

环境中的邻苯二甲酸酯

梁婧^{1,2}, 欧延², 弓振斌¹

1. 厦门大学环境与生态学院, 厦门 361102
2. 福建远东技术服务有限公司, 泉州 362000

摘要 通过检索国内外相关文献资料, 重点阐述和归纳了邻苯二甲酸酯在生态毒性、来源、环境化学行为及污染现状方面的研究进展。结果表明, 邻苯二甲酸酯是一类具有环境内分泌干扰作用的有机污染物, 主要来源于人工合成, 可通过各种途径进入环境, 广泛存在于大气、水体、土壤、沉积物、灰尘等环境介质中, 日用消费品中也普遍含有。邻苯二甲酸酯的大量使用所带来的环境污染和人体健康问题应当引起足够重视。

关键词 邻苯二甲酸酯; 生态毒性; 环境化学行为

中图分类号 X5

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.2.012

Phthalate Esters in the Environment

LIANG Jing^{1,2}, OU Yan², GONG Zhenbin¹

1. College of Environmental and Ecology Science, Xiamen University, Xiamen 361102, China
2. Fareast Testing & Technology Services Co., Ltd. (Fujian), Quanzhou 362000, China

Abstract In this paper, the research progresses on phthalate esters (PAEs) in toxicity, the sources, environmental chemical behavior, and contamination level are summarized by retrieved literatures home and abroad. It is shown that PAEs are a class of environmental endocrine disrupting compounds which mainly come from artificial synthetic. PAEs can come into the environment through various pathways and transfer in different environmental matrices, so they exist in the atmosphere, water, soil, sediment, and dust. Furthermore, consumer products generally contain PAEs. Therefore, the problem of environmental pollution and human health caused by the extensive use of PAEs should be paid attention to.

Keywords phthalate esters; toxicity; environmental chemical behavior

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)又名酞酸酯, 是一类常用增塑剂, 可提高塑料制品的可塑性和强度。目前PAEs的使用非常广泛, 不仅是塑料薄膜、医疗用品、建筑材料、食品包装材料、家具、电器、玩具、文具等塑料制品的添加剂^[1], 还是农药、驱虫剂、化妆品、润滑剂、黏合剂、涂料的生产原料^[2]。因此, PAEs成为全球普遍存在的一类有机污染物。

已有研究表明, PAEs是一类环境内分泌干扰物, 可对生物体和人体的健康造成影响^[3,4], 因此越来越多的组织机构制定相应法律法规对PAEs进行监控和限制。美国环境保护总署(environmental protection agency, EPA)将6种PAEs列为优先控制污染物^[5], 欧盟的REACH法规、美国的《消费品安全改进法案》(CPSIA)、中国的《化妆品卫生规范》和GB 9685—2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准都对PAEs

的使用进行了限制。近年来, 发生在台湾及大陆地区与食品有关的“塑化剂”风波使得PAEs成为大众的焦点。为了对PAEs有更好的了解, 客观看待它带来的环境污染和人体健康问题, 本文对环境中PAEs的主要来源、生态毒性、环境化学行为、污染现状及人体暴露情况的研究进展进行综述, 并对国内邻苯二甲酸酯的研究前景进行展望。

1 PAEs的生态毒性

早期毒理研究表明PAEs的毒性较低, 因此并未引起人们的关注, 直到1970年, Jaeger等发表一篇关于PAEs毒理学的研究论文表明, PVC材质医疗器械中的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)可通过血液、静脉注射液直接进入人体, 导致人体组织器官中检测出高浓度的DEHP^[6], 这才引起

收稿日期: 2013-07-25; 修回日期: 2013-11-22

作者简介: 梁婧, 博士研究生, 研究方向为分析化学和有机污染物的环境地球化学, 电子邮箱: pongganlj@gmail.com; 弓振斌(通信作者), 教授, 研究方向为分析化学, 电子邮箱: zbgong@xmu.edu.cn

引用格式: 梁婧, 欧延, 弓振斌. 环境中的邻苯二甲酸酯[J]. 科技导报, 2014, 32(2): 73-79.

人们对PAEs毒性的关注。

为全面了解PAEs毒性,美国国家毒理学计划(US NTP)对7种PAEs展开了长达数年的毒理学研究,其在2002年公布的一系列研究结果表明^[7-13],目前仍没有足够证据证明PAEs的致癌性,但其对生物体生长发育或生殖系统都有影响,而且不同的PAEs对生物体的影响有差异。邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)对幼体甚至胚胎生长发育产生影响,并可至畸形^[7-9],但对生殖系统影响不大。邻苯二甲酸二己酯(DnHP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)对雄性动物生殖系统有干扰,可以导致生殖系统畸形,但对幼体和胚胎生长发育影响不明显^[10,11]。邻苯二甲酸二辛酯(DnOP)对胚胎及幼体的生长发育、成年动物生殖系统影响都不明显^[12]。DEHP对动物体的生长发育及生殖系统都有影响^[13],并且在国际癌症研究总署(IARC)最新的致癌物质清单中DEHP位列2B组,即可能致癌物质类,是唯一公认的可能具有致癌作用的PAEs。

