

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.06.2016092204

韩文辉, 赵颖, 党晋华, 等. 汾河流域邻苯二甲酸酯的分布特征及生态风险评价[J]. 环境化学, 2017, 36(6): 1377-1387.

HAN Wenhui, ZHAO Ying, DANG Jinhua, et al. Distribution and ecological risk evaluation of phthalate esters in Fenhe River Basin[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(6): 1377-1387.

## 汾河流域邻苯二甲酸酯的分布特征及生态风险评价\*

韩文辉 赵颖\*\* 党晋华 熊莲

(山西省环境科学研究院, 太原, 030027)

**摘要** 本文以汾河流域作为研究对象,系统研究了水相及沉积物中6种邻苯二甲酸酯(PAEs)的含量、组成和空间分布,同时对汾河流域水体和沉积物中PAEs进行生态风险评价.研究表明,汾河流域丰水期水相中PAEs总量为2.79—206.33  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均浓度按DEHP(邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯)>DBP(邻苯二甲酸二丁酯)>BBP(邻苯二甲酸丁基节基酯)>DEP(邻苯二甲酸二乙酯)>DMP(邻苯二甲酸二甲酯)>DNOP(邻苯二甲酸二正辛酯)的顺序递减.其空间分布结果表现为,干流PAEs浓度低于支流,从上游到下游干流PAEs浓度呈现先升后降的趋势.依据国家地表水环境质量标准(GB3838—2002)对DBP、DEHP标准限值的规定,丰水期有60%的站点超过3  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和8  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的限值.丰水期沉积物中PAEs浓度范围为0.064—3.551  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均浓度按DEHP>DBP>DMP>DEP>BBP的顺序递减,干流PAEs高于支流,中下游PAEs含量高于上游,其中中流的太原段沉积相中PAEs污染相对严重.生态风险评价结果表明,汾河流域水相中PAEs的生态风险大小排序依次为DBP>DEHP>DEP>DMP, DBP和DEHP在大部分采样点存在一定的潜在生态风险, DMP和DEP的生态风险在可接受范围;沉积物PAEs中所有种类的平均含量未超过风险评价的低值(ERL),对生物体的潜在危害较小.

**关键词** 汾河流域, 邻苯二甲酸酯(PAEs), 分布特征, 生态风险评价.

## Distribution and ecological risk evaluation of phthalate esters in Fenhe River Basin

HAN Wenhui ZHAO Ying\*\* DANG Jinhua XIONG Lian

(Shanxi Provincial Academy of Environmental Sciences, Taiyuan, 030027, China)

**Abstract:** This work investigated the content, composition and spatial distribution of phthalate esters (PAEs) in water and sediments of Fenhe River, and evaluated their ecological risk. The results showed that the total PAEs during the water rich season was 2.79—206.33  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , and the concentration decreased in the order of DBP > DEHP > BBP > DEP > DMP > DNOP. The spatial distribution showed that the concentration in main stream was lower than that in the branch, and the concentration of PAEs increased first and then decreased from the upstream to the downstream. According to the National Environment Quality Standard for Surface Water (GB3838—2002), the concentration of DBP and DEHP at 60% of the sampling sites exceeded the limits of 3  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  and 8  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . The total PAEs concentrations in sediments were between 0.064—3.551  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , and the concentration followed the order of DEHP > DBP > DMP > DEP > BBP. The PAEs concentrations in the

2016年9月22日收稿(Received: September 22, 2016).

\* 国家自然科学基金(41401020, 41601202)和山西省科技攻关项目(20150313001-2)资助.

**Supported by** National Natural Science Foundation of China (41401020, 41601202) and Science and Technology Project of Shanxi Province (20150313001-2).

\*\* 通讯联系人, Tel: 0351-6262301, E-mail: shadowying210@163.com

**Corresponding author,** Tel: 0351-6260301, E-mail: shadowying210@163.com

main stream were higher than those in branch, and decreased from the upstream to the downstream. Compared with other river basins, the levels of PAEs in the water and sediments of Fenhe River lied in low to medium level. The ecological risk assessment indicated that the risk level of PAEs in water was DEHP>DBP>DEP>DMP. There was some potential ecological risk of DBP and DEHP in most sites, not the ecological risk of DMP and DEP was acceptable. The contents of PAEs were all less than ERL, therefore the potential hazards on the organisms was not significant.

**Keywords:** Fenhe River, Phthalate esters (PAEs), distribution characteristics, ecological risk evaluation.

邻苯二甲酸酯(Phthalic acid esters, 缩写为 PAEs), 又称酞酸酯, 是目前世界上生产量大、应用面广的人工合成有机化合物之一, 广泛应用于塑料、树脂和橡胶类的工业生产中, 是一类重要的环境激素类化合物。美国环保局将 6 种邻苯二甲酸酯类化合物列入 129 种重点控制的污染物名单中, 包括邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸丁基节基酯(BBP)和邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(DEHP)。我国也将 DMP、DBP、DOP 等 3 种 PAEs 列为环境优先污染物<sup>[1]</sup>。近年来, 随着工业生产和塑料制品的大量使用, 导致 PAEs 在大气、水体、土壤等自然环境中普遍存在。PAEs 具有致突变、致癌和致畸性, 皮肤长期接触邻苯二甲酸酯会出现致敏症状, 因此有人称它为“第二个全球性 PCB 污染物”<sup>[2]</sup>。在大剂量的情况下, 对人体有致畸胎和降低生育力等毒性作用<sup>[3]</sup>。由于 PAEs 污染的全球性、严重性, 它已成为国内外学者研究的热门课题。

国内外学者对江河水体中 PAEs 污染进行了研究<sup>[4]</sup>。Ross 等<sup>[5]</sup>研究了旧金山河口水体中的 PAEs 含量, 结果发现水体 PAEs 总体分布情况为极南湾( $120 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )>南湾( $49 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )>北口( $29 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )>中环湾( $12 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )>三角洲( $7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )。我国多个湖泊、河流、城市水体中均检出有 PAEs 存在, 甚至在一些城市饮用水中也检出不同程度的 PAEs<sup>[6]</sup>。胡雄星等<sup>[7]</sup>对黄浦江表层水体中的 PAEs 含量进行了检测, 结果表明, 水体中 6 种 PAEs 在所有样品中均有不同程度的检出; 同时胡雄星等<sup>[8]</sup>也对苏州河表层沉积物中 PAEs 的分布进行了研究, 发现苏州河表层沉积物中 DEHP 和 DBP 均有检出。张彦鹏等<sup>[9]</sup>对长江流域武汉段水体中的 14 种 PAEs 浓度进行了测定, 发现 14 种 PAEs 在所有样品中均有检出, 其中 DEHP 含量最高。

