

典型东北城市近海海域中邻苯二甲酸酯的污染分布特征

佟 磊^{1,2}, 杨甲甲¹, 金 静², 曲 健²,
耿柠波², 张海军²

(1.河北工程大学 材料科学与工程学院, 河北 邯郸 056107; 2.中国科学院大连物理化学研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要: 海洋生物的水生环境安全直接影响着沿海地区居民的海产品膳食健康。大连作为典型东北沿海城市, 毗邻渤海和黄海, 其近海海域水质安全受到普遍关注。为了了解大连市近海海域表层海水中邻苯二甲酸酯 (phthalates, PAEs) 的污染状况, 采用液液提取-层析柱净化-气相色谱/质谱对大连市周围海域中 6 种优控 PAEs 的污染状况和分布特征进行了研究。结果表明, 表层海水中 PAEs (Σ_6 PAEs) 的总浓度为 86.40 ~ 7683 ng/L, 邻苯二甲酸二丁脂 (dibutyl phthalate, DBP) 和邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (diethylhexyl phthalate, DEHP) 为主要组成成分, 平均贡献率分别为 67.0% 和 30.6%; 邻苯二甲酸丁苄酯 (benzyl butyl phthalate, BBP) 和邻苯二甲酸二正辛酯 (di-n-octyl phthalate, DnOP) 在所有样品中均未检出。与已报道数据相比, 除个别采样点外, 大连市近海海域中 PAEs 总体污染水平较低。污水排放和垃圾渗滤液可能是 PAEs 污染的主要来源。生态风险评估结果表明, DEHP 对所研究的水生环境造成的生态风险大于其他测定目标物。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 海水; 污染; 分布

中图分类号:P734

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2024)06-0889-09

Distribution characteristics of phthalates in coastal seawater from Northeast China

TONG Lei^{1,2}, YANG Jiajia¹, JIN Jing², QU Jian², GENG Ningbo², ZHANG Haijun²

(1. College of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, HanDan 056107, China; 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, DaLian 116023, China)

Abstract: The aquatic environment of marine organisms directly affects the dietary health of residents in coastal areas. As a typical coastal city in the Northeast China, Dalian is adjacent to Bohai Sea and Yellow Sea, and its water-quality safety has been widely concerned. In order to understand the pollution status of phthalates (PAEs) in the surface seawater of Dalian city, its concentration level and distribution characteristics of six PAEs in the seawater were studied by liquid-liquid extraction, column purification coupled with gas chromatography/mass spectrometry. The study reports a range of 86.40 to 7683 ng/L for the total concentration

收稿日期:2024-06-30, 修订日期:2024-09-04

基金项目:国家自然科学基金面上项目(22176188)

作者简介: 佟 磊(2001—), 男, 安徽亳州人, 硕士研究生, 主要研究方向为新污染物的环境暴露和人体健康, E-mail: tonglei0417@dicp.ac.cn

通信作者: 杨甲甲(1986—), 男, 河北邯郸人, 副教授, 博士, 主要研究方向为分离分析材料的制备及应用, E-mail: yangjiajia@hebeu.edu.cn

金 静(1982—), 女, 山东济宁人, 研究员, 博士, 主要研究方向为新污染物分离分析与健康风险研究, E-mail: jinjing@dicp.ac.cn

of six PAEs (Σ_6 PAEs) in surface seawater. Dibutyl phthalate (DBP) and diethylhexyl phthalate (DEHP) are the major components, with average contribution rates of 67.0% and 30.6%, respectively, whereas benzyl butyl phthalate (BBP) and di-n-octyl phthalate (DnOP) were not detected at all. In comparison with the data previously reported, the overall PAEs pollution level in Dalian coastal waters is relatively low, except for some individual samples. It is speculated that sewage discharge and landfill leachate may be the major sources of PAEs pollution. The ecological risk assessment results indicated that the risk posed by diethylhexyl phthalate (DEHP) to the aquatic ecosystem under study was higher than that of other assessed contaminants.

