

【论著】

# 泉州湾海水及沉积物中邻苯二甲酸酯的分布及化学组成

庄婉娥<sup>1,2</sup>, 姚文松<sup>2</sup>, 汪厦霞<sup>2</sup>, 黄东仁<sup>3</sup>, 弓振斌<sup>1,2</sup>

1. 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室 福建 厦门 361005 2. 厦门大学海洋与环境学院;

3. 福建省海洋环境与渔业资源监测中心

**摘要:**目的 探讨泉州湾海水及沉积物中邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)的含量分布、化学组成及环境意义。方法 于 2009 年 3 月采集泉州湾表层海水( $n=12$ )和沉积物( $n=20$ )样品,采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对 13 种邻苯二甲酸酯(PAEs)进行定性、定量分析。结果 泉州湾表层海水中 13 种邻苯二甲酸酯的总含量( $\Sigma$  PAEs)在 18.77~191.51 ng/L 之间,平均值为 82.28 ng/L,邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)为主要成分,占  $\Sigma$  PAEs 含量的 71.15%;表层沉积物中  $\Sigma$  PAEs 在 171.50~1 435.61  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间,平均值为 467.38  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,DEHP、DiBP 和邻苯二甲酸二丁酯(DnBP)为主要成分,占  $\Sigma$  PAEs 含量的 99.02%。 $\Sigma$  PAEs 含量在湾内呈南岸高于北岸、内湾大于外湾、随与岸距离增加而降低的趋势。主成分分析结果表明,PAEs 的来源和理化性质可能是控制泉州湾沉积相中 PAEs 的主要因素。结论 泉州湾海水及沉积物中含一定量的 PAEs,与其他地区比较,表层海水的 PAEs 含量较低,而沉积物中 PAEs 含量处于中等偏低水平。

关键词 水;邻苯二甲酸酯;泉州湾

中图分类号 R123.2 文献标志码 A 文章编号 :1001-5914(2011)10-0898-05

**Distribution and Chemical Composition of Phthalate Esters in Seawater and Sediments in Quanzhou Bay, China**  
ZHUANG Wan-e, YAO Wen-song, WANG Xia-xia, et al. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China

Corresponding author: GONG Zhen-bin, E-mail: zbgong@xmu.edu.cn

**Abstract Objective** To study the distribution, chemical composition of phthalate esters in seawater and sediments in Quanzhou Bay, China and the significance in environmental science. **Methods** Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was applied to analyze 13 kinds of phthalate esters (PAEs) in the surface seawater samples ( $n=12$ ) and sediment samples ( $n=20$ ) in Quanzhou Bay, China, in the cruises of March 2009. **Results** The total concentration of 13 kinds of PAEs ( $\Sigma$  PAEs) in surface seawater was in the range of 18.77-191.51 ng/L, with an average of 82.28 ng/L. DiBP, DEP and DEHP were dominating PAEs in surface seawater, which accounted for 71.15% of  $\Sigma$  PAEs. In the surface sediments, the  $\Sigma$  PAEs was in the range of 171.50-1 435.61  $\mu\text{g}/\text{g}$ , with an average of 467.38  $\mu\text{g}/\text{g}$ . The dominated species of PAEs in sediments were DEHP, DiBP and DnBP, which accounted for 99.02% of  $\Sigma$  PAEs. The concentrations of PAEs in the sediments of the Bay were higher in south bank than those in north bank, and higher in inner bay than those in outer bay as well. The results of principal component analysis (PCA) showed that pollution source and physicochemical properties should have important effects on the concentration of PAEs in sediments. **Conclusion** There are PAEs in the seawater and the sediment in Quanzhou Bay, China. Compared with the concentration of PAEs in other regions in the world, the concentrations of PAEs in seawater in Quanzhou Bay is lower.

