

赵转军 杨艳艳,王海燕,等. 沉积物中邻苯二甲酸酯类物质的分析方法及污染特征研究进展[J]. 环境工程技术学报 2018 8(1): 39-50.

ZHAO Z J , YANG Y Y , WANG H Y , et al. A review of analytical methods and pollution characteristics of phthalic acid esters in sediments [J]. Journal of Environmental Engineering Technology 2018 8(1) : 39-50.

沉积物中邻苯二甲酸酯类物质的分析方法 及污染特征研究进展

赵转军¹ 杨艳艳^{1,3} 王海燕^{2,3*} 钟震^{3,4} 李莉³ 杭前宇³

1. 甘肃省环境污染预警与控制重点实验室,兰州大学资源环境学院,甘肃 兰州 730000

2. 环境基准与风险评估国家重点实验室,中国环境科学研究院,北京 100012

3. 中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心,北京 100012

4. 兰州理工大学石油化工学院,甘肃 兰州 730050

摘要 综述了近年来国内外有关河湖沉积物中邻苯二甲酸酯类物质(PAEs)的分析方法和污染特征研究进展。详细阐述了索氏提取法、超声提取法、微波辅助萃取法、加速溶剂萃取法及被动采样技术等沉积物PAEs前处理方法,柱层析法、固相萃取法2种净化方法和气相色谱、气相色谱-质谱、气相色谱-三重四极杆质谱、高效液相色谱等仪器分析方法,并对比分析了上述方法的优缺点,以期更高效提取河湖沉积物中PAEs提供参考依据;同时总结了近年来国内外河湖沉积物中PAEs污染特征的研究进展,相比欧美等发达国家,我国沉积物PAEs污染较严重,潜在生态风险较高,主要污染物为DBP和DEHP等。

关键词 沉积物;邻苯二甲酸酯(PAEs);提取;净化;污染;分布;特征

中图分类号: X524 文章编号: 1674-991X(2018)01-0039-12 doi: 10.3969/j.issn.1674-991X.2018.01.005

A review of analytical methods and pollution characteristics of phthalic acid esters in sediments

ZHAO Zhuanjun¹, YANG Yanyan^{1,3}, WANG Haiyan^{2,3}, ZHONG Zhen^{3,4}, LI Li³, HANG Qianyu³

1. Key Laboratory for Environmental Pollution Prediction and Control of Gansu Province, College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

3. Research Center for Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

4. College of Petrochemical Engineering Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

Abstract The analytical methods and pollution characteristics of phthalic acid esters(PAEs) in sediments of water bodies both at home and abroad were reviewed. The pretreatment methods, including Soxhlet extraction, ultrasound extraction, microwave assisted extraction, accelerated solvent extraction, passive sampling techniques, etc., two clean-up methods, i. e. column chromatography, and solid phase extraction, and several instrumental analysis methods, including gas chromatography, gas chromatography mass spectrometry, gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry and high performance liquid chromatography were illustrated extensively, and their advantages and disadvantages compared. The analysis could provide the references for more efficient PAEs extraction and analysis. Also, the PAEs pollution characteristics of river and lake sediment both at home and abroad in recent years were summarized. Compared with Europe, the United States and other developed countries,

收稿日期: 2017-07-04

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07201-008-02)

作者简介: 赵转军(1977—),女,副教授,博士,主要从事水、土重金属污染治理与修复研究, zhj_zhao@lzu.edu.cn

* 责任作者: 王海燕(1976—),女,研究员,博士,主要从事水污染控制原理与技术研究, wanghy@craes.org.cn

China's PAEs pollution in sediments was more seriously, which had the higher potential ecological risk, and the main pollutants were DBP, DEHP, etc.

Key words sediment; PAEs; extraction; clean-up; pollution; distribution; characteristics

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)又名酞酸酯,是重要的环境激素类化合物,具有“三致”特性、生殖毒性、溶解度低、难挥发及易生物富集等特点,对固体颗粒和生物体有很强的亲和力和吸附性^[1-3]。PAEs的巨大危害已引起各国政府及相关组织的高度关注,1977年美国国家环境保护局(US EPA)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(DBP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)6种PAEs列入优先控制污染物名单;我国也将DMP、DBP和DEHP列入“中国环境优先控制污染物黑名单”^[4-6]。目前国家标准已对食品、塑料、纺织品和玩具等样品中PAEs浓度做了相关限值规定^[7-10],但尚未制定河湖沉积物中PAEs浓度的标准限值。

PAEs主要存在于各类塑料及其他相关制品中,随时间推移可迁移至大气、水、土壤及生物体中。由于其具有低水溶解度和高辛醇/水分配系数,因此沉积物成为PAEs在水环境中迁移转化的主要载体和归宿,沉积物中的PAEs在水质变化时会再次释放,造成二次污染,同时对底栖生物生存造成威胁。因此有关沉积物中PAEs分析方法及污染特征逐渐成为国内外的研究热点^[11-13]。

笔者在详细阐述河湖沉积物中PAEs各种前处理、净化和分析方法的基础上,对比各方法的优缺点;并对近年国内外河湖沉积物中PAEs的污染及分布特征研究进行总结,提出未来河湖沉积物中PAEs研究的发展方向。

1 沉积物中PAEs分析方法

基于沉积物成分复杂且PAEs类污染物含量较低,难以直接测定的特点,测定之前需对沉积物样品进行前处理,消除基体干扰同时有效富集待测样品中的PAEs。

1.1 沉积物中PAEs提取方法

沉积物样品中PAEs常用的提取方法有索氏萃取法(S Soxhlet extraction, SE)^[14-15]、超声波提取法(ultrasound extraction, UE)^[16-17]、微波辅助提取法(microwave assisted extraction, MAE)^[18-19]、加速溶剂萃取法(accelerated solvent extraction, ASE)^[20-21]、被

动采样技术(passive sampling techniques, PST)^[22-23]和超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)等^[24-25]。其中,SE和UE法是最传统且常见的2种提取方法,使用简单的仪器设备就可以完成;MAE和ASE法需采用先进的自动化设备微波萃取仪和加速溶剂萃取仪完成;SFE和PST法属于新兴方法,正在逐步推广应用。

1.1.1 SE法

SE法是利用溶剂回流及虹吸原理将固体样品中的被测物连续不断地用溶剂萃取出来,常用于土壤和沉积物等固体样品^[13],样品与纯溶剂直接接触,被测物回收率高,适用于不挥发或半挥发性有机物。

用SE法以二氯甲烷为溶剂48 h提取广州城区表层沉积物中的16种PAEs,代标回收率达75.5%~121.7%,基质加标回收率为76.9%~110.1%^[26];采用同样方法萃取珠江三角洲沉积物中的PAEs,回收率达70.2%~115%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)小于10.6%^[27];用同样的溶剂72 h提取珠江口沉积物中的16种PAEs,基质加标回收率达75.3%~113.6%,RSD为2.74%~12.2%^[28],延长萃取时间并没有显著提高回收率。用SE法以正己烷-丙酮(体积比为1:1)16 h萃取渤海表层沉积物中的PAEs,基质加标回收率为87%~96%,RSD为3.4%~4.0%^[29];用同样的溶剂18 h提取印度 Gomti 河沉积物中的5种PAEs,基质加标回收率达86%~96%,RSD小于20%^[30]。

SE法设备简单、易于操作、目标物分离富集效果好,PAEs回收率为70%~115%。但其费时较长(16~72 h),溶剂使用量大(200~300 mL),不适于快速高效的大批量样品预处理,常作为其他提取方法的对照比较。

