

环境中邻苯二甲酸酯类(PAEs)污染物研究进展

刘庆¹ 杨红军¹ 史衍玺^{2**} 舒龙³

(1. 滨州学院 山东省黄河三角洲生态环境重点实验室 滨州 256603; 2. 青岛农业大学资源与环境学院 青岛 265200; 3. 博兴县农业局能源环保站 博兴 256500)

摘要 邻苯二甲酸酯(PAEs)是一种环境激素类化合物,在生物体内有极强的富集作用,对环境安全和人体健康的威胁极大,目前已引起了人们的广泛关注。本文从PAEs有机污染物在环境中的分布特征、分析与检测方法、生物富集与迁移以及生物与非生物降解等方面综述了国内外最新研究进展,认为环境中的PAEs大部分来源于人工合成途径,可被土壤、沉积物及一些悬浮泥沙中的有机物质所吸附。PAEs进入土壤或大气环境后,通过作物吸收作用会在作物体内有一定残留,环境中的PAEs可通过生物与非生物两种方式进行降解,生物降解被认为是PAEs降解的主要形式。文章指出了已有研究中存在的不足之处并对未来的研究进行展望,认为今后应着重从PAEs的环境行为、PAEs健康风险评价、PAEs污染的治理与削减技术以及PAEs替代产品开发等方面开展相关研究。

关键词 邻苯二甲酸酯 生物富集 迁移转化 生物降解 分布

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 1671-3990(2012)08-0968-08

Research progress on phthalate esters (PAEs) organic pollutants in the environment

LIU Qing¹, YANG Hong-Jun¹, SHI Yan-Xi², SHU Long³

(1. Key Laboratory of Eco-environmental Science for Yellow River Delta, Shandong Province; Binzhou University, Binzhou 256603, China; 2. College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 265200, China; 3. Energy and Environment Protection Station, Agricultural Bureau of Boxing County, Boxing 256500, China)

Abstract Phthalate esters (PAEs) are widely used as plasticizers, serving as important additives to increase flexibility of polymers and to make them ideal for use as plasticizers. A variety of possible chemical structures of PAEs induces a wide range of physicochemical properties and enhances environmental partitioning behavior for this class of compounds. As organic pollutants, PAEs can intensely accumulate in biotic organisms and poses immense security problems to the environment and human life. PAEs have therefore gained tremendous attention due to the threat they pose. This paper presented a comprehensive and critical review on research progress regarding PAEs in the environment, distribution in the environment, analysis and detection methods, migration and transformation behaviors, bioaccumulations, and abiotic and biotic degradations. A more consistent trend was that PAEs in the environment were mainly from synthetic sources. PAEs were appreciably absorbable by organic matter in soils and sediments, aerosol particles or some suspended matter in surface water. PAEs were also absorbable by vegetation with certain residues in vegetative parts. Abiotic and biotic degradations were the two degradation methods of PAEs in the environment, but the main mode was biotic degradation. This paper also pointed out the limitations in current studies and future research prospects on PAEs. Recommendations for further research initiatives such as environmental behavior, health risk assessment, treatment and abatement technology, and substitute products development were put forward.

Key words Phthalate esters (PAEs), Bioaccumulation, Migration and transformation, Biodegradation, Environmental distribution (Received May 4, 2012; accepted Jul. 4, 2012)

* 山东省“黄蓝两区”建设专项资金项目(No.2011-黄-19)资助

** 通讯作者: 史衍玺(1955—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为植物营养与肥料、环境生态与保护。E-mail: yanxiyy@sina.com
刘庆(1972—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为土壤生态与环境生态。E-mail: qy7271@163.com

收稿日期: 2012-05-04 接受日期: 2012-07-04

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)俗称酞酸酯,常作为工业生产中塑料、树脂和橡胶类制品的增塑剂,是一类重要的环境激素类化合物。PAEs可增加聚合物材料的延展性和柔软度,并具有难挥发、耐热、耐光和耐寒等特点,在塑料中的添加量高达20%~50%^[1]。PAEs作为增塑剂在塑料制品中与塑料的相容性较好,但与塑料基质并不形成共价键,而是由氢键或范德华力相连,随着时间推移,可由塑料制品内迁移至外界环境^[2]。目前,在大气、水体、土壤、生物乃至人体等自然和人类环境中普遍发现PAEs的存在,在全球主要工业国家环境中均已达到普遍检出的程度,已成为全球性最普遍的一类有机污染物,被称为第2个全球性“PCB污染物”^[3]。由于PAEs在环境中性质稳定,存留时间长,有较强的生物蓄积毒性,给人体及环境带来极大危害,美国国家环保局(EPA)将邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸正辛酯(DnOP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸正二丁酯(DnBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)等6种PAEs列为优先控制的有毒污染物,我国也将DEP、DMP和DnOP 3种PAEs确定为环境优先控制污染物^[4]。

国际上从20世纪70年代初开始对环境中PAEs污染物进行研究,我国则从20世纪80年代陆续出现有关PAEs污染情况的报道。目前,我国PAEs用量大,使用范围广,由此带来的环境问题不容忽视。本文从PAEs在环境中的分布特征、分析与检测方法、生物富集与迁移特点以及生物与非生物降解特性等方面,对近年来国内外相关研究进行总结与回顾。