**Key words:** Water; Phthalate esters; Quanzhou Bay

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)被广泛用作增塑剂,也常用作农药载体、驱虫剂、化妆品、润滑剂和去泡剂的生产原料<sup>[1,2]</sup>。由于 PAEs 在塑料基质中以氢键或范德华力与聚烯烃类分子连接,在塑料中 PAEs 保留了相对独立的化学性质<sup>[3]</sup>。随着时间的推移,PAEs 大量进入环境中,已成为全球性最普遍的污染物之一。有研究表明,PAEs 在人和动物体内具有类雌激素的作用,可扰乱人和动物的内分泌系统,具有致癌、致畸和致突变作用<sup>[4-6]</sup>。美国国家环保署(EPA)已将邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DnBP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DnOP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)6 种 PAEs 列

为优先控制污染物。我国也将 DMP、DnBP 和 DnOP 列入“中国环境优先控制污染物黑名单”<sup>[7]</sup>。泉州湾地处福建沿海中段,属典型的亚热带海湾和河口,湾口向东敞开,紧邻台湾海峡<sup>[8]</sup>,湾内有晋江、洛阳江两条径流输入,泉州湾周边是制造业高度发达的泉州-晋江-石狮地区,运动鞋、纺织品、包袋及塑料制品是该地区支柱产业,大量工业活动的生产污水及区域内密集人口的生活污水大量排放,使得 PAEs 不断向该海湾输入。笔者采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术,对泉州湾表层海水、沉积物中 13 种邻苯二甲酸酯进行定性、定量分析,通过对 PAEs 在湾内水体、沉积物中的含量分布、化学组成研究以及 PAEs 各组分的主成分分析及污染水平探讨,了解泉州湾 PAEs 的污染现状及主要影响因子,为我国东南沿海港湾、河口区 PAEs 来源及 PAEs 在海洋环境中的迁移、归宿等过程研究奠定基础。

基金项目 海洋公益性行业科研专项(200705029)

作者简介 庄婉娥(1983-),女,博士研究生,从事海洋化学和环境化学研究。

通讯作者 弓振斌, E-mail: zbgong@xmu.edu.cn

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂 Agilent 7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent Technologies 公司 配有自动进样器和化学工作站) 固相萃取真空装置(美国 Supelco 公司) GM-0.33 型隔膜真空泵(天津市津腾仪器有限公司) AB104-N 型电子天平(瑞典 Mettler Toledo 公司) KQ-100 型超声波振荡器(昆山市超声仪器有限公司) 800 型台式离心机(金坛市顺华仪器有限公司)。

邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPRP)、邻苯二甲酸二丁酯(DnBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP)、邻苯二甲酸二戊酯(DAP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸二庚酯(DHPP)、邻苯二甲酸丁基苯基酯(BBP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DnOP)标准品(纯度均高于 97.0%)以及内标物苯甲酸苄酯(BBZ 纯度为 99.0%)均购于德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司。邻苯二甲酸双十一酯标准品(DUP 纯度为 97.0% 美国 Sigma-Aldrich 公司)。用正己烷将各待测 PAEs 及内标物配制相应浓度的单标储备溶液,保存于-20℃,使用时,再用正己烷稀释至合适浓度的使用液,保存于 4℃冰箱中。

正己烷、丙酮、甲醇(色谱纯,均购自美国 Tedia 公司),乙酸乙酯、二氯甲烷(农残级,均购自美国 Tedia 公司),C<sub>18</sub> 填料(40~60 μm, YWG)、硅胶(100~200 目)、无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、铜粉(均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司)。使用前,将硅胶于 180℃ 烘 8 h、无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 于 450℃ 烘 4 h,并保存于干燥器中备用;铜粉于 4 mol/L 盐酸浸泡、震荡 4 h 后抽滤至近干,先用超纯水洗涤至中性,再用正己烷淋洗,于 100℃ 下烘干备用;GF/F 玻璃纤维滤膜(0.7 μm, 英国 Whatman 公司)于 450℃ 烘 4 h。

1.2 样品的采集

1.2.1 采样点的设立 泉州湾样品采集站位信息见表 1。

表 1 泉州湾样品采集站位信息

站位	经度	纬度
1	118°38'25"E	24°51'26"N
2	118°39'54"E	24°49'49"N
3	118°41'44"E	24°48'25"N
4	118°41'20"E	24°52'20"N
5	118°43'05"E	24°50'26"N
6	118°41'55"E	24°49'53"N
7	118°50'26"E	24°50'26"N
8	118°45'01"E	24°50'28"N
9	118°43'47"E	24°49'06"N
10	118°45'50"E	24°49'23"N
11	118°47'40"E	24°50'35"N
12	118°46'42"E	24°48'01"N
秀涂泥滩 1	118°41'53"E	24°51'28"N
秀涂泥滩 2	118°41'50"E	24°51'29"N
秀涂泥滩 3	118°41'37"E	24°51'36"N
五孔闸泥滩 1	118°38'59"E	24°49'52"N
五孔闸泥滩 2	118°39'38"E	24°50'06"N
五孔闸泥滩 3	118°40'18"E	24°50'25"N
十一孔闸泥滩 1	118°39'12"E	24°47'43"N
十一孔闸泥滩 2	118°39'40"E	24°48'23"N
十一孔闸泥滩 3	118°40'10"E	24°48'40"N