虽然目前没有直接证据证明PAEs对人体的作用^[5],但PAEs已经确定为一类对生物体有环境内分泌干扰作用的化合物,并且婴幼儿、儿童、孕妇及成人的流行病学调查研究都表明,PAEs会增加人体患某些疾病的概率^[14-16]。

2 环境中PAEs的主要来源及化学行为

2.1 主要来源

PAEs的来源有两种:生物合成和人工合成。自然界中存在天然的PAEs,烟叶、葡萄、芙蓉红、氧化玉米油等许多植物组织中都含有这类物质,一些微生物也能产生PAEs^[17],但是自然界天然存在的PAEs含量非常少,因此环境中PAEs的主要来源还是人工合成。

2.2 迁移

PAEs在生产、使用、储存、处置过程中,可以通过挥发、泄漏、废水排放、雨水淋洗等途径进入大气、水体、土壤等环境介质中,而循环流动的大气和水体可使进入环境中的PAEs在全球范围内进行迁移、循环、转化^[18-20],其迁移途径见图1。进入土壤、沉积物、水体等环境介质中的PAEs可通过生物或非生物途径降解掉^[21];另一方面,进入动植物和人体的PAEs,一部分会通过代谢排出体外,一部分会在体内积累下来^[22]。

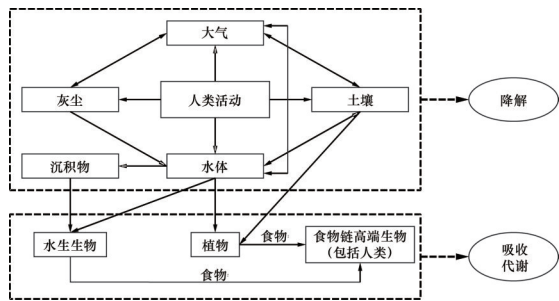


图1 PAEs在环境中的迁移途径

Fig. 1 Migration pathways of PAEs in environment

2.3 降解

PAEs在环境中可通过非生物和生物两种途径进行降解,前者包括光解和水解,后者主要是微生物降解,大多数情况下前者降解速率远低于后者,所以微生物降解是PAEs在自然环境中的主要降解途径^[23]。

非生物和生物降解所占比重因环境介质不同而有所不同,降解速率受多方面条件影响。大气中PAEs的降解主要是光解,尤其以间接光解为主,即其他物质如水吸收紫外光后形成活性基团(如单氧或羟基自由基),然后再与PAEs反应将其降解^[24]。水体中的PAEs可进行水解、间接光解和微生物降解,水解速率最慢,其次是间接光解,降解速率最快的仍是微生物降解^[25]。在土壤和沉积物中,PAEs主要通过微生物降解,其降解的菌种已有10种以上^[23,25-27],通常有氧条件下的降解速率比厌氧条件下的高^[25],温度、光照强度、微生物浓度等环境条件及PAEs本身物理化学性质会对PAEs的降解速率造成较大影响^[28-30],这使得PAEs在土壤或沉积物中的降解半衰期短至几天,长至数年。

受多方面条件影响,环境中的PAEs降解速率快慢不一,因此对于PAEs含量较高的废水需采用人工降解,以降低其对环境的污染。目前对废水中PAEs的人工降解也分为生物和非生物两类。前者主要利用污泥中培养的微生物对PAEs进行降解^[27,31],后者主要借助超声、紫外光照、催化剂等手段加大PAEs的降解速率^[32-34]。

2.4 生物富集

辛醇-水分配系数(K_{ow})是衡量有机物能否被生物体富集并通过食物链传递放大的重要参数,通常 $\lg K_{ow}$ 值达到5以上的有机物被认为可能通过食物链富集放大^[35]。常见的几种PAEs,邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、DBP、BBP、DEHP和DINP的 $\lg K_{ow}$ 值分别为1.61、2.38、4.45、4.59、7.50、>8.0^[36],可见长碳链的PAEs更容易被生物体富集放大。已有研究证明,在一些食物链低端的生物体,如鱼类和无脊椎类动物体内发现DBP、DEHP等PAEs的积累^[37-39],但是PAEs在食物链的传递过程中并没有得到放大,反而在食物链的高端发生分散,因为食物链高端的生物容易将摄入体内的PAEs通过消化系统代谢掉^[13]。

3 PAEs在环境中的污染现状

3.1 大气

因日用消费品、医疗用品、建筑材料中的PAEs每时每刻都在通过挥发进入空气中,所以大气及其颗粒物中普遍含有PAEs。20世纪80年代,赵振华等^[40-42]采集测定了北京地区大气飘尘中的PAEs含量,测定结果为DBP的质量浓度2.51~980 ng/m³,DEHP 13.3~223 ng/m³,与东京、纽约等地结果相近,并根据研究结果推断,当时北京大气中DBP和DEHP的来源是燃煤。Teil等^[43]测得巴黎市区大气中各PAEs在气相中的

