

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

张道来^{1,2,3}, 刘娜⁴, 朱志刚², 路晶芳², 林学辉²,
张媛媛², 侯国华², 印萍²

(1. 中国地质调查局滨海湿地生物地质重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071; 3. 中国海洋大学海洋地球科学学院, 山东 青岛 266071; 4. 青岛大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266071)

摘要:在青岛市典型海岸带区域采集 25 个表层沉积物样品, 对美国环境保护署 (USEPA) 优先控制的 6 种邻苯二甲酸酯 (PAEs) 化合物含量进行测定, 并对其分布特征、污染水平进行研究, 同时展开了生态风险评价。青岛周边典型海岸带表层沉积物中 6 种 PAEs 中仅测定出邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基) 酯 (DEHP) 3 种, 3 种 PAEs 总量为 $17.10 \times 10^{-9} \sim 3446.49 \times 10^{-9}$, 各检出物质含量范围由高到低依次为: DEHP ($ND \sim 3209.83 \times 10^{-9}$), DBP ($ND \sim 2744.35 \times 10^{-9}$), DMP ($1.70 \times 10^{-9} \sim 95.45 \times 10^{-9}$)。其中个别海岸带样品中 PAEs 污染较严重, 但与国内外海洋沉积物中 PAEs 含量水平相比处于中等偏低水平。生态风险评价显示, 除少数站点外, 青岛市典型海岸带表层沉积物中 PAEs 污染物对环境危害较低。

关键词: 青岛市; 海岸带; 沉积物; 邻苯二甲酸酯; 分布; 生态风险评价

中图分类号: P736 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-6336(2016)05-0652-06

Distribution, chemical composition and ecological risk assessment of phthalic acid esters in surface sediments from typical coastal zones of Qingdao City

ZHANG Dao-lai^{1,2,3}, LIU Na⁴, ZHU Zhi-gang², LU Jing-fang², LIN Xue-hui²,
ZHANG Yuan-yuan², HOU Guo-hua², YIN Ping²

(1. Key Laboratory of Coastal Wetland Biogeosciences, China Geological Survey, Qingdao 266071, China; 2. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China; 3. College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266071, China; 4. College of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: In order to investigate and assess the pollution level of phthalic acid esters (PAEs) in surface sediments from typical coastal zones of Qingdao City, Shandong Province, 25 surface sediments samples were collected and contents of 6 PAEs compounds that classified by the U. S. Environmental Protection Agency (USEPA) as priority pollutants were determined. The results indicated only 3 compounds of the 6 PAEs were detected. The total concentrations of the detected PAEs in sediments ranged from 17.10×10^{-9} to 3446.49×10^{-9} , and various concentrations of PAEs were ordered by DEHP ($ND \sim 3209.83 \times 10^{-9}$) > DBP ($ND \sim 2744.35 \times 10^{-9}$) > DMP ($1.70 \times 10^{-9} \sim 95.45 \times 10^{-9}$). Comparing with other areas around the world, the surface sediments from typical coastal zones in Qingdao City of

收稿日期: 2015-11-29, 修订日期: 2015-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41306064); 国土资源部公益性行业基金项目 (201411072); 中国地质调查局地质调查工作项目 (GZH201100203, 12120113015400); 国家科技基础性工作专项 (2013FY112200)

作者简介: 张道来 (1984-), 男, 山东胶州人, 助理研究员, 主要从事环境有机地球化学研究工作, E-mail: zhangdaolai1984@163.com

通讯作者: 印萍 (1971-), 女, 辽宁辽阳人, 研究员, 主要从事海岸带环境演化研究工作, E-mail: 1419685757@qq.com

PAEs pollution were in the middle level. The result of the ecological risk assessment shows little negative effect for most individual PAEs in surface sediments of typical coastal zones around Qingdao City.

Key words: Qingdao City; coastal zones; sediment; phthalic acid esters; distribution; ecological risk assessment

