 联用仪, 载气(He)流速为 1.0 mL/min, 色谱柱为 DB-5MS(30 m×0.25 μm×0.25 mm), 不分流进样, 进样量为 1.0 μL。质谱的电离方式为电子轰击(EI), 离子化电压为 70 eV, 选择离子扫描(SIM), 离子源和四极杆温度分别为 230 °C 和 150 °C。程序升温为: 起始温度 80 °C, 保留 1 min, 以 8 °C/min 速度升温至 270 °C, 保留 5 min。采用 0.2、0.4、0.8、1.6 和 2.0 mg/L 浓度的 15 种酞酸酯标准样品为工作曲线, 内标法定量。

1.4 质量保证与质量控制

采样及实验过程中使用的所有玻璃器具先在配置好的洗液中浸泡 4 h, 自来水、超纯水洗净, 丙酮淋洗后在烘箱中以 100 °C 烘烤 2 h(带刻度等不能烘烤

玻璃器具除外)。实验过程中使用的有机试剂均为农残级, 使用前开封。样品平均回收率为 74.8%~119.0%, RSD (n=5)在 5.4%~13.8%之间, 方法检出限 0.006~0.025 mg/kg。

2 结果与讨论

2.1 土壤中酞酸酯的分析测定结果

天津市和辽宁省鞍山市土壤中 15 种酞酸酯测定结果分别见表 2 和表 3。

2.2 酞酸酯总浓度与功能区差异

天津市土壤中共检出 11 种酞酸酯类化合物, DMEP、BMPP、DBEP 和 DCHP 在各采样点浓度均低于检出限, DiBP、DBP 和 DEHP 检出率为 100%。天津市各采样点总酞酸酯 (ΣPAEs) 浓度在 0.524~2.058 mg/kg 之间, 平均浓度为 1.083 mg/kg。

鞍山市土壤中共检出 11 种酞酸酯类化合物, DMEP、DBEP、DCHP 和 DOP 在各采样点浓度均低于检出限, DBP 和 DEHP 检出率为 100%。各采样点 ΣPAEs 浓度在 0.779~2.016 mg/kg 之间, 平均浓度为 1.282 mg/kg, 略高于天津市。

表 2 天津市土壤 15 种酞酸酯测定结果
Table 2 Concentrations of 15 kinds of phthalates in soils of Tianjin

序号	化合物	汉沽	大港	北辰	静海	南开	蓟县
1	DMP	N.D.	N.D.	N.D.	0.009	N.D.	N.D.
2	DEP	N.D.	N.D.	0.040	N.D.	N.D.	N.D.
3	DiBP	0.633	0.347	0.172	0.204	0.022	0.028
4	DBP	0.541	0.667	0.326	0.428	0.120	0.108
5	DMEP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6	BMPP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
7	DEEP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.027
8	DPP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.013	0.011
9	DHP	0.013	N.D.	0.047	N.D.	0.011	N.D.
10	BBP	0.014	N.D.	0.014	N.D.	N.D.	N.D.
11	DBEP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12	DCHP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13	DEHP	0.834	0.340	0.222	0.363	0.457	0.327
14	DnOP	N.D.	N.D.	0.025	N.D.	N.D.	N.D.
15	DINP	0.023	N.D.	0.088	N.D.	N.D.	0.023

注 N.D.表示浓度低于检出限。

表 3 辽宁省鞍山市土壤 15 种酞酸酯测定结果
Table 3 Concentrations of 15 kinds of phthalates in soils in Liaoning Anshan

序号	化合物	炼钢厂	冷轧厂	炼铁厂	深沟寺	开发区	千山
1	DMP	0.009	N.D.	0.008	0.008	0.008	0.007
2	DEP	0.014	0.015	N.D.	N.D.	0.011	0.007
3	DiBP	0.206	0.059	N.D.	N.D.	N.D.	0.014
4	DBP	1.021	0.791	0.56	0.673	0.186	0.281
5	DMEP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6	BMPP	0.089	0.045	0.223	N.D.	N.D.	0.048
7	DEEP	N.D.	N.D.	0.131	0.092	0.092	0.027
8	DPP	0.012	0.008	0.036	0.013	0.013	0.011
9	DHP	0.011	N.D.	N.D.	0.067	0.011	N.D.
10	BBP	N.D.	N.D.	N.D.	0.066	N.D.	N.D.
11	DBEP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12	DCHP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13	DEHP	0.626	0.518	0.211	0.34	0.478	0.384
14	DnOP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
15	DINP	0.028	0.037	0.088	0.075	0.031	N.D.

