

酞酸酯在空气和土壤两相间迁移情况的初步研究*

朱媛媛^{1,2} 田靖³ 吴国平² 魏复盛^{2**}

(1. 清华大学环境学院, 北京, 100084; 2. 中国环境监测总站, 北京, 100012;
3. 鞍山市环境监测中心站, 鞍山, 114004)

摘要 以东北某钢铁厂及其周边区域为研究对象,利用气相色谱-质谱(GC-MS)方法分析了空气中15种酞酸酯的浓度,并采用基于实测浓度的逸度模型探讨了酞酸酯在空气和土壤两相间的迁移方向和迁移通量.结果表明,研究区域空气中15种酞酸酯总浓度(Σ PAEs)在170—487 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间;DMP(邻苯二甲酸二甲酯)、DEP(邻苯二甲酸二乙酯)和DPP(邻苯二甲酸二戊酯)从土壤相向空气相迁移,迁移通量分别为93.5—117.0 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$,50.2—108.2 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ 和9.4—15.5 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$;DiBP(邻苯二甲酸二异丁酯)、DBP(邻苯二甲酸二丁酯)、DEHP[邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯]和DINP(邻苯二甲酸二壬酯)从空气相向土壤相迁移,迁移通量分别为530.6—1395.9 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$,323.8—2408.8 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$,1302.7—9839.6 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ 和131.4—205.9 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$.

关键词 酞酸酯, 沉降通量, 逸度模型, 空气, 土壤.

酞酸酯,又名邻苯二甲酸酯,是环境内分泌干扰物,具有致畸、致突变和生殖发育毒性^[1-5].动物毒理学实验研究^[6-7]表明,酞酸酯对大白鼠和小白鼠有一定的致癌作用.由于酞酸酯化学性质稳定难降解,因此常用做塑料增塑剂,其用量大约占工业生产的95%^[8].在生产、使用和废弃过程中,酞酸酯易于缓慢地从塑料等制品向大气中挥发,通过大气干湿沉降污染土壤环境,而土壤中的酞酸酯也能缓慢释放到大气及周围环境中^[9-13].在一定排放条件下,空气和土壤中酞酸酯在两相间的迁移,对空气和土壤中酞酸酯的污染具有重要影响,但我国有关酞酸酯在空气和土壤两相间迁移的研究报道较少,现有技术手段难以直接测量酞酸酯在两相间的迁移通量,在目前排放条件下空气和土壤酞酸酯污染的趋势还很难预测.

酞酸酯在大气和土壤间不断地发生分配、迁移,直到其在环境介质中达到平衡状态,描述这种平衡分配过程的方法之一就是逸度.逸度概念最早于1901年由Lewis^[14]提出,指化合物在某相中的分压.现在所用的逸度模型是根据逸度算法基于质量守恒建立起来的一种反映有机污染物在环境各相中浓度、质量、相间通量等指标的预评价模型.逸度模型常用于研究污染物在环境多介质中的迁移规律,不少学者利用逸度及逸度模型的相关概念研究了污染物在空气土壤两相间交换的迁移方向及迁移通量,如Backe等^[15]利用逸度及逸度熵的原理,研究了瑞典南部空气和土壤两相间多氯联苯的迁移规律和迁移通量;Cousins等^[16]研究了英国土壤中多氯联苯、多环芳烃以及多氯代联二苯-对-二噁英在土壤-大气分配的平衡状态;Harner等^[17]研究了美国产棉区有机氯农药在气-土两相间的分配平衡状态及交换通量.

本文参照逸度模型Level III(第三级)^[18],以空气和土壤两相环境介质为研究对象,以东北某钢铁厂及其周边为研究区域,利用气相色谱-质谱(GC-MS)方法分析15种酞酸酯的浓度,采用基于实测浓度的逸度模型探讨了酞酸酯在空气和土壤两相间的迁移方向和迁移通量.

1 研究方法

1.1 实验方法

1.1.1 材料

酞酸酯标准溶液($1000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),Accustandard公司生产,包括15种单体,分别为邻苯二甲酸二甲

2012年1月31日收稿.

