

学校编码: 10384
学号: 33120120153557

密级_____

厦门大学
博士学位论文

九龙江及其河口区邻苯二甲酸酯
的环境地球化学特征

Environmental Geochemistry Characteristics of Phthalate
Esters in the Jiulong River and its Estuary, Fujian, China

李荣丽

指导教师姓名: 弓振斌教授
专业名称: 环境科学
论文提交日期: 2016年05月
论文答辩时间: 2016年05月

2016年05月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要.....	I
Abstract.....	IV
缩略语列表.....	VIII
图目录.....	X
表目录.....	XII
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 邻苯二甲酸酯概述.....	2
1.3 环境介质中邻苯二甲酸酯的分析方法.....	7
1.4 环境中邻苯二甲酸酯的污染现状.....	8
1.5 PAEs 生态风险评价.....	12
1.6 研究工作的意义和内容.....	13
第 1 章参考文献.....	16
第 2 章 研究区域概况与研究方法.....	20
2.1 研究区概况.....	20
2.2 采样站位布设.....	21
2.3 样品采集.....	25
2.4 样品分析方法及质量控制.....	26
2.5 本章小结.....	32
第 2 章参考文献.....	33
第 3 章 九龙江河口区邻苯二甲酸酯的环境地球化学特征.....	34
3.1 九龙江河口区 PAEs 的含量水平.....	34
3.1.1 表层水中 PAEs 的含量水平.....	34
3.1.2 SPM 中 PAEs 的含量水平.....	35
3.1.3 沉积物中 PAEs 的含量水平.....	35
3.2 九龙江河口区 PAEs 的化学组成.....	39

3.3 九龙江河口区 PAEs 的空间分布及影响因素	40
3.3.1 PAEs 的空间分布	40
3.3.2 影响 PAEs 空间分布的因素	47
3.4 九龙江河口区 PAEs 的季节变化及影响因素	47
3.4.1 PAEs 的季节变化	47
3.4.2 影响 PAEs 季节变化的因素	48
3.5 九龙江河口区 PAEs 的相间分配	48
3.6 本工作与其他研究区域的比较	51
3.7 本章小结	53
第 3 章参考文献	55
第 4 章 九龙江邻苯二甲酸酯的环境地球化学特征	57
4.1 九龙江 PAEs 的含量水平	57
4.1.1 表层水中 PAEs 的含量水平	61
4.1.2 沉积物中 PAEs 的含量水平	62
4.1.3 土壤中 PAEs 的含量水平	63
4.2 九龙江 PAEs 的化学组成	63
4.3 九龙江 PAEs 的空间分布及影响因素	65
4.3.1 PAEs 的空间分布	65
4.3.2 影响 PAEs 空间分布的因素	66
4.4 九龙江的 PAEs 相关性分析	67
4.5 九龙江及河口区 PAEs 的来源解析	67
4.6 九龙江水体中 PAEs 的入海通量估算	71
4.7 本章小结	73
第 4 章参考文献	75
第 5 章 九龙江河口区邻苯二甲酸酯的沉积记录	76
5.1 九龙江河口区沉积物柱样中 PAEs 的含量水平	76
5.2 九龙江河口区沉积物柱样中 PAEs 的化学组成	78
5.3 九龙江河口区沉积物柱样中 PAEs 的沉积记录	81
5.3.1 沉积物柱样中 PAEs 的垂直分布	81

5.3.2 沉积物柱样中沉积速率的确定	83
5.3.3 沉积物柱样中 PAEs 的污染历史分析	84
5.4 本章小结	85
第 5 章参考文献	86
第 6 章 九龙江及河口区邻苯二甲酸酯的生态风险评价	87
6.1 水体和沉积物中污染物的生态风险评价	87
6.2 水体中 PAEs 的生态风险评价	90
6.3 沉积物中 PAEs 的生态风险评价	96
6.4 沉积物柱样中 PAEs 的生态风险评价	96
6.5 本章小结	100
第 6 章参考文献	101
第 7 章 结论与展望	102
7.1 结论	102
7.2 问题与展望	104
攻读博士学位期间发表的论文及参与科研活动情况	106
致谢	107

