

# 长江武汉段水体邻苯二甲酸酯分布特征研究

王凡, 沙玉娟, 夏星辉\*, 刘虹

(北京师范大学环境学院环境模拟国家重点实验室, 北京 100875)

**摘要:** 分别采集了丰水期和枯水期时长江武汉段 30 个点位上的河水 and 沉积物样品, 用气相色谱法对样品中的邻苯二甲酸酯类 (PAEs) 含量进行测定, 分析其在长江武汉段水体中的分布特征. 结果表明, ① 丰水期时支流和湖泊水中 PAEs 浓度范围为 0.114 ~ 1.259  $\mu\text{g/L}$ , 枯水期时为 0.25 ~ 132.12  $\mu\text{g/L}$ . 丰、枯水期干流水相中 PAEs 的浓度范围分别为 0.034 ~ 0.456  $\mu\text{g/L}$  和 35.73 ~ 91.22  $\mu\text{g/L}$ , 均有沿程升高的趋势. ② 枯水期支流和湖泊沉积相中 PAEs 浓度范围为 6.3 ~ 478.9  $\mu\text{g/g}$ , 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯 (DEHP) 有由水中向沉积物中迁移的较强趋势. 丰、枯水期干流沉积相中 PAEs 浓度范围分别为 151.7 ~ 450.0  $\mu\text{g/g}$  和 76.3 ~ 275.9  $\mu\text{g/g}$ ; 丰水期时 DBP 由沉积相向水相迁移, 枯水期时 DEHP 在沉积物中未达到吸附最大. ③ 5 种被研究的邻苯二甲酸酯类化合物中, DBP 和 DEHP 是主要污染物, 国家地表水环境质量标准规定这 2 种物质的标准限值分别为 0.001、0.004  $\text{mg/L}$ , 丰水期时所有的干支流均符合此标准, 枯水期时干支流超标率为 82.4%. ④ 长江武汉段 PAEs 污染水平与意大利 Velino 河以及黄河中下游水体相近, 但丰水期时水相 PAEs 含量远低于国内外一般水平.

**关键词:** 邻苯二甲酸酯; 沉积物; 长江; 武汉段

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1163-07

## Distribution Characteristics of Phthalic Acid Esters in the Wuhan Section of the Yangtze River

WANG Fan, SHA Yu-juan, XIA Xing-hui, LIU Hong

(State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract:** Samples of water and sediment were collected at 30 sites in Wuhan section of the Yangtze River in high and low water period. Phthalic acid esters (PAEs) concentrations in each sample were determined by Gas Chromatography. The results were shown as follows: ① PAEs concentrations in water phase of lakes and tributaries ranged from 0.114-1.259  $\mu\text{g/L}$  in high water period and 0.25-132.12  $\mu\text{g/L}$  in low water period, while slight increasing trends could be discovered in the main stream (0.034-0.456  $\mu\text{g/L}$  and 35.73-91.22  $\mu\text{g/L}$  in high and low water period, respectively). ② PAEs concentrations in sediment phase of tributaries and lakes in low water period were from 6.3 to 478.9  $\mu\text{g/g}$ . Di-*n*-butyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) both had strong trends from water to sediment phase, and the PAEs concentration ranges of the sediment phase in the main stream were 151.7-450.0  $\mu\text{g/g}$  in high water period and 76.3-275.9  $\mu\text{g/g}$  in low water period; DBP could transfer from sediment to water in high water period, while DEHP still had a potential for adsorption in low water period. ③ Among five studied PAEs compounds, DBP and DEHP were the main pollutants. According to the Surface Water Quality Criteria of China (GB 3838-2002), the limit values of DBP and DEHP for drinking water sources were 0.001 and 0.004  $\text{mg/L}$ . All water samples in high water period were up to standard while the standard-exceeding sections accounted for 82.4% in low water period. ④ The PAEs pollution of the Wuhan section was similar to the Velino lake in Italy or the middle and lower stream of the Yellow River in China. However, PAEs concentrations in water phase of the Wuhan section in high water period were lower than most water bodies at home and abroad.

**Key words:** phthalic acid esters; sediment; Yangtze River; Wuhan section

邻苯二甲酸酯 (phthalic acid esters, PAEs) 过去一致被认为毒性低而在世界各地广泛使用, 主要用作塑料的增塑剂<sup>[1,2]</sup>. 但 20 世纪 80 年代以来, 国内外对 PAEs 污染环境、生物与食品的报道日渐增多, 近年来的研究表明多种 PAEs 具有毒性, 是环境激素类物质<sup>[3]</sup>, 对人体有潜在的危害, 可导致内分泌紊乱、生殖机能失常等<sup>[1,4]</sup>.

目前, PAEs 在全球主要工业国的生态环境中已达到普遍检出的程度<sup>[5]</sup>, 有关 PAEs 在环境中的存在水平也成为当前的研究热点. 据报道, 国外的海洋表层水和淡水 PAEs 含量在 0.1 ~ 300  $\mu\text{g/L}$  之间, 河流沉

积物中 PAEs 含量范围为 0.1  $\text{ng/g}$  ~ 100  $\mu\text{g/g}$ <sup>[6,7]</sup>. 我国在许多地表水和饮用水中也检测出了邻苯二甲酸酯, 部分地区 PAEs 污染已经非常严重, 如杭州市附近市、县的自来水厂源水及出厂水中单种邻苯二甲酸酯含量高达 16 ~ 76  $\mu\text{g/L}$ <sup>[8]</sup>; 北京城市河流或公园河流的污泥中 6 种 PAEs 总量高达 114.166  $\mu\text{g/g}$ <sup>[9]</sup>.

