

邻苯二甲酸酯类化合物的污染现状及 检测方法研究进展

胡红美, 李铁军, 朱颖杰, 孙秀梅, 徐开达, 郭远明*

(浙江省海洋水产研究所, 浙江省海洋渔业资源可持续利用技术研究重点实验室, 舟山 316021)

摘要: 由于邻苯二甲酸酯类化合物(phthalates, PAEs)的广泛应用, 其在各种环境介质中无处不在, 是人类日常生活中最常见的化学物质之一。PAEs能产生内分泌干扰作用, 对人和动物具有生殖和发育毒性。人类通过环境暴露和食物摄入 PAEs 的公共健康风险备受全世界关注。本文综述了 PAEs 的理化性质, 及其 2000—2020 年间在大气、水体、沉积物、生物体和食品中的污染状况, 以及针对不同环境介质所采用的萃取、净化方法和气相色谱-质谱法、液相色谱-串联质谱法等检测技术, 为今后进一步研究 PAEs 的环境行为、生态健康风险、污染物防治提供科学依据。

关键词: 邻苯二甲酸酯类化合物; 污染现状; 检测方法

Research progress on pollution status and detection methods of phthalates

HU Hong-Mei, LI Tie-Jun, ZHU Ying-Jie, SUN Xiu-Mei, XU Kai-Da, GUO Yuan-Ming*

(Key Laboratory of Sustainable Utilization of Technology Research for Fisheries Resources of Zhejiang Province, Zhejiang Marine Fisheries Research Institute, Zhoushan 316021, China)

ABSTRACT: Due to the large and widespread application of phthalates (PAEs), they are ubiquitous in a variety of environmental media and are one of the most common chemicals in daily contact with human beings. PAEs can produce endocrine disrupting effects and have reproductive and developmental toxicity to humans and animals. The public health risks of phthalates through environmental exposure and food intake are of worldwide concern. This paper reviewed the physical and chemical properties of PAEs and their pollution status in air, water, sediment, organisms and food from 2000 to 2020, as well as the detection techniques for different environmental media such as extraction and purification methods, gas chromatography-mass spectrometry, liquid chromatography-tandem mass spectrometry, etc. So as to provide scientific basis for further study on environmental behavior, ecological health risk and pollutant prevention and control of PAEs.

KEY WORDS: phthalates; pollution status; detection method

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD0901204)、浙江省重点研发计划项目(2019C02056)、舟山市科技项目(2021C31011)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2019YFD0901204), the Key Research and Development Program of Zhejiang Province (2019C02056), and the Science and Technology Project of Zhoushan City (2021C31011)

***通信作者:** 郭远明, 硕士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为海洋环境监测及水产品质量安全研究。E-mail: yuanming_guo@126.com

***Corresponding author:** GUO Yuan-Ming, Master, Senior Engineer, Zhejiang Marine Fisheries Research Institute, No.28, Tiyu Road, Dinghai District, Zhoushan 316021, China. E-mail: yuanming_guo@126.com

0 引言

邻苯二甲酸酯(phthalats, PAEs)是环境中普遍存在的一类合成化合物,可由邻苯二甲酸酐和不同的醇合成(反应通式如图 1 所示),其主要作为增塑剂、溶剂和添加剂广泛应用于食品、玩具、化妆品、家居建材、医疗器械等各行各业^[1]。由于 PAEs 主要通过范德华力和氢键与聚合物结合而非化学反应,这使得它们在特定条件下很容易被释放入食品、大气、水体、土壤、沉积物、动植物、人体组织和体液中,对环境和人体健康带来潜在风险^[2-4]。毒理学研究^[5-6]表明,PAEs 低浓度时就能表现出内分泌干扰作用或生殖、发育毒性,高浓度时还能引起肝、肾损伤。目前,邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸丁苄酯(butyl benzyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二丁酯(di-nbutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]、邻苯二甲酸二正辛酯(di-noctyl phthalate, DnOP) 6 种 PAEs 已被美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency, USEPA)、欧盟(European Union, EU)和我国列为优先污染物^[7]。欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)规定 DBP、BBP、DEHP、邻苯二甲酸二异癸酯(di-isodecyl phthalate, DiDP)、邻苯二甲酸二异壬酯(di-isononyl phthalate, DiNP)的每日耐受摄入量(tolerable daily intakes, TDI)分别为 0.01、0.5、0.05、0.15、0.15 mg/kg^[8]。世界卫生组织(World Health Organization, WHO)规定饮用水中 DEHP 的标准限值为 8 μg/L^[9]。此外,DEHP、BBP 分别被国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)确认为 2B 类和 C 类可能致癌物质^[8]。

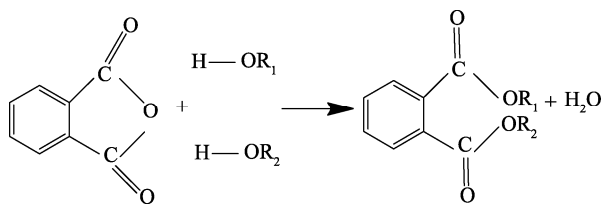


图 1 邻苯二甲酸酐和醇反应通式

Fig.1 General formula for the reaction between phthalic anhydride and alcohol

PAEs 主要包括自然来源和人工合成。尽管红藻可以合成 DBP 和 DEHP^[10],但天然来源的 PAEs 与人类活动产生的 PAEs 相比微不足道。PAEs 的工业应用始于 20 世纪 30 年代,早期,PAEs 类化合物一直被认为是无毒性或低毒性的,因而被毫无限制地生产和使用。据报道,2007—2017 年,全球 PAEs 产量从每年 270 万 t 增加到大约 600 万 t^[11]。目前,我国是世界上最大的 PAEs 进口商,2010—2015 年,我国对

