

# 环境中邻苯二甲酸酯类污染物的研究进展

张威振<sup>1,2</sup>, 赖子尼<sup>1\*</sup>, 赵李娜<sup>1,2</sup>, 王超<sup>1</sup>, 庞世勋<sup>1</sup>, 杨婉玲<sup>1</sup>

(1. 中国水产科学研究院珠江水产研究所, 农业部珠江流域渔业生态环境监测中心,  
珠江水域渔业生态环境监测与评价功能实验室, 广东广州 510380;  
2. 上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306)

**摘要:**邻苯二甲酸酯类(PAEs)是一种典型的环境雌激素,属于持久性有机污染物,被用作塑料工业中的增塑剂和软化剂。根据PAEs的理化特性,综述了该类物质在水体中的分布特征和危害程度等方面的研究现状及进展,对近年来水中PAEs的污染状况进行分析总结。旨在为评价PAEs对水生生物的安全性和对水生态环境影响的研究提供参考。

[中国渔业质量与标准,2014,4(4):13-20]

**关键词:**邻苯二甲酸酯;环境;分布;污染;危害

**中图分类号:** S94 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-1833(2014)04-0013-08

邻苯二甲酸酯(Phthalate Esters, PAEs)也称酞酸酯,是大约30种化合物的总称,是一类能起到软化作用的化学品。PAEs主要作为增塑剂被用于塑料生产方面,以改进塑料的可塑性和柔韧性等<sup>[1]</sup>。其中邻苯二甲酸二辛酯(DOP)是用量最大的增塑剂品种<sup>[2]</sup>。邻苯二甲酸酯与聚烯烃类塑料分子之间由氢键或范德华力连接,彼此保留各自相对独立的化学性质<sup>[3]</sup>,因此随着时间的推移,PAEs很容易从塑料中扩散到外环境,从而污染水和空气等<sup>[4]</sup>。

美国环保局(Environmental Protection Agency, 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)、DOP、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)和邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(DEHP)等6种邻苯二甲酸酯类化合物列入129种重点控制的污染物名单中,并发布了相关的法律法规<sup>[5]</sup>。中国将DMP、DBP和DOP3种化合物列为环境优先污染物<sup>[6]</sup>,GB3838—2002《地表水环境质量标准》则将DBP和DEHP作为检测项目,并规定DBP含量不得超过3 μg/L,DEHP含量不得超过8 μg/L。1997年世界野生动物基金会(WWF)列出了68种环境激素类污染物,其中包括邻苯二甲酸环己二酯(DCHP)、邻苯二甲酸二己酯(DNHP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPEP)、邻苯二甲酸二庚酯(DHP)、BBP、DEP、DEHP和DBP等8种邻苯二甲酸酯类化合物<sup>[7]</sup>。

## 1 PAEs的理化特征及环境行为

PAEs的理化性质决定其进入环境后的行为。随着塑料制品的大量使用,PAEs的产量也不断增加,导致PAEs在全球范围内产生了越来越大的影响。近年来随着对生活质量的重视,人们越来越多地关注环境激素的问题特别是关于PAEs的问题。表1列出PAEs的主要环境参数<sup>[8]</sup>,有助于进一步了解PAEs的理化特征,分析该类物质在环境中的行为。

表1中所列的参数可为研究PAEs的分布规律和污染危害等环境行为<sup>[9-10]</sup>提供帮助。表1显示PAEs在沉积物中有机碳-水的分配系数( $K_{oc}$ )、水生生物富集因子(BCF)和微生物-水分配系数( $K_b$ )较高,表明其在水体中会发生相应的吸附、富集和微生物降解等一系列反应,然而PAEs的水解和光解速度较慢,生物降解是其分解的主要途径<sup>[11]</sup>。

## 2 PAEs的危害

自20世纪70年代起,PAEs的毒性研究在国内外受到广泛重视。PAEs对人类的危害,对藻类<sup>[12]</sup>、浮游生物<sup>[13]</sup>、鱼类的繁殖和发育的影响<sup>[14]</sup>,以及PAEs的富集和降解<sup>[15]</sup>均有报道。

收稿日期:2014-01-14;接收日期:2014-04-20

资助项目:广西省自然科学基金重大项目(2013GXNSFEA053003)