1.1.2 UE法

UE法是利用超声波的机械、空化和热效应,增大介质分子的运动速度和介质的穿透力,从而提取目标化合物的方法。在沉积物PAEs的提取中也被广泛使用。提取剂一般选择二氯甲烷、正己烷-丙酮(体积比为1:1)和乙酸乙酯等具有一定极性的有机溶剂。

采用UE法对比二氯甲烷、正己烷、二氯甲烷-

丙酮(体积比为 1:1)和乙酸乙酯 4 种提取剂,结果表明二氯甲烷对沉积物中 16 种 PAEs 的提取效果最为理想^[3]。对比二氯甲烷、二氯甲烷-丙酮(体积比为 1:1)、正己烷-丙酮(体积比为 1:1)和乙酸乙酯 4 种提取剂,也表明二氯甲烷对 PAEs 的萃取效果最好。采用 UE-固相萃取(solid phase extraction, SPE)-气相色谱-质谱法(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)检测河口及近岸沉积物中的 15 种 PAEs,基质加标回收率达 71.3% ~ 106.8%^[31];采用二氯甲烷-丙酮(体积比为 1:1) UE 法 30 min 萃取苏州河表层沉积物中的 6 种 PAEs,代标回收率为 80% ~ 120%^[32];采用同样的方法提取沈阳细河和蒲河表层沉积物中的 6 种 PAEs,基质加标回收率达 83% ~ 107%^[16];采用正己烷-丙酮(体积比为 1:1) UE 法 15 min 提取台湾高雄港口沉积物中的 PAEs, RSD 小于 15%,代标回收率达 81.6% ~ 108.8%^[17]。

相比 SE 法, UE 法操作简单、用时少(20 ~ 40 min)、回收率高(70% ~ 120%)、能耗低(提取温度 20 ~ 60 °C)。但其不是在封闭的环境中进行,离心、过滤等直接接触外界环境的操作会将空气中的 PAEs 带入样品,造成样品背景值增大。同时提取出的 PAEs 亦会部分散发到环境中,因此 UE 法不是较为理想的提取方法。

1.1.3 MAE 法

MAE 法是利用不同物质对微波吸收能力的差异,对萃取体系中的某些组分进行选择性的加热,从而使目标物与基体有效分离^[33]。影响 MAE 提取效率的主要因素有提取剂、提取温度(60 ~ 100 °C)和提取时间(10 ~ 30 min),其中提取剂对提取结果影响最大,常用的提取剂有乙腈、正己烷-丙酮(体积比为 1:1)、二氯甲烷-丙酮(体积比为 1:1)等,其中乙腈沸点较高,水溶性好,提取效率较高。

采用 MAE 法提取北京市某公园沉积物中的 6 种 PAEs,正交优化得到萃取剂为正己烷-丙酮(体积比为 1:1)、时间为 15 min、萃取压力为 0.2 MPa、萃取功率为 70% 时,基质加标回收率达 77.9% ~ 91.0%, RSD 为 5.9% ~ 12.3%^[34];用 MAE 法乙腈做溶剂萃取沉积物中 PAEs,当萃取功率为 1 600 W、萃取温度为 100 °C、萃取时间为 15 min 时,空白加标回收率达 72.5% ~ 108.0%, RSD 为 0.8% ~ 1.7%^[35];MAE 法萃取西班牙 Urdaibai 港口沉积物中的 6 种 PAEs,以甲醇做溶剂、压力为 159 kPa、时间为 15 min 时,萃取效果最好, RSD 为 6% ~

40%^[18];采用 MAE-GC-MS 法分析官厅水库 10 个沉积物样品中 15 种 PAEs,其总浓度为 0.053 ~ 6.034 μg/g,加标回收率达 80% ~ 110%^[19]。

与 SE 和 UE 法相比, MAE 法溶剂用量少、污染低、升温快速均匀、选择性好、萃取效率高(可同时萃取 12 个样品)。但 MAE 法也存在如仪器昂贵、不适用于对热比较敏感物质的提取等缺点。

1.1.4 ASE 法

ASE 法是一种在较高温度(100 ~ 200 °C)和较大压力(10.3 ~ 20.6 MPa)下用有机溶剂萃取固体或半固体中有机污染物的前处理方法^[36]。ASE 法可代替传统的 SE 和 UE 法,是目前较先进的沉积物有机物全自动萃取方法,可连续萃取 24 个样品,且在两样品之间有自动清洗系统。常用的萃取剂有二氯甲烷-丙酮(体积比为 1:1)、正己烷-丙酮(体积比为 1:1)和二氯甲烷等。

采用 ASE-弗罗里硅土净化-GC-MS 分析北京市玉渊潭沉积物中 6 种 PAEs,空白加标和基质加标回收率分别为 85.0% ~ 108.9% 和 76.4% ~ 96.6%, RSD 分别为 1.4% ~ 9.4% 和 3.5% ~ 17.4%^[37];采用 ASE-凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)净化-气相色谱-三重四极杆质谱(gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, GC-MS/MS)测定嘉陵江沉积物中 17 种 PAEs,基质加标和代标回收率分别为 50.5% ~ 107.9% 和 65.3% ~ 95.8%, RSD 分别为 3.5% ~ 13.9% 和 2.4% ~ 11.3%^[20];采用 ASE 萃取台湾 17 条河流中的 6 种 PAEs,回收率为 77.1% ~ 102.5%, RSD 小于 20%^[21]。

ASE 法操作自动化、溶剂用量少、萃取速度快、样品回收率高,已被广泛应用于沉积物中 PAEs 等有机物的提取,是 US EPA 推荐的标准方法(SW-846-3545A)^[38]。但由于该仪器较昂贵,目前在实验室尚未普及。鉴于它的种种优势,随着试验条件的改善,将在今后沉积物 PAEs 提取中占据主要地位。

1.1.5 PST 法

PST 法是基于分子扩散平衡理论和渗透理论,模拟有机物从水相穿过生物膜到达生物体有机相的分配平衡过程。常见的被动采样装置包括半渗透膜装置(semi-permeable membrane device, SPMD)、聚乙烯膜装置(polyethylene device, PED)、聚甲基丙烯酸酯萃取(poly-oxymethylene, POM)和固相微萃取(solid-phase micro-extraction, SPME)等^[39-40]。被动采样装置常置于河湖沉积物现场,进行为期 4 ~ 6 个月的平

衡采样^[41-42]。其中 PED 和 SPME 操作简单,受外界环境影响小,更适用于沉积物中有机物的提取。

PST 法在国外的应用已经比较成熟,主要被用来测定沉积物中疏水性有机污染物浓度、评估有机物在沉积物-水界面的扩散通量、模拟沉积物中有机物的吸附解吸、沉积物孔隙水中疏水性有机污染物的非平衡动力学研究等^[43-47]。目前涉及到的有机污染物主要是多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)、多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs)、有机氯农药 (organochlorine pesticide, OCPs) 等。采用低密度 PED 可以测定不同深度沉积物孔隙水中 DDD 和 DDE 浓度^[48];采用 PE 被动采样器模拟沉积物中多氯联苯的吸附解吸动力学,通过实际测量数据的泥沙扩散参数得出吸附动力学明显慢于释放动力学^[44];采用被动采样模拟沉积物中 PAHs 的再活化,发现有 69% 的 PAHs 不能被活化,9 d 内只有 0.007% 的 PAHs 解吸^[43]。

PST 提取过程无动力输入,无溶剂,集样品采集、分离、浓缩甚至分析于一体。与 SE 和 UE 法相比,PST 法更接近生物富集作用,在测定有机物的生物可利用性和毒性方面优势较强。但 PST 法在沉积物中 PAEs 提取方面的研究还较为鲜见,在今后的研究中有望逐步加强。

