

邻苯二甲酸酯类化合物在环境中的污染特征、生态风险及人体暴露

范 洁

哈尔滨师范大学地理科学学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2024年10月8日; 录用日期: 2024年11月6日; 发布日期: 2024年11月14日

摘 要

邻苯二甲酸酯(PAEs)是最重要且广泛使用的增塑剂。PAEs的生物累积性使其对环境的影响受到广泛关注。由于全球近年来的经济发展和人口增长, PAEs的生产和消费量大幅上升, 对若干环境分区造成了相关的污染威胁。本综述的目的是系统地介绍各种环境介质(包括水环境、空气、土壤)中PAEs的存在情况, 并评估人体对PAEs的暴露。这揭示了一种位置依赖性, 这种依赖性可归因于经济和工业发展的区域差异以及特定的地理位置。确定了进一步研究PAEs在不同环境介质中的运输和转化行为以及PAEs控制技术的必要性, 作为有效评估潜在生态和健康风险的一种手段。

关键词

邻苯二甲酸酯(PAEs), 污染特征, 生态风险, 人体暴露

Pollution Characterization, Ecological Risks and Human Exposure to Phthalates in the Environment

Jie Fan

College of Geographical Science, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Oct. 8th, 2024; accepted: Nov. 6th, 2024; published: Nov. 14th, 2024

Abstract

Phthalates (PAEs) are the most important and widely used plasticizers. The bioaccumulative nature of PAEs has led to widespread concern about their impact on the environment. As a result of global economic development and population growth in recent years, the production and consumption of

PAEs have risen dramatically, posing an associated pollution threat to several environmental sub-regions. The aim of this review is to systematize the presence of PAEs in various environmental media (including the aqueous environment, air, and soil) and to assess human exposure to PAEs. This revealed a location dependence that can be attributed to regional differences in economic and industrial development as well as to specific geographic locations. The need for further studies on the transport and transformation behavior of PAEs in different environmental media and on control technologies for PAEs was identified as a means of effectively assessing potential ecological and health risks.

Keywords

Phthalates (PAEs), Pollution Characterization, Ecological Risks, Human Exposure

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在过去的几十年中,全球各种工业制造产品(包括食品包装、玩具和电子产品)中增塑剂的消费量大幅增加。邻苯二甲酸酯(PAE)是最重要且广泛使用的增塑剂[1]。PAEs 通常在塑料生产过程中添加,以提高其透明度、强度、可塑性和耐久性。2014 年全球共产生 590 万吨 PAEs, 占塑化剂总消费量的 70% [2]。PAEs 的大量使用不可避免地导致其释放到环境中。PAEs 包含 30 多种化合物,多为无色、无味、油状粘稠液体,不易挥发,难溶于水,易溶于甲醇、丙酮、苯等有机溶剂,沸点在 190℃~530℃之间,熔点基本小于-25℃。这类化合物的低熔点和高沸点特性使它们能用作增塑剂、传热液和梳理剂被广泛应用[3]。PAEs 通常以氢键和范德华力结合于塑料制品,因此在生产、应用和处置过程中,PAEs 很容易脱落、扩散渗入环境。

PAEs 具有生殖毒性,肝脏毒性,免疫毒性,神经毒性,生长发育毒性等多种毒性作用[4]。人群研究显示,邻苯二甲酸酯也会影响睡眠状况,一项基于美国数据库中 16~17 岁人群的研究显示,与对照相比,尿液中邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)、邻苯二甲酸单(羧基壬基)酯(MCNP)、邻苯二甲酸单(羧辛基)酯(MCOP)和邻苯二甲酸单异丁基酯(MIBP)的四分位间距增加与青春期人群睡眠时间短有关,风险分别为 1.48 (95% CI = 1.02, 2.16), 1.64 (95% CI = 1.17, 2.32), 1.46 (95% CI = 0.99, 2.16), 和 1.92 (95% CI = 1.08, 3.43) [5], 一项邻苯二甲酸酯与墨西哥青少年睡眠的相关性研究显示,按性别分层时,MCOP 与女性青少年较长的睡眠时间显著相关 10.0 (95% CI: 0.1, 20.0), 4,4'-二羟基二苯基丙烷(BPA)与男性青少年较晚的睡眠时间呈显著正相关 0.4 (95% CI: 0.1, 0.6), DEHP 与女性青少年睡眠时间晚 0.3 小时相关(95% CI: 0.1, 0.5) [6]。

近年来,虽然对几种特定的邻苯二甲酸酯类化合物在环境中的存在和生态风险等方面进行了大量研究,但对常用邻苯二甲酸酯类化合物的现有知识进行总结的综合性研究尚不多见。本研究收集了有关邻苯二甲酸酯类化合物在环境中的污染特征及生态风险的文献,本文对 PAEs 的研究进展进行了综述,并对 PAEs 的未来研究方向进行了展望。

