

# 黄海海洋大气中邻苯二甲酸酯类塑化剂的测定与分析

米立杰, 唐建辉

(中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264000)

**摘要:** 应用气相色谱-质谱联用技术, 测定了黄海海洋大气中六种主要邻苯二甲酸酯的浓度。利用加标回收实验、空白实验、穿透性实验以及检出限等措施, 保证实验结果的可靠性。对黄海海洋大气中 PAEs 的污染状况进行了分析。研究表明: 黄海海洋大气中 PAEs 总浓度范围为 75 ~ 311 ng/m<sup>3</sup>, 平均浓度为 190 ng/m<sup>3</sup>。DiBP 为主要污染物, 平均浓度达 161 ng/m<sup>3</sup>。黄海周边地区释放的污染物对黄海大气中邻苯二甲酸酯的浓度有较大影响。

**关键词:** 邻苯二甲酸酯; 海洋大气; 浓度; 气相色谱-质谱

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 1672-7169(2016)05-0106-05

## Determination of Phthalate Ester Plasticizers in the Atmosphere of the Yellow Sea

MI Li-jie, TANG Jian-hui

(Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264000 China)

**Abstract:** Air samples have been collected onboard the research vessel *Dongfanghong-2* in the Yellow Sea in May 2012. Six phthalic acid esters (PAEs), e. g. diethyl phthalate (DEP), di-iso-butyl phthalate (DiBP), di-n-butyl phthalate (DBP), benzylbutyl phthalate (BBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), and di-octyl phthalate (DOP) were determined by gas chromatography mass spectrometry (GC/MS). The analytical method has been validated for the recovery tests, blank levels, breakthrough of air sampling, and the method detection limits to ensure reliable results in this work. The concentrations of the six PAEs ranged from 75 to 311 ng/m<sup>3</sup> and the average concentration was 190 ng/m<sup>3</sup>. DiBP was a major pollutant, with the average concentration of 161 ng/m<sup>3</sup>, following by DnBP and DEHP. The polluted air originating from coastal cities of the Yellow Sea had a great impact on the concentrations of PAEs in the atmosphere of the Yellow Sea.

**Key words:** Phthalate ester plasticizers; Marine atmosphere; Concentration; Gas chromatography mass spectrometry

## 0 引言

邻苯二甲酸酯(Phthalic Acid Esters, PAEs)以其稳定性强、流动性大且挥发性较低的特点<sup>[1]</sup>在全球范围内的制造和使用量一直居高不

下<sup>[2,3]</sup>。PAEs 主要作为增塑剂应用于塑料制品中以增加其可塑性。有研究表明, PAEs 具有生物毒性。低分子量的 DEP 能刺激眼睛和呼吸系统, 而分子量较高的 BBP 和 DEHP 会损伤肝、肾脏和生殖系统, 甚至可能致癌<sup>[4-7]</sup>。目前, PAEs 造成

收稿日期: 2016-09-05

基金项目: 中国科学院重点部署项目(KZZD-EW-14), 中国科学院战略性先导科技专项-“海洋专项”项目(XDA11020400)

作者简介: 米立杰(1987-), 女, 河北唐山人, 硕士, 研究方向: 环境工程。E-mail: milijie@163.com

的环境污染问题以及它对人类健康的威胁,已经作为一项新的科学议题引起了世界范围内的广泛关注<sup>[3]</sup>。

黄海位于我国大陆和朝鲜半岛之间,南北分别与东海和渤海相衔接。环海周边有中国、日本、韩国、朝鲜四国。我国的烟台、青岛、连云港、南通等重要港口城市均位于黄海沿岸。近年来,密集的工业生产和人类活动对近岸地区的河流和临近海洋造成了严重的环境污染。PAEs 会跟随废气、废水以及固体废料释放到周边环境,空气中的 PAEs 会随着大气的循环,传输到临近的海洋。利用气相色谱-质谱联用技术,测定黄海海洋大气中六种常见的 PAEs 的浓度,并对黄海海洋大气