PAEs 的需求以每年 7.7% 的速度增长^[12]。PAEs 在不同产品中的含量变化较大,通常为 10%~60%,有时甚至高达 90%^[7]。不同分子量的 PAEs 具有不同功能^[13]。低分子量的 DMP 和 DEP 可延长香水香味的持续时间,少量的 DBP 可增加指甲油的粘和性。高分子量的 DEHP 等主要用以改善产品的可塑性和柔韧性,在聚氯乙烯等食品包装材料中应用较广。值得注意的是,PAEs 在环境中的释放可以发生在任何阶段,从合成到转化或降解。

鉴于 PAEs 存在的普遍性和高毒性,本文对 PAEs 的理化性质、2000—2020 年间国内外环境及食品领域污染现状及检测方法的研究进展进行综述,为进一步研究 PAEs 的环境行为、生态健康风险、污染物防治、食品安全提供技术支持。

1 理化性质

PAEs 包含约有 30 多种化合物,多数为无色、无味油状粘稠液体,沸点在 190~530 °C 之间,熔点基本小于 -25 °C (除 DMP 为 5.5 °C),具有溶解度低、不易挥发、易溶于甲醇、丙酮、苯等有机溶剂等特点,根据 EU 的定义,DMP 属于挥发性有机物,而其他 PAEs 则属于半挥发性有机物^[14]。目前环境中普遍检出的几种 PAEs 的主要理化性质详见表 1。由表 1 可知,PAEs 的溶解度(water solubility, S_w)较低($<0.001\sim 5220$ mg/L),蒸气压(vapor pressure, V_p)相对较低($1.84\times 10^{-6}\sim 0.263$ Pa),亨利定律常数(Henry's constant, H)为 $9.78\times 10^{-3}\sim 21.6$,且随烷基链长度的增加,溶解度、蒸气压呈逐渐下降趋势,而亨利定律常数呈上升趋势。正辛醇/水分配系数(octanol-water partitioning, K_{ow})常被用于预测污染物在水生生物中的富集趋势。 $\log K_{ow}$ 随烷基链长增加而增大,表明 PAEs 生物富集能力随之增大,且一些长烷基链 PAEs 的 $\log K_{ow}>5$,说明这些化合物在食物链中具有生物累积性。空气/水分配系数(air-water partitioning, K_{aw})和正辛醇/空气分配系数(octanol-air partition, K_{oa})是控制环境中 PAEs 在不同介质中分布的关键因素。随着烷基链长度的增加, $\log K_{aw}$ 值和 $\log K_{oa}$ 值增大。 $\log K_{oa}$ 值越高表明大气中存在的 PAEs 将更容易吸附于气溶胶颗粒、土壤和植被,而 $\log K_{aw}$ 值越高表明 PAEs 可能从水中蒸发得更快。不过,水中悬浮颗粒物的存在会吸附一部分 PAEs,从而降低其蒸发速度^[15]。PAEs 的环境行为,在大气圈、水圈、生物圈的迁移转化是 S_w 、 V_p 、 H 、 K_{ow} 、 K_{aw} 、 K_{oa} 等理化因子共同作用的结果。

2 污染现状

2.1 大气

PAEs 在大气、室内空气中无处不在^[16-17]。城市地区大气中 PAEs 污染主要来源于工业排放和汽车尾气^[11]。室内空气中 PAEs 则主要来自家居塑料和消费产品、悬浮颗粒物和

室内灰尘^[18-19]。ZHANG 等^[20]对 2013—2016 年天津城市和沧州农村采集的室内灰尘中的 6 种 PAEs 的浓度进行分析, 发现天津城市家庭显著高于沧州农村家庭, 且 PAEs 的浓度随着家庭收入的增加而显著增加, 组成上以 DiBP、DBP、DEHP 为主, 浓度中位数分别为 16.4、42.6、127 $\mu\text{g/g}$, 其主要组成与我国其他地区已报道的结果较为一致^[18,21-23], 且 BBP 和 DEHP 含量大多数低于早期国外类似研究^[18,24-27]。

2.2 水体

国内外河水、湖水、海水、甚至饮用水中 PAEs 也普遍检出, 浓度一般在 ng/L ~ $\mu\text{g/L}$ 数量级, 组成上以 DBP、DEHP 为主。水体中的 PAEs 主要来源于污水排放、淋滤和大气沉降等过程^[7]。不同地区、不同类型水体中 PAEs 浓度差别较大, 主要组成占比也略有区别。黄河支流和干流河水^[28]、越南河内湖水^[29]中 DEHP、DBP 浓度显著高于九龙江河水^[30]、广州湖水^[31]、地中海马赛湾海水^[32]、东海海水^[33]、韩国海海水^[34]。中国 24 个城市饮用水厂^[35]、越南河内自来水、瓶装水等饮用水^[29]中虽有不同程度的 PAEs 检出, 但 DEHP、DBP 平

均浓度均低于我国(DEHP 8 $\mu\text{g/L}$; DBP 3 $\mu\text{g/L}$)、USEPA (DEHP 6 $\mu\text{g/L}$)、WHO (DEHP 8 $\mu\text{g/L}$)规定的标准限值^[35]。总体上, 与淡水环境相比, 海洋环境中 PAEs 水平较低, 详见表 2。

