

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.02.2015072005

王昱文, 柴森, 曾甯, 等. 典型废旧塑料处置地土壤中邻苯二甲酸酯污染特征及健康风险[J]. 环境化学, 2016, 35(2): 364-372

WANG Yuwen, CHAI Miao, ZENG Ning, et al. Contamination and health risk of phthalate esters in soils from a typical waste plastic recycling area [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(2): 364-372

典型废旧塑料处置地土壤中邻苯二甲酸酯污染特征 及健康风险*

王昱文¹ 柴森¹ 曾甯² 唐阵武^{1**}

(1. 华北电力大学资源与环境研究院, 北京, 102206; 2. 中国工程物理研究院材料研究所, 绵阳, 621700)

摘 要 对河北某典型废旧塑料处置地土壤中邻苯二甲酸酯污染水平及分布特征进行了研究. 结果表明, 废旧塑料处置地土壤中 Σ_{16} PAEs 含量 $0.517\text{--}30.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均为 $6.98\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 与电子垃圾处理地土壤 PAEs 含量处于同一个数量级, 高出一般土壤 1—2 个数量级. 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP), 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)为 PAEs 污染的主要同系物, 其中 DEHP 对总量贡献率最大, 平均为 68.8%. 废旧塑料回收利用过程中的污染排放是该研究区土壤中 PAEs 的主要来源. 对美国 EPA 和欧盟优先控制的 6 种 PAEs(邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯、邻苯二甲酸二正辛酯)同系物进行了风险评价, 结果表明成人和儿童对 DEHP 暴露的致癌风险超出了可接受水平. 废旧塑料处置地土壤的 PAEs 污染应引起高度重视.

关键词 废旧塑料处置地, 土壤, 邻苯二甲酸酯, 分布特征, 健康风险.

Contamination and health risk of phthalate esters in soils from a typical waste plastic recycling area

WANG Yuwen¹ CHAI Miao¹ ZENG Ning² TANG Zhenwu^{1**}

(1. Environmental Research Academy, North China Electric Power University, Beijing, 102206, China;

2. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621700, China)

Abstract: Levels and distributions of phthalate esters (PAEs) were investigated in surface soils from a typical waste plastic recycling area in Hebei, China. The results showed that the concentrations of total PAEs ranged from 0.517 to $30.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ with a mean value of $6.98\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Levels of PAEs in the investigated soils were similar to those soils in some e-waste recycling areas and were one to two orders of magnitude higher than those reported in other urban soils from China. Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) was the dominant congener (representing 68.8% of the total PAEs) in the study soils, followed by diisobutyl phthalate (DIBP) and dibutyl phthalate (DBP). Source assessment indicated that the emission from waste plastic recycling was a major contributor to PAEs in the soils. The carcinogenic and non-carcinogenic risks of six congeners, i.e., dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, benzyl butyl phthalate, di(2-ethylhexyl) phthalate and di-*n*-octylo-phthalate, classed as priority pollutants by US EPA and European Union, were estimated through the

2015 年 7 月 20 日收稿 (Received: July 20, 2015)

* 国家环境保护公益性行业科研专项(201309023); 中央高校基本科研业务费项目(2015MS60) 资助.

Supported by the National Environmental Protection Public Welfare Science and Technology Research Program of China (201309023) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2015MS60).

** 通讯联系人, Tel: 010-61773891; E-mail: zwtang@ncepu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 010-61773891; E-mail: zwtang@ncepu.edu.cn

main pathways: ingestion, inhalation and dermal contact. The non-carcinogenic risks to adults and children from exposure to soil DEHP exceeded the acceptable level. Our results show that crude plastic waste processing is a major contributor to PAEs in the soils, which should be of great concern.

Keywords: waste plastic recycling, soils, phthalate esters (PAEs), distribution, health risks.

邻苯二甲酸酯(Phthalate esters, PAEs) 又称酞酸酯, 是一种典型的环境激素类污染物. 大部分邻苯二甲酸酯类化合物具有雌激素作用, 能干扰动物性激素的分泌合成, 影响生物的生长发育^[1]. 欧盟、世界卫生组织、美国、日本和中国均先后将邻苯二甲酸酯类污染物列入“优先控制污染名单”.

PAEs 主要被用作增塑剂, 广泛使用于玩具、建筑材料、汽车配件、医疗用品、化妆品、农药等诸多行业. 我国 PAEs 年产量现已突破 100 万吨^[2]. 邻苯二甲酸酯在添加过程中, 通常与聚合体的高分子碳链并未真正聚合, 产品使用和处置过程中易于释放至环境^[3]. 近年来, 国内外大量研究报道了 PAEs 的环境存在, 结果表明土壤、沉积物、水体普遍受到 PAEs 污染, 其中部分地区土壤和沉积物 PAEs 污染严重, 尤其是电子废物拆解地、城市和塑料大棚菜地土壤 PAEs 污染的环境风险较高^[4-14]. 由于 PAEs 被广泛使用于塑料中, 在废塑料的机械循环过程中可能被大量释放, 导致严重的环境污染. 然而, 迄今还未见废旧塑料处置地土壤 PAEs 污染的报道.