汾河是山西境内第一大河, 全长 716 km, 流域面积 39741 km<sup>2</sup>, 约占全省总面积的四分之一, 是山西省工业、农业、生活聚集区域。长期以来, 由于忽略了经济建设与环境协调发展的关系, 致使汾河水体受到污染。目前对汾河流域 PAEs 污染的研究还很少, 而关于汾河流域有机污染的研究仅见少量报道且主要为局部区域的研究而未涉及全流域的考察<sup>[10]</sup>。

本研究通过分析汾河上、中、下游水体及表层沉积物 PAEs 中的分布特征及生态风险评估, 以期对汾河流域持久性有机污染物的防治提供理论基础和科学依据。

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 样品采集

采样范围选取为汾河源头至汾河入黄口的汾河上、中、下流及其部分支流, 共计 29 个采样点。采样点主要布设在国控点断面位置上, 此外, 在畜禽养殖场密集区的下游、市政污水口下游及典型污水退水渠排水口增设采样点(表 1)。汾河流域干流、支流采样点和退水渠出口处的采样点分布如图 1 所示。

在汾河丰水期(2013 年 8 月 26 日至 9 月 1 日)使用 4 L 棕色试剂瓶采集水样样品, 用不锈钢饭盒盛装底泥样品。采样瓶预先在实验室以自来水、蒸馏水及甲醇分别清洗 3 次后, 现场水样润洗 3 次。样品采集后用  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸调节 pH 值至 2.0(以抑制微生物活动), 用冷藏箱保存, 并于 24 h 内运回实验室进行前处理。沉积物样品采集时采用抓泥斗进行采集, 取 5—10 cm 表层沉积物。采集的沉积物置于 4 °C 采样箱中保存, 并于 24 h 内运回实验室冷冻待分析。

表 1 汾河流域采样断面设置

Table 1 Settings of sampling profiles in Fenhe river

编号 Number	类型 Genre	断面名称 Profile name	断面位置 Profile location	编号 Number	类型 Genre	断面名称 Profile name	断面位置 Profile location
S1	汾河源头	雷鸣寺	宁武县	T5	退水渠	太榆退水渠	太原市
S2	汾河干流	静乐桥	静乐县	T6	支流 3-潇河	郝村	榆次市
T1	支流 1-岚河	曲立	岚县	S12	汾河干流	温南社	清徐县
S3	汾河干流	汾河水库进前	汾河水库	S13	汾河干流	平遥污水厂下游	平遥县
S4	水库	汾河水库库区	汾河水库	T7	支流 4-文峪河	南姚	孝义市
S5	出库	汾河水库出水口	汾河水库	S14	汾河干流	义棠	介休市
S6	汾河干流	寨上水文站	古交市	S15	汾河干流	灵石南关	灵石下游
S7	汾河干流	汾河二库前	太原市	S16	汾河干流	石滩	霍州下游
S8	汾河干流	汾河二库库区	太原市	S17	汾河干流	甘亭	洪洞
S9	汾河干流	汾河二库出口	太原市	S18	汾河干流	临汾	临汾第一污水厂下游
T2	支流 2-杨兴河	河底村	阳曲县	S19	汾河干流	柴庄	襄汾县
S10	汾河干流	长风桥	太原市	T8	支流 5-浍河	浍河入汾口	侯马市
S11	汾河干流	小店桥	小店区	S20	汾河干流	新绛	新绛县
T3	退水渠	祥云桥西暗渠	小店区	S21	汾河干流	河津大桥	运城市
T4	退水渠	祥云桥东暗渠	小店区				

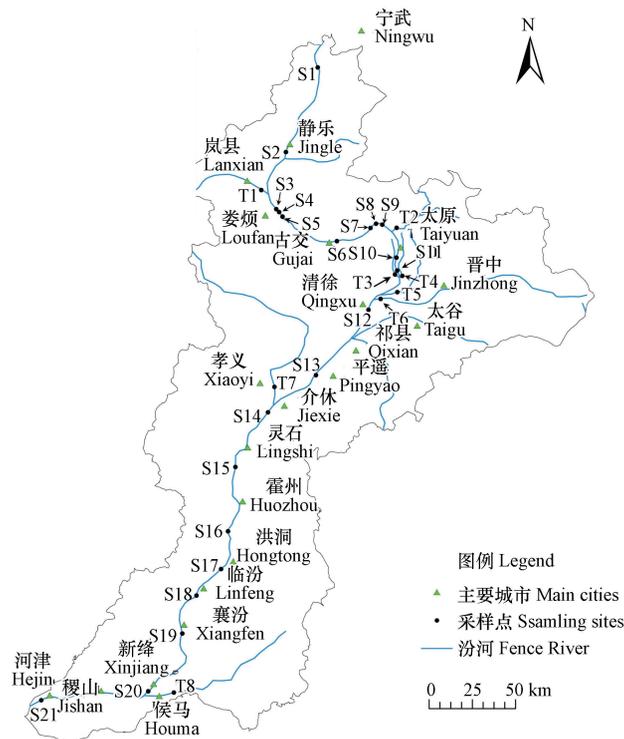


图 1 山西省汾河流域采样点位置

Fig.1 Sampling sites of Fenhe river basin in Shanxi Province

## 1.2 环境水体样品前处理

1 L 水样经  $0.45 \mu\text{m}$  的 GF/F (Whatman,  $0.7 \mu\text{m}$ ) 玻璃纤维滤膜过滤后进行固相萃取. C18 固相萃取柱 (BOJIN SPE Column C18) 在浓缩富集样品之前分别用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙酸乙酯、1 mL 甲醇及 10 mL MilliQ 超纯水依次进行活化, 固相萃取的控制流速为  $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . 萃取结束后用 10 mL MilliQ 超纯水淋洗 C18 柱, 淋洗结束后将固相萃取柱用氮气吹 5 min, 以去除水分. 用 5 mL 乙酸乙酯清洗样品瓶, 通过固相萃取柱进入收集瓶, 再用 5 mL 二氯甲烷清洗样品瓶, 通过固相萃取柱进入同一收集瓶. 洗脱液在  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  下, 用氮气吹至近干, 用乙酸乙酯定容至 1 mL. 密封冷藏待分析.

