

# 台州电子废物拆解地区表层土壤中酞酸酯的污染水平

张中华<sup>1,2</sup>, 金士威<sup>1</sup>, 段晶明<sup>1</sup>, 黎明<sup>1</sup>, 黄艳<sup>1</sup>

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 浙江省台州市环境科学设计研究院, 浙江 台州 318000)

**摘要:**采用气相色谱-质谱联用的方法,研究了浙江台州电子废物拆解地区表层土壤样品中邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)等6种酞酸酯污染物(PAEs)。结果表明:在拆解点附近100 m内,6种PAEs化合物的总含量( $\Sigma$ PAEs)为9.11~50.58 mg·kg<sup>-1</sup>,离拆解点1 000 m处, $\Sigma$ PAEs为2.63~17.55 mg·kg<sup>-1</sup>。对照点 $\Sigma$ PAEs为低于检测限(nd)~7.15 mg·kg<sup>-1</sup>。DEHP和DBP是电子废物拆解地区主要的酞酸酯污染物。分析结果表明:浙江台州电子废物拆解地区表层土壤受到了严重的PAEs污染。

**关键词:**电子废物;土壤;酞酸酯;色谱-质谱联用技术

中图分类号:X83

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.07.007

## 0 引言

电子废物如废旧电子、电器设备等的不当处置已经成为一个严重的环境问题。每年全世界大约产生数以千万吨的电子废物,而其中大部分输往发展中国家进行回收利用<sup>[1]</sup>。在中国浙江台州地区,电子废物拆解回收已成为当地的一种重要产业<sup>[2,4]</sup>。但由于回收拆解方法较原始粗放,造成各类电子废物中的污染物如重金属、多氯联苯等大量的释放到环境中,对当地的生态环境和人体健康造成潜在的危害。

酞酸酯(PAEs)即邻苯二甲酸酯类,主要作为增塑剂大量用于塑料、树脂和合成橡胶等的生产。PAEs可在生产与使用过程进入环境,造成对空气、水和土壤的污染。目前PAEs已成为自然环境中无所不在的污染物,被称作“第二个全球性多氯联苯(PCBs)污染物”。研究显示,PAEs具有内分泌干扰作用,是一类典型的内分泌干扰物<sup>[5,6]</sup>。1999年美国国家环保局(EPA)公布的65类129种优先控制的有毒污染物中,包括了6种酞酸酯类化合物,分别为邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯

(DOP)。在我国环境优先污染物“黑名单”上也有DMP、DEP、DOP等3种酞酸酯化合物<sup>[7,8]</sup>。PAEs具有多氯联苯、有机氯农药等持久性有机污染物的一些性质,可在土壤、水体和大气等环境介质中不停地迁移,并最终在土壤中形成累积<sup>[9-11]</sup>。由于不少电子废物均含有大量的塑料、树脂等聚合材料,因此,调查电子废物拆解区土壤中PAEs的污染对当地生态环境及对人体健康的影响具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

有机溶剂正己烷、丙酮和二氯甲烷均为进口农残级,二次水用超纯水机制。PAEs标样(含DMP、DBP、BBP、DEP、DEHP、DOP 6种化合物)购自美国UI TEA Scientific, Inc, North Kingstown RI公司。PAEs标准储备液用正己烷配制。

### 1.2 仪器

美国安捷伦6890 GC-5975 MS色谱-质谱联用仪;色谱柱DB-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);DGSY-II索式提取仪,旋转蒸发器(瑞士Buchi公司),美国哈西(Caliper Turbopap II)氮吹仪。

### 1.3 土壤样品的采集和前处理

采取多点采样混合法采集表层土壤样品(0~

收稿日期:2010-05-10

基金项目:湖北省自然科学基金(2006ABA284)

