

# 苏州河表层沉积物中邻苯二甲酸酯的分布特征及风险评价

胡雄星, 韩中豪

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

**摘要:** 用 GC/MS 对苏州河表层沉积物中的 6 种邻苯二甲酸酯(PAEs) 进行了分析。苏州河沉积物中邻苯二甲酸酯为  $0.98 \mu\text{g/g} \sim 7.72 \mu\text{g/g}$ , 从上游到下游呈升高趋势, 市区段含量高于郊区段(平均值分别为  $6.44 \mu\text{g/g}$  和  $1.88 \mu\text{g/g}$ ), 工业污染和城市活动是水环境中邻苯二甲酸酯的主要来源。沉积物中主要检出 4 种邻苯二甲酸酯, 组分分布模式显示双峰特征, 峰值出现在邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DEHP) 和邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)。组分分布特征与不同组分在源释放、降解速率、对沉积物的吸附性能等方面的特性有关。总有机碳是影响沉积物中邻苯二甲酸酯分布的重要因素。与环境风险限值相比, 苏州河表层沉积物存在一定的 DEHP 污染风险。

**关键词:** 邻苯二甲酸酯; 表层沉积物; 分布特征; 风险评价; 苏州河

中图分类号: X824 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2011) S<sub>0</sub>-0049-04

## Distribution of Phthalic Acid Esters in Surface Sediments from Suzhou River and Its Risk Evaluation

HU Xiong-xing, HAN Zhong-hao

(Shanghai Environmental Monitoring Centre, Shanghai, 200030 China)

**Abstract:** Surface sediments were collected from Suzhou River in Shanghai, China and analyzed for 6 kinds of phthalic acid esters(PAEs) by GC/MS. The total concentration range of PAEs in surface sediments was  $0.98 \sim 7.72 \mu\text{g/g}$ , with average value of  $6.44 \mu\text{g/g}$  and  $1.88 \mu\text{g/g}$  at cantonal section and suburb section in Shanghai, respectively. PAEs content increasing from upper to downstream Suzhou River implicated that industrial pollution and citizen activity were the main source of PAEs to aquatic environment. 4 kinds of PAEs were detected in sediments and distribution characteristics of PAEs components displayed double peak, with peak values appearing at Di-(2-ethyl) hexyl phthalate(DEHP) and dibutyl phthalate(DBP). The distribution characteristics of PAEs components was associated with some factors, such as the source of PAEs components, physicochemical property of sediments, degradation rate and absorbability of PAEs in sediment, and so on. Correlation analysis showed that TOC content influenced the distribution of PAEs in sediment strongly. The concentration of DEHP was higher than Environmental Risk Limits(ERLs), which implicated that there was some potential ecological risk in surface sediments of Suzhou River.

**Key words:** Phthalic acid esters; Surface sediments; Distribution characteristics; Risk evaluation; Suzhou River

邻苯二甲酸酯(Phthalic Acid Esters, 简称 PAEs) 是一类重要的有机化合物, 在工业上具有广泛的用途。由于人类社会的大量生产和广泛使用, 邻苯二甲酸酯已成为地球上最广泛存在的环境污染物之一。在大气、水体、土壤等环境介质中均可检测到邻苯二甲酸酯类污染物的存在<sup>[1-7]</sup>。邻苯二

收稿日期: 2011-11-10

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973) 基金资助项目(2003CB415003); 上海市科委重大科技基金资助项目(09DZ1200107)

作者简介: 胡雄星(1977—), 男, 浙江永康人, 工程师, 博士, 主要研究方向为环境监测与评价。

甲酸酯引起的环境污染已受到全球性关注,1977 年美国国家环保局将 6 种 PAEs 列为优先控制的有毒污染物,1997 年世界野生动物基金会(WWF)列出的 68 种环境激素类物质中包括 8 种 PAEs。