质量浓度, DMP为0.1~21.1 ng/m³、DEP为1.7~24.6 ng/m³、DBP为2.9~59.3 ng/m³、BBP为0.5~12.2 ng/m³、DEHP为3.4~25.7 ng/m³、DnOP为0.0~1.1 ng/m³; 大气颗粒物中各PAEs的质量比, DMP为1.3~40.7 μg/g、DEP为2.6~38.2 μg/g、DBP为0.5~361.9 μg/g、BBP为1.0~24.0 μg/g、DEHP为0.3~631.5 μg/g、DnOP为0.0~45.8 μg/g。曾锋等^[44]测定了广州市大气中PAEs沉降通量, 单位面积通量最高DEHP为2.42~143.0 μg/(m²·d), DBP通量为0.333~5.48 μg/(m²·d), DIBP通量为0.367~5.66 μg/(m²·d)。综上所述, 大气及其颗粒物中主要含有的PAEs为DMP、DEP、DIBP、DBP、BBP、DEHP和DnOP, 含量较高的通常是DEHP和DBP。

3.2 水体

尽管PAEs在水中溶解度不大, 但在各种水体中检出率很高, 质量浓度可达10 μg/L以上。表1列出了各地区、各种水体中PAEs的检测结果。

由表1可以看出, 各地区不同水体中PAEs含量差异较大。如长江流域武汉段水体中除了DEHP外, 其余4种PAEs含量均低于重庆段水体; 北京市湖泊中PAEs的含量高于广州市; 近岸海水中PAEs的含量远低于内陆的湖泊和河流。部分饮用水源中DBP污染严重, 其质量浓度大于中国GB 5749—2006生活饮用水卫生规范和GB 3838—2002地表水环境质量标准中DBP的限量值3 μg/L, 不符合饮用水源质量标准。

表1 不同区域、不同水体中PAEs的检测结果(单位: μg/L)

Table 1 Concentrations of PAEs in different waters of different areas (unit: μg/L)

水体类型	地区	DMP	DEP	DIBP	DBP	DEHP	DnOP
河水	长江、嘉陵江(重庆) ^[45]	0.0~6.441	0.0~4.156	—	0.0~60.701	0.0~26.291	0.0~3.839
	长江(武汉) ^[46]	0.0~0.295	0.0~0.365	—	0.0~35.65	0.011~54.73	0.0~3.20
湖泊	广州市 ^[47]	0.003~0.085	0.015~0.32	0.16~0.92	0.94~3.60	0.087~0.63	ND
	北京市 ^[48]	ND~18.6	ND~21.0	ND~23.1	ND~25.6	ND~32.0	—
海水	地中海沿岸 ^[49]	0.003~0.142	0.024~0.048	—	—	0.031~0.617	—
	泉州湾 ^[50]	0.004~0.024	0.003~0.045	0.0~0.100	0.0~0.042	0.0~0.058	—
饮用水源	江苏、浙江、山东 ^[51]	—	—	—	—	0.16~1.67	—
	重庆市 ^[52]	ND	0.34~9.62	—	3.07~26.97	ND	ND

注:“ND”表示未检出。

3.3 土壤

土壤在有机化合物的迁移转化、全球循环中扮演着重要的角色, 是有机化合物的重要归宿, 因此某区域内PAEs的使用情况对当地土壤中PAEs的含量影响较大。表2列出了各地区不同用途土壤中PAEs的平均质量比, 可以看出, 工业发达的广州市和电子拆解地的浙江台州, 土壤中PAEs的含量

较高, 污染较严重。目前中国尚未制定土壤PAEs的控制标准, 而美国土壤PAEs化合物控制标准中DMP标准控制值规定为0.020 μg/g、DEP为0.071 μg/g、DBP为0.081 μg/g、DEHP为4.35 μg/g。按照美国的控制标准, 中国很多地区土壤中的PAEs含量都超标, 特别是一些工业发达地区, 污染情况更为严重。

表2 各地区土壤中PAEs的平均质量比(单位: mg/kg)

Table 2 Average mass fraction of PAEs in soils in different areas (unit: mg/kg)

地区	DMP	DEP	DIBP	DBP	BBP	DEHP	DnOP
中国(23个省, 农业) ^[53]	0.21(n=1)	0.45	0.53	—	—	2.50	—
雷州半岛(农业) ^[54]	0.018	0.005	0.092	0.282	—	0.141	—
广州市(农业) ^[55]	0.014	0.023	0.211	0.342	0.104	1.755	0.003
浙江台州(电子拆解地) ^[56]	0.286	1.542	—	2.465	—	5.101	—

注:“n”表示检出DM的样品数。

3.4 沉积物

大多数有机污染物通过各种途径进入河流、湖泊、海洋, 经沉淀、吸附和交换等作用, 最终汇聚到沉积物, PAEs也不例外^[57]。长江与汉江冲击形成的沉积物中, 检出DMP平均值为

0.021 mg/kg、DEP为0.204 mg/kg、DIBP为0.144 mg/kg、DBP为0.082 mg/kg、DEHP为0.329 mg/kg^[58]。钱塘江沉积物中, 检出DMP平均值为0.053 mg/kg、DEP为0.018 mg/kg、DIBP为0.170 mg/kg、DBP为0.113 mg/kg、DEHP为1.555 mg/kg^[59]。台