于 2009 年 3 月,采集泉州湾 12 个站位的表层海水和 20 个站位的表层沉积物样品。样品采集站位信息如表 1 所示。泉州湾内设 12 个采样站位,1~11 号站位采集表层海水和沉积物,12 号站位仅采集表层海水样品。其中,1 号站位位于晋江河口,2~3 号站靠近南岸,4 号站位位于洛阳江河口,5~7 号站靠近北岸,8~12 号站位于外湾。泉州湾潮间带设 3 个断面,分别为秀涂泥滩、五孔闸泥滩和十一孔闸泥滩,采集沉积物样品,各断面分别设 3 个站位,分别位于高潮区、中潮区和低潮区(以 1、2、3 表示)。所有样品均使用玻璃容器盛装,采样前用含硫酸的重铬酸钾洗液浸泡过夜,然后用氢氧化钠洗液、自来水清洗,最后用纯净水和丙酮润洗,封存备用。

1.2.2 表层海水样品的采集 用铝制容器采集 0~0.5 m 表层海水水样 500 ml,经 0.7 μm 玻璃纤维滤膜过滤,用装填 500 mg C<sub>18</sub> 的玻璃固相萃取小柱进行现场富集(C<sub>18</sub> 小柱在使用前依次用乙酸乙酯、甲醇、超纯水各 5 ml 活化);用隔膜真空泵将水样以 5 ml/min 的流速过柱,然后将 C<sub>18</sub> 固相萃取小柱密封、低温保存、运回实验室进行后续实验。

1.2.3 表层沉积物样品的采集 采用不锈钢制成的抓斗式采样器采集表层 20~30 cm 的沉积物于陶瓷托盘中,混合均匀后转移至 2.5 L 棕色玻璃瓶中,低温保存运回实验室。将样品平铺于铝箔(使用前,于马弗炉 450℃ 下烘 4 h)上阴干,待完全干燥后,将样品用研钵磨细,过 100 目筛后,备用。

1.3 样品前处理

1.3.1 表层海水中 PAEs 处理<sup>[9]</sup> 采用 10 ml 乙酸乙酯洗脱 C<sub>18</sub> 固相萃取小柱上的 PAEs,洗脱液经无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 脱水后,于 30℃ 水浴中氮气吹扫浓缩至近干,加入 1 000.0 ng/ml 内标物 BBZ 溶液 125.0 μl,最后用乙酸乙酯定容至 0.5 ml,供 GC-MS 测定。

1.3.2 沉积物中 PAEs 前处理<sup>[9-11]</sup> 准确称取 10.0 g 沉积物样品于 50 ml 具塞锥形瓶中,加入 2.5 g 铜粉和 25.0 ml 二氯甲烷,充分混匀,超声波提取 20 min,静置;准确移取上清液 10.0 ml 于玻璃离心管中,30℃ 水浴中氮气吹扫至近干,加入 1.0 ml 的乙酸乙酯溶解后转移至装有 1.0 g 硅胶的玻璃固相萃取小柱(用 5 ml 乙酸乙酯预淋洗小柱,并弃去淋洗液),然后用 8.0 ml 乙酸乙酯淋洗并收集淋洗液,于 30℃ 水浴中用氮气吹扫至近干,加入 1 000.0 ng/ml 内标物 BBZ 溶液 125.0 μl,最后用乙酸乙酯定容至 0.5 ml,供 GC-MS 测定。