1 环境中 PAEs 的分布特征

农业环境中 PAEs 作为一类重要并广泛存在的有机污染物,除少数来自天然途径外,大部分来源于人工合成途径。近年来,随着环境中 PAEs 含量的逐步增多,不同环境中 PAEs 的组成、分布及来源问题受到广泛关注。

1.1 PAEs 在大气中的分布

大气中的 PAEs 主要来源于塑料制品生产、喷涂涂料、塑料垃圾焚烧和农用膜中增塑剂的挥发等^[5]。目前世界各地的大气中均检出 PAEs^[6-7]。大气中的 PAEs 以蒸汽和气溶胶(吸附于颗粒物上)两种状态存在,以气溶胶为主,PAEs 在大气中的含量与大气中颗粒物的浓度呈显著正相关^[8]。PAEs 在不同粒径大气颗粒物上的分布规律也存在差异。一般认为,其存在状态与其分子量大小有关,烷基链小于 6 个碳

的 PAEs 主要以蒸汽状态存在,而大于 6 个碳的 PAEs 则以颗粒状态存在。研究表明:大气中 PAEs 的含量和组成特征随季节变化而变化,其原因可能和大气温度、颗粒物浓度、颗粒物粒径大小以及人类活动程度有关^[9]。此外,城市地区大气中 PAEs 的含量比人类活动较少的海洋上空含量高,工业区空气中浓度又比一般地区高。

王平等^[10]研究了南京市春夏秋冬四季 6 大功能区(工业区、交通区、文化区、商业区、园林风景区和居民生活区)大气气溶胶中的 PAEs 分布,发现大气气溶胶中检出的 PAEs 有 DMP、DBP 和 DEHP,其含量随功能区和季节不同而变化,平均浓度表现为工业区>居民区>交通区>商业区>文化区>园林风景区, DMP 和 DBP 在冬、秋季的平均含量高于春、夏季, DEHP 在春夏秋冬四季的平均含量相差不大。曾鸣等^[11]研究了北京市夏季大气中 PAEs 组成与含量特征,发现北京市夏季大气可吸入颗粒物中 PAEs 的种类达 15 种,主要为 DEP、DBP 和 DEHP。其中 DBP 含量最高,为 172.47 ng·m⁻³, DMP 最低,为 8.2 ng·m⁻³。朱媛媛等^[12]对天津市大气颗粒物中 PAEs 的研究结果表明,天津市大气颗粒物中的 PAEs 浓度季节变化差异显著,夏季浓度明显高于冬季, DBP 和 DEHP 最高浓度均出现在夏季。无论夏季和冬季, PAEs 浓度均呈风景区<生活区<工业区的递增趋势。认为大气颗粒物中 PAEs 的浓度与气温和大气颗粒物质量浓度具有一定相关关系。

1.2 PAEs 在水体中的分布

PAEs 可通过直接和间接两大途径进入水体。直接途径是含有 PAEs 工业废水的排放以及农用塑料薄膜、驱虫剂、塑料垃圾等经雨水淋洗、土壤浸润等方式而进入,间接途径是该类化合物首先排入大气,然后通过干沉降或雨水淋洗而转入水环境中^[13]。水体中 PAEs 的分布与其组分的溶解度关系密切,一般来说,分子量较低的 PAEs 易溶于水,而分子量较高的 PAEs 难溶于水^[14]。目前,全球地表水中 PAEs 含量一般为 μg·L⁻¹ 级,由于土层的吸附和过滤作用,地下水 PAEs 的含量一般低于地表水^[15]。

Brossa 等^[16]研究了西班牙海水以及自来水中 PAEs 含量,结果发现海水和自来水中 DBP 和 DEHP 的含量水平分别为 0.3~0.48 μg·L⁻¹ 和 0.1~0.12 μg·L⁻¹,而西班牙一些工业港口海水中 DEHP 的含量则达到 1.62~2.12 μg·L⁻¹^[17]。我国多个湖泊、河流、城市水体中均检出有 PAEs 存在,在一些城市饮用水中也检出微量 PAEs^[2]。Yuan 等^[18]对台湾河流的 14 个表层水中 8 种 PAEs 的浓度进行测定,发现 8 种 PAEs 在

所有样品中均有不同程度的检出。钟嶷盛等^[19]对北京市公园水体中 PAEs 的含量特征进行了研究,结果显示水体中总 PAEs 浓度为 6.4~138.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 27.9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,主要污染物为 DBP 和 DEHP,以东南部和西北部公园的水体污染较为严重。

1.3 PAEs 在土壤与沉积物中的分布

土壤中的 PAEs 通常来自农田塑料薄膜、塑料废品、垃圾和污水灌溉,PAEs 污染比较严重的土壤通常出现在城市周围和污水灌溉地区。我国各地土壤 PAEs 组分中,DEHP 和 DnBP 检出较多,DMP、DEP、BBP 和 DnOP 检出相对较少,部分地区的 PAEs 含量超过美国土壤 PAEs 控制标准^[20]。研究还发现,土壤与河湖底泥或沉积物中 PAEs 积累规律正好相反,即在土壤中含量较高的 PAEs 组分在沉积物尤其是底泥中含量却较低,其原因可能是由于土壤的吸附与固定作用,降低了 PAEs 由土壤向水体沉积物转移的趋势。