苏州河是上海市重要的过境河流,苏州河流域是上海市重要的农业和工业基地,也是重要的景观水体,但目前有关苏州河沉积物中邻苯二甲酸酯的分布情况尚未见报道。

现对苏州河表层沉积物中的 6 种邻苯二甲酸酯进行了测定,分析了邻苯二甲酸酯的分布特征,并对邻苯二甲酸酯的污染水平和环境风险进行了初步的评价。

## 1 研究方法

### 1.1 样品采集

苏州河采样断面见图 1。采样点包括苏州河上游到下游 6 个代表性断面,分别为:1—赵屯,2—白鹤,3—黄渡,4—华漕,5—武宁路,6—浙江路。具体点位用手持式 GPS 卫星定位,采样工具为抓斗式采泥器,采样位置为河流中心。样品采集后即放入冷藏室保存(0~4℃),以备后处理和分析。

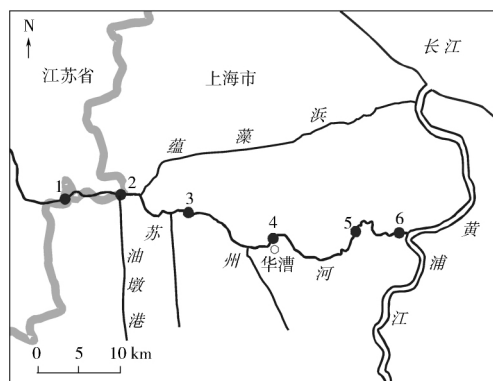


图 1 苏州河表层沉积物采样点位

Fig. 1 Sampling map of surface sediment in Suzhou River

### 1.2 样品处理

样品经冷冻干燥后,研磨过 100 目筛。称取 20 g 样品,加入回收率指示物标准使用溶液 10  $\mu$ L,用 60 ml  $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{丙酮})=1:1$  超声波提取 30 min,经无水硫酸钠过滤收集至浓缩管,重复 2 次,合并提取液。将提取液用吹氮浓缩仪浓缩至 1 mL~2 mL,浓缩液过经 Florisil 柱净化,继续吹至 1 mL,加入内标化合物进行 GC/MS 分析。

### 1.3 样品分析

方法依据为 EPA8270C,所用仪器为 Agilent 5973 inert GC/MS。

气相色谱条件:色谱柱:DB-5 毛细管柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.32  $\mu$ m),初始柱温为 40℃,保持 4 min,以 8.0℃/min 的速率升温至 280℃;载气:氦气;流量:1 mL/min;进样口温度:280℃,进样方式为非分流进样。

质谱条件:离子源,电子能量为 70 eV;离子源温度:180℃;传输线温度:280℃。

示踪物(surrogate)包括 2-fluorophenol、phenol- $d_5$ 、2-chlorophenol- $d_4$ 、1,2-dichlorobenzene- $d_4$ 、nitrobenzene- $d_5$ 、2-fluorobiphenyl、2,4,6-tri-bromophenol、p-terphenyl- $d_{14}$ ,内标物为 1,4-dichlorobenzene- $d_4$ 、naphthalene- $d_8$ 、acenaphthene- $d_{10}$ 、phenanthrene- $d_{10}$ 、chrysene- $d_{12}$ 、perylene- $d_{12}$ 。混合标准样、示踪物和内标物均购自美国 Supelco 公司。

以样品和标准中的内标化合物为参比物,根据目标化合物同参比物的相对保留时间和质谱图进行对照定性,用混合标准样以内标法定量,示踪物回收率为 80%~120%,方法检出限为 0.01  $\mu$ g/g~0.05  $\mu$ g/g。

沉积物中总有机碳用德国 Analytikjena AG 公司 multi N/C 3000 TOC/TNb 分析仪测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 邻苯二甲酸酯的空间分布特征及来源分析

