

桂林市农村土壤中酞酸酯类污染抽样分析

Investigation on Phthalate Esters Pollution of Soil in Part Rural Areas in Guilin

刘三长¹, 蒋翔², 陈发挺³LIU San-zhang¹, JIANG Xiang², CHEN Fa-ting³

(1. 桂林市环境监测中心站, 广西桂林 541002; 2. 灵川县环境保护监测站, 广西灵川 541200; 3. 全州县环境保护监测站, 广西全州 541500)

(1. Guilin Environment Monitoring Center Station, Guilin, Guangxi, 541002, China; 2. Lingchuan County Environment Protect Monitoring Station, Lingchuan, Guangxi, 541200, China; 3. Quanzhou County Environment Protect Monitoring Station, Quanzhou, Guangxi, 541500, China)

摘要:选择桂林市灵川县大圩镇吕岸村、阳朔县白沙镇凉水井村、兴安县溶江镇莲塘村 3 个村庄, 进行土壤中 6 种酞酸酯[邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)]的调查分析。结果显示, 各类监测点 DEHP 含量的平均值比邻苯 DBP 高; 酞酸酯浓度范围为 0.001~1.168 mg/kg; 总酞酸酯浓度平均值依次为凉水井村农田>凉水井村菜地>莲塘村葡萄园>凉水井村柚子园>凉水井村金桔园>吕岸村菜地。这表明, 酞酸酯类对环境已经产生影响, 应引起足够关注。

关键词:土壤环境 酞酸酯类 污染调查

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2013)04-0243-04

Abstract: Lvan village in Daxu town of Lingchuan county, Lingshuijing village in Baisha town of Yangshuo county, and Liantang village in Rongjiang town of Xingan county, three natural villages in Guilin were chosen to investigate and analyze 6 phthalate esters in soil. The results show that the average concentration of DEHP in all monitoring sites is higher than the average concentration of DBP, with the total concentration of phthalate esters ranging from 0.001 mg/kg to 1.168 mg/kg. The order of monitoring sites (from high to low in terms of total concentration of phthalate esters) is: farmland in Liangshuijing village, vegetable plot in Liangshuijing village, vineyard in Liantang village, grapefruit garden in Liangshuijing village, kumquat garden in Liangshuijing village and vegetable plot in Lvan village, which indicates the effects of phthalate esters on the environment and enough attention should be arisen.

Key words: soil environment, phthalate esters, pollution investigation

酞酸酯类(Phthalate Esters, 以下简称 PAEs)是世界上生产量大、应用面广的人工合成有机化合物, 可以作为增塑剂、溶剂、助剂, 目前被广泛应用于

塑料制品、农药载体、驱虫剂、食品包装材料、清洁剂、润滑油、油漆、涂料等产品中。随着工农业生产的不断发展和塑料制品的广泛使用, 导致从大气到土壤、从水体到食品都能检测出酞酸酯, 酞酸酯类已成为全球最普遍的一类持久性环境污染物。美国国家环保局(EPA)公布的水环境中 129 种优先污染物的名单、归宿与分类中就包含有酞酸酯类中的 6 种酞酸酯, 分别为邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DE-

收稿日期: 2013-06-15

修回日期: 2013-08-05

作者简介: 刘三长(1967-), 男, 高级工程师, 主要从事环境监测与管理工作。

HP)、邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)^[1]。国家《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)对集中式饮用水地表水源地的特定检测项目中也有 DBP 和 DEHP 的控制指标。

酞酸酯类虽然急性毒性较低,人体摄入后几乎没有急性中毒的表现,但这并不意味着其安全,相反其慢性毒性对人类的危害相当大,可导致动物存活率降低、体重减轻、肝肾功能下降、血中红细胞减少,长期大量摄取会导致基因突变和肝癌,降低生殖能力。土壤是酞酸酯迁移的中转站和存储库,近年来,国内外学者对酞酸酯在土壤中的迁移和降解等方面做了很多研究,对土壤中的酞酸酯污染也进行了许多调查,但是结合国家环保部下发的“指令性农村环境质量试点监测”进行土壤酞酸酯污染的调查尚不多见。本文按照国家环保部农村环境质量试点监测任务中的指定范围,选择桂林市部分农村土壤中酞酸酯污染进行调查,旨在为今后拓展农村环境质量土壤监测工作提供参考。

