

酞酸酯在海河干流水体和菹草中的分布

迟杰, 郑岩

(天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要:于 2008 年 3 月 29 日~5 月 25 日对海河干流水体和水生植物菹草中酞酸酯的分布进行了采样调查. 结果表明, 海河干流水体和菹草中均检出了酞酸二丁酯(DBP)和酞酸二异辛酯(DEHP), 水体中 DBP、DEHP 的浓度分别为 0.35~40.68 $\mu\text{g/L}$ (均值 7.32 $\mu\text{g/L}$) 和 3.54~101.2 $\mu\text{g/L}$ (21.72 $\mu\text{g/L}$); 菹草中 DBP、DEHP 浓度分别为 0.007~0.242 $\mu\text{g/g}$ (0.078 $\mu\text{g/g}$) 和 0.163~1.286 $\mu\text{g/g}$ (0.457 $\mu\text{g/g}$), 菹草生长旺盛期 DBP 和 DEHP 浓度最高, 浓度变化主要受水体中 DBP 和 DEHP 浓度的影响; 菹草中 DBP 和 DEHP 的 PCF 值显著大于 1, 为生长初期最高, 衰败期最低; DBP 在菹草中浓度及其 PCF 值均低于 DEHP. 海河水体中菹草生物巨大, 因此菹草是酞酸酯这类疏水性有机污染物的一个重要的汇.

关键词:酞酸酯; 海河; 菹草; 水体

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3283-05

Distribution of Phthalate Acid Esters in Waters and *Potamogeton crispus* L. from the Mainstream of Haihe River

CHI Jie, ZHENG Yan

(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Concentrations of phthalate acid esters (PAEs) in waters and aquatic plant, *Potamogeton crispus* L., were measured from March 29 to May 25, 2008 in the mainstream of Haihe River. The results showed that dibutyl phthalate (DBP) and di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) were detected in all samples of waters and *Potamogeton crispus* L.. Concentrations of DBP and DEHP in water samples ranged from 0.35-40.68 $\mu\text{g/L}$ (mean 7.32 $\mu\text{g/L}$) and 3.54-101.2 $\mu\text{g/L}$ (mean 21.72 $\mu\text{g/L}$), respectively. Concentrations of DBP and DEHP in *Potamogeton crispus* L. ranged from 0.007-0.242 $\mu\text{g/g}$ (0.078 $\mu\text{g/g}$) and 0.163-1.286 $\mu\text{g/g}$ (0.457 $\mu\text{g/g}$), respectively. Concentrations of DBP and DEHP in *Potamogeton crispus* L. reached the highest value during *Potamogeton crispus* L. blooming period and were significantly related to concentrations of DBP and DEHP in waters. PCF values of DBP and DEHP by *Potamogeton crispus* L. were obviously above 1, and the PCFs value reached the maxima during the early growing period and the minima during the period of decay. Concentration and PCF of DBP were both lower than those of DEHP. *Potamogeton crispus* L. was an important sink of phthalate acid esters, a kind of hydrophobic organic compounds, because of its abundance in Haihe River.

Key words: phthalate acid esters (PAEs); Haihe River; *Potamogeton crispus* L.; waters

水生植物广泛分布在江河湖泊中, 它们在水体中的生态功能使其在水污染防治以及污染物的归趋行为中起着重要的作用^[1]. 水生植物的茎叶拥有很大的表面积, 其表皮富含油脂, 对疏水性有机物具有很强的吸附能力. 研究发现水生植物浮萍可以摄取各种含氯、含氟化合物, 包括各种农药和抗抑郁药物, 摄取速度比细菌降解这些污染物的速度还要快^[2, 3]. 水生植物还可以有效降解有机污染物. Garrison 等^[4]对灭菌的水生植物伊乐藻进行研究, 发现伊乐藻将 *p, p'*-DDT 和其对映体 *o, p'*-DDT 降解为 DDD 的半衰期为 1~3 d. 目前, 关于有机污染物在水体-植物系统中行为的现场研究还很缺乏, 有必要加强这方面研究, 为污染水生态系统的修复提供数据基础.