中 PAEs 的污染状况进行分析。

## 1 样品采集

### 1.1 样品采集

利用主动采样技术在中国科考船东方红-2号走航阶段采集黄海海洋大气样品(包括气态和颗粒态),同时记录采样日期、位置、温度、湿度、气压、风速、风向等。空气样品在黄海中的空间分布如图1所示。空气采样器的采样速率为 $15\text{ m}^3/\text{h}$ ,每个空气样品采集的时间为24 h,样品的体积大概为 $300\sim 400\text{ m}^3$ 。

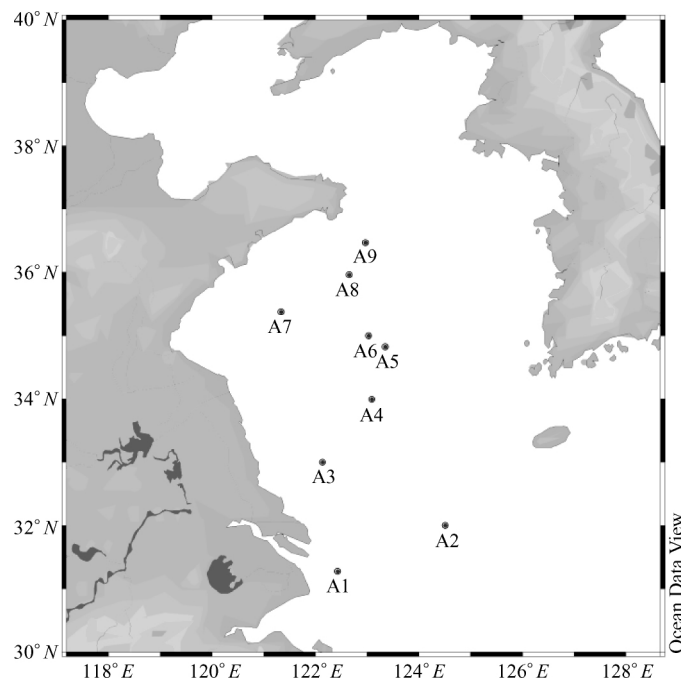


图1 空气样品在黄海中的空间分布,采样点为样品采集开始的位置

## 1.2 材料与试剂

### 1.2.1 化学试剂

溶剂:丙酮、二氯甲烷、乙醚、正己烷、甲醇、正辛醇。

标样:

(1) 含有 DEP, DiBP, DnBP, BBP, DEHP, DOP 6 种邻苯二甲酸酯的混合标样;

(2) 3 种含有氘代物的回标内标: d4 - DEP, d4 - DnBP, d4 - DEHP;

(3) 同位素标记的内标( $^{13}\text{C}_6$  - PCB 208)。

此外,在实验前期样品处理阶段还需要用到硅胶树脂和无水硫酸钠。

### 1.2.2 采样材料

气相样品通过空气采样柱采集,颗粒相样品通过玻璃纤维滤膜采集。

空气采样柱:将 XAD-2 树脂填充到玻璃柱中,上覆一块聚氨酯海绵。

玻璃纤维滤膜:直径为 150 mm,孔径为 $0.7\ \mu\text{m}$

### 1.2.3 玻璃器皿

平底烧瓶、烧杯、玻璃过滤器、索氏抽提器上的提取管、提取瓶(圆底烧瓶)、7 mL 棕色样品瓶、20 mL 样品瓶、10 mm(内径)玻璃柱和滴管、1.0 mL样品瓶和 250  $\mu$ L 内衬管等。

## 2 样品处理与分析

### 2.1 样品处理

用索氏抽提法以二氯甲烷为萃取剂连续萃取 16 小时,然后旋蒸浓缩至 2 mL,再通过硅胶吸附柱利用层析吸附、解吸原理进一步纯化。样品浓缩至 150  $\mu$ L,加入 10  $\mu$ L 浓度为 50  $\text{pg}/\mu\text{L}$  的进样内标  $^{13}\text{C}_6$ -PCB 208。最后采用气相色谱-质谱联用技术(GC/MS)进行分析检测。

### 2.2 数据分析

气态分子经电子轰击(EI)电离成单电子离子(EI-SIM)进行全扫描模式,记录待测物质的特征离子质量数和保留时间,如表 1。再根据所得数据进行单扫描,进行进一步的分析。