Key words: phthalate; seawater; pollution; distribution

邻苯二甲酸酯(phthalates, PAEs)作为全球使用最广泛的增塑剂,主要应用于聚氯乙烯等塑料制品的生产,添加量通常占重量的 10%~60%。据统计,2021 年全球 PAEs 的年消耗量约为 360 万吨,而我国每年的 PAEs 消耗量超过 100 万吨。其中,邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(diethylhexyl phthalate, DEHP)作为塑化剂市场的主导成分,占全球塑化剂市场的 37.1%^[1]。邻苯二甲酸酯主要以物理方式添加于塑料中,因此,在其制造、应用和废物处理过程中极易释放到环境当中^[2]。不可避免地,人类会通过饮食摄入、空气吸入和皮肤接触等方式暴露于 PAEs^[3],进而引发生殖、心血管和代谢系统紊乱异常等健康风险^[4-5]。已有研究报道在土壤^[6-7]、空气^[8-9]、沉积物^[10-11] 和水体^[12-13] 中均检测到 PAEs,它们可通过污水排放、河流汇集和大气沉积等多种途径进入海洋系统中^[14],因此,海洋作为各种污染物最终的汇^[15-16],其污染状况备受关注。世界范围海域有关 PAEs 污染的研究已有报道^[17],多数集中在典型的 6 种 PAEs,包括邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸丁基苄酯(benzyl butyl phthalate, BBP)、DEHP 和邻苯二甲酸二正辛酯(di-n-octyl phthalate, DnOP)。PAEs 浓度大多为 ng/L 量级,高污染海域可以达到 $\mu\text{g}/\text{L}$ 量级,且以 DBP 和 DEHP 为主。热带西太平洋表层海水中邻苯二甲酸酯(Σ_6 PAEs)浓度较低(均为 22.92 ng/L)^[18],而法国马赛沿海(地中海)相对较高(均为 272.6 ng/L)^[19]且与沙姆沙伊赫海湾(红海)PAEs 浓度相近(298~1413 ng/L, BBP 除外)^[20]。相比而言,波斯湾(阿拉伯海)海域 PAEs 污染更高,浓度达到 6.11~18.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[21]。

同样地,我国海域也存在 PAEs 污染。南海海域海水中 PAEs 污染整体较小,珠三角和湛江湾海域明显高于远海^[22-24]。东海海域研究较多^[25-28],杭州湾 PAEs 浓度较高(3062~19331 ng/L)^[29],长江入海口海水中 PAEs 浓度呈现升高趋势(2018 年为 155.5~2244 ng/L; 2020 年为 368.8~15786 ng/L)^[11, 30]; PAEs 浓度变化呈现季节性差异,主要表现为春、秋两季高于夏季。渤海和黄海海域海水中 PAEs 污染情况相近,但是渤海湾海水中 PAEs 浓度呈现升高趋势,从 858.8~4506 ng/L(2014 年采集)升高至 3763~7350 ng/L(2015 年采集)^[31-33]。不仅如此,一般情况下,近海 PAEs 浓度显著高于深海^[18]。因此,渤海作为内海,其近海海水的污染状况值得关注。但是,近几年相关报道数据比较缺乏,最新数据也是 2017 年以前采集的样品数据。

近海海域生态环境遭受污染会造成海洋生物的物种多样性降低,并且对依赖海洋环境的社会经济造成冲击,以及对沿海地区人群的健康构成风险。虽然我国近海海洋生态环境状态正逐渐改善,但仍不容乐观。大连市作为东北典型沿海城市,是重要的港口、贸易、工业和旅游城市,凭借优越的地理位置(毗邻渤海和黄海海域),成为我国渔业发展的重点地区。但是,随着工业、旅游业和渔业的迅速发展,海洋生态环境正面临 PAEs 污染问题^[34-35]。大连市作为渔业发达城市,水产品类膳食摄入是 PAEs 进入人体的主要途径。因此,大连周边的渤海海域海水中 PAEs 污染备受关注。本研究通过采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术,开展大连市近海海域表层海水中 6 种 PAEs 的污染状况和分布特征研究,可为了解东北沿海城市周围海洋生态环境状况、制定有效管理措施和修复环境中 PAEs 污染提

供可靠数据支持。

1 材料与方法

1.1 样品采集与保存

研究区域位于中国辽宁省大连市沿海, 覆盖

渤海和黄海海域。采样时间为2023年9月(秋季), 采样站位信息见表1。为避免污染, 所有采样盛装用玻璃容器, 均经二氯甲烷充分淋洗。用铝制容器采集表层海水, 使用焙烧过的0.45 μm玻璃纤维滤膜过滤水样, 并于冰箱中冷藏保存。

表1 大连近海海域采样站位信息

Tab.1 Sampling station information in the surface seawater of Dalian offshore

采样站位	经度(°E)	纬度(°N)	采样站位	经度(°E)	纬度(°N)	采样站位	经度(°E)	纬度(°N)
S1	121.64	39.90	S10	121.14	38.73	S19	121.63	38.86
S2	121.47	39.75	S11	121.21	38.75	S20	121.71	38.91
S3	121.37	39.60	S12	121.27	38.79	S21	121.61	38.93
S4	121.27	39.50	S13	121.32	38.81	S22	121.71	39.01
S5	121.62	39.07	S14	121.36	38.82	S23	121.74	39.03
S6	121.50	39.03	S15	121.39	38.82	S24	121.90	39.05
S7	121.33	38.97	S16	121.51	38.83	S25	122.04	39.08
S8	121.20	38.93	S17	121.56	38.87	S26	122.05	39.11
S9	121.13	38.78	S18	121.59	38.87			