1.1.6 SFE 法

SFE 法是利用超临界条件下流体(通常采用惰性、高纯、无毒的 CO₂) 良好的溶解特性和传质特性,实现目标物从样品中分离的技术^[49]。SFE 和 SE 对沉积物中烷烃、藿烷、甾烷等化合物的提取效果基本一致^[50]。采用 SFE 法成功提取沉积物中的 4 种 PCBs,并证明 SFE 法可有效去除基体中被认为有活性的那部分 PCBs^[25],SFE 法可作为预测沉积物中 PCBs 生物有效性的一种可行方法。

SFE 法较适于分析在超临界 CO₂ 中具有高溶解性的非极性和中极性化合物,分析过程无溶剂残留,无需浓缩,不会造成目标物损失。但 SFE 法多用于沉积物中 PAHs、PCBs 和 OCPs 等的提取^[24-25, 50],很少应用于沉积物中 PAEs 的提取,该法有望在未来 PAEs 提取中得到应用。

1.2 沉积物中 PAEs 净化方法

沉积物基质复杂,含有大量的腐殖酸、色素等干扰物质,对 PAEs 的测定产生干扰。因此,上机检测前需对提取液进一步净化,净化效率的高低直接关系到样品定性定量分析的准确性。常用的净化方法有柱层析法(column chromatography, CC)、SPE 法及

GPC 法^[51]。其中,GPC 法由于仪器昂贵,应用实例较少。此外,沉积物样品中会含有一定量的硫,对上机分析产生干扰,因此净化前需在提取液中加入活化后的铜粉或铜片脱硫。

1.2.1 CC 法

CC 法又称柱色谱法,是根据物质在固定相上的吸附能力不同将目标物与杂质分离的一类净化方法。PAEs 是一类中等极性的有机物,应选用极性吸附剂净化去除萃取液中的极性有机物、腐殖酸和色素等杂质。常用的吸附剂有硅胶、氧化铝和弗罗里硅土等,其中硅胶作为极性最强的吸附剂,在采用 CC 法净化时应用最广泛。净化过程一般包括活化—上样—淋洗—洗脱 4 步,常用的洗脱液有丙酮—正己烷(体积比为 1:1)、正己烷—乙醚(体积比为 1:1) 等。

弗罗里硅土、硅胶、氧化铝和硅胶-氧化铝(体积比为 2:1) 4 种吸附剂中硅胶-氧化铝对沉积物中 PAEs 提取液的净化效果最好;萃取液经 20 mL 正己烷(洗脱烷烃类)、70 mL 二氯甲烷—正己烷(体积比为 3:7)(洗脱 PAHs、OCPs) 淋洗后,再用 40 mL 丙酮—正己烷(体积比为 2:8) 洗脱 PAEs,可有效分离萃取液中的 PAHs、OCPs 和 PAEs,基质加标回收率达 75.3% ~ 113.6%,RSD 为 2.74% ~ 12.2%,方法检出限为 0.29 ~ 1.2 ng/g^[28]。采用该方法净化 15 个经 SE 法提取的广州市城区湖泊表层沉积物,代标和基质加标回收率分别为 75.5% ~ 121.7% 和 76.9% ~ 110.1%^[26];采用同样方法净化处理东海表层沉积物中的 PAEs,空白加标和基质加标回收率分别为 76.8% ~ 110.3% 和 73.2% ~ 96.5%,RSD 小于 15%^[6],此外也有采用正己烷—乙醚(体积比为 1:1) 混合液作为洗脱液,基质加标回收率达 90.94% ~ 112.84%,RSD ≤ 5.0%^[52-53]。上述报道均表明了该净化方法的可行性。

1.2.2 SPE 法

SPE 法是利用有机物在不同介质中被吸附能力的差异实现目标物和杂质分离的一种净化方法。SPE 有正相萃取、反相萃取和离子交换萃取 3 种类型;PAEs 呈中等极性,只能用以极性吸附剂做填料的正相萃取柱来净化。当萃取液通过 SPE 小柱时,其中的极性杂质、腐殖酸等被吸附剂吸附,PAEs 则被适当极性的溶剂洗脱下来,从而与杂质分离。相比 CC 法,SPE 法操作简单,可同时净化 12 ~ 24 个样品,溶剂用量少、回收率高。

对比自填硅胶、Cleanert SPE 柱和硅胶 SPE 小

柱 硅胶 SPE 小柱对沉积物中 PAEs 的回收率最高, 为 76.4% ~ 105.0%^[3]。对比硅胶、C₁₈ 和弗罗里硅土 3 种 SPE 小柱 硅胶 SPE 小柱对 PAEs 萃取液中的色素、腐殖酸等极性较强杂质的去除效果最好, 基质加标回收率达 71.3% ~ 106.8%; 并且正己烷、正己烷-丙酮(体积比为 1:1)、二氯甲烷、乙酸乙酯 4 种洗脱液中乙酸乙酯对 PAEs 的洗脱效果最好^[31]。采用 1.0 g 硅胶小柱净化泉州湾沉积物中的 PAEs, 乙酸乙酯作为洗脱液, 基质加标回收率达 71.3% ~ 106.7%, 方法检出限为 0.3 ~ 1.2 ng/g, RSD ≤ 2.2%^[54]。上述研究表明, SPE 法准确度高(回收率为 71% ~ 107%), 且相比氧化铝和弗罗里硅土, 硅胶 SPE 小柱的净化效果最好。

1.3 沉积物中 PAEs 检测方法

目前沉积物中 PAEs 常用的检测方法有 GC、GC-MS、GC-MS/MS、高效液相色谱法(HPLC)和超高效液相色谱法(ultra high performance liquid chromatography, UHPLC)等, 其中 GC-MS 兼备定性定量能力且准确度、灵敏度较高, 已逐步成为 PAEs 等痕量有机物的主导仪器分析方法, 仅少量学者受试验条件或试验方法的限制, 采用 GC 或 HPLC 等完成。

1.3.1 GC 法

GC 法是 20 世纪 50 年代发展起来的一种对易挥发但不易分解的有机物进行分离和分析的色谱技术, 其具有进样量小、分析速度快且操作简单, 被广泛应用于各类环境介质中痕量有机物的分析^[24]。GC 法测定沉积物中 PAEs 常用的检测器有氢火焰离子检测器(flame ionization detector, FID)和电子捕获检测器(electron capture detector, ECD), US EPA 方法 6061 推荐采用 GC-ECD^[55]。

采用硅胶-氧化铝层析柱净化-GC-MS 定性-GC-FID 定量测定沉积物中 PAEs, 基质加标回收率达 75.3% ~ 113.6%, RSD 为 2.74% ~ 12.2%^[28]; 采用同样的方法分析广州市城区表层沉积物中的 15 种 PAEs, 代标回收率为 75.5% ~ 121.7%, 基质加标回收率为 76.9% ~ 110.1%^[26]。采用 SE-CC-GC-FID 法分析官厅水库和永定河沉积物中的 16 种 PAEs, 加标回收率为 76% ~ 103%, RSD 为 2.7% ~ 18.6%, 方法准确度有待进一步提高^[56]; 采用 UE-CC-GC-FID 法分析测定长江武汉段沉积物中 5 种 PAEs, 加标回收率达 80.9% ~ 99.4%^[57]。

1.3.2 GC-MS 法

GC-MS 法集 GC 的高分离能力和 MS 的高鉴别

能力于一体, 既能对未知物质进行定性, 又可以实现痕量组分的定量, 特别是选择离子扫描(selected ion monitoring, SIM)模式, 大大提高分析的灵敏度和检测限, US EPA 方法 8270C 推荐采用该法测定半挥发性有机物的含量^[58]。在测定沉积物中 PAEs 时多用 DB-5MS 非极性色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 分析过程常采用全扫描(Scan)定性、SIM 定量。1.1 节和 1.2 节中所述的提取和净化方法均可与 GC-MS 结合, 如 SE-CC-GC-MS、ASE-CC-GC-MS、SE-SPE-GC-MS 等, 这些联用技术大大提高了分析精密度和准确度。