1 调查区域与监测方法

结合国家农村环境质量试点监测工作要求,选择桂林市灵川县大圩镇吕岸村、阳朔县白沙镇凉水井村、兴安县溶江镇莲塘村3个村庄进行调查。

1.1 调查村基本情况

灵川县大圩镇吕岸村,有住户94户,总人口390人,耕地面积40余hm²,主要种植蔬菜。上半年以苦瓜、茄干、豆角,下半年以葱花、莴笋为主导产业,到2010年已形成规模性蔬菜种植。阳朔县白沙镇凉水井村,有住户46户,总人口228人,耕地面积约12.5hm²,果园约33.3hm²,2004年开始主要种植金桔、沙田柚等水果。兴安县溶江镇莲塘村,有住户70户,总人口360人,耕地面积76hm²,其中水田园29.3hm²,旱地25.3hm²,林地21.3hm²,一直以种植水稻为主,到2008年,发展成为葡萄种植为主、水稻种植为辅的模式。

1.2 采样布点及样品采集

根据国家环保部《2010年全国环境监测工作要点》^[2]要求,在调查区域布设菜地4个采样点、果园7个采样点、农田5个采样点,共16个土壤监测点,各类监测点具体情况见表1。

土壤采样按照《土壤环境监测技术规范》^[3]和《2010年全国环境监测工作要点》的具体要求进行。

采集表层土壤(0~20cm),且在1m²内布设5个采样点,每个点采集1kg土壤,等量均匀(四分法)混合后为一个样品。有机样品用玻璃瓶装样,送回实验室冷冻(-20℃)保存。

表1 土壤监测点位

县域	点位名称及编号	纬度	经度
灵川县	吕岸村蔬菜地1#	110°26'27"	25°10'53"
	吕岸村蔬菜地2#	110°26'40"	25°10'51"
阳朔县	果园3#	24°50'52"	110°26'36"
	果园4#	24°50'48"	110°26'28"
	菜地5#	24°50'51"	110°26'34"
	菜地6#	24°51'06"	110°26'40"
	农田7#	24°50'54"	110°26'13"
	农田8#	24°50'36"	110°26'11"
	农田9#	24°51'11"	110°26'43"
	金桔园10#	24°50'43"	110°26'23"
	金桔园11#	24°50'47"	110°26'34"
	金桔园12#	24°50'58"	110°26'42"
兴安县	莲塘村农田13#	110°29'1"	25°35'17"
	莲塘村农田14#	110°29'7"	25°35'21"
	莲塘村葡萄园15#	110°29'21"	25°35'13"
	莲塘村葡萄园16#	110°29'6"	25°35'29"

1.3 样品分析^[4]

1.3.1 主要仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪:GC/MS-QP2010,日本岛津;色谱柱型号:DB-1MS(30m×0.25mm×0.25μm);超声波清洗器;旋转蒸发仪;氮吹仪;300mL具塞三角烧瓶;佛罗里硅土;二氯甲烷、正己烷为色谱纯,丙酮、无水硫酸钠等为分析纯。酞酸酯(PAEs)标准溶液,购于国家环境保护总局标准样品研究所。

1.3.2 样品处理

样品经过自然风干后,研磨并过60目筛,分析时称取20g样品,用50mL丙酮和50mL二氯甲烷混合溶剂在超声清洗器中萃取30min,取60mL萃取液先用无水硫酸钠除水,再过已经活化佛罗里硅土柱,用1:1丙酮和正己烷溶剂洗脱,收集洗脱液,浓缩至1mL,待用。

1.3.3 GC/MS分析条件

扫描方式:SIM方式;根据保留时间和扣除背景后的样品质谱图与参考质谱图中的特征离子比较,完成各化合物的定性。

色谱分离条件:柱箱起始温度80℃,保持1.0min,以20℃/min升到140℃,再以10℃/min到280℃,保持3.0℃/min;进样口温度:250℃;输送线温度:250℃;离子源温度:170℃;进样口:分流不分流模式;样品注射体积:1μL;载气:氦气为2.28mL/

min。

2 结果与分析

2.1 钛酸酯监测结果

16 个土壤监测点,除莲塘村农田外,钛酸酯均有检出。各类监测点中 DEHP 平均值均比 DBP 高。这与我国增塑剂品种中,DEHP 的性价比最好、使用量最大的情况相符,其次与我市增塑剂制品的使用量和使用时间相吻合,也与塑料包装物中 DEHP、DBP 使用最普遍相一致。

由表 2 可知,灵川县吕岸村蔬菜地 2 个监测点邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 浓度范围 0.0007~0.0015mg/kg,其他 5 种钛酸酯未检出。

在阳朔县凉水井村 10 个监测点中全部检出有邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯,邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 浓度范围 0.0175~0.4136mg/kg,邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) 浓度范围 0.0142~0.7543mg/kg,邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 浓度最大值的监测点位是农田 7#,表 2 各类监测点位酞酸酯 (PAEs) 监测结果