1.2 样品前处理

样品提取和浓缩: 精确量取1000 mL过滤水样, 并将其转移至2 L分液漏斗中; 加入500 ng替代物标准溶液(DBP-D4和DEHP-D4), 摆匀; 依次采用50 mL和30 mL二氯甲烷进行萃取, 合并萃取液; 通过无水硫酸钠对萃取液进行脱水处理后, 转移至旋转蒸发瓶中, 浓缩至约2 mL, 然后加入10 mL正己烷进行溶剂置换, 再次浓缩至约2 mL。

浓缩液净化: 装填氧化铝柱(自上而下依次装填无水硫酸钠3 g和3%纯净水去活中性氧化铝6 g), 使用30 mL正己烷进行活化后, 将浓缩液滴加至氧化铝柱, 弃去流出液; 使用100 mL乙醚/正己烷(1:4, v:v)洗脱目标物, 洗脱液旋转蒸发至1~2 mL, 定量转移至样品瓶中, 在弱氮气流下吹至0.5 mL左右, 加入500 ng进样内标, 其中包含氘代邻苯二甲酸二戊酯(dipentyl phthalate, DPP-D4)、DMP-D4和DEP-D4, 用正己烷定容至1 mL, 待仪器测定。

1.3 仪器分析

采用DB-5 MS(5%苯基-95%聚二甲基硅氧烷, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)气相色谱柱进行分离, 进样口温度设定为250 °C, 采用不分流模

式进样; 程序升温模式为: 初始温度设为50 °C, 以15 °C/min的速度升温至200 °C, 保持1 min, 然后以相同速度升至250 °C, 保持3 min, 最终以20 °C/min的速度升至280 °C, 保持3 min; 载气为超纯氦气(纯度≥99.999%); 流速恒定为1.0 mL/min。

质谱离子源选用电子轰击(EI)源; 离子源温度设定为230 °C, 传输线温度为280 °C; 在电子碰撞电离(70 eV)下, 采用选择离子检测(SIM)模式采集数据。

通过保留时间及待测组分的特征离子对PAEs进行定性分析, 通过标准曲线校正, 浓度为横坐标, 待测物与回收率内标的峰面积之比为纵坐标, 内标法定量。各待测物的目标保留时间和特征离子见表2。

1.4 质量保证和质量控制(QA/QC)

对标准曲线中最低浓度点(50 ng/mL)进行5次独立测定, 计算所得测定值的标准偏差, 以标准偏差的3倍作为仪器检出限。本研究中仪器检出限为7~21 pg。每24 h测试一次标准曲线中间点浓度, 中间点浓度偏差不高于20%。每测试8个样品, 按照全流程分析一个方法空白, 监测背景污染。

表2 邻苯二甲酸酯的保留时间和特征离子

Tab.2 Retention time and characteristic ions of phthalates

化合物	邻苯二甲酸酯	保留时间/min	定量离子	定性离子
目标化合物	DMP	14.54	194	195
	DEP	16.25	222	223
	DBP	20.22	278	279
	BBP	23.91	312	313
	DEHP	25.57	390	391
	DnOP	27.08	390	391
替代物	DBP-D4	20.20	282	283
	DEHP-D4	25.56	394	395
进样内标	DMP-D4	14.51	198	199
	DEP-D4	16.23	226	227
	DPP-D4	22.00	310	311

将空白试验中检测出的目标物(DBP和DEHP)的测定结果换算为样品中的浓度,计算7次平行测定结果的标准偏差,取标准偏差的

3.143倍作为方法检出限(method detection limit, *MDL*)；对于空白试验未检出的目标物(DMP、DEP、BBP和DnOP),向空白试验样品中加入50 ng PAEs标准物质,进行相同前处理流程,平行测定7次,测定结果换算为样品中的浓度,计算7次测定结果的标准偏差,取标准偏差的3.143倍作为方法检出限。采集海水样本的试验分析测试结果均已扣除空白值。本研究中方法检出限为14~49 ng/L(表3)。低、中、高(50 ng/L、250 ng/L和500 ng/L)加标水平下的PAEs的平均回收率分别为64.7%~128.6%、67.6%~90.6%和62.8%~135.4%,平行样测定结果的相对标准偏差分别为6.2%~22.3%、2.1%~19.1%和3.4%~14.3%。整个分析过程中,替代物的平均回收率分别为51.7%~73.5%(DBP-D4)和55.6%~122.3%(DEHP-D4)。