1.4 色谱质谱条件 气相色谱-质谱条件参照文献[10]进行 PAEs 的测定。

1.5 质量控制及分析方法性能 通过方法空白、基质加标回收率等手段进行质量控制。海水样品中 PAEs 的加标回收率在 65.0%(DUP)~93.0%(DnBP)之间,方法检出限(3σ)为 0.06~1.44 ng/L, RSD ≤ 3.9%,除 DiBP、DnBP、DEHP 方法的空白值低于 3.0 ng/L,其他组分均低于方法检出限<sup>[9]</sup>;沉积物样品中 PAEs 的回收率为 71.3%(DMP)~106.7%(DEHP),方法检出限(3σ)为 0.3~1.2 μg/kg, RSD ≤ 2.2%,DiBP、DnBP、DEHP 方法的空白值低于 2.0 μg/kg,其他组分均低于方法检出限<sup>[10,11]</sup>。

1.6 统计学方法 采用 SPSS 13.0 软件进行 Pearson 相关分析和主成分分析(principal component analysis, PCA)。以 P<0.05 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 泉州湾表层海水及表层沉积物中 PAEs 的含量与分布 泉

州湾表层海水和沉积物中 PAEs 的含量和 DEHP/DMP 值分别见表 2、3。

表 2、3 可见 表层海水样品共检出 10 种 PAEs(分别为DMP、DEP、DiBP、DnBP、DAP、DHXP、DEHP、DHPP、DCHP 和 DUP), 其中 DMP 和 DEP 在所有站位均有检出 ,DPRP、BBP 和 DnOP 在

所有站位的海水样品均未检出。表层沉积物样品中共检出 7 种 PAEs ,其中 DMP、DEP、DiBP、DnBP、DEHP 和 DUP 6 种 PAEs 在所有站位均有检出 ,DAP 仅在站位十一孔闸泥滩 1 站位有检出 ,DPRP、DHXP、BBP、DHPP、DCHP 和 DnOP 均未检出。而 DPRP、BBP 和 DnOP 3 种 PAEs 在所有海水及沉积物样品中均未检出。

表 2 泉州湾表层海水中 PAEs 的含量和 DEHP/DMP 值

站位	DMP (ng/L)	DEP (ng/L)	DiBP (ng/L)	DnBP (ng/L)	DAP (ng/L)	DHXP (ng/L)	DEHP (ng/L)	DHPP (ng/L)	DCHP (ng/L)	DUP (ng/L)	ΣPAEs (ng/L)	DEHP/DMP
1	21.58	25.27	-	-	-	-	-	-	-	-	46.85	NA
2	15.43	23.89	-	-	-	-	17.01	-	1.29	-	57.62	1.10
3	23.89	45.05	-	-	-	-	-	-	-	-	68.94	NA
4	15.61	21.46	-	-	-	-	1.39	-	3.28	-	41.74	0.09
5	13.09	17.61	57.57	41.83	-	1.61	57.97	-	1.83	-	191.51	4.43
6	12.31	14.54	42.77	8.70	-	-	28.06	-	1.37	1.36	109.11	2.28
7	7.66	8.42	32.46	-	-	-	11.13	-	-	1.24	60.91	1.45
8	4.08	3.62	1.86	-	2.92	4.05	-	1.07	-	1.17	18.77	NA
9	8.45	11.72	77.57	29.29	-	-	17.00	-	3.85	-	147.88	2.01
10	5.79	8.20	19.75	-	-	-	0.83	-	-	0.69	35.26	0.14
11	5.69	4.54	100.45	37.67	-	-	-	-	-	0.32	148.67	NA
12	4.66	2.53	27.95	-	-	-	21.96	-	2.98	-	60.08	4.71
均值	11.52	15.57	30.03	9.79	0.24	0.47	12.95	0.09	1.22	0.40	82.28	2.03