长江武汉段位于长江的中部, 是武汉地区工农

收稿日期: 2007-05-14; 修订日期: 2007-09-06

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2003CB415204); 国家自然科学基金项目 (40571138)

作者简介: 王凡 (1986 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污染环境化学.

\* 通讯联系人, E-mail: xiash@bnu.edu.cn

业生产和人民生活用水的主要水源地,是长江干流上人口最为密集和最重要工业城市江段之一。但据已有的研究报道,武汉江段的有机污染比较严重,如王彻华等<sup>[10]</sup>曾对 22 个沿长江干流主要城市江段的微量有机物污染情况进行了分析,发现武汉城市江段中有机物污染程度居第 4 位。杨嘉谟等<sup>[11]</sup>研究发现武汉段六氯苯(HCB)污染严重。然而迄今为止,还鲜见关于长江流域干支流的 PAEs 污染情况的专门报道,武汉段也仅有针对武汉市区内河流湖泊的单一水相或沉积物中 PAEs 含量的零星报道,如张银华等<sup>[12]</sup>在武汉市东湖沉积物中检测到了 9 种 PAEs;薛晓飞等<sup>[13]</sup>针对武汉市区河流湖泊水相的研究中普遍检测出了 2 种 PAEs。但长江武汉段的 PAEs 具体污染状况,尤其是在不同环境介质中的分布研究还鲜见文献报道。

为此,本研究选择长江武汉段金口镇至阳逻镇的干支流水体,在丰、枯水期 2 次采样,分析邻苯二甲酸二甲酯(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)、邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DEHP)这 5 种被美国国家环保局列为优先控制污染物的 PAEs<sup>[7]</sup>在水相和沉积相中的含量,揭示长江武汉段干流和重要支流的 PAEs 污染现状,探讨 PAEs 在长江武汉段水体水相和沉积相中的分布规律及影响因素,为研究 PAEs 在水体中的迁移转化规律和污染治理提供基础数据。

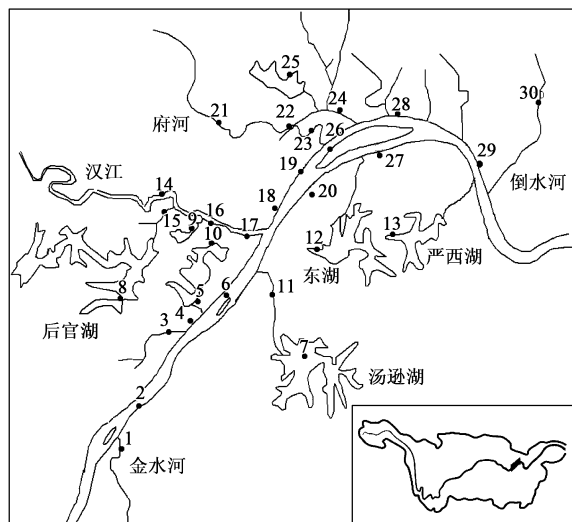
## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集

在长江武汉段干支流设置了 30 个采样点(图 1),其中金口断面反映了武汉段上游来水的水质情况,武汉关断面能够反映长江的最大支流汉江汇入并充分混合后的污染状况,阳逻为武汉段干流上稍远的断面,反映了长江流出武汉市的水质情况。分别在 2005-07(丰水期)和 2005-12(枯水期)进行了采样。

采样所用器皿均为玻璃或者金属容器,使用前都经过环己烷润洗 3 次,采样时先用当地的河水荡洗 3 次,避免器皿自身的污染。其中,水样的采集深度为 0~40 cm,使用铝制采水器采集;沉积物用抓斗式采样器采集表层沉积物,装于铝制容器。所有的样品在 12 h 内运回实验室,于 4℃下冰箱中保存。其中河水水样采用  $C_{18}$  固相吸附柱现场萃取,萃取之前,先用 5 mL 甲醇重复洗涤 2 次,再用 5 mL 去离子水

重复清洗 2 次,使柱子活化,将 2 L 水样过  $0.45\ \mu\text{m}$  滤膜后,以抽真空虹吸的方法将滤液过柱富集,流速控制在 15~20 mL/min,过完柱后将  $C_{18}$  固相吸附柱密封,低温保存待分析。



1. 金水, 2. 金口, 3. 东荆河, 4. 沌口, 5. 东风闸, 6. 白沙洲, 7. 汤逊湖, 8. 后官湖, 9. 龙阳湖, 10. 墨水湖, 11. 巡司河, 12. 东湖, 13. 严西湖, 14. 长丰桥, 15. 琴断河, 16. 郭茨口, 17. 集家嘴, 18. 武汉关, 19. 余家头左岸, 20. 余家头右岸, 21. 李家屯, 22. 府河, 23. 朱家河, 24. 肖湾, 25. 后湖, 26. 天兴洲, 27. 青山港, 28. 武湖, 29. 阳逻, 30. 倒水河