湾地区主要河流沉积物中, DBP平均为0.115 mg/kg, DEHP为2.65 mg/kg^[60]。德国部分河流沉积物中DEHP质量比为0.21~8.44 mg/kg^[61]。上述几个地区沉积物中PAEs含量的比较结果表明, 大陆主要河流沉积物中PAEs的含量与台湾地区较为接近, 与河流沉积物中PAEs的含量相比, 内陆一些湖泊沉积物中PAEs含量相对较高。曾锋等^[62]测定了广州市湖泊沉积物中的PAEs, 结果表明DIBP平均为16.01 mg/kg, DEHP为3.64 mg/kg, DBP为0.37 mg/kg。

因为进入海洋的有机物污染物主要来源于陆地, 所以PAEs在陆地的河流、湖泊沉积物中的含量高于沿海近岸沉积物中的。庄婉娥^[63]调查了福建省沿海沉积物中的PAEs, 检出的DMP为 $2.0 \times 10^{-4} \sim 3.7 \times 10^{-2}$ mg/kg、DEP为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ mg/kg、DIBP为 $6.0 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-1}$ mg/kg、DBP为 $4.0 \times 10^{-3} \sim 5.5 \times 10^{-2}$ mg/kg、DEHP为 $2.0 \times 10^{-3} \sim 4.9 \times 10^{-1}$ mg/kg, 远低于陆地河流、湖泊沉积物中的PAEs。

3.5 生物体

广泛存在于环境中的PAEs易被食物链低端的生物吸收至体内, 因此一些鱼类和蔬菜中都能检测到不同浓度的PAEs。李潇等^[37]测定了珠江三角洲和香港地区养殖的草鱼、鲫鱼、罗非鱼体内PAEs的含量, 其中DEHP最高, 浓度范围为0~37.64 mg/kg(干重), DBP次之, 浓度范围为0~11.73 mg/kg(干重)。其研究表明, 各PAEs含量在上述3种鱼间差异不明显, 养殖鱼体内PAEs的含量差异主要与养殖地周围环境的污染状况有关。邓冬富等^[64]测定了长江流域自然水体中8种鱼类体内的PAEs, 发现DBP、DEHP和BBP含量较高。其研究表明鱼体内PAEs含量的差异不仅与生长环境有关, 还与鱼种类有关, 其中较高营养等级的大眼鳊和鲈体内总PAEs含量较其他6类低营养等级的鱼体内的低, 这可能是因不同鱼类对PAEs的代谢差异导致。

与鱼类相比, 不同蔬菜中PAEs的含量差异较大。肖凯恩等^[39]测定了珠江三角洲8个蔬菜基地中的22种蔬菜, 从PAEs总量的平均值看, 上海青的PAEs总量最高, 为5 mg/kg(湿重); 其次是白萝卜、芹菜、芥菜和苦瓜, PAEs总量平均值在3~4 mg/kg(湿重); 茼蒿、菠菜和黄瓜的PAEs总量平均值在2~3 mg/kg(湿重), 而西洋菜中没有PAEs检出。

3.6 室内环境

研究表明, 室内环境中90%以上的PAEs来自于室内, 聚合物地板、泡沫垫、塑料制品及化妆品等建筑材料和生活用品都会向室内空气中释放PAEs^[1, 20, 65]。Weschler等^[66]检测到柏林部分家庭室内空气中DMP的质量浓度为403 ng/m³、DEP为648 ng/m³、DBP为1070 ng/m³、DIBP为563 ng/m³、BBP为19 ng/m³、DEHP为126 ng/m³。Takamitsu等^[67]测定了东京27个家庭室内空气中的PAEs含量, DEP为100 ng/m³、DBP为390 ng/m³、BBP为10 ng/m³、DEHP为110 ng/m³。与室外大气中PAEs含量相比, 室内空气中PAEs含量更高。

释放到室内空气中的PAEs容易吸附到灰尘和颗粒物上, 因此在室内灰尘和颗粒物中PAEs含量都很高。Axel等^[68]

测定的丹麦15所学校灰尘中DEHP的平均含量高达3214 mg/kg。Langer等^[69]测定托儿中心灰尘中PAEs的含量, DEHP平均值为906 mg/kg, BBP为71 mg/kg, DBP为20 mg/kg、DIBP为13 mg/kg、DEP为1.2 mg/kg。王夫美等^[70]对天津市室内颗粒物PM10及PM2.5中PAEs含量的测定表明, PM10中DBP平均值在25.187 mg/kg, PM2.5中为23.303 mg/kg; PM10中DEHP平均值为7.221 mg/kg, 在PM2.5中为7.015 mg/kg。可以看出, 室内空气中DBP含量较高, 室内颗粒物及灰尘中DEHP和DBP的含量较高。

3.7 消费品

当今社会, 地板、自来水管、包装袋、餐具、电器、玩具、家具等与人们生活相关的消费品大都是塑料制品, 其中含有大量的PAEs。上海市抽样调查的塑料包装袋、保鲜袋和垃圾袋中检出了DBP和DEHP, 最大值分别为79.18 mg/kg和52.88 mg/kg, 检出率均在50%以上^[71]。中国出口的鞋服、箱包和玩具类商品中经常检出PAEs, 一些塑料配件中PAEs含量可达10%以上。食品包装材料、餐具中检出最多的是DEHP, 含量可达1763.8 mg/kg^[72]。