注：“-”表示未检出，“NA”表示无可用数据。

表 3 泉州湾表层沉积物中 PAEs 的含量和 DEHP/DMP 值

站位	DMP (μg/kg)	DEP (μg/kg)	DiBP (μg/kg)	DnBP (μg/kg)	DAP (μg/kg)	DEHP (μg/kg)	DUP (μg/kg)	ΣPAEs (μg/kg)	DEHP/DMP
1	2.56	0.44	103.89	46.91	-	491.45	1.85	647.10	192.1
2	1.27	0.64	90.83	43.20	-	225.51	1.56	363.01	177.0
3	3.31	0.50	150.53	62.45	-	785.15	3.35	1005.29	237.1
4	1.19	0.57	96.58	34.84	-	150.71	0.88	284.77	126.4
5	2.19	0.85	66.91	27.48	-	144.59	0.90	242.92	65.9
6	1.28	0.41	91.67	38.21	-	39.77	0.15	171.49	31.1
7	2.02	0.99	128.45	54.16	-	171.99	1.27	358.88	85.0
8	1.93	1.12	124.54	45.52	-	81.18	0.96	255.25	42.1
9	3.59	1.00	145.74	56.71	-	206.67	2.26	415.97	57.6
10	2.78	1.01	112.72	47.74	-	94.06	0.69	259.00	33.8
11	2.09	1.53	116.17	46.76	-	80.57	1.09	248.21	38.6
秀涂泥滩 1	2.12	0.48	106.58	48.59	-	301.45	1.36	460.58	142.5
秀涂泥滩 2	2.92	2.53	146.74	62.89	-	293.60	1.27	509.95	100.4
秀涂泥滩 3	1.49	0.96	101.01	42.70	-	215.76	1.57	363.49	144.8
五孔闸泥滩 1	1.92	0.70	122.41	58.90	-	349.19	2.88	536.00	181.8
五孔闸泥滩 2	1.62	0.58	104.10	49.13	-	342.31	1.72	499.46	210.8
五孔闸泥滩 3	1.42	0.59	84.35	38.16	-	227.16	1.59	353.27	159.8
十一孔闸泥滩 1	2.26	1.42	143.22	78.71	2.46	1 205.44	2.09	1 435.60	532.8
十一孔闸泥滩 2	1.20	0.36	106.89	48.15	-	361.64	1.91	520.15	301.7
十一孔闸泥滩 3	2.07	0.73	125.91	58.83	-	228.50	1.45	417.49	110.2
均值	2.06	0.87	113.46	49.50	0.12	299.83	1.54	467.38	148.6

注：“-”表示未检出。

泉州湾表层海水中 ΣPAEs 在 18.77 ( 站位 8)~191.51 ng/L ( 站位 5) 之间 , 平均值 82.28 ng/L。表层沉积物中 ΣPAEs 范围为 171.50~1 435.61 μg/kg , 平均值为 467.38 μg/kg。浅海站位 ΣPAEs 最高的站点出现在站位 3 , 最低的站点为站位 6。3 个潮间带断面的沉积物中 ΣPAEs 的含量依次为十一孔闸泥滩>五孔闸泥滩>秀涂泥滩 , 各潮间带断面的站位中 ΣPAEs 含量随着

与岸距离的增加而逐渐降低。泉州湾表层沉积物中 ΣPAEs 分布呈现南岸高于北岸 , 内湾高于外湾的分布趋势。

2.2 泉州湾 PAEs 的化学组成 PAEs 的组成反映其在该区域的化学污染特征。在所研究的 13 种 PAE 单体中 , 泉州湾表层海水共检出 10 种 , 各 PAE 单体占溶解态 ΣPAEs 的相对份额如下 :DMP 占 14.00% ,DEP 占 18.92% ,DiBP 占 36.50% ,DnBP 占

11.90% ,DAP 占 0.30% ,DHXP 占 0.57% ,DEHP 占 15.73% ,DHPP 占 0.11% ,DCHP 占 1.48%和 DUP 占 0.48%。DiBP、DEP 和 DEHP 是溶解态 PAEs 的主要种类 ,3 种 PAE 单体之和占  $\Sigma$ PAEs 的 71.15%。

泉州湾表层沉积物中共检出 7 种 PAEs ,各 PAE 单体的相对份额如下 :DMP 占 0.44% ,DEP 占 0.19% ,DiBP 占 24.28% ,DnBP 占 10.59% ,DAP 占 0.03% ,DEHP 占 64.15%和 DUP 占 0.33% ,以 DEHP、DiBP 和 DnBP 为主 ,3 种 PAE 单体之和占  $\Sigma$ PAEs 的 99.02%。

表 4 为泉州湾各 PAE 单体在沉积物和水体中分配关系 ,其中  $K_{sw}$  为每公斤沉积物中 PAE 单体与每升海水中 PAE 单体质量浓度的比值。

表 4 泉州湾 PAEs 在水体和沉积物中分配关系 ( $\lg K_{sw}$ )