作者简介:张威振(1991-),男,硕士,研究方向为有机污染物残留及风险评价,zwz0725@126.com

通信作者:赖子尼,研究员,研究方向为渔业环境保护研究,znlai01@163.com

表 1 PAEs 的主要环境参数  
Tab. 1 Major environmental parameters of PAEs

参数 Parameters	化合物 Chemical					
	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
mp/°C	-1	-4	-35	—	-45	-55
bp/°C	282 (101.30 kPa)	296 (101.30 kPa)	182 (0.667 kPa)	—	228 ~ 239 (0.667 kPa)	230 (0.667 kPa)
p/Pa	5.59E-1 (20 °C)	4.67E-1 (25 °C)	1.33E-3 (25 °C)	8.0E-3	2.67E-5 (20 °C)	1.87E-2 (20 °C)
S	5 000 (20 °C)	896 (25 °C)	13 (25 °C)	2.9	0.4 (25 °C)	3.0 (25 °C)
$K_{oc}$	3.63	295	3.6E5	3.6E6	4.1E9	7.4E9
$K_b$	5.2E-6	1E-7	1.9E-8 ~ 4.4E-8	3.1E-9	4.2E-12	3E-9
BCF	13.7	7.1E2	4.2E5	3.4E6	1.9E9	3.2E9
$K_B$	16.0	107	4.7E4	5.7E4	2.3E8	3.9E8

注:—表示未检测;mp 为熔点;bp 为沸点;E 为科学计数中代表指数;p 为蒸汽压,Pa;S 为水中溶解度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;  $K_{oc}$  为沉积物中有机炭-水中的分配系数;  $K_b$  为微生物转化速率,  $(\text{mL} \cdot \text{细胞})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ; BCF 为水生生物富集因子;  $K_B$  为微生物-水分配系数,  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

## 2.1 PAEs 对人体的危害

通常人体可经皮肤接触、呼吸和进食等方式从环境中摄入 PAEs。PAEs 在体内可代谢分解成其他物质,这些物质会对人体产生不同的毒性。

Anderson 等<sup>[16]</sup>通过单细胞凝胶电泳实验发现 DEHP 可对血细胞的 DNA 造成损伤。Saillenfait 等<sup>[17]</sup>发现 DBP 的代谢产物邻苯二甲酸单丁酯 (MBP) 对胚胎有致畸作用。有研究指出<sup>[18]</sup> PAEs 可能与哮喘、鼻炎、儿童湿疹以及婴儿发育变异有关。有监测表明<sup>[19]</sup>,对于 6 个月以上年龄的人群来讲,PAEs 主要通过饮食米饭、油炸食品和海鲜等进入人体,部分 PAEs 在体内代谢成单酯,分布于机体肝、肾等器官及脂肪中。Tara Lovekamp - Swan<sup>[20]</sup>研究证明邻苯二甲酸酯类对男性生殖系统及女性性激素的分泌都有很大的影响。有文献报道<sup>[10]</sup>,病人输入用 PVC 袋贮存的血浆后,可引起呼吸困难和肺原性休克等,甚至死亡。

## 2.2 PAEs 对水生生物的毒性

PAEs 在生物体内易积累,促使生物体内过氧化酶体增生,从而产生细胞毒性,造成肝功能损坏,产生抗雄激素和体外雌激素活性等不可逆转的不利影响<sup>[21]</sup>。为研究毒性-剂量效应,很多学者对邻苯二

甲酸酯的急性毒性进行了研究。

张灿等<sup>[22]</sup>通过研究 PAEs 对超氧化物歧化酶 (SOD)、乙酰胆碱酶 (AChE) 和过氧化氢酶 (CAT) 的活性影响,得出 BBP 对斑马鱼抗氧化系统及神经系统能产生一定的毒性效应。Yang 等<sup>[23]</sup>研究了 DBP、DMP、DEP 和 DEHP 对鲍 (*Haliotis diversicolor supertexta*) 的胚胎毒性试验,得出几种 PAEs 的毒性大小为 DBP > DMP > DEP > DEHP。有研究认为由于 DEHP 侧链较长,有较高的脂溶性,使其难于渗透到胚胎细胞中,因此毒性相对较低<sup>[24]</sup>。DEHP 对翡翠贻贝内脏团和外套膜抗氧化防御系统酶具有明显的影响,DEHP 诱导引起 2 种组织内脂质过氧化损伤,并且短期内这种损伤无法消除<sup>[25]</sup>。DEHP 对红鳍笛鲷幼鱼组织酶活性在试验浓度下影响显著,对水生生物存在危害<sup>[26]</sup>。秦浩芳等<sup>[27]</sup>研究发现 DBP 除了对水生生物存在氧化胁迫外,还存在着神经毒性。