### 1.3 环境沉积物样品前处理

#### (1) 研磨过筛

沉积物样品运回实验室后,首先应该置于冷冻干燥机中冷冻干燥 5—7 d,充分去除沉积物水分.干燥好的样品经适当研磨过 10 目筛,去除筛上非土成分,取 1 g 左右小袋分装编号,待测粒径(10 目过筛的样品采用激光粒度仪测定粒径分布).为了增大后续 ASE(加速溶剂萃取)提取的比表面积,需要将过 10 目筛的样品进一步研磨,然后过 60 目筛,过筛后装入自封袋(制样工具每处理一份样后擦抹或擦洗干净,以防止交叉污染).

#### (2) ASE 萃取

取洗净并干燥的萃取池,组装好后在萃取池底部加入一张 ASE 滤膜,并依次在萃取池内填充 5 g 硅藻土,5 g 沉积物样品,5 g 硅藻土,其中硅藻土需要预先在 400 °C 条件下灼烧 4 h,装填后体积占萃取池 2/3 以上,不要压实.将填装好的萃取池编号依次放于 ASE350 上,底部放已编号并与萃取池对应的萃取瓶,萃取瓶在使用前应洗净并晾干,并用铝箔纸封口.检查大瓶中的萃取溶剂是否足量,以及氮气是否充足.萃取溶剂选为二氯甲烷:丙酮(1:1),设置萃取条件为 100 °C,1500 psi(预热 5 min,加热 5 min,静态萃取 8 min,冲洗体积 60%,循环 2 次).萃取接收液如果有水需要用无水硫酸钠去除水分.

#### (3) 净化

净化采用 Florisil 柱(活化前在 F 柱中装填 1 cm 厚度的 650 °C 灼烧过的无水硫酸钠用以去除水分).净化前先将萃取液氮吹浓缩至 2 mL.SPE 净化分以下几步:活化,取 5 mL 丙酮/正己烷混合液(体积比为 1:9)加入柱管,用真空泵以低于 5 mL·min<sup>-1</sup> 的流量抽至液面与固相物质持平,再加入 5 mL 正己烷同上处理,活化时柱床不能抽干;上柱,将 2 mL 萃取液加到柱内,用少量正己烷清洗容器,将清洗液一并加入柱内,用真空泵以低于 5 mL·min<sup>-1</sup> 的流量过柱,抽空,用顶空瓶收集流出液;淋洗,向柱中加入 5 mL 丙酮/正己烷混合液(体积比为 1:9),以 5 mL·min<sup>-1</sup> 的流量洗脱,抽空,收集洗脱液于同一顶空瓶中.用高纯氮气将收集液吹至近干,加入内标,溶剂定容至 1 mL,密封冷藏待分析.

### 1.4 GC-MS 仪器分析

采用 GC-MS 分析样品中的 DEHP(邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯)、DBP(邻苯二甲酸二丁酯)、BBP(邻苯二甲酸丁基节基酯)、DEP(邻苯二甲酸二乙酯)、DMP(邻苯二甲酸二甲酯)、DNOP(邻苯二甲酸二正辛酯),选择 SIM 法监测,选择离子分别为(*m/z*):DEHP 167、279, DBP 150、104, BBP 91、206, DEP 177、150, DMP 163、194, DNOP 43、167.

气相色谱质谱联用仪为:GCMS-QP-2010SE 型.色谱柱:石英毛细管柱 Rtx-5 ms, 30 m×0.25 mm×0.25 μm;C18 柱, 500 mg·6 mL<sup>-1</sup>, BOJIN 公司;进样口温度 270 °C,吹扫流量 3 mL·min<sup>-1</sup>,柱流量 1 mL·min<sup>-1</sup>,载气为恒压 65.2 kPa,不分流进样,不分流时间 1.8 min,进样量 1 μL.程序升温条件为:初始温度 80 °C(2 min),以 30 °C·min<sup>-1</sup> 升至 200 °C,再以 15 °C·min<sup>-1</sup> 升至 290 °C,保持 4 min,总时间为 16.00 min.接口温度为 300 °C,离子源温度为 200 °C.质谱扫描区间为(*m/z*):3.75—6.08 min 为 150、152、115、163、194;6.08—8.95 min 为 149、177、150;8.95—11.18 min 为 149、104、150;11.18—12.91 min 为 149、91、206;12.91—14.17 min 为 149、279、167;14.17—15.39 min 为 149、167、43.

### 1.5 质量控制与质量保证

样品的质量控制通过分析实验室空白样、重复样以及实验室单一控制样来实现.结果显示,所有实验室空白样和野外空白样的各项数据都小于检出限,其中检出限分别为 DEHP 0.034 mg·kg<sup>-1</sup>、DBP 0.037 mg·kg<sup>-1</sup>、BBP 0.039 mg·kg<sup>-1</sup>、DEP 0.040 mg·kg<sup>-1</sup>、DMP 0.037 mg·kg<sup>-1</sup>、DNOP 0.036 mg·kg<sup>-1</sup>.结果表明水体中 PAEs 的平均回收率为 80.5%—102.3%,沉积物中 PAEs 的平均回收率为 75.2%—98.6%,在可接受的范围内.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 汾河流域水体中邻苯二甲酸酯类分布特征

#### 2.1.1 水相中 PAEs 的含量及组成

汾河流域水相中 PAEs 浓度见表 2.由于受到地表径流量、大气干湿沉降及底泥扰动等因素的影响,

汾河水相中富集了较多的 PAEs, 总量为 2.789—206.335  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . 丰水期 6 种 PAEs 的平均浓度按照 DEHP>DBP>BBP>DEP>DMP>DNOP 的顺序递减, 其中 DEHP 的含量最高, 平均浓度为 20.551  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 占总量的 61.43%; 6 种 PAEs 的中位值浓度按 DEHP>DBP>DEP>DMP>DNOP>BBP 的顺序递减, 其中 DEHP 的含量最高为 12.187  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

表 2 丰水期水相中 PAEs 浓度范围和均值 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Table 2 The concentration range and mean of PAEs in water during the water-rich season ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

PAEs	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Average	中位值 Median
DMP	ND	1.780	0.337	0.156
DEP	ND	23.140	1.234	0.210
DBP	1.013	45.540	10.031	6.638
BBP	ND	18.675	1.249	0.070
DEHP	0.340	148.750	20.551	12.187
DNOP	ND	0.511	0.052	0.079
$\Sigma$ PAEs	2.789	206.335	33.454	18.635

### 2.1.2 水相中 PAEs 的空间分布

为了解汾河流域水相中 PAEs 分布情况, 对 PAEs 在 29 个采样点的污染浓度进行分析, 结果见图 2. 由图 2 可知, 丰水期水相中 PAEs 沿江分布不均匀, PAEs 在 29 个采样点的空间分布规律并不一致.