位置	点位名称及编号	DMP (mg/kg)	DEP (mg/kg)	DBP (mg/kg)	BBP (mg/kg)	DEHP (mg/kg)	DOP (mg/kg)
灵川县	吕岸村蔬菜地 1#	0.0001*	0.0001*	0.0007	0.0001*	0.0001*	0.0001*
	吕岸村蔬菜地 2#	0.0001*	0.0001*	0.0015	0.0001*	0.0001*	0.0001*
阳朔县	柚子园 3#	0.0001*	0.0001*	0.0175	0.0001*	0.1700	0.0001*
	柚子园 4#	0.0001*	0.0001*	0.2500	0.0001*	0.1820	0.0001*
	菜地 5#	0.0001*	0.0001*	0.1250	0.0001*	0.3500	0.0001*
	菜地 6#	0.0001*	0.0001*	0.3450	0.0001*	0.4020	0.0001*
	农田 7#	0.0001*	0.0001*	0.4136	0.0001*	0.3890	0.0001*
	农田 8#	0.0001*	0.0001*	0.2980	0.0001*	0.7543	0.0001*
	农田 9#	0.0001*	0.0001*	0.1740	0.0001*	0.5760	0.0001*
	金桔园 10#	0.0001*	0.0001*	0.2150	0.0001*	0.1090	0.0001*
	金桔园 11#	0.0001*	0.0001*	0.1120	0.0001*	0.0803	0.0001*
	金桔园 12#	0.0001*	0.0001*	0.0688	0.0001*	0.0142	0.0001*
兴安县	莲塘村农田 13#	0.0001*	0.0001	0.0001*	0.0001*	0.0001*	0.0001*
	莲塘村农田 14#	0.0001	0.0001*	0.0001*	0.0001*	0.0001*	0.0004
	莲塘村葡萄园 15#	0.0001*	0.0001*	0.0001*	0.0004	0.4680	0.0005
	莲塘村葡萄园 16#	0.0001*	0.0001*	0.0001*	0.0004	0.5280	0.0006

* 测试结果低于方法检出限时,按所使用方法的检出限报告。

表 3 各类监测点位酞酸酯 (PAEs) 监测结果统计

监测点位	土地类型	DBP(mg/kg)		DEHP(mg/kg)		PAEs(mg/kg)	
		平均值	浓度范围	平均值	浓度范围	∑PAEs	浓度范围
凉水井村	菜地	0.235	0.125~0.345	0.376	0.350~0.402	0.611	0.475~0.747
	柚子园	0.134	0.0175~0.250	0.176	0.170~0.182	0.310	0.188~0.432
	农田	0.295	0.174~0.414	0.573	0.389~0.754	0.868	0.562~1.168
	金桔园	0.132	0.0688~0.215	0.0678	0.0142~0.109	0.200	0.0830~0.324
吕岸村	菜地	0.0011	0.0007~0.0015	0.0001*	—	0.0014	0.001~0.002
莲塘村	农田	0.0001*	—	0.0001*	—	0.0001*	—
	葡萄园	0.0004	0.0004~0.0004	0.498	0.468~0.528	0.499	0.469~0.529

* 莲塘村农田 DBP、DEHP 均未检出,不参与统计和评价。

最小值的监测点位是柚子园 3#,邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯浓度最大值的监测点是农田 8#,最小值的监测点位是金桔园 12#。

兴安县莲塘村 4 个监测点中,葡萄园 15#、葡萄园 16# 中邻苯二甲酸丁基苜酯 (BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) 和邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP) 均有检出,其中 DEHP 浓度范围 0.4680~0.5280mg/kg,农田 13# 检出邻苯二甲酸二乙酯,农田 14# 检出邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二辛酯,但浓度很低。邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯污染结果与葡萄园一年中有半年以上时间覆盖农用薄膜的现象相吻合。

2.2 钛酸酯浓度特征分析

此次调查,以邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) 为主要污染物进行统计,最大值是凉水井村农田,∑PAEs 的顺序依次为凉水井村农田>凉水井村菜地菜地>莲塘村葡萄园>凉水井村柚子园>凉水井村金桔园 (表 3)。