表 1 分析物目标离子、特征离子和保留时间

化合物	Q1 (m/z)	Q2 (m/z)	保留时间(min)
DEP	149	177	13.61
DiBP	149	223	23.81
DnBP	149	223	27.76
BBP	149	206, 238	43.51
DEHP	149	167, 279	51.45
DOP	149	279, 167	58.09
d4-DEP	153	181	13.56
d4-DnBP	153	227	27.70
d4-DEHP	153	171	51.40
$^{13}\text{C}_6$ -PCB 208	476	406	54.94

#### 2.2.1 定性分析

六种邻苯二甲酸酯在 149 m/z 处都表现出最强的特征峰,这是由分裂出烷基酯而形成的呋喃环的特征峰,除此之外的其他离子峰都比较弱。DEP、DiBP、DnBP、BBP 可检测的次强峰位置分别在 177 m/z、223 m/z、223 m/z、238 m/z 处。DEHP 和 DOP 在 167 m/z 和 279 m/z 处均有次强峰检出。其中 279 m/z 表示失去烷基的 DEHP 和 DOP 的离子碎片,能将他们与其他邻苯二甲酸酯区分来。而 167 m/z 离子是 279 m/z 离子碎片进一步电离形成

的。氘代邻苯二甲酸酯发生电离产生的离子碎片中,除了氘原子所在的苯环碎片的质量数增加了 4 (+4m/z) 之外并没有其他的不同。

#### 2.2.2 定量分析

用于定量分析的邻苯二甲酸酯标准溶液是将现有的 10  $\text{ng}/\mu\text{l}$  的标准溶液用正己烷稀释至 0.0, 200, 500, 1000, 2500, 5000  $\text{ng}/\mu\text{l}$  共 6 个浓度序列,在每个样品瓶中加入 10  $\mu\text{l}$  浓度为 500  $\text{pg}/\mu\text{l}$  氘代内标,和 10  $\mu\text{l}$  浓度为 50  $\text{pg}/\mu\text{l}$  进样内标。用待测物峰值除以内标物的峰值得到相对响应值,再绘制其与浓度相关的线性曲线。

#### 2.2.3 实验结果质量控制

为保证实验结果的可靠性进行了加标回收实验、空白实验、穿透性实验以及检出限的测定。样品加标回收率为 76% ~ 130%;空白实验中 DiBP 和 DEHP 以及颗粒相中的 DEP 的空白值较高,其他四种 PAEs 的空白值均在 0.03  $\text{ng}/\text{m}^3$  以下, BBP 和 DOP 空白值几乎不能检出;穿透性实验中,保留在第一个采样柱中的各待测邻苯二甲酸酯含量,除 DEHP 可能受到空白值影响为 25% 外,其余组分平均在 75% ~ 98%;气相样品 MDL(方法检出限)的范围在 0.001 ~ 0.15  $\text{ng}/\text{m}^3$ ,颗粒相样品 MDL 的范围在 0.001 ~ 0.31  $\text{ng}/\text{m}^3$ 。结果显示,实验方法可靠,适用于大气中邻苯二甲酸酯的浓度的测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 黄海海洋大气中邻苯二甲酸酯的浓度

黄海海洋大气中的邻苯二甲酸酯的浓度如表 2。由表 2 可以看出,黄海海洋大气中六种 PAEs 的总浓度范围在 75 ~ 311  $\text{ng}/\text{m}^3$ ,平均浓度为 190.5  $\text{ng}/\text{m}^3$ 。其中 DiBP 的平均浓度最高,为 161  $\text{ng}/\text{m}^3$ 。其次为 DnBP 和 DEHP, DEP、BBP 和 DOP 的浓度最低,DiBP 的浓度是其他 5 种 PAEs 的浓度总和的 5 倍以上。

由表 2 还可以看出,在黄海海洋大气中,DiBP 在气相和颗粒相中的平均浓度都远大于其同系物 DnBP 的平均浓度。DEHP 与 DnBP 平均浓度相近,处于同一污染水平。BBP 在气相中的平均浓度为 0.004  $\text{ng}/\text{m}^3$ ,颗粒相中为 0.002  $\text{ng}/\text{m}^3$ ,这与它的检出限非常接近。DOP 在气相中的浓度值低于检出限,

在颗粒相中平均浓度为 0.075 ng/m<sup>3</sup>。

表 2 黄海海洋大气样品中邻苯二甲酸酯的浓度 (ng/m<sup>3</sup>)