邻苯二甲酸酯(Phthalic acid esters, PAEs)又称酞酸酯,作为一类重要的有机化合物主要用作塑料增塑剂,也可用作农药载体、驱虫剂、化妆品、香味品、润滑剂和去泡剂的生产原料。环境中微量 PAEs 可产生扰乱人和动物内分泌的生化和整体效应,是环境内分泌干扰化合物中的一类^[1]。随着塑料制品的无节制使用,大量的 PAEs 进入环境,同时由于其难降解性,短时间内 PAEs 并不会被分解,而是广泛的存在于大气、降尘、土壤、沉积物以及生物体中,随着时间的推移,会逐渐的从基体中游离出来,影响生态环境及人类的健康,故成为全球最普遍的污染物之一^[2-5]。PAEs 巨大的危害性已经引起了各国政府及相关组织的高度关注,美国国家环保署(USEPA)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)、邻苯二甲酸二辛酯(DnOP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)6种PAEs确定为环境优先控制污染物^[6],我国也将DMP、DBP和DnOP列入“中国环境优先控制污染物黑名单”^[7]。PAEs可以通过径流、大气传输等多种途径进入河流及海洋环境中,由于其强疏水和低降解等特性可被沉积物吸附并长期赋存,于是在河流、海岸带沉积物中高度累积^[8],对周围环境产生潜在危害,已引起人们广泛重视^[9-14]。

海岸带区域是一个复合生态系统,突出的资源与环境优势,使其成为与人类生存发展最为密切的区域,是经济发展与环境保护的矛盾统一体。随着海岸带人口快速集中和经济总量规模化聚集,海岸带面临着富营养化严重、各类污染物含量陡增等各类问题^[15]。青岛地处山东半岛南部,东南濒临黄海,海岸线长且多曲折,岛屿环绕,山岭岸角之间构成形态多异、特点不同的多处海湾。凭借着其优美的海岸环境吸引了众多的游客,在带动青岛经济发展的同时,也给青岛市海岸带环境带来沉重的负担,尤其是邻苯二甲酸酯等危害高、存在久的有机污染物污染急需深入研究。先前也有研究关注岛城环境中有机污染物的污染状况,但仅限于近海海域、大气、植被等^[16-19]关于多

环芳烃等的研究,对于邻苯二甲酸酯类环境内分泌干扰物的研究却鲜有涉及。本文通过对青岛市典型人类活动区海岸带表层沉积物中 PAEs 化学组成、含量分布、污染水平进行研究探讨,同时对其潜在生态风险进行评价,从而对青岛市濒临海域海岸带 PAEs 的污染状况做一系统评估,为青岛市海岸带保护和可持续发展提供基础数据支撑。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

于2015年4~5月,采集青岛市典型人类活动区海岸带表层沉积物样品25个。样品采集站点如图1所示。除去植物残体后,装入洁净铝箔袋中密封避光冷冻保存,运至实验室,经冷冻干燥后立即装入棕色磨口玻璃瓶密封,将阴干后的样品进行研磨,过100目的筛网待测。

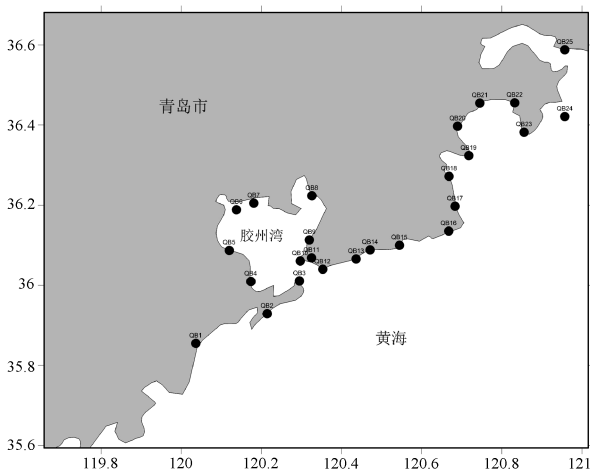


图1 青岛市典型海岸带表层沉积物采集站位

Fig.1 Location of the surficial sediments of typical coastal zones of Qingdao City

准确称取5.0g沉积物样品于60mL具塞玻璃试管中,加入适量无水 Na_2SO_4 和25.0mL CH_2Cl_2 ,充分混匀,超声波提取20min,静置;加Cu除S,30℃旋蒸至近干,加入1.0mL的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶解后转移至装有1.0g硅胶的玻璃固相萃取小柱(用10mL $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 预淋洗小柱,并弃去淋洗液),然后用10.0mL $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 淋洗并收集淋洗液,于30℃水浴中

用 N₂ 吹扫至近干,最后用 CH₃COOC₂H₅ 定容至 0.5 mL,供 GC-MS 测定^[20]。

1.2 色谱质谱条件

HP-5MS 毛细管色谱柱(30.0 m×0.25 mm×0.25 μm),流速 1.2 mL/min 恒流模式,进样口温度 300℃,脉冲不分流进样模式,体积 1.0 μL,升温程序为初始柱温 100℃,保持 0.5 min,以 40℃/min 升至 300℃,保持 6.0 min 直至待测组分全部流出,载气为高纯 He(>99.999%),EI 离子源(70 eV),接口温度 290℃,四极杆温度 150℃^[21]。

