

Distribution Characteristics of PAEs in Groundwater in Pearl River Delta Region

CHEN Xi¹, SUN Jichao^{1*}, HUANG Guanxing, JING Jihong,
WANG Jincui, LIU Jintao, ZHANG Yuxi

(1. The Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050803)
chen501406@yahoo.com.cn

Abstract: Phthalic acid esters (PAEs) is a kind of organic pollutants widely distributed in water environment in China, which was often detected out in groundwater in Pearl River Delta Region. This paper introduced the condition of detection about PAEs, and analyzed the factors influencing on distribution of PAEs in groundwater.

Keywords: phthalic acid esters; pollution; source

珠江三角洲地下水邻苯二甲酸酯分布特征

陈玺¹, 孙继朝^{1*}, 黄冠星, 荆继红, 王金翠, 刘景涛, 张玉玺

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄, 050803)
chen501406@yahoo.com.cn

摘要: PAEs 是我国水环境中广泛存在的一类有机污染物。在珠江三角洲地区地下水中检出较多。本文介绍了检出情况, 对其来源进行了分析。并分析了 PAEs 在地下水中分布的影响因素。

关键词: 邻苯二甲酸酯, 污染, 来源

邻苯二甲酸酯是一类化合物的总称, 又称为 PAEs (Phthalic acid esters, PAEs)。它是合成有机化合物, 主要有邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸丁基苄酯 (BBP)、邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP) 等, 是全球性的环境污染物, 广泛存在于空气、水体、土壤及生物体内。

PAEs 已成为全球性污染物, 许多国家的大气、水体和土壤中均含有 PAEs, 我国的湖泊、江河和井水中都普遍检出了 PAEs, 最常见的是 DNBP 和 DEHP。在黄河兰州段环境激素的污染研究中, 采用固相萃取 (SPE) 和气相色谱与质谱联用技术 (GC-MS) 对黄河兰州段及其一级支流不同断面水体中有可能存在的有机类环境激素进行了定性及部分定量分析, 结果共定性检出有机类环境激素 10 种, 即邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸正丁

酯 (DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)、邻苯二甲酸丁酯、邻苯二甲酸异辛基酯、邻苯二甲酸丁环己酯、苯并噻唑、萘、菲、苯并异噻唑, 其中环境激素污染物主要是邻苯二甲酸酯类, 其次为多环芳烃类、杂环类、苯酚类; 环境激素的污染来源主要是大量的工业废水和未经有效处理的生活污水直接排放进入黄河[1]。居民及动植物常常暴露于受污染的环境中健康必然受到威胁。我国对 PAEs 污染正逐渐受到重视, 如微生物对邻苯二甲酸二丁基酯好氧降解研究[2]。但是, 总得来说, 对环境激素的研究尚属起步阶段, 还未形成有组织的系统研究, 缺少对环境激素问题的全面调查, 污染状况及变化趋势还不清楚, 对此需引起重视, 并进行研究。

1、珠江三角洲地区水体环境中 PAEs 检出情况

珠江三角洲地区地下水污染调查评价项目, 在 2005-2008 年共检测 755 个地下水样, 邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯

基金项目: 中国地质科学院水文地质环境地质研究所基本科研业务费资助项目 (sk07021)。

分别检出 130 个和 125 个, 且分别有 11 个和 12 个的检出地下水样超标。(邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯超过世卫标准, 邻苯二甲酸二正丁酯超过我国的饮用水标准)。

