

土壤中 15 种酞酸酯类化合物测定

朱媛媛^{1,3}, 田靖², 王伟², 杨洪彪², 余刚¹, 魏复盛³

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 鞍山市环境监测中心站, 辽宁鞍山 114004; 3. 中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要: 采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析了东北某钢铁厂土壤中 15 种酞酸酯类化合物(PAEs)。结果表明,该方法对 15 种酞酸酯分离好,平均加标回收率为 74.8%~121%,精密度 RSD(n=5)在 8.3%~13.9%之间,方法检出限为 0.01~0.09mg/kg。方法操作简便、准确,具有较好的实用性。

关键词: 气相色谱-质谱联用仪; 土壤; 酞酸酯

中图分类号: X833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6002(2009)02-0079-05

Determination of 15 Kinds of Phthalate in Soil

ZHU Yuan-yuan, et al (1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A reliable GC-MS method was established for 15 kinds of phthalic acid ester (PAEs) in samples of soil. The result demonstrated that 15 phthalate can be separated complete with the recoveries range of 74.8%~121%, the accuracy RSD(n=5) range of 8.3%~13.9%. The method detection limits were from 0.01 mg/kg to 0.09 mg/kg. The determination method with the advantages of simple operation and accuracy is practical in soil analysis.

Key words: GC-MS; Soil; Phthalate esters

酞酸酯(PAEs),又名邻苯二甲酸酯,是世界卫生组织(WHO)1995年公布的必须控制的一类环境内分泌干扰物。工业上常用做增塑剂,其用量大约占总产量的95%^[1]。随着使用时间的推移,酞酸酯可由塑料转移到环境中,造成对空气、水和土壤的污染,并通过呼吸作用、皮肤接触、食物和饮用水等渠道进入人体和生物体,扰乱其内分泌系统,被称为“第二个全球性PCB污染物”^[2]。

对酞酸酯类化合物的测定,过去多用高效液相色谱(HPLC)^[3-6]和气相色谱(GC)^[7],近几年报导有用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)^[8,9]进行测定,解决了以往方法对碳原子数较多的酞酸酯异构体化合物(如邻苯二甲酸二壬酯DINP等)分离效果较差、峰形重叠、检出限较高的问题,但测定种类多限于美国环保局列入重点控制对象的6种物质^[10],一般研究也多测定2~8种酞酸酯单体^[11,12],一次测定15种酞酸酯的方法少见报导。因此,建立一种操作简便、准确度和精密度较高的分析土壤中多种酞酸酯的方法,对全面了解土壤中酞酸酯的污染情况、制订控制标准并进行有效

防治具有重要意义。

1 实验部分

1.1 仪器

美国 Agilent 气相色谱(6890)-质谱(5975)仪,气相色谱柱 DB-5MS(30m×0.25mm×0.25μm),DGSY-II 索式提取仪,RE-52A 旋转蒸发器,KL512 型氮吹仪。

1.2 试剂

有机溶剂正己烷、丙酮和二氯甲烷均为农残级。15种酞酸酯标准溶液(1000μg/ml)购于 Accustandard 公司。内标溶液(2000μg/ml),包括萘-d₈、蒎-d₁₀、菲-d₁₀、蒎-d₁₂和蒎-d₁₂,购于 ULTRA 公司。无水硫酸钠于 400℃ 烘干 4h,冷却后装瓶,于干燥器中保存。替代物邻苯二甲酸二乙酯-d₄ 为农残级。

1.3 标准曲线和替代物标准的制备

用微量注射器分别移取 2.0、4.0、8.0、16.0 和 20.0μl 酞酸酯混标,以及 1.0、2.0、4.0、8.0 和 10.0μl 替代物标准储备液至 10ml 容量瓶中,再加

收稿日期:2008-02-16

基金项目:环境保护部全国土壤现状调查及污染防治项目(2110402)

作者简介:朱媛媛(1981-),女,北京人,在读硕士研究生。

入 4.0 μ l 内标准溶液,用正己烷定容至 10.0ml,得到初始校准曲线浓度见表 1。

名称	1	2	3	4	5
标准溶液	0.2	0.4	0.8	1.6	2.0
内标标准	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
替代物标准	0.2	0.4	0.8	1.6	2.0