丰水期干流 PAEs 浓度低于支流, 从上游到下游干流 PAEs 浓度呈现先升后降的趋势. 较高值出现在祥云桥西 T3、东暗渠 T4 和太榆退水渠 T5 站点, PAEs 最高值为 206.33  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 此处的主要污染物为 DEHP, 含量高于其他站点 PAEs 总量. DEHP 大部分是来源于黏合剂、涂料、高分子助剂、电容器油等. 祥云桥西、东暗渠主要接受太钢排水、太原市河东及河西生活污水. 太榆退水渠上有生活污水及水泥厂等工业废水排入加剧了该区域 PAEs 的污染. 此外, 该区域位于太原段支流, 临近太原国家高新技术产业开发区, 其中医疗器械厂、塑料等企业产生的 DEHP 污染可能比较严重.

依据国家地表水环境质量标准 (GB3838—2002)<sup>[11]</sup> 对 DBP、DEHP 标准限值的规定, 丰水期有 60% 的站点超过 3  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和 8  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的限值, 水相 PAEs 污染比较严重.

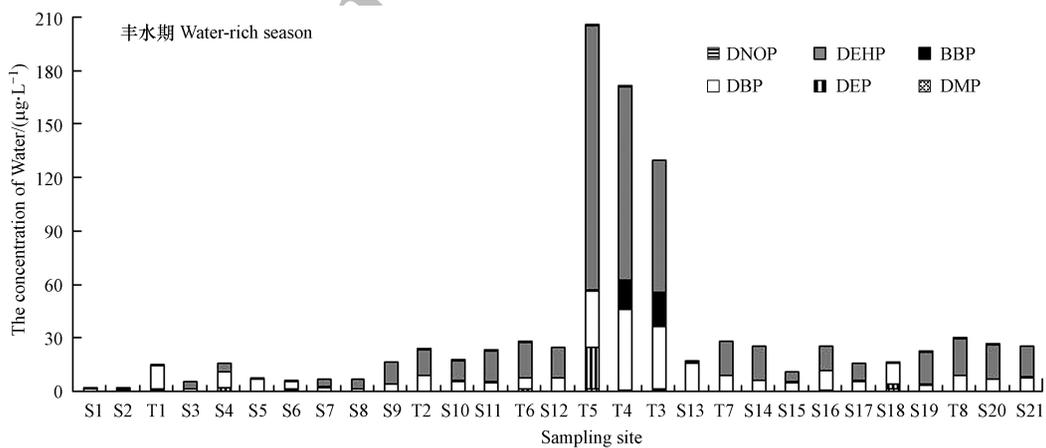


图 2 汾河水体中 PAEs 空间分布

Fig.2 Spatial distribution of PAEs in the water of Fenhe River

### 2.1.3 水相 PAEs 与国内外同类研究的比较

PAEs 在全球主要工业国家的生态环境中已达到普遍检出的程度, 成为全球性的最普遍污染物之一. 汾河水体中 PAEs 与国内外已有研究报道的水域表层水体相比较, 结果见表 3. 对比发现汾河流域 DMP、DEP 物质的含量仅次于第二松花江下游、安徽巢湖、意大利河流、南非 East London 港的浓度; DBP、DEHP 物质的含量低于黄河中下游水体、第二松花江下游、北京昆明湖, 渭河流域、意大利河流、西班牙 Ebro 河、意大利 Velino 河和海河, 而这两种污染物与南非 East London 港及中国台湾河流大致相

当,汾河流域 DNOP 污染水平较低.因此,就总体而言,汾河流域 PAEs 污染处于中等偏下水平.

表 3 不同流域水中邻苯二甲酸酯类浓度比较( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )  
Table 3 Comparison of PAEs concentrations in different basins of the world( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

地点 Location	DMP	DEP	DBP	DEHP	DNOP	参考文献 Reference
黄河中下游水体	ND—0.581	0.115—1.093	ND—26	0.347—31.8	ND—7.095	沙玉娟等,2006 <sup>[12]</sup>
黄河中下游	ND—0.58	0.012—1.093	ND—26	0.35—24	ND—7.1	SHA, 2007 <sup>[13]</sup>
第二松花江下游	ND—102.77	ND—381.42	ND—5616.80	ND—1752.65	ND	陆继龙等, 2007 <sup>[14]</sup>
安徽巢湖	0.70—3.15	0.42—1.82	1.68—12.95	1.40—7.21	<0.1	张付海, 2005 <sup>[15]</sup>
渭河流域	ND	0.057—1.434	0.365—1.55	0.673—31.496	ND	焦琳, 2010 <sup>[16]</sup>
海河			0.35—40.68	3.54—101.1		CHI, 2009 <sup>[17]</sup>
长江武汉段	0.031	0.032	0.041	0.016	ND	王凡等, 2008 <sup>[18]</sup>
南昌市地表水	ND	ND—0.194	0.156—1.71	0.496—3.66	ND—1.89	熊鹏翔等, 2008 <sup>[19]</sup>
北京昆明湖	ND	ND	1390	1390	2220	曹莹, 2008 <sup>[20]</sup>
合肥市水源水	ND	ND	5.43—7.25	1.65—1.94	ND	张付海等, 2008 <sup>[21]</sup>
京津地区流域	ND	ND—1.53	0.41—4.78	ND—2.77		隋苗苗, 2008 <sup>[22]</sup>
广州地表水	0.03—0.09	0.02—0.32	0.94—3.6	ND		ZENG, 2008 <sup>[23]</sup>
中国台湾河流	ND	ND—2.5	1.0—13.5	ND—18.5	ND	YUAN 等, 2002 <sup>[24]</sup>
意大利河流	ND	0.1—3.2	1.0—44.3	1.0—31.2	0.6—11.3	MATTEO 等, 1997 <sup>[25]</sup>
南非 East London 港	0.03—31.7	0.03—33.1	2.8—12.19	0.06—19.74		FATOKI 等, 2002 <sup>[26]</sup>
西班牙 Ebro 河	ND	0.26		237		PENALVER 等, 2000 <sup>[27]</sup>
荷兰地表水			0.21	0.33		PEIJNENBURG, 2006 <sup>[28]</sup>
马来西亚 Klang 河	ND—0.1	ND—0.2	0.8—4.8	3.1—64.3	ND—1.5	TAN, 1995 <sup>[29]</sup>
意大利 Velino 河		ND—3.2	ND—44.3	ND—31.2	ND—11.3	VITALI 等, 1997 <sup>[30]</sup>
荷兰 Dutch 海湾	0.05—0.19	0.07—0.23	0.07—3.1	0.9—5	<0.01—0.08	VETHAAK 等, 2005 <sup>[31]</sup>
汾河流域丰水期*	ND—1.78	ND—2.48	1.01—16.53	0.34—21.18	ND—0.51	本研究

注: \* 不包括汾河太原段退水渠中的 PAEs 浓度.