2.3 沉积物

PAEs 通过大气沉降、废水排放、雨水淋溶与冲刷等进入江河湖海, 易通过水体进入沉积物, 通常沉积物中的 PAEs 以 DEHP、DBP、DIBP 为主, 浓度一般为 ng/g ~ $\mu\text{g/g}$ (表 3)。我国黄河干流和支流沉积物中 DEHP、DBP 平均浓度高达 45.74、28.80 $\mu\text{g/g}$ ^[28], 显著高于荷兰北海^[36]、广州湖泊^[31]、钱塘江^[37]、印度卡维里河^[38]、渤海^[39]、黄海^[39]、东海^[33]、韩国沿海^[40]沉积物。总体上国内沉积物中 PAEs 浓度高于国外。在我国, DEHP 使用最广泛, 其吸附力强且较难被降解, 因此 DEHP 含量一般可以作为沉积物中 PAEs 污染的标志物, 其生态风险不容小视。目前我国黄河支流和干流、广州湖泊、钱塘江、渤海、东海沉积物中 DEHP 的平均浓度均大于 1 $\mu\text{g/g}$, 超过了文献报道的 DEHP 环境风险限值(environmental risk limit, ERL), 需引起重视。

表 1 几种常见 PAEs 主要的理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of PAEs

化合物	分子式	相对分子量	每链碳原子数	$S_w^a/(\text{mg/L})$	V_p^b/Pa	$\log K_{ow}^c$	$\log K_{OA}^d$	$\log K_{AW}^e$	H^f
DMP	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	194.2	1, 1	5220	0.263	1.61	7.01	-5.40	9.78×10^{-3}
DEP	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$	222.2	2, 2	591	6.48×10^{-2}	2.54	7.55	-3.01	2.44×10^{-2}
DiBP	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	278.4	4, 4	9.9	4.73×10^{-3}	4.27	8.54	-4.27	0.133
DBP	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	278.4	4, 4	9.9	4.73×10^{-3}	4.27	8.54	-4.27	0.133
BMPP	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$	334.5	6, 6	/	/	6.28	10.089	/	/
DMEP	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$	282.3	3, 3	/	/	1.11	9.766	/	/
DnPP	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$	306.4	5, 5	/	/	5.62	9.674	/	/
DEEP	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	310.3	4, 4	/	/	2.10	10.51	/	/
DnHP	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$	334.4	6, 6	0.159	3.45×10^{-4}	6.00	9.53	-3.53	0.726
BBP	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$	312.4	4, 7	3.8	2.49×10^{-3}	4.70	8.78	-4.08	0.205
DEHP	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	390.6	8, 8	2.49×10^{-3}	2.52×10^{-5}	7.73	10.53	-2.80	3.95
DBEP	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$	366.5	6, 6	/	/	4.06	11.977	/	/
DCHP	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$	330.4	6, 6	/	/	6.20	11.588	/	/
DnOP	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	390.6	8, 8	2.49×10^{-3}	2.52×10^{-5}	7.73	10.53	-2.80	3.95
DPhP	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	318.3	6, 6	/	/	4.5	/	/	/
DNP	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$	418.6	9, 9	3.08×10^{-4}	6.81×10^{-6}	8.60	11.03	-2.43	9.26
DiNP	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$	418.6	9, 9	3.08×10^{-4}	6.81×10^{-6}	8.60	11.03	-2.43	9.26
DnDP	$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_4$	446.7	10, 10	3.81×10^{-4}	1.84×10^{-6}	9.46	11.52	-2.06	21.6
DiDP	$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_4$	446.7	10, 10	3.81×10^{-4}	1.84×10^{-6}	9.46	11.52	-2.06	21.6

注: /表示无此项; a~f: 数据参考文献^[15]和根据 EPI suite 软件计算而来; 邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DiBP); 邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯[bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate, BMPP]; 邻苯二甲酸二甲氧基乙酯(2-methoxyethyl phthalate, DMEP); 邻苯二甲酸二正戊酯(di-n-pentyl phthalate, DnPP); 邻苯二甲酸二乙氧基乙酯[bis (2-ethoxyethyl) phthalate, DEEP]; 邻苯二甲酸二己酯(di-n-hexyl phthalate, DnHP); 邻苯二甲酸二丁氧基乙酯[bis (2-butoxyethyl) phthalate, DBEP]; 邻苯二甲酸二环己酯(dicyclohexyl phthalate, DCHP); 邻苯二甲酸二苯酯(diphenyl phthalate, DPhP); 邻苯二甲酸二壬酯(dinonyl Phthalate, DNP); 邻苯二甲酸二癸酯(di-n-decyl phthalate, DnDP), 下同。

表2 世界范围内水环境中PAEs的浓度水平(μg/L)
Table 2 Concentrations of PAEs in water samples at home and abroad (μg/L)