1.4 样品采集和前处理

2008 年夏季用不锈钢铲采取 20~30cm 的表层土样,装入干净的棕色玻璃采样瓶中。样品冷冻保存,待测。

将 10g 新鲜土壤样品和适量无水硫酸钠用净化后的滤筒包好,加入适当浓度替代物标液,以正己烷-丙酮(1:1)为萃取溶剂索式提取 16h。提取液旋转蒸发至 2ml,加入 50ml 正己烷进行溶剂转换,再旋转蒸发至 2ml 后,氮吹至 1ml,待净化。

加 10.0ml 正己烷淋洗层析柱,弃去洗脱液。将待净化液加入柱中,再加入 1.0ml 正己烷,弃去洗脱液。用 10.0ml 二氯甲烷洗脱净化柱,将洗脱液氮吹浓缩至 0.1ml,添加内标溶液后用正己烷定容至 1.00ml。上述净化液经末端连接针头式过滤器(13mm,0.2 μ m PVDF)的 2ml 塑料注射器移入自动进样瓶中,样品闭光低温保存,待测。

1.5 层析柱优选

分别使用硅胶柱、弗罗里净化柱和 C₁₈ 净化柱

研究土壤中酞酸酯的净化方法。向三种层析柱中各加入 1g 无水硫酸钠,加 10.0ml 正己烷淋洗层析柱,弃去洗脱液。加入 PAEs 混合标液和替代物标液,再加入 1.0ml 正己烷,弃去洗脱液。用 10.0ml 二氯甲烷洗脱净化柱,将洗脱液氮吹浓缩至 0.1ml,添加内标溶液后用正己烷定容至 1.00ml,待测。

1.6 全程空白和净化空白

将净化后的滤筒添加替代物标液,作为全程空白样品按照土壤样品前处理的方法进行处理和分析,测定全程空白值。为考察净化过程对全程空白值的影响程度,将 10.0ml 正己烷洗脱内含 1g 无水硫酸钠的层析柱,弃去洗脱液,再收集过层析柱的 10.0ml 二氯甲烷,氮吹浓缩至 0.1ml,添加内标溶液后用正己烷定容至 1.00ml,待测。

1.7 GC-MS 分析条件

样品分析采用 GC-MS 方法,质谱的电离方式为电子轰击(EI),离子化电压为 70eV,采集方式为选择离子扫描(SIM),离子源和四极杆温度分别为 230 和 150。载气(He)流速为 1.0ml/min,色谱柱为 DB-5MS(30m \times 0.25 μ m \times 0.25mm),不分流进样,进样量为 1 μ l。程序升温为 80(1min) 8 /min 270(5min)。内标法定量,目标化合物、内标物及替代物选择离子质量数见表 2。

表 2 目标化合物、内标物及替代物选择离子质量数(m/z)

序号	化合物	CAS NO.	定量离子	参考离子
1	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	131-11-3	163	194,164
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	84-66-2	149	177,150
3	邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP)	84-69-5	149	-
4	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	84-74-2	149	150,104
5	邻苯二甲酸双(2-甲氧基乙基)酯(DMEP)	117-82-8	59	58
6	邻苯二甲酸双(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)	146-50-9	149	167
7	邻苯二甲酸双(2-乙氧基乙基)酯(DEEP)	605-54-9	72	149
8	邻苯二甲酸二戊酯(DPP)	131-18-0	149	-
9	邻苯二甲酸二己酯(DHP)	84-75-3	149	-
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	85-68-7	149	91,206
11	邻苯二甲酸双(2-正丁氧基乙基)酯(DBEP)	117-83-9	149	-
12	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	84-61-7	149	167
13	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)	117-81-7	149	167,279
14	邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)	117-84-0	149	167,43
15	邻苯二甲酸二壬酯(DINP)	84-76-4	149	-
16	邻苯二甲酸二乙酯-d ₄	-	153	181
17	二氢茈-d ₁₀ (I.S.)	015067-26-2	164	162,160
18	菲-d ₁₀ (I.S.)	001517-22-2	188	94,80
19	蒽-d ₁₂ (I.S.)	001719-03-5	240	120,236
20	芘-d ₁₂ (I.S.)	001520-96-3	264	260,265

2 结果与讨论

2.1 层析柱净化效果比较

分别采用 0.2、0.4、0.8、1.6、2.0mg/L 的 PAEs 标准溶液对硅胶柱、弗罗里净化柱和 C₁₈ 净化柱进行吸附率及洗脱率实验,内标法定量,内标浓度为

0.8μg/L。实验结果见表 3。从表 3 可以看出,弗罗里净化柱对酞酸酯的净化效果最好,吸附率除 DBP 为 97.8% 外,其余均为 100%,洗脱率范围为 95%~109%。与弗罗里净化柱相比,硅胶柱、C₁₈ 净化柱对酞酸酯净化效果较差。