图 1 长江武汉段的采样位置示意

Fig.1 Map of sampling sites in the Wuhan section of the Yangtze River

### 1.2 主要仪器与试剂

VARA 气相色谱仪(美国 Varian 公司); RE-52 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); 层析柱(300 mm×10 mm 玻璃柱): 下端填充经硅烷化处理的玻璃棉, 然后填入 1 cm 厚无水硫酸钠; 称 10 g 经烘箱 160℃烘干的活化硅胶于 500 mL 烧杯中, 加入少量蒸馏水(每 100 g 加入 3 mL), 混合均匀, 倾入玻璃层析柱中, 轻敲柱子以便填实, 上端覆盖 1 cm 厚的无水硫酸钠。

二硫化碳为分析纯; 正己烷、丙酮均为分析纯, 并经二次重蒸; DMP、DEP、DBP、DEHP、DOP 均为分析纯; 硅胶 100~200 目。

### 1.3 样品的前处理

水相前处理: 分析时, 用 3 mL 色谱纯甲醇洗脱  $C_{18}$  固相吸附柱上的 PAEs, 洗脱液经无水硫酸钠脱水后, 旋转蒸发浓缩至近干, 然后再用二硫化碳提取浓缩定容至 2 mL 左右, 进入气相色谱仪-氢火焰离子化检测器(Gas Chromatography-flame ionization

detector, GC-FID)分析.

沉积相前处理和层析柱净化: 参见文献[14].

1.4 GC-FID 测试条件

色谱柱: DB-5 弹性石英毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.11 μm); 载气为高纯氮气. 进样口温度: 280℃, 检测器温度: 280℃. 其它测试条件参见文献[14], 其中进样体积为 0.8 μL.

1.5 质量控制

采用混合标准外标法定量分析样品中有机污染物. 5 种邻苯二甲酸酯不同浓度范围的标准曲线的相关系数均达到 0.99 以上; 水相 PAEs 的加标回收率为 85.3% ~ 105.8%, 颗粒相 PAEs 的加标回收率为 80.9% ~ 99.4%.

2 结果与讨论

2.1 水相 PAEs 含量的时空分布

2.1.1 支流

PAEs 在丰水期支流和湖泊水相中的浓度范围为 0.114 ~ 1.259 μg/L, 浓度最高的是严西湖, 其次是集家嘴(0.43 μg/L), 浓度最低的是墨水湖(图 2). 严西湖的主要污染物为 DBP, 仅其含量就高于其它支流湖泊的 PAEs 总量. 严西湖位于武汉钢铁公司附近, 污染来源有周围企业的工业废水、医院的废弃物和居民的生活垃圾, 这些污染源中常含有一定的环氧树脂、纤维素酯类油脂, 排放进入严西湖会导致水体的 DBP 含量较高.

PAEs 在枯水期支流和湖泊水相中的浓度范围为 0.25 ~ 132.12 μg/L, 浓度最高的是巡司河, 其次是朱家河(65.54 μg/L); 含量最少的是后湖、金水(0.54 μg/L)和琴断口(1.07 μg/L)(图 3). 巡司河是武昌地

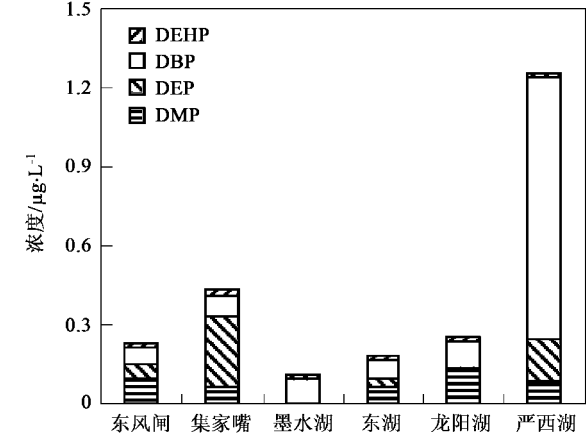


图 2 丰水期长江武汉段支流湖泊水相 PAEs 浓度

Fig.2 PAEs concentrations in the water phase of tributaries and lakes of the Wuhan section in high water period

区主要的排污河流之一, 该处高 DBP 含量来自于某些密封用品、粘合剂、墨水原料工厂<sup>[7]</sup>; 朱家河附近有几家化工厂和造纸厂, 河水总体污染也很严重; 后湖、金水和琴断河这 3 条河流远离生活、工业区, 因而污染程度较轻. 而武汉段最大支流汉江上的长丰桥、郭茨口和集家嘴 3 处采样断面的 PAEs 含量有差别但都较高, 反映了汉江的污染比较严重.