因此, 本研究选择我国北方典型废旧塑料处置地为研究区域, 分析处置地土壤中 PAEs 的污染水平和同系物组成, 评价人体暴露的健康风险, 以期为我国 PAEs 污染控制和风险管理提供科学依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

选取我国河北某典型废旧塑料处置地为研究区域. 在该区域, 废塑料处置加工产业持续 30 年之久, 高峰期从业人数达到近 10 万人. 2007 年总产值达 13 亿元^[15]. 该处置地塑料的回收利用主要包括废塑料分拣、清洗、破碎、拉丝和造粒等. 该区域主要是以小型家庭作坊式生产加工为主, 基本无污染控制措施. 目前, 该区域的废旧塑料回收再生已被政府叫停, 但所造成的环境污染没有治理和修复.

2011 年 11 月采集土壤样品. 基于该区域废塑料回收利用活动分布特点, 根据《场地环境调查技术导则(HJ 25.1—2014)》, 采用系统布点方法, 在废旧塑料处置地周边距离处置地 2 km 范围内(1[#]、17[#]、18[#]、22[#]、23[#]、27[#]、28[#]、29[#]、30[#]采样点)、处置作坊内(2[#]、7[#]、10[#]、14[#]、16[#]、20[#]、24[#]采样点, 堆放地、清洗、破碎和造粒)及作坊间(3[#]、4[#]、5[#]、6[#]、8[#]、9[#]、11[#]、12[#]、13[#]、15[#]、19[#]、21[#]、25[#]、26[#]采样点)布置 30 个采样点(图 1). 采集表层 0—10 cm 土壤, 每个采样点在 10 m² 范围内采集 4 个土壤子样, 混成一个混合样, 四分法留取 1 kg 土壤, 用有机试剂清洗好的锡箔纸包好, 带回实验室. 在室内低温(<20 ℃)风干, 粉碎机磨碎后过 100 目铜筛, 于棕色磨口样品瓶中-20 ℃保存至分析.

1.2 化学试剂与材料

1.2.1 材料与标准物质

邻苯二甲酸酯 16 种单标(邻苯二甲酸二甲酯 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、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 DMEP、邻苯二甲酸二(4-甲基-2 戊基)酯 BMPP、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯 DEEP、邻苯二甲酸二戊酯 DPP、邻苯二甲酸二己酯 DHXP、邻苯二甲酸丁基苄基酯 BBP、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 DBEP、邻苯二甲酸二环己酯 DCHP、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 DEHP、邻苯二甲酸二苯酯 DPHP、邻苯二甲酸二正辛酯 DNOP 和邻苯二甲酸二正壬酯 DNP)、混标和内标物(苯甲酸苄酯)均购自美国 AccuStandard 公司, 丙酮、正己烷、二氯甲烷均为色谱纯(J.K. Baker); 无水硫酸钠、中性氧化铝(100—200 目)和铜片均为分析纯; 实验用水为超纯水.

1.2.2 仪器设备

KX-2013TD 超声清洗仪(北京科玺有限公司, 功率为 360 W, 频率为 40 kHz), RE52CS-1 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); D10—12 氮吹仪(杭州奥盛仪器有限公司).

1.2.3 层析柱制备

层析用中性氧化铝经丙酮和二氯甲烷混合溶液($V:V=1:1$)超声萃取 30 min 后于马弗炉中先后以 250 ℃活化 6 h,180 ℃活化 6 h,加 3%(质量分数)超纯水活化,摇匀,保存于干燥器中备用.层析用无水硫酸钠置于马弗炉中 450 ℃烘烤 4 h 后储存于干燥器中备用.

氧化铝柱的制备:在带有筛孔的层析柱(内径:10 mm,长 350 mm)中采用干法自行填装,从下至上依次填充 1 cm 无水硫酸钠,4 cm 中性氧化铝,1 cm 无水硫酸钠.上样前以 40 mL 正己烷进行淋洗.

1.3 样品前处理

称取 10.0 g 冷干的土壤样品于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,加入 30 mL 二氯甲烷/丙酮混合提取液($V:V=1:1$),超声提取 30 min,提取液转移至装有 3 g 无水硫酸钠和 5 g 铜片的 100 mL 具塞三角瓶中;再加入 30 mL 混合液 2 次重复提取 20 min.合并所有提取液,旋转蒸发至 2 mL,经正己烷置换后进氧化铝柱净化.用 70 mL 正己烷/丙酮($V:V=4:1$)洗脱,洗脱液以微弱氮气吹扫至 0.02 mL,加入内标物苯甲酸苄酯定容至 0.50 mL 后进行 GC/MS 测定.

1.4 仪器及分析条件

1.4.1 色谱条件

以 Agilent7890GC/5975MS 气相色谱质谱仪进行定性定量分析.色谱柱:HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)弹性石英毛细管柱,进样口温度 250 ℃,柱温 60 ℃,恒温 1 min,以 20 ℃·min⁻¹升温至 220 ℃,保持 1 min,再以 5 ℃·min⁻¹升温至 280 ℃,保持 4 min.载气为高纯氦气(≥99.999%),柱流速 1.0 mL·min⁻¹,不分流进样.