关卉等^[21]研究了雷州半岛农业土壤中 16 种 PAEs 的含量,结果表明 PAEs 组分主要以 DnBP、DEHP、DIP、BEHP 和 DAP 为主,在 4 种主要利用类型土壤中,PAEs 总量高低排序为:甘蔗地>水田>菜地>果园,不同土壤剖面层次 PAEs 残留总量总体上随着深度的增加呈下降趋势。蔡全英等^[22]对广州、深圳两地的 9 个具有代表性的蔬菜基地土壤进行抽样测试,发现总 PAEs 含量最高达 35.62 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,最低为 10.31 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,各基地均以 DEHP 最高,DnBP 次之,两种成分约占总污染物含量的 90%;与美国土壤 PAEs 控制标准相比,除 DnOP 外其他各种化合物含量均严重超标。莫测辉等^[23]研究了我国内地和香港 11 个城市污泥中 PAEs 的污染水平,结果发现分子量较低的 DMP、DEP、DnBP 和 BBP 在所有的城市污泥中含量均较低,而分子量相对较高的 DnOP 在城市污泥中的含量则较高,DEHP 在大部分城市污泥中未检出。

2 PAEs 的分析与检测方法

目前,成功运用于 PAEs 分析测定的方法主要有傅里叶变换红外光谱法、胶束电动毛细管色谱法、气相色谱法、液相色谱法及色谱-质谱联用法等,但应用较多的是气相色谱、液相色谱以及色谱-质谱联用法^[24]。由于 PAEs 在环境中普遍存在,不同环境样品中 PAEs 的组成及基体效应存在的差异会对测定带来误差。因此,对环境中 PAEs 进行准确分析的关键在于待测样品的前处理技术,本文仅针对 PAEs 前处理技术的发展进行阐述。

目前,用于环境 PAEs 分析的样品前处理技术主要有液-液萃取技术、固相萃取技术、超声或微波萃取技术、液(固)相微萃取技术、基质固相分散技术以及快速溶剂萃取技术等。

液-液萃取是较传统的前处理技术,是一种应用十分广泛的分离和浓缩方法。近年来,为提高目标物的提取速度与提取效率,在液-液萃取的基础上逐渐开发出超声萃取、微波萃取以及微波-超声联合萃取技术等^[25]。固相萃取是将吸附剂作为固定相,当流动相通过固定相时,其中某些痕量目标物质则吸附在固定相上,然后用适量的选择性溶剂洗脱,得到富集且纯化的目标物的方法。该方法可以在很大程度上消除复杂基体的干扰,从而得到更纯净的待分析萃取物^[26]。固相萃取自问世以来,逐渐取代了液相萃取技术而成为样品前处理的可靠而有效的方法。

固相微萃取和液相微萃取是 20 世纪 90 年代出现的新型、高效的样品前处理技术,固相微萃取技术与传统样品预处理相比,具有不使用有机溶剂、无污染、可直接进样、操作简便、灵敏度高、费用低廉、易于自动化等优点,并集样品萃取、浓缩、进样于一体,是一种有利于环保的很有应用前景的预处理方法,实现了与色谱仪进行联用分析。但固相微萃取分析的对象有一定限制、重复性差、固相萃取纤维寿命相对较短、成本高,且对多组分化合物同时进行分析时,存在的样品吸附竞争问题还没有得到很好解决^[27]。液相微萃取技术结合了液-液萃取和固相微萃取的优点,是一种经济、快速的样品预处理方法,具有有机溶剂用量少、灵敏度高、操作简单、富集效果好、成本低、可信度高等优点,能解决萃取过程中产生的过饱和问题。但该技术的萃取物在测定时仍存在溶剂峰,有时甚至会掩盖目标分析物的色谱峰^[28]。

基质固相分散方法最初是由美国 Louisiana 州立大学的 Staren Barker 教授在 1989 年提出,用于动物组织样品中抗生素等药物的提取和净化^[29]。近年来,由于其对固体、半固体或黏性液体样品中目标物分析具有特异性,成为一种应用日益广泛的样品前处理技术。其基本操作是将涂有 C18 等多种聚合物的固相萃取材料与样品一起研磨,将得到的混合物作为填料装柱,然后用所选择的溶剂洗脱样品从而得到目标提取物的新方法^[30-31]。该方法集样品的提取、净化于一体,操作简便、提取效率高、成本较低、分析速度快,适用于大批量样品的分析并更易于实现自动化。

快速溶剂萃取(ASE)法是在提高一定温度、压力条件下,用有机溶剂对固体或半固体样品进行萃取的一种预处理方法。在高温条件下,可加快待测物从基体上的解吸和溶解动力学过程,大大缩短提取时间^[32]。该方法的突出优点为总测定时间短、简便易行、溶剂用量少、萃取效率高,并具有自动化程度高、安全性好和选择性好等特点。