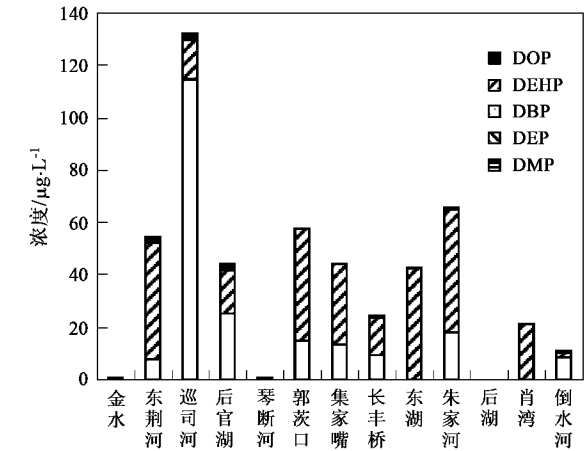


图 3 枯水期长江武汉段支流湖泊水相 PAEs 浓度

Fig.3 PAEs concentrations in the water phase of tributaries and lakes of the Wuhan section in low water period

2.1.2 干流

丰水期干流水相 PAEs 的浓度范围为 0.034 ~ 0.456 μg/L, 整体浓度水平明显低于支流, 且浓度呈现沿程升高的趋势(表 1). 其中, 余家头右岸 PAEs 含量比左岸高, 主要污染物为 DEP, 这与污染源分布有关, 右岸处有余家头工业区, 其中棉纺织厂等各类型企业产生的 DEP 污染可能较严重.

枯水期干流水相中 PAEs 含量从上游金口处的 35.73 μg/L 增加到下游阳逻处的 91.22 μg/L, 沿程也有明显升高的趋势(表 1), 反映了武汉江段沿程污染排放和支流汇入对干流水质的影响较大.

武汉段丰水期时干流水相中的 PAEs 含量都远低于枯水期时. 国家地表水环境质量标准(GB 3838-2002)<sup>[15]</sup>规定集中式生活饮用水地表水源地的 DBP 和 DEHP 标准限值分别为 0.001、0.004 mg/L, 丰水期所有的干支流均符合此标准. 而在枯水期, 支流除金水、琴断口和后湖完全符合标准外, 其他支流均存在超标现象; 干流所有断面均存在超标现象, 干支流超标率为 82.4%. 这表明长江武汉段丰水期水质较好, 枯水期水中 PAEs 含量偏高. 这与丰水期流量大有关, 长江干流江段的丰枯水期的瞬时流量可相差 25 ~ 26 倍<sup>[16]</sup>, 流量大时污染物的稀释自净能力

表 1 丰枯水期长江武汉段干流水相 PAEs 浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 PAEs concentrations in the water phase of the main stream in high and low water periods/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

| 监测断面    | DMP             | DEP   | DBP   | DEHP  | DOP             | 总量    |
|---------|-----------------|-------|-------|-------|-----------------|-------|
| 沌口      | — <sup>1)</sup> | —     | 0.023 | 0.011 | / <sup>2)</sup> | 0.034 |
| 白沙洲     | 0.031           | 0.032 | 0.041 | 0.016 | /               | 0.120 |
| 丰水期 武汉关 | 0.295           | —     | 0.134 | 0.026 | /               | 0.160 |
| 余家头左岸   | —               | 0.07  | 0.126 | 0.028 | /               | 0.224 |
| 余家头右岸   | 0.065           | 0.365 | 0.014 | 0.012 | /               | 0.456 |
| 金口      | —               | —     | 28.63 | 3.90  | 3.20            | 35.73 |
| 枯水期 沌口  | —               | —     | 10.33 | 30.26 | 0.07            | 40.66 |
| 武汉关     | 0.10            | —     | —     | 43.01 | 0.51            | 43.62 |
| 阳逻      | —               | —     | 35.65 | 54.73 | 0.84            | 91.22 |

1)表示未检出; 2)表示未进行检测

也强,因而丰水期的 PAEs 浓度含量较低.

2.2 沉积相 PAEs 含量的时空分布

2.2.1 支流

在枯水期,支流和湖泊沉积物中 PAEs 的浓度为  $6.3\sim 478.9\ \mu\text{g/g}$ (表 2),浓度最高的是东湖,其次是东荆河;含量最少的是金水和长丰桥.东湖和东荆河沉积物的 TOC 含量较高,都以  $0.005\sim 0.05\ \text{mm}$  的中等粒径为主,较有利于沉积相吸附有机物,沉积相和水相中的 PAEs 浓度都较高.集家嘴、武湖等处虽然沉积物 TOC 含量低、颗粒大但 PAEs 在沉积相中含量也较大,反映了 PAEs 污染较为严重;而金水沉积物的 TOC 含量达到  $8.98\%$ ,颗粒粒径中等,但水

相( $0.54\ \mu\text{g/L}$ )和沉积相中的 PAEs 含量都很低,说明该处污染程度很轻.巡司河沉积物的 TOC 含量较高,且水相 PAEs 含量很高,但沉积物 PAEs 含量较低,说明 PAEs 在两相的分布远未达到分配平衡.进一步由支流沉积相和水相中 DBP、DEHP 的实测值计算各站点的 DBP 和 DEHP 的  $K_{\text{OC}}$  值,得到取值范围分别为  $5.2\times 10^2\sim 1.1\times 10^6$  和  $1.7\times 10^3\sim 3.3\times 10^6$ ,与理论值  $1.7\times 10^5$  和  $2.0\times 10^9$ <sup>[1]</sup> 相比,表明污染物在许多站点的支流沉积相和水相中都未达到分配平衡,DBP、DEHP 在污染物都有由水相向沉积相迁移的趋势.

