

# 西安市表层土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)含量与构成

张文娟,王利军,苏少林,赵秋利,朱海波,王春梅

(杨凌职业技术学院生态环境工程分院,陕西 杨凌 712100)

**摘要:**通过在西安市三环内6个功能区布设62个采样点,采样分析其表层土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)质量比及其构成特征。结果表明,西安市表层土壤中DMP、DEP、BBP、DnBP、DEHP和DnOP平均值分别为0.188 mg/kg、0.187 mg/kg、0.091 mg/kg、4.174 mg/kg、6.122 mg/kg和0.188 mg/kg,6种PAEs总质量比( $\Sigma_6$ PAEs)范围为1.54 mg/kg ~ 153.17 mg/kg,平均值为10.95 mg/kg。6个功能区 $\Sigma_6$ PAEs从高到低为交通区>工业区>混合区>公园>文教区>住宅区。与其他城市表层土壤中PAEs值比较发现,DMP处于高水平,DEP、DnBP、DEHP和 $\Sigma_6$ PAEs处于较高水平,BBP和DnOP处于中等水平。

**关键词:**邻苯二甲酸酯;构成;功能区;表层土壤;西安市

中图分类号:X53 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2020)02-0037-05

## Contents and Composition of PAEs in the Topsoil in Xi'an

ZHANG Wen-juan, WANG Li-jun, SU Shao-lin, ZHAO Qiu-li, ZHU Hai-bo, WANG Chun-mei

(Ecological and Environmental Engineering Branch, Yangling Vocational and Technical College,  
Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract:** The content and composition of phthalic acid esters (PAEs) in the topsoil were analyzed by setting 62 sampling sites in 6 functional areas inside Xi'an third ring road. The results showed that the average value of DMP, DEP, BBP, DnBP, DEHP and DnOP were 0.188 mg/kg, 0.187 mg/kg, 0.091 mg/kg, 4.174 mg/kg, 6.122 mg/kg and 0.188 mg/kg, respectively. The total mass ratio of the six PAEs ( $\Sigma_6$ PAEs) ranged from 1.54 mg/kg to 153.17 mg/kg, with an average of 10.95 mg/kg. The content of  $\Sigma_6$ PAEs in the 6 functional areas from high to low in order was: traffic area, industrial park, mixed region, park, cultural area, residential area. Compared with other cities, the content of DMP in the topsoil of Xi'an was at a high level, DEP, DnBP, DEHP and  $\Sigma_6$ PAEs were relatively higher, BBP and DnOP belonged to moderate level.

**Key words:** Phthalic acid ester; Composition; Functional area; Topsoil; Xi'an

邻苯二甲酸酯(PAEs)主要被用作增塑剂,来提高塑料产品的可塑性和强度;也被用作非增塑剂,在家具、玩具、建筑、食品包装、医疗设备、化妆品等行业也有一定的应用<sup>[1-2]</sup>。有报道指出,在20世纪90年代初,全世界PAEs的年均产量已超180万t<sup>[3-4]</sup>。在塑料及其他相关制品中PAEs与聚烯烃类塑料分子之间是以氢键和范德华力连接,而非共价键结合<sup>[5]</sup>。因此,彼此间都保留着各自相对独立的化学性质,在生产、使用和处置等过程中可由塑料等制品迁移到水、空气、土壤、灰尘、沉积物等环境介质中<sup>[6]</sup>,从而对生态环境和人群健康构成潜在的危害。现有研究表明,PAEs是一类

环境内分泌干扰物,一些PAEs对动物还具有致畸、致癌、致突变等作用<sup>[7-8]</sup>。城市土壤作为城市系统中重要的组成部分,虽然可以对污染物质进行缓冲、容纳和净化,但是也通过环境系统将污染物作用于人类,危害人体健康<sup>[9]</sup>。随着城市化、工业化的快速发展,以及人类活动的影响,城市土壤可能会受到较为严重的重金属、PAEs和多环芳烃等的污染<sup>[10-13]</sup>。西安市对于环境污染的研究主要