3 PAEs的迁移与生物富集作用

3.1 PAEs的迁移

PAEs属中等极性物质,一般难溶于水而易溶于有机溶剂,但不同分子量的PAEs在水中的溶解性仍存在一定差异^[33]。正是由于PAEs难溶于水,所以存在于水体中的PAEs在环境改变时,很容易从水中释放到大气中,利用PAEs在水和大气之间的化学分配平衡系数可以很好地描述PAEs从水体向大气迁移的趋势。化学分配平衡系数可用大气压与溶液摩尔浓度之间的比率表示,这一比率被称为亨利常数(H),当亨利常数低于 10^{-7} 这一数量级时,可以认为该物质在水溶液中没有挥发性。对于低分子量PAEs(如DMP、DEP、DAF、DPP、DnBP、DIBP、BBP)溶液来讲,其H值一般在 $1.2\sim 8.8\times 10^{-5} \text{ atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,而对于除BOP之外的其他高分子量PAEs来讲,其H值在 $1.7\sim 5.5\times 10^{-5} \text{ atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,远大于低分子量PAEs,且随着PAEs碳链的增长,H值增大,PAEs由水体向大气挥发的趋势也随之增强^[34]。

由于大气中PAEs的不同存在状态(游离态或颗粒物吸附态等)在环境中的迁移行为不同,因此对PAEs在大气中不同存在状态分配关系的研究,可以帮助人们了解PAEs由于大气沉降或雨雪的冲刷而进入土壤或地表水的比例。Eisenreich^[35]通过大量实践研究,提出了PAEs在两种状态之间分配关系的模型,利用这一模型可以粗略分析不同PAEs组分在游离态与颗粒物吸附态之间的分配关系,但由于影响PAEs在二者之间进行分配的因素非常复杂,该模型尚无法把粒子大小以及大气中该微粒浓度和温度对大气压力产生的影响全部考虑进去,因此,模型的精度还有待于进一步提高。

由于PAEs具有疏水特性,可被土壤、沉积物及一些悬浮泥沙中的有机物质所吸附,从而实现PAEs在液相和固相之间的重新分配。与大多数物质的固相吸附相似,PAEs在土壤或沉积物上所发生的吸附并不随PAEs浓度的增加而呈线性增长,而是随土壤类型的变化而变化,并受诸多因素的影响。许多研究表明:土壤的可溶性腐殖酸类物质对PAEs具有强

烈吸附作用,可使其从土壤吸附态进入到溶液中去,从而降低PAEs被土壤颗粒吸附的份额^[36]。Russell等^[37]基于这一理论,提出在未进行杀菌的土壤-水等固-液体系中,生物降解作用的发生会显著影响土壤对溶液中PAEs吸附与解吸的研究结果。因而,在进行土壤对PAEs吸附与解吸的模拟试验之前,对试验用土壤样品进行灭菌处理,或许可以降低试验过程中由于生物降解作用所带来的误差。

国内外已有许多关于PAEs在土壤或沉积物与水相之间分配系数的研究,结果一致认为发生在土壤或沉积物相与水相间的吸附作用受土壤或沉积物中有机碳含量的显著影响,且土壤或沉积物对不同PAEs组分的吸附能力也不一致。Maraqqa等^[38]研究了两种不同有机碳水平土壤对DMP、DEP和DPP的吸附行为,结果发现两种土壤PAEs有机碳标准化分配系数(K_{OC})与正辛醇-水分配系数(K_{OW})具有良好的相关关系。夏星辉等^[39]采用平衡吸附试验和循环吸附/解吸试验,研究了DMP和DEHP在长江和黄河沉积物样品中的吸附特性和不可逆吸附作用,发现DMP和DEHP在沉积物上的 K_{OC} 均高于文献报道值,认为沉积物对PAEs的吸附不仅存在于有机质的分配作用,而且还存在于其他吸附过程。沉积物对DMP和DEHP的吸附包括可逆的线性吸附和不可逆的非线性吸附,且最大不可逆吸附量与沉积物的比表面积、阳离子交换量和有机碳含量等呈正相关。正是由于PAEs在沉积物上存在不可逆吸附,在建立沉积物质量基准时需要考虑其最大不可逆吸附量。邓臣等^[40]以DMP和DBP为特征污染物,通过室内试验确定了饱水条件下,DMP和DBP在包气带土层的降解、吸附和弥散参数,并建立了DMP和DBP在包气带土层进行迁移的对流-弥散数学模型。

3.2 PAEs的生物富集作用

生物富集是指生物体通过各种暴露途径而使污染物在生物组织中累积。PAEs进入土壤或大气环境后,通过作物吸收作用会在作物体内有一定残留,即发生生物富集。生物富集作用的大小一般用富集因子来表示,富集因子被定义为组织中污染物浓度与环境中的污染浓度的比率。一般来说,分子量小、正辛醇-水分配系数(K_{OW})大的PAEs易被作物吸收。作物性状指标如叶片形状、根系类型、所含的亲脂性物质种类及其含量等也会影响其对PAEs的吸收及在体内的累积^[41]。早期研究表明:作物对土壤中PAEs的富集因子一般在0.002以下^[42-43],也有人通过放射性同位素 ^{14}C 标记试验结果,认为作物对PAEs的富集因子在0.001~1.0之间,多数作物对PAEs