采用 UE-SPE-GC-MS 分析沈阳细河和蒲河表层沉积物中的 PAEs, 基质加标回收率达 83% ~ 107%, RSD 为 6% ~ 11%^[16]。采用 SE-CC-GC-MS 测定钱塘江表层沉积物中的 16 种 PAEs, 得出 DEHP 是钱塘江最主要的 PAEs 组分^[59]。采用 ASE-CC-GC-MS 法分析沉积物中的 PAEs, 空白加标回收率为 85.0% ~ 108.9%, RSD 为 1.4% ~ 9.4%; 基质加标回收率为 76.4% ~ 96.6%, RSD 为 3.5% ~ 17.4%^[37]。采用 UAE-SPE-GC-MS 测定了泉州湾沉积物中 13 种 PAEs, 得出 DEHP、DBP 和邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP)是 PAEs 的主要成分, 加标回收率为 71.3% ~ 106.7%, RSD ≤ 2.2%^[54]。

1.3.3 其他方法

除 GC 和 GC-MS 外, 用于测定有机物的还有 GC-MS/MS、HPLC、UHPLC 和超高效合相色谱(ultra high performance convergence chromatography, UPC²)等, 但多用于测定食品、化妆品、油类和土壤等介质中的 PAEs, 或沉积物中 PAHs、PCBs 和 OCPs 等有机物, 用于测定沉积物中 PAEs 的较少。

1.3.3.1 GC-MS/MS

GC-MS/MS 具备多离子反应监测模式, 较适用于分析背景干扰严重、定性困难、含痕量有机污染物的复杂基质样品。GC-MS/MS 中丰富的结构信息, 可有效减少样品基质中杂质的干扰, 增强定性的可靠性。PAEs 作为基质复杂沉积物中的痕量有机物, 较适于用 GC-MS/MS 进行定性定量。目前已建立了 ASE-GC-MS/MS 测定沉积物中 17 种 PAEs 的方法, 回收率为 50.5% ~ 107.9%, RSD 为 3.5% ~ 13.9%^[20] 表明该方法能同时准确定性定量沉积物中的多种 PAEs。

1.3.3.2 HPLC

HPLC 不需要汽化, 不受 PAEs 挥发和热稳定性的限制, 能有效避免 GC 或 GC-MS 测定时性质相似

的同分异构体分离不理想等问题,适用范围更为广泛。常用的检测器有二极管阵列检测器(DAD)和荧光检测器(FLD)等。其中DAD可同时获得三维色谱-光谱图,并根据色谱的保留时间、光谱信息进行组分的定性和定量。近年来HPLC广泛应用于PAEs的定性定量分析。采用HPLC-DAD对土壤中6种PAEs进行测定,保留时间和峰面积的RSD分别为0.02%~0.60%和0.13%~0.86%^[60]。方法灵敏度较高,适合土壤中PAEs的快速分析,也可应用于沉积物中PAEs的分析。

1.3.3.3 UHPLC

UHPLC采用小颗粒高性能微粒固定相、高速采样速度的灵敏检测器和超高压输液泵,与HPLC相比,效率更高,分离能力更强。UHPLC的速度、灵敏度及分离度分别是HPLC的9倍、3倍及1.7倍,缩短了分析时间,同时减少了溶剂用量。UHPLC-MS/MS检测油脂样品中18种PAEs浓度,加标回收率为65.1%~120%,RSD为1.0%~9.3%,检出限为1.0~31 μg/kg^[61],该方法适用于油脂样品中PAEs的分析,对于沉积物中的PAEs也可做相应的尝试研究。

1.3.3.4 UPC²

UPC²是将超高效液相色谱技术运用于超临界流体色谱技术中,以液体和超临界气体的混合物——压缩CO₂为流动相,具有黏度低、传质性能好、分离效率高等优点。与LC相比,其固定相种类可涵盖现有正、反相液相色谱的固定相,选择性更加广泛,分离结构类似物质效果更好;与GC相比,UPC²不受分析物挥发性的限制,对于挥发性或非挥发性的组分都能提供良好的保留和分离,CO₂单独作流动相可在更低的温度下实现分离。已有报道应用UPC²检测维生素E、荧光增白剂、PAHs和PAEs等^[61-66],但基体多为塑料、纺织品、食品和化妆品等,鲜见采用UPC²分离检测沉积物中有机物的报道。鉴于该仪器的先进和高效,在未来研究中可应用于沉积物。

2 沉积物中PAEs污染特征

工业废水的排放、固体废物的堆放、雨水淋洗、聚氯乙烯塑料的缓慢释放及土壤浸润等都会导致大量PAEs进入水环境。其中分子量较大的DBP、BBP和DEHP等水溶性低、难生物降解,成为沉积物中PAEs含量较高的组分^[35-36]。目前,国内外尚未制定河湖沉积物的污染评价标准,Long等^[67]提出了

风险评估低值(effects range low, ERL)和风险评估中值(effects range median, ERM)用以评价沉积物中有机物的潜在生态风险,但其中并未包括PAEs, van Wezel等^[68]建议沉积物中DBP和DEHP的ERL分别为700和1000 ng/g。我国国家海洋局推荐使用美国华盛顿州颁布的质量警戒水平,即各组分ERL均为610 ng/g^[69]。

2.1 国外沉积物PAEs污染特征

目前国外尚未制定沉积物中PAEs的污染物限值标准,多数参考美国土壤中PAEs的相关限值(表1)对沉积物中PAEs的污染水平进行评价^[35-36]。

表1 美国土壤PAEs化合物控制标准与治理标准^[53-70]

名称	控制标准	治理标准
DMP	0.020	2.0
DEP	0.071	7.1
DBP	0.081	8.1
BBP	1.215	50.0
DEHP	4.350	50.0
DnOP	1.200	50.0

1987年Giam等首次采用GC-ECD测定了墨西哥湾沉积物中的DEHP(6.6 ng/g)和DBP(7.6 ng/g),其浓度较低^[71];1982年Peterson发现美国Chosapeak湾沉积物中的DEHP、DBP和DEP几类PAEs与该类产品产生量存在明显正相关关系,其中DEHP的相关系数最高,达0.96,DEHP的浓度可作为DEHP类物质甚至化学合成物质产生量的有效指示物^[72]。随后的二十几年,国外学者研究了众多河湖沉积物中PAEs的污染分布特征:如马来西亚Klang河沉积物中的PAEs主要是DEHP(493~15015 ng/g)和DBP(67~637 ng/g),均超过了美国土壤中PAEs的控制标准,且越靠近塑料制造厂,PAEs浓度越高^[73]。西班牙Urdaibai河口沉积物中的PAEs主要为DBP(20~790 ng/g)、DEHP(10100~16800 ng/g)和BBP(500~950 ng/g),最高值均超过了美国华盛顿州推荐的质量警戒水平,存在较高生态风险^[18]。与马来西亚Klang河和西班牙Urdaibai河口相比,意大利Gomti河沉积物中的PAEs处于痕量水平,DMP(10.54 ng/g)、DEP(4.57 ng/g)、DBP(10.41 ng/g)、DEHP(31.61 ng/g)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP 5.16 ng/g)均未超标,同时发现当pH为