从图 1 中可以看出, 在珠三角地区, 地下水体中 PAEs 检出是极为普遍的, 分布较广。主要在佛山、广州东北部、东莞深圳交界处。

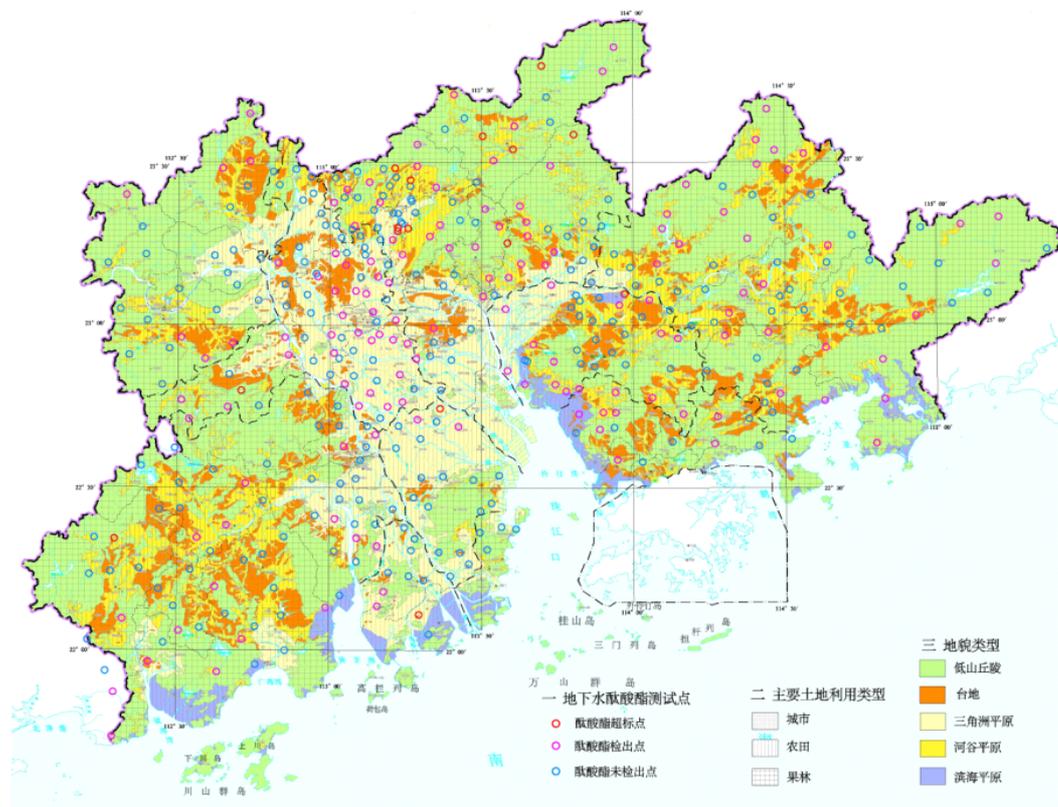


图 1 珠江三角洲地区 PAEs 超标及检出分布情况

2、珠江三角洲地区 PAEs 来源

环境中 PAEs 的来源包括人工合成和天然来源。PAEs 的天然来源虽然比较广泛, 在葡萄、烟叶等植物组织中都或多或少地含有 PAEs, 以及部分微生物也有合成 PAEs 的能力, 但是这些天然来源 PAEs 的量往往很少, 很难成为地下水 PAEs 的主要来源。PAEs 作为增塑剂广泛用于食品包装材料、容器、医疗用品及人造革等的制造, 还常常作为原料用于香味剂、化妆品等的合成。

结合图 1、图 2, 可以看出, 邻苯二甲酸酯类主要检出点和超标点大都分布在工业密布地区, 这说明工业对邻苯二甲酸酯类污染状况有很大影响。

珠三角地区拥有上万家塑料加工企业和塑料贸易企业, 以改性塑料生产为例, 全国改性塑料

厂有上千家, 这些企业一半以上集中在珠三角地区, 同时, 珠三角的工业发达, 塑料需求规模约占全国的 40%左右, 是国内最大的塑料消费市场。郑仲[3]对 36 种日用塑料包装物中所含的 6 种 PAEs 类物质进行了检测并对其分布特点进行统计分析, 结果表明, 仅有 2.78%的塑料样品未检出 PAEs, 50%的样品含有 2 种或 2 种以上 PAEs; 其中邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) 分布最为广泛, 存在于 97.22%的样品中。由于 PAEs 与塑料基质结合不紧密, 它们之间由氢键或范德华力联接, 彼此保留各自相对独立的化学性质, 因此随着时间的推移, 塑料制品在环境中长期受雨水浸淋、地下水浸泡, 大量邻苯二甲酸物质转移到外部环境, 造成对空气、水体以及土壤的污染。