酞酸酯 (PAEs) 是一类重要的有机化合物, 主要用作塑料的增塑剂. 由于 PAEs 并未聚合到塑料的

基质中, 因此在生产、使用、处理过程中 PAEs 可以被释放到环境中. PAEs 不仅具有一般毒性和致畸、致突变性以及致癌活性, 还具有扰乱动物内分泌的作用^[5], 是美国环保局和我国优先监测污染物. 酞酸酯在环境中残留期较长, 且生物对酞酸酯有较强的富集作用, 因此一旦进入生态系统, 将对公众健康带来巨大的危害.

菹草是海河春季中占据水体的主要沉水植物, 冬末春初, 菹草芽开始萌发, 春季是它的主要生长季节, 春末夏初季, 菹草开始衰败, 是特殊的冬春季生活型植物. 本研究于 2008 年 3 月~2008 年 5 月在菹草生长的初期、旺盛期和衰败期采集了海河干流市区段水体和菹草样品, 测定了 2 个最常用的 PAEs 化

收稿日期: 2008-12-24; 修订日期: 2009-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20777052)

作者简介: 迟杰 (1964~), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为污染生态化学, E-mail: cjiechi@yahoo.com

合物的酞酸二丁酯(DBP)和酞酸二异辛酯(DEHP)含量,并对它们的分布特点进行了分析.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究采样点设于海河干流天津市区段(图1),采样河段长度约为16 km. S1 采样点位于子牙河、北运河以及新开河的交汇处,是海河干流的起点, S2 采样点为南运河与海河干流的交汇处, S4 采样点位于天津市区的边缘处, S3 位于 S2 和 S4 的中间位置. 水样采集距水面20 cm处的表层水,采集后保存于干净的棕色瓶中,蒽草装在干净密封的聚四氟乙烯塑料袋中,于0~4℃下保存并及时送回实验室处理.

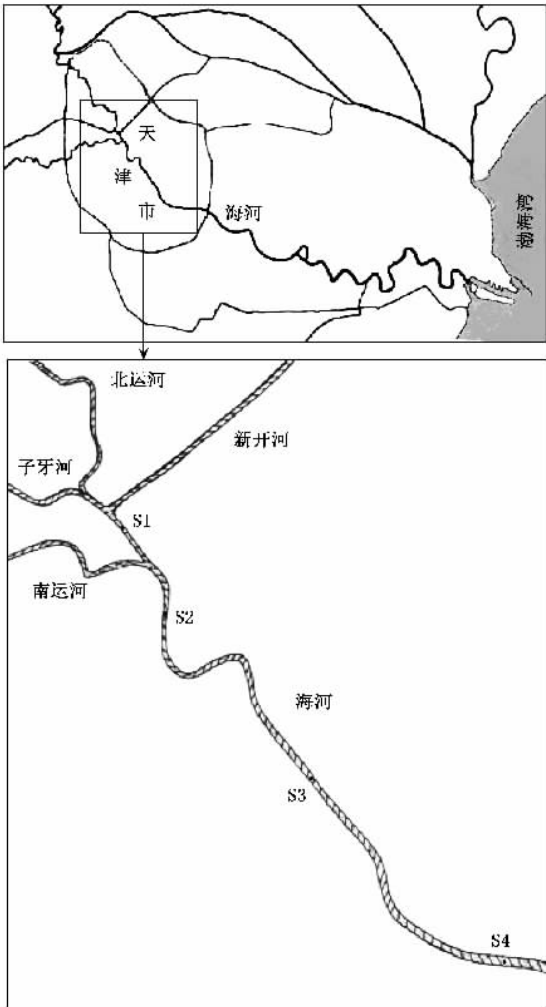


图1 采样点分布
Fig.1 Map of sampling sites

1.2 样品分析

取水样40 mL于分液漏斗中,加入正己烷3 mL,

振荡萃取10 min后,静置5 min 分层,然后将上面的有机层转移到10 mL 具塞试管中.如此重复3次,合并有机相,定容至10 mL, GC-FID 测定.每次做3个平行样.

依次用自来水、蒸馏水冲洗蒽草表面,然后分成整植株、茎、叶样品.吸干植物表面水分,称取1 g 样品,剪碎,放入组织研磨器,加入5 mL 二氯甲烷,研磨5 min 后,全部转移至离心管中.在4 000 r/min 下离心15 min,二氯甲烷层移入10 mL 试管中, K-D 浓缩,定容至5 mL.每次做3个平行样.