采样时间	研究区域	样品类型	DMP	DEP	DiBP	DBP	DEHP	参考文献
2004	黄河支流和干流	河水	0.30 (ND~0.581)	0.34 (0.012~1.09)	/	15.65 (ND~26)	14.58 (0.35~31.8)	[28]
2014	九龙江	河水	(0.03~0.24)	(0.01~0.09)	(1.09~11.8)	(0.03~1.77)	(0.62~12.43)	[30]
2005	广州湖泊	湖水	0.018 (0.003~0.085)	0.059 (0.015~0.32)	0.47 (0.16~0.92)	2.03 (0.94~3.60)	0.24 (0.087~0.63)	[31]
2020	越南河内湖泊	湖水	0.92 (0.12~2.95)	3.31 (0.64~14)	8.07 (0.60~26.6)	12.3 (0.78~34)	18 (1.04~48.7)	[29]
2013—2014	地中海马赛湾	海水	0.003 (0.0008~0.019)	0.016 (0.003~0.05)	0.19 (0.028~0.38)	0.17 (0.012~0.60)	0.32 (0.016~0.92)	[32]
2014	东海	海水	0.001 (0.00008~0.008)	0.004 (0.0003~0.029)	0.34 (0.026~4.97)	0.75 (0.088~4.96)	0.97 (0.009~8.13)	[33]
2017	韩国海滩	海水	(0.02~0.10)	(0.02~0.15)	/	(0.04~0.36)	(0.03~0.30)	[34]
2015—2018	中国24个城市饮用水厂	饮用水	0.014	0.006	0.10	0.59	0.18	[35]
2020	越南河内自来水、瓶装水	饮用水	0.35、0.03	1.09、0.11	0.46、1.1	0.80、1.15	5.34、0.87	[29]

注:表中数据以平均值(最小值~最大值)表示,代表无相关数据;ND代表未检出;下同。

表3 国内外沉积物中PAEs的浓度水平(μg/g)
Table 3 Concentrations of PAEs in sediment samples at home and abroad (μg/g)

采样时间	研究区域	DMP	DEP	DiBP	DBP	DEHP	参考文献
2000	荷兰北海	ND	ND	/	ND	(0.17~3.34)	[36]
2004	黄河支流和干流	0.33 (ND~1.04)	0.0057 (0.0005~0.011)	/	28.80(3.63~72.15)	45.74(5.35~258.5)	[28]
2005	广州湖泊	0.088 (0.001~0.43)	0.33 (0.028~1.05)	16.01 (0.97~71.2)	0.37 (0.082~1.26)	3.64 (0.21~14.16)	[31]
2011	钱塘江	0.053 (ND~0.18)	0.018 (ND~0.22)	0.17 (0.019~0.77)	0.11 (0.034~0.24)	1.56 (0.36~6.24)	[37]
2012	印度卡维里河	0.0016 (ND~0.0037)	0.016 (ND~0.19)	/	0.036 (ND~0.66)	0.28 (ND~1.4)	[38]
2014	渤海	0.038 (0.01~0.09)	0.038 (0.01~0.09)	1.51 (0.20~6.43)	2.99 (0.30~8.85)	1.28 (0.070~3.68)	[39]
2014	黄海	0.044 (0.01~0.09)	0.076 (0.02~0.22)	1.12 (0.29~2.54)	2.64 (0.63~8.04)	0.832 (0.42~1.23)	[39]
2014	东海	0.034 (0.012~0.18)	0.030 (0.014~0.092)	0.98 (0.28~2.86)	1.89 (0.27~15.10)	4.34 (0.42~22.16)	[33]
2016	韩国沿海	0.015 (0.00005~0.20)	0.0005 (0.00007~0.010)	0.001 (ND~0.011)	0.009 (0.0005~0.056)	0.38 (0.001~2.74)	[40]

2.4 生物体和食品

不仅淡水生物、海洋生物等水生生物, 陆生动植物及相关食品中也受到不同程度 PAEs 污染, 浓度在 ng/g ~ $\mu\text{g/g}$ 之间, 组成上也主要以 DBP、DiBP、DEHP 为主。不同地区、不同类型样品中的 PAEs 主要组成占比有所差异。印度孟买 Thane Creek 海水鱼中检出的 PAEs 以 DBP、DEHP 为主, 平均浓度分别为 35.1、31.6 $\mu\text{g/g}$, 海水蟹中以 DBP 为主, 为 54.6 $\mu\text{g/g}$ ^[41], 均高于香港市售淡水鱼和海水鱼^[42]以及杭州湾采集的海洋生物(鱼类、虾类、蟹类)^[43]。相比水生生物, 陆生动植物体和食品中 PAEs 浓度相对较低。2010 年, 天津地区蔬菜、水果、肉类、牛奶等食品中 DMP、DEP、DBP、DEHP 平均浓度范围分别为 0.0006~0.001、0.0004~0.002、0.001~0.003、0.002~0.007 $\mu\text{g/g}$ ^[44]。2017 年, 西南地区鱼肉、猪肉、鸡肉、牛肉、蔬菜中 DMP、DEP、DiBP、DEHP 平均浓度范围分别为 0.003~0.005、0.0005~0.02、0.002~0.03、0.003~0.04 $\mu\text{g/g}$ ^[12]。值得注意的是, 虽然 PAEs 在从初级生产者(浮游生物和大型藻类)到尖吻角鲨的各类海洋生物中均有不同程度的检出, 但在食物网中并没有观察到生物放大效应^[45]。详见表 4。另外, 除了从环境中接触 PAEs 外, 食品中 PAEs 的含量还取决于加工过程、包装材料、食品与包装材料的接触时间、储存温度、产品的脂质含量等^[1]。聚丙烯(polypropylene, PP)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)、锡罐等包装材料在 PAEs 迁移到食品中都起到积极的作用, 且随着与包装材料接触时间的延长, 迁移量增加, 大多数食品样本中发现了高水平的 DEHP^[1]。