表3 海水中邻苯二甲酸酯测定的方法检出限、加标回收率和相对标准偏差

Tab.3 Method detection limit, recoveries and relative standard deviations of phthalates in seawater

化合物	方法检出限(MDL)/ng·L ⁻¹	平均背景值/ng·L ⁻¹	实际加标量/ng	测定值/ng·L ⁻¹	回收率/(\%)	相对标准偏差/(\%)
DMP	36	48.03	50	80.39	64.7	22.3
			250	240.1	76.8	12.1
			500	362.2	62.8	14.3
DEP	34	23.93	50	57.56	67.3	6.2
			250	202.2	71.4	2.5
			500	563.4	107.9	9.8
DBP	49	229.8	50	717.9*	976.2*	15.0
			250	398.9	67.6	19.1
			500	713.9	96.8	11.1
BBP	14	n.d.	50	47.59	95.2	6.9
			250	218.9	90.6	6.5
			500	610.3	122.1	4.2
DEHP	29	201.8	50	266.1	128.6	18.7
			250	403.7	82.7	5.0
			500	827.2	125.1	3.4
DnOP	15	n.d.	50	38.98	78.0	11.1
			250	213.8	87.0	11.8
			500	677.2	135.4	7.2

注: *表示可能受到污染; n.d.表示未检出

1.5 生态风险评估

根据欧盟现有新化学品风险评估技术指南(technical guidance document, TGD)中描述的熵

值风险评估方法,评估大连近海海域表层海水中邻苯二甲酸酯的生态风险水平。风险熵数(risk quotient, *RQ*)计算公式如下:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC}$$

式中: MEC (measured environmental concentration)为环境中 PAEs 的测量浓度; $PNEC$ (predicted no effect concentration)为预测的无效应浓度, 藻类、甲壳类动物和鱼类的 PAE 数据, 包括急性和慢性毒性数据, 均来自美国环境保护署(US EPA)的 ECOTOX 数据库(<https://cfpub.epa.gov/ecotox/>)。当 $RQ \geq 1$ 时, 表明环境中 PAEs 浓度水平具有高等生态风险; 当 $0.1 \leq RQ < 1$ 时, 表明具有中等生态风险; 当 $RQ < 0.1$ 时, 表明具有较低生态风险。

2 结果与讨论

2.1 海水中邻苯二甲酸酯的检出率和浓度

如表 4 所示, DMP、DBP 和 DEHP 在所有样品中均可检出(检出率为 100%), 其次是 DEP 检出率较高(检出率为 89%), 而 BBP 和 DnOP 在所有样品中均未检出, 表明 DMP、DEP、DBP 和 DEHP 可能是常用的邻苯二甲酸酯类增塑剂。 Σ_6 PAEs 总浓度范围为 86.40~7683 ng/L(平均值为 800.7 ng/L)。DEHP 和 DBP 对 PAEs 污染总量的贡献率最高, 分别占 Σ_6 PAEs 总量的 48.7% 和 46.6%。

表 4 大连近海海水中邻苯二甲酸酯的浓度、检出率和相对贡献率
Tab.4 The concentration, detection frequency and relative contribution of phthalates in the seawater near Dalian City

化合物	最小值 /ng·L ⁻¹	下四分位数 /ng·L ⁻¹	中间值 /ng·L ⁻¹	上四分位数 /ng·L ⁻¹	最大值 /ng·L ⁻¹	平均值 /ng·L ⁻¹	几何平均值 /ng·L ⁻¹	检出率/ (%)	相对贡献率 / (%)
DMP	2.954	6.985	10.31	15.91	25.86	11.70	9.893	100	3.1
DEP	n.d.	2.464	4.817	8.276	13.64	5.212	4.597	89	1.6
DBP	8.238	78.39	157.7	318.9	7015	538.1	147.0	100	46.6
BBP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0
DEHP	32.91	94.20	165.6	243.1	1640	245.7	164.7	100	48.7
DnOP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0
Σ_6 PAEs	86.40	236.1	357.6	607.1	7683	800.7	403.7	100%	NA

注: NA 表示不可用; 样品中的 DMP 和 DEP, 当信噪比(S/N)大于 3 时已视为检出

如图 1 所示, 与 2014—2015 年采集的环渤海海水测定结果相比, 本研究测定的大连周边海域表层海水中 PAEs 平均浓度相对较低^[31-32], 但最大污染浓度相差不大, 这可能与我们调查的渤海海域相对较小有关。该结果与黄海、东海泉