站位	DMP	DEP	DiBP	DnBP	DEHP	DUP
1	2.07	1.24	NA	NA	NA	NA
2	1.92	1.43	NA	NA	4.12	NA
3	2.14	1.05	NA	NA	NA	NA
4	1.88	1.43	NA	NA	5.03	NA
5	2.22	1.69	3.07	2.82	3.40	NA
6	2.02	1.45	3.33	3.64	3.15	2.04
7	2.42	2.07	3.60	NA	4.19	3.01
8	2.67	2.49	4.83	NA	NA	2.91
9	2.63	1.93	3.27	3.29	4.08	NA
10	2.68	2.09	3.76	NA	5.05	3.00
11	2.57	2.53	3.06	3.09	NA	3.53
均值	2.29	1.76	3.56	3.21	4.15	2.90

注 :“NA”表示无可用数据。

表 4 表明 ,除 DUP 外 , $\lg(K_{sw})$ 总体上随着 PAEs 碳链的增长而增大。

对泉州湾水相和沉积相中各检出 PAEs 单体及总量进行皮尔森相关分析 ,结果显示 ,水相中 DiBP 和 DnBP 含量均与  $\Sigma$ PAEs 含量呈正相关 (DiBP  $r=0.833$  , $P<0.01$  ;DnBP  $r=0.946$  , $P<0.01$ ) ;沉积相中 DnBP、DEHP 和 DUP 含量均与  $\Sigma$ PAEs 含量呈正相关 (DnBP  $r=0.779$  , $P<0.01$  ;DEHP  $r=0.995$  , $P<0.01$  ;DUP : $r=0.663$  , $P<0.01$ )。因此 ,DnBP 和 DEHP 可分别用于指示该区域水相和沉积相中 PAEs 的总体污染水平。

2.3 泉州湾表层沉积物中 PAEs 的主成分分析 以本研究采集的 20 个表层沉积物样品为样本 ,每个站位均有检出的 6 种 PAEs 含量为变量进行主成分分析 ,得到 2 个主因子。第 1 主因子的方差贡献率为 40.64% ,第 2 主因子的方差贡献率为 29.76% ,前两个主因子的累计方差贡献率为 70.40% ,是泉州湾表层沉积物中 PAEs 的主要控制因素。此外 ,DnBP、DiBP、DEHP

对第 1 主因子有较高的因子载荷 ,分别达到 0.94、0.91 和 0.73 ,表明第 1 主因子很可能代表泉州湾表层沉积物 PAEs 的主要来源及污染种类。DEP、DMP 和 DiBP 对第 2 主因子为正因子载荷 ,分别为 0.81、0.30 和 0.21 ;DnBP、DEHP 和 DUP 为负因子载荷 ,分别为 -0.01、-0.47 和 -0.58 ,表明第 2 主因子很可能与 PAEs 的性质有关 ,PAEs 在主因子 2 的因子载荷随碳链的增长而减小。

### 3 讨论

本研究结果显示 ,泉州湾表层沉积物中  $\Sigma$ PAEs 分布呈现南岸高于北岸 ,内湾高于外湾的分布趋势。这主要是由于泉州湾南岸为工业密集的泉州-晋江-石狮地区 ,来自工业活动的陆源输入可能是泉州湾表层沉积物中 PAEs 的主要来源。与表层海水相比 ,表层沉积物中 PAEs 的含量较高 ,主要是由于 PAEs 具有较高的辛醇-水分配系数( $K_{ow}$ )<sup>[12]</sup> ,容易吸附在颗粒物上进入沉积相 ,表明沉积物是 PAEs 重要的归宿之一。

本研究结果还显示 ,泉州湾表层沉积物中共检出 7 种 PAEs ,各 PAE 单体的相对份额如下 :DMP 占 0.44% ,DEP 占 0.19% ,DiBP 占 24.28% ,DnBP 占 10.59% ,DAP 占 0.03% ,DEHP 占 64.15%和 DUP 占 0.33% ,以 DEHP、DiBP 和 DnBP 为主 ,3 种 PAE 单体之和占  $\Sigma$ PAEs 的 99.02% ,这与文献[10 ,11]报道的结果一致 ,主要与 DEHP、DiBP 和 DnBP 的广泛使用密切相关。