的富集因子在0.01左右^[44]。随后的研究证实即使利用放射性同位素¹⁴C标记进行生物富集试验,也可能高估作物富集PAEs的能力。因为土壤中¹⁴C标记的PAEs会发生降解,作物体内测得的¹⁴C含量,有可能是作物叶片吸收了空气中PAEs因生物降解作用所释放的¹⁴C-CO₂所致^[45]。有研究者甚至认为,土壤中的DEHP不会在作物体内发生富集,包括植物叶片在内对土壤中的DEHP的吸收都非常有限^[46]。

近期研究者针对作物吸收土壤中PAEs的途径开展了一些研究,但最终的结果并不一致,主要存在两种不同观点:一种观点根据作物中PAEs含量高低与土壤污染程度之间未显示正相关性而提出以茎叶吸收途径为主^[46]。另一种观点根据其间存在正相关性的结果认为土壤中PAEs主要被作物根系吸收并运移到茎叶^[47],并提出了基于根系吸收有机污染物的限制分配模型^[48]。由于PAEs化合物种类繁多,不同作物对PAEs不同组分的吸收途径可能本来就存在差异,且已有研究在试验设计上尚需完善,试验也仅涉及少数作物品种和PAEs组分等,所以已有的研究结果并不能代表整体情况,关于作物对环境中PAEs的吸收途径问题还有待于进一步研究。

4 环境中 PAEs 的降解

目前,环境中PAEs的降解主要包括非生物降解和生物降解。其中非生物降解包括水解和光解等,而生物降解又包括好氧生物降解与厌氧生物降解两种形式。

4.1 非生物降解

4.1.1 水解

PAEs 在水中溶解度较低,但其易于水解,溶液中PAEs的水解反应分两步进行:首先初步水解生成一个单酯和醇,随后单酯进一步水解再生成一个邻苯二甲酸和醇^[49-50]。在 pH 为中性的水中,PAEs 水解很慢,几乎可以忽略不计;在酸性环境中,PAEs 的水解速度稍快于中性环境;碱性环境下,PAEs 的水解速率可达到酸性环境下的 4 倍^[51]。其实,水解仅使 PAEs 得到初步的降解,并不能使其完全矿化。由于PAEs 水解速度较慢,在自然环境中,PAEs 的水解作用并不是重要的反应过程^[52]。

4.1.2 光解

光解又称光降解,是指PAEs吸收290~400 nm波长的紫外光而发生分解的过程。无论是在大气或溶液中,PAEs都会发生光降解。一般认为PAEs的光降解可能存在两个机制:一是PAEs组分直接吸收紫外光而发生降解;二是大气或水溶液中单线态氧或羟基

自由基等活性物质吸收紫外光后,与PAEs发生加和、取代、电子转移等作用,促使PAEs发生降解^[51,53]。研究表明:与自然水体中PAEs微弱的光降解速度相比,大气中基于羟基自由基反应的PAEs光降解在有机污染物降解过程中充当更重要的角色^[54]。Wolfe等^[55]研究认为水溶液中DEP和DBP的半衰期在2.4~12年之间,DEHP的半衰期在0.12~1.5年之间,而大气中DEHP的半衰期只有1 d时间。在PAEs的降解能力与其结构之间关系方面,Meylan和Howard^[56]的研究认为,PAEs化合物的烷基链越长,就越容易进行光降解反应。Lertsirisopon等^[57]通过对不同pH范围内4种PAEs在暗室和自然光下的水解和光降解反应进行对比,发现烷基链较短的BBP和DBP在中性条件下的降解速率低于酸性或碱性条件,与水解相比,光降解速率虽然不高,但仍起主要作用。

基于PAEs的水解与光降解特性研究环境中PAEs的降解技术,从而可以进行环境中PAEs污染的治理。20世纪末以来,已先后发展起来化学氧化法、光化学氧化法、光催化氧化法(包括非均相光催化与均相光催化)等高级氧化工艺,广泛应用于环境中PAEs的治理与消除^[58]。

4.2 生物降解

与水解与光解相比,生物降解是环境污染物分解和消失的更重要途径。因此,生物降解也被认为是包括植物体、地表水体、土壤以及沉积物中PAEs降解的主要形式^[59]。研究表明:无论是在有氧或厌氧环境中,PAEs 都可以被大多数好氧或厌氧的细菌或放线菌所降解。PAEs 生物降解的主要途径是首先在好氧或厌氧细菌的作用下水解形成单酯和相应的醇,在氧气充足的环境中,在加氧酶作用下经 3,4-二羟基邻苯二甲酸或 4,5-二羟基邻苯二甲酸等中间产物转变成双酚化合物,然后双酚化合物的芳香环开裂形成相应的有机酸,进而转化成丙酮酸、琥珀酸和延胡索酸等进入三羧酸循环,最后生成最终产物 CO₂ 和 H₂O^[60]。在厌氧环境中单酯进一步分解的机理与好氧条件下相似,大体上仍然是先由单酯经中间产物邻苯二甲酸转化为安息香酸盐,最后在厌氧菌作用下生成最终产物 CO₂ 和 H₂O^[61]。