Agilent6890N 型气相色谱仪, FID 检测器, HP-5 型石英毛细管柱(30.0 m×0.32 mm×0.25 μm), 进样口:250℃, 检测口:250℃, N₂:50 mL/min, H₂:37 mL/min, 空气:550 mL/min, 进样量:1 μL. 程序升温:120℃(2 min)→15℃/min→250℃(3 min).

脂肪测定采用索氏提取的方法^[6].

2 结果与讨论

2.1 酞酸酯在水体中的分布

海河干流水体中 DBP 和 DEHP 浓度随时间变化曲线如图2所示.可以看出,水体样品中均有 DBP 和 DEHP 检出,浓度分别为0.35~40.68 μg/L(均值7.32 μg/L)和3.54~101.2 μg/L(21.72 μg/L).与国内外水体相比(表1),海河干流水体中 DBP 和 DEHP 浓度居中,超过我国地表水标准限值(DBP 为3 μg/L, DEHP 为8 μg/L)^[16].

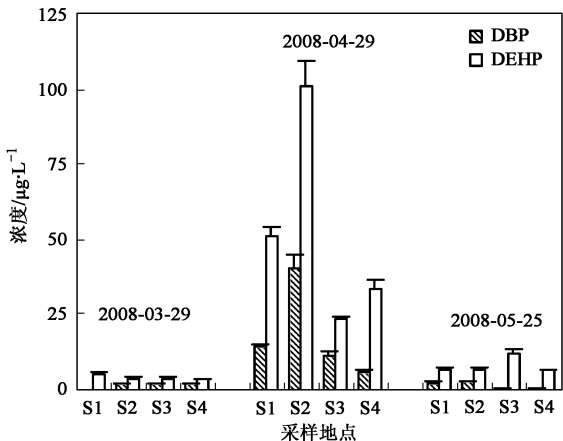


图2 PAEs在水体中的分布
Fig.2 Distribution of PAEs in water

海河干流水体中 DBP 和 DEHP 的变化趋势基本一致,即4月29日水体样品中 DBP 和 DEHP 浓度最高,这可能与4月下旬海河补水有关.补水期间,携

带有 PAEs 的水流入海河干流, 使水体污染物浓度升高. DEHP 浓度均大于 DBP 的浓度, 这与 DBP 和 DEHP 的化学性质有关. 分子量小、侧链烷基链短的 DBP 的空间位阻效应小, 易被生物降解^[17].

表 1 本研究 and 文献报道的水体中 DBP 和 DEHP 浓度¹⁾/μg·L⁻¹

Table 1 Concentrations of DBP and DEHP in water in this study and those reported from other locations/μg·L⁻¹

地点	采样年度	DBP	DEHP
海河, 中国(本研究)	2008	0.35 ~ 40.68 (7.32)	3.54 ~ 101.2 (21.72)
金山, 上海 ^[7]	2003	3.39 ~ 12.63	ND ~ 1.90
广州, 中国 ^[8]	2005	0.94 ~ 3.60(2.03)	0.087 ~ 0.63 (0.24)
黄河, 中国 ^[9]	2004	ND ~ 26.0	0.35 ~ 31.8
长江武汉段, 中国 ^[10]	2005	ND ~ 114.91	ND ~ 54.73
台湾, 中国 ^[11]	2000	1.0 ~ 13.5 (4.9)	ND ~ 18.5 (9.3)
Velino River, 意大利 ^[12]	1994	ND ~ 44.3	ND ~ 6.4
Berlin, 德国 ^[13]	1997	0.12 ~ 8.80 (0.50)	0.33 ~ 97.8 (2.27)
地表水, 爱尔兰 ^[14]	1999	< 0.066 ~ 3.10 (0.25)	0.90 ~ 5.00(3.20)
Elizabeth harbor, 南非 ^[15]	2000	1.0 ~ 1 028.1	2.1 ~ 2 306.8

1) ND 为未检出; 括号内为平均浓度

2.2 酞酸酯在菹草中的分布

图 3 为菹草植株中 DBP 和 DEHP 的浓度变化. 植株中 DBP、DEHP 浓度分别为 0.007 ~ 0.242 μg/g (0.078 μg/g)和 0.163 ~ 1.286 μg/g(0.457 μg/g). 菹草生长旺盛期(4 月 29 日)植株中 DBP 和 DEHP 浓度均达到最高值, 与水体中 DBP 和 DEHP 浓度的变化趋势一致. 对 DBP、DEHP 在植株和水体中的浓度进行相关性分析, 发现两者之间存在较好的正相关关系(DBP, $R^2 = 0.870\,4$, $n = 12$, $p = 0.002\,5$; DEHP, $R^2 = 0.653\,4$, $n = 12$, $p = 0.001\,3$), 说明植株中 DBP 和 DEHP 主要源自水体. 植株中 DBP 浓度均低于 DEHP, 与水体中一致.