1.4.2 质谱条件

NCI 离子源,离子源温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃,MS 传输线温度 280 ℃,溶剂延迟 3 min;全扫描定性分析的扫描范围 50—900 amu,选择离子检测(SIM)方式对化合物进行定量分析.

1.5 质量控制

为避免环境中 PAEs 对实验的影响,实验过程中所有实验器皿都采用玻璃制品,实验器皿经丙酮清洗干净后,入烘箱迅速烘干,待实验使用.在分析过程中增加方法空白、加标空白、基质加标分析进行质量控制和质量保证.每批分析样品增加 1 个空白样以检验试剂和容器的清洁程度,每 10 个样品增加 2 个含 16 组分混标的基质加标样.

以 16 种 PAEs 单标对目标化合物进行定性分析,混标对其定量分析.以内标法绘制标准曲线,线性范围为 20—1000 μg·L⁻¹.16 种 PAEs 单体平均加标回收率为 84.7%—123.2%,DMP、DEP、DIBP、DBP、DMEP、BMPP、DEEP、DPP、DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DEHP、DPHP、DNOP 和 DNP 方法检出限为 0.942—10.1 μg·kg⁻¹.

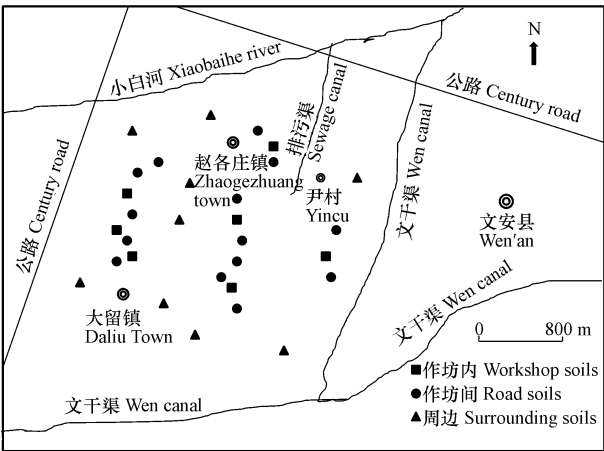


图 1 土壤采样点位置
Fig.1 Location of soil sampling sites

1.6 风险评估

应用 USEPA 推荐的模型,对 PAEs 的非致癌风险和致癌风险进行评估. PAEs 同系物中 DMP、DEP、DBP 和 DNOP 为非致癌物质,DEHP 和 BBP 为致癌物质.当地居民主要通过饮食途径(食物摄入)和非饮食途径(土壤摄入、皮肤接触、呼吸)摄入 PAEs.计算如下:

$$ADD_{\text{intake}} = \frac{C_{\text{soil}} \times \text{BAF} \times \text{IRF} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \times \text{CF}$$

$$ADD_{\text{ingest}} = \frac{C_{\text{soil}} \times \text{IRS} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \times \text{CF}$$

$$ADD_{\text{dema}} = \frac{C_{\text{soil}} \times \text{SA} \times \text{AF} \times \text{ABS} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \times \text{CF}$$

$$ADD_{\text{inhale}} = \frac{C_{\text{soil}} \times \text{EF} \times \text{ED} \times I_j}{\text{PEF} \times \text{AT}} \times 10^3$$

$$\text{CR} = \sum (ADD_i \times \text{CFS})$$

$$\text{HQ} = \sum \left(\frac{ADD_i}{\text{Rfd}_i} \right)$$

其中, C_{soil} ,目标化合物在土壤中的浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); ADD_i ,非饮食途径平均日剂量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$);HQ,非致癌风险;CR,致癌风险,其它参数见表 1.

表 1 本研究风险评估中使用的参数
Table 1 Parameters for risk assessment in this study

参数 Parameter	含义 Meaning	单位 Unit	数值 Numerical data		来源 Source
			成人 Adults	儿童 Children	
IRS	土壤摄入量	mg·d ⁻¹	100	200	[16]
AF	土壤粘附因子	mg·cm ⁻¹	0.07	0.2	[16]
SA	皮肤暴露面积	cm ² ·d ⁻¹	57000	28000	[16]
ED	曝光时间	a	24	6	[16]
BW	平均体重	kg	70	15	[16]
IRF	居民每天摄取食物量	mg·d ⁻¹	710000	236000	[17]
EF	接触频率	d·a ⁻¹	350		[16]
CF	转换因子	—	10 ⁻⁶		[16]
PEF	粒排放因子	m ³ ·kg ⁻¹	1.36×10 ⁹		[16]
I _j	呼吸率	m ³ ·d ⁻¹	13.5		[18]
CFS	致癌率	(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹) ⁻¹	DEHP (0.014) BBP (0.0019)		[18]
ABS	皮肤从土壤中吸收的污染物 分数	—	0.1		[16]
AT	平均寿命	d	非致癌风险, 365×ED 致癌风险, 25550		
RfD	非致癌物经某种途径摄入的日 均推荐剂量	mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹	DMP (10)		[19]
			DEP (0.8)		
			DBP (0.1)		
			BBP (0.2)		
			DEHP (0.02)		
			DNOP (0.04)		
BAF	PAEs 从土壤到食物的富集系数	—	DEP (0.108)		[20]
			DBP (0.108)		
			DEHP (0.166)		
			DNOP (0.166)		

对于非致癌物质,若 $HQ>1$,则该物质表现出非致癌风险;对于致癌物质,若 $CR>10^{-6}$,则该物质表现出致癌风险^[21-24].