收稿日期:2018-12-27;修订日期:2020-02-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41271510);陕西省自然科学基础研究计划基金资助项目(2014JM5208)

作者简介:张文娟(1991—),女,陕西杨凌人,讲师,硕士,研究方向为环境污染修复技术。

集中在重金属和多环芳烃等方面,而对于PAEs未见相关研究报道。今研究西安市表层土壤中PAEs的含量水平和分布特征,旨在为相应的环境监管提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域概况

西安市位于 $E107^{\circ}40' \sim E109^{\circ}49'$ , $N33^{\circ}39' \sim N34^{\circ}45'$ <sup>[14]</sup>,年均气温约为13℃,主导风向为东北风,年日照总时数约为1 646 h~2 115 h,年均风速约为1.3 m/s~2.7 m/s<sup>[15]</sup>。西安是重工业型城市,建有易产生重金属和PAEs等有机污染物的重工业企业,如建筑材料加工厂、热电厂等。

### 1.2 采样点布设与样品采集

在实地调研的基础上,选择西安市三环以内的6大功能区布设表层土壤采样点62个,分别为混合区(12个)、文教区(9个)、交通区(16个)、公园(10个)、工业区(8个)和住宅区(7个),点位分布见图1。

2018年5月采样,先清扫采样点表层,采集其附近四五个点0 cm~15 cm深的土样混匀,每样点所采土样1 kg,记下样点实际地理位置和功能区等信息。土壤样品带回实验室后自然风干10 d左右,除去小石子、杂草等外源物质,过1 mm的不锈钢筛,处理好后,置于棕色玻璃瓶中待实验室分析。

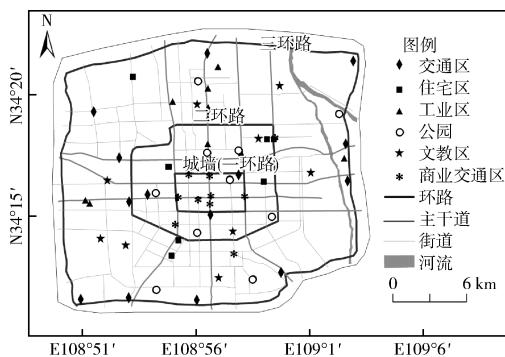


图1 西安市地表土壤采样点

Fig. 1 Topsoil sampling sites in Xi'an

### 1.3 仪器与试剂

仪器:美国戴安的Ultimate-3000型液相色谱仪,带有二极管检测器(DAD);大连依利特的Hypersil ODS2型液相色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm);上海亚荣生化仪器厂的RE-52A型旋转蒸发仪;ABSON公司的NAS-12型氮吹仪;索氏

提取器;玻璃层析柱(1 cm×30 cm),柱子自下而上依次填充为6 cm氧化铝、12 cm硅胶和1 cm无水硫酸钠,正己烷平衡后,装样。

试剂:正己烷、二氯甲烷、乙腈和丙酮等试剂(美国J.T.Baker公司)均为色谱纯;层析氧化铝(100目~200目)和硅胶(80目~100目)购自国药集团化学试剂有限公司,使用前分别在180℃和250℃活化6 h和12 h,并加入3%超纯水活化;无水硫酸钠(分析纯,天津市化学试剂厂),用前需在马弗炉中450℃条件下灼烧6 h;USEPA优控的6种PAEs标准溶液,质量浓度为2 g/L,含有邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸苄基丁基酯(BBP)、邻苯二甲酸正二丁酯(DnBP)、邻苯二甲酸正二辛酯(DnOP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP);甲醇(美国Supelco公司)。邻苯二甲酸二环己基酯(DCP),99.6%的纯度,购自美国Sigma公司,用甲醇溶解为2 g/L的溶液,然后用甲醇稀释,配成一定的浓度梯度。