* 环境保护部全国土壤现状调查及污染防治项目.

** 通讯联系人, Tel:010-84943017; E-mail:weifs@cea.cn

酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸双(2-甲氧基乙基)酯(DMEP)、邻苯二甲酸双(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸双(2-乙氧基乙基)酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己基酯(DHP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸双(2-正丁氧基乙基)酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DINP). 内标溶液($2000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), ULTRA 公司生产, 包括萘- d_8 、蒽- d_{10} 、菲- d_{10} 、蒾- d_{12} 、芘- d_{12} 和 1,4 二氯苯- d_4 . 正己烷、丙酮和二氯甲烷有机溶剂为 J. T. Baker 公司生产, HPLC 级(色谱级). 替代物邻苯二甲酸二乙酯- d_4 为农残级.

1.1.2 样品采集及前处理

2008 年夏季, 在东北某钢铁厂及其周边区域用大流量 PUF(聚氨酯泡沫) 采样器采集空气样品, 颗粒物样品吸附在玻璃纤维滤膜上, 气态样品收集在 PUF 上, 流速 $200 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 采样时间 24 h. 滤膜和 PUF 经二氯甲烷加速溶剂萃取(ASE)、旋转蒸发、氮吹后, 用正己烷定容为 1.0 mL. 在空气采样点附近, 采集土壤表层 20—30 cm 的样品. 采样点位信息见表 1. 土壤样品采集方法及前处理方法见文献[19].

表 1 采样点信息

Table 1 Information of sampling sites

序号	采样点名称	采样点位置	城市功能或周边环境
1	炼钢	某钢铁公司炼钢厂	工业区
2	冷轧	某钢铁公司冷轧厂	工业区
3	炼铁	某钢铁公司炼铁厂	工业区
4	居民区	某居住区, 钢铁公司东 7 km 左右	居住区
5	开发区	某经济开发区, 钢铁公司西南 7 km 左右	工业区
6	风景区	某风景区, 钢铁公司东 27 km 左右	风景区

注: 表 1 中序号为 1—6 的采样点分别对应文献[19]表 1 中序号为 7—12 的采样点.

1.1.3 样品分析

样品分析采用美国 Agilent6890 GC(气相色谱)-5975MS(质谱)联用仪. 色谱条件: 载气(He)流速 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 色谱柱为 DB-5MS($30 \text{ m}\times 0.25 \mu\text{m}\times 0.25 \text{ mm}$), 不分流进样, 进样量为 $1 \mu\text{L}$, 进样口温度 $280 \text{ }^\circ\text{C}$. 升温程序为: 起始温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 保留 1 min, 以 $8 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度升温至 $270 \text{ }^\circ\text{C}$, 保留 5 min. 质谱条件: 电子轰击离子源(EI), 电离能量 70 eV, 离子源温度 $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 四极杆温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 选择离子扫描(SIM), 扫描时间 0.2 s. 采用酞酸酯标样 0.2、0.4、0.8、1.6 和 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 做工作曲线, 内标法定量.

空气样品中 15 种酞酸酯的平均回收率为 79.3%—109%, 方法精密度 RSD ($n=5$) 为 5.92%—12.6%, 方法检出限 $0.155\text{—}0.875 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 满足研究工作的要求.

土壤样品分析及质控数据见文献[19].

1.1.4 质量保证与质量控制

空气采样用的玻璃纤维滤膜使用前经过高温灼烧. 吸附材料 PUF 使用前经水洗、丙酮加速溶剂萃取、二氯甲烷/正己烷(1:1)加速溶剂萃取. 采样后, 滤膜和 PUF 用铝膜密封保存, 尽快进行前处理. 为避免空气中酞酸酯的污染, 采样及实验过程中使用的所有玻璃器具先在配置好的洗液中浸泡 4 h. 实验过程中使用的有机试剂均为 HPLC 级, 使用前开封.