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 土壤 PAEs 的污染水平

废旧塑料处置地土壤中 16 种 PAEs 的总含量($\Sigma_{16}PAEs$)为 0.517—30.1 $\mu g \cdot g^{-1}$,均值和中位数分别为 6.98 $\mu g \cdot g^{-1}$ 和 3.43 $\mu g \cdot g^{-1}$ (图 2).DEHP 含量为 0.243—28.4 $\mu g \cdot g^{-1}$,均值和中位数分别为 5.31 $\mu g \cdot g^{-1}$ 和 2.26 $\mu g \cdot g^{-1}$.作坊内、作坊间和处置地周边土壤 $\Sigma_{16}PAEs$ 的平均含量分别为 8.55、5.87、7.49 $\mu g \cdot g^{-1}$.处置地作坊内土壤 PAEs 的污染最严重,处置地周边次之,但不同类型土壤 PAEs 含量的差异不显著($P>0.05$).不同作坊间采样点中,以 11#采样点 $\Sigma_{16}PAEs$ 含量最高,这可能与其距离较近的作坊(10#采样点)内 PAEs 含量较高有关.本研究中,位于处置地周边的 23#采样点污染最严重,这可能与该区域焚烧塑料废物倾倒在有关^[15].

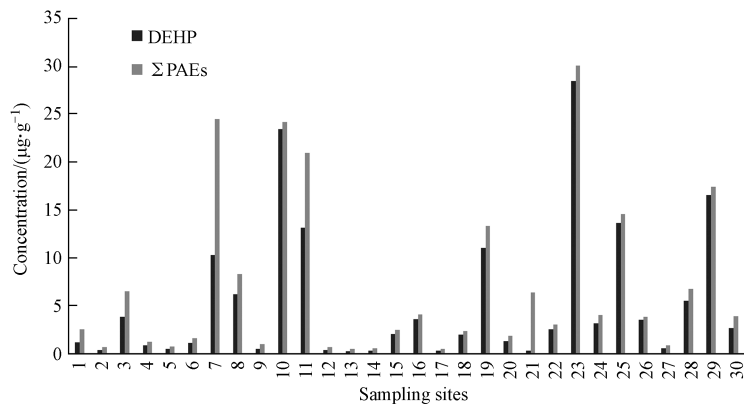


图 2 废旧塑料处置地土壤 PAEs 污染水平

Fig.2 Levels of PAEs in the soils from waste plastic recycling

比较了该废旧塑料处置地土壤与其他区域土壤 PAEs 的污染差异(表 2).

表 2 不同地区土壤 PAEs 污染水平

Table 2 Phthalate ester (PAE) concentrations in soil samples from the waste plastic recycling area and other areas

地点 Location	时间 Time	DEHP 含量 Concentration of DEHP/($\mu g \cdot g^{-1}$)	$\Sigma PAEs$ 含量 Concentration of $\Sigma PAEs$ /($\mu g \cdot g^{-1}$)	同系物数量 Homologs number	参考文献 Reference
废旧塑料处置地	2015	0.243—28.4	0.517—30.1	16	本研究
某电子垃圾拆解厂	2010	ND.—14.1	2.69—18.8	5	[4]
某垃圾填埋场	2009	ND.—349	1.55—593	5	[5]
南昌农田土壤	2008	0.0260—0.196	0.143—0.882	4	[6]
北京城市土壤	2008	ND.—0.252	0.716—8.33	7	[7]
广州城市土壤	2008	0.892—264	1.67—322	16	[8]
广州农田土壤	2008	0.107—29.4	0.195—33.6	16	[9]
南京某地农膜土壤	2015	0.120—5.82	0.400—6.20	6	[10]
东北黑土	2015	0.517—2.12	1.37—4.90	15	[11]
英国某地土壤	2005	0.0220—0.0760	0.113—0.171	6	[12]
荷兰土壤	2005	0.0318	0.0324	7	[13]
丹麦某地土壤	2002	0.0120—1.90	0.0320—3.27	7	[14]

注:ND.,未检出.