目前,国内外对生物降解的研究主要集中在对降解微生物优势种的鉴定筛选、降解代谢产物的鉴定以及降解机制和降解动力学方面^[62-65]。在多年研究的基础上,研究者们形成了以下共识:(1)PAEs 可能是一些好氧或厌氧微生物生命活动中的碳源或能量的最初来源;(2)在条件各异的环境中,PAEs 发生降解的范围和程度并不一致;(3)发生在水、沉积物与

土壤中的初级降解主要依赖于 PAEs 的生物降解机制; (4)在水溶液中, PAEs 初级降解的半衰期在一周之内, 而发生在土壤中的降解, 其半衰期从一周到数月不等; (5)半衰期较长的生物降解可能是由温度较低、营养缺乏的厌氧环境所引起^[51]。

一些研究者还探讨了 PAEs 的生物降解与其分子结构的关系。结果认为, 无论是好氧降解还是厌氧降解, PAEs 的终极降解速率和半衰期均受 PAEs 分子结构的影响, 其生物降解能力随烷基链含碳数的增加而降低, 高分子量的 PAEs 不利于生物降解, 以分子连接性指数描述的取代基空间结构参数是影响 PAEs 生物降解的重要因素^[66-70]。

5 目前研究的不足及未来展望

5.1 不足之处

自 20 世纪以来, 关于 PAEs 的理化特性与毒性效应、在环境中的迁移转化、生物富集、降解及其分析与检测方法已开展许多研究, 这些研究成果增加了人们对 PAEs 有机污染物的生物学性质及其环境行为的了解, 帮助人们从更高的层次上认识 PAEs 可能对环境和人体带来的危害, 并开发出有效控制和去除环境中 PAEs 污染物的新技术。但已有的研究仅仅针对少数 PAEs 组分展开, 研究成果缺乏系统性和全面性, 不能代表 PAEs 类有机污染物的整体状况。另外, 无论从研究方法还是研究手段来看, 都缺乏统一性, 不同研究者针对同一问题所得的结果也不一致, 有时甚至连最基本的问题都未达成共识。

5.2 研究展望

在 PAEs 污染问题已引起全球普遍关注的大背景下, 今后一段时期, 应从维护环境安全与人类健康的角度出发, 重点从以下几个方面开展相关研究:

(1)PAEs 环境行为的研究。重点针对 PAEs 在农业环境中分布、迁移转化和植物吸收等问题, 探讨对人体健康危害较大的 PAEs 组分在农业环境中的迁移和转化规律、植物吸收途径及其在植物可食部位的累积机理等。

(2)PAEs 环境污染的健康风险评估研究。针对环境暴露与 PAEs 对人体健康的潜在危害问题, 通过对 PAEs 暴露水平和暴露途径的分析, 定量计算 PAEs 污染对人类健康所带来的风险, 实现环境 PAEs 污染的预报和预警。

(3)环境中 PAEs 污染物的治理与削减技术研究。如针对 PAEs 在土壤中的生物降解效应, 探讨不同 PAEs 的生物降解机理, 培养和筛选对 PAEs 降解能力强的微生物菌种等; 另外, 可以尝试 PAEs 污染土壤

的植物修复研究, 培育和筛选 PAEs 的超富集植物。

(4)PAEs 替代产品的开发研究。针对目前 PAEs 的应用越来越广泛的现状, 从控制环境污染的角度, 开发 PAEs 替代产品, 减少工农业生产中 PAEs 的用量, 从而实现 PAEs 污染物的源头控制。

参考文献

- [1] 陈永山, 骆永明, 章海波, 等. 设施菜地土壤酞酸酯污染的初步研究[J]. 土壤学报, 2011, 48(3): 516-523
- [2] 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
- [3] US Environmental Protection Agency. Microbial source tracking guide[R]. Washington, D C: Document EPA/600/R-05/064US Environmental Protection Agency, 2005
- [4] Wang J L, Ye Y C, Wu W Z. Comparison of di-n-methyl phthalate biodegradation by free and immobilized microbial cells[J]. Biomedical and Environmental Sciences, 2003, 16(2): 126-132
- [5] 曹莹, 陈莎, 王晓伟, 等. 环境中邻苯二甲酸酯类化合物的分析测定[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(7): 546-549
- [6] Clausen P A, Lindeberg Bille R L, Nilsson T, et al. Simultaneous extraction of di(2-ethylhexyl) phthalate and nonionic surfactants from house dust: concentrations in floor dust from 15 Danish schools[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 986(2): 179-190
- [7] Xie Z Y, Selzer J, Ebinghaus R, et al. Development and validation of a method for the determination of trace alkylphenols and Phthalates in the atmosphere[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 565(2): 198-207
- [8] 冯沈迎, 阮渔英, 高春梅. 呼和浩特市大气中酞酸酯的初步研究[J]. 上海环境科学, 1995, 14(6): 35-36
- [9] Chen C Y. Biosynthesis of di-(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP) and di-n-butyl phthalate (DBP) from red alga-*Bangia atropurpurea*[J]. Water Research, 2004, 38(4): 1014-1015
- [10] 王平, 陈文亮, 蔡维维. 南京市大气气溶胶中酞酸酯的分布特征[J]. 环境化学, 2004, 23(4): 447-450
- [11] 曾鸣, 吕喆, 解淑艳. 夏季大气中酞酸酯类污染物分析及污染源探讨[J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2006, 30(4): 88-90
- [12] 朱媛媛, 田靖, 时庭锐, 等. 天津市空气颗粒物中酞酸酯的分布特征[J]. 中国环境监测, 2010, 26(3): 7-10
- [13] 林芳. 海洋沉积物中邻苯二甲酸酯类化合物的测定方法研究及应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2009
- [14] Meylan W M, Howard P H. User's Guide for EPIWIN. Syracuse Research Corporation, Syracuse, NY, USA. 1995
- [15] 张付海, 张敏, 朱余, 等. 合肥市饮用水和水源水中邻苯二甲酸酯的污染现状调查[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(2): 22-24