Note: \* Does not include the concentration of PAEs in the period of Taiyuan section of canal in Fenhe River.

## 2.2 汾河流域沉积物中邻苯二甲酸酯类分布特征

### 2.2.1 沉积物中 PAEs 的含量及组成

由表 4 可以看出,丰水期沉积物中 5 种 PAEs 沉积物浓度范围为 0.064—3.551  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (DNOP 均未检出,不作分析).其中 DEHP 的含量最高,平均值为 0.661  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;其次为 DBP,均值为 0.518  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;BBP 含量最低为 0.028  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .5 种 PAEs 的中位值浓度按 DBP>DEHP> DMP>DEP>BBP 的顺序递减,其中 DBP 的含量最高为 0.710  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均浓度按 DEHP>DBP>DMP>DEP>BBP 的顺序递减.这是由于丰水期大量 PAEs 通过城市地表径流、土壤淋溶及雨水洗刷作用(湿沉降作用)进入水环境,进而被悬浮物颗粒吸附沉降到底泥中;同时丰水期气温高、雨量充沛,地表径流量大不仅使水体 PAEs 得到稀释,也使底泥扰动释放较多的 PAEs 到水环境中.

表 4 丰水期沉积相中 PAEs 浓度范围和均值( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 4 The concentration range and mean of PAEs in the sediments during the water-rich season ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

PAEs	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Average	中位值 Median
DMP	0.013	1.526	0.338	0.264
DEP	ND	0.244	0.080	0.056
DBP	ND	1.620	0.518	0.710
BBP	ND	0.155	0.028	0.033
DEHP	ND	2.129	0.661	0.625
DNOP	ND	ND	ND	ND
$\Sigma$ PAEs	0.064	3.551	1.623	1.584

### 2.2.2 沉积物中 PAEs 的空间分布

沉积物中 PAEs 的分布见图 3。在采样过程中,由于 S4、S8、S10、T4、T5 水深较深,沉积物未采集到,数据空缺。由图 3 可知,同一采样时间丰水期干流沉积物中 PAEs 高于支流;同时流域中下游 PAEs 含量高于上游含量,中游 S14 站点 PAEs 含量达到干流最高值,为  $3.551 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是由于汾河流域中游太原段,人为活动比较复杂,增加了有机污染物的输入,沉积相中 PAEs 污染最为严重。

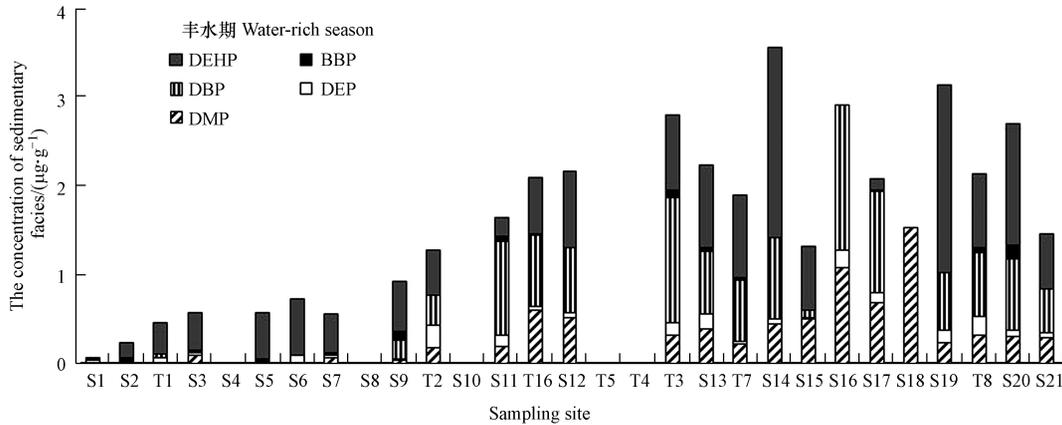


图 3 汾河流域沉积物中 PAEs 空间分布

Fig.3 The spatial distribution of PAEs in the sediments of Fenhe River

### 2.2.3 沉积物 PAEs 与国内外同类研究的比较

将汾河流域沉积相 PAEs 的污染情况与国内外其他河流、湖泊沉积物中 PAEs 污染水平进行对比,结果见表 5。比较发现,研究区沉积相中 PAEs 浓度与国内河流相比,比长江武汉段、黄河中下游、太湖、中国台湾河流、广州地表水的浓度低 1—2 个数量级,比江汉平原要高,与海河沉积物中 PAEs 污染水平相近。与国外河流沉积物比较,汾河流域沉积相中 PAEs 浓度明显低于加拿大 False Creek 港、西班牙 Urdaibai 河,与荷兰 Dutch 海湾污染水平相当。总体而言,汾河流域沉积相中 PAEs 污染水平处于中等偏下水平。

表 5 各地沉积物中邻苯二甲酸酯类浓度比较 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 5 Comparison of PAEs concentrations in different river sediments in the world ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

地点 Location	DMP	DEP	DBP	DEHP	DNOP	参考文献 Reference
江汉平原	ND—0.24	ND—1.87	ND—0.29	<0.01—0.60	ND	LIU 等, 2010 <sup>[32]</sup>
海河				0.12—0.59	0.31—2.73	CHI 等, 2009 <sup>[28]</sup>
黄河中下游	ND—1.04	<0.01—0.1	3.63—72.15	5.35—258.5	ND	SHA 等, 2007 <sup>[30]</sup>
太湖水			1.08—21.5	2.22—23.93		WANG 等, 2003 <sup>[33]</sup>
长江武汉段	0.01—1.89	ND—1.24	11.7—246	0.08—221.4	ND	WANG 等, 2008 <sup>[34]</sup>
广州地表水	<0.01—0.43	0.03—1.05	0.08—1.26	0.21—14.16	ND—0.63	ZENG 等, 2008 <sup>[29]</sup>
中国台湾河流		0.1—1.1	0.3—30.3	0.5—23.9		YUAN 等, 2002 <sup>[31]</sup>
荷兰地表水				0.03	0.07	PEIJNENBURG, 2006 <sup>[23]</sup>
加拿大 False Creek 港	0.35	7.97	22.4	31.9	3.87	MACHINTOSH 等, 2006 <sup>[35]</sup>
西班牙 Urdaibai 河	ND	ND	0.02—0.79	10 月 17 日	ND	BARTOLOMÉ 等, 2005 <sup>[36]</sup>
荷兰 Dutch 海湾	<0.01—2.5	0.07—1.2	0.03—1	0.12—7.6	<0.01—0.06	VETHAAK 等, 2005 <sup>[26]</sup>
汾河流域丰水期*	0.013—1.526	ND—0.244	ND—1.620	ND—2.129	ND	本研究

