

合肥市饮用水和水源水中邻苯二甲酸酯的污染现状调查

张付海¹, 张敏¹, 朱余², 花日茂²

(1. 安徽省环境监测中心站, 安徽 合肥 230061; 2 安徽农业大学资源与环境学院, 安徽 合肥 230036)

摘要: 为了解邻苯二甲酸酯类对水质的污染情况, 采用 LLE - GC 方法对合肥市的两个重点饮用水水源董铺水库和巢湖以及饮用水进行采样分析。结果表明, 邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异辛酯在所有采样点均有检出, 邻苯二甲酸二丁酯的最高值为 7.25 $\mu\text{g/L}$, 邻苯二甲酸二异辛酯最高值为 6.47 $\mu\text{g/L}$, 未检出邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯和邻苯二甲酸二正辛酯。合肥市饮用水及水源水不同程度地受到邻苯二甲酸酯污染。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 饮用水; 水源; 水质污染监测; 合肥市

中图分类号: X824 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2008)02-0022-03

邻苯二甲酸酯 (Phthalic acid esters 或 phthalate esters 缩写为 PAEs, 又称酞酸酯) 主要用作增塑剂, 也可用于农药、涂料、印染、化妆品和香料等的生产。近年来, 随着工业生产和塑料制品的使用, 世界增塑剂的年产量达 400 万 t, 我国的年产量为 40 万 t^[1]。邻苯二甲酸酯是一类重要的环境激素类污染物, 被称为“第二个全球性的 PCB 污染物”, 在全球范围内普遍存在。

饮用水是人类暴露有毒有害物质的一个主要途径之一, 与人类生活最为密切。进入饮用水的 PAE 主要有两种途径, 分别为水源污染和用于自来水输配管材中的渗析^[2]。现选择被美国国家环境保护局 (USEPA) 列为优先污染物的 6 种邻苯二甲酸酯为监测对象, 采用 LLE - GC 方法对合肥市的两个重点饮用水水源董铺水库、巢湖和饮用水进行调查分析, 以了解该地区邻苯二甲酸酯类对水质的污染状况。

1 调查方法

1.1 采样地点

采集合肥市不同区域内的管网中自来水, 管网地点分别为: 十里庙、火车站、汽车站、安农大。对合肥市两大主要水源水董铺水库和巢湖分别采样分析, 共设 4 个点位, 1# 点为董铺水库的进水区, 2# 点为董铺水库的大坝处, 3# 点为巢湖西半湖的塘西处, 4# 点为巢湖的西半湖心处。

1.2 主要分析仪器及试剂

HP 6890 N 型气相色谱仪, ⁶³Ni 电子捕获检测器 (ECD), HP - 5 毛细管色谱柱 (30 m \times 250 μm \times

0.25 μm); 以邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二 (2 - 乙基己基) 酯 6 种物质为研究对象, 纯度均大于 99%, 购自中国医药集团上海化学试剂有限公司。

1.3 分析条件

柱温从 100 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升到 270 (保持 10 min), 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$, 载气为高纯氮气 (99.999%), 柱流量 1.0 mL/min。

1.4 水样的萃取^[3]

取 500 mL 水样于分液漏斗中, 加入一定量 NaCl, 完全溶解; 再加入 40 mL 二氯甲烷, 萃取, 调节 pH 值 > 11, 重复上述的萃取; 调节 pH 值 < 2, 重复上述的萃取, 合并萃取液过无水硫酸钠, 浓缩至干, 加入少量正己烷, 再浓缩至 1 mL 左右, 待净化。

1.5 水样的净化^[3]

层析柱从下向上装填少许脱脂棉、无水硫酸钠、中性氧化铝、无水硫酸钠。用 20 mL 正己烷预淋洗柱子, 流量大约 2 mL/min, 等到淋洗液接近硫酸钠层时转移萃取液到柱中。用 80 mL V (乙醚) / V (正己烷) = 2 : 8 淋洗, 收集淋洗液, 浓缩至近干, 再加少量正己烷浓缩, 最后定容至 2 mL。

1.6 质量保证和控制

由于 PAEs 在环境中广泛存在, 分析过程中容

收稿日期: 2007 - 11 - 20; 修订日期: 2007 - 12 - 25

基金项目: 国际科技合作重点项目 (2005DFA90390)

作者简介: 张付海 (1978—), 男, 安徽阜南人, 硕士, 主要从事环境介质中有机污染物的分析研究。

易受到污染,实验过程中避免使用塑料制品。对试验过程中可能产生的空白进行了测试,在样品测定中,考虑到空白的主要来源包括两个方面,即采样过程和分析过程,每批次样品设置空瓶空白和全程空白。