化合物	气相			颗粒相			气相 + 颗粒相		
	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值
DEP	0.55	1.24	0.21	0.03	0.06	0.02	0.59	1.28	0.23
DiBP	124.38	219	50	36.15	80	7.2	160.62	265	57
DnBP	11.26	19	3.4	3.95	8.2	1.1	15.19	26	4.5
BBP	0.004	0.006	0.002	0.002	0.004	0.001	0.006	0.009	0.004
DEHP	6.21	11	1.1	7.6	15	1.1	14.08	22	6.7
DOP	0	0	0	0.075	0.345	0.008	0.08	0.34	0.01
PAEs	142.62	245	60	48.25	93	15	190.5	311	75

### 3.2 黄海大气中邻苯二甲酸酯浓度水平的分析

黄海海洋大气中 DiBP 的浓度较高, 从表 3 中可以看出, 各地区早期关于大气中 PAEs 的研究主要集中在 DnBP 和 DEHP 上, 关于室外大气中 DiBP 的浓度水平的报道比较少; 黄海海洋大气中的 DnBP 和 DEHP 的浓度与墨西哥湾、美国大湖等人类活动较少的地区相比, 处于较高的水平<sup>[9-12]</sup>, 但相对于南京、汉密尔顿以及位于北太平洋上的埃内韦塔克环礁而言是比较低的<sup>[7, 9, 12]</sup>; 黄海海洋大气中 DEP、BBP 的浓度都很低, 尤其是 BBP 的浓度, 远低于江宁、巴

黎等内陆地区<sup>[2, 7]</sup>; 黄海大气中的 DOP 浓度处于相对较低的水平, 且几乎全部吸附于颗粒相中, 与江宁地区的分析结果相似。

不同国家与地区涉及的 PAEs 的种类和量都不同, 使用标准和相关法规的限制也有差异, 这就直接导致了各地区的污染物具有不同的污染特征<sup>[13]</sup>。污染物浓度的高低主要取决于各气源地区的大气污染状况, 通过分析, 可以推测中国东部地区以及其他黄海周边区域在发展过程中 DiBP 的生产和使用量较大。黄海周边城市发展速度快, 工业化水平高, 这些都不可避免的导致了环境污染问题。

表 3 各地区大气中邻苯二甲酸酯的平均浓度和浓度范围(ng/m<sup>3</sup>)<sup>[2, 7-12]</sup>

地区		DEP	DiBP	DnBP	BBP	DEHP	DOP	参考文献
南京, 中国	气相	3.0(1.1-9.3)	NA	48.8(28.1-66.7)	2.6(1.0-7.1)	15.7(6.8-28.7)	0.9(0.3-2.4)	wang et al. 2008
	颗粒相	0.4(0.1-0.9)	NA	10.0(4.1-17.9)	0.6(0.15-1.7)	4.6(1.1-11.4)	0.3(0.05-0.5)	
江宁, 中国	气相	1.0(0.08-3.7)	NA	12.5(4.1-20.0)	0.8(0.01-2.1)	6.2(3.4-12.0)	ND	wang et al. 2008
	颗粒相	0.2(0.03-0.4)	NA	3.1(0.7-7.8)	0.2(0.02-0.7)	1.2(0.1-2.9)	0.2(0.01-0.7)	
巴黎, 法国	气相	9.1(1.7-24.6)	NA	21.9(2.9-59.3)	4.7(0.5-12.2)	13.2(3.4-25.7)	0.4(0-1.1)	Teil et al. 2006
	颗粒相	0.4(0.1-0.9)	NA	1.9(0.6-4.6)	0.3(0.1-0.5)	5.4(2.4-10.4)	0.1(0-0.6)	
瑞典	气相	NA	NA	1.7(0.23-49.9)	NA	2.0(0.28-77.0)	NA	Thuren et al. 1990
	颗粒相	NA	NA	36(3.0-496)	NA	48(8.3-429)	NA	
大湖, 美国	气相	NA	NA	2(0.5-5)	NA	2(0.5-5)	NA	Eisenreich et al. 1981
	颗粒相	NA	NA	6(4-10)	NA	6(4-10)	NA	
汉密尔顿, 加拿大	大气	NA	NA	700	NA	300	NA	Thomas, 1973
墨西哥湾, 大西洋	大气	NA	NA	1.3(0.16-3.71)	NA	1.16(0.53-1.92)	NA	Giam et al. 1980
埃内韦塔克环礁, 北太平洋	气相	NA	NA	0.887(0.4-1.8)	NA	1.4(0.32-2.68)	NA	Atlas and Giam, 1981
	颗粒相	NA	NA	31(2.6-72.5)	NA	55(5.3-213)	NA	