杨国义等^[4]调查了广东省典型区域农业土壤中 6 种 PAEs 含量及分布特征, Σ PAEs 含量为未检出 ~25.99 mg/kg, 其中 92.8% 的样品分布在 ≤ 1 mg/kg 的范围内, 各种土地类型中 Σ PAEs 的顺序依次为水田 > 香蕉地 > 菜地 > 甘蔗地 > 果园地。关卉等^[5]调查了雷州半岛典型区域土壤中 16 种 PAEs 污染情况, 在 4 种类型土壤中, Σ PAEs 含量为未检出 ~5.453 mg/kg, 平均 0.736 mg/kg, PAEs 组分主要以 DBP、DEHP、DIP、BEHP 和 DAP 为主, Σ PAEs 含量排序为甘蔗地 > 水田 > 菜地 > 果园地。李存雄等^[6]调查了贵州省部分地区土壤中 6 种 PAEs 污染状况, Σ PAEs 为未检出 ~8.22 mg/kg, DBP 和 DEHP 检出率较高, 分别为 97.10% 和 90.89%。可以看出, 桂林市农村环境质量试点监测村土壤 Σ PAEs 含量与广东、贵州省等南方地区相比, 总体来说处于同一量级水平, 各地 DBP、DEHP 都有较高的检出率, 农田的 Σ PAEs 监测浓度在土地类型排序上都排在较前, 主要与农村使用塑料薄膜有关。莲塘村农田的酞酸酯类均未检出, 可能与当地农田使用塑料薄膜的时间和使用量以及使用后的有效处置有关。

由于我国目前尚无土壤 PAEs 的污染评价标准, 本文参照美国土壤中 PAEs 的控制标准 (DBP: 0.081, DEHP: 4.25) 和治理标准 (DBP: 8.1, DEHP: 50) 进行评价, 评价结果见表 4。由表 4 可知, 凉水井村的农田、菜地、柚子园和莲塘村的葡萄园土壤中 DBP 浓度超过控制标准, 但达到治理标准, 其他调查点的 DBP 浓度达到控制标准和治理标准, 全部调查点的 DEHP 浓度达到控制标准和治理标准。

表 4 土壤酞酸酯监测结果与评价

监测点位	土地类型	DBP		DEHP	
		参照控制标准评价	参照治理标准评价	参照控制标准评价	参照治理标准评价
凉水井村	菜地	超标 3.64 倍	不需治理	达标	不需治理
	柚子园	超标 1.17 倍	不需治理	达标	不需治理
	农田	超标 6.07 倍	不需治理	达标	不需治理
	金桔园	达标	不需治理	达标	不需治理
吕岸村	菜地	达标	不需治理	达标	不需治理
莲塘村	农田	达标	不需治理	达标	不需治理
	葡萄园	超标 5.15 倍	不需治理	达标	不需治理

3 结论

通过对桂林农村土壤中酞酸酯类污染的调查, 得出如下结论:

(1) 在桂林市农村环境质量试点监测 16 个土壤监测点, 酞酸酯均有检出。各类监测点中 DEHP 平均值均比 DBP 平均值高。各类监测点 Σ PAEs 浓度平均值依次为凉水井村农田 > 凉水井村菜地菜地 > 莲塘村葡萄园 > 凉水井村柚子园 > 凉水井村金桔园。

(2) 由于 DBP、DEHP 已列入国家《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 集中式饮用水地表水源地特定项目监测中, 建议在国家指令性农村环境质量监测工作中, 土壤监测增加 DBP、DEHP 这两个监测项目。

(3) 农用薄膜作为一项农业技术进行推广, 为农业增产增收起到积极作用, 在农村有些地方的土地一年中有超过一半的时间覆盖薄膜, 但是随着时间推移, 薄膜带来的酞酸酯污染会越来越突出。这样, 不但土壤、植物中酞酸酯有残留, 经过大气污染物沉降、降水和地表径流等途径, 酞酸酯对饮用水水源也产生一定影响, 应引起足够关注。

参考文献:

- [1] 李桂祥, 罗星晔, 毛羽. 桂林市农村环境质量试点监测村土壤酞酸酯类污染调查[J]. 农业资源与环境学报, 2011, 28(5): 125-127.
- [2] 中华人民共和国环境保护部. 2010 年全国环境监测工作要点[环办[2010]1 号[EB/OL]. (2010-01-04). http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgt/201001/t20100121_184736.htm.
- [3] 国家环境保护总局. HJ/T166-2004 土壤环境监测技术规范[S/OL]. (2004-12-09). <http://www.docin.com/p-34416343.html>.
- [4] 杨国义, 张天彬, 高淑涛, 等. 广东省典型区域农业土壤中邻苯二甲酸酯含量的分布特征[J]. 应用生态学报, 2007, 18(10): 2308-2312.
- [5] 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.
- [6] 李存雄, 方志青, 张明时, 等. 贵州省部分地区土壤中酞酸酯类污染现状调查[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(1): 33-36.

(责任编辑: 尹 闯)