

# 贵州省部分地区土壤中酞酸酯类污染现状调查

李存雄<sup>1,2</sup>, 方志青<sup>1,2</sup>, 张明时<sup>2</sup>, 秦樊鑫<sup>2</sup>, 吴迪<sup>2</sup>, 林野<sup>2</sup>

(1. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵州 贵阳 550001;

2. 贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵州 贵阳 550001)

**摘要:**对贵州省部分地区表层土壤中酞酸酯类的污染状况进行了调查。分别在遵义地区、黔南地区、黔东南地区和毕节地区采集 483 个土壤样品分析, 结果表明, 样品中酞酸酯总质量比 (PAEs) 为未检出 ~ 8.22 mg/kg, 均值为 0.63 mg/kg, 其中 DEHP 和 DBP 为主要污染物, 均值分别为 0.32 mg/kg 和 0.24 mg/kg, 检出率分别为 90.89% 和 97.10%。

**关键词:**表层土壤; 酞酸酯; 贵州省

中图分类号: X520 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)01-0033-04

## Some Areas Investigation of Phthalic Esters in Soil of Guizhou Province

LI Cun-xiong<sup>1,2</sup>, FANG Zhi-qing<sup>1,2</sup>, ZHANG Ming-shi<sup>2</sup>, QIN Fan-xin<sup>2</sup>, WU Di<sup>2</sup>, LIN Ye<sup>2</sup>

(1. School of physics and Material Science, Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou 550001, China;

2. Key Laboratory for Information System of Mountainous Area and Protection of Ecological Environment of Guizhou Province, Guiyang, Guizhou 550001, China)

**Abstract:** The pollution of phthalic esters (PAEs) was investigated at the top soil in some areas of Guizhou province. The concentrations of six PAE compounds were determined in 483 samples from different sites of Zunyi, Qiannan, Qianzhongnan and Bijie. The results indicated that the concentrations were from non-detection to 8.22 mg/kg, the average value was 0.63 mg/kg. DEHP and DBP in the soils were main pollutants for average values 0.32 mg/kg and 0.24 mg/kg and detectable rates 90.89% and 97.10% respectively.

**Key words:** Top soil; Phthalates; Guizhou province

持久性有机污染物是对人体健康威胁最大的污染物之一, 因难降解、易生物富集并可能生长距离迁移, 受到各国科学家和政府管理部门的高度重视。随着工农业生产的发展和塑料制品的广泛使用, 酞酸酯类 (PAEs) 已成为全球性最普遍的一类持久性环境污染物质。美国国家环保局 (EPA) 1999 年公布的 65 类 129 种优先控制的有毒污染物中包括了 6 种酞酸酯类化合物, 分别为: 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP)。在我国环境优先污染物“黑名单”上也有 DMP、DEP、DOP 3 种酞酸酯类化合物<sup>[1-2]</sup>。PAEs 已被证明具有干扰男性生殖系统发育, 以及恶化生殖能力的作用<sup>[3-5]</sup>, 是一种环

境激素类污染物, 并且具有半挥发性, 经过淋溶、挥发和沉降等过程, 在土壤、水体和大气等环境介质中不停地迁移, 最终在土壤中形成累积<sup>[6-10]</sup>。因此, 调查 PAEs 在土壤中的污染状况对环境监控具有重要意义。

现对遵义、黔南、黔东南和毕节地区 483 个土壤样品中 PAEs 进行分析测定, 以便了解各地区 PAEs 污染状况, 为贵州省 PAEs 污染防治及相关法律法规的制定提供科学依据。

收稿日期: 2009-07-18; 修订日期: 2009-09-08

基金项目: 贵阳市科学技术计划基金资助项目 [(2007) 筑科 I 合同字第 1-11 号]; 贵州省科技计划基金资助项目 [黔科合高字 (2006) 5014]

作者简介: 李存雄 (1957—), 男, 贵州贵阳人, 教授, 硕士, 研究方向为环境化学。

## 1 调查方法

### 1.1 样品采集

于 2008 年 3 月—8 月,在调查区内布设 483 个采样点。其中遵义地区设 151 个采样点,黔南地区设 97 个采样点,黔东南地区设 115 个采样点,毕节地区设 120 个采样点。点位布设以网格法为基础,并根据各地区的工业布局、“三废”排放状况、灌溉水类型、土壤类型、农业生产布局等因素来确定。

土壤类型主要以农业土壤为主。采取多点采样混合法采集表层土壤样品(0~20 cm),即在一定面积的土壤采集 10~15 个点土壤形成 1 个混合样,四分法留取 1 kg 样品保存于带有聚四氟乙烯盖的棕色玻璃采样瓶中,立即送回实验室冷冻(-20℃)保存。