- [16] Brossa L, Marcé R M, Borrull F, et al. Application of on-line solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry to the determination of endocrine disrupters in water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 963(1/2): 287–294
- [17] 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(1/2): 191–201
- [18] Yuan SY, Liu C, Liao C S, et al. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments[J]. *Chemosphere*, 2002, 49(10): 1295–1299
- [19] 钟焱盛, 陈莎, 曹莹, 等. 北京公园水体中邻苯二甲酸酯类物质的测定及其分布特征[J]. *中国环境监测*, 2010, 26(3): 60–64
- [20] 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
- [21] 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
- [22] 蔡全英, 莫测辉, 李云辉, 等. 广州、深圳地区蔬菜生产基地土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)研究[J]. *生态学报*, 2005, 25(2): 283–288
- [23] 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
- [24] 房丽萍, 牛增元, 蔡发, 等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂分析方法进展[J]. *分析科学学报*, 2005, 21(6): 686–690
- [25] 陈永山, 骆永明, 章海波, 等. 固相萃取法处理环境水样中酞酸酯: 流速与除水方式的影响[J]. *环境化学*, 2010, 29(5): 955–960
- [26] Fatoki O S, Noma A. Solid phase extraction method for selective determination of phthalate esters in the aquatic environment[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2002, 140(1/4): 85–98
- [27] 张丽丽, 陈焕文, 李建强, 等. 邻苯二甲酸酯类化合物检测方法研究进展[J]. *理化检验—化学分册*, 2011, 47(2): 241–247
- [28] 赵汝松, 徐晓白, 刘秀芬. 液相微萃取技术的研究进展[J]. *分析化学*, 2004, 32(9): 1246–1251
- [29] 段劲生, 王梅, 孙明娜, 等. 基质固相分散在农药残留分析中的应用研究进展[J]. *农药*, 2006, 45(8): 508–511
- [30] 王丽霞, 寇立娟, 潘峰云, 等. 基质固相分散-液相色谱-质谱法测定蔬菜中的邻苯二甲酸酯[J]. *分析化学*, 2007, 35(11): 1559–1564
- [31] 乌日娜, 李建科. 基质固相分散在食品安全分析中的应用[J]. *食品科学*, 2005, 26(6): 266–268
- [32] 牟世芬. 加速溶剂萃取的原理及应用[J]. *环境化学*, 2001, 20(3): 299–300
- [33] Peijnenburg W J G M, Struijs J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 63(2): 204–215
- [34] Howard P H, Banerjee S, Robillard K H. Measurement of water solubilities, octanol/water partition coefficients and vapor pressures of commercial phthalate esters[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1985, 4(5): 653–661
- [35] Eisenreich S J. Overview of atmospheric inputs and losses from films[J]. *Journal of Great Lakes Research*, 1982, 8(2): 241–242
- [36] Carlberg G E, Marfinsen K. Adsorption/complexation of organic micropollutants to aquatic humus influence of aquatic humus with time on organic pollutants and comparison of two analytical methods for analysing organic pollutants in humus water[J]. *Science of the Total Environment*, 1982, 25(3): 245–254
- [37] Russell D J, McDuffie B, Fineberg S. Effect of biodegradation on the determination of some chemodynamic properties of phthalate esters[J]. *Journal of Environmental Science Health. Part A: Environmental Science and Engineering*, 1985, 20(8): 927–941
- [38] Maraqa M A, Zhao X, Lee J U, et al. Comparison of nonideal sorption formulations in modeling the transport of phthalate esters through packed soil columns[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2011, 125(1/4): 57–69
- [39] 夏星辉, 张菊, 沙玉娟. 邻苯二甲酸酯在河流沉积物上的不可逆吸附行为[J]. *环境科学*, 2010, 31(4): 969–975
- [40] 邓臣, 罗定贵, 陈迪云, 等. 邻苯二甲酸酯在包气带土层中的迁移模拟研究[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(12): 2018–2022
- [41] 宋广宇, 代静玉, 胡锋. 邻苯二甲酸酯在不同类型土壤-植物系统中的累积特征研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(8): 1502–1508
- [42] Shea P J, Weber J B, Overcash M R. Uptake and phytotoxicity of di-*n*-butyl phthalate in corn (*Zea mays*)[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1982, 29(2): 153–158
- [43] Kirchmann H, Tengsved A. Organic pollutants in sewage sludge, 2: Analysis of barley grains grown on sludge-fertilized soil[J]. *Swedish Journal of Agricultural Research*, 1991, 21(3): 115–119
- [44] Overcash M R, Weber J B, Miles M L. Behavior of organic priority pollutants in the terrestrial system: Di-*n*-Butyl Phthalate Ester, Toluene and 2,4 Dinitrophenol[R]. *Water Resources Research Institute, Univ. N. Carolina*, 1982
- [45] Løkke H, Rasmussen L. Phytotoxicological effects of di-(2-ethyl hexyl)-phthalate and di-*n*-butyl-phthalate on higher plants in laboratory and field experiments[J]. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, 1983,