注 N.D.表示浓度低于检出限。

两城市不同城市功能区土壤 Σ PAEs 浓度均呈现风景区<生活区<工业区的趋势。其中,风景区天津市蓟县和鞍山市千山土壤 Σ PAEs 浓度分别为 0.524 mg/kg 和 0.779 mg/kg,生活区天津市南开和鞍山市深沟寺 Σ PAEs 浓度分别为 0.623 mg/kg 和 1.334 mg/kg,天津市四个工业区采样点 Σ PAEs 平均浓度为 1.338 mg/kg,为其生活区南开和风景区蓟县的 2.2 和 2.6 倍。鞍山市四个工业区采样点 Σ PAEs 平均浓度为 1.394 mg/kg,为其生活区深沟寺和风景区千山的 1.04 和 1.8 倍。与天津市各城市功能区土壤 Σ PAEs(平均)浓度相比,鞍山市土壤中酞酸酯浓度均略高。鞍山市生活区采样

点深沟寺 Σ PAEs 浓度接近其工业区平均水平,可能与该采样点与工业区鞍钢厂区接近有关。

2.3 单体污染特征

15 种酞酸酯中,DiBP、DBP 和 DEHP 在天津市各采样点土壤样品中均检出,其它 8 种检出的酞酸酯检出率范围为 16.7%~50%。与天津市情况略有不同,DBP、DPP 和 DEHP 在鞍山市各采样点均检出,在天津市各采样点均检出的 DiBP,在鞍山检出率只有 50%,炼铁厂、开发区、深沟寺采样点 DiBP 浓度低于检出限,其它 7 种检出的酞酸酯单体,检出率范围为 16.7%~83.3%。

表 4 给出了天津市和鞍山市土壤中检出率均为 100%的酞酸酯单体的平均浓度,表 5 给出了天津市和鞍山市土壤中 DiBP、DBP 和 DEHP 三者占 Σ PAEs 浓度的比率。从表 5 可以看出,DiBP、DBP 和 DEHP 为两市调查土壤中酞酸酯主要污染物,天津市各采样点 DiBP、DBP 和 DEHP 浓度共占其 Σ PAEs 浓度的 77.1%~100%。鞍山市各采样点 DiBP、DBP 和 DEHP 浓度共占其 Σ PAEs 浓度的 61.4%~92.9%。

表 4 天津市和鞍山市土壤中均检出酞酸酯单体的平均浓度
Table 4 Average concentrations of phthalates detected in Tianjin and Liaoning Anshan (mg/kg)

城市	天津市			辽宁省鞍山市		
	DiBP	DBP	DEHP	DBP	DPP	DEHP
浓度值	0.234	0.365	0.424	0.585	0.016	0.426

表 5 天津市和鞍山市土壤中 DiBP、DBP 和 DEHP 的所占的比率

Table 5 Rate between DiBP, DBP, DEHP and phthalate in Tianjin and Liaoning Anshan (%)

城市	采样点	DiBP	DBP	DEHP	DiBP+DBP+DEHP
天津市	汉沽	30.8	26.3	40.5	97.6
	大港	25.6	49.3	25.1	100
	北辰	18.4	34.9	23.8	77.1
	静海	20.3	42.6	36.2	99.1
	南开	3.5	19.3	73.4	96.2
	蓟县	5.3	20.6	62.4	88.3
	炼钢厂	10.2	50.6	31.1	91.9
辽宁省鞍山市	冷轧厂	4.0	53.7	35.2	92.9
	炼铁厂	0	44.6	16.8	61.4
	开发区	0	22.4	57.6	80.0
	深沟寺	0	50.4	25.5	75.9
	千山	1.80	36.1	49.3	87.2

天津市和鞍山市各采样点土壤中酞酸酯的相对分布见图 1。如图 1 所示,DBP 是天津市大港、北辰、静海采样点和鞍山市炼钢厂、冷轧厂、炼铁厂、深沟寺采样点的主要酞酸酯污染物,DEHP 是天津市汉沽、南开、蓟县采样点以及鞍山市开发区和千山采样点的主要酞酸酯污染物。