2.2.2 干流

表 2 枯水期长江武汉段支流湖泊沉积物中 PAEs 浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 2 PAEs concentrations in sediments from tributaries and lakes of the Wuhan section in low water period/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

| 监测断面 | DMP             | DEP  | DBP   | DEHP  | DOP  | 总量    | TOC/% |
|------|-----------------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| 金水   | — <sup>2)</sup> | —    | —     | 6.3   | —    | 6.3   | 8.98  |
| 东荆河  | —               | —    | 48.9  | 321.5 | 0.10 | 370.5 | 1.84  |
| 汤逊河  | —               | 1.27 | 40.7  | 13.9  | —    | 54.7  | 1.09  |
| 巡司河  | 0.01            | —    | 8.6   | 65.2  | 1.19 | 75.0  | 7.83  |
| 后官湖  | —               | —    | 82.1  | 47.9  | 0.05 | 130.0 | 0.94  |
| 长丰桥  | 0.40            | —    | 0.5   | 6.8   | —    | 7.7   | 0.21  |
| 琴断口  | —               | —    | 69.8  | 261.2 | —    | 331.0 | 1.04  |
| 郭茨口  | —               | —    | —     | 29.5  | 0.01 | 29.5  | 0.22  |
| 集家嘴  | —               | 0.55 | 49.0  | 247.9 | 0.05 | 297.0 | 0.32  |
| 东湖   | 0.02            | 4.91 | 154.8 | 323.5 | 0.01 | 478.9 | 2.56  |
| 李家屯  | 0.13            | —    | 24.7  | 94.7  | 0.14 | 119.6 | 1.63  |
| 府河   | —               | —    | 75.7  | 166.6 | —    | 242.3 | 6.03  |
| 朱家河  | —               | —    | 1.4   | 54.0  | —    | 55.4  | 1.49  |
| 后湖   | 0.22            | —    | 90.8  | 202.0 | 0.05 | 293.1 | 1.83  |
| 肖湾   | —               | —    | 79.1  | 0.4   | 0.12 | 79.6  | 0.97  |
| 青山港  | 0.01            | 6.81 | 152.9 | 130.4 | 0.01 | 284.2 | 1.41  |
| 武湖   | —               | —    | 38.0  | 202.3 | —    | 240.3 | 0.47  |
| 倒水河  | —               | —    | 88.9  | 123.8 | 0.01 | 212.7 | 1.77  |

1)沉积物中 PAEs 浓度以干重计; 2)表示未检测出

对干流沉积物中 PAEs 含量与颗粒物的粒径组成范围(参见文献[17])进行相关性分析,发现不论是 PAEs 的总含量还是单一 PAEs 的含量与粒径组

成之间均没有显著的相关性,说明颗粒物的粒径对其所吸附的 PAEs 含量影响较小.对干流沉积物中多种 PAEs 的总含量与有机质含量做相关性分析,

两者之间相关性显著,相关系数为 0.62( $n = 9, p < 0.05$ );而单一代表性 DEHP 的含量与 TOC 含量相关性更显著,相关系数为 0.83( $n = 5, p < 0.01$ ).由此可以看出,干流沉积相中 PAEs 的浓度分布受沉积物中有机质含量的影响较大.因此,在后述研究中同时采用 PAEs 浓度和单位有机质中 PAEs 的浓度来分析其时空分布特征.

丰水期干流沉积物中 PAEs 浓度范围为 151.7 ~ 450.0  $\mu\text{g/g}$  [即  $7.5 \times 10^3 \sim 2.8 \times 10^4 \mu\text{g/g}$  (以有机质计)],右岸 PAEs 浓度比对应左岸的浓度要高(表 3),左岸浓度有先降低后升高的趋势.沌口附近有造纸厂,虽然经过处理排放,但仍有可能排放的污水中 PAEs 含量很高.白沙洲离沌口采样点较近,沿程有墨水湖的汇入,但 PAEs 浓度有所降低,说明污染物得到了一定程度的稀释或降解.从白沙洲到武汉关中途有汤逊河、巡司河和最大支流汉江的汇入,右岸附近还有 1 个生活污水排放口和 1 个货运码头,因此 PAEs 浓度在武汉关右岸处浓度达到最大,但在左岸沉积相中 PAEs 含量仅为 151.7  $\mu\text{g/g}$ ,可能是因为汉江在左岸汇入不久从而导致武汉关左岸水量大、流速快,污染物能直接被冲到下游而不利于在沉

积物上的吸附.余家头处水流较缓,上游冲下来的污染物在该断面能够较好地沉积,但由于左岸颗粒相对较粗,其中 0.05 mm 以上的颗粒占 66.4%,以沙为主,TOC 含量也只有 0.66%,不利于 PAEs 的吸附,因此沉积物中 PAEs 含量仅为 187.7  $\mu\text{g/g}$ ,比右岸要低.另外,余家头处水中的 PAEs 主要为 DBP 和 DEP,而沉积物中主要为 DBP 和 DEHP,这种差异也可以说明余家头沉积物中的污染物主要来源于上游污染物的沉降.由此可以看出,干流沉积物中浓度分布主要受 3 个主导因素影响:沿程支流的汇入,武汉段独特的沉积物性质和水环境特征.同时,由沉积相和水相中实验值计算得出的 DBP 的  $K_{oc}$  值远大于理论值,DEHP 的  $K_{oc}$  值整体上接近理论值,说明由于受物化性质影响,不同污染物吸附速率、吸附能力有所差异,当 DEHP 在水相和沉积相间的分配接近平衡状态时,DBP 有由沉积相向水相迁移的趋势.