注: \* 不包括汾河太原段退水渠中的 PAEs 浓度。

Note: \* Does not include the concentration of PAEs in the period of Taiyuan section of canal in Fenhe River.

## 2.3 PAEs 生态风险评估

### 2.3.1 水体 PAEs 生态风险评估方法

本文参照欧盟适用于现有化学物质与新化学物质风险评价技术指南(TGD)中的效应评价外推法对汾河水体中 PAEs 进行生态风险评价<sup>[37]</sup>。从 USEPA 毒性数据库收集 PAEs 对藻、溞、鱼的急性毒性数据

L(E)C50,和慢性毒性数据 NOEC (>7 d), 根据表 6 选取合适的评价因子(Assessment Factor, AF), 推算水体中 PAEs 的 PNEC(预测的无效应浓度).将实际监测浓度(EEC)与表征该物质危害程度的 PNEC 相比,计算得到风险商值( $RQ = EEC/PNEC$ ). $RQ > 1$  表示该污染物存在潜在风险, $RQ$  越大潜在风险越大; $RQ < 1$  表示生态风险相对较小<sup>[38]</sup>.表 6 给出了淡水环境系统 AF 取值条件,其中:a 表示只有短期毒性数据时,采用最低值除以评估系数 1000,外推 PNEC.若给定化学物质在进行数据外推过程中,有一种不确定性在总的的不确定性中所占的比例最大,此时要对评估系数进行修正,根据权重增大或减小评估系数;b 表示可获得一项长期 NOEC 值时,若试验生物通过短期毒性试验证明为最敏感,则采用评估系数 100 外推 PNEC.若试验生物通过短期试验证明不是最敏感种,则 PNEC 应采用短期试验数据除以评估系数 1000 计算;c 表示可以获得两个营养级别两个物种的长期 NOEC 值时,若试验生物能通过短期试验证明其中一种生物为最敏感种,则采用两项长期 NOEC 值中的最低值除以评估系数 50 外推 PNEC;若试验生物通过短期试验证明均非最敏感物种时,则采用两项长期 NOEC 中的最低值除以 100 外推 PNEC;d 表示评估系数 10 仅适用于 3 个物种的 3 个营养级别的至少 3 项长期试验.

表 6 PNEC 推导中的 AF 取值

Table 6 The AF value in deviation of PNEC

数据要求(Requirement)	评估系数(AF)
3 个营养级别生物每一级至少有 1 项短期 L(E)C50	1000 <sup>a</sup>
1 项长期试验的 NOEC	100 <sup>b</sup>
2 个营养级别的 2 个种的长期 NOEC	50 <sup>c</sup>
3 个营养级别的至少 3 个种的长期 NOEC	10 <sup>d</sup>
野外数据或模拟生态系统	1—5

注:a、b、c、d 解释见上文.

根据上述方法,从 EPA EECOTOX 数据库获取 6 种 PAEs 的最低 L(E)C50 和 NOEC 毒性数据,选取合适的 AF,从而推导出 6 种 PAEs 的 PNEC,见表 7.由表 7 可知,DBP 的 PNEC 值最小,DEHP 次之,DMP 和 DEP 最大,表明在水体中相同浓度水平下,DBP 和 DEHP 对水生生态环境的影响较严重,DMP 和 DEP 相对较轻.

表 7 淡水水体中 PAEs 的 PNEC ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )Table 7 The PNEC values of PAEs in freshwater bodies ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

污染物 Pollutant	藻 Algae		溞 Daphnia		鱼 Fish		AF	PNEC	文献值 Literature value
	L(E)C50	NOEC	L(E)C50	NOEC	L(E)C50	NOEC			
DMP	33000	—	33000	9600	39000	11000	100	96.0	96.0 <sup>[39]</sup>
DEP	33000	—	33000	9600	56000	11000	100	96.0	—
DBP	210	—	2990	500	350	25	50	0.500	2.10 <sup>[39]</sup>
DIBP	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DNOP	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DEHP	100	—	133	77	160	502	50	1.54	—

注:—表示未获得相关数据.— does not have the relevant data.

### 2.3.2 汾河流域水体 PAEs 评估结果

为了解汾河流域水体 PAEs 生态风险情况,对 4 种 PAEs 在 29 个采样点的丰水期 RQ 进行分析,各采样点的 RQ 值详见表 8.由表 8 可见,在汾河水体中,DBP 在丰水期  $RQ > 1$  的采样点个数为 29 个,占总采样点数的 100%,DBP 在大部分采样点存在一定的潜在生态风险;DEHP 在丰水期  $RQ > 1$  的采样点个数为 23 个,约总数的 90%.DEHP 在大多数采样点存在一定的潜在生态风险;DMP 和 DEP 在不同水期所有采样点 RQ 均小于 1,DMP 和 DEP 的生态风险在可接受范围.

由表 9 可知,汾河水体丰水期 DMP、DEP、DBP 和 DEHP 的 RQ 依次为 0.004、0.013、20.062 和 13.35,它们的生态风险大小排序为  $DBP > DEHP > DEP > DMP$ .