苏州河表层沉积物中邻苯二甲酸酯的分析结果见表 1。

表 1 苏州河表层沉积物中邻苯二甲酸酯含量分布<sup>①</sup>

采样点	from Suzhou River <sup>①</sup>					
	赵屯	白鹤	黄渡	华漕	武宁路桥	浙江路桥
DMP	—	—	—	—	—	—
DEP	—	—	—	0.11	—	—
DBP	0.26	0.55	0.61	0.40	0.51	0.67
BBP	—	—	—	—	0.10	0.14
DEHP	0.72	1.01	1.13	2.73	4.55	6.91
DOP	—	—	—	—	—	—
$\Sigma$ PAEs	0.98	1.55	1.75	3.24	5.17	7.72
$\varphi(\text{TOC})/\%$	1.18	1.11	0.85	0.83	1.88	2.29

①  $\Sigma$ PAEs 为邻苯二甲酸酯总量; TOC 为总有机碳。

沉积物中邻苯二甲酸酯总量为  $0.98 \mu\text{g/g} \sim 7.72 \mu\text{g/g}$  从上游到下游其值明显上升,其中以下游的浙江路桥值最高。上海市境内苏州河一般以华漕断面以上为郊区段,华漕断面以下为市区段。苏州河市区段(武宁路桥~浙江路桥)和郊区段(赵屯~华漕)沉积物中邻苯二甲酸酯的平均值分别为  $6.44 \mu\text{g/g}$  和  $1.88 \mu\text{g/g}$ ,市区段明显高于郊区段。郊区段沉积物中邻苯二甲酸酯值分布比较均匀,市区段从上游到下游其值呈升高态势。

邻苯二甲酸酯在工业具有广泛的用途,以其为原料的工业制品在人类的生产和生活中也得到普遍的应用,导致环境中邻苯二甲酸酯类污染物的来源相当广泛。苏州河表层沉积物中邻苯二甲酸酯的空间分布特征与其两岸的工农业布局及城市分布存在一定的相关性,即在工业分布较多及主城区附近的市区段水域邻苯二甲酸酯含量较高,而以农业分布为主的郊区段邻苯二甲酸酯含量相对较低,表明工业污染和城市活动(包括生活废水排放、船舶航运、码头装卸、大气干湿沉降等)是水环境中邻苯二甲酸酯的主要来源。

## 2.2 邻苯二甲酸酯的组分分布模式

苏州河表层沉积物中有 4 种邻苯二甲酸酯组分检出,其中 DEHP 和 DBP 的检出率达到 100%,DEP 和 BBP 在下游部分断面检出。以 6 种组分按分子质量由小到大排列为横坐标,其值为纵坐标,显示邻苯二甲酸酯的组分分布模式,见图 2。

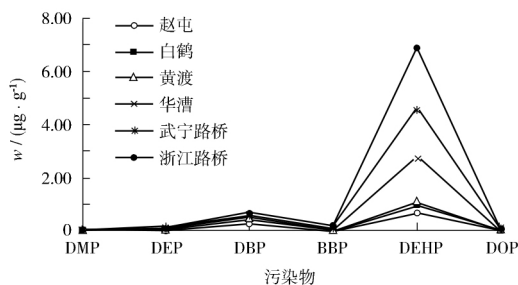


图 2 苏州河表层沉积物中邻苯二甲酸酯的组分分布模式

Fig. 2 Distribution characteristics of PAEs components in surface sediments from Suzhou River

由图 2 可见,苏州河不同断面表层沉积物中邻苯二甲酸酯的组分分布模式基本相同,均显示双峰分布特征,峰值出现在 DEHP 和 DBP,DEHP 和 DBP 含量占邻苯二甲酸酯总量的 98% 以上;DEHP 值高于 DBP  $\omega(\text{DEHP})/\omega(\text{DBP}) = 1.8 \sim 10.3$ 。这