枯水期干流沉积物中 PAEs 浓度范围为 76.3 ~ 275.9  $\mu\text{g/g}$ ,整体上稍低于丰水期时的浓度,相应的 TOC 含量也较低不利于吸附,单位有机质中 PAEs 浓度沿程有先升高后降低的趋势.DBP 在沉积相/水相分配近乎平衡,而 DEHP 的  $K_{oc}$  值比理论值低 3 ~ 4

表 3 丰枯水期长江武汉段干流沉积物中 PAEs 浓度<sup>1)</sup>  
Table 3 PAEs concentrations in sediments from the main stream of the Wuhan section in high and low water periods

| 监测断面 | DMP<br>/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | DEP<br>/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | DBP<br>/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | DEHP<br>/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | DOP<br>/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | 总量<br>/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | TOC<br>/% | 单位有机质中 PAEs<br>浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | DBP 的 $K_{oc}$ 值<br>/ $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ | DEHP 的 $K_{oc}$<br>值/ $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ |
|------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 丰水期  | 沌口左岸                                       | 1.89                                       | — <sup>2)</sup>                            | 206.5                                       | 195.8                                      | <sup>3)</sup>                             | 404.2     | 2.09                                                 | $1.9 \times 10^4$                                     | $4.30 \times 10^8$                                    |
|      | 白沙洲左岸                                      | 0.1                                        | 0.17                                       | 136.8                                       | 221.4                                      | /                                         | 358.5     | /                                                    | —                                                     | —                                                     |
|      | 武汉关左岸                                      | 0.87                                       | 0.82                                       | 11.7                                        | 138.3                                      | /                                         | 151.7     | 2.02                                                 | $7.5 \times 10^3$                                     | $4.30 \times 10^6$                                    |
|      | 武汉关右岸                                      | 2.24                                       | —                                          | 246.0                                       | 201.8                                      | /                                         | 450.0     | 1.82                                                 | $2.5 \times 10^4$                                     | —                                                     |
|      | 余家头左岸                                      | 1.11                                       | —                                          | 110.6                                       | 76.0                                       | /                                         | 187.7     | 0.66                                                 | $2.8 \times 10^4$                                     | $1.30 \times 10^8$                                    |
|      | 余家头右岸                                      | 1.66                                       | 1.24                                       | 141.9                                       | 88.9                                       | /                                         | 233.7     | 1.16                                                 | $2.0 \times 10^4$                                     | $8.70 \times 10^8$                                    |
| 枯水期  | 金口                                         | 0.02                                       | —                                          | 25.4                                        | 50.8                                       | 0.03                                      | 76.3      | 1.06                                                 | $7.2 \times 10^3$                                     | $8.40 \times 10^4$                                    |
|      | 沌口                                         | —                                          | —                                          | 83.3                                        | 192.6                                      | 0.01                                      | 275.9     | 1.9                                                  | $1.4 \times 10^4$                                     | $4.20 \times 10^5$                                    |
|      | 武汉关                                        | —                                          | —                                          | 54.0                                        | 48.0                                       | —                                         | 101.9     | 0.16                                                 | $6.4 \times 10^4$                                     | —                                                     |
|      | 阳逻                                         | 0.01                                       | —                                          | 84.3                                        | 109                                        | 0.06                                      | 193.4     | 0.49                                                 | $3.9 \times 10^4$                                     | $4.90 \times 10^5$                                    |

1)沉积物中 PAEs 浓度以干重计; 2)表示未检出; 3)表示未进行检测

个数量级,仍存在从水相迁移到沉积相的趋势.

2.3 长江武汉段 PAEs 含量与国内外其他水体的比较

由于 DBP 和 DEHP 被广泛地应用而且难以降解,所以这 2 种污染物在整个世界水环境中的浓度比其他 PAEs 含量高,并且引起了广泛的重视.因此,选取长江武汉段水相和沉积相中的 DBP 和 DEHP 的浓度与世界其他水体中的这 2 种污染物浓度相比较,如表 4 所示.

武汉段枯水期水相的 PAEs 含量比国外天然地表水含量稍高,比南非 Elizabeth 港的含量要低得多,而与马来西亚的 Klang 河和意大利 Velino 河含量水平相近;国内水体中除北京昆明湖的浓度偏高外,多数水体如黄河中下游水体、浙江绍兴钱塘江和台湾河流域水相中 PAEs 污染水平都与武汉段枯水期水相的污染水平相当.而武汉段丰水期水相 PAEs 含量低于国内外一般水平.