3 检测方法

PAEs 在实验室环境中无处不在, 环境空气、试剂、采样装置和各种仪器分析设备等都可能带来一定的背景干扰, 因此, 准确分析不同环境基质中 PAEs 是一项具有挑战性的工作。下文概述了 2005—2020 年间的大气、灰尘、土壤、沉积物、生物体及食品中 PAEs 的主要分析方法。

现今, PAEs 最常用的检测技术主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)^[28,46]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[20,30-31,42,47]、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)^[40]、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[48]、高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)^[49]、超高效液相色谱-飞行时间质谱法(ultra performance liquid chromatography-time of flight-mass spectrometry, UPLC-TOF-MS)^[12]等, 此外, 胶束电动毛细管色谱(micellar electrokinetic capillary chromatography, MEKC)^[50]、傅里叶变换红外光谱(fourier

transform infrared spectroscopy, FTIR)^[51]也有少量报道。相比 GC, HPLC 灵敏度相对较低。同时, 这些检测技术还需要根据样品基质特点, 选择不同的前处理方法。对于空气和灰尘, 使用最多的仍是索氏萃取(soxhlet extraction, SE), 常以二氯甲烷^[20]、正己烷:二氯甲烷(1:1, V:V)^[47]为萃取剂, 耗时较长, 为 24~30 h。对于水体, 使用最多的仍是液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)^[31]和固相萃取(solid phase extraction, SPE)^[30], 不过近年来固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)^[39]、液相微萃取(liquid phase microextraction, LPME)^[52]、分散液液微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction, DLMME)^[46,48]、搅拌棒吸附萃取(stir bar sorption extraction, SBSE)^[34]等绿色前处理技术也得到了快速发展。对于沉积物和生物体, 首先采用 SE^[12,31,42]、微波辅助萃取(microwave assisted extraction, MAE)^[53]、振荡萃取^[28]、超声波萃取(ultrasonic extraction, USE)^[30,39-40]、加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)^[36,49]、QuEChERS^[54]等完成萃取, 再通过铜粉脱硫^[30-31,42]、凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)^[53]、SPE^[12,39,40,53]、层析柱^[28,30-31,36,42]、分散固相萃取(dispersed solid phase extraction, DSPE)^[54]等对脂肪、色素等杂质进一步净化。萃取剂以二氯甲烷、正己烷、二硫化碳、正己烷:丙酮(1:1, V:V)、丙酮:二氯甲烷:正己烷(1:1:1, V:V:V)使用较多, SPE、层析柱填料以硅胶、氧化铝、佛罗里桂土、N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)为主。不同检测方法检出限有所差别, ng/g ~ $\mu\text{g/g}$ 不等, 但回收率基本都在 70%~120%之间, 相对标准偏差小于 15%, 满足方法准确度和精密度要求, 详见表 5。

4 结 语

近 20 年的研究表明, PAEs 在大气、水体、沉积物、生物体和食品中普遍存在, 且含量丰富, 可能对环境安全和人体健康构成严重威胁。水体中 PAEs 浓度一般在 ng/L ~ $\mu\text{g/L}$ 水平, 沉积物、生物体和食品一般在 ng/g ~ $\mu\text{g/g}$ 。总体上食品中 PAEs 浓度低于环境样品, 组成上均以 DEHP、DBP、DiBP 为主。由于 PAEs 在实验室环境、试剂和设备中无处不在, 因此准确、精确地测定环境样品中的 PAEs 是一项具有挑战性的任务。2005—2020 年间, PAEs 的分析检测方法已经取得了较大的进展。现有的检测技术基本能满足大部分环境样品分析要求。在实际样品分析时, 应根据样品性质选择合适的前处理方法和检测方法。不过从环保角度, 绿色前处理技术如 SPME、LPME、DLLME、SBSE 在未来将更受欢迎。同时考虑到 PAEs 的内分泌干扰作用、生殖、发育毒性, 今后需进一步通过食物摄入和环境暴露评估人类接触 PAEs 的风险, 为 PAEs 的监管、污染防治提供科学依据。

表4 国内外生物和食品中PAEs的浓度水平(μg/g)
Table 4 Concentrations of PAEs in biological and food products at home and abroad (μg/g)

采样时间	研究区域	样品类型	DMP	DEP	DiBP	DBP	DEHP	参考文献
2009	香港市场	淡水鱼	0.001 (ND~0.003)	0.01 (ND~0.03)	0.32 (0.21~0.43)	0.94 (0.53~1.53)	0.63 (0.2~1.56)	[42]
2009	香港市场	海水鱼	0.001 (ND~0.003)	0.01 (ND~0.02)	0.40 (0.16~0.94)	1.02 (0.43~2.08)	1.04 (0.2~4.26)	[42]
2014	印度孟买 Thane Creek	海水鱼	2.6 (1.2~3.5)	1.2 (ND~3.1)	4.6 (1.1~7.4)	35.1 (19.1~40.2)	31.6 (26.4~55.5)	[41]
2014	印度孟买 Thane Creek	海水蟹	5.1 (ND~7.2)	10.4 (4.2~21.3)	4.5 (7.4~30.3)	54.6 (40.2~73.2)	8.9 (4.5~15.2)	[41]
2017	杭州湾	鱼类	0.01 (0.0004~0.22)	0.008 (0.0008~0.03)	0.12 (0.02~0.78)	0.10 (0.01~0.49)	0.21 (0.02~1.57)	[43]
2017	杭州湾	虾类	0.01 (0.002~0.28)	0.007 (0.002~0.02)	0.08 (0.03~0.13)	0.57 (0.02~0.21)	0.13 (0.05~0.72)	[43]
2017	杭州湾	蟹类	0.01 (0.002~0.06)	0.02 (0.002~0.11)	0.45 (0.06~5.31)	0.13 (0.02~0.44)	0.18 (0.04~0.43)	[43]
2010	天津地区	蔬菜、水果、肉类、牛奶	0.001, 0.0009, 0.0006, 0.0009	0.002, 0.002, 0.0004, 0.001	/	0.002, 0.002, 0.003, 0.001	0.004, 0.002, 0.007, 0.002	[44]
2017	西南地区	鱼肉、猪肉、鸡肉、牛肉、蔬菜	0.003, 0.005, 0.004, 0.004, 0.003	0.001, 0.006, 0.0008, 0.002, 0.005, 0.02	0.002, 0.007, 0.002, 0.002, 0.03	/	0.02, 0.004, 0.02, 0.003, 0.04	[12]