2. 邻苯二甲酸酯的性质、生产和使用

PAEs 被添加到塑料中以提高其柔韧性和耐用性。PAEs 可分为低分子量(LMW) PAEs 和高分子量

(HMW) PAEs，前者在骨架中含有 3~6 个碳原子，后者在骨架中含有 7~13 个碳原子[7]。低分子量 PAEs 主要应用于医疗器械、粘合剂、油墨，以及涂料中。HMW PAEs 通常用于地板、电线、涂层织物和汽车应用的生产[8]。PAEs 中烷基链的长度在其构效关系中起关键性作用，因此，烷基链长度会影响 PAE 的生物学效应[9]。

自 20 世纪 30 年代以来，邻苯二甲酸酯类已广泛用于塑料、油漆、润滑剂、粘合剂、杀虫剂、包装和化妆品[10]。PAEs 的全球年产量约为 600~800 万吨，2017 年至 2022 年的全球消费量估计增长率为 1.3% [11]。在常用的 PAEs 中，邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)是主要的同系物[12]。PAEs 通过弱分子间作用力而非化学共价键加入聚合物基质中，这使得其在生产、储存、使用和处置过程中易于释放到环境中[13]。除工业生产外，一些邻苯二甲酸酯类化合物还可通过水生生态系统中的藻类和蓝藻从头合成[14]。由于它们的负面宣传，PAEs 的使用受到政府的管制。例如，DEHP 已被添加到美国和中国的优先水污染物黑名单中[15]。大多数 PAE 具有低挥发性、低水溶性和高亲脂性。因此，大多数 PAEs 在水生环境中具有稳定的化学性质[16]。PAEs 的水解速率受其结构特征和环境的显著影响。邻苯二甲酸二甲酯(DMP)的水解半衰期计算值为 4 个月，而 DEHP 的水解半衰期超过 100 年[17]。

3. 环境中邻苯二甲酸酯污染特征

3.1. 水环境中的邻苯二甲酸酯

由于其在日常生活中的广泛使用，PAEs 不可避免地被释放到水生环境中(见表 1)。邻苯二甲酸酯广泛分布于地表水、地下水、海水中。

Table 1. Presence of phthalates in water (µg/L)
表 1. 水中邻苯二甲酸酯的存在情况(µg/L)

地区	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP
中国南京	0.003~0.499	0.0073~0.051	0.01~6.165	0.044	1.197~6.205	/
中国武汉	0.1	/	35.65	/	3.9~54.73	0.07~3.2
中国天津	/	/	0.35~40.688	/	3.54~101.1	/
瑞典	/	0.01~0.03	0.02~0.06	/	0.01~0.04	0.5
德国	/	/	0.12~8.8	/	0.33~97.8	/
尼日利亚	/	1480~1755	2080~2705	/	255~480	/
法国	0.03~0.05	0.025~0.092	0.14~0.22	0.023~0.035	0.307~0.708	/
英国	/	/	0.16~1.36	0.07~0.14	/	/

地表水很容易受到人类活动的影响。在亚洲、非洲、欧洲、北美洲、南美洲和大洋洲的全球地表水样本中广泛检测到了 PAEs，共检测到 16 种常用的 PAEs [18]。地表水中邻苯二甲酸酯的浓度主要在 ng/L~mg/L 范围内[19]。DEHP、邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP)和 DBP 通常是主要同系物，因为它们的消耗量和水溶性较高[20]。除了这些常见的邻苯二甲酸酯外，在中国城市湖泊的地表水采样中还检测到了 ng/L 水平的其他各种邻苯二甲酸酯。邻苯二甲酸酯在地表水中的分布受多种因素的影响。首先，由于降水和径流的变化，季节可能会影响 PAEs 的浓度。在中国长江流域地表水中，PAEs 总浓度呈现平季 > 丰水期 > 枯水期的趋势。观察到巢湖的 PAEs 浓度在夏季高于春季，进一步表明季节差异[21]。此外，人类活动是影响地表水中 PAEs 浓度的另一个关键因素。例如，PAEs 浓度沿着人类活动梯度而增加，并受到

工业发展和农业活动等因素的影响[22]。墨西哥城的邻苯二甲酸酯浓度与不同水生来源的化学迁移有关，证实了这一趋势[23]。在中国长江流域，与上游地区相比，中游和下游地区的化学品浓度较高，这表明区域城市化和工业化水平影响 PAEs 的浓度。此外，滨江环境(即，流体动力学条件)对 PAEs 的空间分布也有很大影响[24]。邻苯二甲酸酯在地表水中的分布也会受到不同邻苯二甲酸酯不同化学性质的影响。例如，具有较长/分支烷基的 PAEs 更可能被地表水中的悬浮颗粒物吸附[24]。分子量可以显著影响化合物在地表水和沉积物之间的分配[25]。