2 结果与讨论

2.1 青岛市典型海岸带表层沉积物中 PAEs 的化学组成

通过对青岛市典型海岸带 25 个表层沉积物分析,发现在 6 种优控 PAEs 中共测定出 3 种。其中 DEHP 的贡献率最高,为 62.80%,站位检出率为 84%,其次为 DBP,贡献率为 32.63%,站位检出率为 60%,排名第三位的为 DMP,贡献率为 4.57%,但站位检出率却达到 100%,而另外三种美国环保署确定的邻苯二甲酸酯类环境优先控制污染物均未检出。从组成结构来看,青岛市典型海岸带近岸沉积物中 PAEs 化学组成 DEHP、DBP 比重较大,占检出 3 种 PAEs 总量的 95.43%,3 种物质含量范围分别为:DEHP(ND~3209.83×10⁻⁹),DBP(ND~2744.35×10⁻⁹),DMP(1.70×10⁻⁹~95.45×10⁻⁹)。这表明青岛市典型海岸带近岸表层沉积物中 PAEs 成分以较难被降解的高分子量的 PAEs 化合物居多,这与我国河流及湖泊沉积物中主要的 PAEs 污染物为 DMP、DBP、DEHP 相符,尤其是 DEHP 使用最广泛,其吸附能力强且难降解^[22-23],通常可作为沉积物中 PAEs 污染的标志物。

2.2 青岛市典型海岸带表层沉积物中 PAEs 的含量特征

对美国环保署确定的 6 种优先控制 PAEs 污染物本研究共检出 3 种,含量高低依次为 DEHP、DBP 和 DMP,其余 3 种 PAEs 均未检出。表层沉积物中 6 种 PAEs 含量范围为 17.10×10⁻⁹~3446.49×10⁻⁹,平均含量为 666.89×10⁻⁹。QB3 检出的 PAEs 总量最高,QB8 站点含量最低,其中 QB8、QB9、QB11 仅检出 DMP 一种 PAEs。结合当前海岸带周围城区主要定位功能,将青岛市典型

海岸所采集的 25 个站点分为 3 个区域:胶南至胶州片区(QB1~QB6)、青岛市片区(QB7~QB18)、即墨片区(QB19~QB25),3 个区域 PAEs 平均值为胶南市及胶州市(1295.23×10⁻⁹)>即墨市(698.67×10⁻⁹)>青岛市区(334.18×10⁻⁹)。这可能与青岛市区无较大污染源有关,而样品中检出的 PAEs 污染物主要用于塑料、橡胶的合成,其分布多与制造业相关。已报道的 PAEs 污染较重的区域多位于制造业加工厂排污点附近及农用地膜用量较大的农业区^[24-27],而即墨、胶州、胶南等地为青岛市主要工业区集中地,且农业用地也多聚集在胶州、胶南地区,以上地区人类活动造成的 PAEs 通过地表径流和大气传输至海岸带,这可能是造成这些区域 PAEs 含量偏高的重要原因。

2.3 青岛市典型海岸带表层沉积物中 PAEs 的风险评价

目前有关沉积物中邻苯二甲酸酯的环境风险评价研究较少。Van Wezel 等^[28]通过对邻苯二甲酸酯内分泌干扰性的深入研究,认为 DBP、DEHP、BBP、DEP 和 DHP 具有内分泌干扰性,并通过大量的体内和体外毒理实验提出了 DEHP 和 DBP 的环境风险限值(environmental risk limits, ERLs)概念,建议沉积物中 DEHP 和 DBP 的 ERLs 值分别为 1000×10⁻⁹和 700×10⁻⁹。当环境中的 PAEs 浓度<ERLs 值时,认为不存在 PAEs 的内分泌干扰和生态毒性风险。我们参照美国土壤 PAEs 控制标准和治理标准对青岛市典型海岸带表层沉积物中 DEHP 与 DBP 的污染状况进行分析,结果如表 1 所示。

表 1 青岛市表层沉积物中 PAEs 含量特征与其环境风险限值
Tab.1 Concentration ranges of PAEs in sediments of typical coastal zones of Qingdao City and the environmental risk limits

化合物	ERLs/10 ⁻⁹	本研究结果/10 ⁻⁹
DEHP	1000	ND~3209.83
DBP	700	ND~2744.35
DMP	--	1.70~95.45
BBP	--	ND
DEP	--	ND
DHP	--	ND