表5 不同样品基质中PAEs检测方法汇总
Table 5 Methods for the determination of PAEs in various types of samples

样品类型, PAEs种类数	萃取方法	净化方法	仪器测定方法	方法检出限	回收率/%	相对标准偏差/%	参考文献
空气, 15种	SE, 100 mL 正己烷: 二氯甲烷(1:1, V:V)	/	GC-MS	0.2~5.76 ng/m ³	67.9~104.3	<9.3	[47]
灰尘, 6种	SE, 二氯甲烷	/	GC-MS	0.004~0.581 μg	72~124	/	[20]
湖水, 16种	LLE, 3×100 mL 二氯甲烷	氧化铝-硅胶复合柱	GC-MS	/	78.2~112.6	/	[31]
沉积物, 16种	SE, 二氯甲烷	铜粉除硫、氧化铝-硅胶复合柱	GC-MS	/	/	/	[30]
河水, 6种	C ₁₈ SPE	/	GC-MS	7.1~58.3 ng/L	77.1~101.9	6.9~14.3	[30]
沉积物, 6种	USE, 3×10 mL 二氯甲烷	铜粉除硫、硅胶柱	GC-MS	1~5 ng/g	87~101.7	5.1~11.1	[30]
海水, 16种	SPME, PDMS 涂层	/	GC-MS	0.04~0.32 ng/L	68~114	<10	[30]
沉积物, 16种	USE, 2×20 mL 二氯甲烷	SPE	GC-MS	0.12~1.6 ng/g	76.4~105	<10	[30]

表 5(续)

样品类型, PAEs 种类数	萃取方法	净化方法	仪器测定方法	方法检出限	回收率/%	相对标准偏差/%	参考文献
水, 7 种	LPME, 7 μ L 正十二醇	/	GC-MS	20~50 ng/L	84~115	5.7~9.8	[52]
水, 4 种	DLLME, 80 μ L [C ₈ MIM][PF ₆]	/	HPLC-UV	10.6~28.5 μ g/L	83~91.7	7.8~15	[48]
水, 5 种	DLLME, 200 μ L 庚烷	/	GC-FID	2~6 μ g/L	95.7~102.5	3.1~9.7	[46]
海水, 4 种	SBSE, PDMS 涂层	/	GC-MS	5~21 ng/L	13.5~136	/	[34]
沉积物, 5 种	振荡萃取, 3 \times 80 mL 二硫化碳	硅胶柱	GC-FID	/	80.9~105.8	/	[28]
沉积物, 6 种	ASE, 二氯甲烷	氧化铝柱	GC-MS	40~80 ng/g	/	/	[36]
沉积物, 16 种	USE, 二氯甲烷	SPE	GC-MS/MS	0.002~3.92 ng/g	74~98	/	[40]
沉积物, 7 种	MAE	GPC、SPE	GC-MS	10~1135 ng/g	60~120	/	[53]
土壤, 11 种	ASE, 正己烷	/	HPLC-MS/MS	0.03~13 ng/g	73~102	1.7~6.7	[49]
水产品, 13 种	SE, 120 mL 丙酮: 二氯甲烷: 正己烷(1:1:1, V:V:V)	铜粉除硫、硅胶柱	GC-MS	5 ng/g	73.1~116	/	[42]
动植物, 7 种	SE, 丙酮: 正己烷(1:1, V:V)	SPE	UPLC-TOF-MS	0.03~0.14 ng	60~120	<15	[12]
水产品, 5 种	改进的 QuEChERS	DSPE	GC-MS	2.53~9.61 ng/g	85~90	1.15~4.85	[54]