实验室分析样品前进行加标回收实验, 保证所测酞酸酯和内标化合物回收率在 70%—120% 之间. 每 6 个样品做 1 个实验室空白和 1 组平行样, 每 12 个样品做 1 个加标回收实验. 采样和分析过程中将净化后的玻璃纤维滤膜和 PUF 作为空气的全程空白样品, 分析过程同实际样品. 全过程空白样品结果表明 DiBP、DBP 和 DEHP 空白值较高, 因此在计算实际样品浓度时加以扣除.

1.2 模型结构和参数识别

根据逸度模型原理^[18], 酞酸酯在空气和土壤相间不断地发生迁移交换, 直到它们在两相间的分配达到平衡状态. 若酞酸酯在空气和土壤相中逸度相等, 则两相间处于平衡状态; 若逸度相差较大, 酞酸酯则由逸度大的环境介质迁移到逸度较小的环境介质中. 根据亚环境相理论, 将研究区域空气相分为气子

相和固子相(颗粒子相), 土壤相分为固子相、气子相和水子相. 污染物在空气和土壤两相间交换途径为空气相向土壤相的扩散、降雨、干湿沉降, 以及土壤相向空气相的扩散. 因此, 酞酸酯从空气相向土壤相的迁移通量 N_{13} 可由式(1)计算, 从土壤相向空气相的迁移通量 N_{31} 可由式(2)计算得出^[20].

$$N_{13} = D_{13}(f_1 - f_3) \quad (1)$$

$$N_{31} = D_{31}(f_3 - f_1) \quad (2)$$

式(1)、(2)及以下文中, 角标数字 1 为空气相; 3 为土壤相(固相); D 为介质间迁移系数($\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 计算方法见表 1; f 为逸度(Pa), 由浓度 C ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) 计算, 空气和土壤中逸度的计算方法见式(3)、(4).

空气相逸度 f_1 计算方法:

$$f_1 = C_1/Z_1 \quad (3)$$

土壤相逸度 f_3 计算方法:

$$f_3 = C_3/Z_3 \quad (4)$$

式(3)、(4)中, C 为污染物的实测浓度($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$); Z 为逸度容量($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$), 由化合物和环境介质的物理化学参数决定, 计算方法见表 2.

D 值和 Z 值计算方法见表 2 和表 3, D 值和 Z 值计算中相关模型参数和酞酸酯的理化参数见表 4 和表 5.

表 2 D 值计算^[20]

Table 2 D value computation

参数名称	计算方法
空气向土壤扩散过程 D 值(D_s)	$D_s = 1/(1/k_{SA}A_{13}Z_{11} + Y_3/(A_{13}(B_{A3}Z_{11} + B_{W3}Z_{22})))$
降雨过程 D 值(D_{QS})	$D_{QS} = A_{12}U_QZ_{22}$
干沉降过程 D 值(D_{PS})	$D_{PS} = A_{13}U_P\Phi_{13}Z_{13}$
湿沉降过程 D 值(D_{DS})	$D_{DS} = A_{13}U_QQ\Phi_{13}Z_{13}$
空气向土壤迁移 D 值(D_{13})	$D_{13} = D_s + D_{QS} + D_{PS} + D_{DS}$
土壤向空气迁移 D 值(D_{31})	$D_{31} = D_s$

表 3 Z 值计算^[20]

Table 3 Z value computation

参数名称	计算方法
空气气子相 Z 值(Z_{11})	$Z_{11} = 1/RT$
空气固子相 Z 值(Z_{13})	$Z_{13} = 6 \times 10^6/(P_VRT)$
空气相 Z 值(Z_1)	$Z_1 = Z_{11} + \Phi_{13}Z_{13}$
水相水子相 Z 值(Z_{22}) ¹⁾	$Z_{22} = 1/H$
土壤气子相 Z 值(Z_{31})	$Z_{31} = 1/RT$
土壤水子相 Z 值(Z_{32})	$Z_{32} = 1/H$
土壤中固子相 Z 值(Z_{33})	$Z_{33} = 0.41X_{33}K_{ow}\rho V_{33}/H$
土壤相 Z 值(Z_3)	$Z_3 = \Phi_{31}Z_{31} + \Phi_{32}Z_{32} + \Phi_{33}Z_{33}$

1) 公式中下角标 2 代表水相.