释放到环境中的 PAEs 最终会进入地下水。在从波兰、中国和墨西哥、伊朗、美国、印度和奥地利等国家采集的地下水中，共广泛检测到 9 种邻苯二甲酸酯(邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPrP)、DBP、DiBP、DEHP、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、DEHP 和邻苯二甲酸二辛酯(DOP))，浓度主要在 ng/L 至 $\mu\text{g/L}$ 范围内[26]。与地表水相比，地下水中的邻苯二甲酸酯浓度一般较低。与地表水一样，DBP 和 DEHP 通常是地下水中检测到的主要同系物。人类活动、环境因素和水文地质因素都可能影响 PAEs 在地下水中的分布。在波兰的城市污水处理厂和城市固体废物填埋场附近收集地下水，下游威尔斯井中的邻苯二甲酸酯类化合物的总体浓度高于上游监测威尔斯井中的浓度。检测到的浓度高达 $27.9\text{ }\mu\text{g/L}$ 。与人为因素相比，水文地质因素在预测始新世岩溶含水层中 PAEs 的存在和浓度方面发挥着更重要的作用。PAEs 浓度的空间分布变化也可归因于不同的采样季节、经济发展和区域水资源类型[27]。

PAEs 被认为通过不同的途径进入海洋环境，如陆上流出、海气交换、大气沉积和废水排放。海水中的邻苯二甲酸酯的含量并不均匀。这些化学物质的空间和季节分布变化已被观察到。一般而言，近岸区域的 PAEs 浓度高于近海区域[28]。这可能与人类活动的存在、工业废物排放、沿岸流输运、河流输入和污水量有关[29]。对 PAE 垂直分布的评估表明，海水表层和底层区域的 PAE 浓度高于中部区域。海水底部区域的高邻苯二甲酸酯浓度可能是海底垃圾释放邻苯二甲酸酯所致。季节和潮汐也显著影响 PAE 浓度。高浓度的 PAEs 更可能出现在潮汐较强的旱季[30]。PAEs 可通过大气迁移和沉积迁移到大西洋和北冰洋的偏远地区。从挪威海岸到北极高纬度地区的海水中 PAEs 浓度沿着纬度增加而降低[31]。

3.2. 空气中的邻苯二甲酸酯

由于邻苯二甲酸酯类的挥发性较低，预计它们在大气环境中的参与程度有限。大气中邻苯二甲酸酯的污染情况见表 2。在空气和雨水中都发现了邻苯二甲酸酯类化合物的存在。PAEs 主要通过废物燃烧中的挥发进入大气的报告。在城市地区，工业排放物和汽车尾气已被发现是大气 PAEs 的主要来源的报告[32]。在毗邻中国首都的特大型城市天津，DEHP 已被证明是 PM2.5 (粒径达 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒)和 PM10 (粒径达 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒)中的主要 PAE 化合物，浓度高达 98.29 ng/m^3 ，其次是 DnBP，最大浓度为 12.9 ng/m^3 。其他 PAEs 的浓度均低于 1 ng/m^3 的报告。南京市空气中 DEHP 为中度污染(最高达 357 ng/m^3)，其次为 DnBP (最高达 89 ng/m^3)。DnBP 是城市市区和郊区最常检测到的丰富 PAE 的报告[33]。大气中邻苯二甲酸酯类化合物的总体趋势显示，DEHP 的平均水平显著高于中国的其他邻苯二甲酸酯类化合物。

Table 2. Presence of phthalates in the atmosphere (ng/m^3)
表 2. 大气中邻苯二甲酸酯的存在情况(ng/m^3)

地区	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP
中国天津	0.88	0.73	12.9	0.15	98.29	0.83
中国南京	1.9~7.3	0.08~3.7	4.1~20.0	0.01~2.1	3.4~12.0	/
中国台州	0.02	0.18~0.9	7.99~13.74	0.02~0.07	80.62~164.87	/
法国巴黎	0.5	10.7	22.2	4.6	18.9	0.5

续表

美国加州	/	610.0	18.0	8.5	230.0	/
荷兰	0.008~0.018	0.24~0.43	0.28~0.8	0.15~0.26	0.69~1.7	0.038~0.25
法国巴黎	0.116	0.333	0.592	0.081	0.423	0.01

希腊的研究表明，城市交通区的 DEHP 浓度(从 4.63 ng/m³ 到 45.0 ng/m³)明显高于城市工业区(高达 6.50 ng/m³)，这意味着 PAEs 可能已通过车辆排放进入空气中的报告。同样，在荷兰，工业场地的 PAE 浓度比背景场地高出约 5.8 倍。在中国的雨水中也检测到邻苯二甲酸酯，DEHP 和 DnBP 的水平均超过 1 μg/L。据报道，美国 DEP 和 BBP 的环境浓度显著高于中国和巴黎郊区和城市地区的浓度的报告[34]。在欧洲雨水中也检测到了类似的 PAE 浓度的报告。

3.3. 土壤中的邻苯二甲酸酯

土壤中的 PAEs 污染(见表 3)主要是由农用塑料膜、市政生物固体、农用化学品和废水灌溉的应用引起。植物对 PAE 的吸收和代谢的研究表明，一些 PAE 化合物可以通过土壤迁移并到达地下水或通过作物或植物中的积累进入食物供应[35]。在中国的几种土壤类型中已检测到邻苯二甲酸酯类化合物，据报道，中国北方的水平高于中国南部[36]。新疆南部棉田的土壤中 PAEs 浓度最高，DnBP 范围为 11.15~57.7 mg/kg，DEHP 范围为 103.5~149 mg/kg [37]。Xu 等人测量了两种类型的耕地土壤(潮土和黑土)中的 DnBP 和 DEHP 浓度。结果表明，DnBP (2.75~29.37 mg/kg)是主要污染物，而 DEHP (0.49~7.99 mg/kg)是主要污染物，邯郸潮土中的 PAEs 浓度高于哈尔滨黑土中的 PAEs 浓度的报告。Kong 等人的研究表明，耕地土壤中的 PAE 水平比荒地土壤中的高得多，并且 DEHP 和 DnOP 对蔬菜土壤的污染与塑料薄膜的消耗之间存在着明显的联系[38]。