### 1.4 PAEs提取、净化及检测

城市表层土壤中PAEs的分析步骤如下:①提取,称取过2 mm不锈钢筛的土壤样品8 g(精确至0.001 g)置于50 mL玻璃离心管中,加入30 mL丙酮和正己烷的混合液(体积比1:1),超声提取30 min后再离心10 min(3 000 r/min的转速),使固液分离,重复3次提取分离,将离心后的上清液转移至250 mL旋转蒸发烧瓶中;②溶剂转换,将提取液蒸发浓缩至1 mL~2 mL,再加入20 mL正己烷,蒸发浓缩至1 mL~2 mL,溶剂转换结束;③层析,将蒸发浓缩后的溶液过氧化铝/硅胶层析柱,待正己烷平衡,装样,用20 mL正己烷、70 mL正己烷和二氯甲烷混合液(体积比7:3),以及40 mL正己烷和丙酮混合液(体积比8:2)淋洗脂肪烃、酯和芳烃;④浓缩,将收集的酯淋洗液继续旋转蒸发浓缩至1 mL~2 mL,置于氮吹管上,用N<sub>2</sub>将其吹干,最后用甲醇定容至1 mL;⑤仪器测定,样品和标准梯度中PAEs用Hypersil ODS2型液相色谱柱在Ultimate-3000型液相色谱仪上进行分离检测。淋洗溶液分别为CH<sub>3</sub>CN(A)和H<sub>2</sub>O(B),流量为1.0 mL/min,梯度程序为0 min~4 min,A保持在60%,4 min~5 min,A由60%增加至70%,5 min~11 min,A保持在70%,11 min~14 min,A由70%增加至100%,14 min~22 min,A保持在100%。柱温箱温度为30℃,检测波长为225 nm,进样体

积为20 L。样品中PAEs化合物用保留时间定性,用标准曲线定量。

用3倍信噪比计算仪器的检出限,DMP、BBP、DEP、DEHP、DnBP和DnOP的检出限分别为13 μg/L、6 μg/L、28 μg/L、15 μg/L、71 μg/L和11 μg/L。替代标样的回收率范围为81%~115%;基质加标回收率范围为77%~121%;对10%的样品进行重复性试验,结果的重现性在10%以内。

## 2 结果与讨论

### 2.1 西安市表层土壤中PAEs质量比

西安市表层土壤中USEPA优控的6种PAEs

质量比见表1。由表1可知,6种PAEs的总质量比( $\Sigma_6$ PAEs)范围为1.54 mg/kg~153.17 mg/kg,平均值为10.95 mg/kg,最大值是最小值的99.5倍,相对标准偏差为1.84,变异程度正常。

目前,我国还没有制定有关土壤PAEs污染方面的相关标准,关于PAEs的评价与治理常采用美国纽约州制定的土壤中PAEs控制和治理标准<sup>[16]</sup>(见表1)。与美国纽约州土壤PAEs控制标准相比,西安市表层土壤中DMP、DEP、DnBP和DEHP平均值超过该控制标准,应加强对对其控制。BBP和DnOP平均值未超过控制标准,可BBP最大值超过控制标准。DMP、DnBP和DEHP最大值超过治理标准,需加强治理。

表1 西安市表层土壤中PAEs测定值及美国纽约州土壤中PAEs标准

Table 1 Testing results of PAEs in the topsoil of Xi'an and PAEs standards in the soil of New York, U. S. A.

mg/kg

mg/kg

PAEs	西安市表层土壤中PAEs					美国纽约州土壤中PAEs	
	范围	中位数	平均值	标准偏差	相对标准偏差 <sup>①</sup>	控制标准	治理标准
DMP	—~8.12	—	0.188	1.035	5.51	0.02	2
DEP	—~3.07	—	0.187	0.421	2.25	0.071	7.1
BBP	—~1.94	—	0.091	0.290	3.19	1.215	50
DnBP	0.67~13.7	3.77	4.174	2.681	0.64	0.081	8.1
DEHP	0.04~137.39	1.64	6.122	18.066	2.95	4.35	50
DnOP	—~1.02	0.06	0.188	0.270	1.44	1.2	50
$\Sigma_6$ PAEs	1.54~153.17	5.32	10.95	20.15	1.84		