作者简介:张中华(1978-),男,浙江台州人,工程师。研究方向:环境影响评价。

\*通信联系人:金士威,副教授,博士。研究方向:环境监测与生态毒理学。

### 2.3 离拆解点 100 km 的对照点天台县平桥镇土壤中的 PAEs 污染水平

在离拆解点 100 km 的对照点台州天台县平桥镇所采集的 11 个表层土壤样品中,  $\Sigma$ PAEs 为  $\text{nd} \sim 7.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。PAEs 的各浓度分布如图 1 所示。其中 DMP 的检出率为 9.1%, 质量含量为  $\text{nd} \sim 0.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; DBP 的检出率为 90.9%, 质量含量为  $\text{nd} \sim 5.51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; BBP 的检出率为 45.5%, 质量含量为  $\text{nd} \sim 0.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; DEP 的检出率为 63.6%, 质量含量为  $\text{nd} \sim 0.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; DEHP 的检出率为 100.0%, 质量含量为  $0.02 \sim 2.48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; DOP 的检出率为 27.3%, 质量含量为  $\text{nd} \sim 0.26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在所调查土壤样品的 PAEs 化合物中, DBP 质量含量最高(占总量的 59.4%), 其次是 DEHP (占 29.3%), 排第三的为 DEP (占 4.5%), DMP 质量含量最低(占 1.5%) (图 3)。

### 2.4 不同地点所采集土壤中 PAEs 含量的比较

三个采样点的土壤样品中 PAEs 的浓度分布如图 2 所示。

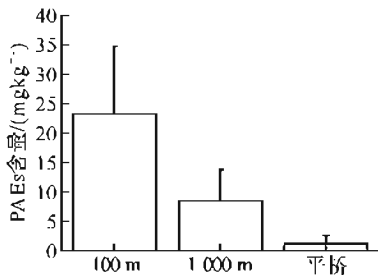


图 2 电子废物拆解区及对照点表层土壤中 6 种 PAEs 化合物的总含量

Fig. 2 Total concentration of PAE compounds in soils samples from the E-waste disassembly sites and controls

结果显示, 离电子废物拆解点越近, 样品中的 PAEs 含量越高。在路桥周边土壤样品中的 PAEs 浓度显著高于对照点。并且, 在离拆解点 100 m 和 1 000 m 处的样品中, DBP 和 DEHP 在总 PAEs 中的比重比较接近, 而与对照点明显不同(图 3), 显示路桥周边土壤中 PAEs 的污染与电子废物拆解点密切相关。由于当地粗放的电子废物处置, PAEs 可能从拆解点的塑料和电线中释放出, 并大量进入土壤, 造成了当地 PAEs 的污染。研究显示, DEHP、DBP 和 DEP 是主要的酞酸酯污染物, 超过所研究酞酸酯总量的 94%。土壤中 PAEs 可通过挥发、淋溶、生物或非生物降解和植物吸收等途径迁移转化。PAEs 在土壤中的迁移、去除等行为与其理化性质和来源以及土壤的理化性质和环境条件有关<sup>[12]</sup>。DMP、DEP 等短链 PAEs 化合物的水溶性较高, 辛醇-水分配系数较小, 易被生物降解或通过

其它途径消失<sup>[13]</sup>, 因而在土壤中的含量较低。DBP、DEHP 等中高分子量 PAEs 化合物的水溶性较低, 辛醇-水分配系数较大, 易被土壤吸附, 活性性较差, 不易被生物降解或通过其它途径消失, 易在土壤中累积<sup>[14]</sup>, 故其在土壤中的含量较高。杨国义等<sup>[15]</sup>研究了我国广东省典型区域农业表层土壤中 PAEs 的含量, 结果表明广东多数表层土壤中 PAEs 的浓度低于  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 局部样品中 PAEs 总浓度较高。台州路桥地区表层土壤中的 PAEs 浓度显著高于杨国义等的结果。Vikels·e 等<sup>[16]</sup>调查了丹麦土壤样本, 结果显示: 该 6 种 PAEs 总质量含量为  $0.027\ 06 \sim 0.046\ 28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 远低于本研究结果。美国土壤中 PAEs 的控制标准如表 2 所示<sup>[17]</sup>。