表 3 层析柱吸附净化效果比较

序号	化合物	硅胶柱		弗罗里净化柱		C ₁₈ 净化柱	
		吸附率均值	洗脱率均值	吸附率均值	洗脱率均值	吸附率均值	洗脱率均值
1	DMP	100	96.8	100	96.4	100	112
2	DEP	100	101	100	97.2	100	104
3	DiBP	100	109	100	104	100	108
4	DBP	100	117	97.8	105	87.5	94.8
5	DMEP	100	108	100	104	100	105
6	BMPP	100	103	100	108	100	104
7	DEEP	100	98	100	101	100	106
8	DPP	100	97	100	95	100	99
9	DHP	100	107	100	103	100	105
10	BBP	100	109	100	105	84.8	112
11	DBEP	100	118	100	99	100	114
12	DCHP	100	107	100	104	100	110
13	DEHP	100	128	100	108	97.8	127
14	DOP	100	127	100	107	99	126
15	DINP	100	111	100	109	100	117

2.2 空白值测定

实验全过程中平行分析了 3 个空白样品,结果表明,DBP 和 DEHP 空白值较高,因此在计算实际样品浓度时加以扣除。净化空白样品中,DBP 和 DEHP 的空白值在全程空白值中占有较大的比例,分别占 DBP 和 DEHP 全程空白值的 33.8% 和 49.4%。

2.3 标样的测定

标样中含有 15 种 PAEs、替代物和内标物质。实验表明,在本方法所选色谱和质谱条件下,DB-5MS 气相色谱柱可以很好地分离目标化合物、替代物和内标物。15 种 PAEs (2.0mg/L)、替代物和内标物的总离子流图如图 1 所示。

2.4 方法准确度、精密度和检出限

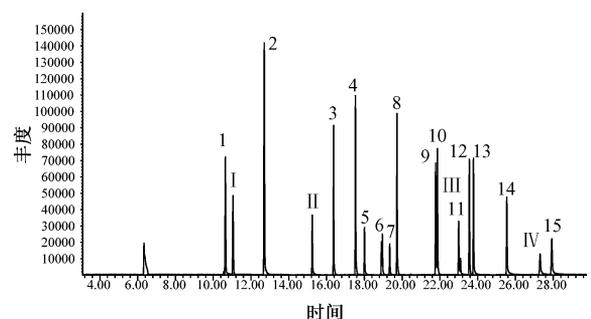
采用 0.8mg/L 的 15 种 PAEs 标准溶液,按照样品分析步骤重复测定 5 次,方法的准确度以回收率表示,精密度以相对标准偏差 RSD 表示。连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品,计算其标准偏差 S。按照下式计算酞酸酯单体的仪器检出限:

$$MDL = St_{(n-1, 0.99)}$$

式中, $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为

(n-1) 的 t 值;n 为重复分析的样品数。

结果表明,土壤样品中 15 种酞酸酯的平均回收率为 74.8%~121%,RSD (n=5) 在 8.3%~13.9% 之间。方法检出限 0.01~0.09mg/kg。15 种酞酸酯方法准确度、精密度和检出限结果见表 4。



1-邻苯二甲酸二甲酯,2-邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二乙酯-D4,3-邻苯二甲酸二异丁酯,4-邻苯二甲酸二丁酯,5-邻苯二甲酸二 2-甲氧基乙基酯,6-邻苯二甲酸二 4-甲基-2-戊基酯,7-邻苯二甲酸二 2-乙氧基乙酯,8-邻苯二甲酸二戊酯,9-邻苯二甲酸二己酯,10-邻苯二甲酸丁基苯基酯,11-邻苯二甲酸二正丁氧基乙酯,12-邻苯二甲酸二环己酯,13-邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯,14-邻苯二甲酸二正辛酯,15-邻苯二甲酸二壬酯。-二氢萘-d₁₀, -菲-d₁₀, -蒽-d₁₂, -花-d₁₂。

图 1 15 种 PAEs、替代物和内标物质的总离子流色谱图

表4 土壤15种PAEs准确度、精密度和检出限

序号	化合物	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	方法检出限 (mg/kg)
1	DMP	91.3	11.7	0.01
2	DEP	102.7	12.5	0.02
3	DiBP	86.7	9.8	0.08
4	DBP	74.8	8.9	0.08
5	DMEP	108	13.3	0.03
6	BMPP	114	9.7	0.03
7	DEEP	87	10.3	0.04
8	DPP	98	13.1	0.06
9	DHP	79.8	12.9	0.05
10	BBP	92.6	8.7	0.03
11	DBEP	87.1	13.1	0.07
12	DCHP	82.6	10.9	0.08
13	DEHP	121	13.9	0.09
14	DOP	111.8	9.5	0.03
15	DINP	91	8.3	0.05