Table 3. Presence of phthalates in soil (mg/kg)
表 3. 土壤中邻苯二甲酸酯的存在情况(mg/kg)

地区	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP
中国东北	/	0.18~1.36	0.16~1.56	/	0.51~2.15	/
中国西北	/	0.18~0.25	0.38~0.39	/	0.17~2.17	/
中国北方	0.2	0.15~2.61	0.14~0.98	/	0.51~2.18	/
华东	/	1.29	0.21~1.38	/	0.2~5.98	/
中国南方	/	0.17	0.26	/	0.54~3.42	/
中国西南	/	0.37	0.51~0.64	/	1.02~2.08	/
丹麦	/	0.009	0.061	/	/	/
英国	0.0001	0.0002	0.008	/	0.022	0.012
荷兰	/	/	0.006	/	/	/

Sun 等人回顾了包括 PAEs 在内的中国重点有机污染物，发现 PAEs 在华北和华中地区的浓度较高，但自 2005 年以来，PAEs 在华南地区的浓度呈上升趋势[39]。这些研究表明，土壤中的 PAEs 污染物主要来源于人类的农业活动。然而，城市化也可能增加 PAEs 污染。Yang 等发现，黄河三角洲滨州市土壤中 PAEs 普遍存在，城区土壤中以 DEHP 为主，浓度范围为 1.465 mg/kg~6.3 mg/kg，郊区土壤中以 DnBP 为

主, 浓度范围为 0.001 mg/kg~11.24 mg/kg [21]的报告。据报道, 长江三角洲(YRD)农业土壤中的 PAE 水平高于其他任何地区, 该地区占中国 GDP 的 15%。在过去十年中, 很少有研究报告其他国家土壤中的邻苯二甲酸酯类化合物水平, 但在有数据的情况下, 其浓度远远低于中国的平均水平[40]。在中国, 土壤中邻苯二甲酸酯类化合物 DEHP 和 DnBP 的平均水平显著高于其他邻苯二甲酸酯类化合物, 观察到南方的土壤邻苯二甲酸酯类化合物污染程度高于北方, 并且从 2003 年至今, 土壤邻苯二甲酸酯类化合物的浓度呈现出增加的趋势, 此外, 报告的邻苯二甲酸酯类化合物浓度存在区域差异。表明这种污染与快速城市化和经济增长有关[36]。

4. 邻苯二甲酸酯的生态影响及人体暴露

4.1. PAEs 对生态环境的影响

PAEs 已被证明影响环节动物(水生和陆生)、软体动物、甲壳动物、昆虫、鱼类和两栖动物的繁殖, 损害甲壳动物和两栖动物的发育并诱导遗传畸变[41]。许多研究集中在不同物种的鱼类和哺乳动物中 PAEs 的内分泌干扰作用。最近的一项研究报告称, 长期暴露于 DEHP 会破坏海鱼的内分泌功能, 雄性海鱼比雌性海鱼更敏感[42]。邻苯二甲酸酯类化合物的水生毒性在各类化合物中差异很大, 只有低级烷基链长(C1~C4)始终具有毒性[43]。文献数据显示 DMP、DEP、DnBP 和 BBP 对淡水和盐水藻类、无脊椎动物和鱼类始终具有急性和慢性影响。烷基链长度等于 C6 (DEHP、DnOP)的 PAEs 对水生生物无急性毒性, 仅在浓度显著高于其水溶性时报告了急性毒性。

研究还侧重于土壤生态系统中 PAE 的生物累积/生物浓缩。Cai 和 Mo 调查了在 PAE 污染土壤中生长的植物的生物富集因子(BCF), 发现其值通常低于 1 的报告。Sun 等人使用莴苣、草莓和胡萝卜植物进行了一项栽培研究, 以确定植物吸收 DnBP 和 DEHP 及其主要代谢物邻苯二甲酸一正丁酯(MnBP)和邻苯二甲酸一(2-乙基己基)酯(MEHP)的潜力。四种化合物的 BCF 值范围为 0.16 ± 0.01 至 4.78 ± 0.59 的报告。有研究表明, 虽然各种蔬菜植物都有吸收土壤中 PAEs 的能力, 但从根到地上部的转运能力相对较弱。一旦进入植物体内, 邻苯二甲酸二酯很容易代谢成其单酯, 突出了人类通过食用在受邻苯二甲酸二酯污染的土壤中种植的蔬菜而暴露的潜在风险的报告。