表 8 不同采样点水体中 4 种 PAEs 生态风险评价结果

Table 8 The ecological risk assessment results of PAEs in water from different sampling sites

采样点 Sampling site	RQ				采样点 Sampling site	RQ			
	DMP	DEP	DBP	DEHP		DMP	DEP	DBP	DEHP
S1	0.002	0.001	4.184	0.221	T5	0.018	0.241	63.560	96.591
S2	ND	0.000	2.025	1.135	T4	0.004	0.005	91.079	70.424
T1	0.011	0.006	27.282	0.292	T3	0.011	0.007	70.710	48.481
S3	ND	0.000	3.902	2.716	S13	0.002	0.002	33.067	0.421
S4	0.001	0.025	17.724	3.236	T7	0.001	0.005	17.302	12.455
S5	0.005	0.003	13.277	0.430	S14	0.000	0.002	12.599	12.745
S6	0.011	0.006	8.690	0.354	S15	ND	0.000	12.064	3.691
S7	0.000	ND	6.728	2.673	S16	0.006	0.005	22.369	8.691
S8	0.000	0.000	4.022	3.488	S17	0.002	0.001	12.075	6.221
S9	0.000	0.001	9.647	7.913	S18	0.019	0.026	23.460	0.815
T2	0.002	0.000	17.951	9.781	S19	0.002	0.001	9.147	11.833
S10	0.001	0.001	12.871	7.741	T8	0.000	0.004	17.660	13.755
S11	0.001	0.005	10.096	11.863	S20	0.000	0.001	14.946	12.912
T6	0.002	0.019	11.727	13.641	S21	0.001	0.001	16.328	11.355
S12	0.001	0.006	15.312	11.124					

表 9 水体中 PAEs 生态风险评价结果

Table 9 The ecological risk assessment results of PAEs in water body

污染物 Pollutant	PNEC/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	EEC/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	RQ
DMP	96.0	0.34	0.004
DEP	96.0	1.23	0.013
DBP	0.50	10.03	20.062
DEHP	1.54	20.55	13.35

### 2.3.3 沉积物 PAEs 评估结果

沉积物是污染物的源和汇,但目前尚未建立起统一的评价标准,有关沉积物中 PAEs 的环境风险评价研究较少。Van Wezel 等<sup>[40]</sup>通过大量的体内和体外毒理实验,建议 DEHP 和 DNBP 的风险评价的低值(ERL)值分别为  $1000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $700 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当 PAEs 污染物浓度 < ERL 时,认为不存在 PAEs 的内分泌干扰和生态毒性风险。本研究中未检测 DNBP 的含量,仅与 DEHP 的质量标准值(ERL)对比分析,经对比可知,汾河流域丰水期 DEHP 的最大值为  $2129 (\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$ ,其中有 4 个站点的相对污染系数( $\text{RCF} = \text{PAEs}/\text{ERL}$ )结果 > 1;沉积相均值为  $661 (\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$ ,其 RCF 均 < 1,即 DEHP 化合物的含量未超过 ERL,对生物的潜在危害较小。

## 3 结论(Conclusion)

(1) 汾河流域丰水期水相中富集了较多的 PAEs,总量为  $2.79\text{—}206.33 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,6 种 PAEs 均检出,平均浓度按  $\text{DEHP} > \text{DBP} > \text{BBP} > \text{DEP} > \text{DMP} > \text{DNOP}$  的顺序递减,PAEs 空间分布结果表现为,干流 PAEs 浓度低于支流,从上游到下游干流 PAEs 浓度呈现先升后降的趋势,依据国家地表水环境质量标准(GB3838—2002)对 DBP、DEHP 标准限值的规定,丰水期有 60% 的站点超过  $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的限值,水相 PAEs 污染比较严重。

(2) 汾河流域丰水期沉积物中 PAEs 浓度范围为  $0.064\text{—}3.551 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,DNOP 未检出,平均浓度按  $\text{DEHP} > \text{DBP} > \text{DMP} > \text{DEP} > \text{BBP}$  的顺序递减,干流 PAEs 高于支流,中下游 PAEs 含量高于上游,其中汾河流域中游太原段沉积相中 PAEs 污染相对严重。

(3) 汾河流域水体中 PAEs 的生态风险评价结果表明,PAEs 的生态风险大小排序依次为  $\text{DBP} >$

DEHP>DEP>DMP, DBP 和 DEHP 在大部分采样点存在一定的潜在生态风险, DMP 和 DEP 的生态风险在可接受范围; 沉积物 PAEs 评估结果表明, DEHP 的平均含量未超过风险评价的低值 ERL, 对生物的潜在危害较小。

#### 参考文献 (References)

- [1] WANG J L, YE Y C, WU W Z. Comparison of di-*n*-methyl phthalate biodegradation by free and immobilized microbial cells[J]. *Biomedical and Environmental Sciences*, 2003, 16(2): 126-132.
- [2] US Environmental Protection Agency. Microbial source tracking guide [R]. Washington, D C: Document EPA/600/R-05/064US Environmental Protection Agency, 2005.
- [3] 刘庆, 杨红军, 史衍玺, 等. 环境中邻苯二甲酸酯类 (PAEs) 污染物研究进展[J]. *中国生态农业学报*, 2012, 20(8): 968-975.  
LIU Q, YANG H J, SHI Y X, et al. Research progress on phthalate esters (PAEs) organic pollutants in the environment [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2012, 20(8): 968-975 (in Chinese).
- [4] 张璐璐, 刘静玲, 何建宗, 等. 中国典型城市水环境中邻苯二甲酸酯类污染水平与生态风险评估[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 421-435.  
ZHANG L L, LIU J L, HO KINCHUNG, et al. The occurrence and ecological risk assessment of phthalate esters (PAEs) in urban aquatic environments of China [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 1(2): 421-435 (in Chinese).
- [5] ROSS J R M, OROS D R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the San Francisco estuary water column: Sources, spatial distributions, and temporal trends (1993-2001) [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(8): 909-920.
- [6] 贺涛, 白小舰, 陈隽, 等. 饮用水源地塑化剂类污染物环境健康风险评估[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(S1): 26-31.  
HE T, BAI X J, CHEN J, et al. Environmental health risk assessment of plasticizer contaminants in drinking water source [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(S1): 26-31 (in Chinese).
- [7] 胡雄星, 韩中豪, 周亚康, 等. 黄浦江表层水体中邻苯二甲酸酯的分布特征及风险评估[J]. *环境化学*, 2007, 26(2): 258-259.  
HU X X, HAN Z H, ZHOU Y K, et al. The distribution characteristics and evaluation risk of PAEs in the surface of the Huangpu River [J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(2): 258-259 (in Chinese).
- [8] 胡雄星, 韩中豪. 苏州河表层沉积物中邻苯二甲酸酯的分布特征及风险评估[J]. *环境监测管理与技术*, 2011, 23(增刊): 49-52.  
HU X X, HAN Z H. Distribution of phthalic acid esters in surface sediments from Suzhou River and its risk evaluation [J]. *The Environmental Monitoring Management and Technology*, 2011, 23: 49-52 (in Chinese).
- [9] 张彦鹏, 周爱国, 刘存富, 等. 长江流域武汉段水体中邻苯二甲酸酯含量研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, 24(11): 130-134.  
ZHANG Y P, ZHOU A G, LIU C F, et al. Phthalic acid esters in Wuhan section of Yangtze River [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 24(11): 130-134 (in Chinese).
- [10] 郭栋生, 袁小英, 杨艳, 等. 万家寨引黄工程水源地水质调查分析[J]. *环境化学*, 2002, 21(3): 271-275.  
GUO D S, YUAN X Y, YANG Y, et al. Water quality analysis to the water source of Wanjiashai Yellow River water transfer project [J]. *Environmental Chemistry*, 2002, 21(3): 271-275 (in Chinese).
- [11] 中国国家环境保护部. GB3838—2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.  
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. GB3838—2002 Environmental quality standard for surface water [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002 (in Chinese).
- [12] 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(1): 120-124.  
SHA Y J, XIA X H, XIAO X Q, et al. Distribution characters of phthalic acid ester in the waters middle and lower reaches of the Yellow River [J]. *China Environmental Science*, 2006, 26(1): 120-124 (in Chinese).
- [13] SHA Y, XIA X, YANG Z, et al. Distribution of PAEs in the middle and lower reaches of the Yellow River, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, 124(1): 277-287.
- [14] 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): 35-37.  
LU J L, HAO L B, WANG C Z, et al. Distribution characteristics of phthalic acid esters in middle and lower reaches of No.2 Songhua River [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 30(12): 35-37 (in Chinese).
- [15] 张付海. 巢湖水中五种邻苯二甲酸酯的检测和微生物降解研究[D]. 安徽: 安徽农业大学, 2005.  
AN F H. The study of determination and microbial degradation of five kinds of PAEs in Chaohu Lake [D]. Anhui: Anhui Agricultural University, 2005 (in Chinese).
- [16] 焦琳. 渭河流域水体中外源性环境激素的污染调查及分析[D]. 西安: 西安科技大学, 2010.  
JIAO L. Study on determination of exogenous environment endocrine disruptors in Weihe River Basin [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2010 (in Chinese).
- [17] CHI J. Phthalate acid esters in *Potamogeton crispus* L. from Haihe River, China [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(1): 48-52.
- [18] 王凡, 沙玉娟, 夏星辉, 等. 长江武汉段水体邻苯二甲酸酯分布特征研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(5): 1163-1169.  
WANG F, SHA Y J, XIA X H, et al. Distribution characteristics of phthalic acid esters in the Wuhan section of the Yangtze River [J].

