

学校编码: 10384

密级_____

学号: 33120120153557

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 在陆地河流及入海口口的污染状况、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状况，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.