泉州湾 PAEs 化学组成显示 ,水相中主要以短碳链 PAEs 为主 ,而碳链较长的 DEHP 等主要存在于沉积相中。表 2、3 还列出了检出率最高的长碳链(碳原子数>6)的 PAE(DEHP)和短碳链(碳原子数 $\leq$ 6)的 PAE(DMP)的比值。结果表明 ,沉积物中 DEHP/DMP 值比水体约高两个数量级 ,说明长碳链 PAE 比短碳链更易向沉积相迁移。而水相和沉积相中不同的 PAEs 组成特征表明 PAEs 理化性质是控制其在水环境中地球化学行为的主要因素。

本研究结果显示 ,除 DUP 外 , $\lg(K_{sw})$ 总体上随着 PAEs 碳链的增长而增大 ,与文献[12]的报道结果一致。这是由于随着碳链的增长 ,PAEs 在水中的溶解度降低 ,辛醇-水分配系数(DMP、DEP、DiBP、DnBP、DEHP、DUP 分别为 1.61、2.38、4.46、4.45、7.50、11.50)增大 ,容易从水相中析出并吸附在悬浮颗粒物上 ,进而转移到沉积相中<sup>[12]</sup> ;但就同一站位而言 , $\lg(K_{sw})$ 的变化还与湾内水体的动力学特征及水文条件有关。

DnBP 和 DEHP 是被广泛应用且难以降解的物质 ,普遍存在于全世界的水环境中 ,已经引起各国政府的重视。为此 ,本研究选取在泉州湾水相和沉积相均有检出的 DnBP、DEHP 与其在国内外其他水环境中的含量进行比较 ,以了解泉州湾受 PAEs 的污染状况。表 5 列出了泉州湾及其他研究区域水环境中 DnBP 和 DEHP 的含量。

表 5 不同研究区域 PAEs 含量的比较

区域	水体( $\text{ng/L}$ )		沉积物( $\mu\text{g/kg}$ )	
	DnBP	DEHP	DnBP	DEHP
荷兰北部海域 <sup>[13]</sup>	ND	ND	ND	ND~3 390
北大西洋西班牙沿海 <sup>[14]</sup>	ND	ND	ND	190~2 800
马来西亚 Klang 河 <sup>[15]</sup>	800~4 800	3 100~64 300	67~637	493~15 015
中国台湾河流 <sup>[16]</sup>	1 000~13 500	ND~18 500	300~30 300	500~23 900
黄河中下游水体 <sup>[17]</sup>	ND~26 000	347~17 480	3 630~34 080	5 350~258 500
钱塘江 <sup>[18]</sup>	3 050~12 680	1 100~2 700	ND~605	ND~131
泉州湾(本研究)	ND~41.83	ND~57.97	27.48~78.71	39.77~1 205.44

注 :ND 为未检出。

表 5 可见,与国内外其他研究中的地表水相比,泉州湾水中 PAEs 含量仍处于较低水平,可能是由于外海水的稀释作用降低了陆源输入的 PAEs 含量;泉州湾沉积物中 PAEs 含量远低于中国台湾河流和黄河中下游水体,略低于马来西亚 Klang 河,与荷兰北部海域、北大西洋西班牙沿海和钱塘江区域沉积物中 PAEs 含量相当。因此,泉州湾沉积物中 PAEs 含量处于中等偏低水平,表明其受 PAEs 的污染较小。

通过对泉州湾表层海水、表层沉积物中 PAEs 含量的测定,得到以下结论:

(1) 泉州湾表层海水中  $\Sigma$ PAEs 含量范围为 18.77~191.51 ng/L,平均值为 82.28 ng/L,以 DiBP、DEP 和 DEHP 为主,占  $\Sigma$ PAEs 的 71.15%。泉州湾表层沉积物中  $\Sigma$ PAEs 范围为 171.50~1 435.61  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,平均为 467.38  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,以 DEHP、DiBP 和 DnBP 为主,占  $\Sigma$ PAEs 的 99.02%。沉积物中 PAEs 含量呈现泉州湾南岸高于北岸、内湾大于外湾的趋势,并且随着与岸距离的增加而降低,表明海湾中的 PAEs 主要来自陆源输入,沉积物是 PAEs 主要的归宿之一。