7.0 ~ 8.9 时沉积物中 PAEs 与 TOC 呈正相关^[30]。

表 2 总结了近年来国外河湖沉积物中 7 种主要 PAEs 的污染水平。由表 2 可见, 浓度较高的主要是分子量较大、水溶性较好的 DBP、BBP、DiBP 和 DEHP, 小分子量的 DMP 和 DEP 等基本未超标。其中西班牙 Urdaibai 港口沉积物受 PAEs 污染最为严重, 其次是马来西亚 Klang 河, 主要污染物 DEHP、

DBP 和 BBP 浓度均超过了美国土壤中 PAEs 的控制标准, 超标的还有德国的 Brandenburg 和 Berlin 河^[12]、荷兰河流^[74]、尼日利亚 Ogun 河^[15]、尼泊尔 Epe 和 Lagos Lagoons^[75] 等; 相比之下, 墨西哥墨西哥湾^[71]、美国 Chosapeak 港口^[72]、意大利 Rieti^[76]、荷兰 North Sea^[77] 和意大利 Gomti 河^[30] 等沉积物中 PAEs 浓度较低, 未超过美国土壤 PAEs 的标准限值。

表 2 国外河湖沉积物中部分 PAEs 的浓度

Table 2 PAEs content of sediment in rivers and lakes in foreign country

研究区域	DMP	DEP	DiBP	DBP	BBP	DEHP	DnOP
墨西哥墨西哥湾 ^[71]				7.6		6.6	
美国 Chosapeak 港口 ^[72]		4.2		4.2		100	
马来西亚 Klang 河 ^[73]	0 ~ 10.1	0 ~ 3.4	0 ~ 400	67 ~ 637		493 ~ 15 015	0 ~ 193
意大利 Rieti ^[76]	0	0 ~ 2	0 ~ 76	0 ~ 28.3	0 ~ 17.2	0 ~ 487.3	0 ~ 16.7
意大利 Salto 湖 ^[76]	0		14	9.3	1.5	42.6	4
德国 Brandenburg 和 Berlin 河 ^[12]				60 ~ 2 080		210 ~ 8 440	
西班牙 Urdaibai 河口 ^[18]	0	0 ~ 240		20 ~ 790	500 ~ 950	10 100 ~ 16 800	0
荷兰河流 ^[74]	1 ~ 2 500	0 ~ 1 200		34 ~ 1 000	0 ~ 60	0 ~ 7 600	0 ~ 55
荷兰 North Sea ^[77]	0			0	0 ~ 150	170 ~ 3 340	0 ~ 430
意大利 Gomti 河 ^[30]	0 ~ 49.2	0 ~ 35.2		0 ~ 34.3			0 ~ 53.3
尼日利亚 Ogun 河 ^[15]	0 ~ 850	80 ~ 350	0	190 ~ 1 420	0	20 ~ 820	
尼泊尔 Epe 和 Lagos Lagoons ^[75]		270 ~ 330		170 ~ 190	0	260 ~ 300	0

2.2 国内沉积物 PAEs 污染特征

目前我国未制定沉积物中 PAEs 的限值标准, 学者们多是参考美国土壤中 PAEs 的相关限值(表 1) 或美国华盛顿州颁布的质量警戒水平对沉积物中的 PAEs 污染水平进行评价。我国较早开始关注沉积物中 PAEs 的是 1995 年武汉东湖沉积物中检测到 9 种 PAEs, 其中邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸己基辛基酯、邻苯二甲酸己基癸基酯、邻苯二甲酸辛基癸基酯 4 种较不常见^[78]。与国外相比, 我国沉积物 PAEs 浓度普遍偏高, 如沈阳细河^[16]、长江武汉段^[57]、黄河中下游^[11]、台湾河流^[21] 等, 主要污染组分为 DBP 和 DEHP, 污染严重点多位于污水处理厂、工业排污口或经济技术开发区附近及其下游^[79]。

近年来国内各大河流湖泊沉积物中 7 种主要 PAEs 的污染水平如表 3 所示。由表 3 可见, 我国沉积物中沈阳细河受 PAEs 污染最严重, 主要污染物为 DBP (469 ~ 2 430 ng/g) 和 DEHP (18 500 ~ 355 000 ng/g), 存在严重的生态风险; 污染最严重的

点位位于沈阳最大的污水处理厂下游。长江武汉段和黄河中下游沉积物中 PAEs 的污染水平基本一致^[11, 57], 重点污染物均是 DBP 和 DEHP (10⁶ ng/g 左右), 浓度略低于沈阳细河, 且均高于水体浓度; 台湾 17 条主要河流和台湾高雄港口沉积物的 PAEs 中的重点污染物也是 DBP 和 DEHP^[17, 21], 台湾高雄港口沉积物中 80% DEHP 超过了 ERL, 同时发现沉积物中 DEHP 浓度与化学需氧量、氨氮和悬浮物等水环境参数有关。

除以上河流外, 珠江^[27]、太湖^[80]、第二松花江^[81] 和广州城区湖泊^[26] 等沉积物中 PAEs 浓度也较高(最大值超过 10⁶ ng/g), DMP、DEP、DBP 和 DEHP 普遍存在, 有较高的生态风险。南黄海^[5]、泉州湾^[31] 和苏州河^[32] 等海域沉积物中除 DBP、DEHP 少许超标外, 其余 PAEs 的浓度基本在 10³ ng/g, 依据美国华盛顿州颁布的质量警戒水平, 潜在生态风险较小。PAEs 本身的性质、沉积物的特性、水动力条件以及周边环境都会影响沉积物中 PAEs 的分

布,其中沉积物中 TOC 浓度是影响其分布的重要因素之一^[5]。

表 3 国内河湖沉积物中部分 PAEs 的浓度

Table 3 PAEs content of sediment in rivers and lakes in China

ng/g

研究区域	DMP	DEP	DiBP	DBP	BBP	DEHP	DnOP
珠江三角洲 ^[82]				80~300			0~1 390
北京河流 ^[37]	51.8~94.1	141.5~270.1		228.8~488.9	12.9~41.7	198.8~543.1	66.6~80.1
广州城区湖泊 ^[26]	28~1 049	1~615	972~71 169	82~1 256	0~173	213~14 157	82~1 256
第二松花江 ^[81]	10~43	4~27		0~15 343		473~29 017	
福建沿海 ^[79]	0.22~36.85	0.14~5.12					
泉州湾 ^[31]	1.2~3.59	0.36~2.53	66.91~150.53	34.84~78.71		80.57~1 205.44	
苏州河 ^[32]		0~110		260~670	0~140	720~6 910	
长江重庆段 ^[52]	15.9~51.4	4.0~29.6		545.6~1 378.3		217.7~3 540.8	0~64.9
南黄海 ^[5]	13~290.7	47.3~545		159.7~5 499.3			2.2~81.1
广西茅尾海 ^[53]	0~780	0~14 000	0~0.043	0~38.58	0~155.6	0~348.5	0
青岛市海岸带 ^[83]	1.7~95.45			0~2 744.35		0~3 209.83	
东海海域 ^[6]	13.4~742	49.4~355		55.6~4 349.5			0.1~90.1
太湖 ^[80]				1 080~21 520		2 220~23 930	
永定河 ^[56]	0~21	9~54	45~750	95~165		170~1 090	0~20
黄河中下游 ^[11]	0~1 040	1~11		3 630~72 200		5 350~259 000	
长江武汉段 ^[57]		0~1 270		1 400~88 900		13 900~322 000	0~1 190
钱塘江 ^[59]	0~179	0~218	19~769	34~241	0~21	365~6 240	0~19
珠江 ^[27]	1~19	1~91	108~12 400	42~50 300	0~113	415~29 500	0~181
台湾河流 ^[84]		100~1 100		300~30 300	0~1 900	500~23 900	
台湾河流 ^[21]		0~1 300		0~1 300	0~3 100	0~46 500	
台湾高雄港 ^[17]				0~1 310		400~34 800	0~600
细河 ^[16]	46~266	127~197	414~4 350	469~2 430		18 500~355 000	2 200~8 300
蒲河 ^[16]	14~53	51~60	131~404	158~304		2 330~44 500	810~1 470