研究表明,PAEs 对浮游植物也有直接的损害作用,DBP 对斜生栅藻及天然混合藻类生长具有抑制作用,并呈现明显的剂量-效应关系<sup>[28]</sup>,具体表现在降低藻类的叶绿素 a 含量,破坏细胞内含物,阻止藻细胞分裂等<sup>[29]</sup>,且藻类对 DBP 存在有明显的富集作用,但生物降解作用不明显<sup>[30]</sup>。DBP 抑制藻细胞生

长的主要机制可能是通过作用于短裸甲藻线粒体和细胞膜,导致活性氧(ROS)的过量积累,从而引起藻细胞氧化损伤,最终导致细胞空洞化死亡<sup>[12]</sup>。黄国兰等<sup>[13]</sup>研究了DBP对大型蚤的急性毒性作用,结果表明DBP对大型蚤消化速率、繁殖发育都产生影响。不同种类的邻苯二甲酸酯对藻类的毒性相差很大,总的趋势是酯链上的碳链越长,对藻类的毒性越强<sup>[31]</sup>。

### 3 环境中 PAEs 的污染分布

由于PAEs具有易迁移和难分解的特点,随着塑料和橡胶制品的大量应用,在大气、水体、土壤、生物体乃至人体都发现PAEs的存在<sup>[32]</sup>。

#### 3.1 水体中 PAEs

PAEs可以通过大气沉降、雨水淋溶和工厂排污等途径进入水体。在中国,许多江河湖泊,甚至城市水源水都受到不同程度PAEs污染。

据报道<sup>[33]</sup>,国外的海洋表层水和淡水中的PAEs含量在0.1~300.0 μg/L。杨燕红等<sup>[34]</sup>初步研究表明珠江三角洲流经城市的河流受到PAEs的污染。罗固源等<sup>[35]</sup>研究表明,DMP、DEP、DBP、DEHP和邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)5种PAEs在长江嘉陵重

庆段检出,且大部分监测断面DBP和DEHP浓度已超过GB3833—2002《地表水环境质量标准》规定的标准限值。李桂详等<sup>[36]</sup>发现漓江桂林段水中含有DBP、DMP和DOP等物质,且含量和温度有正相关关系。戴天有等<sup>[15]</sup>对北京工业废水、地表水、地下水和饮用水中的PAEs进行测定,发现均含有DBP、DEHP和DOP。吴谷平等<sup>[37]</sup>对浙江省10个水厂的水源和出厂水进行监测,每个水厂均受到PAEs类物质不同程度的污染。表2列出了一些水体中PAEs的检测结果。

由表3可知,黄河中下游、长江武汉段和广州城区湖泊等地沉积物的PAEs含量较密西西比三角洲地区高。虽然部分地区的PAEs含量低于美国土壤治理标准,但却超过了美国土壤中PAEs的控制标准。与世界上其他国家和地区的沉积物PAEs污染相比,中国一些地区沉积物中PAEs污染相对比较严重<sup>[45]</sup>。这可能是与这些地区塑料制品等工业比较发达,工厂分布密集、人口多、生活及工业污水排放量较大等因素相关<sup>[31]</sup>。通过比较发现,中国境内河流PAEs的主要污染成分为DEHP,其分布特征与工业及农业的生产存在一定的关系,污染重点多分布在工业排污点或城市人口密集区。

表2 某些地区水体中6种PAEs的污染状况

Tab.2 Water pollution in some cities about 6 kinds of PAEs

水源 Source of water	污染物含量 Pollutant content						参考文献 Reference
	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP	
天津	ND ~ 20.847	ND ~ 7.048	ND ~ 20.624	ND	ND ~ 2.337	ND	[10]
上海桶装水	ND	ND	0.6 ~ 1.5	—	—	ND ~ 1.7	[38]
北京地区	ND	ND	0.24 ~ 1.27	0.63 ~ 22.47	ND	—	[39]
上海市区	—	ND ~ 76.28	0.15 ~ 12.68	—	ND ~ 4.00	—	[40]
合肥	ND	ND	3.27 ~ 6.47	ND	1.13 ~ 3.05	ND	[41]
九龙江	0.011 ~ 0.053	0.083 ~ 5.673	1.244 ~ 12.158	—	0.128 ~ 2.231	0.021 ~ 0.311	[42]

注:ND表示未检出;—表示未测。

#### 3.2 沉积物中的 PAEs

由于PAEs具有较小的溶解度,因此在水中,PAEs化合物常吸附于悬浮颗粒物的表面、被水生生物吸收富集或转移至水体沉积物中<sup>[43]</sup>,因此,一般底泥PAEs含量远远高于水体中PAEs含量。据报道,