- Environmental Science, 2008, 29(5):1163-1169 (in Chinese).
- [19] 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, 71(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 Bulletin, 2008, 71(8):636-640 (in Chinese).
- [20] 曹莹. 北京公园水环境中邻苯二甲酸酯的分析检测及污染研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2008.  
CAO Y. Determination and investigation of the pollution of phthalate acid esters in the water of Beijing Parks [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2008 (in Chinese).
- [21] 张付海, 张敏, 朱余, 等. 合肥市饮用水和水源水中邻苯二甲酸酯的污染现状调查[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(2):22-24.  
ZHANG F H, ZHANG M, ZHU Y, et al. The pollution status survey of PAEs in drinking water in HeFei [J]. The Environmental Monitoring Management and Technology, 2008, 20(2):22-24 (in Chinese).
- [22] 隋苗苗. 邻苯二甲酸酯类物质在北运河及潮白河中污染水平的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.  
SUI M M. Study on phthalate esters pollution level in Beiyun and Chaobai Rivers [D]. Dalian: Dalian university of Technology, 2008 (in Chinese).
- [23] 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]. Environment International, 2008, 34(3):372-380.
- [24] YUAN S Y, LIU C, LIAO C S, et al. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan River sediments [J]. Chemosphere, 2002, 49(10):1295-1299
- [25] MATTEO V, MAURIZIO G, GIANNETTO M. Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources: A site study in Italy [J]. Environment International, 1997, 23(3):337-347.
- [26] FATOKI O, NOMA A. Solid phase extraction method for selective determination of phthalate esters in the aquatic environment [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2002, 140(1):85-98.
- [27] PENALVER A, POCURULL E, BORRULL F, et al. Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 872(1):191-201.
- [28] PEIJNENBURG W J G M, STRUIJS J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, 63(2):204-215.
- [29] TAN G. Residue levels of phthalate esters in water and sediment samples from the Klang River basin [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1995, 54(2):171-176.
- [30] VITALI M, GUIDOTT M, MACILENT G, et al. Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources—A site study in Italy [J]. Environment International, 1997, 23(3):337-347.
- [31] VETHAAK A.D, LAHR J, SCHRAP S.M, 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.
- [32] LIU H, LIANG H, LIANG Y, et al. Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: A case study at Jiang Han Plain, Central China [J]. Chemosphere, 2010, 78(4):382-388.
- [33] WANG H, WANG C, WU W, et al. Persistent organic pollutants in water and surface sediments of Taihu Lake, China and risk assessment [J]. Chemosphere, 2003, 50(4):557-562.
- [34] WANG F, XIA X, SHA Y. Distribution of phthalic acid esters in Wuhan section of the Yangtze, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1-3):317-324.
- [35] MACKINTOSH C E, MALDONADO J A, IKONOMOU M G, et al. Sorption of phthalate esters and PCBs in a marine ecosystem [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(11):3481-3488.
- [36] BARTOLOMÉ L, CORTAZAR E, RAPOSO J, et al. Simultaneous microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, phthalate esters and nonylphenols in sediments [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1068(2):229-236.
- [37] 李玉斌. 太湖水体及表层沉积物中 SVOCs 分布及生态风险评价[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.  
LI Y B. Distribution and ecological risk assessment of SVOCs in surface sediments from Taihu Lake [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011 (in Chinese).
- [38] 雷炳莉, 黄圣彪, 王子健. 生态风险评价理论和方法 [J]. 化学进展, 2009, 21(23):350-358.  
LEI B L, HUANG S B, WANG Z J. Theories and methods of ecological risk assessment [J]. Progress in Chemistry 2009, 21(23):350-358 (in Chinese).
- [39] 杨建丽. 长江河口局部有机污染物分布及生态风险评价[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.  
YANG J L. Distribution and ecological risk assessment of organic pollutants in part of the Yangtze Estuary [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009 (in Chinese).
- [40] VAN WEZEL A, VAN VLAARDINGEN P, POSTHUMUS R, et al. Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2000, 46(3):305-321.