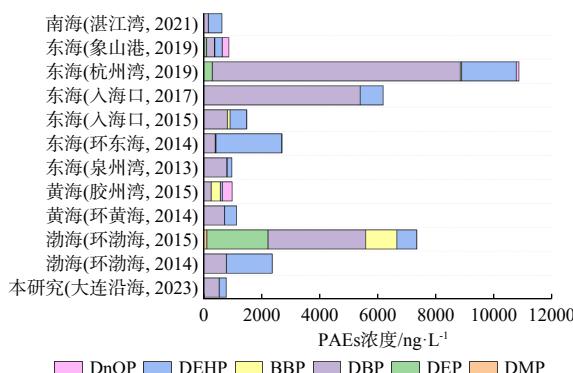


图 1 我国海域 PAEs 浓度水平与组成特征

Fig. 1 Concentration and composition characteristics of PAEs in China's sea areas

州湾和南海等报道的数据接近^[22, 25, 31], 在一定程度上说明大连周围海域生态环境相对安全。相比之下, 本研究测定结果明显低于黄海胶州湾、东海杭州湾这些工业发达地区的污染水平^[29, 33], 高通量河流输入和边缘过滤效应可能是造成 PAEs 浓度差异的主要原因。

2.2 海水中邻苯二甲酸酯的空间分布

如图 2 所示, S24 采样站位 PAEs 污染水平最高, S8 站位和 S6 站位次之, S17—S19 站位 PAEs 污染水平稍高于其他站位。其中, S24、S8 和 S6 站位附近均有塑料或橡胶制品加工厂。首先, S24 站位位于河流入海口, 河流流经工厂和人类生活区, 可能携带大量工业和生活污水以及泥沙汇入海洋^[36]; 其次, S24 站位周围呈现半封闭地形, 存在河流与海洋边界过滤作用, 其中包括强烈、复杂的水动力学及生物地球化学过程, 致使污染的河流受海洋稀释和扩散作用

减弱,而形成 PAEs 高浓度污染区域。S8 站位和 S6 站位同样在河流入海口,但河流主要流经居民区,人类活动产生的生活污水可能是其主要污染来源。S17 站位为城市生活污水排污口,S18 站位和 S19 站位为大连市典型旅游区浴场,个人护理品的使用等人为活动带来的污染可能是其主要污染来源。

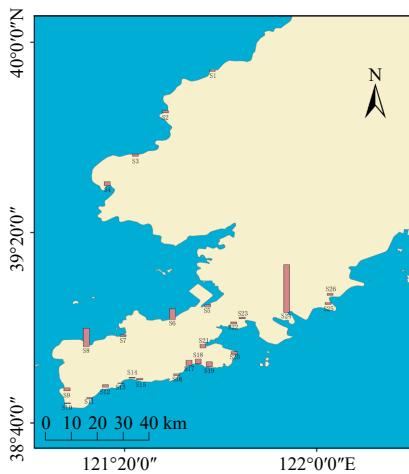


图 2 大连市近海海域表层水中邻苯二甲酸酯的浓度及空间分布

Fig. 2 Concentration and spatial distribution of six phthalates in the surface seawater of Dalian offshore

2.3 海水中邻苯二甲酸酯的组成特征

如图 3 所示,大连周围海域海水中 PAEs 主要为 DBP 和 DEHP,与已报道的结论一致。在 PAEs 污染浓度较高的站位中,S24 站位和 S8 站位 DBP 的污染贡献率(91.30% 和 92.75%)大于 DEHP(8.18% 和 6.50%),而 S6 站位 DEHP 的污染贡献率(94.17%)反而大于 DBP(4.55%)。相对于 S18 站位和 S19 站位而言,S17 站位 DBP 污染贡献率(73.31%)更高,表明其污染来源略有不同。据报道,低分子质量的 PAEs,包括 DMP、DEP 和 DBP,主要用于个人护理产品、某些膳食补充剂、药物等;高分子量 PAEs,如 BBP、DNOP 和 DEHP 主要用于食品包装、医疗设备等消费品的柔性 PVC 塑料中^[37]。因此,个人护理品使用可能是 S24、S8 和 S17 站位邻苯二甲酸酯污染的主要来源;而塑料制品生产和使用可能是 S6 站位 PAEs 污染的主要来源,也在很大程度上影响 S5、S9、S10、S13—S15、S20 和 S23 站位 DEHP