国外河流沉积物中PAEs含量范围 $0.1 \times 10^{-6} \sim 100.0 \mu\text{g/g}$ <sup>[33]</sup>。中国部分水流域沉积物中的PAEs含量见表3。目前中国尚未制定相应的沉积物及土壤中PAEs的控制标准,通常参照美国公布的土壤中PAEs的控制标准和治理标准<sup>[44]</sup>进行评价,具体标准

限值见表3<sup>[14,44-45]</sup>。为更好地分析中国部分水流域沉积物中 PAEs 含量,表3中同时列出密西西比三角

洲地区沉积物中邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP)等 PAEs 化合物的含量。

表3 部分水域沉积物中主要 PAEs 的含量及美国土壤中 PAEs 标准限值

Tab.3 PAEs contents in some water sediments and American standard limits of PAEs in soil

mg · kg<sup>-1</sup>

水域或标准 Waters or standard	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DNOP
黄河中下游	ND ~ 1.04	ND ~ 0.011	3.63 ~ 72.15	—	5.35 ~ 258.5	ND
长江武汉段	ND ~ 2.24	ND ~ 1.24	11.7 ~ 206.5	—	48 ~ 201.8	ND ~ 0.06
广州城区湖泊	0.10 ~ 1.05	0.001 ~ 0.62	0.08 ~ 1.26	—	0.21 ~ 14.16	ND ~ 0.63
第二松花江	0.01 ~ 0.04	0.01 ~ 0.03	ND ~ 15.34	—	0.47 ~ 29.01	ND
太湖	—	—	1.08 ~ 21.52	—	2.22 ~ 23.93	—
密西西比三角洲	—	—	0.013	—	0.069	—
美国土壤控制标准	0.020	0.071	0.081	1.215	4.350	1.200
美国土壤治理标准	2.000	7.100	8.100	50.00	50.00	50.00

注:ND表示未检出;—表示未测。

### 3.3 水生生物体中的 PAEs

生物体内的 PAEs 含量不仅与其在环境中的暴露浓度有关,而且和 PAEs 的亲脂性和生物富集因子等性质有关<sup>[8]</sup>。PAEs 难以分解,在环境中残留期比较长,且易在水生生物体中富集,因此即使微量的 PAEs 进入水体中,也可能通过食物链逐级放大,在生物体内蓄积到相对较高的浓度<sup>[46]</sup>。如水体幼虫在 0.18 μg/L DOP 中暴露 7 d 后,浓缩因子达 6 000 倍以上<sup>[47]</sup>。

生活在水体中的鱼,与水生态环境变化密切相关,能够敏感地反应出水环境的变化,是生态链的重要组成部分。而且,鱼类作为生活中蛋白质的主要来源之一,其安全卫生与人体健康关系密切。已有研究发现,PAEs 在鱼体内的积累含量随着水体中 PAEs 浓度的升高而增加<sup>[48]</sup>,也有研究表明<sup>[49]</sup>,草鱼、鲫鱼和罗非鱼主要受到 DEHP、DBP 和 DOP 的危害,这一结果与 DEHP 和 DBP 等 PAEs 是中国环境中的主要 PAEs 污染物的相关报道相吻合<sup>[50]</sup>。由于不同 PAEs 化合物的生物富集因子不同,DEHP 和 DBP 这两类 PAEs 在鱼类体内含量虽然相对较高,但 DEHP 和 DBP 在养殖水体中的含量不一定比其他 PAEs (如 DMP) 高;反之亦是。Staples 等<sup>[51]</sup> 和 Gobas 等<sup>[52]</sup> 提出 PAEs 在水生生物食物链中的积累主要受到生物代谢转化的影响。

马保华等<sup>[53]</sup> 在广东省的广州市、番禺区、白云

区、珠海市、中山市和茂名市等 6 个重要的罗非鱼养殖基地采集罗非鱼样,进行 PAEs 含量分析,结果显示: DnBP 在所有样品中都有检出,且最高含量 38.2 mg/kg, DEP 和 DEHP 的检出率 90% 以上。李潇等<sup>[49]</sup> 探讨了珠江三角洲地区养殖鱼类体内 PAEs 的污染状况,结果显示, PAEs 在养殖鱼体内的含量与养殖鱼类的品种之间并没有显著的相关性,但是,针对不同地区养殖同种鱼类体内含量差异的分析具有统计学意义,这在一定程度上能够说明该养殖地区环境中 PAEs 污染状况。因此,对鱼体内 PAEs 的含量及种类进行分析,对于掌握一个地区 PAEs 污染状况具有重要的参考价值。