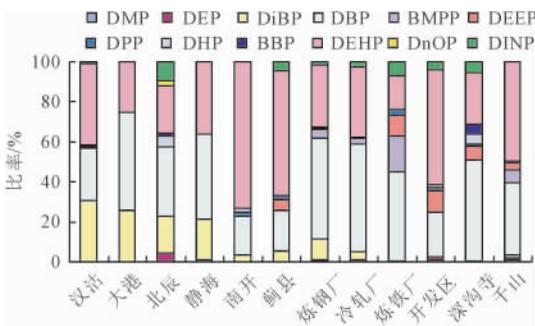


图1 天津市和鞍山市土壤中酞酸酯的相对分布图
Fig.1 Relative distribution of different phthalates in Tianjin and Liaoning Anshan

2.4 与其他城市土壤酞酸酯浓度水平比较

DBP 和 DEHP 是酞酸酯类中污染现象最为普遍的化合物,也是国内外学者普遍关注和研究的化合物。将天津市和鞍山市土壤中 DBP 和 DEHP 浓度与国内外部分城市或地区^[4-8]比较,结果见图 2 和图 3。如图 2 所示,天津和鞍山市土壤中 DBP 平均浓度与国内城市贵阳^[5]基本处于同一污染水平,高于安顺、六盘水等西部人口相对较少的城市^[5],明显高于美国密西西比三角洲土壤^[8]浓度,低于酞酸酯污染严重的塑料厂和塑料大棚周边地区土壤^[7]。

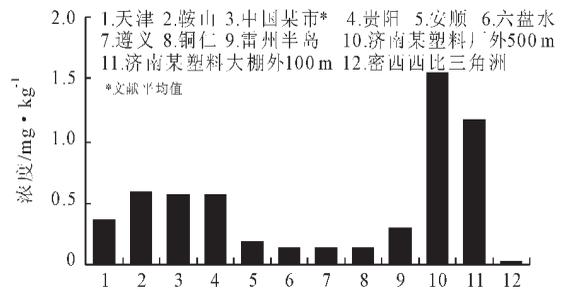


图2 与世界部分城市土壤中DBP浓度比较^[4-8]
Fig.2 Comparison of DBP concentrations between this study and other cities in the world^[4-8]

如图 3 所示,天津和鞍山市土壤中 DEHP 平均浓度虽略高于贵州省地区的城市^[5]土壤,但还处于同一污染水平,明显低于酞酸酯污染严重的塑料厂和塑料大棚周边地区^[7]。与美国密西西比三角洲^[8]相比,天津和鞍山市土壤 DEHP 浓度相对较高。

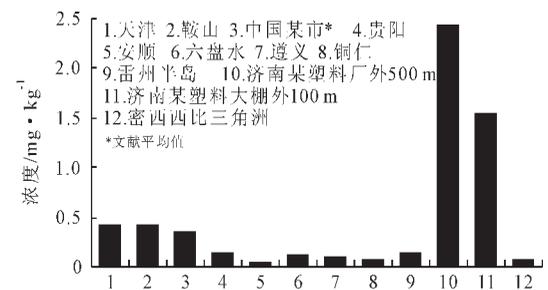


图3 与世界部分城市土壤中DEHP浓度比较^[4-8]
Fig.3 Comparison of DEHP concentrations between this study and other cities in the world^[4-8]

按照美国土壤酞酸酯类化合物控制标准与治理标准^[9]评价天津和鞍山市土壤中 6 种酞酸酯的浓度水平,结果表明,天津和鞍山市所有采样点 DBP 浓度均超过控制标准 0.081 mg/kg,但还低于治理标准 8.1 mg/kg。两城市 DBP 超标情况见图 4。如图 4 所示,除天津市南开和蓟县采样点略高 DBP 控制标准以外,其它采样点超标情况较为严重,超标范围为 2.3~12.6 倍。

3 结论

(1)15 种酞酸酯中,DBP 和 DEHP 在天津市和鞍山市各采样点土壤样品中均有检出,且浓度相对其它

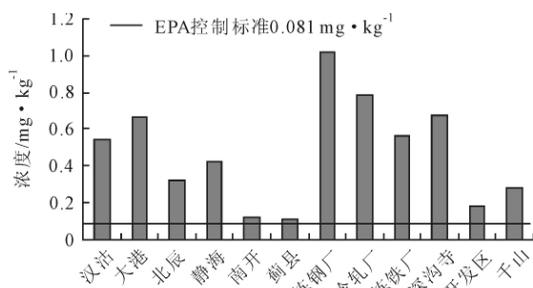


图4 天津市和鞍山市土壤中DBP超标情况
Fig.4 DBP concentrations of soils in Tianjin and Liaoning Anshan compared with EPA control standard