种分布特征与 Yuan 等<sup>[8]</sup>研究台湾地区河流沉积物中 PAEs 的组分分布特征相似。

## 2.3 邻苯二甲酸酯分布的影响因素分析

沉积物对有机化合物的吸附性能与化合物本身的性质及沉积物的物化性质有关。苏州河表层沉积物中邻苯二甲酸酯总量与总有机碳(TOC)含量的相关性分析( $n=6$ )结果表明,两者在  $p=0.05$  的置信水平上相关性显著( $r=0.87$ ),说明总有机碳是影响沉积物中邻苯二甲酸酯分布的重要因素。邻苯二甲酸酯辛醇~水分配系数较高,具有低水溶性、高脂溶性的特性,易被有机颗粒物富集。总有机碳代表了沉积物中的有机质含量,沉积物中的总有机碳含量越高,其对邻苯二甲酸酯的吸附能力也越强,导致沉积物中邻苯二甲酸酯含量的升高。

图 2 显示了沉积物中邻苯二甲酸酯的组分分布模式,沉积物中邻苯二甲酸酯的组分分布与不同组分在源释放、降解速率、对沉积物的吸附性能等方面的特征有关。苏州河表层沉积物中邻苯二甲酸酯的组分分布特征反映了水环境中邻苯二甲酸酯的来源以 DEHP 和 DBP 为主,这与不同组分的使用量和环境释放量存在差异有关。国内外使用量最大的邻苯二甲酸酯为 DEHP 和 DBP,如 1997 年我国邻苯二甲酸酯产量达到 70 万 t,主要产品为 DEHP、DBP 等<sup>[9]</sup>。水环境中邻苯二甲酸酯消失的主要过程是生物降解反应<sup>[10]</sup>,降解速率随着烷基链长度和分枝侧链的增加而下降,高分子质量的 DEHP、DOP 等较难被降解<sup>[11]</sup>。此外,由于高分子质量的长烷基链化合物更易于在沉积物上吸附富集<sup>[12]</sup>,这也是导致沉积物中 DEHP 含量较高的一个重要因素之一。

## 2.4 邻苯二甲酸酯的污染水平和环境风险评价

目前有关沉积物中邻苯二甲酸酯的环境风险评价研究较少。Van Wezel 等<sup>[13]</sup>通过对邻苯二甲酸酯内分泌干扰性的深入研究,认为 DBP、DEHP、BBP、DEP 和 DHP 具有内分泌干扰性,并通过大量的体内和体外毒理实验提出了 DEHP 和 DBP 的环境风险限值(Environmental Risk Limits, ERLs)概念,建议沉积物中 DEHP 和 DBP 的 ERLs 值分别为  $1.0 \mu\text{g/g}$  和  $0.7 \mu\text{g/g}$ 。当环境中的 PAEs 浓度 < ERLs 值时,认为不存在 PAEs 的内分泌干扰和生态毒性风险。苏州河不同断面表层沉积物中 DBP 含量均低于 ERLs 值,而 DEHP 在除赵屯外的其他断面均高于 ERLs 值,表明与 ERLs 相比,苏州河表

层沉积物存在一定的 DEHP 污染风险。

### 3 结论

苏州河表层沉积物中邻苯二甲酸酯含量从上游到下游呈升高趋势,市区段含量高于郊区段,表明工业污染和城市活动是水环境中邻苯二甲酸酯的主要来源。相关性分析表明,总有机碳是影响沉积物中邻苯二甲酸酯分布的重要因素。沉积物中主要检出 4 种邻苯二甲酸酯,组分分布模式显示双峰特征,峰值出现在 DEHP 和 DBP,DEHP 含量高于 DBP。沉积物中邻苯二甲酸酯的组分分布与不同组分在源释放、降解速率、对沉积物的吸附性能等方面的特性有关。与环境风险限值相比,苏州河表层沉积物存在一定的 DEHP 污染风险。