4.2. PAEs 对人体健康的影响

人类可主要通过日常饮食摄入、吸入和使用药物和个人护理产品(PPCP)的皮肤接触而暴露于邻苯二甲酸酯类化合物[44]的报告。饮食摄入是接触邻苯二甲酸酯类的主要因素, 因为邻苯二甲酸酯类(如 DEHP 和 DnBP)在食品塑料包装中用作增塑剂。观察结果表明, 食物摄入是成年人摄入 DEHP 的主要来源, 约占成年人群 DEHP 总摄入量的 98%。对于 DnBP, 每日摄入量的来自于其他来源, 而不是食物, 主要是空气和个人护理产品[45]。吸入和皮肤吸收也被认为是 DEP 暴露的主要途径, DEP 经常在 PPCP 如肥皂或洗发水中检测到[46]。

不同的暴露途径导致人血液和尿液中存在 PAEs 代谢物。因此, 这些具有用作环境暴露对人类早期影响的生物标志物的潜力[47]。在来自上海的 201 对母婴的母体血液、脐带血和胎粪标本中发现了邻苯二甲酸单-2-乙基己酯(mEHP), 胎粪标本中的 mEHP 水平与脐带血中的 mEHP 水平高度相关[48]。此外, 尿液 PAEs 代谢物可用作人类邻苯二甲酸酯暴露的生物标志物。Guo 等人分析了 2011 年从中国上海、广州和齐齐哈尔采集的 183 份尿液样本中的 14 种 PAEs 代谢物。所有尿液样本均含有 PAEs 代谢物, 其总浓度范围为 18.6~3160 ng/mL。邻苯二甲酸单正丁酯(mBP)是主要代谢物, 中位浓度为 61.2 ng/mL, 其次是邻苯二甲酸单-2-异丁酯(miBP) (56.7 ng/mL), 表明广泛暴露于这两种代谢物的母体化合物, DnBP 和 DIBP。对中国年轻人尿液中邻苯二甲酸酯代谢物的研究也表明, mBP 和 miBP 是主要化合物, 浓度分别为 67.0

和 57.2 ng/mL, 而 mMP 的浓度为 1.5 ng/mL (31.8 ng/mL) 高于其他代谢物, 表明与中国、日本和美国的成人相比, 中国年轻成人的 DMP 暴露量较高[49]。

西班牙女性和美国一般人群的 mEP 尿浓度分别为 324 ng/mL 和 207.9 ng/mL。这比在中国和日本发现的高出一个数量级。早期的研究表明, 女性尿中 mEP 浓度通常高于男性。许多研究表明, 个人护理产品是 DEP 暴露的主要来源。中国 DnBP 暴露水平高可能反映了与其他国家相比暴露源的差异。在另一项研究中, 从中国重庆招募的 150 名个体的现场尿液中监测到六种 PAE 代谢物, 邻苯二甲酸单甲酯(mMP)、邻苯二甲酸单乙酯(mEP)、邻苯二甲酸单丁酯(mBP)、邻苯二甲酸单苄酯(mBzP)、邻苯二甲酸单-2-乙基己酯(mEHP)和邻苯二甲酸单-2-乙基-5-氧代己酯(mEOHP)研究观察到 mEP 与精子运动直线速度之间存在显著正相关。值得注意的是, PAEs 与男性精子质量下降相关, 这已被研究证实, 引起了对男性人口健康的关注。

在吸收到体内后, 邻苯二甲酸盐被迅速吸收, 通过水解和随后的氧化代谢, 并通过尿液和粪便排泄。虽然 PAE 的排泄量很快, 但它们的内分泌干扰效应对生殖的毒性已经实现。最近的一项研究通过测量 4~7 岁儿童的体重和身高以及母亲尿中邻苯二甲酸酯的代谢物浓度, 调查了产前邻苯二甲酸盐暴露与儿童肥胖的关系。研究表明, 邻苯二甲酸单-3-羧丙酯(MCPP)是几种邻苯二甲酸盐的非特异性代谢物, 与儿童超重或肥胖呈正相关。对于成年人研究表明, 超重的人尿液中的 DEHP 代谢物水平更高, 这是由于更高的能量摄入量和伴随而来的更高的 DEHP 暴露。

之前的研究已经记录了人体(包括母体血液和脐带血)中邻苯二甲酸酯代谢物的存在, 这意味着可能对婴儿产生影响。为了充分了解与 PAE 暴露相关的潜在风险, 需要对不同暴露途径的贡献进行全面调查。

5. 结论与展望

近十年来的研究表明, 邻苯二甲酸酯类化合物在许多环境分区中普遍存在且含量丰富, 因此可能对环境安全构成重大威胁。报告的 PAE 污染水平在地表水中为 $\mu\text{g/L}$, 在土壤中为 mg/kg , 在大气中为 ng/m^3 至 $\mu\text{g/m}^3$ 。据报道, 由于 DEHP 的广泛使用和持久性, DEHP 是各种环境介质中含量最丰富的邻苯二甲酸酯。然而, 就人体暴露而言, DnBP 在中国的暴露途径最多, 其代谢产物在人体内的水平已被证明很高。所报告的观测结果显示出一种位置依赖性, 这可归因于经济和工业发展水平以及特定地理位置的变化。