武汉段丰枯水期沉积相中的 PAEs 浓度远高于

表 4 长江武汉段水体中 PAEs 浓度与国内外水体的比较

Table 4 PAEs concentrations in all kinds of water bodies at home and abroad

| 位置             | 年份   | 水相/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |               | 沉积相/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ |              | 参考文献 |
|----------------|------|-------------------------------------|---------------|--------------------------------------|--------------|------|
|                |      | DBP                                 | DEHP          | DBP                                  | DEHP         |      |
| 南非 Elizabeth 港 | 2000 | 1.0 ~ 1 028.1                       | 2.1 ~ 2 306.8 |                                      |              | [18] |
| 西班牙 Elbro 河    | 1999 |                                     | 0.7           |                                      |              | [19] |
| 新加坡 Tuas 海湾    | 1996 |                                     |               |                                      | 0.89 ~ 2.79  | [20] |
| 英国 Trent 河     | 1995 |                                     | 0.74 ~ 18.0   |                                      | 0.84 ~ 31.0  | [21] |
| 马来西亚 Klang 河   | 1995 |                                     | 3.1 ~ 64.3    |                                      | 0.49 ~ 15.0  | [22] |
| 意大利 Velino 河   | 1994 | ND ~ 44.3                           | ND ~ 6.4      | ND ~ 25.4                            | ND ~ 426     | [23] |
| 美国 Mexico 湾    | 1978 |                                     |               | 0.07 ~ 0.09                          | 0.08 ~ 0.13  | [24] |
| 荷兰 Rhine 河     | 1979 |                                     | 0.41          | 1                                    |              | [25] |
| 美国 Missouri 河  | 1975 |                                     | 0.09          | 4.9                                  |              | [26] |
| 日本 Tama 河      | 1974 |                                     | 2             | 2.5                                  |              | [27] |
| 东京地表水          | 1974 |                                     | 4.5           | 2.7                                  |              | [27] |
| 美国 Huron 湖     | 1973 |                                     | 0.04          | 5                                    |              | [28] |
| 黄河中下游水体        | 2004 | ND ~ 26.00                          | 0.347 ~ 31.8  | 3.625 ~ 72.15                        | 5.35 ~ 258.5 | [14] |
| 浙江绍兴钱塘江        | 2003 | 3.05 ~ 12.68                        | 1.10 ~ 2.70   | ND ~ 0.605                           | ND ~ 0.131   | [29] |
| 台湾河流           | 2002 | 1.0 ~ 13.5                          | ND ~ 18.5     | 0.3 ~ 30.3                           | 0.5 ~ 23.9   | [2]  |
| 北京昆明湖          | 2000 | 1 390                               | 1 390         |                                      |              | [30] |
| 太湖水            | 1985 | 3.62                                |               |                                      |              | [31] |
| 武汉段丰水期平均值      | 2005 | 0.157                               | 0.02          | 135.9                                | 133.5        | 本研究  |
| 武汉段枯水期平均值      | 2005 | 24                                  | 29.13         | 61.9                                 | 120.6        | 本研究  |

美国、日本和荷兰等地表水体,比英国 Trent 河、台湾河流也稍高,而与意大利 Velino 河以及黄河中下游水体浓度相近.

综上所述,长江武汉段水中以及沉积物中的 PAEs 污染处于中等偏上水平.

3 结论

(1)武汉段丰水期时支流和湖泊的水相中 PAEs 浓度范围分别为 0.114 ~ 1.259  $\mu\text{g/L}$ ,枯水期时为 0.54 ~ 132.12  $\mu\text{g/L}$ ;丰水期时干流水相 PAEs 浓度由 0.034  $\mu\text{g/L}$  沿程升高到 0.456  $\mu\text{g/L}$ ,枯水期时由 35.73  $\mu\text{g/L}$ 升高到 91.21  $\mu\text{g/L}$ ,也呈现沿程逐渐升高的趋势.枯水期浓度远高于丰水期浓度.

(2)武汉段枯水期时支流和湖泊沉积相中 PAEs 浓度范围为 6.3 ~ 478.9  $\mu\text{g/g}$ ;大多数站点上 DBP、DEHP 的  $K_{oc}$  值比理论值要低,均有由水中向沉积物中迁移的较强趋势.枯水期干流沉积相中 PAEs 浓度范围为 76.3 ~ 275.9  $\mu\text{g/g}$ ;比丰水期时干流上沉积物浓度(151.7 ~ 450.0  $\mu\text{g/g}$ )整体要稍低.丰水期干流各采样站点上 DEHP 在沉积物/水两相间近乎达到平衡,DBP 有沉积相向水相迁移的较强趋势;枯水期时各站点上 DBP 接近达到分配平衡,DEHP 在沉积相中没有达到最大吸附.

(3)5 种被研究的邻苯二甲酸酯类化合物中,邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸双(2-乙基己

基)酯(DEHP)是主要污染物质.国家地表水环境质量标准规定这 2 种物质的标准限值分别为 0.001、0.004 mg/L,丰水期所有的干支流均符合此标准,枯水期干支流超标率为 82.4%.