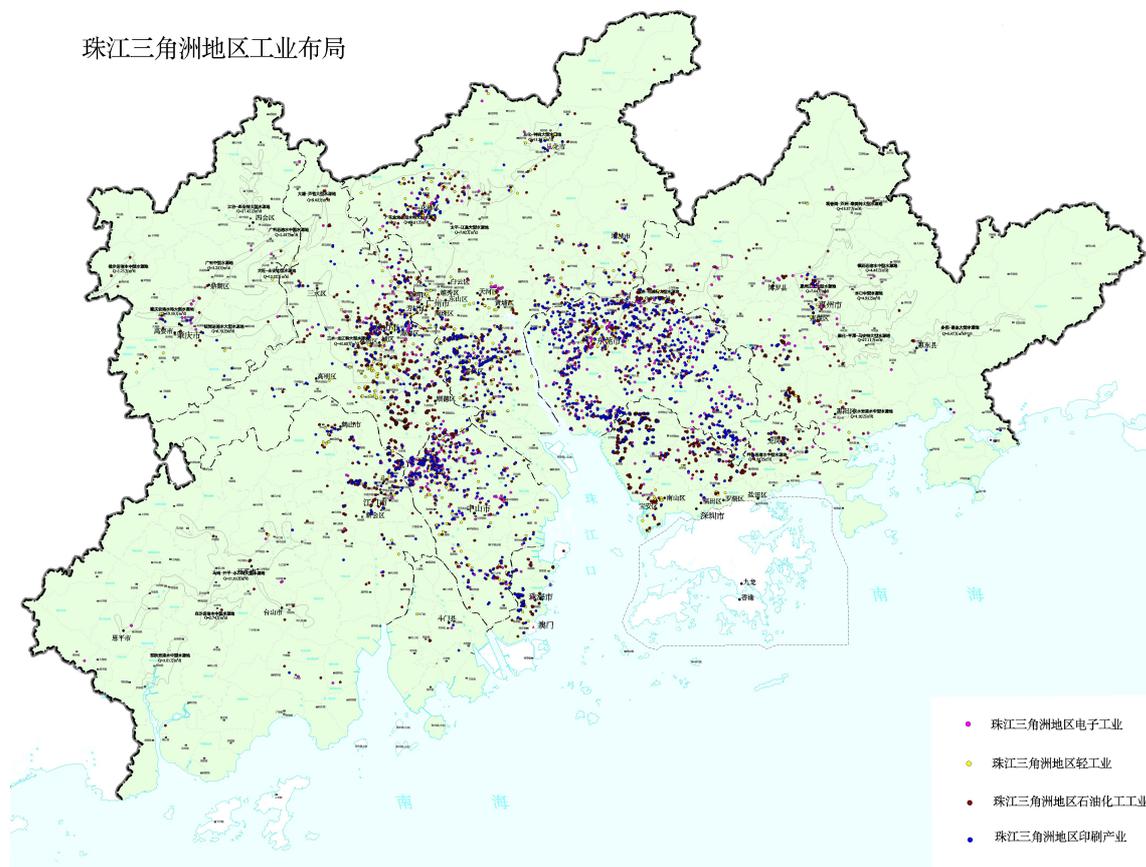


图 2 珠江三角洲地区工业分布图

居民日常生活中，常会使用很多塑料制品，尤其是一些居民家中用 PVC 塑料管抽水、塑料桶打水，在井水中塑料物质长时间浸泡，会有邻苯二甲酸酯类溶入水中，造成污染。因此生活污染也是邻苯二甲酸酯类污染的一个重要影响因素，可以说每户居民都是一个潜在污染源。

本次调查研究显示，佛山东部部分地下水中 PAEs 组分检出含量较高的往往是其地表或包气带以及含水层中含有一些废弃塑料制品（土地开发利用程度高，部分地区表层为人工杂填土夹杂一些塑料制品），如：佛山市南海区盐步镇某地的 3 个地下水样全部有 PAEs 检出，且在挖坑取样时发现包气带中含有一些已废弃的塑料袋。另外，部分地下水 PAEs 含量可能受该地区的含 PAEs 地表废水下渗或侧向污染的影响。如：佛山市南海区佛山水道的 DEHP 含量为数十 $\mu\text{g/L}$ ，而沿垂直水道方向间隔几米、几十米不等布设 4 个地下水点，结果这 4 个水样的 DEHP 含量在 4.6-5.8 $\mu\text{g/L}$ ，具有很好的对应性。说明环境中已废弃塑料制品

的 PAEs 释放和含 PAEs 地表废水的下渗或侧向污染均为佛山东部地下水中 PAEs 的重要来源。

除工业及生活污染源外，在珠江三角洲地区，垃圾场也是一个重要的污染源。珠江三角洲地区，人民生活水平高，生活垃圾产生量较大。目前，珠三角地区城市生活垃圾处理以卫生填埋为主，郊区村镇垃圾尤其是平原区的村镇，只能是进行堆放，并无防渗措施，垃圾场中堆放大量塑料制品，所派出的渗滤液含有大量邻苯二甲酸物质。可以说每个垃圾场都是一个持续的有机污染源。在在 2005-2008 年的调查取样中，对珠三角地区的垃圾场进行了细致调查，并采取了大量水土样品，获得了大量数据，发现多个垃圾场附近地下水有邻苯二甲酸酯类检出。