2.5 土壤样品中酞酸酯的浓度和分布特征

利用 GC-MS 法测定了东北某钢铁厂 6 个不同生产工艺车间外土壤样品中的 15 种酞酸酯,分析结果如表 5 所示。结果表明,样品 PAEs 浓度范围为 0.75~3.26mg/kg,其中铸钢点位土壤样品 PAEs 浓度最高,烧结点位土壤样品 PAEs 浓度最低。样品中共检出 13 种酞酸酯,不同单体之间的浓度差异明显,环境中 DBP 和 DEHP 浓度相对高于其它酞酸酯类化合物,各采样点 DBP 和 DEHP 浓度占 PAEs 浓度比例为 49.7%~93.3%,这与我国使用这两种酞酸酯较多的情况相一致。

表5 东北某钢铁厂土壤中酞酸酯的浓度水平

序号	化合物	炼钢	冷轧	炼铁	铸钢	原料	烧结
1	DMP	0.01	N. D.	0.01	0.01	0.01	0.01
2	DEP	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
3	DiBP	0.21	0.06	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
4	DBP	1.02	0.79	0.56	0.59	0.43	0.17
5	DMEP	0.34	0.52	0.16	0.23	0.06	N. D.
6	BMPP	0.09	0.05	0.22	1.10	0.06	N. D.
7	DEEP	N. D.	N. D.	0.13	N. D.	N. D.	N. D.
8	DPP	0.01	0.01	0.04	0.21	0.01	N. D.
9	DHP	0.01	0.01	N. D.	0.03	N. D.	0.01
10	BBP	0.01	0.01	N. D.	0.02	N. D.	0.01
11	DBEP	N. D.					
12	DCHP	N. D.					
13	DEHP	0.63	0.52	0.21	1.03	0.17	0.53
14	DOP	N. D.	N. D.	N. D.	0.01	N. D.	N. D.
15	DINP	0.03	0.04	0.09	0.02	0.02	0.01
16	PAEs	2.37	2.03	1.43	3.26	0.77	0.75

注:N. D. 表示低于检出限

与日本爱媛县表层土壤^[12]相比,该钢铁厂内炼钢、冷轧、炼铁和铸钢点位土壤样品 PAEs 浓度偏高。与中国某市土壤样品^[13]相比,炼钢、冷轧和铸钢点位土壤样品 PAEs 浓度偏高。目前我国尚没有关于土壤中酞酸酯的控制标准值,与美国对 DMP 等六种酞酸酯单体的控制和治理标准^[14]对比的结果如图 2 所示,该厂内 6 个土壤样品 DBP 浓度均超过控制标准值(图 2 中横线表示美国土壤 DBP 控制标准 0.081mg/kg),说明土壤已受到 DBP 不同程度的污染,但还低于治理标准值(8.1mg/kg)。