青岛市典型海岸带表层沉积物中检出的优先控制 PAEs 化合物,DEHP 含量除在 QB25、QB3、QB5 站点高于其环境风险限值,存在 PAEs 的内分泌干扰风险,其余站点均不存在 PAEs 的内分泌干扰和生态毒性风险,表明 DEHP 对青岛市海

岸带周边环境生态风险水平较低。而对于沉积物中 DBP 含量,仅 QB7,QB3 站点高于环境风险阈值,其余站点含量也均在其环境风险限值以下,不存在生态毒性风险。DMP 暂无环境风险限值参考,但本次研究中 DMP 在各站点检出率高达 100%,也应引起重视。结果表明,青岛市典型海岸带表层沉积物均受到 PAEs 污染,不同站点 PAEs 污染状况存在差异。仅个别站点 PAEs 含量超出 *ERLs* 水平,对生态环境产生一定负面影

响,但总体来看,影响较低。

2.4 青岛市典型海岸带表层沉积物中 PAEs 的污染水平

DBP 和 DEHP 是被广泛应用且难降解的物质,普遍存在于全球环境中,已经引起了各国政府的广泛关注。因此,本研究将青岛市典型海岸带表层沉积物中 PAEs 含量与国内外其他环境中的含量进行比较,以全面客观了解青岛市典型海岸带表层沉积物中 PAEs 污染水平(表 2)。

表 2 不同研究区域 PAEs 含量的比较
Tab.2 Values of PAEs in different areas of the world

	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP	总量	数据来源
青岛市典型海岸带表层沉积物/10 ⁻⁹	1.7 ~ 95.45	ND	ND ~ 2744.35	ND	ND ~ 3209.83	ND	17.10 ~ 3446.49	本研究
长江重庆段表层沉积物/10 ⁻⁹	15.9 ~ 51.4	4.0 ~ 29.6	545.6 ~ 1378.3	ND	217.7 ~ 3540.8	ND ~ 64.9	1787.0 ~ 5045.9	[24]
广州城区湖泊表层沉积物/10 ⁻⁹	28 ~ 1049	1 ~ 430	82 ~ 1256	ND ~ 173	213 ~ 14157	ND ~ 629	--	[25]
广西茅尾海近岸表层沉积物/10 ⁻⁹	ND ~ 780	ND ~ 14000	ND ~ 38.58	ND ~ 155.6	ND ~ 348.5	ND	--	[26]
苏州河表层沉积物/10 ⁻⁹	ND	ND ~ 110	260 ~ 670	ND ~ 140	720 ~ 6910	ND	980 ~ 7720	[27]
雷州半岛表层沉积物/10 ⁻⁹	ND ~ 70.5	ND ~ 75.94	ND ~ 1771.6	ND ~ 54.32	ND ~ 1388.4	ND ~ 73.44	32506.64	[29]
法国与比利时界河表层沉积物/10 ⁻⁹	--	--	--	--	--	--	1090±200 ~ 11890±1800	[30]
尼泊尔泻湖表层沉积物/10 ⁻⁹	--	300±30	180±10	ND	280±20	ND	--	[31]
荷兰北部海域/μg · L ⁻¹	ND ~	--	ND	--	ND ~ 3390	--	--	[32]
北大西洋西班牙沿海/μg · L ⁻¹	--	--	ND	--	190 ~ 2800	--	--	[33]
马来西亚 Klang 河/μg · L ⁻¹	--	--	67 ~ 637	--	493 ~ 15015	--	--	[34]

注:ND 表示未检出,--表示研究未涉及

由表 2 可知,青岛市典型海岸带表层沉积物中 6 种优先控制 PAEs 污染物主要为 DMP,DBP 与 DEHP,与我国河流、湖泊及近海沉积物中检出的 PAEs 基本吻合,与国内其他研究区域相比,表层沉积物中 DMP 含量仅低于广州城区湖泊表层沉积物及广西茅尾海近岸表层沉积物,DBP 含量

与长江重庆段及广州城区湖泊表层沉积物、雷州半岛表层沉积物中 DBP 含量相当,比广西茅尾海近岸表层沉积物中 DBP 含量较高,与国内其他研究区相比处于较高水平,DEHP 含量较高。同时将青岛市典型海岸带表层沉积物中 PAEs 含量与国外相关研究进行比较,DBP 与 DEHP 含量远高