目前, 全球的 PAEs 污染普遍存在, 主要原因是排放量巨大, 处理效率有限。然而, 关于邻苯二甲酸酯在污水和污泥等污染源中的出现水平的信息不足。有必要更好地监测污水处理厂中 PAEs 的发生, 并优化污水处理, 以减少直接排放。目前严重缺乏关于某些热点地区以外地区 PAEs 污染水平的信息。同时, 还需要研究邻苯二甲酸酯类化合物在不同环境介质中的迁移转化行为及其控制技术, 以更好地评估其对人类健康和环境的潜在风险。

参考文献

- [1] Chang, W.-H., Herianto, S., Lee, C.-C., et al. (2021) The Effects of Phthalate Ester Exposure on Human Health: A Review. *Science of the Total Environment*, **786**, Article ID: 147371. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147371>
- [2] Li, Y., Yan, H., Liu, Q., Li, X., Ge, J. and Yu, X. (2020) Accumulation and Transport Patterns of Six Phthalic Acid Esters (PAEs) in Two Leafy Vegetables under Hydroponic Conditions. *Chemosphere*, **249**, Article 126457. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126457>
- [3] Krishnan, R.Y., Manikandan, S., Subbaiya, R., Karmegam, N., Kim, W. and Govarthan, M. (2023) Recent Approaches and Advanced Wastewater Treatment Technologies for Mitigating Emerging Microplastics Contamination—A Critical Review. *Science of the Total Environment*, **858**, Article 159681. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159681>
- [4] Zhang, Y., Guo, J., Xue, J., Bai, C. and Guo, Y. (2021) Phthalate Metabolites: Characterization, Toxicities, Global Distribution, and Exposure Assessment. *Environmental Pollution*, **291**, Article 118106. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118106>

- [5] Sears, C.G. and Braun, J.M. (2021) Urinary Phthalate Metabolite Concentrations and Adolescent Sleep Duration. *Environmental Epidemiology*, **5**, e134.
- [6] Zamora, A.N., Peterson, K.E., Téllez-Rojo, M.M., Song, P.X.K., Meeker, J.D., Cantoral, A., *et al.* (2023) Urinary Phthalates, Phenols, and Parabens in Relation to Sleep Health Markers among a Cohort of Mexican Adolescents. *Science of the Total Environment*, **861**, Article 160651. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160651>
- [7] Martin, L., Zhang, Y., First, O., Mustieles, V., Dodson, R., Rosa, G., *et al.* (2022) Lifestyle Interventions to Reduce Endocrine-Disrupting Phthalate and Phenol Exposures among Reproductive Age Men and Women: A Review and Future Steps. *Environment International*, **170**, Article 107576. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107576>
- [8] Liu, N., Wen, F., Li, F., Zheng, X., Liang, Z. and Zheng, H. (2016) Inhibitory Mechanism of Phthalate Esters on *Karenia Brevis*. *Chemosphere*, **155**, 498-508. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.082>
- [9] Thomsen, M., Rasmussen, A.G. and Carlsen, L. (1999) SAR/QSAR Approaches to Solubility, Partitioning and Sorption of Phthalates. *Chemosphere*, **38**, 2613-2624. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(98\)00469-x](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(98)00469-x)
- [10] Gao, D. and Wen, Z. (2016) Phthalate Esters in the Environment: A Critical Review of Their Occurrence, Biodegradation, and Removal during Wastewater Treatment Processes. *Science of the Total Environment*, **541**, 986-1001. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.148>
- [11] Gobas, F.A.P.C., Mackintosh, C.E., Webster, G., Ikononou, M., Parkerton, T.F. and Robillard, K. (2002) Bioaccumulation of Phthalate Esters in Aquatic Food-Webs. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, 201-225. <https://doi.org/10.1007/b11467>
- [12] Huang, P., Tien, C., Sun, Y., Hsieh, C. and Lee, C. (2008) Occurrence of Phthalates in Sediment and Biota: Relationship to Aquatic Factors and the Biota-Sediment Accumulation Factor. *Chemosphere*, **73**, 539-544. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.019>
- [13] Clausen, P.A., Xu, Y., Kofoed-Sørensen, V., Little, J.C. and Wolkoff, P. (2007) The Influence of Humidity on the Emission of Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) from Vinyl Flooring in the Emission Cell “FLEC”. *Atmospheric Environment*, **41**, 3217-3224. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.06.063>
- [14] Babu, B. and Wu, J. (2010) Production of Phthalate Esters by Nuisance Freshwater Algae and Cyanobacteria. *Science of the Total Environment*, **408**, 4969-4975. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.032>
- [15] Planelló, R., Herrero, O., Martínez-Guitarte, J.L. and Morcillo, G. (2011) Comparative Effects of Butyl Benzyl Phthalate (BBP) and Di(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) on the Aquatic Larvae of *Chironomus Riparius* Based on Gene Expression Assays Related to the Endocrine System, the Stress Response and Ribosomes. *Aquatic Toxicology*, **105**, 62-70. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.05.011>
- [16] Gao, D., Li, Z., Wang, H. and Liang, H. (2018) An Overview of Phthalate Acid Ester Pollution in China over the Last Decade: Environmental Occurrence and Human Exposure. *Science of the Total Environment*, **645**, 1400-1409. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.093>
- [17] Klein, D., Kessler, W., Semder, B., Pütz, C., Lichtmannegger, J., Otter, R., *et al.* (2016) Di-(2-Propylheptyl) Phthalate (DPHP) and Its Metabolites in Blood of Rats Upon Single Oral Administration of DPHP. *Toxicology Letters*, **259**, 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2016.07.025>
- [18] Vitali, M. (1997) Phthalate Esters in Freshwaters as Markers of Contamination Sources—A Site Study in Italy. *Environment International*, **23**, 337-347. [https://doi.org/10.1016/s0160-4120\(97\)00035-4](https://doi.org/10.1016/s0160-4120(97)00035-4)
- [19] Suttiviriya, T. and Kongpran, J. (2022) Contamination and Ecological Risk of Microplastics and Phthalates in the Surface Water of the Tha Dee Sub-River Basin, Nakhon Si Thammarat Province, Thailand. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **57**, 448-459.
- [20] Xu, H., Liu, Y., Xu, X., Lan, H., Qi, W., Wang, D., *et al.* (2022) Spatiotemporal Variation and Risk Assessment of Phthalate Acid Esters (PAEs) in Surface Water of the Yangtze River Basin, China. *Science of the Total Environment*, **836**, Article 155677. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155677>
- [21] He, W., Qin, N., Kong, X., Liu, W., He, Q., Ouyang, H., *et al.* (2013) Spatio-temporal Distributions and the Ecological and Health Risks of Phthalate Esters (Paes) in the Surface Water of a Large, Shallow Chinese Lake. *Science of the Total Environment*, **461**, 672-680. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.049>
- [22] Li, Y., He, W., Liu, W., Yang, B., He, Q., Yang, C., *et al.* (2020) Impacts of Anthropogenic Activities on Spatial Variations of Phthalate Esters in Water and Suspended Particulate Matter from China's Lakes. *Science of the Total Environment*, **724**, Article 138281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138281>
- [23] Félix-Cañedo, T.E., Durán-Álvarez, J.C. and Jiménez-Cisneros, B. (2013) The Occurrence and Distribution of a Group of Organic Micropollutants in Mexico City's Water Sources. *Science of the Total Environment*, **454**, 109-118. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.088>
- [24] Li, R., Liang, J., Gong, Z., Zhang, N. and Duan, H. (2017) Occurrence, Spatial Distribution, Historical Trend and Ecological Risk of Phthalate Esters in the Jiulong River, Southeast China. *Science of the Total Environment*, **580**, 388-397.