- 32(3): 179–199
- [46] Schmitzer J L, Scheunert I, Korte F. Fate of bis (2-ethylhexyl)[¹⁴C] phthalate in laboratory and outdoor soil-plant systems[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1988, 36(1): 210–215
- [47] 曾巧云, 莫测辉, 蔡全英, 等. 萝卜对邻苯二甲酸酯(PAEs)吸收累积特征及途径的初步研究[J]. *环境科学学报*, 2007, 26(1): 10–16
- [48] Chiou C T, Kile D E, Rutherford D W. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: Potential sources of the sorption nonlinearity[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(7): 1254–1258
- [49] Wolfe N L, Steen W C, Burns L A. Phthalate ester hydrolysis linear free energy relationships[J]. *Chemosphere*, 1980, 9(7/8): 403–408
- [50] 徐红燕, 周仕林, 陶红, 等. 废水中邻苯二甲酸酯降解的研究进展[J]. *上海理工大学学报*, 2010, 32(5): 418–422
- [51] Stales 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
- [52] 李海涛, 黄岁樑. 水环境中邻苯二甲酸酯的迁移转化研究[J]. *环境污染与防治*, 2006, 28(11): 853–858
- [53] 夏凤毅, 吴东雷, 郑平, 等. 邻苯二甲酸酯的厌氧生物降解规律研究[J]. *浙江大学学报: 农业与生命科学版*, 2006, 32(4): 444–448
- [54] Kelly T J, Mukund R, Spicer C W, et al. Concentrations and transformations of hazardous air pollutants[J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28(8): 378A–387A
- [55] Wolfe N L, Bums L A, Steen W C. Use of linear free energy relationships and an evaluative model to assess the fate and transport of phthalate esters in the aquatic environment[J]. *Chemosphere*, 1980, 9(7/8): 393–402
- [56] Meylan W M, Howard P H. Computer estimation of the atmospheric gas phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone[J]. *Chemosphere*, 1993, 26(12): 2293–2299
- [57] Lertsirisopon R, Soda S, Sei K, et al. Abiotic degradation of four phthalic acid esters in aqueous phase under natural sunlight irradiation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(3): 285–290
- [58] 黄艳, 卞战强, 田向红, 等. 环境中邻苯二甲酸酯类化合物降解技术研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2010, 27(7): 654–657
- [59] Shanker R, Ramakrishma C, Seth P K. Degradation of some phthalic acid esters in soil[J]. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, 1985, 39(1): 1–7
- [60] Nyholm N. Biodegradability testing of poorly soluble compounds by means of manometric respirometry[J]. *Chemosphere*, 1990, 21 (12): 1477–1487
- [61] Ejlerstsson J, Svensson B. A review of the possible degradation of polyvinyl chloride (PVC) plastics and its components phthalic acid esters and vinyl chloride under anaerobic conditions prevailing in landfills[J]. *Department of Water and Environmental Studies*, 1995
- [62] Zeng F, Cui K Y, Li X D, et al. Biodegradation kinetics of phthalate esters by *Pseudomonas fluorescences* FS1[J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(9): 1125–1129
- [63] Chang B V, Wang T H, Yuan S Y. Biodegradation of four phthalate esters in sludge[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(7): 1116–1123
- [64] Roslev P, Vorkamp K, Aarup J, et al. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant[J]. *Water Research*, 2007, 41(5): 969–976
- [65] Lu Y, Tang F, Wang Y, et al. Biodegradation of dimethyl phthalate, diethyl phthalate and di-n-butyl phthalate by *Rhodococcus* sp. L4 isolated from activated sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3): 938–943
- [66] 吴东雷, 夏凤毅, 王传花, 等. 邻苯二甲酸酯分子结构与厌氧生物降解相关性研究[J]. *四川大学学报*, 2005, 42(6): 1206–1209
- [67] 郑晓英, 周玉文, 王俊安. 城市污泥中邻苯二甲酸酯的好氧降解研究[J]. *北京工业大学学报*, 2006, 32(12): 1077–1081
- [68] Ziogou K, Kirk P W W, Lester J N. Behaviour of phthalic acid esters during batch anaerobic digestion of sludge[J]. *Water Research*, 1989, 23(6): 743–748
- [69] Wang J L, Chen L J, Shi H C, et al. Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(8): 1245–1248
- [70] Gavala H N, Alatraste-Mondragon F, Iranpour R, et al. Biodegradation of phthalate esters during the mesophilic anaerobic digestion of sludge[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(4): 673–682