表 4 模型参数

Table 4 Model parameter

参数名称	取值	文献
土壤上空气侧传质系数(k_{SA})	$1 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$	[18]
土壤中扩散路径长度(Y_3)	0.05 m	[18]
空气中分子扩散系数(B_{A3})	$0.04 \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$	[18]
水中分子扩散系数(B_{W3})	$4 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$	[18]
降水速率(U_Q)	$8.1 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$	实测值
干沉降速率(U_P)	$68.1 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$	[21]
空气相中固子相体积分数(Φ_{13})	2×10^{-11}	[18]

续表 4

参数名称	取值	文献
土壤中气相体积份数(Φ_{31})	0.2	[18]
土壤中水相体积份数(Φ_{32})	0.3	[18]
土壤中固相体积份数(Φ_{33})	0.5	[18]
清除率(Q)	200000	[18]
R	$8.314 \text{ Pa m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$	[18]
温度(T)	298 k	[18]
土壤有机碳含量(X_{33})	$0.0178 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$	实测值
土壤中固相密度(ρ_{33})	$2.67 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	实测值

表 5 酞酸酯的理化参数^[12]

Table 5 Physicochemical parameters of phthalates

化合物	分子量	$H^1) / (\text{Pa m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$K_{ow}^{2)}$	$P_v^{3}) / \text{Pa}$
DMP	194.2	0.01236	40.738	0.2666448
DEP	222.2	0.02695	239.883	0.1333224
DiBP	278.3	0.01854	12882.496	0.0773270
DBP	278.3	0.08947	28183.829	0.0035997
DPP	306.4	0.02888	1698.244	0.0213316
DHP	334.45	4.45830	1995262.315	0.0006666
BBP	312.36	0.07711	38904.514	0.0006666
DEHP	390.55	1.73266	31622776.602	0.0000133
DnOP	390.55	10.43648	114815362.15	0.0000133
DINP	418.6	1.42868	100000000	0.0000667

1) H 为亨利常数, 25 °C, 2) K_{ow} 为辛醇-水分配系数, 3) P_v 为蒸汽压.

2 结果与讨论

2.1 15 种酞酸酯在空气中的污染水平

如表 6 所示, 研究区域空气中共检出 12 种酞酸酯, DEEP、DHP、DBEP 在各采样点浓度均低于检出限, DMP、DEP、DiBP、DBP 和 DEHP 检出率为 100%. 各采样点酞酸酯总含量 (ΣPAEs) 在 170—487 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间, 平均浓度为 339 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 15 种酞酸酯中, DiBP、DBP 和 DEHP 浓度相对较高, 空气中三者浓度之和占 ΣPAEs 的 96.6%—98.5%. 风景区点位 ΣPAEs 浓度最低, 钢铁工业区炼铁点位 ΣPAEs 浓度最高, 空气中 ΣPAEs 呈风景区 < 生活区 < 工业区的趋势.

表 6 空气中 15 种酞酸酯测定结果 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)Table 6 Measured concentrations of 15 phthalates in ambient air ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)

序号	化合物	炼钢	冷轧	炼铁	居民区	开发区	风景区
1	DMP	5.47	1.70	4.41	4.41	3.69	0.685
2	DEP	2.69	1.97	2.40	2.49	2.55	1.35
3	DiBP	191	103	180	38.5	82.6	62.4
4	DBP	127	46.4	128	57.3	139	58.0
5	DMEP	1.01	1.01	N. D.	N. D.	N. D.	0.810
6	BMPP	N. D. ¹⁾	N. D.	N. D.	N. D.	1.66	N. D.
7	DEEP	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
8	DPP	0.970	0.538	N. D.	0.487	0.870	N. D.
9	DHP	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
10	BBP	0.376	0.376	0.342	N. D.	N. D.	0.478
11	DBEP	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
12	DCHP	0.430	N. D.	1.09	N. D.	N. D.	N. D.
13	DEHP	122	206	163	154	72.5	46.4
14	DnOP	N. D.	N. D.	1.87	1.38	0.475	N. D.
15	DINP	3.37	N. D.	5.48	N. D.	N. D.	N. D.
16	ΣPAEs	454	361	487	259	303	170

1) N. D. 表示浓度低于检出限.