PAEs还是化妆品和清洁剂的重要添加剂, 可固定香味、增强洗涤或护肤用品的渗透性和柔顺感, 其中DEP、DEHP和DBP是化妆品中检出率较高的PAEs, 而香水是PAEs检出率最高的一类化妆品^[73, 74]。一些空气清新剂、清洁剂、洗手液中PAEs检出率也很高, 其中DEP是检出的主要PAEs^[75]。

4 PAEs对人体的暴露

PAEs在环境和日用消费品中的广泛存在, 使得人们每天通过食道摄入、呼吸摄入及皮肤吸收等途径将食物、饮用水、空气、灰尘、化妆品、玩具等来源的PAEs摄入体内, 导致人们体内较高的PAEs暴露量^[76-79]。研究表明, 食道摄入的PAEs暴露量最高^[79-81], 因此食品及其接触材料、饮用水、婴幼儿可放入口的玩具中的PAEs成为关注的重点。人体中暴露量最高的PAEs是DEHP, 其在成人体内的暴露量为每天3~30 ng/g体质量, 其他PAEs的暴露量都低于DEHP^[8]。婴幼儿和儿童的饮食习惯、行为特征及PAEs摄入的渠道与成人不同, 其PAEs的暴露量通常为成人的3倍^[10]。需要强调的是, 小于3个月的婴儿身体发育尚未完善, 对于PAEs的代谢功能不全, PAEs对其身体健康的影响可能大于其他人群^[13]。

5 展望

PAEs作为重要的增塑剂, 极大推动了PVC为首的塑料产品的进步与发展, 为人们的生活提供了很大便利。但是越来越多的研究表明PAEs的大量使用, 不仅造成环境污染, 还对人体的健康造成危害。因此PAEs的污染物问题应当引起足够的重视, 并且有必要采取有效的措施对其进行控制。首先, 相关部门不仅要监督企业对PAEs的使用, 还要鼓励使用如环氧大豆油(ESO)、乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)、高

分子增塑剂等绿色环保型增塑剂取代现有的PAEs增塑剂,从源头上对PAEs进行控制。其次,加大PAEs在生态毒理学、流行病学、风险评估、检测手段、环境污染调查等方面研究的投入,为PAEs的污染监控与管理提供科学的基础。最后,加大宣传力度,提高公众意识,提倡人们在日常生活和工作中减少塑料制品的使用,尽量保持室内环境的清洁,减少日常生活中PAEs的污染。

参考文献 (References)

- [1] 吕文涛,王小逸,林兴桃,等.室内环境中的邻苯二甲酸酯类化合物的研究进展[J].环境科技,2008,21(S2):67-70.
Lü Wentao, Wang Xiaoyi, Lin Xingtao, et al. General situation on determination of phthalate esters in indoor environment[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 21(S2): 67-70.
- [2] 王丽霞.保护地邻苯二甲酸酯污染的研究[D].山东:山东农业大学,2007.
Wang Lixia. Studies on phthalate esters pollution in protected fields [D]. Shandong: Shandong Agricultural University, 2007.
- [3] 赵振华.酞酸酯对人与环境潜在危害的研究概况[J].环境化学,1991,10(3):64-68.
Zhao Zhenhua. Review of environmental and human health hazards of phthalate esters[J]. Environmental Chemistry, 1991, 10(3): 64-68.
- [4] Caldwell J C. DEHP: Genotoxicity and potential carcinogenic mechanisms[J]. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 2012, 751(2): 82-157.
- [5] 王小逸,林兴桃,客慧明,等.邻苯二甲酸酯类环境污染物健康危害研究新进展[J].环境与健康杂志,2007,24(9):736-738.
Wang Xiaoyi, Lin Xingtao, Ke Huiming, et al. Researches of effects of phthalate esters on rodents and human[J]. Journal of Environment and Health, 2007, 24(9): 736-738.
- [6] Autian J. Toxicity and health threats of phthalate esters[J]. Environmental Health Perspectives, 1973, 4: 3-6.
- [7] Kavlock R, Boekelheide K, Chapin R, et al. NTP center for the evaluation of risks to human reproduction: Phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of butyl benzyl phthalate [J]. Reproductive Toxicology, 2002, 16(5): 453-487.
- [8] Kavlock R, Boekelheide K, Chapin R, et al. NTP center for the evaluation of risks to human reproduction: Phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di-isononyl phthalate[J]. Reproductive Toxicology, 2002, 16(5): 679-708.
- [9] Kavlock R, Boekelheide K, Chapin R, et al. NTP center for the evaluation of risks to human reproduction: Phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di-isodecyl phthalate[J]. Reproductive Toxicology, 2002, 16(5): 655-678.
- [10] Kavlock R, Boekelheide K, Chapin R, et al. NTP center for the evaluation of risks to human reproduction: Phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di-n-hexyl phthalate [J]. Reproductive Toxicology, 2002, 16(5): 709-719.