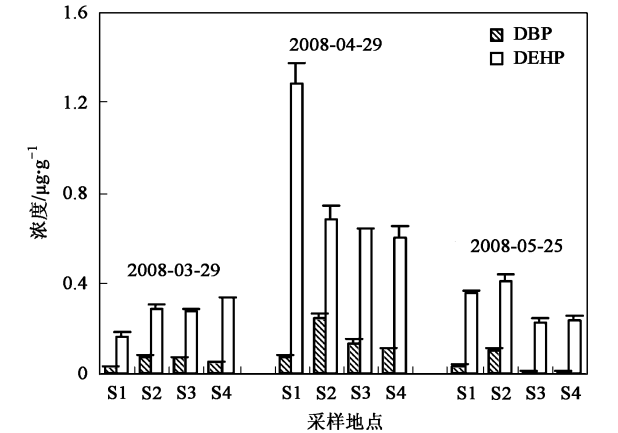


图 3 PAEs 在植株中的分布

Fig.3 Distribution of PAEs in whole plant

DBP 和 DEHP 在菹草茎、叶中浓度分布见图 4 和图 5. 可以看出, 菹草茎和叶中 DBP 和 DEHP 浓度在生长旺盛期最高, 与植株中 DBP 和 DEHP 浓度变

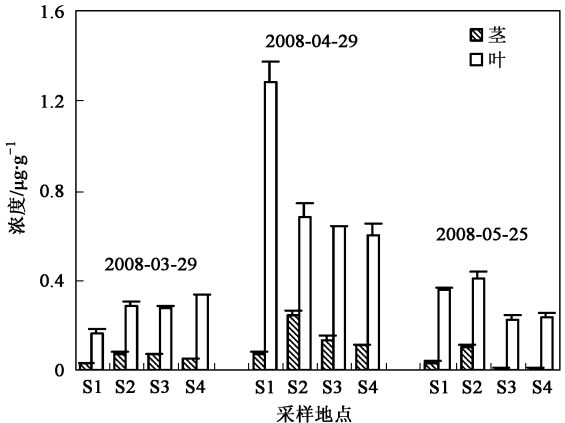


图 4 DBP 在茎和叶中的分布

Fig.4 Distribution of DBP in stem and leaf

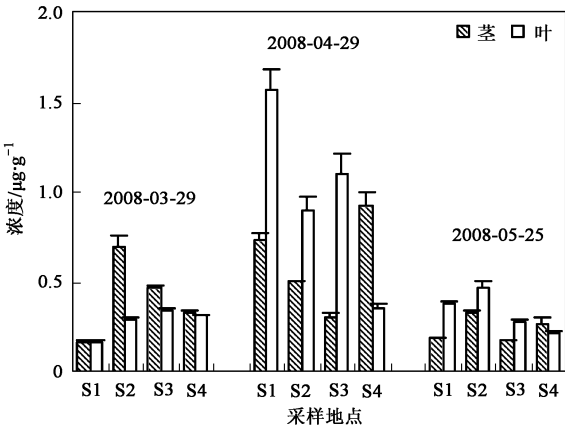


图 5 DEHP 在茎和叶中的分布

Fig.5 Distribution of DEHP in stem and leaf

化相吻合. 叶中 DBP 和 DEHP 浓度在多数情况下大于茎中浓度, 这主要是由于叶中脂肪含量高于茎中 (图 6)^[18].