参考文献

- [1] ALP AC, YERLIKAYA P. Phthalate ester migration into food: Effect of packaging material and time [J]. *Eur Food Res Technol*, 2020, 246: 425–435.
- [2] WANG TF, ZHANG RQ, LI D, *et al.* Application of magnetized MOF-74 to phthalate esters extraction from Chinese liquor [J]. *J Sep Sci*, 2019, 42(8): 1600–1609.
- [3] YUE Q, HUANG YY, SHEN XF, *et al.* In situ growth of covalent organic framework on titanium fiber for headspace solid-phase microextraction of 11 phthalate esters in vegetables [J]. *Food Chem*, 2020, 318: 126507.
- [4] KATSIKANTAMI I, SIFAKIS S, TZATZARAKIS MN, *et al.* A global assessment of phthalates burden and related links to health effects [J]. *Environ Int*, 2016, 97: 212–236.
- [5] BENJAMIN S, MASAI E, KAMIMURA N, *et al.* Phthalates impact human health: Epidemiological evidences and plausible mechanism of action [J]. *J Hazard Mater*, 2017, 340: 360–383.
- [6] CHENG Z, LI HH, WANG HS, *et al.* Dietary exposure and human risk assessment of phthalate esters based on total diet study in Cambodia [J]. *Environ Res*, 2016, 150: 423–430.
- [7] NET S, SEMPERE R, DELMONT A, *et al.* Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(7): 4019–4035.
- [8] SHEN C, WU T, ZANG XH. Hollow fiber stir bar sorptive extraction combined with GC-MS for the determination of phthalate esters from children's food [J]. *Chromatographia*, 2019, 82: 683–693.
- [9] POURREZA N, ZADEH-DABBAGH R. Vortex-assisted dispersive solid-phase extraction using Schiff-base ligand anchored nanomagnetic iron oxide for preconcentration of phthalate esters and determination by gas chromatography and flame ionization detector [J]. *Anal Sci*, 2021, 37(9): 1213–1220.
- [10] CHEN CY. Biosynthesis of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-n-butyl phthalate (DBP) from red alga-*Bangia atropurpurea* [J]. *Water Res*, 2004, 38 (4): 1014–1018.
- [11] GAO DW, LI Z, WANG H, *et al.* An overview of phthalate acid ester pollution in China over the last decade: Environmental occurrence and human exposure [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 645: 1400–1409.
- [12] HE MJ, LU JF, WANG J, *et al.* Phthalate esters in biota, air and water in an agricultural area of western China, with emphasis on bioaccumulation and human exposure [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 698: 134264.
- [13] ZHANG WP, LI X, GUO CS, *et al.* Spatial distribution, historical trend, and ecological risk assessment of phthalate esters in sediment from Taihu lake, China [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2021, 28: 25207–25217.
- [14] PANG XZ, SKILLEN N, GUNARATNE N, *et al.* Removal of phthalates from aqueous solution by semiconductor photocatalysis: A review [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 402: 123461.
- [15] COUSINS I, MACKAY D. Correlating the physical-chemical properties of phthalate esters using the 'three solubility' approach [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(9): 1389–1399.
- [16] BRASCHE S, BISCHOF W. Daily time spent indoors in German homes Baseline data for the assessment of indoor exposure of German occupants [J]. *Int J Hyg Environ Health*, 2005, 208(4): 247–253.
- [17] HWANG HM, PARK EK, YOUNG TM, *et al.* Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in indoor dust [J]. *Sci Total Environ*, 2008, 404(1): 26–35.
- [18] GUO Y, KANNAN K. Comparative assessment of human exposure to phthalate esters from house dust in China and the United States [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(8): 3788–3794.
- [19] BERGH C, TORGRIP R, EMENIUS G, *et al.* Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust: A multilocation indoor study [J]. *Indoor Air*, 2011, 21(1): 67–76.
- [20] ZHANG QH, SUN YX, ZHANG QN, *et al.* Phthalate exposure in Chinese homes and its association with household consumer products [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 719: 136965.
- [21] ZHANG Q, LU XM, ZHANG XL, *et al.* Levels of phthalate esters in settled house dust from urban dwellings with young children in Nanjing, China [J]. *Atmos Environ*, 2013, 69: 258–264.
- [22] BU ZM, ZHANG YP, MMEREKI D, *et al.* Indoor phthalate concentration in residential apartments in Chongqing, China: Implications for preschool children's exposure and risk assessment [J]. *Atmos Environ*, 2015, 127: 34–45.
- [23] WANG LX, GONG MY, XU Y, *et al.* Phthalates in dust collected from various indoor environments in Beijing, China and resulting non-dietary human exposure [J]. *Build Environ*, 2017, 124: 315–322.
- [24] BUTTE W, HOFFMANN W, HOSTRUP O, *et al.* Endocrine disrupting chemicals in house dust: Results of a representative monitoring [J]. *Gefährst Reinhalt L*, 2001, 61: 19–23.
- [25] BORNEHAG CG, LUNDGREN B, WESCHLER CJ, *et al.* Phthalates in indoor dust and their association with building characteristics [J]. *Environ Health Persp*, 2005, 113: 1399–1404.
- [26] LUONGO G, OSTMAN C. Organophosphate and phthalate esters in settled dust from apartment buildings in Stockholm [J]. *Indoor Air*, 2016, 26: 414–425.
- [27] BI CY, MAESTRE JP, LI HW, *et al.* Phthalates and organophosphates in settled dust and HVAC filter dust of US low-income homes: Association with season, building characteristics, and childhood asthma [J]. *Environ Int*, 2018, 121: 916–930.
- [28] SHA YJ, XIA XH, YANG ZF, *et al.* Distribution of PAEs in the middle and lower reaches of the Yellow river, China [J]. *Environ Monit Assess*, 2007, 124: 277–287.
- [29] LE TM, NGUYEN HN, NGUYEN VK, *et al.* Profiles of phthalic acid esters (PAEs) in bottled water, tap water, lake water, and wastewater samples collected from Hanoi, Vietnam [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 788: 147831.
- [30] LI RL, LIANG J, GONG ZB, *et al.* Occurrence, spatial distribution, historical trend and ecological risk of phthalate esters in the Jiulong river, Southeast China [J]. *Sci Total Environ*, 2017, 580: 388–397.
- [31] ZENG F, CUI KY, XIE ZY, *et al.* Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, south China [J]. *Environ Int*, 2008, 34: 372–380.
- [32] PALUSELLI A, FAUVELLE V, SCHMIDT N, *et al.* Distribution of phthalates in Marseille bay (NW Mediterranean sea) [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 621: 578–587.
- [33] ZHANG ZM, YANG GP, ZHAN HH, *et al.* Phthalic acid esters in the sea-surface microlayer, seawater and sediments of the east China sea: Spatiotemporal variation and ecological risk assessment [J]. *Environ*