表 2 美国土壤中 PAEs 化合物控制标准与治理标准  
Table 2 Soil allowable concentration and cleanup objective of PAE compounds in USA

化合物	控制标准/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	推荐土壤治理标准/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
DMP	0.020	2.0
DEP	0.071	7.1
DBP	0.081	8.1
BBP	1.215	50.0
DEHP	3.450	50.0
DOP	1.200	50.0

比较该标准, 发现该电子废物拆解区的 PAEs 浓度已远远超过该标准。研究结果表明, 我国台州电子废物拆解地区的 PAEs 污染处于较高水平, 对人体健康可能存在较大风险。要控制电子废物拆解地区的污染风险, 应当加强当地环境监测系统的建设<sup>[18]</sup>, 确保将当地居民的身体健康。

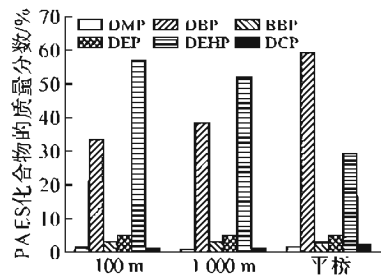


图 3 不同采样点土壤中 PAEs 化合物的质量分数  
Fig. 3 Percentage content of individual PAE compounds of soils in different areas

## 4 结 语

在台州电子废物拆解区的表层土壤中, 均可以检出美国环保局优先控制的 6 种 PAEs 化合物, 在离拆解点 100 m 处, 6 种 PAEs 的总含量在

9.11 ~ 50.58  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均质量含量 23.24  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 在离拆解点 1 000 m 处,  $\Sigma$ PAEs 在 2.63 ~ 17.55  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均质量含量 8.51  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 这 6 种化合物在土壤中的平均含量依次为: DEHP > DBP > DEP > BBP > DMP > DOP. 在离拆解点 100 km 的天台县平桥镇对照点的表层土壤中, 6 种 PAEs 的总含量在 nd ~ 7.15  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均质量含量 1.33  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 这 6 种化合物在土壤中的平均质量含量依次为: DBP > DEHP > DEP > BBP > DOP > DMP. 分析结果表明浙江台州电子废物拆解地区土壤受到了严重的 PAEs 污染.

#### 参考文献:

- [1] UNEP DEWA /CR ID-Europe. E-waste, the hidden side of IT equipment's manufacturing and use; Environment A lert Bulletin 5; UNEP; Nairobi, Kenya, 2005. [http://www.grid.unep.ch/product/publication/download/ew\\_ewaste\\_en.pdf](http://www.grid.unep.ch/product/publication/download/ew_ewaste_en.pdf).
- [2] Zhao G F, Xu Y, Han G G, et al. Biotransfer of persistent organic pollutants from a large site in China used for the disassembly of electronic and electrical waste [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28: 341 - 351.
- [3] Li H, Yu L, Sheng C, et al. Severe PCDD/F and PBDD/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(16): 5641 - 5646.
- [4] Chan J K Y, Xing C H, Xu Y, et al. Body loadings and health risk assessment of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans at an intensive electronic waste recycling site in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 22: 7668 - 7674.
- [5] Gray L E, Ostby J, Furr J, et al. Perinatal exposure to the phthalates DEHP, BBP and DINP, but not DEP, DMP or DOTP, alters sexual differentiation of the male rat [J]. *Toxicology Science*, 2000, 58: 350 - 365.
- [6] Duty S M, Singh N P, Silva M J, et al. The relationship between environmental exposure to phthalates and DNA damage in human sperm [J]. *Environmental Health Perspective*, 2003, 111: 1164 - 1169.
- [7] 周文敏. 环境优先污染物 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 11 - 13.
- [8] 金相灿. 有机化合物污染化学—有毒有机物污染化学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1990: 266 - 275.
- [9] 李立忠, 崔龙哲, 孙杰, 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 - 60.
- [10] 王盛才, 胡华勇, 罗岳平, 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.
- [11] 金士威, 黎明, 廖涛, 等. 武汉市郊农田土壤中有机氯农药的残留分析 [J]. *武汉工程大学学报*, 2009, 31(7): 1 - 3.
- [12] Durate-Davidson R, Jones K C. Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludge applied to agricultural soils. II. The potential for transfers to plants and grazing animals [J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 185: 59 - 70.
- [13] Cartwright C D, Thompson I P, Burns R G. Degradation and impact of phthalate plasticizers on soil microbial communities [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(5): 1253 - 1261.
- [14] Inman J C, Strachan S D, Sommers L E, et al. The decomposition of phthalate esters in soil [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 1984, 19(2): 245 - 257.
- [15] 杨国义, 张天彬, 高淑涛, 等. 广东省典型区域农业土壤中邻苯二甲酸酯含量的分布特征 [J]. *应用生态学报*, 2007, 18(10): 2308 - 2312.
- [16] Vikelsøe J, Thomsen M, Carlsen L. Phthalates and nonylphenols in profiles of differently 22 dressed soils [J]. *Sci Total Environ*, 2002, 296: 105 - 116.
- [17] New York State Department of Environmental Conservation. 2003. SVOCs soil cleanup objectives. Appendix A of TAGM # 4046 [2006 - 11 - 04]. <http://www.dec.state.ny.us/website/der/tagms/p rtg4046c>.
- [18] 程媛媛, 杨嘉谟. 武汉市环境监控系统的设计 [J]. *武汉工程大学学报*, 2010, 32(1): 74 - 77.