该区域 PAEs 污染水平与电子废物处置地、广州农田土壤处于同一数量级,但高于北京城市土壤、南京某地农膜土壤及东北黑土 1 个数量级,也高于丹麦某地土壤 1 个数量级,较荷兰土壤和英国某地土

壤高 2 个数量级.我国《农用地土壤环境质量标准(征求意见稿)》规定 PAEs 的总含量不得超过 $10.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,研究区域有 23.3%的采样点含量超过这一限值,这些采样点多位于赵各庄镇的尹村,废旧塑料回收加工产业在该地区存在 20 年之久,主要以家庭作坊式回收加工为主,基本无排污管理措施.本研究土壤 DBP 含量为 $0.041\text{--}1.01\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,平均为 $0.239\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,其与 DEHP 均超过了美国土壤 PAEs 控制浓度($\text{DBP}\leq 0.081\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{DEHP}\leq 4.35\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).可见,该区域土壤 PAEs 污染处于较高水平.

2.2 土壤 PAEs 的组成

所测定的 16 种同系物中,除 DCHP 的检出率为 10%外,其余单体的检出率均为 100%.由图 3 可见,DEHP 是丰度最高的同系物单体,其质量浓度贡献率为 4.42%—97.1%,平均值和中值分别为 68.8%和 77.0%.其次是 DIBP 和 DBP,分别占 $\sum_{16}\text{PAEs}$ 的 12.9%和 3.43%;DEHP、DIBP 和 DBP 三者贡献率之和平均质量为 85.1%.可见 DEHP、DIBP 和 DBP 为 PAEs 主要污染物,这与文献[25]报导的结果一致.DEHP 是一种最广泛使用的增塑剂^[26],并且不易被降解^[27], K_{ow} 较大($\log K_{ow}$ 为 7.3),土壤对其有强烈吸附力^[27-29],可能导致了 DEHP 在土壤的高累积.

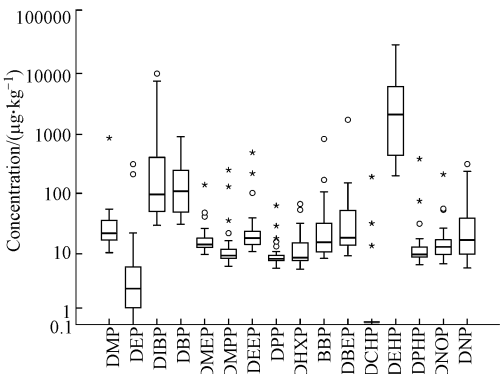


图 3 废旧塑料处置地土壤中 PAEs 同系物分布特征
Fig.3 Congener patterns of PAEs in soils from waste plastic recycling sites

2.3 土壤中 PAEs 的可能来源

环境中 PAEs 主要来源于增塑剂的使用.增塑剂是塑料制品中一种重要的添加剂^[30],尤其是 PVC 塑料制品^[31].另外,邻苯二甲酸酯是目前应用最广泛的一类增塑剂,占增塑剂总消费量的 70%左右^[32].为进一步了解 PAEs 来源,对其污染进行了主成分分析.提取了前 3 个主成分,解释了总方差的 87.6%,结果见图 4.

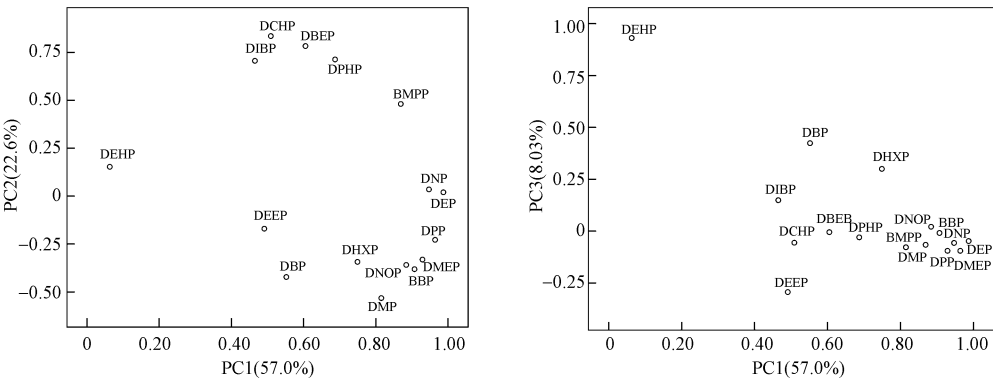


图 4 PAEs 同系物主成分分析二维载荷图
Fig.4 Factor loadings of PAE congeners on two principal components analysis

第一主成分(PC1)贡献率为 57.0%.DEP、DMP、BBP、DNOP、DNP、DPP 和 DMEP 在第一主成分上载荷较高,同时这些同系物正相关性显著(r 为 0.737—0.982),表明它们有相同的来源和相似的环境行为.DBP、BBP、DEP、DEHP 和 DNOP 广泛存在于 PVC 制品中^[31,33-34].PVC 回收利用价值大,通常是再生塑

料的主要成分^[35].由此推测,第一主成分主要反映 PVC 塑料制品回收利用过程的污染排放.

第二主成分(PC2)贡献率为 22.6%.DCHP、DBEP 和 DPHP 在第二主成分的载荷相似,这些同系物呈现显著相关性(r 为 0.958–0.990, P 值为 0).DPHP、DBEP 和 DCHP 是新型增塑剂,较传统增塑剂性能更优.DBEP 具有抗静电性,DCHP 具有防潮和防挥发性^[36-37].它们可能来源于高档塑料,如医用塑料或电子塑料.