## 4 PAEs 的检测方法及风险评估

### 4.1 PAEs 的检测方法

对环境 PAEs 的检测方法主要包括样品前处理及检测分析两方面。

#### 4.1.1 样品前处理

通常采用液-液萃取、固相萃取、固相膜萃取和固相微萃取等方法进行水样处理。PAEs 在水中不易溶解,一般只有 μg/L 数量级,监测水中这类物质必须经过富集处理。EPA 采用标准方法(606 方法)液-液萃取法测定城市和工业废水中的 PAEs。胡雄星等<sup>[54]</sup> 也采用了液-液萃取法对黄浦江表层水进行

了分析。固相萃取(SPE)可用于SPE-GC-MS、SPE-LC-MS在线分析。Brossa等<sup>[55]</sup>采用SPE-GC-MS在线联用技术分析了水中的DBP、BBP和DEHP。而德国和荷兰等一些国家在系统分析方案(SAMOS)及河水水质监测中运用了SPE的在线技术。于涵等<sup>[56]</sup>采用固相萃取方法对检测水样进行前处理。对于沉积物及生物样的处理多采用超声萃取和索氏萃取等方法。

#### 4.1.2 分析检测

国内外对PAEs分析检测方法报道比较多。近年来,关于PAEs的检测技术发展迅速,随着仪器更新和分析方法的改进,红外光谱法(IR)、薄层色谱法(TLC)、高效液相色谱(HPLC)、核磁共振法(NMR)、荧光光谱法和固相萃取-毛细管气相色谱法都已经被广泛地用来分析检测PAEs。而早期检测方法如滴定法、比色法和分光光度法等灵敏度较低、选择性相对较差,其中,荧光光度法虽然定量能力较强,但定性能力较差,且PAEs在结构上存在着高度相似性,该方法很难分辨出复杂样品中PAEs种类。与其他方法相比,色谱法具有分离率高、应用范围广、分析速度快、样品使用量少、灵敏度高和选择性高等优点。随着研究的深入,对PAEs的检测水平的要求不断提高,兼具GC、HPLC的高分离能力和质谱(MS)的高灵敏检测能力的仪器联用方法GC-MS和HPLC-MS等应用日益广泛<sup>[57]</sup>。

中国标准中规定采用气相色谱法测定水和工业废水中DMP、DBP和DNOP。国际上一般采用气相色谱-质谱联用技术和液相色谱法分析水中PAEs。EPA的规范方法是GC-ECD-MS;日本采用GC-MS和液相色谱法<sup>[58]</sup>;金朝辉等<sup>[59]</sup>采用气相色谱法;胡雄星等<sup>[54]</sup>使用气质联用法;王小逸等<sup>[39]</sup>应用液相色谱法。

## 4.2 风险评估

对于化学物质的环境健康风险评估程序,使用最普遍的是1983年美国科学院公布的四步法<sup>[60]</sup>,即危害鉴别(Hazard Identification)、暴露评估(Exposure Assessment)、剂量反应分析(Dose-Response Analysis)以及风险描述(Risk Characterization)。水环境健康风险评估主要针对水环境中对人体有害的物质,这些物质可以分为2类:基因毒物质和躯体毒物质。前者包括放射性污染物和化学致癌物质,后者则指非化学致癌物。根据世界卫生组织(WHO)和国际癌症研究机构(IARC)编制的权衡化学物质的致癌程度分

类<sup>[35]</sup>,DEP、DBP和DEHP均属于化学非致癌物质范畴,因此选取化学非致癌物质人体健康危害风险度计算模型进行评价,其参考剂量(RfD)均根据EPA公布的多种有毒物质有关暴露途径参考剂量值进行确定。

参照欧盟和美国EPA规定的PAEs安全日摄入量(TDI),即每kg体重20~37 $\mu\text{g}/\text{d}$ 的标准<sup>[16]</sup>,PAEs对人体健康产生的影响还需进一步调查研究。

## 5 展望

综上所述,PAEs在环境中存在较为普遍,建议继续深入开展如下几方面的研究。

开展多种PAEs联合毒性的研究。国内对水生生物体中的PAEs含量及危害研究还不够全面,许多毒理试验<sup>[49]</sup>多是针对PAEs中的一种物质进行的,而现实生活中通常有许多种PAEs同时存在,这对于环境中PAEs污染的分布状况和危害程度的正确评估较为不利。因此有必要进行2种甚至多种PAEs联合毒性的研究,以及PAEs化合物与其他污染物,如多氯联苯<sup>[61]</sup>、滴滴涕<sup>[62]</sup>、菊酯类<sup>[63]</sup>和多环芳烃等的共同作用的探究。对鱼类等水生生物的致畸、致癌和致突变<sup>[64]</sup>的研究也越来越有必要。