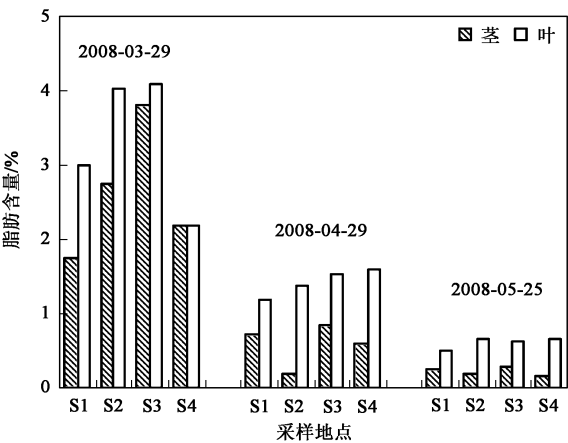


图 6 菹草茎和叶中脂肪含量
Fig.6 Lipid content of stem and leaf

2.3 酞酸酯在菹草中的富集

污染物在植物中的生物富集系数(PCF)为污染物在植物中浓度与在周围水体中浓度的比值.图 7 和图 8 为 DBP、DEHP 在菹草茎、叶中 PCF 值的变化.

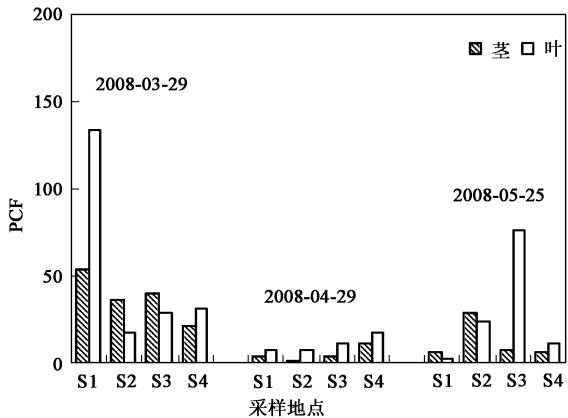


图 7 DBP 在菹草茎和叶中的 PCF 值
Fig.7 PCF of DBP in stem and leaf

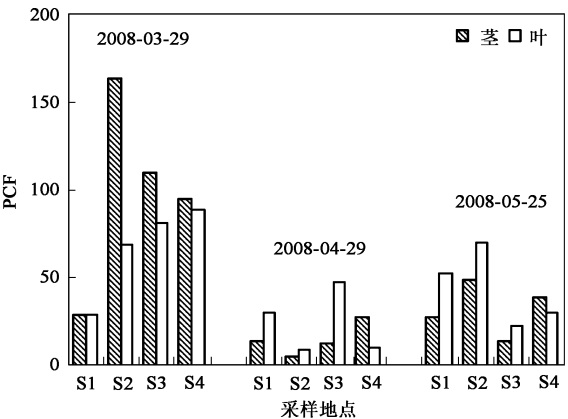


图 8 DEHP 在菹草茎和叶中的 PCF 值
Fig.8 PCF of DEHP in stem and leaf

可以看出,DBP 和 DEHP 的 PCF 值为 3 月 29 日 > 5 月 25 日 > 4 月 29 日.DBP 在菹草茎、叶中的 PCF 值分别为 0.8 ~ 53.5(18.3)和 2.6 ~ 133.5(30.8),DEHP 分别为 5.0 ~ 164.0(48.8)和 8.9 ~ 88.8(45.1),除 1 个数据点外,均显著大于 1.

研究表明,植物对有机污染物尤其是疏水性有机物的吸附,脂肪起着重要的作用^[18].对比图 6 ~ 8 可以看出,菹草茎、叶中 DBP 和 DEHP 浓度与菹草茎、叶中脂肪含量变化并不完全一致,菹草茎、叶中脂肪含量为 3 月 29 日 > 4 月 29 日 > 5 月 25 日.分析原因,可能是菹草茎、叶中 DBP 和 DEHP 的 PCF 值不仅受茎、叶中脂肪含量的影响,还与茎、叶中 PAEs 降解酶活性有关.菹草生长旺盛期(4 月 29 日)植物降解酶活性较高,而进入衰败期后(5 月 25 日)植物降解酶活性降低.此外,生长旺盛期菹草生物量大,也可能会产生生物稀释作用,使菹草茎、叶中 PCF 值降低.DEHP 的 PCF 值均大于 DBP,是由于 DEHP 分子量大,脂溶性强、更难于降解的缘故.菹草叶中 DBP 和 DEHP 的 PCF 值多大于茎中,主要与茎、叶中脂肪含量有关.

3 结论

(1) 在海河干流水体中均检出 DBP 和 DEHP.水体中 DBP、DEHP 的浓度分别为 0.35 ~ 40.68 $\mu\text{g/L}$ (7.32 $\mu\text{g/L}$)和 3.54 ~ 101.2 $\mu\text{g/L}$ (21.72 $\mu\text{g/L}$).与国内外水体相比,海河干流水体中 DBP 和 DEHP 浓度居中.