- [11] Kavlock R, Boekelheide K, Chapin R, et al. NTP center for the evaluation of risks to human reproduction: Phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di-n-butyl phthalate[J]. Reproductive Toxicology, 2002, 16(5): 489-527.
- [12] Kavlock R, Boekelheide K, Chapin R, et al. NTP center for the evaluation of risks to human reproduction: Phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di-n-octyl phthalate[J]. Reproductive Toxicology, 2002, 16(5): 721-734.
- [13] Kavlock R, Boekelheide K, Chapin R, et al. NTP center for the evaluation of risks to human reproduction: Phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di(2-ethylhexyl) phthalate[J]. Reproductive Toxicology, 2002, 16(5): 529-653.
- [14] Latini G, Del Vecchio A, Massaro M, et al. Phthalate exposure and male infertility[J]. Toxicology, 2006, 226(2/3): 90-98.
- [15] Sathyanarayana S. Phthalates and children's health[J]. Current Problems in Pediatric and Adolescent Health Care, 2008, 38(2): 34-49.
- [16] Matsumoto M, Hirata-Koizumi M, Ema M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: A review of recent studies on reproduction[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2008, 50(1): 37-49.
- [17] Babu B, Wu J. Production of phthalate esters by nuisance freshwater algae and cyanobacteria[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(21): 4969-4975.
- [18] Jackson J, Sutton R. Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA[J]. Science of the Total Environment, 2008, 405(1-3): 153-160.
- [19] Björklund K, Cousins A P, Strömvall A, et al. Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(16): 4665-4672.
- [20] Bauer M J, Herrmann R. Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes[J]. Science of the Total Environment, 1997, 208(1/2): 49-57.
- [21] Turner A, Rawling M C. The behaviour of di (2-ethylhexyl) phthalate in estuaries[J]. Marine Chemistry, 2000, 68(3): 203-217.
- [22] Mackintosh C E, Maldonado J, Hongwu J, et al. Distribution of phthalate esters in a marine aquatic food web: Comparison to polychlorinated biphenyls[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(7): 2011-2020.
- [23] 郑和辉,钱城.邻苯二甲酸酯降解状况研究进展[J].中国公共卫生,2006,22(2):228-230.
Zheng Hehui, Qian Cheng. The progress of the degradation of phthalate esters[J]. Chinese Journal of Public Health, 2006, 22(2): 228-230.
- [24] 方程冉,陈川龙,项硕.邻苯二甲酸酯类增塑剂降解研究进展[J].浙江科技学院学报,2006,27(4):286-290.
Fang Chengran, Chen Chuanlong, Xiang Shuo. Review of degradation of plasticizers (phthalic acid esters)[J]. Journal of Zhejiang University of Science and Technology, 2006, 27(4): 286-290.
- [25] Peterson D, Staples C. Degradation of phthalate esters in the environment[J]. The handbook of Environmental Chemistry, 2003, 3, Part Q: 85-124.
- [26] Wang J, Liu P, Qian Y. Microbial degradation of di-n-butyl phthalate [J]. Chemosphere, 1995, 31(9): 4051-4056.
- [27] 曾锋,傅家谟,盛国英,等.邻苯二甲酸酯类有机污染物生物降解性研究进展[J].环境工程学报,1999,20(4):2-14.
Zeng Feng, Fu Jiamo, Sheng Guoying, et al. Study of biodegradation of phthalate esters[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 1999, 20(4): 2-14.