开展水生生物的生态安全评价。随着PAEs的大量使用,其对环境的污染加剧,探索其对生态环境种群和结构的改变、生物链的影响以及完善PAEs对中国特有水生生物的生态安全评价显得格外重要。

加强治理PAEs污染方法的研究。目前,国内对PAEs的研究主要针对该类化合物的污染危害、污染状况和分布规律等方面,而涉及对PAEs污染治理的研究相对较少。因此,加强对治理PAEs污染的方法和措施方面的探究很有意义。

加强PAEs环境行为效应的研究。在研究PAEs的环境行为过程中,目前关于单一因素作用过程对PAEs化合物在环境中迁移降解所产生的影响的研究相对较少,如光化学降解、颗粒吸附、水解以及生物降解等。

### 参考文献:

- [1] 石万聪,盛承祥.增塑剂[M].北京:化学工业出版社,1987.
- [2] 任仁.警惕邻苯二甲酸酯污染田[J].大学化学,2003,18(6):33-36.

- [ 3 ] Klamsmemier R E. Microbial biodeterioration [M]. London: Academic Press, 1981: 431.
- [ 4 ] Harris C A, Parker M G, Sumpter J P. The estrogenic activity of phthalate esters *in vitro* [J]. Environ Health Persp, 1997, 105(8): 802 - 811.
- [ 5 ] 厉曙光. 邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯对小鼠微核和精子的影响[J]. 卫生研究, 2006, 35(2): 228 - 229.
- [ 6 ] Holger M K, Hermann M. New metabolites of di(2 - ethylhexyl) phthalate(DEHP) in human urine and serum after single oral doses of deuterium - labelled DEHP[J]. Arch Toxicol, 2005, 79(7): 367 - 376.
- [ 7 ] 齐文启, 孙宗光. 痕量有机污染物的监测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 8 - 13.
- [ 8 ] 胡晓宇, 张克荣, 孙俊红, 等. 中国环境中邻苯二甲酸酯类化合物污染的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(1): 9 - 14.
- [ 9 ] 陈阳. 水环境激素 - 邻苯二甲酸酯类的检测及降解研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
- [ 10 ] 王振坤. 邻苯二甲酸酯类化合物在海河河口水环境中行为研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
- [ 11 ] 郑晓英, 周玉文. 城市污水污泥中邻苯二甲酸酯的研究[J]. 给水排水, 2005, 31(11): 27 - 30.
- [ 12 ] 别聪聪, 李锋民, 李媛媛, 等. 邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻活性氧自由基的影响[J]. 环境科学, 2012, 33(2): 442 - 447.
- [ 13 ] 黄国兰, 孙红文, 高娟, 等. 邻苯二甲酸二丁酯对大型蚤(*Daphnia magna*)的毒性作用研究[J]. 环境化学, 1998, 17(5): 428 - 433.
- [ 14 ] Giam C S, Chan H S, Neff G S, et al. Phthalate esters plasticizers; a new class of marine pollutant [J]. Science, 1978, 199: 419 - 421.
- [ 15 ] 戴天有, 周文敏. 水和废水中酞酸酯的测定[J]. 中国环境科学, 1994, 14(2): 85 - 89.
- [ 16 ] Anderson D, Yu T W, Hincal F. Effect of some phthalate ester in human cells in the comet assay[J]. Teratog Carcinog Mutagen, 1999, 19(4): 275 - 280.
- [ 17 ] Saillenfait A M, Langonne I, Le H B. Effects of mono - n - butyl phthalate on the development of rat embryos: *in vivo* and *in vitro* observations [J]. Pharmacol Toxicol, 2001, 89(2): 104 - 112.
- [ 18 ] Sørensen L K. Determination of phthalates in milk and milk products by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2006, 20(7): 1135 - 1143.