### 1.2 主要仪器及试剂

GC-2014 气相色谱仪配氢火焰离子化检测器(FID);HP-3000 色谱工作站;HB-10250 型数控超声波清洗器;旋转蒸发仪;佛罗里硅土(农残用);二氯甲烷、丙酮、正己烷、己二酸二丁酯为色谱纯;其他试剂为分析纯。

标准样品 DMP、DBP、BBP、DEP、DEHP、DOP 均购自国家环境保护总局标准样品研究所。

### 1.3 土壤样品预处理

样品经过自然风干后,研磨并过 70 目筛,分析时称取样品 20 g,在 60 mL V(丙酮)/V(二氯甲烷)=1:1 混合液中超声萃取 10 min,离心分离,萃取离心重复 2 次,合并萃取液过无水硫酸钠干燥柱除水,浓缩到 2 mL 左右待净化。

将提取液过净化柱净化。该柱是用 5 g 佛罗里硅土干法装柱,柱顶端覆盖 1 g 无水硫酸钠备用。先用 20 mL 正己烷、20 mL V(丙酮)/V(正己烷)=1:4,活化净化柱,然后将提取液移入柱内,再用 60 mL V(丙酮)/V(正己烷)=1:1 淋洗,收集淋洗液,浓缩至 5 mL 左右,氮吹定容至 1.0 mL,待测定。因酞酸酯为常用增塑剂,易从塑料材料中提取,故样品前处理及分析全过程中杜绝使用塑料制品。

### 1.4 定性、定量方法

根据标准物质保留时间对被测组分进行定性。计算每种化合物的峰面积与内标物质的(己二酸二丁酯)峰面积相对响应因子(RF),计算 2.5 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 5 种质量浓度校准溶液的 RF 值,结果各化合物的响应因子  $RF > 0.05$ ,  $RSD < 15\%$ 。根据 RF 值作定量计算,见图 1。

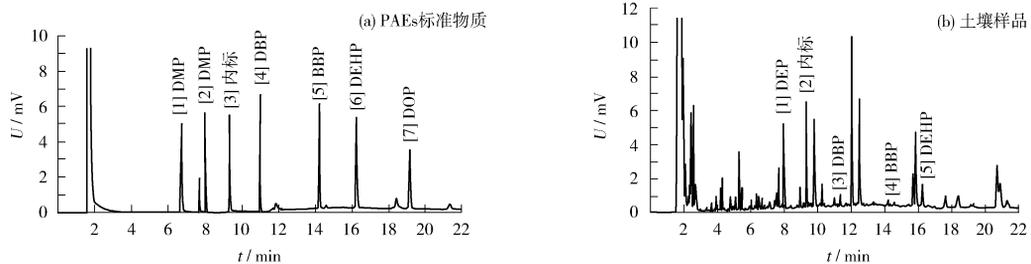


图 1 10 mg/L PAEs 标准物质和样品分离色谱峰

Fig 1 Chromatogram of 10 mg/L PAEs and samples

### 1.5 样品测定与分析质量控制

提取净化的样品用配备 FID 检测器的气相色谱(GC-2014)测定。柱型:LD-SE-54(30 m × 0.53 mm × 0.53 μm,贵州莱德色谱技术开发有限公司);载气与辅气均为高纯氮气,载气流量 1 mL/min;进样口温度 280℃;检测器温度 300℃;分流比:10:1;进样量 2 μL;初始温度 110℃,保留 1 min,然后以 15℃/min 的速率升至 270℃,保留 10 min。

除检验溶剂空白外,用完全相同的提取-净化步骤测试程序空白,未检出干扰峰。随机抽取 35% 样品进行平行测定。所有平行样品的标准差均值为 0.16 μg/kg。取 522125100020 号样品做基体加标回收率实验,重复 6 次,结果平均回收率为 74.25%~95.72%,相对标准偏差为 2.8%~4.5%,准确度和精密度均符合残留实验要求。按照色谱分析测定方法中检出限的测定方法,测定 6 种酞酸酯的检出限见表 1。

表 1 6 种酞酸酯化合物的检出限

Table 1 Six kinds of PAEs detective limits

化合物名称	仪器检出限 /(mg · L <sup>-1</sup> )	方法检出限 /(mg · kg <sup>-1</sup> )
DMP	0.16	0.008
DEP	0.14	0.007
DBP	0.13	0.007
BBP	0.15	0.008
DEHP	0.19	0.010
DOP	0.32	0.016