- [28] 张建, 石义静, 崔寅, 等. 土壤中邻苯二甲酸酯类物质的降解及其对土壤酶活性的影响[J]. 环境科学, 2010, 35(12): 3056-3061.
Zhang Jian, Shi Yijing, Cui Yin, et al. Degradation of phthalate esters in soil and effects on soil enzyme activities[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2010, 35(12): 3056-3061.
- [29] 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.
- [30] Yuan S Y, 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.
- [31] Jin D, Bai Z, Chang D, et al. Biodegradation of di-n-butyl phthalate by an isolated *Gordonia* sp. strain QH-11: Genetic identification and degradation kinetics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 221-222: 80-85.
- [32] 王华, 吕锡武. 邻苯二甲酸酯的降解研究进展[J]. 净水技术, 2005, 24(6): 42-45.
Wang Hua, Lü Xiwu. The progress of the degradation of phthalic acid esters[J]. Water Purification Technology, 2005, 24(6): 42-45.
- [33] 刘凡岩, 冯关涛, 刘金巍, 等. 邻苯二甲酸酯的光降解研究[J]. 环境科学学报, 2009, 29(5): 1049-1055.
Liu Pengyan, Feng Guantao, Liu Jinwei, et al. Photochemical degradation of phthalates: Effects of UV and hydrogen peroxide[J]. Journal of Environmental Science, 2009, 29(5): 1049-1055.
- [34] Na S, Ahn Y, Cui M, et al. Significant diethyl phthalate (DEP) degradation by combined advanced oxidation process in aqueous solution [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 101(0): 104-110.
- [35] 隆兴兴, 牛军峰, 史妹琼. 邻苯二甲酸酯类化合物正辛醇-水分配系数的QSPR研究[J]. 环境科学, 2006, 31(11): 2318-2322.
Long Xingxing, Niu Junfeng, Shi Zhuqiong. Research on quantitative structure-property relationships for n-octanol/water partition coefficients of phthalic acid esters[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2006, 31(11): 2318-2322.
- [36] 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.
- [37] 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): 202-205.
Li Xiao, Nie Xiangping, Pan Debo, et al. Analysis of PAEs in muscle tissue of freshwater fish from fishponds in Pearl River Delta[J]. Journal of Environment and Health, 2008, 25(3): 202-205.
- [38] Adeniyi A, Okedeyi O, Yusuf K. Flame ionization gas chromatographic determination of phthalate esters in water, surface sediments and fish species in the Ogun river catchments, Ketu, Lagos, Nigeria[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, 172(1): 561-569.
- [39] 肖凯恩, 莫测辉, 蔡全英. 珠江三角洲蔬菜基地蔬菜中邻苯二甲酸酯的含量特征[J]. 四川环境, 2012, 34(3): 49-55.
Xiao Kaien, Mo Cehui, Cai Quanying. Concentrations of PAEs in vegetable fields of Pearl River Delta[J]. Sichuan Environment, 2012, 34(3): 49-55.
- [40] 赵振华, 许征帆. 北京市大气飘尘和土壤样品中邻苯二甲酸酯的分离鉴定[J]. 环境化学, 1982, 2(6): 461-466.
Zhao Zhenhua, Xu Zhengfan. Determination of phthalate esters in the atmospheric particulates and soil of Beijing urban area[J]. Environmental Chemistry, 1982, 2(6): 461-466.
- [41] 全文熠, 许征帆, 田德海, 等. 大气飘尘和水中邻苯二甲酸酯的测定[J]. 分析测试学报, 1986, 5(6): 41-43.
Quan Wenyi, Xu Zhengfan, Tian Dehai, et al. Determination of phthalate esters in the atmospheric particulates and water[J]. Journal of Instrumental Analysis, 1986, 5(6): 41-43.
- [42] 赵振华, 全文熠, 田德海, 等. 北京市大气飘尘中酞酸酯的污染[J]. 环境化学, 1987, 7(1): 29-34.
Zhao Zhenhua, Quan Wenyi, Tian Dehai, et al. Phthalate esters in the atmospheric particulates of Beijing urban area[J]. Environmental Chemistry, 1987, 7(1): 29-34.
- [43] Teil M J, Blanchard M, Chevreuil M. Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France)[J]. Science of the Total Environment, 2006, 354(2/3): 212-223.
- [44] Zeng F, Lin Y, Cui K, et al. Atmospheric deposition of phthalate esters in a subtropical city[J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(6): 834-840.
- [45] 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.
Luo Guyuan, Liang Yan, Xu Xiaoyi, et al. Pollution and assessment of phthalic acid esters of the Yangtze river and Jialing river in Chongqing [J]. Environment and Ecology in the Three Gorges, 2009, 2(3): 43-48.
- [46] Wang F, Xia X, Sha Y. Distribution of phthalic acid esters in Wuhan section of the Yangtze river, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1-3): 317-324.
- [47] Zeng F, Wen J, Cui K, et al. Seasonal distribution of phthalate esters in surface water of the urban lakes in the subtropical city, Guangzhou, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1-3): 719-725.
- [48] 钟崑盛, 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.
Zhong Yisheng, Chen Sha, Cao Ying, et al. The determination and distribution characteristics of phthalate esters in Beijing park lakes[J]. Environmental Monitoring of China, 2010, 26(3): 60-64.
- [49] Sánchez-Avila J, Tauler R, Lacorte S. Organic micropollutants in coastal waters from NW Mediterranean Sea: Sources distribution and potential risk[J]. Environment International, 2012, 46: 50-62.
- [50] 姚文松. 河口及近岸水体和沉积物中邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定方法研究及应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2010.
Yao Wensong. Study on measurement of phthalate esters in estuarine and coastal seawater and sediment by gas chromatography-mass spectrometry and its application[D]. Xiamen: Xiamen University, 2010.
- [51] 韩方岸, 陈钧, 蒋兆峰, 等. 苏浙鲁地区主要饮用水地表水源挥发及半挥发有机物调查[J]. 环境与健康杂志, 2011, 28(10): 890-894.
Han Fangan, Chen Jun, Jiang Zhao Feng, et al. Investigation of VOCs and SVOCs in surface water source in Jiangsu, Zhejiang, Shandong Province, China[J]. Journal of Environment and Health, 2011, 28(10): 890-894.
- [52] 扈庆, 张珊, 王良超, 等. 重庆市主城给水厂邻苯二甲酸酯的研究[J]. 给水排水, 2009, 46(5): 16-18.
Hu Qing, Zhang Shan, Wang Liangchao, et al. Investigation on phthalate esters in drinking water in waterworks of Chongqing urban area[J]. Water & Wastewater Engineering, 2009, 46(5): 16-18.
- [53] Hu X, Wen B, Shan X. Survey of phthalate pollution in arable soils in China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2003, 5(4): 649-653.