- [ 19 ] Fromme H, Gruber L, Schlummer M, et al. Intake of phthalate and di(2 - ethylhexyl) adipate: results of the integrated exposure assessment survey based on duplicate diet samples and biomonitoring data [J]. Environ Int, 2007, 33(8): 1012 - 1020.
- [ 20 ] Lovekamp - Swan T, Davis B J. Mechanisms of phthalate ester toxicity in the female reproductive system [J]. Environ Health Persp, 2003, 111(2): 139 - 145.
- [ 21 ] Mayer Jr F L, Sanders H O. Toxicology of phthalic acid esters in aquatic organisms [J]. Environ Health Persp, 1973(6): 153 - 157.
- [ 22 ] 张灿, 杨雪, 何桢, 等. 邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)对斑马鱼的毒性效应研究[J]. 水生态学杂志, 2010, 3(6): 105 - 109.
- [ 23 ] Yang Z, Zhang X, Cai Z. Toxic effect of several phthalate esters on the embryos and larvae of abalone *Haliotis diversicolor supertexta* [J]. Chin J Oceanol Limnol, 2009, 27(2): 395 - 399.
- [ 24 ] Staples C A, Adams W J, Parkerton TF, et al. Aquatic toxicity of eighteen phthalate esters [J]. Environ Toxicol Chem, 1997, 16(5): 875 - 891.
- [ 25 ] 蔡文贵, 秦洁芳, 贾晓平, 等. 邻苯二甲酸二乙基己酯对翡翠贻贝生化指标的影响[J]. 生态学杂志, 2012, 31(1): 100 - 105.
- [ 26 ] 秦洁芳, 陈海刚, 蔡义贵, 等. 邻苯二甲酸二乙基己酯(DEHP)胁迫下红鳍笛鲷不同组织生化指标的变化[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(3): 409 - 415.
- [ 27 ] 秦洁芳, 陈海刚, 蔡文贵, 等. 邻苯二甲酸二丁酯对红鳍笛鲷幼鱼的胁迫效应[J]. 中国水产科学, 2011, 18(5): 1125 - 1131.
- [ 28 ] Hu Q Q, Xiong L, Tian Pei X Z, et al. Toxic effects of dibutyl phthalate (DBP) on *scenedesmus obliquus* [J]. Aisa J Ecotoxicol, 2008, 3(1): 87 - 92.
- [ 29 ] 吴邦灿, 费龙. 现代环境监测技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.
- [ 30 ] Liu H, Shen X, Sun L, et al. Accumulation and biodegradation of dibutyl phthalate in *Chlorella vulgaris* [J]. J Ecol, 2009, 28(7): 13135 - 1339.
- [ 31 ] 陈玺, 孙继朝, 黄冠冕, 等. 酞酸酯类物质污染及其危害性研究进展[J]. 地下水, 2008, 30(2): 57 - 59.
- [ 32 ] Mariko M, Mutsuko H K, Makoto E. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: a review of recent studies on reproduction [J]. Regulay Toxicol Pharm, 2008, 50: 37 - 49.
- [ 33 ] Sung H H, Kao W Y, Su Y J. Effects and toxicity of phthalate esters to hemocytes of giant freshwater prawn, *Macrobrachium rosenbergii* [J]. Aquat Toxicol. 2003, 64(1): 25 - 37.
- [ 34 ] 杨燕红, 闵育顺. 珠江三角洲一些城市水体中微量有