3 研究展望

(1) 随着对沉积物中 PAEs 研究的不断深入,其分析方法逐渐向更快速、高效、溶剂用量少且易于实现自动化的方向发展;相比 SE 和 UE 法,自动化程度高的 MAE、ASE 和 PST 法将是今后沉积物中 PAEs 的主要提取方法;效率更高、溶剂用量更少的 SPE 小柱净化方法将在以后的试验中逐步取代 CC 法。此外,沉积物基质复杂,PAEs 类物质浓度低,对分析仪器的灵敏度和抗干扰能力要求较高,与 GC-FID、GC-ECD 和 GC-MS 相比,GC-MS/MS、HPLC-FLD/DAD、UHPLC 和 UPC² 等具有更强的抗基质干扰能力,有望在未来 PAEs 分析中得到更广泛的应用。

(2) 在 PAEs 的污染特征方面,相比欧美等发达国家,我国沉积物中 PAEs 污染较为严重,尤其是沈

阳细河、长江武汉段和黄河中下游等,生态风险较高,应引起相关部门的关注;国外污染较严重的有西班牙 Urdaibai 港口、马来西亚 Klang 河和德国 Brandenburg 和 Berlin 河等。国内外沉积物中 PAEs 污染组成特征基本一致,浓度较高的主要是 DBP、DEHP 和 DiBP 等,其中我国污染较严重的水体沉积物中 DBP 达 10^5 ng/g,DEHP 达 10^6 ng/g,比国外高 1 个数量级;从污染分布来看,沉积物 PAEs 污染较严重点均位于经济发达区、污水处理厂、工业点源附近或下游。

(3) 水体沉积物的特性、水动力条件及周边环境都会影响沉积物中 PAEs 的分布。河湖沉积物中 PAEs 的生态风险、污染来源、生物有效性、毒性和修复方法等越来越引起学者们的广泛关注,尤其是污染较严重地区,在今后的研究中应重点关注。此外,

国内外目前尚未制定河湖沉积物中 PAEs 的限值标准和评价标准, 应引起相关部门重视。

参考文献

- [1] NET S ,RABODONIRINA S ,SGHAIER R B ,et al. Distribution of phthalates ,pesticides and drug residues in the dissolved , particulate and sedimentary phases from transboundary rivers (France-Belgium) [J]. *Science of the Total Environment* 2015 , 521/522: 152-159.
- [2] SINGH N ,DALAL V ,MAHTO J K ,et al. Biodegradation of phthalic acid esters (PAEs) and in silico structural characterization of mono-2-ethylhexyl phthalate (MEHP) hydrolase on the basis of close structural homolog [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2017 338: 11-22.
- [3] 张泽明 张洪海 李建龙 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定海水与沉积物中邻苯二甲酸酯类污染物 [J]. *分析化学* , 2017 45(3) : 348-356.
- ZHANG Z M ,ZHANG H H ,LI J L ,et al. Determination of phthalic acid esters in seawater and sediment by solid-phase micro extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 2017 45(3) : 348-356.
- [4] US EPA. Priority pollutants [A/OL]. 2014 [2017-06-05]. <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm>.
- [5] 李孟芳 张大海 段晓勇 等. 南海表层沉积物中邻苯二甲酸酯的分布特征 [J]. *海洋环境科学* 2014 33(5) : 683-687.
- LI M F ,ZHANG D H ,DUAN X Y ,et al. Distribution of phthalic acid esters(PAEs) in surface sediments of the Southern Yellow Sea [J]. *Marine Environmental Science* 2014 33(5) : 683-687.
- [6] 杨丹丹 冯丽娟 李孟芳 等. 东海表层沉积物中邻苯二甲酸酯的分布特征 [J]. *中国海洋大学学报* 2016 46(3) : 74-81.
- YANG D D ,FENG L J ,LI M F ,et al. Occurrence and distribution characteristics of phthalic acid esters (PAEs) in surface sediments of the East China Sea [J]. *Periodical of Ocean University of China* 2016 46(3) : 74-81.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局. 食品中邻苯二甲酸酯的测定: GB/T 21911—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社 2008.
- [8] 国家标准化研究院. 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定: GB/T 21928—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社 2008.
- [9] 纺织品邻苯二甲酸酯的测定: GB/T 20388—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社 2006.
- [10] 玩具及儿童用品聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯增塑剂的测定: GB/T 22048—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社 2008.
- [11] 王昱文 曾甯 柴森 等. 废旧塑料处置地沉积物中邻苯二甲酸酯污染特征及其生态风险 [J]. *环境科学研究* 2016 29(4) : 558-565.
- WANG Y W ,ZENG N ,CHAI M ,et al. Contamination and risk of phthalate esters in sediments from a plastic waste recycling area [J]. *Research of Environmental Sciences* ,2016 ,29 (4) : 558-565.
- [12] FROMME H ,KUCHLER T ,OTTO T ,et al. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment [J]. *Water Research* 2002 36(6) : 1429-1438.
- [13] MA T ,TENG Y ,CHRISTIE P ,LUO Y ,et al. A new procedure combining GC-MS with accelerated solvent extraction for the analysis of phthalic acid esters in contaminated soils [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 2013 7(1) : 31-42.
- [14] LIU H ,JIANG H C ,LIANG Y ,et al. Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: a case study at Jiangnan Plain ,Central China [J]. *Chemosphere* 2010 78(4) : 382-388.
- [15] ADENIVI A A ,OKEDEVI O O ,YUSUF K A ,et al. Flame ionization gas chromatographic determination of phthalate esters in water ,surface sediments and fish species in the Ogun river catchments ,Ketu ,Lagos ,Nigeria [J]. *Environment Monitoring and Assessment* 2011 172: 561-569.
- [16] LI B ,LIU R X ,GAO H J ,et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of phthalic acid esters and phenols in surface sediment from urban rivers in Northeast China [J]. *Environmental Pollution* 2016 219: 409-415.
- [17] CHEN C W ,CHEN C F ,DONG C D. Distribution of phthalate esters in sediments of Kaohsiung Harbor [J]. *Soil and Sediment Contamination* 2013 22: 119-131.
- [18] CORTAZAR E , BARTOLOME L , DELGADO A , et al. Optimisation of microwave-assisted extraction for the determination of nonylphenols and phthalate esters in sediment samples and comparison with pressurised solvent extraction [J]. *Analytica Chimica Acta* 2005 534(2) : 247-254.
- [19] 郑晓霞 张波涛 滕彦国. 官厅水库沉积物中邻苯二甲酸酯的环境地球化学行为研究 [C]//第四届全国应用地球化学学术会议论文集. 成都: 中国矿物岩石地球化学学会 ,中国地质学会 2012.
- [20] 罗财红 郭志顺 孙静. 快速溶剂萃取-气相色谱-三重四极杆质谱法测定沉积物中的酞酸酯 [J]. *色谱* ,2010 ,28(5) : 487-490.
- LUO C H ,GUO Z S ,SUN J. Determination of phthalate esters in sediment by accelerated solvent extraction and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography* 2010 28(5) : 487-490.
- [21] HUANG P C ,TIEN C J ,SUN Y M ,et al. Occurrence of phthalates in sediment and biota: relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor [J]. *Chemosphere* 2008 73: 539-544.
- [22] JALALIZADEH M ,GHOSH U. In situ passive sampling of sediment porewater enhanced by periodic vibration [J]. *Environmental Science & Technology* 2016 50(16) : 8741-8749.
- [23] LANG S C ,HURSTHOUSE A ,MAYER P ,et al. Equilibrium passive sampling as a tool to study polycyclic aromatic hydrocarbons in Baltic Sea sediment pore-water systems [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2015 101(1) : 296-303.
- [24] BURGESS R M ,HAWTHORNE S B ,PERRON M M ,et al. Assessment of supercritical fluid extraction use in whole sediment toxicity identification evaluations. [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry* 2011 30(4) : 819-827.
- [25] NILSSON T ,HKKINEN J ,LARSSON P ,et al. Selective