试验采用的方法检出限分别为 0.64 μg/L (邻苯二甲酸二甲酯), 0.25 μg/L (邻苯二甲酸二乙酯), 0.37 μg/L (邻苯二甲酸二丁酯), 0.17 μg/L (邻苯二甲酸丁基苄基酯), 0.82 μg/L (邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯), 1.37 μg/L (邻苯二甲酸二正辛酯),方法的添加回收率为 70% ~ 110%,符合分析要求。

2 结果分析

2.1 合肥市饮用水中邻苯二甲酸酯的污染现状

采集合肥市不同区域内的管网中的自来水进行分析,饮用水中 PAEs 的检测结果见表 1。

表 1 合肥市饮用水中 PAEs 检测结果 μg/L

管网地点	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
十里庙	—	—	3.27	—	1.13	—
火车站	—	—	3.86	—	1.32	—
汽车站	—	—	6.47	—	3.05	—
安农大	—	—	4.28	—	1.98	—

DMP(邻苯二甲酸二甲酯)、DEP(邻苯二甲酸二乙酯)、DBP(邻苯二甲酸二丁酯)、BBP(邻苯二甲酸丁基苄基酯)、DOP(邻苯二甲酸二正辛酯)、DEHP(邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯)。

邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯在每个采样点都有检出,邻苯二甲酸二丁酯的最高值为 6.47 μg/L,最低值为 3.27 μg/L,邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的最高值达 3.05 μg/L,最低值为 1.13 μg/L。其余 4 种邻苯二甲酸酯都低于方法检出限。

不同地点管网自来水中邻苯二甲酸酯的质量浓度有明显差异,可能与饮用水的水源有一定关系。合肥市饮用水的水源主要是董铺水库和巢湖的西半湖,由于饮用水从同一水厂通过不同的给水排水设备到达终端用户,自来水输配过程中的渗析程度不同造成。

根据文献 [4-5],日本东京自来水管网中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的质量浓度为 0.06 μg/L ~ 1.8 μg/L,德国以地下水为源水的某城市管网中邻苯二甲酸酯 0.02 μg/L ~

0.33 μg/L。杭州市郊区 10 个自来水管厂的自来水中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯为 0 μg/L ~ 17 μg/L,邻苯二甲酸二丁酯为 3.0 μg/L ~ 76 μg/L^[6],合肥市饮用水中的邻苯二甲酸酯的质量浓度略高于上述国家,低于杭州。

《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)规定邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯标准为 8 μg/L,邻苯二甲酸二丁酯的参考标准为 3 μg/L。美国国家环境保护局 (USEPA)规定了一种酞酸酯的饮用水标准,即邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯应低于 6 μg/L。监测结果表明,合肥市饮用水中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯质量浓度低于我国饮用水和美国 EPA 规定的限值。邻苯二甲酸二丁酯的质量浓度高于我国饮用水的参考标准。根据 1997 年美国国家环保局 (USEPA)提出的饮用水规程和健康建议,美国对邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的最终管理目标值为 0。合肥市饮用水中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯质量浓度水平离最终目标(暴露零风险)还有一定的差距。

2.2 合肥市饮用水源水中邻苯二甲酸酯的污染现状

合肥市饮用水源水中 PAEs 的检测结果见表 2。

表 2 合肥市饮用水源水中 PAEs 检测结果 μg/L

点位	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
1#	—	—	7.25	—	1.85	—
2#	—	—	5.95	—	1.68	—
3#	—	—	6.57	—	1.94	—
4#	—	—	5.43	—	1.65	—

DMP(邻苯二甲酸二甲酯)、DEP(邻苯二甲酸二乙酯)、DBP(邻苯二甲酸二丁酯)、BBP(邻苯二甲酸丁基苄基酯)、DOP(邻苯二甲酸二正辛酯)、DEHP(邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯)。

邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯在每个采样点都有检出,邻苯二甲酸二丁酯最高值为 7.25 μg/L,最低值为 5.43 μg/L,邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯达 1.94 μg/L,最低值为 1.65 μg/L。其余 4 种邻苯二甲酸酯都低于方法的检出限。董铺水库的进水区邻苯二甲酸酯类浓度大于水库的大坝处,巢湖西半湖的塘西处为合肥市某水厂的取水口,邻苯二甲酸酯的污染比湖中心严重。董铺水库的进水区邻苯二甲酸二丁酯质量浓度高于巢湖,最高值为 7.25 μg/L。而对董铺