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract (In Chinese)	I
Abstract (In English).....	IV
Abbreviation	VIII
Figure index	X
Table index.....	XII
Chapter 1 Preface.....	1
1.1 Introducion.....	1
1.2 Brief introduction to PAEs.....	2
1.3 Progress of analytical methods for PAEs in environmental samples.....	7
1.4 Pollution of PAEs in environmental samples.....	8
1.5 Ecological risk assessment of PAEs.....	12
1.6 Significance and contents of this research	13
Cited references for Chapter 1	16
Chapter 2 Description of study area and analysis methods	20
2.1 Description of study area	20
2.2 Samples points setting.....	21
2.3 Samples collection	25
2.4 Analytical methods of samples and quality control	26
2.5 Summary of Chapter 2	32
Cited references for Chapter 2	33
Chapter 3 Environmental geochemical characteristics of PAEs in the Jiulong River estuary	34
3.1 Concentration levels of PAEs in the Jiulong River estuary.....	34

3.1.1 Concentration levels of PAEs in water	34
3.1.2 Concentration levels of PAEs in SPM	35
3.1.3 Concentration levels of PAEs in sediment	35
3.2 Composition of PAEs in the Jiulong River estuary	39
3.3 Spatial distribution of PAEs in the Jiulong River estuary and its affecting factors	40
3.3.1 Spatial distribution of PAEs	40
3.3.2 Affecting factors of spatial distribution of PAEs	47
3.4 Seasonal variations of PAEs in the Jiulong River estuary and its affecting factors	47
3.4.1 Seasonal variations of PAEs	47
3.4.2 Affecting factors of seasonal variations of PAEs	48
3.5 Partition coefficient of PAEs between the phases	48
3.6 Comparison with other areas on the PAEs concentration levels	51
3.7 Summary of Chapter 3	53
Cited references for Chapter 3	55
Chapter 4 Environmental geochemical characteristics of PAEs in the Jiulong River	57
4.1 Concentration levels of PAEs in the Jiulong River	57
4.1.1 Concentration levels of PAEs in water	61
4.1.2 Concentration levels of PAEs in sediment	62
4.1.2 Concentration levels of PAEs in soil	63
4.2 Composition of PAEs in the Jiulong River	63
4.3 Spatial distribution of PAEs in the Jiulong River and its affecting factors	65
4.3.1 Spatial distribution of PAEs	65
4.3.2 Affecting factors of spatial distribution of PAEs	66
4.4 Correlation analysis of PAEs in the Jiulong River	67
4.5 Source analysis of PAEs in the Jiulong River and its estuary	67
4.6 The sea flux estimation of PAEs in Jiulong River	71

4.7 Summary of Chapter 4	73
Cited references for Chapter 4	75
Chapter 5 Sedimentary records of PAEs in the Jiulong River estuary....	76
5.1 Concentration levels of PAEs in sediment cores	76
5.2 Composition of PAEs in sediment cores	78
5.3 Sedimentary records of PAEs	81
5.3.1 Vertical distribution of PAEs in sediment cores.....	81
5.3.2 Deposition rate of sediment cores.....	83
5.3.3 Analysis of pollution history	84
5.4 Summary of Chapter 5	85
Cited references for Chapter 5	86
Chapter 6 Ecological risk assessment of PAEs in the Jiulong River and its estuary.....	87
6.1 Methods of ecological risk assessment in water and sediment.....	87
6.2 Ecological risk assessment of PAEs in water.....	90
6.3 Ecological risk assessment of PAEs in sediment	96
6.4 Ecological risk assessment of PAEs in sediment core	96
6.5 Summary of Chapter 6	100
Cited references for Chapter 6	101
Chapter 7 Conclusions and perspectives	102
7.1 Conclusions.....	102
7.2 Problems and perspectives	104
Published papers and research projects joined during the graduate study	106
Acknowledgements.....	107

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

邻苯二甲酸酯 (Phthalate esters, PAEs) 是一种普遍存在的全球性污染物, 具有内分泌干扰效应和“致畸、致癌、致突变”作用。PAEs 难溶于水, 进入水环境后易吸附于颗粒物而进入沉积相, 或被水生生物吸收而蓄积于生物体内。河流及河口作为连接陆地与海洋之间的过渡带, 是陆源污染物质输送至海洋的最重要通道, 研究 PAEs 在陆地河流及入海河口的污染状况、迁移过程、输送通量以及污染历史, 是环境地球化学的重要内容, 可为河流、河口及海洋生态环境 PAEs 的污染控制提供重要的理论依据。

论文选择九龙江及其河口为研究区域, 以 PAEs 为研究对象, 系统研究 2014 年 4 月-2015 年 1 月期间, 该区域 PAEs 在丰水期、平水期、枯水期的浓度水平、空间分布、季节变化、相间分配, 探讨 PAEs 在河流及河口区的污染来源、历史及迁移过程, 估算 PAEs 的入海通量, 并对 PAEs 可能存在的生态风险进行评价, 得到以下结论:

(1) 九龙江河口区 PAEs 的环境地球化学特征

该区域丰水期、枯水期、平水期三个季节的表层水、悬浮颗粒物 (Suspended Particulate Matter (SPM))、沉积物样品中, 均可检出 DMP、DEP、DIBP、DBP、DEHP、DINP 等 6 种 PAEs; 表层水、SPM、沉积物三相中 $\Sigma 6\text{PAEs}$ 的含量水平分别在 10^{-9} 、 10^{-6} 、 10^{-7} 量级, 其中 DIBP 和 DEHP 为含量最高的两种单体。

空间分布上, 表层水中 PAEs 的含量随盐度升高呈先上升后下降的趋势, 河口混合区含量最高; SPM 中 PAEs 的含量随着盐度升高呈上升趋势, 最高值在口外海滨区; 沉积物中 PAEs 的含量随着盐度升高呈下降趋势, 最低值在口外海滨区。

季节变化上, DEHP 和 DBP 在水体、SPM 和沉积物中的变化基本一致, 均表现为丰水期>枯水期>平水期; 而 DIBP、DMP、DEP 在水体表现为丰水期>平水期>枯水期, 在 SPM 和沉积物表现为平水期>丰水期>枯水期; 而 DINP 在三个季节没有明显规律。

在表层水、SPM、沉积物之间的相态分配上，PAEs 分子结构中烷基链上碳链越长则疏水性增强，越容易从水体迁出并吸附于 SPM，沉降并进入沉积物中，呈现出水体-SPM 分配系数 ($\log K_d$)、水体-沉积物分配系数 ($\log K_d'$) 增大趋势。但九龙江河口区检出的 6 种 PAE 单体随烷基链上碳链加长， $\log K_d$ 、 $\log K_d'$ 并无明显规律，这可能与研究区域水动力条件、污染物非单一来源等有关。

(2) 九龙江 PAEs 的环境地球化学特征

九龙江北溪和西溪表层水、沉积物及滨河土壤中，均检出 DMP、DEP、DIBP、DBP、DEHP 和 DINP 等 6 种 PAEs；三相中 $\Sigma 6\text{PAEs}$ 的含量水平分别在 10^{-9} 、 10^{-7} 、 10^{-7} 量级，其中 DIBP、DEHP 和 DBP 为含量最高的 3 种单体。

空间分布上，九龙江北溪、西溪及河口区表层水体中检出 6 种 PAEs 总量 ($\Sigma 6\text{PAEs}$) 表现为河口 > 西溪 > 北溪，沉积物中 $\Sigma 6\text{PAEs}$ 表现为西溪 > 北溪 > 河口。这一结果表明，陆地输入至河口区的水体 PAEs 并不是河口区水体 PAEs 的唯一来源，而河口区沉积物 $\Sigma 6\text{PAEs}$ 偏低（低于河口区 SPM 中 $\Sigma 6\text{PAEs}$ ），可能是河口区沉积物 PAEs 受航道定期清淤的影响，也可能是受河口水动力的因素影响而重新进入海洋。

相关分析和主成分分析结果表明，北溪、西溪沉积物与滨河土壤 PAEs 平均含量、化学组成相关性较高，说明水体、沉积物 PAEs 主要来自陆源；而北溪、西溪、河口 PAEs 的主要来源存在差异，结合北溪、西溪、河口周边的生产生活方式，推测北溪、河口的 PAEs 主要来源于人类生活、工业排废、航运等过程，而西溪 PAEs 主要来源于人类生活、农业活动等过程。

估算结果表明，九龙江水体向河口输送的 PAEs 通量为 98.20 t/a，其中溶解相入海比例占 90% 以上，即九龙江输送的 PAEs 主要以溶解相为主，而颗粒相入海比例仅占 10% 以下。

(3) 九龙江河口区 PAEs 的沉积记录

在河口区采集的 3 个沉积物柱样中，均检出 DMP、DEP、DIBP、DBP、DEHP 和 DINP 等 6 种 PAEs，柱样中检出 PAEs 的种类、含量均与该区域表层沉积物 PAEs 种类、含量基本一致，表明研究区域 PAEs 的来源相对稳定；沉积物柱样中 DEHP、DINP 为含量最高的两种单体，其次为 DIBP、DBP，而 DMP、DEP 含量最低。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.