(2) 海河干流菹草中均检出 DBP 和 DEHP.菹草中 DBP、DEHP 浓度分别为 0.007 ~ 0.242 $\mu\text{g/g}$ (0.078 $\mu\text{g/g}$)和 0.163 ~ 1.286 $\mu\text{g/g}$ (0.457 $\mu\text{g/g}$),生长旺盛期浓度最高,浓度变化主要受水体中 DBP 和 DEHP 浓度的影响.菹草中 DBP 浓度均低于 DEHP.

(3) 菹草茎、叶中 DBP 和 DEHP 的 PCF 显著大于 1,顺序为 3 月 29 日 > 5 月 25 日 > 4 月 29 日,这可能是由于 DBP 和 DEHP 的 PCF 值不仅受茎、叶中脂肪含量的影响,还与茎、叶中 PAEs 降解酶活性以及菹草生长稀释作用有关.DEHP 的 PCF 值均大于 DBP.菹草叶中 DBP 和 DEHP 的 PCF 值多大于茎中.菹草是 PAEs 这类疏水性有机污染物的一个重要的汇.

参考文献:

[1] 种云霄, 胡洪营, 钱易. 大型水生植物在水污染治理中的应用研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(2): 36-40.

- [2] Gao J P, Garrison A W, Hoehamer C, *et al.* Uptake and phytotransformation of *o*, *p'*-DDT and *p*, *p'*-DDT by axenically cultivated aquatic plants [J]. *Agric Food Chem*, 2000, **48**: 6121-6127.
- [3] Reinhold D, Saunder F M. Phytoremediation of fluorinated pollutants by duckweed [R]. Michigan: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2006. 67-75.
- [4] Garrison A W, Nzengung J K, Avants J K, *et al.* Phytoremediation of *p*, *p'*-DDT and the enantiomers of *o*, *p'*-DDT [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**: 1663-1670.
- [5] Matsumoto M, Hirata-Koizumi M, Ema M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: A review of recent studies on reproduction[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2008, **50**: 37-49.
- [6] Halling-Sorensen B, Nyholm N, Kusk K O, *et al.* Influence of nitrogen status on the bioconcentration of hydrophobic organic compounds to *Selenastrum capricornutum* [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2000, **45**: 33-42.
- [7] 张蕴晖, 陈秉衡, 郑力行, 等. 环境样品中邻苯二甲酸酯类物质的测定与分析[J]. *环境与健康杂志*, 2003, **20**(5): 283-286.
- [8] Zeng F, Cui K, Xie Z, *et al.* Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, South China [J]. *Environ Int*, 2008, **34**(3): 372-380.
- [9] 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**: 120-124.
- [10] Wang F, Xia X H, Sha Y J. Distribution of phthalic acid esters in Wuhan section of the Yangtze River, China [J]. *J Hazardous Materials*, 2008, **154**: 317-324.
- [11] Yuan S Y, Liu C, Liao C S. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments [J]. *Chemosphere*, 2002, **49**(10): 1295-1299.
- [12] Matteo V, Maurizio G, Giannetto M, *et al.* Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources-A site study in Italy [J]. *Environ Int*, 1997, **23**: 337-347.
- [13] Fromme H, Kuchler T, Otto T, *et al.* Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment [J]. *Water Research*, 2002, **36**(6): 1429-1438.
- [14] Dick V A, Joost L, Marca S S, *et al.* An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands [J]. *Chemosphere*, 2005, **59**(4): 511-524.
- [15] Fatoki O S, Noma A. Solid phase extraction method for selective determination of phthalate esters in the aquatic environment [J]. *Water, Air Soil Pollut*, 2002, **140**: 85-98.
- [16] 陆继龙, 郝立波, 王春珍, 等. 第二松花江中下游水体邻苯二甲酸酯分布特征[J]. *环境科学与技术*, 2007, **30**(12): 35-38.
- [17] 叶常明. 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): 37-41.
- [18] Baughman G L, Paris D F. Microbial Bioconcentration of Organic Pollutants from Aquatic Systems-a Critical Review [J]. *CRC Crit Rev Microbial*, 1981, **8**: 205-228.