水库和巢湖水质常规指标监测结果显示,董铺水库的水质明显优于巢湖水,邻苯二甲酸二丁酯是塑料制品的主要原料,可能因为董铺水库受到“白色垃圾污染”比较严重^[7]。

根据文献 [8 - 9],日本东京水源水地表水中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯质量浓度为 4.3 $\mu\text{g/L}$ ~ 4.6 $\mu\text{g/L}$,邻苯二甲酸二丁酯为 0.21 $\mu\text{g/L}$ ~ 1.4 $\mu\text{g/L}$;美国水源水休伦湖和特拉华河中邻苯二甲酸二丁酯为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~ 50 $\mu\text{g/L}$,邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~ 33.5 $\mu\text{g/L}$;瑞典水源水仰马伦湖和斯文坦河中邻苯二甲酸二丁酯为 0.32 $\mu\text{g/L}$ ~ 3.1 $\mu\text{g/L}$,邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯为 0.39 $\mu\text{g/L}$ ~ 1.98 $\mu\text{g/L}$ 。杭州市附近 10 个市、县的自来水管网的源水中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯质量浓度为 0 $\mu\text{g/L}$ ~ 17 $\mu\text{g/L}$,邻苯二甲酸二丁酯为 3.0 $\mu\text{g/L}$ ~ 33 $\mu\text{g/L}$;北京水源水怀柔水库、官厅水库和密云水库中邻苯二甲酸二丁酯为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ~ 25 $\mu\text{g/L}$;长江(武汉段)和汉江为水源的出厂水中邻苯二甲酸二丁酯为 5.04 $\mu\text{g/L}$ 和 9.7 $\mu\text{g/L}$ ^[10-12]。合肥市水源水中的邻苯二甲酸酯的质量浓度略高于上述国家,所有测点邻苯二甲酸二丁酯质量浓度均超过《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002),最高超标 2.4 倍。

2.3 PAEs 在水处理及供水过程中的浓度变化

分别在合肥某水厂水源水、出厂水和居民家中自来水管网中采集样品进行分析,结果见图 1。

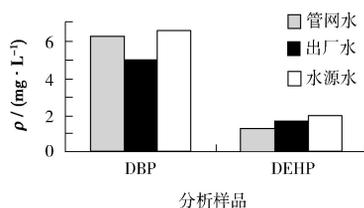


图 1 邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯在水处理及供水过程中的浓度变化

由图 1 可见,目前水厂的处理工艺对邻苯二甲酸酯的去除能力有限。

3 结论

(1)合肥市饮用水受到邻苯二甲酸酯类不同程度的污染,主要是邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异辛酯,合肥市饮用水中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯浓度低于我国饮用水和美国 EPA 规定的限值。

(2)合肥市饮用水源地主要邻苯二甲酸酯类是邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异辛酯,所有测点邻苯二甲酸二丁酯质量浓度均超过国家标准,水库进水区邻苯二甲酸二丁酯质量浓度最高,超标 2.4 倍。

(3)目前水厂的处理工艺对邻苯二甲酸酯的去除能力有限,邻苯二甲酸酯类在水处理和供水过程中浓度变化不稳定。

【参考文献】

- [1] 赵文红. 酞酸酯类增塑剂毒理研究进展 [J]. 环境与职业医学, 2003, 20(2): 135 - 138.
- [2] 于涵, 胡建英, 金晓辉, 等. 北方某水厂原水和处理过程中邻苯二甲酸酯类的监测 [J]. 给水排水, 2005, 31(6): 20 - 23.
- [3] U. S. EPA method 8061. Phthalate Esters by gas chromatography with electron capture detection (GC/ECD) [S].
- [4] PENALVER A, POCURULL E, BORRULL F, et al. Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection [J]. J Chromatogr A, 2000, 872: 191 - 201.
- [5] CASAJUANA N, LACORTE S. Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water [J]. Chromatographia, 2003, 57(9 - 10): 649 - 655.
- [6] 吴平谷, 韩关根, 王惠华, 等. 饮用水中邻苯二甲酸酯类的调查 [J]. 环境与健康杂志, 1999, 16(6): 338 - 339.
- [7] 朱余, 王凤. 巢湖流域水质状况与环境目标可达性分析 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(6): 22 - 23.
- [8] 叶常明. 环境中邻苯二甲酸酯 [J]. 环境科学进展, 1993, 1(2): 36 - 47.
- [9] FATOKL O S, NOMA A. Solid phase extraction method for selective determination of phthalate esters in the aquatic environment [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 140: 85 - 98.
- [10] 胡晓宇, 张克荣, 孙俊红, 等. 中国环境中邻苯二甲酸酯类化合物污染的研究 [J]. 中国卫生检疫杂志, 2003, 13(1): 9 - 15.
- [11] 林兴桃. 北京地区水中邻苯二甲酸酯类环境技术的研究 [C]. 北京: 北京工业大学, 2003.
- [12] 文峰, 范莉, 尹辉. 岷江成都段有机物污染调查 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(3): 22 - 25.