第三主成分(PC3)贡献率为 8.03%.DEHP 在第三主成分上的载荷最高,其次是 DBP.有报道称化肥中含有 DEHP 和 DBP^[24].该区域土壤中 PAEs 还可能受到了农业活动的影响.

2.4 PAEs 的风险评价

选取美国 EPA 和欧盟优先控制的 6 种 PAEs 同系物进行人体健康风险评价.6 种单体均可能对人体产生非致癌风险,其中 BBP 和 DEHP 还可能表现出致癌风险.经风险评估模型计算,成人和儿童对 DEP、DMP、DBP、BBP 和 DNOP 暴露的非致癌风险均小于 1.0.而对于成人和儿童,分别有 16.7%的土壤中 DEHP 和 Σ_6 PAEs 的 HQ 值大于 1.0,23.3%的土壤中 DEHP 和 Σ_6 PAEs 的 HQ 值大于 1.0,这些采样点多位于尹村附近.该区域 DEHP 和 Σ_6 PAEs 暴露的非致癌风险应引起重视.

DEHP 和 BBP 对成人和儿童的致癌风险如表 3 所示. DEHP 对成人和儿童的 CR 值的平均水平超过了 EPA 推荐的致癌风险可接受水平 (1.0×10^{-6}),不可接受.BBP 对成人和儿童的 CR 值小于 1.0×10^{-6} ,致癌风险可接受.处置地周边土壤 DEHP 含量对成人的致癌风险最高,处置地作坊内次之,作坊间最小;对儿童表现出相同规律.

表 3 DEHP 和 BBP 对成人和儿童的致癌风险
Table 3 Carcinogenic risks (CR) of DEHP and BBP to adults and children

	成人 Adults			儿童 Children		
	范围 Range	均值 Average	95%置信区 间上限 95% confidence interval upper limit	范围 Range	均值 Average	95%置信区 间上限 95% confidence interval upper limit
BBP (整体)	8.30×10^{-11} — 6.91×10^{-9}	5.03×10^{-10}	9.70×10^{-10}	2.40×10^{-11} — 1.99×10^{-9}	1.45×10^{-10}	2.80×10^{-10}
DEHP (整体)	1.90×10^{-6} — 2.22×10^{-4}	4.15×10^{-5}	6.25×10^{-5}	7.36×10^{-7} — 8.59×10^{-5}	1.60×10^{-5}	2.42×10^{-5}
DEHP (周边)	2.20×10^{-6} — 2.22×10^{-4}	5.17×10^{-5}	1.09×10^{-4}	8.51×10^{-7} — 8.59×10^{-5}	2.00×10^{-5}	4.23×10^{-5}
DEHP (作坊内)	2.44×10^{-6} — 1.83×10^{-4}	4.74×10^{-5}	1.08×10^{-4}	9.46×10^{-7} — 7.08×10^{-5}	1.84×10^{-5}	4.18×10^{-5}
DEHP (作坊间)	1.90×10^{-6} — 1.06×10^{-4}	3.19×10^{-5}	5.42×10^{-5}	7.36×10^{-7} — 4.11×10^{-5}	1.24×10^{-5}	2.10×10^{-5}

本研究中 PAEs 的风险评价还存在不确定性.包括土壤中污染物的生物有效性、评价模型参数的选取、多种污染物的联合作用风险等.污染物只有从基质中释放后被人体小肠吸收,才能对人健康造成损害.有研究发现,土壤中 PAEs 生物有效性为 11.0%—75.1%^[38].本研究中评价模型参数的选取可能存在一定不确定性.此外,研究区土壤除 PAEs 外可能还存在着 PBDEs 等多种污染,有可能存在多种污染物联合作用的风险.

3 结论 (Conclusion)

该研究区土壤 PAEs 污染水平与电子废物处置地土壤污染相似,高出一般土壤 1—2 个数量级;部分采样点土壤 PAEs 总含量超过我国农用地土壤环境质量标准(征求意见稿)限值,DBP 与 DEHP 超过了美国土壤 PAEs 控制浓度.个别采样点土壤中 DEHP 和 Σ_6 PAEs 存在非致癌风险,DEHP 对成人和儿童有致癌风险.DEHP、DIBP 和 DBP 是该区域土壤中 PAEs 的主要污染物,废旧塑料回收利用过程的污染排放是该区域土壤 PAEs 的主要来源,农业活动也有重要影响.