3、PAEs 污染分布影响因素

珠三角地区地下水多为酸性，根据分析结果统计可以发现，pH 值较低时（5-6），增塑剂易从塑料中出来进入环境中。

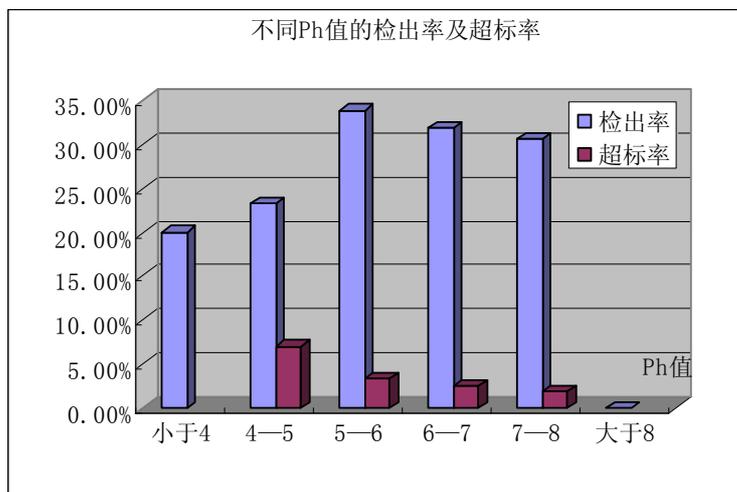


图3 珠江三角洲地区地下水中酞酸酯与 Ph 关系图

珠三角地区受季风影响,具有雨量、雨强大,雨日多,降雨季节性强,分布不均等特点,年均降雨量 1800-2200mm,且多为酸雨。雨水淋滤,携带酞酸酯进入环境中。

珠三角平原区分布有大片粘土层,地下水的流动性很差,防污性较好。PAEs 又难溶于水,在地下水和土壤中迁移性能很差,因此正常条件下,应该是呈点状分布,但是平原地区相关工业(邻苯二甲酸酯类潜在污染源)密布,居民众多,河流密布,而且无论是工业废水还是生活污水,大都排入地表水系中,地表水体环境中悬浮颗粒物较多,PAEs 易于吸附,且产生滞后效应[4],密布的河网可将酞酸酯污染扩散至各个地区。地表水检测了 56 个,检出 36 个,其中邻苯二甲酸二正丁酯超标的为 8 个,邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯超标 18 个,有 4 个水样两项超标。考虑到地表水系的相通性,可以说整个珠三角水系都受到了 PAEs 类污染的威胁,造成地表水样的检出和超标情况均十分严重,污染物质随地表水系扩散到各地,使得污染影响范围变大,呈面状分布。

丘陵区则相反,多为花岗岩风化残积物,破碎松散,地下水流动性较好,防污性能差。虽无大量工业,但是垃圾场较多如大田山和龙溪垃圾场坐落于丘陵区,广州大田山垃圾场曾重复取样多次,观测井均有检出。而龙溪垃圾场也是位于丘陵区,选取的取样点位于垃圾场附近,距垃圾场有一定距离,这两个水井还在使用,检测结果表明都受到了邻苯二甲酸酯类污染。说明这两个

垃圾场产生的污染物质有了一定的扩散。再加上大量生活污染源的分布,丘陵区酞酸酯污染也较为严重。

结合本研究分析结果,对比前人的相关研究结果表明在大气、地表水、河流底泥、土壤以及地下水环境中均以检出 DnBP 和 DEHP 为主,且 DnBP 和 DEHP 组分的浓度范围或平均浓度总体明显高于 DMP、DEP、BBP 以及 DnOP 等其它四种 PAEs。而根据有关报道显示目前世界上 PAEs 的年产量至少在 200 万 t 以上,其中,应用最广泛的就是 DEHP。另外,据相关人士 2006 年的数据统计显示我国已成为全球 DnBP 的最大生产国和消费国,其 DnBP 年产量是日本的几十倍。上述 PAEs 使用情况均表明地下水、土壤、地表水以及大气等环境中 PAEs 的含量与人类在其生存环境中的各种 PAEs 使用量存在明显的相关性。