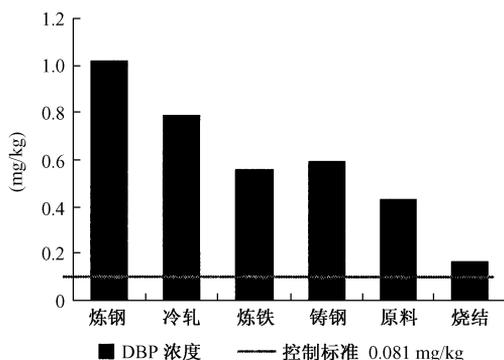


图2 东北某钢铁厂不同土壤样品中 DBP 浓度

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 庞金梅等. 邻苯二甲酸酯的微生物降解与转化[J]. 环境科学, 1993, 18(3): 88 - 90.
- [3] Mary T. Kelly, Michel Larroque. Trace determination of diethylphthalate in aqueous media by solid-phase microextraction-liquid chromatography [J]. J Chromatogr A. 1999, 841(2): 177 - 185.
- [4] Jara S, Lysebo C et al. Determination of phthalates in water samples using polystyrene solid-phase extraction and liquid chromatography quantification[J]. Analytica Chimica Acta. 2000, 407(1): 165 - 171.
- [5] C. Chafer-Pericas, P. Campins-Falco, and M. C. Prieto-Blanco. Automatic in-tube SPME and fast liquid chromatography: A cost-effective method for the estimation of dibutyl and di-2-ethylhexyl phthalates in environmental water samples [J]. Analytica Chimica Acta. 2008, 610(2): 268 - 273.
- [6] 孟平蕊, 王西奎等. 土壤中痕量酞酸酯的提取与分析方法研究[J]. 分析测试学报, 1995, 14(1): 42 - 45.
- [7] 李立忠, 崔龙哲等. 酞酸酯类化合物在土壤中的残留测定及降解 [J]. 环境科学与技术, 2005, 28(4): 54 - 55.
- [8] 蔡全英, 莫测辉等. 广州、深圳地区蔬菜生产基地土壤中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 研究 [J]. 生态学报, 2005, 25(2): 283 - 285.
- [9] L. Brossa, R. M. Marce et al. Determination of endocrine-disrupting compounds in water samples by on-line solid-phase extraction-programmed-temperature vaporisation-gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A. 2003, 998(1 - 2): 41 - 45.
- [10] 齐文启, 孙宗光等. 痕量有机污染物的监测[M]. 第 1 版. 北京: 化学工业出版社, 2001: 5 - 10.
- [11] 蔡智鸣, 史馨等. GC-MS 测定人血清中酞酸酯类环境污染物[J]. 理化检验 - 化学分册, 2006, 42(2): 115 - 119.
- [12] 谭君, 林竹光. GC-EI-MS 内标法分析鱼肉中邻苯二甲酸酯[J]. 化学学报, 2007, 65(24): 2875 - 2882.
- [13] 王盛才, 胡华勇等. GC-MS 测定土壤中酞酸酯类化合物[J]. 中国环境监测, 2007, 23(4): 23 - 25.
- [14] New York State Department of Environmental Conservation. TAGM4046 Table 2-Semi-Volatile Organic Contaminants. <http://accreditedanalytical.com/forms/NYSVOC-Semi-Volatile-Organic-Contaminants.pdf>, 2009. 1. 8.

(上接第 85 页)

2.4.1 普通滤纸过滤法

由于原水含有大量藻类, 采用 0.45 μ m 滤膜很难过滤, 因此使用两层普通滤纸过滤。

由表 2 监测结果看, 滤纸过滤后水样五项指标均有较大幅度降低, 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 点位的 BOD₅ 测定值, 分别降低到原水的 16.0%、16.5%、19.7% 和 17.4%; COD_{Mn} 的测定值, 分别降低到原水的 45.5%、48.5%、51.2% 和 51.7%; 在过滤过程中, 由于水样中氧的溢出, 溶解氧含量也分别降低到原水的 34.2%、30.3%、43.0% 和 30.1%。虽然叶绿素 a 和藻细胞的减少最为明显, 但由于普通滤纸空隙比较大, 仍有部分个体小的藻类进入滤出液, 因此过滤液中叶绿素 a 和藻细胞仍能检出。

2.4.2 硫酸铝絮凝沉淀法

原水经硫酸铝絮凝沉淀、离心分离后, 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 点位的 BOD₅ 测定值, 分别降低到原水的 7.78%、7.05%、10.5% 和 9.0%; COD_{Mn} 的测定

值, 分别降低到原水的 26.0%、24.8%、28.8% 和 29.3%。由于叶绿素 a 和藻细胞均未检出, 因此可以认为, 此法可有效消除藻类干扰。

2.5 结论与建议

高藻含量水中的 BOD₅, 由于藻类的光合作用可使水中溶解氧成倍增加, 其饱和度可达到 400% 以上; 5d 无光照培养期间, 不仅微生物生化过程消耗氧, 而藻类的呼吸作用也不断消耗氧, 因此可导致 BOD₅ 测定值偏高。通过实验验证, 高藻含量的水样, 经硫酸铝絮凝沉淀、离心分离后测定, 可有效消除藻类干扰。

参考文献:

- [1] 邹景忠等. 渤海湾富营养化和赤潮问题的初步探讨 [J]. 海洋环境科学, 1983, 2(2): 41 - 54.
- [2] 日本机械工业联合会, 日本产业机械工业会. 杨桢奎, 胡保林译. 水域的富营养化及其防治对策 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987. 73 - 74.
- [3] Karl Lmhoff 等著. 俞亚明, 刘爱灵等译. 城市排水和污水处理手册 [M]. 北京: 中国建设工业出版社, 1992. 334.