- supercritical fluid extraction to identify aged sediment-bound PCBs available for uptake by eel [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 140(1): 87-94.
- [26] 刘敏, 林玉君, 曾锋, 等. 城区湖泊表层沉积物中邻苯二甲酸酯的组成与分布特征 [J]. *环境科学学报*, 2007, 27(8): 1378-1383.
- LIU M, LIN Y J, ZENG F, et al. The distribution and composition of phthalate esters in the sediment of urban lakes in Guangzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 2007 27(8): 1378-1383.
- [27] LIU H, CUI K Y, ZENG F, et al. Occurrence and distribution of phthalate esters in riverine sediments from the Pearl River Delta region, South China [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2014 83(1): 358-365.
- [28] 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, 35(8): 1063-1067.
- ZENG F, CHEN L X, CUI K Y, et al. Determination of phthalate esters in sediment samples by silica gel-alumina column separation and gas chromatography [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 2005 35(8): 1063-1067.
- [29] 刘文新, 凌晰, 陈江麟, 等. 黄海近岸表层沉积物中 DDTs、PCBs 与酞酸酯的地理分布 [J]. *环境科学*, 2008, 29(7): 1762-1767.
- LIU W X, LING X, CHEN J L, et al. Geographical distribution of DDTs, PCBs and phthalate esters in coastal surface sediments of Yellow Sea [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(7): 1762-1767.
- [30] SRIVASTAVA A, SHARMA V P, TRIPATHI R, et al. Occurrence of phthalic acid esters in Gomti River sediment, India [J]. *Environment Monitoring and Assessment* 2010, 169: 397-406.
- [31] 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 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)* 2011, 50(4): 784-788.
- YAO W S, ZHUANG W E, LIN F, et al. Determination of 15 phthalate esters in estuarine and coastal sediment by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Xiamen University(Natural Science)* 2011, 50(4): 784-788.
- [32] 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价 [J]. *环境监测管理与技术* 2011, 26(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]. *Environmental Monitoring Management and Technology* 2011, 26(Suppl): 49-52.
- [33] 杜娟. 重庆主城两江水体与沉积物中邻苯二甲酸酯和多环芳烃污染水平及特征 [D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [34] 陈莎, 曹莹, 苏粤, 等. 微波萃取气相色谱法测定底泥中邻苯二甲酸酯 [J]. *北京工业大学学报* 2009, 35(4): 498-503.
- CHEN S, CAO Y, SU Y, et al. Analysis of phthalic acid esters of environmental hormone in sediment using microwave-assisted extraction and gas chromatography [J]. *Journal of Beijing University of Technology* 2009, 35(4): 498-503.
- [35] 赵丽娟. 微波萃取-气质联用法测定沉积物中的酞酸酯类化合物 [J]. *现代农业科技* 2012(21): 241.
- [36] FISHER J A, SCARLETT M J, STOTT A D. Accelerated solvent extraction: an evaluation for screening of soils for selected US EPA semivolatile organic priority pollutants [J]. *Environmental Science & Technology* 1997, 31(4): 1120-1127.
- [37] 童宝锋, 刘玲花, 刘晓茹, 等. 快速溶剂萃取-气相色谱/质谱联用法测定北京市玉渊潭沉积物中酞酸酯 [J]. *环境化学*, 2006, 25(6): 800-802.
- [38] US EPA. Accelerated solvent extraction, test methods for evaluating solid waste: method 3545 [S]. Washington DC: US EPA, 1995.
- [39] BAZLOMBA J A, HARMAN C, REID M, et al. Passive sampling of wastewater as a tool for the long-term monitoring of community exposure: illicit and prescription drug trends as a proof of concept [J]. *Water Research* 2017, 121: 221-230.
- [40] LIU H H, BAO L J, ZHANG K, et al. Novel passive sampling device for measuring sediment-water diffusion fluxes of hydrophobic organic chemicals [J]. *Environmental Science & Technology* 2013, 47(17): 9866-9873.
- [41] BELLES A, ALARY C, CRIQUET J, et al. Assessing the transport of PAH in the surficial sediment layer by passive sampler approach [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 72-81.
- [42] BAO L J, ZENG E Y. Passive sampling techniques for sensing freely dissolved hydrophobic organic chemicals in sediment porewater [J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2011, 30(9): 1422-1428.
- [43] BELLES A, MAMINDY-PAJANY Y, ALARY C, et al. Simulation of aromatic polycyclic hydrocarbons remobilization from a river sediment using laboratory experiments supported by passive sampling techniques [J]. *Environmental Science & Pollution Research* 2016, 23(3): 2426-2436.
- [44] CHOI Y, WU Y, LUTHY R G, et al. Non-equilibrium passive sampling of hydrophobic organic contaminants in sediment porewater: PCB exchange kinetics [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2016, 318: 579-586.
- [45] FENG Y, WU C C, BAO L J, et al. Examination of factors dominating the sediment-water diffusion flux of DDT-related compounds measured by passive sampling in an urbanized estuarine bay [J]. *Environmental Pollution* 2016, 219: 866-872.
- [46] MARUYA K A, WENJIAN L, DAVID T, et al. A passive sampler based on solid phase micro-extraction (SPME) for sediment-associated organic pollutants: comparing freely-dissolved concentration with bioaccumulation [J]. *Chemosphere*, 2015, 137: 192-197.
- [47] MAENPAA K, LEPPANEN M T, FIGUEIREDO K, et al. Fate of polychlorinated biphenyls in a contaminated lake ecosystem: combining equilibrium passive sampling of sediment and water with total concentration measurements of biota [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry* 2015, 34(11): 2463-2474.
- [48] 鲍恋君, 徐世平, 曾永平. 应用多段式被动采样器测定不同深