#### [参考文献]

- [1] STAPLES C A, PETERSON D R, PARKERTON T F. The environmental fate of phthalate esters: a literature review [J]. *Chemosphere*, 1997(35): 667-749.
- [2] WATANABE T. Determination of dialkyl phthalates in high altitude atmosphere for validation of sampling method using a helicopter [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2001, 66(4): 456-463.
- [3] 沙玉娟, 夏星辉, 肖翔群. 黄河中下游水体中邻苯二甲酸酯的分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2006, 26(1): 120-124.
- [4] 曾巧云, 莫测辉, 蔡全英, 等. 邻苯二甲酸二丁酯在不同品种菜心-土壤系统的累积 [J]. *中国环境科学*, 2006, 26(3): 333-336.
- [5] 熊鹏翔, 龚娴, 邓磊. 南昌市农田土壤和水样中邻苯二甲酸酯污染物的分析 [J]. *化学通报*, 2008(8): 636-640.
- [6] 费勇, 陈江, 倪晓芳, 等. 湖州地区土壤邻苯二甲酸酯空间分布现状特征分析 [J]. *农业环境与发展*, 2010(2): 83-86.
- [7] 张付海, 张敏, 朱余, 等. 合肥市饮用水和水源水中邻苯二甲酸酯的污染现状调查 [J]. *环境监测管理与技术*, 2008, 20(2): 22-24.
- [8] YUAN SY, LIU C, LIAO C S, et al. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments [J]. *Chemosphere*, 2002(49): 1295-1299.
- [9] 张志新. 增塑剂 [J]. *化工技术经济*, 2000, 18(3): 53-55.
- [10] 叶常明, 田康. 邻苯二甲酸酯类化合物生物降解动力学 [J]. *环境科学学报*, 1989, 9(1): 37.
- [11] ZIOGOU K, KIRK P W W, LESTER J N, et al. Behavior of phthalic acid esters during batch anaerobic digestion of sludge [J]. *Water Research*, 1989, 23(6): 743-748.
- [12] 叶常明. 环境中的邻苯二甲酸酯 [J]. *环境科学进展*, 1993, 1(2): 36-47.
- [13] VAN WEZEL A P, VAN VLAARDINGEN P, POSTHUMUS R, et al. Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, 46(3): 305-321.

### · 简讯 ·

## 纸巾、暖风干手机不利环保

人民网消息 美国马萨诸塞州技术研究院日前完成了对全球“最绿色”干手方式的研究。在对目前公共洗手间里最为常见的 7 种干手方式进行比较后,科研人员指出,纸巾和暖风干手机的环境成本最高,比市场上英国戴森冷空气干手机的碳排放高出 70%。

《卫报》评论称,此研究有助于消费者辨别“漂绿”的相关产品,更好地比较各种产品的环境影响。“漂绿”通常指商家对于某种产品的环保功能的误导性营销,假借环保之名,进行伪环保的行为。

马萨诸塞州技术研究院研究了产品从源头到末端的整个生命周期,即从原材料、制造商、使用到末端——包括运输、配药师、垃圾箱、垃圾运输等(各环节)。而先前对干手方式的科学研究倾向于病菌的滋生与传播,重点在于传染病的控制和对公共健康有影响的病毒防治。

一般情况下,消费者认为回收再利用的纸巾对环境有益。但本次研究发现,考虑到 CO<sub>2</sub> 排放和水的耗用量,回收再利用的纸巾对环境的影响近似等同于原始纸巾。

在美国,填埋场的垃圾有 2% 都是纸巾。由于会制造垃圾、耗费能源和水,无论是回收利用,还是利用原始木浆,纸巾的碳排放量均是戴森 Airblade 干手机的 3 倍多。

相比较而言,暖风干手机虽仅在使用时才对环境产生影响,但由于电能转化成热能的原理,再加上传统干手机效率较低,因此暖风干手机的效率尚不足戴森 Airblade 干手机的 80%。

戴森集团的创始人、无袋式真空吸尘器的发明者詹姆斯·戴森(James Dyson)指出,该研究结果与其产品并无紧密关联。目前该公司的产品在全世界 34 个国家均有销售,去年的销售额增长了近 70%。他表示,“像真空吸尘器一样,纸巾和暖风干手机已经过时了。随着技术的进步,人们想更快、更完全将手变干,同时不损害环境。”

摘自 www.jshb.gov.cn 2011-11-22