- 机污染物的初步研究[J]. 环境科学学报, 1998, 18(3): 271-277.
- [35] 罗固源, 梁艳, 许晓毅, 等. 长江嘉陵江重庆段邻苯二甲酸酯污染及评价[J]. 三峡环境与生态, 2009, 2(3): 43-48.
- [36] 李桂详, 黄跃武. 漓江桂林段酞酸酯类污染调查[J]. 环境监测管理与技术, 1995, 7(5): 20-21.
- [37] 吴平谷, 韩关根, 王惠华, 等. 饮用水中邻苯二甲酸酯类的调查[J]. 环境与健康杂志, 1999, 16(6): 338-339.
- [38] 王儒静. 环境内分泌干扰物邻苯二甲酸酯类的检测方法研究[D]. 上海: 同济大学, 2008.
- [39] 王小逸, 林兴桃, 客慧明, 等. 北京地区家庭中邻苯二甲酸酯类环境污染物的调查[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(10): 820-821.
- [40] 张蕴晖, 陈秉衡, 郑力行, 等. 环境样品中邻苯二甲酸酯类物质的测定与分析[J]. 环境与健康杂志, 2003, 9: 283-286.
- [41] 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.
- [42] 陆洋, 袁东星, 邓永智. 九龙江水水源及其出厂水邻苯二甲酸酯污染调查[J]. 环境与健康杂志, 2007, 2(6): 438-440.
- [43] 李海涛, 黄岁. 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.
- [44] New York State Department of Environmental Conservation. SVOCs soil cleanup objectives[S/OL]. Appendix A of TAGM # 4046. 2003. <http://www.dec.state.ny.us/website/der/tagms/prtg4046c.html>.
- [45] 崔学慧, 李炳华, 陈鸿汉, 等. 中国土壤与沉积物种邻苯二甲酸酯污染水平及其吸附研究进展[J]. 环境生态学报, 2010, 19(2): 472-479.
- [46] Vitali M, Guidotti M, Macilenti G, et al. Phthalate esters in freshwater as markers of contamination sources; a site study in Italy[J]. Environ Intl, 1997, 23(3): 337-347.
- [47] US EPA. National Primary Drinking water Regulations, Federal Register, 40CFR I, Part 141[M]. Washington DC: US Environmental Protection Agency, 1991.
- [48] 丁鹏, 赵晓松, 刘剑峰, 等. 酞酸酯类化合物(PAEs)研究新进展[J]. 吉林农业大学学报, 1999, 21(3): 119-123.
- [49] 李潇, 聂湘平, 潘德博, 等. 养殖鱼体邻苯二甲酸酯含量与分布特征[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25(3): 202-204.
- [50] 王小逸, 林兴桃, 客慧明, 等. 邻苯二甲酸酯类环境污染健康危害研究新进展[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(9): 736-738.
- [51] Staples C A, Peterson D R, Parkerton T F, et al. The environmental fate of phthalates esters: a literature review[J]. Chemosphere, 1997, 35(4): 667-749.
- [52] Gobas F A, Mackintosh C E, Webster G, et al. Bioaccumulation of phthalate esters in aquatic food-webs[M]. Series anthropogenic compounds. Berlin Heidelberg: Springer press, 2003: 201-225.
- [53] 马保华, 王兆梅, 李娜, 等. 养殖罗非鱼肉中邻苯二甲酸酯残留分析[J]. 食品工业科技, 2012, 33(4): 56-59.
- [54] 胡雄星, 韩中豪. 黄浦江表层水体中邻苯二甲酸酯的分布特征及风险评价[J]. 环境化学, 2007, 2(26): 258-259.
- [55] Bross L, Marce R M, Borrell F, et al. Application of on-line-solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry to the determination of endocrine disruptors in water samples[J]. J Chroma A, 2002, 963: 287-294.
- [56] 于涵, 胡建英. 北方某水厂原水和处理过程中邻苯二甲酸酯类的监测[J]. 给水排水, 2005, 31(6): 20-23.
- [57] 陈海婷, 魏丹毅, 郭智勇. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的分析方法研究进展[J]. 塑料助剂, 2008, (1): 17-21.
- [58] 林兴姚, 王小逸, 任仁, 等. 环境内分泌物-邻苯二甲酸酯的研究[J]. 环境污染及防治, 2003, 25(5): 286-289.
- [59] 金朝辉, 黄国兰, 李红亮, 等. 水中邻苯二甲酸酯类化合物的预富集[J]. 环境科学, 1998, 19(1): 63-66.
- [60] National Research Council. Risk assessment in the federal government: managing the process[M]. Washington DC: National Academy Press, 1983.
- [61] 李秀丽, 赖子尼, 穆三妞, 等. 珠江入海口表层沉积物中多氯联苯残留与风险评价[J]. 生态环境学报, 2012, 21(12): 135-140.
- [62] 穆三妞. 珠江河口滴滴涕、六六六的残留水平及污染特征[D]. 上海: 上海海洋大学, 2012.
- [63] 赵李娜, 赖子尼, 李秀丽, 等. 朱江河口沉积物中拟除虫菊酯类农药污染及毒性评价[J]. 生态环境学报, 2013, 22(8): 1408-1413.
- [64] 王蕊, 李厚勇, 王子兰, 等. 邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯致畸致突变实验研究[J]. 生态学杂志, 2002, 14(2): 120-121.

## Research review of phthalates esters pollutants in environment

ZHANG Weizhen<sup>1,2</sup>, LAI Zini<sup>1\*</sup>, ZHAO Lina<sup>1,2</sup>, WANG Chao<sup>1</sup>, PANG Shixun<sup>1</sup>, YANG Wanling<sup>1</sup>

(1. Fishery Eco – environment Monitoring and Evaluation Function Laboratory of Pearl River Valley, Fishery Eco – environment Monitor Center of Pearl River Valley, Pearl River Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510380, China; 2. College of Aquatic and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** Phthalates esters (PAEs), as a persistent organic pollutant, is a typical environmental estrogen. Currently PAEs is used as plasticizer and softeners in plastics industry. Based on the characteristics of PAEs, the author summarized its distribution, endanger in the water and the water pollution situation in recent years, which is aimed to provide a reference for the evaluation of the safety of PAEs to aquatic organisms and the impact of water ecology environment. [ Chinese Fishery Quality and Standards, 2014, 4(4):13 – 20 ]

**Key words:** phthalates esters; water environment; distribution; pollution ; hazards

**Corresponding author:** LAI Zini, znlai01@163.com