---

## Phthalates levels in soil samples from the E-waste disassembly sites

ZHANG Zhong-hua<sup>1,2</sup>, JIN Shi-wei<sup>1</sup>, DUAN Jing-ming<sup>1</sup>, LI Ming<sup>1</sup>, HUANG Yan<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China;

2. Institute of Environmental Science and Engineering Design, Taizhou 318000, China)

**Abstract:** Phthalate esters (PAEs) including dimethyl phthalate (DMP), dibutyl phthalate (DBP), butylbenzyl phthalate (BBP), diethyl phthalate (DEP), bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and dioctyl phthalate (DOP) were determined by gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS) method in the surface soils of E-waste disassembly sites in Taizhou city, Zhejiang Province. The result showed that the total PAEs concentrations ( $\Sigma$ PAEs) ranged from 9.11 to 50.58  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  and 2.63 to 17.55  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  near 100 m and 1000 m in the E-waste disassembly sites respectively. The  $\Sigma$ PAEs ranged from not detected (nd) to 7.15  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  in control site. DEHP and DBP were the major phthalates accounting for more than 90% of total phthalates studied. The data suggested the surface soils of E-waste disassembly sites in Taizhou were severely contaminated by PAEs.

**Key words:** E-waste; soil; phthalate esters (PAEs); gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS)

本文编辑:张瑞

☆

---

(上接第 27 页)

## Micro-structure and properties of PP composites filled magnesium hydroxide whiskers modified by in-situ copolymerization

LIU Sheng-peng<sup>1</sup>, WEI Miao<sup>1</sup>, ZHANG Wen-xiang<sup>1</sup>, ZHOU Xing-ping<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; 2. Hubei Key Laboratory of Materials Chemistry and Service Failure, College of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The magnesium hydroxide (MH) whiskers were modified by in situ polymerization of diverse monomer in the presence of surface-functionalized MH, which were previously modified by 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate, and then compounded with PP in molten state. The effects of MH whisker grafted with polymer on the properties of PP/MH composites were studied by SEM, DMA and tensile testing machine. Compared with the PP/MH composites filled with untreated MH whisker, the notched impact energy of PP/MMH composites containing modified MH whisker were found to be significantly improved, especially for MMA/BA co-monomer modified MH whisker.

**Key words:** polypropylene; magnesium hydroxide; in-situ copolymerization; microstructure; mechanical property

本文编辑:张瑞