参考文献 (References)

- [1] 吴惠勤, 朱志鑫, 黄晓兰, 等. 不同类别食品中 21 种邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定及其分布情况研究[J]. 分析测试学报, 2011, 30(10): 1079-1087.
- WU H Q, ZHU Z X, HUANG X L, et al. Study on determination of 21 phthalate acid esters and their distributions in different types of foods by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(10): 1079-1087 (in Chinese).
- [2] 王立鑫, 杨旭. 邻苯二甲酸酯毒性及健康效应研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(3): 276-281.
- WANG L X, YANG X. Research advance on toxicity and health effect of phthalate: review and perspective[J]. J Environ Health, 2010, 27(3): 276-281 (in Chinese).
- [3] 陈波, 倪静. 邻苯二甲酸酯的毒理学效应及对人体健康的影响[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(11): 46-49.
- CHEN B, NI J. Toxicity and health effect of phthalate acid esters[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2010, 39(11): 46-49 (in Chinese).
- [4] 刘文莉, 张珍, 朱连秋, 等. 电子垃圾拆解地区土壤和植物中邻苯二甲酸酯分布特征[J]. 应用生态学报, 2010, 21(2): 489-494.
- LIU W L, ZHANG Z, ZHU L Q, et al. Distribution characteristics of phthalic acid esters in soils and plants at waste recycling sites in Taizhou of Zhejiang, China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010, 21(2): 489-494 (in Chinese).
- [5] 褚红榜. 广州市垃圾填埋场渗滤液及其周围水体与土壤中的多环芳烃和邻苯二甲酸酯初[D]. 广州: 广州大学, 2009.
- CHU H B. PAHs and PAEs in leachates, waters and soils around landfill sites in Guangzhou city[D]. Guangzhou: Guangzhou university, 2009 (in Chinese).
- [6] 熊鹏翔, 龚娴, 邓磊. 南昌市农田土壤和水样中邻苯二甲酸酯污染物的分析[J]. 化学通报, 2008, 8: 636-640.
- XIONG P X, GONG X, DENG L. Analysis of PAE pollutants in farm soil and water samples in Nanchang city[J]. Chemistry Online, 2008, 8: 636-640 (in Chinese).
- [7] LI X H, Ma L L, Liu X F, et al. Phthalate ester pollution in urban soil of Beijing, People's Republic of China [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2006, 77(2): 252-259.
- [8] ZENG F, Cui K Y, Xie Z Y, et al. Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China [J]. J Hazard Mater, 2009, 164(2-3): 1171-1178.
- [9] ZENG F, Cui K Y, Xie Z Y, et al. Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China [J]. Environ Pollut, 2008, 156(2): 425-434.
- [10] MA T T, Wu L H, Chen L, et al. Phthalate esters contamination in soils and vegetables of plastic film greenhouses of suburb Nanjing, China and the potential human health risk [J]. Environ Sci Pollut Res, 2015, 22(16): 12018-12028.
- [11] ZHANG Y, Wang P J, Wang L, et al. The influence of facility agriculture production on phthalate esters distribution in black soils of northeast China [J]. Sci Total Environ, 2006, 350: 118-125.
- [12] GIBSON R, WANG M J, PADGETT E, et al. Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids [J]. Chemosphere, 2005, 61(9): 1336-1344.
- [13] PEIJNENBURG W J G M, STRUIJS J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2006, 63: 204-215.
- [14] VIKELSON E J, THOMSEN M, CARLSEN L. Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils [J]. Sci Total Environ, 2002, 296: 105-116.
- [15] TANG Z W, Huang Q F, Cheng J L, et al. Polybrominated diphenyl ethers in soils, sediments, and human hair in a plastic waste recycling area: a neglected heavily polluted area [J]. Environ Sci Technol, 2014, 48(3): 1508-1516.
- [16] US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2013. Mid Atlantic Risk Assessment. Regional Screening Level (RSL) Summary Table[S]. Washington DC.
- [17] 王跃进, 李建国, 徐维玲, 等. 河北省农村居民营养与健康状况调查分析[J]. 卫生研究, 2006, 35(5): 621-624.
- WANG Y J, LI J G, XU W L, et al. Village resident nourishment of Hebei investigates with health condition[J]. Journal of Hygiene Research, 2006, 35(5): 621-624 (in Chinese).
- [18] WANG J, Chen G C, Christie P, et al. Occurrence and risk assessment of phthalate esters (PAEs) in vegetables and soils of suburban plastic film greenhouses [J]. Sci Total Environ, 2015, 523: 129-137.
- [19] NMED (New Mexico Environment Department), 2009. Technical background document for development of soil screening levels[S].
- [20] MO C H, Cai Q Y, Tang S R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in vegetables from nine farms of the Pearl River Delta, South China [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2009, 56(2): 181-189.
- [21] 李婷. 珠江河口水体和沉积物中 6 种邻苯二甲酸酯污染及初步风险评估[D]. 广州: 暨南大学, 2014.
- LI T. Pollution levels and risk assessment of 6 priority phthalate esters in water and sediments from estuaries of the Pearl River Delta[D]. Guangzhou: Jinan University, 2014 (in Chinese).
- [22] WANG W, Wu F Y, Huang M J, et al. Size fraction effect on phthalate esters accumulation, bioaccessibility and in vitro cytotoxicity of indoor/outdoor dust, and risk assessment of human exposure [J]. J Hazard Mater, 2013, 261: 753-762.