- Pollut, 2020, 259: 113802.
- [34] HEO HJ, CHOI MJ, PARK J, *et al.* Anthropogenic occurrence of phthalate esters in beach seawater in the southeast coast region, south Korea [J]. Water, 2020, 12: 122.
- [35] DING MY, KANG QY, ZHANG SY, *et al.* Contribution of phthalates and phthalate monoesters from drinking water to daily intakes for the general population [J]. Chemosphere, 2019, 229: 125–131.
- [36] KLAMER HJC, LEONARDS PEG, LAMOREE MH, *et al.* A chemical and toxicological profile of Dutch north sea surface sediments [J]. Chemosphere, 2005, 58: 1579–1587.
- [37] SUN JQ, HUANG J, ZHANG AP, *et al.* Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang river, China and inference with urbanization and river flow regime [J]. J Hazard Mater, 2013, 248/249: 142–149.
- [38] SELVARAJ KK, SUNDARAMOORTHY G, RAVICHANDRAN PK, *et al.* Phthalate esters in water and sediments of the Kaveri river, India: Environmental levels and ecotoxicological evaluations [J]. Environ Geochem Health, 2015, 37: 83–96.
- [39] ZHANG ZM, ZHANG HH, ZOU YW, *et al.* Distribution and ecotoxicological state of phthalate esters in the sea-surface microlayer, seawater and sediment of the Bohai sea and the Yellow sea [J]. Environ Pollut, 2018, 240: 235–247.
- [40] LEE YS, LIM JE, LEE S, *et al.* Phthalates and non-phthalate plasticizers in sediment from Korean coastal waters: Occurrence, spatial distribution, and ecological risks [J]. Mar Pollut Bull, 2020, 154: 111119.
- [41] TIWARI M, SAHUA SK, PANDIT GG. Environmental distribution and ecotoxicological concerns of phthalic acid esters in creek ecosystem [J]. J Environ Sci Heal A, 2019, 54(4): 328–336.
- [42] CHENG Z, NIE XP, WANG HS, *et al.* Risk assessments of human exposure to bioaccessible phthalate esters through market fish consumption [J]. Environ Int, 2013, 57/58: 75–80.
- [43] HU HM, MAO LL, FANG SH, *et al.* Occurrence of phthalic acid esters in marine organisms from Hangzhou Bay, China: Implications for human exposure [J]. Sci Total Environ, 2020, 721: 137605.
- [44] JI YQ, WANG FM, ZHANG LB, *et al.* A comprehensive assessment of human exposure to phthalates from environmental media and food in Tianjin, China [J]. J Hazard Mater, 2014, 279: 133–140.
- [45] MACKINTOSH CE, MALDONADO J, HONGWU J, *et al.* Distribution of phthalate esters in a marine aquatic food web: Comparison to polychlorinated biphenyls [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(7): 2011–2020.
- [46] NOTARDONATO I, RUSSO MV, AVINO P. Phthalates and bisphenol-A residues in water samples: An innovative analytical approach [J]. Rend Lincei-Sci Fis, 2018, 29: 831–840.
- [47] FENG YX, FENG NX, ZENG LJ, *et al.* Occurrence and human health risks of phthalates in indoor air of laboratories [J]. Sci Total Environ, 2020, 707: 135609.
- [48] CHEN S, ZHONG YS, CHENG SY, *et al.* Development of an ionic liquid-based dispersive liquid-liquid micro-extraction method for the determination of phthalate esters in water samples [J]. J Sep Sci, 2011, 34: 1503–1507.
- [49] YAN R, SHAO MY, SUN CH, *et al.* Determination of 11 phthalic acid esters in soil by accelerated solvent extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese J Anal Chem, 2014, 42: 897–903.
- [50] GUO BY, WEN B, SHAN XQ, *et al.* Separation and determination of phthalates by micellar electrokinetic chromatographic [J]. J Chromatogr A, 2005, 1095(1–2): 189–192.
- [51] ZHANG X, CHEN Z. Observing phthalate leaching from plasticized polymer films at the molecular level [J]. Langmuir, 2014, 30(17): 4933–4944.
- [52] FARAHANI H, GANJALI MR, DINARVAND R, *et al.* Screening method for phthalate esters in water using liquid-phase microextraction based on the solidification of a floating organic microdrop combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Talanta, 2008, 76: 718–723.
- [53] IKONOMOU MG, KELLY BC, BLAIR JD, *et al.* An interlaboratory comparison study for the determination of dialkyl phthalate esters in environmental and biological samples [J]. Environ Toxicol Chem, 2012, 31: 1948–1956.
- [54] WANG WW, GAO FK, LI GZ, *et al.* High efficient extraction of phthalates in aquatic products by a modified QuEChERS method [J]. Chem Res Chin Univ, 2013, 29: 653–656.

(责任编辑: 郑丽 张晓寒)

作者简介



胡红美, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为海洋环境监测及水产品质量安全研究。
E-mail: huhm@zju.edu.cn



郭远明, 硕士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为海洋环境监测及水产品质量安全研究。
E-mail: yuanming_guo@126.com