相关研究表明 DMP、DEP、DBP、DEHP、DOP 的土壤物理降解、化学降解等非生物作用不突出,主要的降解是微生物的作用,且在灭菌条件下,土壤中 DEHP、DBP 等 PAEs 的降解速率会明显降低,说明地下水中的微生物将直接影响地下水 PAEs 的降解程度。此外,一些研究还表明地下水温度、氧化还原环境以及 pH 值等因素通过影响地下水的微生物来间接影响 PAEs 的生物降解。

地下水 PAEs 含量除受生物降解影响之外,还受各种 PAEs 本身的分子量和化学结构等物理化学性质的影响,因为不同的物化性质所体现的环境特征明显不同。DEHP 和 DnOP 的固-水分配系数

(KOC) 和辛醇-水分配系数 (KOW) 明显大于另外 4 种 PAEs 的 KOC、KOW, 即, DEHP 和 DnBP 相对较容易被环境介质 (包气带介质、含水介质等) 所吸附, 且在包气带和地下水环境中的迁移性较弱。本研究的样品分析结果显示佛山东部地区 DnBP 的地表水平均含量与其地下水平均含量的比值 a (5.4 倍) 大于 DEHP 的地表水平均含量与其地下水平均含量的比值 b (4.3 倍), 而根据 DnBP 和 DEHP 的 KOC 和 KOW, 理论上, DnBP 和 DEHP 如果从地表通过包气带下渗到地下水中, a 应该小于 b 。表明佛山东部地下水 PAEs 可能更多的来自含水层中废弃塑料制品的释放或含 PAEs 地表废水通过优势通道直接下渗 (包气带阻止作用被去除, 地表废水及塑料中 DEHP 含量均普遍高于 DnBP)。另一方面, a 大于 b 可能体现了生物降解对地下水 PAEs 含量的影响, 因为 DEHP 的分子量明显大于 DnBP, 导致其微生物转化速度常数 (K_b) 仅为 DnBP 的万分之一。

4、结论

珠三角地区地下水中邻苯二甲酸酯类检出较多, 主要受工业布局、人类生活、垃圾场的影响。

检出点主要集中在佛山老城区 (人口密集、工业繁多)、广州市的东北部丘陵台地区 (防污性能差)、东莞深圳交界的台地区 (有多个工业区、防污性能差)。

平原区邻苯二甲酸酯类污染以点状为主, 在含水层中迁移性极差, 主要通过地表水系扩散。丘陵区有持续污染源的地区已呈面状分布。

珠江三角洲地区地下水中 PAEs 检出点虽多,

超标点很少, 受污染范围大, 程度低, 水质随受影响, 但是污染较轻。

References (参考文献)

- [1] LI Kuixiao, GU Jidong. Aerobic Degradation of An Endocrine-disrupting Chemical, Dinbutyl Phthalate by Microorganism. *Marine Environmental Science*, 2006 25(1), 7-9.
李魁晓, 顾继东. 环境激素邻苯二甲酸二丁基酯的好氧微生物降解. *海洋环境科学*, 2006 年, 第 25 卷第 1 期, 7-9。
- [2] NIU Jingping, Liu Yaping, RUAN Ye, DING Guowu. Investigation of Environmental Hormone Level in Lanzhou Reach of Yellow River. *Journal of Environment and Health*, 2006 23(6), 527-529.
牛静萍, 刘亚平, 阮烨, 丁国武. 黄河兰州段环境激素的污染水平. *环境与健康杂志*, 2006 年, 第 23 卷第 6 期, 527-529。
- [3] Zheng Zhong, He Pinjing, Zhang Hua, Shao Liming. Distribution of Phthalic Acid Esters in Municipal Solid Waste. *JOURNAL OF TONGJI UNIVERSITY*, 2007 35(12), 1646-1650.
- [4] ZHENG Zhong, HE Pingjing, ZHANG Hua, SHAO Liming. Distribution of Phthalic Acid Esters in Municipal Solid Waste. *JOURNAL OF TONGJI UNIVERSITY*. Dec. 2007. Vol. 35 No. 12. 1646-1650
郑仲, 何晶晶, 章骅, 邵立明. 城市生活垃圾中邻苯二甲酸酯的源分布特征. *同济大学学报*, 2007 年 12 月, 第 35 卷第 12 期, 1646-1650。
- [5] Chi jie, kang jiangli. characteristic of sorption and desorption of phthalate acid esters on suspended particulate matter in lake water. *Environmental chemistry*, 2006 25(4), 405-408.
迟杰, 康江丽. 水体中悬浮颗粒物对酞酸酯的吸附和解吸特性. *环境化学*, 2006 年 7 月, 第 25 卷第 4 期, 405-408。