(4)武汉段枯水期水相中的 PAEs 含量与国外马来西亚的 Klang 河和意大利 Velino 河,以及国内黄河中下游水体、浙江绍兴钱塘江和台湾河流中的含量相近.丰水期水相中 PAEs 含量低于国内外一般水平.武汉段丰枯水期沉积相中的 PAEs 浓度与意大利 Velino 河以及黄河中下游水体的浓度相近.长江武汉段水中以及沉积物中的 PAEs 污染处于中等偏上水平.

参考文献:

[1] 胡晓宇,张克荣,孙俊红,等. 中国环境中邻苯二甲酸酯类化合物污染的研究[J]. 中国卫生检验杂志,2003,13(1):9-14.

[2] 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: 1295-1299.

[3] 夏星辉,杨居荣,许嘉琳. 环境激素污染研究进展[J]. 上海环境科学,2001,20(2):56-59.

[4] Katherine M S, Sophie J B, Dana B, *et al.* Pediatric exposure and potential toxicity of phthalate plasticizers[J]. *Pediatrics Evanston*, 2003, 111(6):88-93.

[5] Atlas E, Giam C S. Global Transport of Organic Pollutants: Ambient Concentrations in the Remote Marine Atmosphere[J]. *Science*, 1981, 211(4478): 163-165.

- [6] Sung H H, Kao W Y, Su Y J. Effects and toxicity of phthalate esters to hemocytes of giant freshwater prawn, *Macrobrachium rosenbergii* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2003, **64** (1): 25-37.
- [7] Staples C A, Peterson D R, Parkerton T F, *et al.* The environmental fate of phthalate esters: a literature review [J]. *Chemosphere*, 1997, **35**(4): 667-749.
- [8] 吴平谷, 韩关根, 王惠华, 等. 饮用水中邻苯二甲酸酯类的调查[J]. *环境与健康杂志*, 1999, **16**(6): 338-339.
- [9] 莫测辉, 蔡全英, 吴启堂, 等. 我国城市污泥中邻苯二甲酸酯的研究[J]. *中国环境科学*, 2001, **21**(4): 362-366.
- [10] 王彻华, 彭彪. 长江干流主要城市江段微量有机物污染分析[J]. *人民长江*, 2001, **32**(7): 20-22.
- [11] 杨嘉谟, 王赞, 苏青青. 长江武汉段水体悬浮物中有机氯农药的残留状况[J]. *环境科学研究*, 2004, **17**(6): 27-29.
- [12] 张银华, 陈旭东, 李植生, 等. 湖泊沉积物中邻苯二甲酸酯类的 GC/MS 分析[J]. *分析测试学报*, 1995, **14**(5): 17-21.
- [13] 薛晓飞, 吴峰, 邓南圣. 关于武汉地区河流与湖泊中内分泌干扰物质的调查与分析[J]. *洛阳大学学报*, 2005, **20**(4): 33-36.
- [14] 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.
- [15] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].
- [16] 韩承荣, 喻学山. 长江志水系篇[M]. 北京: 中国大百科全书出版社, 2003. 196-258.
- [17] 冯承莲, 夏星辉, 沈珍瑶, 等. 长江武汉段水、悬浮物及沉积物中多环芳烃的分布和来源[J]. *环境科学学报*, 2007, **27** (11): 1900-1908.
- [18] Fatoki O S, Noma A. Solid phase extraction method for selective determination of phthalate esters in the aquatic environment [J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2002, **140**: 85-98.
- [19] Peñalver 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**: 191-201.
- [20] Chee K K, Wong M K, Lee H K. Microwave extraction of phthalate esters from marine sediment and soil [J]. *Chromatographia*, 1996, **42**: 378-384.
- [21] Long J L A, House W A, Parker A, *et al.* Micro-organic compounds associated with sediments in the Humber rivers [J]. *Science of the Total Environment*, 1998, **210/211**: 229-253.
- [22] Tan G H. Residue levels of phthalate esters in water and sediment samples from the Klang River basin [J]. *Bullet of Environmental Contamination and Toxicology*, 1995, **54**: 171-176.
- [23] Vitali M, Guidotti M, Macilenti 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.
- [24] Giam C S, Chan H S, Neff G S. Concentrations and fluxes of phthalates, DDTs, and PCBs to the Gulf of Mexico [A]. In: Windom H L, Duce R A (eds). *Marine Pollutants Transfer*. Lexington Books [C], Lexington, Massachusetts, 1978.
- [25] Schwartz H E, Anzion C J M, van Vlier H P M. Analysis of phthalate esters in sediments from Dutch Rivers by means of high performance liquid chromatography [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1979, **6**: 134-144.
- [26] Gledhill W E. Screening test for assessment of ultimate biodegradability: linear alkylbenzene sulfonates [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1975, **30** (6): 922-929.
- [27] Morita M H, Nakamura H, Mimura S. Phthalic acid esters in water [J]. *Water Research*, 1974, **8**: 781-788.
- [28] Stalling D L, Hogan J W, Johnson J L. Phthalate ester residues: their metabolism and analysis in fish [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1973, **3**: 159-173.
- [29] 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.
- [30] 安胜姬, 郑松志, 毛世忠. 北京昆明湖水中有机污染物的分析及去除[J]. *环境化学*, 2000, **19**(3): 284-288.
- [31] 焦玉英. 无锡市水环境中有机污染物的研究[R]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 1985.