的分布特征。

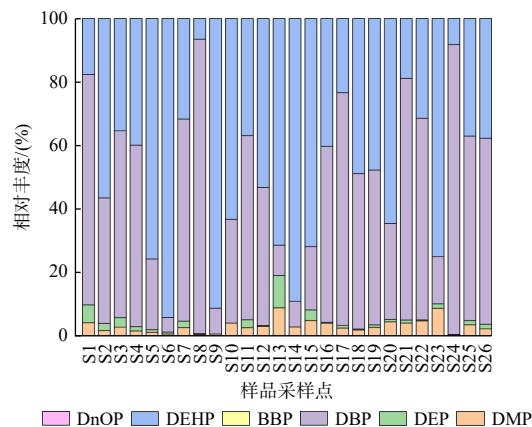


图 3 大连市近海海域表层水中邻苯二甲酸酯的组成

Fig. 3 Composition of phthalates in the surface seawater of Dalian offshore

2.4 污染源解析

为了进一步分析表层海水样品中 PAEs 的污染模式,对数据进行 min-max 标准化处理,并沿用构建评价指标体系中常用赋值标准 0.056 作为指标权重值,对标准化数据进行等权重赋值,进行主成分分析。根据采样站位与污染源的距离和人类活动频繁程度进行分组,分别为组 1 和组 2。如图 4 所示,两个主成分 PC1 和 PC2 分别表达了整体数据的 51.3% 和 22.9% 的方差贡献度。分组结果显示,大多数据点无法明显分离,表明组 1 与组 2 之间 PAEs 的来源基本相同。主成分分析结果显示,DBP、DEP 和 DMP 在 PC1 上具有相似的高负载,表明 PC1 可能主要反映来自日常生活必需品的使用和生活污水排放所产生的污染^[37]。DEHP 在 PC2 上表现出高负载,表明 PC2 可能主要反映化工生产期间生产和排放造成的污染^[38]。为了进一步研究表层海水中 PAEs 的污染源,在单种 PAEs 浓度之间进行了斯皮尔曼相关性分析。DBP 分别与 DMP($R^2 = 0.53, p < 0.05$)和 DEP($R^2 = 0.45, p < 0.05$)存在正相关关系,这与主成分分析结果一致,表明存在共同的污染来源。

2.5 大连市表层海水中 PAEs 的生态风险评估

为了了解大连表层海水中 PAEs 的生态风险情况,对 6 种重点受控 PAEs 中的 4 种检出率较高的 PAEs 的生态风险进行评估。大连表层海

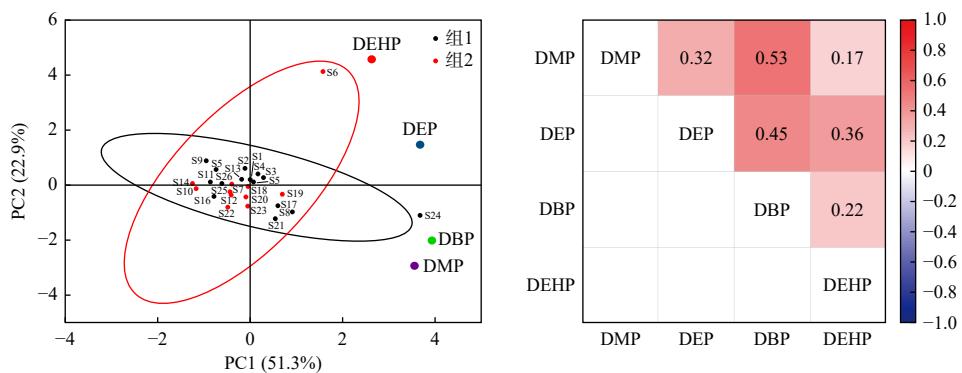


图4 PAEs的主成分分析与相关性分析

Fig. 4 Principal component analysis and correlation analysis of PAEs

水各站位的 DMP、DEP、DBP 和 DEHP 对于藻类、甲壳类和鱼类的 RQ 平均值列于表 5。 RQ 数据分析表明, 4 种 PAEs 对于不同物种的生态风险有所不同, DEHP 对藻类具有高等生态风险, DBP 对藻类具有低等生态风险; 对于甲壳类,

DEHP 表现出中等生态风险, DBP 表现出低等生态风险; 而对于鱼类而言, 二者均表现出低等生态风险, 这与 Zhang^[31] 和 Li 等^[39] 报道的结果一致。此外, DMP 和 DEP 的生态风险较低 ($RQ < 0.01$)。

表5 大连近海表层水体中主要PAEs生态风险系数

Tab.5 Ecological risk quotient (RQ) of the primary PAEs in the surface water of Dalian offshore waters

目标物	藻类		甲壳类		鱼类	
	RQ 平均值	相对标准偏差	RQ 平均值	相对标准偏差	RQ 平均值	相对标准偏差
DMP	1.17E-05	0.6	1.22E-05	0.6	1.06E-06	0.6
DEP	6.43E-06	0.8	1.93E-05	0.8	3.16E-05	0.8
DBP	2.56E-02	2.7	2.07E-02	2.7	5.38E-02	2.7
DEHP	2.46E+00	1.3	2.93E-01	1.3	4.10E-02	1.3