- [54] 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, 27(2): 622-628.
Guan Hui, Wang Jinsheng, Wang Hongfu, et al. PAEs pollution in soils from typical agriculture area of Leizhou Peninsula[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 27(2): 622-628.
- [55] Zeng F, Cui K, Xie Z, et al. Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China[J]. Environmental Pollution, 2008, 156(2): 425-434.
- [56] 刘文莉, 张珍, 朱连秋, 等. 电子垃圾拆解地区土壤和植物中邻苯二甲酸酯分布特征[J]. 应用生态学报, 2010, 21(2): 489-494.
Liu Wenli, Zhang Zhen, Zhu Lianqiu, et al. Distribution characteristics of phthalic acid esters in soils and plants at e-waste recycling sites in Taizhou of Zhejiang, China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010, 21(2): 489-494.
- [57] 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.
Cui Xuehui, Li Binghua, Chen Honghan, et al. A review of phthalic acid esters contamination and sorption in soil and sediment, China[J]. Ecology and Environment Sciences, 2010, 19(2): 472-479.
- [58] Liu H, Liang H, Liang Y, et al. Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: A case study at Jiangnan Plain, Central China[J]. Chemosphere, 2010, 78(4): 382-388.
- [59] Sun J, Huang J, Zhang A, et al. Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 248/249 (15): 142-149.
- [60] Huang P, Tien C, Sun Y, et al. Occurrence of phthalates in sediment and biota: Relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor[J]. Chemosphere, 2008, 73(4): 539-544.
- [61] Fromme H, Küchler T, Otto T, et al. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment[J]. Water Research, 2002, 36(6): 1429-1438.
- [62] Zeng F, Cui K, Xie Z, et al. Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, South China[J]. Environment International, 2008, 34(3): 372-380.
- [63] 庄婉娥. 福建沿海沉积物中邻苯二甲酸酯的地球化学[D]. 厦门: 厦门大学, 2012.
Zhuang Wane. The geochemistry of phthalate esters in sediments of Fujian coast, China[D]. Xiamen: Xiamen University, 2010.
- [64] 邓冬富, 闫玉莲, 谢小军. 长江朱杨段和沱江富顺段鱼类体内6种邻苯二甲酸酯的含量[J]. 淡水渔业, 2012, 42(2): 55-60.
Deng Dongfu, Yan Yulian, Xie Xiaojun, et al. The contents of six components in phthalic acid esters in the fishes from the Zhuyang section of the Yangtze river and the Fushun section of the Tuo river[J]. Freshwater Fisheries, 2012, 42(2): 55-60.
- [65] Weschler C J. Changes in indoor pollutants since the 1950s[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(1): 153-169.
- [66] Weschler C J, Salthammer T, Fromme H. Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(7): 1449-1460.
- [67] Takamitsu O, Jun Y, Yukio Y. Exposure to phthalate esters from indoor environment[J]. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, 2004, 14(0): 524-528.
- [68] Axel Clausen P, 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.
- [69] Langer S, Weschler C J, Fischer A, et al. Phthalate and PAH concentrations in dust collected from Danish homes and daycare centers[J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(19): 2294-2301.
- [70] 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, 26(10): 820-821.
Wang Xiaoyi, Lin Xingtao, Ke Huiming, et al. Investigation of phthalate esters in household in Beijing[J]. Journal of Environment and Health, 2007, 26(10): 820-821.
- [71] 郑仲, 何晶晶, 邵立明. 塑料包装物中邻苯二甲酸酯的分布统计分析[J]. 中国环境科学, 2006, 26(5): 637-640.
Zheng Zhong, He Pinjing, Shao Liming. Statistic analysis on distribution of phthalic acid esters in plastic packages[J]. China Environmental Science, 2006, 26(5): 637-640.
- [72] Shen H. Simultaneous screening and determination eight phthalates in plastic products for food use by sonication-assisted extraction/GC-MS methods[J]. Talanta, 2005, 66(3): 734-739.
- [73] 李洁, 郑和辉, 柳玉红. 化妆品中检出邻苯二甲酸酯情况的调查[J]. 首都公共卫生, 2010, 4(1): 39-40.
Li Jie, Zheng Hehui, Liu Yuhong. Investigation of phthalate esters in cosmetics[J]. Capital Journal of Public Health, 2010, 4(1): 39-40.
- [74] 梁婧, 庄婉娥, 魏丹琦, 等. 气相色谱-质谱法同时测定化妆品中19种邻苯二甲酸酯[J]. 色谱, 2012, 30(3): 273-279.
Liang Jing, Zhuang Wane, Wei Danqi, et al. Simultaneous determination of 19 phthalate esters in cosmetics using gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(3): 273-279.
- [75] Dodson R E, Nishioka M, Standley L J, et al. Endocrine disruptors and asthma-associated chemicals in consumer products[J]. Environmental Health Perspectives, 2012, 120(7): 935-943.
- [76] Meeker J D. Exposure to environmental endocrine disrupting compounds and men's health[J]. Maturitas, 2010, 66(3): 236-241.
- [77] Koch H M, Wittassek M, Brüning T, et al. Exposure to phthalates in 5-6 years old primary school starters in Germany: A human biomonitoring study and a cumulative risk assessment[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2011, 214(3): 188-195.
- [78] Chen L, Zhao Y, Li L, et al. Exposure assessment of phthalates in non-occupational populations in China[J]. Science of the Total Environment, 2012, 427/428: 60-69.
- [79] Latini G. Monitoring phthalate exposure in humans[J]. Clinica Chimica Acta, 2005, 361(1/2): 20-29.
- [80] Babich M A, Chen S, Greene M A, et al. Risk assessment of oral exposure to diisononyl phthalate from children's products[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2004, 40(2): 151-167.
- [81] Sioen I, Fierens T, van Holderbeke M, et al. Phthalates dietary exposure and food sources for Belgian preschool children and adults[J]. Environment International, 2012, 48: 102-108.

(责任编辑 王媛媛)