采样点土壤中 15 种酞酸酯的污染水平见文献 [19].

2.2 酞酸酯在空气和土壤两相间的迁移方向

逸度差是污染物从一个环境相介质向另一个环境相介质迁移的内在驱动力,因此,本研究选用土壤和空气相酞酸酯的逸度比(f_3/f_1)来考察其在空气和土壤两相间的迁移方向.当 $f_3/f_1 < 1$ 时,空气中酞酸酯的逸度大于土壤中酞酸酯的逸度,酞酸酯从空气相向土壤相迁移,直到两相间逸度相等;反之,当 $f_3/f_1 > 1$ 时,土壤中酞酸酯的逸度大于空气中酞酸酯的逸度,酞酸酯从土壤相向空气相迁移.当化合物浓度低于检出限时,逸度为 0,因此,本文仅对在空气和土壤两相中均检出的化合物进行计算,各化合物及采样点逸度比见表 7.

表 7 各采样点酞酸酯的逸度比(f_3/f_1)
Table 7 The f_3/f_1 of phthalates in each sampling site

化合物	炼钢	冷轧	炼铁	居民区	开发区	风景区
DMP	31.5	— ¹⁾	34.7	34.7	41.5	195.4
DEP	57.3	84.1	—	—	47.5	57.2
DiBP	0.17	0.09	—	—	—	0.04
DBP	0.29	0.62	0.16	0.43	0.05	0.18
DPP	23.0	27.6	—	49.6	27.8	—
DEHP	0.31	0.15	0.08	0.13	0.40	0.50
DINP	0.04	—	0.07	—	—	—

1) “—”表示化合物在空气或土壤相中至少在一相中的浓度低于检出限.

如表 7 所示,DMP、DEP 和 DPP 在大多数采样点的 $f_3/f_1 > 1$,土壤中酞酸酯的逸度大于空气中酞酸酯的逸度,这些酞酸酯类化合物从土壤相向空气相迁移.分析土壤浓度数据,尽管 DMP、DEP 和 DPP 的浓度相对其它酞酸酯单体不高,但三者相对较高的 P_v 、较小的 K_{ow} 和 H ,使其非常容易向空气相蒸发迁移,因此,在土壤和化合物性质的共同影响下,DMP、DEP 和 DPP 从土壤相向空气相迁移.

DiBP、DBP、DEHP 和 DINP 在大多数采样点的 $f_3/f_1 < 1$,空气中酞酸酯的逸度大于土壤中酞酸酯的逸度,这些酞酸酯从空气相向土壤相迁移.该迁移规律与其 P_v 相对较小, K_{ow} 相对较大的理化性质有一定关系.受化合物理化性质的影响,空气中的 DiBP、DBP、DEHP 和 DINP 易于吸附在颗粒物上,随颗粒物的干、湿沉降到土壤表层,随后,在土壤中表现出较强的吸附性和憎水性,牢牢地沉积在土壤表层,而不易于向空气相逃逸或向底层土壤淋溶.

2.3 酞酸酯在空气和土壤两相间的迁移通量

各酞酸酯类化合物从土壤向空气相或从空气向土壤相的迁移通量如表 8 所示,本研究地区现有排放条件下,DMP、DEP 和 DPP 从土壤相向空气相迁移,迁移通量分别为 93.5—117.0 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$, 50.2—108.2 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ 和 9.4—15.5 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$;DiBP、DBP、DEHP 和 DINP 从空气相向土壤相迁移,迁移通量分别为 530.6—1395.9 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$, 323.8—2408.8 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$, 1302.7—9839.6 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ 和 131.4—205.9 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$.在空气和土壤环境中污染水平相对较高的 DiBP、DBP 和 DEHP,迁移通量也相对较高.