3 结论

(1) 大连市海域表层海水中 PAEs 的污染分布和来源解析显示, PAEs 总浓度范围为 86.40~7683 ng/L, DEHP 和 DBP 是主要化合物, 其平均贡献率分别为 67.0% 和 30.6%; 除少数样品外, 表层海水样品中 PAEs 浓度处于较低水平。陆源河流输入和个人护理品的使用可能是影响表层海水中 PAEs 浓度的主要因素, 此外塑料制品的生产和使用可能是近海海水中 PAEs 的一个重要来源。

(2) 生态风险评估表明, 大连市近海海域表层海水中 DEHP 和 DBP 具有潜在的生态风险, 其中 DEHP 的生态风险显著高于其余 3 种目标物; DBP 对水生生物具有较低生态风险, 而 DMP 和 DEP 的生态风险则处于可接受的范围内。

参考文献:

- 陈蕾, 高山雪, 徐一卢. 塑料添加剂向生态环境中的释放与迁移研究进展 [J]. 生态学报, 2021, 41(8): 3315-3324.
- NET S, SEMPERE R, DELMONT A, et al. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(7): 4019-4035.
- WANG Y, ZHU H K, KANNAN K. A review of biomonitoring of phthalate exposures[J]. Toxics, 2019, 7(2): 21.
- MARIANA M, FEITEIRO J, VERDE I, et al. The effects of phthalates in the cardiovascular and reproductive systems: a review[J]. Environment International, 2016, 94: 758-776.
- TRASANDE L, ATTINA T M, SATHYANARAYANA S, et al. Race/ethnicity-specific associations of urinary phthalates with childhood body mass in a nationally representative sample[J]. Environmental Health Perspectives, 2013, 121(4): 501-506.
- WANG J, LUO Y M, TENG Y, et al. Soil contamination by

- phthalate esters in Chinese intensive vegetable production systems with different modes of use of plastic film[J]. Environmental Pollution, 2013, 180: 265-273.
- [7] GUO W L, ZHANG J Y, SUN Z H, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters in soil and food grains from the Balkan peninsula: implication on DNA adduct formation by aristolochic acid I and Balkan endemic nephropathy[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(13): 9024-9032.
- [8] LU H, CHEN D Z, ZHU Z L, et al. Atmospheric phthalate esters in a multi-function area of Hangzhou: Temporal variation, gas/particle phase distribution, and population exposure risk [J]. Science of the Total Environment, 2023, 894: 163987.
- [9] SZEWCZYŃSKA M, DOBRZYŃSKA E, POŚNIAK M. Determination of phthalates in particulate matter and gaseous phase emitted in indoor air of offices[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(42): 59319-59327.
- [10] LIU W X, CHEN J L, HU J, et al. Multi-residues of organic pollutants in surface sediments from littoral areas of the Yellow Sea, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, 56(6): 1091-1103.
- [11] ZHANG Z M, ZHANG J, ZHANG H H, et al. Pollution characteristics, spatial variation, and potential risks of phthalate esters in the water-sediment system of the Yangtze River estuary and its adjacent East China Sea[J]. Environmental Pollution, 2020, 265: 114913.
- [12] LEE Y M, LEE J E, CHOE W, et al. Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea[J]. Environment International, 2019, 126: 635-643.
- [13] DONG L, LIN L, PAN X, et al. Distribution dynamics of phthalate esters in surface water and sediment of the middle-lower Hanjiang river, China[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(5): 2702.
- [14] MI L J, XIE Z Y, ZHAO Z, et al. Occurrence and spatial distribution of phthalate esters in sediments of the Bohai and Yellow seas[J]. Science of the Total Environment, 2019, 653: 792-800.
- [15] CHEN C F, CHEN C W, JU Y R, et al. Determination and assessment of phthalate esters content in sediments from Kaohsiung Harbor, Taiwan[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 124(2): 767-774.
- [16] CHEN Z Y, CHEN L, CHEN C Z, et al. Organotin contamination in sediments and aquatic organisms from the Yangtze estuary and adjacent marine environments[J]. Environmental Engineering Science, 2017, 34(4): 227-235.
- [17] LIU B X, JIANG T, LI Z Y, et al. Phthalate esters in surface sediments from fishing ports in Circum-Bohai-Sea region, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2021, 171: 112782.
- [18] ZHANG Q, SONG J M, LI X G, et al. Concentrations and distribution of phthalate esters in the seamount area of the Tropical Western Pacific Ocean[J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 140: 107-115.
- [19] PALUSELLI A, AMINOT Y, GALGANI F, et al. Occurrence of phthalate acid esters (PAEs) in the northwestern Mediterranean Sea and the Rhone River[J]. Progress in Oceanography, 2018, 163: 221-231.
- [20] DHAVAMANI J, BECK A J, GLEDHILL M, et al. Phthalate esters and plastic debris abundance in the Red Sea and Sharm Obhur and their ecological risk level[J]. Environmental Pollution, 2022, 315: 120447.
- [21] KHISHDOST M, DOBARADARAN S, GOUDARZI G, et al. Contaminant occurrence, distribution and ecological risk assessment of phthalate esters in the Persian Gulf[J]. Plos one, 2023, 18(7): e0287504.
- [22] WANG Z F, ZHAO H, ZHAO L R. Distribution characteristics and pollution sources analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters in the seawater of land-based outlets around Zhanjiang bay in spring[J]. Water, 2024, 16(7): 948.
- [23] CAO Y R, LI J, WU R B, et al. Phthalate esters in seawater and sediment of the northern South China Sea: Occurrence, distribution, and ecological risks[J]. Science of the Total Environment, 2022, 811: 151412.
- [24] MI L J, XIE Z Y, XU W H, et al. Air-sea exchange and atmospheric deposition of phthalate esters in the south China sea[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(30): 11195-11205.
- [25] 黄东仁. 泉州湾邻苯二甲酸酯的地球化学特征 [J]. 海洋环境科学, 2016, 35(1): 81-87.
- [26] PALUSELLI A, KIM S K. Horizontal and vertical distribution of phthalates acid ester (PAEs) in seawater and sediment of East China Sea and Korean South Sea: Traces of plastic debris?[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 151: 110831.
- [27] ZHANG Z M, YANG G P, ZHANG H H, et al. Phthalic acid esters in the sea-surface microlayer, seawater and sediments of the East China Sea: Spatiotemporal variation and ecological risk assessment[J]. Environmental Pollution, 2020, 259: 113802.
- [28] ZHANG Z M, WANG L Y, GU Y Y, et al. Probing the contamination characteristics, mobility, and risk assessments of typical plastic additive-phthalate esters from a typical coastal aquaculture area, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 125931.
- [29] WANG L Y, GU Y Y, ZHANG Z M, et al. Contaminant occurrence, mobility and ecological risk assessment of phthalate esters in the sediment-water system of the Hangzhou Bay[J].