酞酸酯类化合物较高, 污染现象较为普遍。DMEP、DBEP 和 DCHP 在两城市土壤中的浓度均低于检出限。

(2)两城市土壤中 Σ PAEs 浓度均呈风景区<生活区<工业区的趋势, 说明工业污染源对土壤酞酸酯污染可能有一定影响。天津市土壤中各采样点 Σ PAEs 浓度在 0.524~2.058 mg/kg 之间, 平均浓度为 1.083 mg/kg。鞍山市土壤中各采样点 Σ PAEs 浓度在 0.779~2.016 mg/kg 之间, 平均浓度为 1.282 mg/kg 略高于天津市。

(3)DBP 和 DEHP 为两城市土壤中酞酸酯主要污染物, 其浓度值与国内其它城市处于同一污染水平, 略高于我国贵州地区。

(4)两城市土壤 DBP 污染较为严重, 全部采样点 DBP 浓度均超过美国 EPA 的控制标准 0.081 mg/kg, 但还低于 EPA 治理标准 8.1 mg/kg。

[参考文献]

- [1] 孙胜龙. 环境激素与人类未来[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 64.
Sun Sheng-long. Environmental Hormone and the Future of Mankind [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 64. (in Chinese)
- [2] 张传贵. 增塑剂污染及其对人体的影响[J]. 生物学通报, 1999, 34(2): 20.
Zhang Chuan-gui. Plasticizer pollution and the influence of human body[J]. Bulletin of Biology, 1999, 34(2): 20. (in Chinese)
- [3] 李立忠, 崔龙哲, 孙杰, 等. 酞酸酯类化合物在土壤中的残留测定及降解[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(4): 54-60.
Li Li-zhong, Cui Long-zhe, Sun Jie, et al. The residue determination and degradation of phthalates in soils[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 28(4): 54-60. (in Chinese)
- [4] 王盛才, 胡华勇, 罗岳平, 等. GC-MS 测定土壤中酞酸酯类化合物[J]. 中国环境监测, 2007, 23(4): 23-25.
Wang Sheng-cai, Hu Hua-yong, Luo Yue-ping, et al. GC/MS determination of phthalates in soil samples[J]. Environmental Monitoring in China, 2007, 23(4): 23-25. (in Chinese)
- [5] 李存雄, 张明时, 高庚申. 贵州省土壤样品中六种邻苯二甲酸酯的分析测定与分析[A]. 中国环境科学学会学术年会优秀论文集[C]. 2008: 2133-2137.
Li Cun-xiong, Zhang Ming-shi, Gao Geng-shen. Determination and Analysis of Six Kinds of Phthalic Acid Esters in Soil Samples in Guizhou Province[A]. China Environmental Science Society Conference Proceedings Excellent[C], 2008: 2133-2137. (in Chinese)
- [6] 关卉, 王金生, 万洪富, 等. 雷州半岛典型区域土壤邻苯二甲酸酯(PAEs)污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 622-628.
Guan Hui, Wang Jin-sheng, Wan Hong-fu, et al. PAEs pollution in soils from typical agriculture area of Leizhou Peninsula[J]. Journal of Agro-environment Science, 2007, 26(2): 622-628. (in Chinese)
- [7] 孟平蕊, 王奎西, 徐广通, 等. 济南市土壤中酞酸酯的分析与分布[J]. 环境化学, 1996, 15(5): 427-432.
Meng Ping-rui, Wang Kui-xi, Xu Guang-tong, et al. The analysis and distribution of PAEs in soils in Jinan[J]. Environmental Chemistry, 1996, 15(5): 427-432. (in Chinese)
- [8] Giam C S, Chan H S, Neff G S, et al. Phthalate ester plasticizers: a new class of marine pollutant[J]. Science, 1978, 199(4327): 419-421.
- [9] 蔡全英, 莫测辉, 李云辉, 等. 广州、深圳地区蔬菜生产基地土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)研究[J]. 生态学报, 2005, 25(2): 283-285.
Cai Quan-ying, Mo Ce-hui, Li Yun-hui, et al. The study of PAEs in soils from typical vegetable fields in areas of Guangzhou and Shenzhen, south China[J]. Acta Ecologica Sinica, 2005, 25(2): 283-285. (in Chinese)