(2) 主成分分析结果表明,泉州湾表层沉积物 PAEs 含量主要受两个因子控制,这两个主要因子解释 PAEs 方差的 70.40%,PAEs 的来源和理化性质可能是控制泉州湾沉积相中 PAEs 含量的主要因素。与国内外其他研究区域 PAEs 含量相比,泉州湾表层海水的 PAEs 含量较低,而沉积物中 PAEs 含量处于中等偏低水平。

参考文献:

[1] 曾锋,陈丽旋,崔昆燕,等. 硅胶-氧化铝层析柱-气相色谱法测定沉积物中邻苯二甲酸酯类有机物[J]. 分析化学, 2005, 33 (8): 1063-1067.  
 [2] Peijnenburg WJGM, Struijs J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands [J]. Ecotox Environ Safe 2006 63: 204-215.  
 [3] Zeng F, Cui KY, Xie ZY, 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: 372-380.

[4] 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.  
 [5] 赵雅辉,王小逸,林兴桃,等. 邻苯二甲酸酯类化合物的体内代谢及毒性研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(2): 184-187.  
 [6] 王超英,李碧芳,李攻科. 固相微萃取/高效液相色谱联用分析水样中邻苯二甲酸酯[J]. 分析测试学报, 2005, 24(5): 35-38.  
 [7] 周益奇,王子健. 污水中 6 种邻苯二甲酸酯的测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(12): 1419-1423.  
 [8] Yu R, Yuan X, Zhao Y, et al. Heavy metal pollution in intertidal sediments from Quanzhou Bay, China [J]. J Environ Sci -China, 2008, 20: 664-669.  
 [9] 姚文松. 河口及近岸水体和沉积物中邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定方法研究及应用[D]. 厦门: 厦门大学硕士学位论文, 2010.  
 [10] 姚文松,庄婉娥,林芳,等. 河口及近岸沉积物中 15 种邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定方法研究 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2011, 50(4): 783-788.  
 [11] 林芳. 海洋沉积物中邻苯二甲酸酯类化合物的测定方法研究及应用[D]. 厦门: 厦门大学硕士学位论文, 2009.  
 [12] Staples C, Peterson D, Parkerton T, et al. The environmental fate of phthalate esters: a literature review [J]. Chemosphere, 1997, 35: 667-749.  
 [13] Klamer HJC, Leonards PEG, Lamoree MH, et al. A chemical and toxicological profile of Dutch North Sea surface sediments [J]. Chemosphere, 2005, 58: 1579-1587.  
 [14] Antizar-Ladislao B. Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, phthalates and organotins in northern Atlantic Spain's coastal marine sediments[J]. J Environ Monitor 2009, 11: 85-91.  
 [15] Tan GH. Residue levels of phthalate esters in water and sediment samples from the Klang River basin [J]. B Environ Contam Tox, 1995, 54: 171-176.  
 [16] Yuan SY, Liu C, Liao CS, et al. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments [J]. Chemosphere, 2002, 49: 1295-1299.  
 [17] 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.  
 [18] 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.

(收稿日期: 2011-07-06 修回日期: 2011-08-15)  
 (本文编辑: 韩威)

## 欢迎订阅 2012 年《环境与健康杂志》

《环境与健康杂志》是由卫生部主管,中华预防医学会和天津市疾病预防控制中心联合主办的国内唯一环境医学专业刊物,入选中文核心期刊、中国科技论文核心期刊、生物医学核心期刊,被国内外多种数据库收录。主要报道环境与健康、环境因素及其演变对人群健康影响的科学研究新理论、新成果、新技术和新方法等。主要读者对象为环境医学、环境医学、环境科学、生命科学、环境保护及相关预防医学专业工作者,各大院校预防医学、环境科学和生命科学专业的师生等。2012 年,本刊继续秉承以预防医学与环境科学相结合,紧密围绕党和国家的卫生工作方针,全方位促进全国各地环境与健康工作水平提高的报道宗旨,为我国环境与健康事业的发展服务。本刊为月刊,大 16 开本,96 页,每期定价 12 元,全年定价 144 元,国内外公开发行,全国各地邮局均可订阅,也可直接向编辑部订阅,地址:天津市河东区华龙道 76 号,邮编:300011,电话:(022)24333576,(022) 24333577,邮发代号:6-221。

本刊编辑部