- [23] LIU X W, Shi J H, Bo T, et al. Occurrence and risk assessment of selected phthalates in drinking water from waterworks in China [J]. Environ Sci Pollut Res, 2015, 22(14): 10690-10698.
- [24] NIU L L, Xu Y, Xu C, et al. Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks [J]. Environ Pollut, 2014, 195: 16-23.
- [25] Net S, Sempéré R, Delmont A, et al. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices [J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(7): 4019-4035.
- [26] 谢沁珊, 王杉杉, 蔡风云, 等. 塑料增塑剂 DEHP 环境污染水平、人体负荷及生物毒性的初步研究[J]. 公共卫生与预防医学, 2010, 21(5): 19-22.
- XIE Q S, WANG S S, CAI F Y, et al. Study on exposure level in environment media, human body loading and toxic effects of Di(2-ethylhexyl) phthalate [J]. J of Pub Health and Prev Med, 2010, 21(5): 19-22 (in Chinese).
- [27] 夏凤毅. 邻苯二甲酸酯生物降解性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- XIA F Y. Biodegradability research of phthalic acid esters [D]. Hangzhou: Zhejiang university, 2002 (in Chinese).
- [28] 朴海陶, 陶澍, 胡海瑛, 等. 根据水/辛醇分配系数(K_{OW})估算有机化合物的吸着系数(K_{OC}) [J]. 环境科学与技术, 1999, 4: 8-13.
- PIAO H S, TAO P, HU H Y, et al. Sorption coefficient of organic compounds (K_{OC}) were estimated according to the octanol / water partition coefficient (K_{OW}) [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 4: 8-13 (in Chinese).
- [29] 王家文. 塑料工业区 DEHP 污染及蔬菜安全评价[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2011.
- WANG J W. Concentrations and risk assessment of DEHP vegetables around plastic industrial area [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2011 (in Chinese).
- [30] 邹翀, 尤梦圆, 刘金勇, 等. 食用油中邻苯二甲酸酯类物质的来源分析及预防措施[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(7): 102-107.
- ZHOU C, YOU M Y, LIU J Y, et al. The Source Analysis and Prevention Measures of Phthalate esters in edible oil [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2014, 29(7): 102-107 (in Chinese).
- [31] 吴泽颖, 朱烨, 李威, 等. 塑料制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速筛选[J]. 塑料科技, 2014, 42(9): 97-101.
- WU Z Y, ZHU Y, LI W, et al. Fast screening of phthalates in plastic products [J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(9): 97-101 (in Chinese).
- [32] 李钟宝, 蔡晨露, 刘秀梅. 邻苯二甲酸酯类增塑剂合成与应用研究进展[J]. 塑料助剂, 2010, 4: 8-15.
- LI Z B, CAI C L, LIU X M. Research progress in synthesis and application of phthalate plasticizers [J]. Plastics Additives, 2010, 4: 8-15 (in Chinese).
- [33] 王成云, 张绍文, 张伟亚. PVC 玩具和儿童用品中 6 种限用邻苯二甲酸酯类增塑剂的同时测定[J]. 聚氯乙烯, 2008, 36(2): 30-33.
- WANG C Y, ZHANG S W, ZHANG Y W. Simultaneous determination of six kinds of restricted phthalates in PVC toys and childcare articles [J]. Polyvinyl Chloride, 2008, 36(2): 30-33 (in Chinese).
- [34] 徐杨, 熊英, 郭少云. 软质 PVC 制品中增塑剂迁移带来的问题及应对[J]. 化学进展, 2015, 27(2/3): 286-296.
- XU Y, XIONG Y, GUO S Y. Issues caused by migration of plasticizers from flexible PVC and its countermeasures [J]. Progress In Chemistry, 2015, 27(2/3): 286-296 (in Chinese).
- [35] 汤桂兰, 胡彪, 康在龙, 等. 废旧塑料回收利用现状及问题[J]. 再生资源与循环经济, 2013, 6(1): 31-35.
- TANG G L, HU B, KANG Z L, et al. Situation and Problems of waste plastics recycling [J]. Renewable Resources and Recycling Economy, 2013, 6(1): 31-35 (in Chinese).
- [36] 蒋平平, 方洪熙, 魏林娟, 等. 聚氯乙烯增塑剂现状与发展趋势[J]. 聚氯乙烯, 2003, 2: 1-6.
- JIANG P P, FANG H X, WEI L J, et al. Current situation and development trend of plasticizer for PVC [J]. Polyvinyl Chloride, 2003, 2: 1-6 (in Chinese).
- [37] 王英. 塑料增塑剂的现状与发展趋势分析 [EB/OL]. 中国塑料橡胶制品网, <http://www.cnchemadd.com/isoc-zl/shownews.asp?id=222>. [2015-06-23]
- [38] 于云江, 叶昊, 杨彦, 等. 太湖流域(苏南地区)经口介质中邻苯二甲酸酯的生物有效性及人体暴露评估[J]. 环境化学, 2014, 33(2): 194-204.
- YU Y J, YE H, YANG Y, et al. The bioaccessibility and exposure assessment of PAEs via oral media in Taihu Lake Basin of south Jiangsu province [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(2): 194-204 (in Chinese).