<sup>①</sup>无量纲。

### 2.2 西安市表层土壤中PAEs质量比与其他地区比较

表2为西安市表层土壤中PAEs值与其他地区的比较。由表2可知,西安市表层土壤中DMP值除低于北京农业土壤外,均高于其他地区土壤中的值;DEP值除了低于北京和南京农业土壤外,均高于其他地区土壤中的值; $\Sigma_6$ PAEs、DnBP和DEHP值除低于北京农业土壤和南京路边土壤外,均高于其他地区土壤中的值;DnOP值除了低于北京农业土壤、南京路边土壤和珠三角地区农业土壤外,均高于其他地区土壤中的值;BBP值除了低于北京农业土壤、南京农业和路边土壤、珠三角地区农业土壤外,均高于其他地区土壤中的值。

由此可见,与其他地区不同介质土壤中的PAEs值比较,西安市表层土壤中DMP处于高水平,与该市居民日常使用个人护肤品、化妆品及洗漱用品等有关。DEP、DnBP、DEHP和 $\Sigma_6$ PAEs处于较高水平,与这些区域大量使用增塑剂、室内外装

修材料和建筑材料等有关。BBP和DnOP处于中等水平,与当地工业生产排放和装修材料使用有关。

### 2.3 西安市不同功能区表层土壤中PAEs质量比

表3为西安市不同功能区表层土壤中PAEs值。由表3可知,DMP值住宅区最高,为1.16 mg/kg,这与居民日常使用个人护肤品、化妆品及洗漱用品等有关;DEP和BBP值工业区最高,分别为0.62 mg/kg和0.34 mg/kg,这与工业生产排放、室内外装修材料和建筑材料等的释放有关;DnBP和DEHP值除了交通区最高,分别为4.72 mg/kg和12.37 mg/kg外,工业区、混合区、公园也较高,可能与这些功能区大量使用增塑剂有关;DnOP值在混合区、交通区较高,分别为0.32 mg/kg和0.20 mg/kg,与这些区域大量使用室内外装修材料和建筑材料等有关。6个功能区的 $\Sigma_6$ PAEs值从高到低依次为交通区>工业区>混合区>公园>文教区>住宅区。



### 3 结论

(1) 西安市表层土壤中 $\Sigma_6$ PAEs范围为1.54 mg/kg~153.17 mg/kg,平均值为10.95 mg/kg,最大值是最小值的99.5倍,相对标准偏差为1.84,变异程度正常。DMP、DEP、BBP、DnBP、DEHP和DnOP平均值分别为0.188 mg/kg、0.187 mg/kg、0.091 mg/kg、4.174 mg/kg、6.122 mg/kg和0.188 mg/kg。

(2) 与美国纽约州土壤PAEs控制标准相比,西安市表层土壤中DMP、DEP、DnBP和DEHP平均值超过该控制标准,BBP和DnOP平均值未超标,BBP最大值超标。DMP、DnBP和DEHP最大值超过该治理标准。此外,与其他城市相比西安市表层土壤中DMP处于高水平,DEP、DnBP、DEHP和 $\Sigma_6$ PAEs处于较高水平,BBP和DnOP处于中等水平。

(3) DMP值在住宅区最高,DEP和BBP值在工业区最高,DnBP和DEHP值在交通区最高,在工业区、混合区和公园也较高,DnOP值在混合区和交通区较高,6个功能区的 $\Sigma_6$ PAEs值从高到低依次为交通区>工业区>混合区>公园>文教区>住宅区。

(4) 西安市表层土壤中6种PAEs单体以DEHP和DnBP为主,分别占 $\Sigma_6$ PAEs的55.9%和38.1%,所研究的PAEs在6个功能区的构成相似,由此可推断,在西安表层土壤介质中不同功能区PAEs也许有相似的来源。