NA - 未分析; ND - 未检出

## 4 结论

(1) 采用气相色谱-质谱联用技术对黄海海洋大气中六种主要邻苯二甲酸酯类塑化剂的浓度进行了测定,结果表明,邻苯二甲酸酯广泛分布于黄海海洋大气中,平均浓度为 $190.5 \text{ ng/m}^3$ ,高于传统的持久性有机污染物如HCH、HCB,已成为不可忽视环境问题。

(2) 黄海海洋大气中,DiBP为主要的邻苯二甲酸酯类污染物,浓度最高。DnBP和DEHP的浓度处于中等水平。DEP和DOP的浓度较低。BBP的浓度最低。海洋大气中的污染物浓度主要与空气的来源有关。中国东部沿海城市以及黄海周边地区释放的污染物对黄海大气中邻苯二甲酸酯的浓度有较大的影响。

(3) 进行了加标回收实验、空白实验、穿透性实验以及检出限的测定,实验结果表明,采取的实验方法适用于大气中邻苯二甲酸酯浓度的测定和分析。

(4) 为了解我国近岸海洋中邻苯二甲酸酯类塑化剂污染水平提供了依据,为国家海洋环境保护部门对新型有机污染物的环境风险评价提供了基础数据。

### 参考文献:

- [1] 李孟芳. 黄、东海表层沉积物中邻苯二甲酸酯的分布特征[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [2] Teil M J, Blanchard M, Chevreuil M. Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris - France). [J]. Science of the Total Environment, 2006, 354(354): 212 - 23.
- [3] Xie Z, Ebinghaus R, Temme C, et al. Occurrence and air - sea exchange of phthalates in the Arctic. [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(13): 4555 - 60.
- [4] Ge R S, Chen G R, Tanrikut C, et al. Phthalate ester toxicity in Leydig cells: developmental timing and dosage considerations [J]. Reproductive Toxicology, 2007, 23(3): 366 - 373.
- [5] Herreros M A, Gonzalez - Bulnes A, Iñigo - Nuñez S, et al. Toxicokinetics of di(2 - ethylhexyl) phthalate (DEHP) and its effects on luteal function in sheep [J]. Reproductive Biology, 2013, 13(1): 66 - 74.
- [6] Li X J, Jiang L, Chen L, et al. Neurotoxicity of dibutyl phthalate in brain development following perinatal exposure: A study in rats [J]. Environmental Toxicology & Pharmacology, 2013, 36(2): 392 - 402.
- [7] Wang P, Wang S L, Fan C Q. Atmospheric distribution of particulate - and gas - phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China [J]. Chemosphere, 2008, 72(10): 1567 - 72.
- [8] Thuren A, Larsson P. Phthalate esters in the Swedish atmosphere [J]. Environmental Science Technology, 1990, 24(4): 554 - 559.
- [9] Eisenreich S J, Looney B B, Thornton J D. Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem [J]. Environmental Science & Technology, 1980, 15: 1(1): 30 - 38.
- [10] Giam C S, Atlas E, Chan H S, et al. Phthalate esters, PCB and DDT residues in the gulf of Mexico atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 1980, 14(1): 65 - 69.
- [11] Atlas E, Giam C S. Global transport of organic pollutants: ambient concentrations in the remote marine atmosphere. [J]. Science, 1981, 211(4478): 163 - 5.
- [12] Thomas G H. Quantitative determination and confirmation of identity of trace amounts of dialkyl phthalates in environmental samples. [J]. Environmental Health Perspectives, 1973, 3(3): 23 - 8.
- [13] Zeng, F., Cui, K., Xie, Z., Liu, M., Li, Y., Lin, Y., Zeng, Z., Li, F. Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, South China. [J]. Environment International, 2008, 34, 372 - 380.