- <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.190>
- [25] Zhu, Q., Xu, L., Wang, W., Liu, W., Liao, C. and Jiang, G. (2022) Occurrence, Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters in Water, Soil and Sediment from Yangtze River Delta, China. *Science of the Total Environment*, **806**, Article 150966. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150966>
 - [26] Kotowska, U., Kapelewska, J. and Sawczuk, R. (2020) Occurrence, Removal, and Environmental Risk of Phthalates in Wastewaters, Landfill Leachates, and Groundwater in Poland. *Environmental Pollution*, **267**, Article 115643. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115643>
 - [27] Liu, X., Shi, J., Bo, T., Zhang, H., Wu, W., Chen, Q., *et al.* (2014) Occurrence of Phthalic Acid Esters in Source Waters: A Nationwide Survey in China during the Period of 2009-2012. *Environmental Pollution*, **184**, 262-270. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.035>
 - [28] Zhang, Z., Yang, G., Zhang, H., Shi, X., Zou, Y. and Zhang, J. (2020) Phthalic Acid Esters in the Sea-Surface Microlayer, Seawater and Sediments of the East China Sea: Spatiotemporal Variation and Ecological Risk Assessment. *Environmental Pollution*, **259**, Article 113802. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113802>
 - [29] Zhang, Z., Zhang, H., Zhang, J., Wang, Q. and Yang, G. (2018) Occurrence, Distribution, and Ecological Risks of Phthalate Esters in the Seawater and Sediment of Changjiang River Estuary and Its Adjacent Area. *Science of the Total Environment*, **619**, 93-102. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.070>
 - [30] Wang, L., Gu, Y., Zhang, Z., Sun, A., Shi, X., Chen, J., *et al.* (2021) Contaminant Occurrence, Mobility and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters in the Sediment-Water System of the Hangzhou Bay. *Science of the Total Environment*, **770**, Article 144705. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144705>
 - [31] Fu, J., Zhang, H., Li, R., Shi, T., Gao, H., Jin, S., *et al.* (2023) Occurrence, Spatial Patterns, Air-Seawater Exchange, and Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Northwest Pacific to Arctic Ocean. *Marine Environmental Research*, **183**, Article 105793. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2022.105793>
 - [32] He, L., Gielen, G., Bolan, N.S., Zhang, X., Qin, H., Huang, H., *et al.* (2014) Contamination and Remediation of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils in China: A Review. *Agronomy for Sustainable Development*, **35**, 519-534. <https://doi.org/10.1007/s13593-014-0270-1>
 - [33] Wang, W., Zhang, Y., Wang, S., Fan, C.Q. and Xu, H. (2011) Distributions of Phthalic Esters Carried by Total Suspended Particulates in Nanjing, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, **184**, 6789-6798. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2458-z>
 - [34] Rudel, R.A., Dodson, R.E., Perovich, L.J., Morello-Frosch, R., Camann, D.E., Zuniga, M.M., *et al.* (2010) Semivolatile Endocrine-Disrupting Compounds in Paired Indoor and Outdoor Air in Two Northern California Communities. *Environmental Science & Technology*, **44**, 6583-6590. <https://doi.org/10.1021/es100159c>
 - [35] Sun, J., Pan, L., Zhan, Y., Lu, H., Tsang, D.C.W., Liu, W., *et al.* (2016) Contamination of Phthalate Esters, Organochlorine Pesticides and Polybrominated Diphenyl Ethers in Agricultural Soils from the Yangtze River Delta of China. *Science of the Total Environment*, **544**, 670-676. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.012>
 - [36] Niu, L., Xu, Y., Xu, C., Yun, L. and Liu, W. (2014) Status of Phthalate Esters Contamination in Agricultural Soils across China and Associated Health Risks. *Environmental Pollution*, **195**, 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.08.014>
 - [37] Kong, S., Ji, Y., Liu, L., Chen, L., Zhao, X., Wang, J., *et al.* (2012) Diversities of Phthalate Esters in Suburban Agricultural Soils and Wasteland Soil Appeared with Urbanization in China. *Environmental Pollution*, **170**, 161-168. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.06.017>
 - [38] Kong, S., Ji, Y., Liu, L., Chen, L., Zhao, X., Wang, J., *et al.* (2013) Spatial and Temporal Variation of Phthalic Acid Esters (PAEs) in Atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} and the Influence of Ambient Temperature in Tianjin, China. *Atmospheric Environment*, **74**, 199-208. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.053>
 - [39] Sun, J., Pan, L., Tsang, D.C.W., Zhan, Y., Zhu, L. and Li, X. (2018) Organic Contamination and Remediation in the Agricultural Soils of China: A Critical Review. *Science of the Total Environment*, **615**, 724-740. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.271>
 - [40] Buckley, J.P., Whyatt, R.M., *et al.* (2018) Prenatal Phthalate Exposures and Body Mass Index among 4 to 7-Year-old Children: A Pooled Analysis. *Epidemiology*, **27**, 449-458.
 - [41] Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., *et al.* (2009) A Critical Analysis of the Biological Impacts of Plasticizers on Wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, **364**, 2047-2062.
 - [42] Ye, T., Kang, M., Huang, Q., Fang, C., Chen, Y., Shen, H., *et al.* (2014) Exposure to DEHP and MEHP from Hatching to Adulthood Causes Reproductive Dysfunction and Endocrine Disruption in Marine Medaka (*Oryzias Melastigma*). *Aquatic Toxicology*, **146**, 115-126. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.10.025>
 - [43] Parkerton, T.F. and Konkel, W.J. (2000) Application of Quantitative Structure-Activity Relationships for Assessing the Aquatic Toxicity of Phthalate Esters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **45**, 61-78. <https://doi.org/10.1006/eesa.1999.1841>