## 2 结果与分析

### 2.1 各地区表层土壤样品中 PAEs 检出特征

土壤中的 PAEs 除少数来自天然途径外, 主要来源于大气污染物 (涂料喷涂、塑料垃圾焚烧和农用薄膜增塑剂挥发等的产物以及工业烟尘) 的沉降、污水和污泥农用、化肥、粪肥和农药的施用, 以及堆积的农田塑料薄膜和塑料废品等长期受雨水浸淋对土壤生成的污染。

测定了 483 个表层土壤 (0 ~ 20cm) 样品中 6 种 PAEs 有机物的含量, 仅有 6 个样品未检出所测酞酸酯类有机物, PAEs 检出率高达 98.76%, 6 种检出率大小依次为: DBP > DEHP > BBP > DEP > DMP > DOP; 样品中 DBP 和 DEHP 检出率较高, 分别为 97.10% 和 90.89%; 所有样品中均未检出 DOP。4 个地区 PAEs 检出特征大致相同。黔南地区 DBP 检出率为 1; 毕节地区 DEHP 检出率最高, 高达 97.50%; 黔东南地区 DMP、DEP、BBP 检出率明显高于其他地区; 遵义地区 DEP 和毕节地区 DMP 检出率为 0, 见图 2。

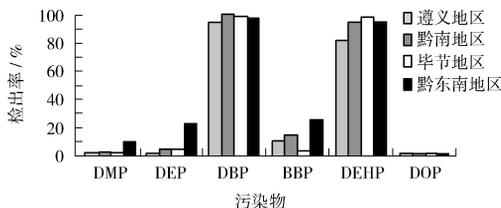


图 2 表层土壤样品 PAEs 检出率

Fig 2 Detective information of PAEs in top soil samples

### 2.2 各地区表层土壤样品中 PAEs 含量特征

PAEs 平均值为 0.60 mg/kg, 6 种被测酞酸酯的检出率与其平均值呈现正向相关关系, 见图 3。检出率较高的 DEHP 和 DBP 具有较高的平均值, 分别为 0.32 mg/kg 和 0.24 mg/kg, DEHP、DBP

值之和约占 PAEs 值的 93.98%。黔东南地区 DEHP 平均值最高, 为 0.58 mg/kg; 黔南地区 DBP 和 DEHP 平均值较高, 分别为 0.29 mg/kg 和 0.28 mg/kg; 黔东南地区 DMP 值为 0.10 mg/kg, 其他地区 DMP 值均低于 0.40 μg/kg; 4 个地区 BBP 平均值低于 0.05 mg/kg, DEP 平均值低于 0.03 mg/kg; 见图 4。

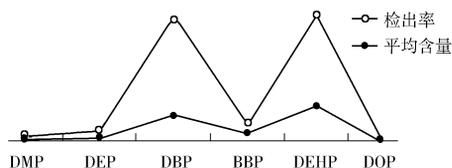


图 3 6 种 PAEs 各自平均含量与其对应的检出率

Fig 3 Average values and detected rates of six kinds of PAEs

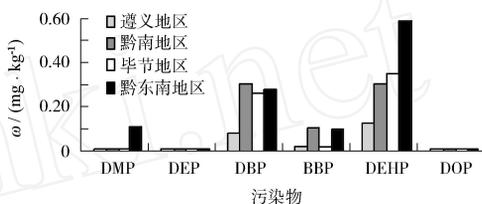


图 4 贵州省表层土壤中 PAEs 平均质量浓度

Fig 4 Average concentrations of PAEs in top soil samples of Guizhou

### 2.3 各地区表层土壤样品中 PAEs 的污染状况

目前我国尚未制订土壤 PAEs 控制标准。参考美国土壤 PAEs 控制标准和治理标准<sup>[11-13]</sup>, 见表 2。

表 2 美国土壤 PAEs 化合物控制与治理标准 mg/kg

Table 2 Soil allowable concentration and cleanup objective of PAE compounds in U. S. A. mg/kg

化合物	控制标准	治理标准
DMP	0.020	2.0
DEP	0.071	7.1
DBP	0.081	8.1
BBP	1.215	50.0
DEHP	4.35	50.0
DOP	1.200	50.0

分析各地区表层土壤样品中 PAEs 的污染状况。参照美国土壤 PAEs 化合物控制标准, 上述土壤样品中只有 DOP 化合物未超标, 其余 5 种 PAEs

化合物均不同程度地超标。其中检出率最高的 DBP 超标率达 65.4%, 黔南地区超标率高达 97.9%, 毕节地区和黔东南地区超标率分别为 71.7% 和 74.8%; 所测样品中仅有 1 个样品 DEHP 质量浓度超过美国控制标准, 样品中 DEHP 质量比超过 2.0 mg/kg 的样品数仅占总样品数的 0.8%; 有 3 个样品 BBP 质量比超过美国控制标准; 只有黔东南地区 DMP、DEP 质量比超标, 超标率分别为 5.2% 和 21.7%。但 6 种 PAEs 化合物的质量比均低于美国土壤 PAEs 治理标准。