- Science of the Total Environment, 2021, 770: 144705.
- [30] ZHANG Z M, ZHANG H H, ZHANG J, et al. Occurrence, distribution, and ecological risks of phthalate esters in the seawater and sediment of Changjiang River Estuary and its adjacent area[J]. Science of the Total Environment, 2018, 619/620: 93-102.
- [31] ZHANG Z M, ZHANG H H, ZOU Y W, et al. Distribution and ecotoxicological state of phthalate esters in the sea-surface microlayer, seawater and sediment of the Bohai Sea and the Yellow Sea[J]. Environmental Pollution, 2018, 240: 235-247.
- [32] SUN C Z, CHEN L Y, ZHAO S S, et al. Seasonal distribution and ecological risk of phthalate esters in surface water and marine organisms of the Bohai Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2021, 169: 112449.
- [33] 刘 成, 孙翠竹, 张 郁, 等. 胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险 [J]. 环境科学, 2019, 40(4): 1726-1733.
- [34] LIU B L, LV L Y, DING L J, et al. Comparison of phthalate esters (PAEs) in freshwater and marine food webs: Occurrence, bioaccumulation, and trophodynamics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 466: 133534.
- [35] WANG M H, CHEN C F, ALBARICO F P J B, et al. Concentrations of phthalate esters on Indian Ocean silky sharks and their long-term dietary consumption risks[J]. Marine Biology Research, 2022, 18(9/10): 599-610.
- [36] LIU Y, TANG Y, HE Y, et al. Riverine inputs, spatiotemporal variations, and potential sources of phthalate esters transported into the Bohai Sea from an urban river in northern China[J]. Science of the Total Environment, 2023, 878: 163253.
- [37] SALAZAR-BELTRÁN D, HINOJOSA-REYES L, RUIZ-RUIZ E, et al. Phthalates in beverages and plastic bottles: sample preparation and determination[J]. Food Analytical Methods, 2017, 11(1): 48-61.
- [38] LIU N, WANG Y Y, YANG Q, et al. Probabilistic assessment of risks of diethylhexyl phthalate (DEHP) in surface waters of China on reproduction of fish[J]. Environmental Pollution, 2016, 213: 482-488.
- [39] LI R L, LIANG J, GONG Z B, et al. Occurrence, spatial distribution, historical trend and ecological risk of phthalate esters in the Jiulong River, Southeast China[J]. Science of the Total Environment, 2017, 580: 388-397.

(本文编辑:胡莹莹)