于尼泊尔泻湖表层沉积物。DEHP 含量与荷兰北部海域及北大西洋西班牙沿海海水中 DEHP 含量相当,远低于马来西亚河流中 DEHP,但 DBP 含量与之相比较高。由表 2 综合分析可见国内外近海均受到 PAEs 污染,青岛市典型海岸带表层沉积物中也同样遭到了 PAEs 污染,但受 PAEs 污染程度偏低。

3 结论

通过对青岛周边典型海岸带表层沉积物样品分析研究发现,该区域海岸带已受到邻苯二甲酸酯污染。美国环境保护署(EPA)优先控制的 6 种邻苯二甲酸酯化合物在青岛周边典型海岸带表层沉积物中仅测定出 DMP, DBP, DEHP, 3 种检出 PAEs 总含量为 $17.10\times10^{-9} \sim 3446.49\times10^{-9}$, 检出污染物含量范围由高到低依次为: DEHP($ND \sim 3209.83\times10^{-9}$), DBP($ND \sim 2744.35\times10^{-9}$), DMP($1.70\times10^{-9} \sim 95.45\times10^{-9}$)。邻苯二甲酸酯类污染物高含量区域主要为工农业集中的胶州、胶南及即墨等地海岸带,以上地区人类活动造成的 PAEs 通过地表径流和大气传输至海岸带,成为造成这些区域 PAEs 含量偏高的重要原因。青岛市典型海岸带表层沉积物中 PAEs 含量与国内外沉积物中 PAEs 含量水平相比研究区处于中等偏低水平。除个别站点外,青岛周边典型海岸带表层沉积物中 PAEs 污染对环境的潜在生态风险很低,但多种 PAEs 检出率较高,应引起重视。因此在大力发展岛城蓝色经济的同时要更加注重周边工农业区环境保护,控制邻苯二甲酸酯类增塑剂的使用,减少污染物排放,保护海岸带环境。

参考文献:

[1] 林兴桃,王小逸,任 仁. 环境内分泌干扰物邻苯二甲酸酯的研究[J]. 环境污染与防治,2003,25(5):286-289.

[2] 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.

[3] WATANABE T. Determination of dialkyl phthalates in high altitude atmosphere for validation of sampling method using a helicopter [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2001, 66(4):456-463.

[4] SALIM C J, LIU H, KENNEDY J F. Comparative study of the adsorption on chitosan beads of phthalate esters and their degradation products [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81(3):640-644.

[5] WEN G, MA J, LIU Z Q, et al. Ozonation kinetics for the degradation of phthalate esters in water and the reduction of toxicity in the process of O_3/H_2O_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195:371-377.

[6] 周文敏. 环境优先污染物[M]. 北京:中国环境出版社,1989:11-13.

[7] 金相灿. 有机化合物污染化学-有毒有机污染物化学[M]. 北京:清华大学出版社,1990:266-275.

[8] WARREN N, ALLAN I J, CARTER J E, et al. Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments-a review [J]. Applied Geochemistry, 2003, 18:159-194.

[9] PEIJNENBURG W J G M, STRUIJS J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, 63:204-215.

[10] CAVALIERE B, MACCHIONE B, SINDONA G., et al. Tandem mass spectrometry in food safety assessment: The determination of phthalates in olive oil [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1205(1-2):137-143.

[11] OTTON S V, SURA S, BLAI J, et al. Biodegradation of mono-alkyl phthalate esters in natural sediments [J]. Chemosphere, 2008, 71:2011-2016.

[12] 张 丹. 邻苯二甲酸酯在浅层含水层沉积物中的吸附特征研究[D]. 武汉:中国地质大学,2010.

[13] 张 媛. 邻苯二甲酸酯类环境激素在黄河兰州段沉积物中吸附特性的研究[D]. 兰州:西北师范大学,2007.

[14] 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]. 环境监测与管理技术,2011,23(增刊):49-52.

[15] 张学庆,孙英兰,蔡惠文,等. 胶州湾 COD、N、P 污染物浓度数值模拟[J]. 海洋环境科学,2005,24(3):64-47.

[16] 殷效彩,周 成,郇 宁,等. 青岛大气气溶胶中多环芳烃的 GC/MS 分析[J]. 青岛大学学报,2002,17(2):83-87.

[17] 张婷婷,谭增功,蒋海威,等. 青岛市松针中多环芳烃污染状况研究[J]. 干旱环境监测,2009,23(4):205-208.

[18] 王江涛,谭丽菊,张文浩,等. 青岛近海沉积物中多环芳烃、多氯联苯和有机氯农药的含量和分布特征[J]. 环境科学,2010,33(11):2713-2722.