在国内, 蔡全英等<sup>[11]</sup>调查了广州、深圳地区蔬菜生产基地土壤中上述 6 种 PAEs 化合物, 总质量比 (PAEs) 为 3.00 mg/kg ~ 45.67 mg/kg。关卉等<sup>[12]</sup>调查雷州半岛土壤中邻苯二甲酸酯的质量比为未检出 ~ 5.45 mg/kg, 平均为 0.74 mg/kg。赵胜利等<sup>[13]</sup>调查珠三角城市群土壤中 PAEs 污染特征发现中山和惠州两地 PAEs 污染水平与雷州半岛土壤相差不多, 东莞、汕头和顺德等地污染水平较高。与国内上述地区相比贵州省 4 个地区土壤样品中酞酸酯 PAEs 为未检出 ~ 8.22 mg/kg, 均值为 0.63 mg/kg, PAEs 污染水平较低。

### 3 结论

(1) 共测定了遵义地区、黔南地区、黔东南地区和毕节地区 483 个表层土壤样品中 6 种酞酸酯类有机物的含量。PAEs 检出率高达 98.76%, 总质量比 (PAEs) 为未检出 ~ 8.22 mg/kg, 均值为 0.63 mg/kg, 除 DOP 未检出外, 其他 5 种酞酸酯均有不同程度的检出, 检出率高低顺序依次为: DBP > DEHP > BBP > DEP > DMP > DOP; 平均质量比大小顺序依次为: DEHP > DBP > BBP > DEP > DMP > DOP。按照美国土壤 PAEs 控制标准, DBP 含量超标率达 65.4%, 其他 PAEs 超标率均较低。贵州省 4 个地区表层土壤中 PAEs 质量浓度在国内处于较低水平。

(2) 6 种 PAEs 类化合物在贵州省 4 个地区的分布差异较小, 主要 PAEs 化合物污染的种类为 DBP 和 DEHP。

虽然 DBP 和 DEHP 并未列入我国的环境优先污染物, 但是这两种 PAEs 的难降解性、毒性和生物蓄积性具有巨大的潜在威胁, 建议相关部门加强监管和防治。

### [参考文献]

- [1] 周文敏. 环境优先污染物 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 11 - 13.
- [2] 金相灿. 有机化合物污染化学 - 有毒有机物污染化学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1990: 266 - 275.
- [3] 吴德生. 内分泌干扰物与人类健康 [J]. 环境与健康杂志, 2001, 18(7): 195 - 197.
- [4] 黄昕. 酞酸酯毒性作用及其机制的研究进展 [J]. 环境与职业医学, 2004, 21(3): 198 - 204.
- [5] 魏爱雪, 徐晓白. 环境雌激素对男性生育因子的破坏作用 [J]. 环境化学, 2004, 23(6): 707 - 712.
- [6] 苏娜, 王玉平. 液相色谱法测定环境空气中酞酸酯类 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(4): 28 - 31.
- [7] 杨丽莉, 胡恩宇, 母应锋. 水中酞酸酯类化合物的测定 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(4): 46 - 48.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 房贤文, 谭培功, 董新春, 等. 单滴液相微萃取气相色谱测定水中的酞酸酯类化合物 [J]. 分析试验室, 2007, 26(7): 100 - 103.
- [11] 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 - 288.
- [12] 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.
- [13] 赵胜利, 杨国义, 张天彬, 等. 珠三角城市群典型城市土壤邻苯二甲酸酯污染特征 [J]. 生态环境学报, 2009, 18(1): 128 - 133.

本栏目责任编辑 李文峻

### · 简讯 ·

## 湖北 COD 价格涨了 10 倍

湖北省第 4 次主要污染物排污权交易日前在武汉光谷联合产权交易所 (湖北环境资源交易所) 顺利完成。此次交易共成交主要污染物排污量 102.1 t, 总金额为 112.79 万元。参与竞价的湖北兴和电力新材料股份有限公司、湖北三环车桥有限公司等 7 家企业中, 有 6 家企业成功购买了 COD 和 SO<sub>2</sub> 排放权。据介绍, 此次交易中, SO<sub>2</sub> 的最终成交价格达到 9.84 元 / t, COD 的成交价格更是超过了 3.4 万元 / t, 比 2009 年 3 月进行的第一次交易增长了 10 倍。

摘自 www.jshb.gov.cn 2010 - 01 - 13