### [参考文献]

- [1] 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.
- [2] ABDEL DAIEM M M, RIVERA-UTRILLA J, OCAMPO-PÉREZ R, et al. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 109: 164~178.
- [3] 杨丹丹,冯丽娟,李孟芳,等.东海表层沉积物中邻苯二甲酸酯的分布特征[J].中国海洋大学学报(自然科学版),2016,46(3):74~81.
- [4] 张娜,刘欣.邻苯二甲酸酯类化合物的研究进展[J].环境科学导刊,2009,28(3):25~28.
- [5] LIU X W, SHI J H, BO T, et al. Occurrence and risk assessment of selected phthalates in drinking water from waterworks in China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(14): 10690~10698.
- [6] 刘敏,林玉君,曾峰,等.城区湖泊表层沉积物中邻苯二甲酸酯的组成与分布特征[J].环境科学学报,2007,27(8): 1377~1383.
- [7] 王红芬,程哈煜,洪坚平.环境中酞酸酯的污染现状及防治措施[J].环境科学与管理,2010,35(7):33~36.
- [8] 李亚娇,温猛,李家科,等.土壤污染修复技术研究进展[J].环境监测管理与技术,2018,30(5):8~14.
- [9] 张文娟,苏少林,赵秋利,等.西安市表层土壤和地表灰尘理化性质分析[J].环境监测管理与技术,2020,32(1):64~67.
- [10] 向丽,李迎霞,史江红,等.北京城区道路灰尘重金属和多环芳烃污染状况探析[J].环境科学,2010,31(1):159~167.
- [11] 田东凡,卢新卫,景一鸣,等.西安市汽车站地表灰尘中重金属的污染评价及其来源识别[J].水土保持通报,2017,37(1):34~39.
- [12] 丁海霞,陶雪梅,吕康乐,等.兰州市土壤中PAHs和PCBs的分布特征及风险评价[J].环境监测管理与技术,2018,30(2):25~29.
- [13] 张慧,郭文建,朱晨,等.不同类型企业周边土壤中多环芳烃来源解析与风险评价[J].环境监测管理与技术,2019,31(4):28~32.
- [14] 张文娟,王利军,王丽,等.西安城区地表灰尘中邻苯二甲酸酯分布、来源及人群暴露[J].环境科学,2016,37(10): 3758~3765.
- [15] 陈秀端,卢新卫,赵彩凤,等.西安市二环内表层土壤重金属空间分布特征[J].地理学报,2011,66(9):1281~1288.
- [16] Department of Environmental Conservation, New York, U. S. A. Determination of soil cleanup objectives and cleanup levels (TAGM 4046), 1994[S/OL].[2018-07-06].<http://www.dec.ny.gov/regulations/2612.html>.
- [17] 陈佳祎,李成,栾云霞,等.北京设施蔬菜基地土壤中邻苯二甲酸酯的污染水平及污染特征研究[J].食品安全质量检测学报,2016,7(2):472~477.
- [18] LI X H, MA L L, LIU X F, et al. Phthalate ester pollution in urban soil of Beijing, People's Republic of China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2006, 77(2): 252~259.
- [19] 徐雪,王利军,卢新卫.咸阳市郊菜地土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染研究[J].农业环境科学学报,2014,33(10): 1912~1919.
- [20] 黄玉娟,陈永山,骆永明,等.气相色谱-质谱联用内标法测定土壤中11种酞酸酯[J].环境化学,2013,32(4): 658~665.
- [21] 李彬,吴山,梁金明,等.珠江三角洲典型区域农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染分布特征[J].环境科学,2016,37(1): 317~324.
- [22] ŠKRBIĆ B D, JI Y Q, DURIŠIĆ-MLAĐENOVIC N, et al. Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 312: 272~279.

本栏目编辑 谢咏梅