表 8 各采样点酞酸酯的迁移通量($\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$)
Table 8 Transfer flux of phthalates at each sampling point ($\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$)

化合物	炼钢	冷轧	炼铁	居民区	开发区	风景区
DMP	-117.0 ¹⁾	—	-104.3	-104.3	-104.8	-93.5
DEP	-100.4	-108.2	—	—	-78.6	-50.2
DiBP	1395.9	821.4	—	—	—	530.6
DBP	1633.7	323.8	1962.4	599.8	2408.8	872.5
DPP	-14.0	-9.4	—	-15.5	-15.2	—
DEHP	4745.1	9839.6	8480.5	7546.2	2454.3	1302.7
DINP	131.4	—	205.9	—	—	—

1) “—”表示酞酸酯类化合物从土壤向空气相迁移.

不同酞酸酯单体在空气和土壤两相间的迁移方向,受其在空气和土壤中的污染水平、理化性质和土壤性质等因素影响较大.在研究区域目前排放条件下,DMP等从土壤向空气相迁移的酞酸酯类化合物,在空气中的浓度水平可能进一步升高,DEHP等从空气向土壤相迁移的酞酸酯类化合物,在土壤中的浓度可能进一步加大.这些从土壤向空气相迁移的酞酸酯大多具有相对较高的 P_v ,较大的 C_w 和较小的 K_{ow} ,大气光解半衰期也相对较长,因此,它们在空气相停留的时间较长,但湿沉降也更容易使它们离开空气相.从空气向土壤相迁移的酞酸酯通常具有相对较小的 P_v ,较小的 C_w 和较大的 K_{ow} ,它们的淋溶性通常相对较弱,水解半衰期相对较长,多数倾向富集在表层土壤中,对动植物的危害可能也相对较大.因此,建议根据不同酞酸酯单体的情况,采取有效措施减少排放、加强治理.

本研究仅初步探讨了酞酸酯在空气和土壤中的归趋,由于受到多种因素限制,调查范围相对较小,研究结果具有相对的局限性,建议在今后的研究中进一步扩大研究区域的范围,进行深入的探讨.

3 结论

(1)研究区域空气中普遍存在酞酸酯污染,空气中 Σ PAEs在170—487 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间.

(2)DiBP、DBP和DEHP浓度水平和迁移通量都相对较高,空气中DiBP、DBP和DEHP三者浓度之和占 Σ PAEs的96.6%—98.5%.

(3)研究区域空气中 Σ PAEs呈风景区<生活区<工业区变化,与文献[19]报道的土壤中 Σ PAEs功能区变化趋势相同,说明工业污染源可能是造成环境中酞酸酯污染的最主要原因.

(4)利用基于污染物实测浓度的逸度模型能够较好地估算研究区域酞酸酯类化合物在空气和土壤两相间的迁移方向和迁移通量.本研究地区中,DMP、DEP和DPP从土壤相向空气相迁移,迁移通量分别为93.5—117.0 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$,50.2—108.2 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ 和9.4—15.5 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$;DiBP、DBP、DEHP和DINP从空气相向土壤相迁移,迁移通量分别为530.6—1395.9 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$,323.8—2408.8 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$,1302.7—9839.6 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ 和131.4—205.9 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$.