[19] 张延青,孙英兰,王 燕,等. 青岛市近岸大气气溶胶中多环芳烃的分布及其相关分析[J]. 中国海洋大学学报,2007,37(3):475-480.

[20] 庄婉娥,姚文松,汪霞霞,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):898-902.

[21] 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-质谱测定方法研究[J]. 厦门大学学报,2011,50(4):783-788.

[22] WANG J, BO L, LI L. Occurrence of phthalate esters in river sediments in areas with different land use patterns[J]. Sci Total Environ, 2014, 500/501:113-119.

[23] SUN J, HUANG J, ZHANG A. Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbaniza-

tion and river flow regime[J]. J Hazard Mater,2013,248 /249: 142 -149.

[24] 杜 炯,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.

[25] 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): 1377- 1383.

[26] 廖日权,许允厚,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.

[27] 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, 23: 49-52.

[28] VANWEZEL A P,VANVLAARDINGEN 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.

[29] 关 卉,王金生,万洪富,等. 雷州半岛典型区域土壤邻苯二甲酸酯(PAEs) 污染研究[J]. 农业环境科学学报,2007,26 (2):622-628.

[30] 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.

[31] ADEOGUM A O,IBOR O R,OMOGBEMI 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.

[32] 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,2005,58:1579-1587.

[33] ANTIZAR L B. Polycyclic aromatic hydrocarbons,polychlorinated biphenyls, phthalates and organics in northern Atlantic Spain's coastal marine sediments[J]. J Environ Monitor,2009, 11:85-91.

[34] TAN G H. Residue levels of phthalate esters in water and sediment sample from the Klang River basin[J]. B Environ contam Tox,1995,54:171-176.

(上接第 651 页)

[8] 柏世军. 水环境镉对罗非鱼的毒性作用和机理探讨[D]. 杭州:浙江大学,2006.

[9] SILVESTRA F,DIERIEK J F,DUMONT V,et al. Diferential protein expression profiles in anterior gills of Eriocheir sinensis during acclimation to cadmium[J]. Aquat Toxicol,2006,79:46-58.

[10] YAMAKOSHI Y,UMEZAWA N,RYU A,et al. Active oxygen species generated from photo-excited fullerene (C60) as potential medicines:O²⁻ · versus O₂ [J]. Journal of the American Chemical Society,2003,125 (42):12803-12809.

[11] STEBBING D. Hormesis the stimulation of growth by low levels of inhibitors [J]. Science of the Total Environment,1982,22 (3):213-234.

[12] SHI H H,SUI Y X,WANG X R,et al. Hydroxyl radical production and oxidative damage Induced by cadmium and naphthalene in liver of Carassius auratus [J]. Comparative Biochemistry and Physiology:part C,2005,140(1):115-121.

[13] 鲁双庆,刘少军,刘红玉,等. Cu²⁺ 对黄鳝肝脏保护酶 SOD、CAT、GSH-PX 活性的影响[J]. 中国水产科学,2002,9(2): 138-141.

[14] 王素敏. 重金属和持久性有机污染物对罗非鱼肝脏抗氧化系统的影响[D]. 厦门:国家海洋局第三海洋研究所,2012.

[15] ALMEIDA J A,DINIZ Y S,MARQUE S F G,et al. The use of the oxidative stress responses as biomarkers in Nile Tilapia (Oreochromis niloticus) exposed to in vivo cadmium contamination[J]. Environmental International,2002,27:673-679.

[16] 金叶飞,施维林,任 岗,等. LAS、Cd²⁺ 复合污染对鲫鱼组织 Cd 蓄积及抗氧化酶活性的影响[J]. 浙江大学学报,2010, 36(2):230-236.

[17] 赵元凤,吕景才,宋晓阳,等. 镉污染对鲢鱼超氧化物歧化酶和过氧化氢酶活性的影响[J]. 农业生物技术学报,2002,10 (3):267-271.

[18] 刘香江. 重金属铜和镉(Cu 和 Cd) 及乙酰甲胺磷对矛尾复虾虎鱼毒性效应的研究[D]. 武汉:华中农业大学,2010.

[19] POTTERD W,TRAN T B. Apparent rates of glutathione turnover in rat tissues[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 1993,120:186-192.

[20] 陈辉辉. 铜、镉、氯氰菊酯对唐鱼(Tanichthys albonubes Lin) 的毒性效应[D]. 武汉:华中农业大学,2011.