-
- [44] Koniecki, D., Wang, R., Moody, R.P. and Zhu, J. (2011) Phthalates in Cosmetic and Personal Care Products: Concentrations and Possible Dermal Exposure. *Environmental Research*, **111**, 329-336. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2011.01.013>
- [45] Wormuth, M., Scheringer, M., Fau-Vollenweider, M., *et al.* (2006) What Are the Sources of Exposure to Eight Frequently Used Phthalic Acid Esters in Europeans? *Risk Analysis*, **26**, 803-824.
- [46] Chen, X., Xu, S., Tan, T., Lee, S., Cheng, S., Lee, F., *et al.* (2014) Toxicity and Estrogenic Endocrine Disrupting Activity of Phthalates and Their Mixtures. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **11**, 3156-3168. <https://doi.org/10.3390/ijerph110303156>
- [47] Jiang, J., Mu, D., Ding, M., Zhang, S., Zhang, H. and Hu, J. (2018) Simultaneous Determination of Primary and Secondary Phthalate Monoesters in the Taihu Lake: Exploration of Sources. *Chemosphere*, **202**, 17-24. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.070>
- [48] Li, L.X., Meng, X.-Z., *et al.* (2013) Exposure Levels of Environmental Endocrine Disruptors in Mother-Newborn Pairs in China and Their Placental Transfer Characteristics. *PLOS ONE*, **8**, e62526.
- [49] Gao, C., Liu, L., Ma, W., Ren, N., Guo, Y., Zhu, N., *et al.* (2016) Phthalate Metabolites in Urine of Chinese Young Adults: Concentration, Profile, Exposure and Cumulative Risk Assessment. *Science of the Total Environment*, **543**, 19-27. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.005>