参 考 文 献

- [1] David R M, Moore M R, Finney D C, et al. Chronic toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate in mice[J]. *Toxicological Science*, 2000, 58(2):377-385
- [2] Agarwal D K, Lawrence W H, Autian J. Antifertility and mutagenic effects in mice from parenteral administration of Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) [J]. *Toxicology and Environmental Health*, 1985, 16(1):71-84
- [3] Kleinsasser N H, Weissacher H, Kastenbauer E R, et al. Altered genotoxicity on mucosal cells of head and neck cancer patients due to environmental pollutants[J]. *European Archives of Otorhinolaryngology*, 2000, 257(6):337-342
- [4] Kleinsasser N H, Wallner B C, Kastenbauer E R, et al. Genotoxicity of di-butyl-phthalate and di-iso-butyl-phthalate in human lymphocytes and mucosal cells[J]. *Teratogenesis Carcinogenesis and Mutagenesis*, 2001, 21(3):189-196
- [5] 时国庆,李栋,卢晓坤,等. 环境内分泌干扰物质的健康影响与作用机制[J]. *环境化学*, 2011, 30(1):211-223
- [6] 赵文红,历曙光,蔡智鸣. 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
- [7] Kluwe W M, McConnell E E, Huff J E, et al. Carcinogenicity testing of phthalate esters and related compounds by the national toxicology program and the national cancer institute[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1982, 45:129-133
- [8] 张传贵. 增塑剂污染及其对人体的影响[J]. *生物学通报*, 1999, 34(2):20
- [9] 王西奎,孟平蕊,徐广通,等. 济南市土壤中酞酸酯的分析与分布[J]. *环境化学*, 1996, 15(5):427-432
- [10] 崔学慧,李炳华,陈鸿汉,等. 中国土壤与沉积物中邻苯二甲酸酯污染水平及其吸附研究进展[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(2):472-479
- [11] 王红芬,程晗煜,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
- [12] 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
- [13] Cadogan D F, Papez M, Poppe A C, et al. An assessment of the release, occurrence and possible effect of plasticizers in the environment [J]. *Progress in Rubber and Plastics Technology*, 1993, 10(1):1-19
- [14] Lewis G N. The law of physico-chemical change[J]. *Proceedings of the American Academy Sciences*, 1901, 37(1/15):47-69
- [15] Backe C, Cousins I T, Larsson P. PCB in soils and estimated soil-air exchange fluxes of selected PCB congeners in the south of Sweden [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 128(1/2):59-72

- [16] Cousins I T, Jones K C. Air-soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK[J]. *Environmental Pollution*, 1998, 102(1): 105-118
- [17] Harner T, Bidleman T F, Jantunen L M M, et al. Soil-air exchange model of persistent pesticides in the United States cotton belt[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, 20(7): 1612-1621
- [18] Mackay D, Paterson S. Evaluating the multimedia fate of organic chemicals; a Level III fugacity model [J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(3):427-436
- [19] 朱媛媛,田靖,景立新,等. 不同城市功能区土壤中酞酸酯污染特征[J]. *环境科学与技术*,2012,35(5):42-46
- [20] 朱媛媛. 典型城市空气和土壤中酞酸酯污染特征研究[D]. 北京:清华大学硕士学位论文,2009
- [21] 李静,吕永龙,王铁宇,等. 苯并(a)芘的环境多介质迁移和归宿模拟[J]. *环境工程学报*,2008,2(2):279-284

Estimation of the air-soil exchange of phthalates

ZHU Yuanyuan^{1,2} TIAN Jing³ WU Guoping² WEI Fusheng^{2*}

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing, 100084, China;

2. China National Environmental Monitoring Center, Beijing, 100012, China;

3. Anshan Environmental Monitoring Center, Anshan, 114004, China)

ABSTRACT

Air samples from an iron and steel plant and its surrounding residential areas and background areas in northeastern China were collected. The concentrations of 15 phthalates in these samples were analyzed by GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry) method. The air-soil exchange of phthalates were investigated by the fugacity model. The results revealed that the total concentrations of the 15 phthalates (\sum PAEs) were in the range of 170—487 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ in air. DMP(dimethyl phthalate), DEP(diethyl phthalate) and DPP(dipentyl phthalate) were found to be transferred from soil to air, with an estimated exchange flux of 93.5—117.0 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$, 50.2—108.2 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ and 9.4—15.5 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ respectively. DiBP(diisobutyl phthalate), DBP(dibutyl phthalate), DEHP[bis(2-ethylhexyl) phthalate] and DINP(dinonyl phthalate) were transferred from air to soil, with an estimated exchange flux of 530.6—1395.9 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$, 323.8—2408.8 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$, 1302.7—9839.6 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ and 131.4—205.9 $\text{g}\cdot\text{month}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ respectively.

Keywords: phthalates, transfer flux, fugacity model, air, soil.