- 度沉积物孔隙水中 DDD 和 DDE 的浓度[J]. 矿物岩石地球化学通报 2011, 30: 386.
- [49] 房丽萍, 邱赫男, 王伟, 等. 土壤和沉积物中多环芳烃分析技术研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(9): 1339-1346.
- FANG L P, QIU H N, WANG W, et al. Advances of researches on analytical techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and sediment[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis) 2015, 51(9): 1339-1346.
- [50] 王永莉, 王先彬, 王有孝, 等. 南极湖泊现代沉积物超临界流体萃取的气相色谱-质谱分析[J]. 分析化学, 2015, 33(2): 289.
- [51] 李婷. 珠江河口水体和沉积物中 6 种邻苯二甲酸酯污染及初步风险评价[D]. 广州: 暨南大学, 2014.
- [52] 杜娴, 罗固源, 许晓毅. 长江重庆段两江水相、间隙水和沉积物中邻苯二甲酸酯的分布与分配[J]. 环境科学学报, 2013, 33(2): 557-562.
- DU X, LUO G Y, XU X Y. Distribution and partition of phthalate esters in water phase, pore water and sediments from Chongqing section of the Yangtze River[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(2): 557-562.
- [53] 廖日权, 许尤厚, 钟秋平, 等. 茅尾海近岸表层沉积物中邻苯二甲酸酯的组成分布特征[J]. 生态环境学报, 2015, 24(8): 1342-1347.
- LIAO R Q, XU Y H, ZHONG Q P, et al. Distribution and chemical composition of phthalic acid esters in surface sediments in Guangxi Maowei Sea Littoral[J]. Ecology and Environmental Sciences 2015, 24(8): 1342-1347.
- [54] 庄婉娥, 姚文松, 汪霞, 等. 泉州湾海水及沉积物中邻苯二甲酸酯的分布及化学组成[J]. 环境与健康杂志, 2011, 28(10): 899-902.
- ZHUANG W E, YAO W S, WANG X X, et al. Distribution and chemical composition of phthalate esters in seawater and sediments in Quanzhou Bay [J]. Journal of Environment and Health 2011, 28(10): 899-902.
- [55] US EPA. Phthalate esters by gas chromatography with electron capture detection (GC/ECD): method 8061A [S]. Washington DC: US EPA, 1996.
- [56] WANG X T, MA L L, SUN Y Z, et al. Phthalate esters in sediments from Guanting Reservoir and the Yongding River, Beijing, People's Republic of China [J]. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 2006, 76(5): 799-806.
- [57] WANG F, XIA X, SHA Y, et al. Distribution of phthalic acid esters in Wuhan section of the Yangtze River, China [J]. Journal of Hazardous Materials 2008, 154(1): 317-324.
- [58] US EPA. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS): method 8270C [S]. Washington DC: US EPA, 1996.
- [59] SUN J Q, HUANG J, ZHANG A P, et al. Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime [J]. Journal of Hazardous Materials 2013, 248/249: 142-149.
- [60] 沈小明, 尉磊, 吕爱娟, 等. 高效液相色谱-二极管阵列检测器测定邻苯二甲酸酯色谱条件优化[J]. 中国环境监测, 2015, 31(6): 97-102.
- SHENG X M, SHI L, LÜ A J, et al. Optimization of chromatographic conditions for determination of phthalic acid esters by High Performance Liquid Chromatography with diode array detector [J]. Environmental Monitoring in China, 2015, 31(6): 97-102.
- [61] 赵志红, 李言郡, 刘明, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测油脂样品中 18 种邻苯二甲酸酯含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(8): 3185-3191.
- ZHAO Z H, LI Y J, LIU M, et al. Determination of 18 kinds of phthalic acid esters in fat samples by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality 2016, 7(8): 3185-3191.
- [62] 戴雪伟, 卫碧文, 望秀丽, 等. 超高效合相色谱快速分析塑料制品中的 18 种多环芳烃[J]. 色谱, 2015, 33(10): 1059-1064.
- DAI X W, WEI B W, WANG X L, et al. Determination of 18 polycyclic aromatic hydrocarbons in plastic products by ultra performance convergence chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography 2015, 33(10): 1059-1064.
- [63] 汤娟, 丁友超, 曹锡忠, 等. 超高效合相色谱法快速检测纺织品中的 8 种荧光增白剂[J]. 色谱, 2014, 33(11): 1230-1235.
- TANG J, DING Y C, CAO X Z, et al. Rapid detection of eight fluorescent whitening agents in textile by ultra performance convergence chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography 2014, 33(11): 1230-1235.
- [64] 李武林, 李雪敏, 李根容, 等. 超高效合相色谱快速检测塑料制品中的 15 种邻苯二甲酸酯[J]. 色谱, 2016, 34(8): 795-800.
- LI W L, LI X M, LI G R, et al. Determination of 15 phthalate esters in plastic products by ultra performance convergence chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography 2016, 34(8): 795-800.
- [65] QUANSON J L, STANDER M A, PRETORIUS E, et al. High-throughput analysis of 19 endogenous androgenic steroids by ultra-performance convergence chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography, 2016, 1031: 131-138.
- [66] PING T G, CHEN Y L, MENG C T, et al. Vitamin E analysis by ultra-performance convergence chromatography and structural elucidation of novel α -tocodienol by high-resolution mass spectrometry [J]. Food Chemistry 2016, 196: 367-373.
- [67] LONG E R, MACDONALD D D, SMITH S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuary sediments [J]. Environmental Management, 1995, 19(1): 81-97.
- [68] van WEZEL A P, 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.

- [69] 国家质量监督检验检疫总局. 海洋沉积物质量 GB 18668—2002 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [70] 李玉双, 陈琳, 郭倩, 等. 沈阳市新民设施农业土壤中邻苯二甲酸酯的污染特征 [J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(6): 1118-1123.
LI Y S, CHEN L, GUO Q, et al. Pollution characteristics of phthalate esters in greenhouse agricultural soil in Xinmin, Shenyang City [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(6): 1118-1123.
- [71] GIAM C S, CHAN H S, NEFF G S, et al. Phthalate ester plasticizers: a new class of marine pollutant [J]. Science, 1978, 199(4327): 419-427.
- [72] PETERSON J C, FREEMAN D H. Phthalate esters concentration variations in dated sediment cores from Chesapeake Bay USA [J]. Environment Science Technology, 1982, 16(8): 464-469.
- [73] TAN G H. Residue levels of phthalate esters in water and sediment samples from the Klang River basin [J]. Bulletin of Environment Contamination and Toxicology, 1995, 54(2): 171-176.
- [74] 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(45): 511-524.
- [75] ADEGUM A O, BOR O R, MOGBEMI E D, et al. Environmental occurrence and biota concentration of phthalate esters in Epe and Lagos Lagoons, Nigeria [J]. Marine Environmental Research, 2015, 108: 24-32.
- [76] VITALI M, GUIDOTTI M, MACILENTI G, et al. Phthalate esters in freshwater as markers of contamination sources: a site study in Italy [J]. Environment International, 1997, 23(3): 337-347.
- [77] KLAMER H J C, LEONARDS P E G, LAMOREE M H, et al. A chemical and toxicological profile of Dutch North Sea surface sediments [J]. Chemosphere, 2005, 58(11): 1579-1587.
- [78] 张银华, 陈旭东. 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.
ZHANG Y H, CHEN X D. Analysis of phthalic esters in lake sediments by GC/MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 1995, 14(5): 17-21.
- [79] 崔学慧, 李炳华, 陈鸿汉, 等. 中国土壤与沉积物中邻苯二甲酸酯污染水平及其吸附研究进展 [J]. 生态环境学报, 2010, 19(2): 472-479.
CUI X H, LI B H, CHEN H H, et al. A review of phthalic acid esters contamination and sorption in soil and sediment, China [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(2): 472-479.
- [80] WANG H, WANG C H, WU W Z, et al. Persistent organic pollutants in water and surface sediments of Taihu Lake, China and risk assessment [J]. Chemosphere, 2003, 50(4): 557-562.
- [81] 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.
- [82] 曾锋, 陈丽旋, 崔昆燕. 珠江三角洲河流表层沉积物中邻苯二甲酸酯污染特征研究 [C]//第三届全国环境化学学术大会. 北京: 中国化学会, 2005.
- [83] 张道来, 刘娜, 朱志刚, 等. 青岛市典型海岸带表层沉积物中邻苯二甲酸酯的组成、分布特征及生态风险评价 [J]. 海洋环境科学, 2016, 35(5): 653-657.
ZHANG D L, LIU N, ZHU Z G, et al. Distribution, chemical composition and ecological risk assessment of phthalic acid esters in surface sediments from typical coastal zones of Qingdao City [J]. Marine Environmental Science, 2016, 35(5): 653-657.
- [84] YUAN S Y, CHANG B V, LIU C, et al. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments [J]. Chemosphere, 2002, 49: 1295-1299. ▷