

# 环境中壬基酚的来源、 分析方法与环境分布（文献综述）

## 摘要

由于壬基酚能引起污水处理厂下游雄性鱼类的雌性化现象<sup>[1~3]</sup>，是具有雌激素作用的内分泌干扰物或环境激素类有机物。近年来，壬基酚对人和野生动物的内分泌干扰作用引起了人们的普遍关注。本文总结了环境中壬基酚的来源，介绍了目前壬基酚(NP)、壬基酚聚氧乙烯醚(NPEOs)及相关化合物的主要分析方法，总结了壬基酚在环境中的分布，并展望了目前我国壬基酚污染问题的研究热点和方向。

关键词：壬基酚，壬基酚聚氧乙烯醚，分析方法，分布

## 1. 壬基酚的来源

壬基酚 (nonylphenol, 简称 NP), 分子式为  $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$  <sup>[4]</sup>, 是由苯酚与烷基化剂(如壬烯、壬醇等)在酸性催化剂(如活性白土、离子交换树脂、三氟化硼等)存在下进行烷

### 2.2.1 气相色谱-质谱联用测定

由于环境样品中烷基酚及其聚氧乙烯醚化化合物的种类较多，因此采用分辨率较高、选择性好的分析方法便成为这类化合物分析测定的关键。高分辨气相色谱-质谱联用技术 (HRGC/MS) 常用来进行壬基酚和辛基酚及其不同结构乙氧基醚化化合物的识别与测定。Lee 和 Peart<sup>[11]</sup> 首先将样品进行衍生化，然后用毛细管气相色谱/质谱对处理后的污水及水底淤泥物中的 4-NP 进行测定。壬基酚也可用气相色谱直接测定，之所以将其衍生化，是因为在选择性地检测离子峰时，其异构体在保持低检测限的情况下得到很好的分离且该方法的灵敏度和选择性要高于不经衍生化的壬基酚的 HPLC 测定。通过对质子分子离子峰的分析，作者得到了多种壬基酚异构体，这是 GC/MS 的一大优势，为目前 GC/FID 和 HPLC 方法所不及。壬基酚各异构体的峰形都非常相似，而且从不同样品中获得的壬基酚各异构体峰形也很相似，表明壬基酚各异构体之间具有很好的整体一致性。

### 2.2.2 高效液相色谱测定

由于 NP 及短链 NPEOs 的挥发性较差，因此比较适合用 HPLC 进行测定。反相 HPLC(RP-HPLC) 中，烷基链上碳原子个数决定烷基酚及其乙氧基醚化化合物的保留行为，因此可根据碳原子个数的不同将各烷基酚同系物分开。RP-HPLC 测定多采用 C<sub>18</sub> 或 C<sub>8</sub> 柱，流动相多用甲醇/水或乙腈/水(或磷酸缓冲溶液)。在环境样品中，由于非离子表面活性剂是逐步降解的，即乙氧基链的长度是逐步缩短的，因此，样品中常包含各种短链 NPEOs。在

### 3.2 壬基酚及其短链聚氧乙烯醚在污泥和土壤中的存在和降解

随着全世界污泥产生量的逐年提高,污泥中的有机污染物成为人们关注的一个热点。在污水处理厂(STPs)中,大多数 NP 和短链的 NPnEO 由于强憎水性而吸附在有机质含量丰富的污泥上,随着污泥处置的途径进入环境<sup>[13]</sup>。

一般认为 NPnEO 在 STPs 中的降解途径主要是乙氧基链的逐步缩短,生成短链的产物如 NP2EO、NP1EO 以及最终产物 NP。最近的研究指出也有可能是通过“中心裂变”方式降解,即乙氧基长链从苯环上脱落,直接生成 NP1EO 和 NP。研究表明, NPnEO 降解产物中,具有内分泌干扰性的降解产物更倾向于吸附在污泥中<sup>[13-16]</sup>。

在 STPs 中,污泥处理的流程一般包括浓缩、稳定化、脱水等步骤。不同的污泥稳定化工艺对最终污泥中 NPnEO 降解产物的存在和分布有不同的影响,这主要是通过微生物和非生物因素来作用。另外,物理化学条件尤其是温度对其分布和含量也有影响。

世界上剩余污泥的主要处置方式是农用和土地利用,污泥中的有机污染物,包括 NP 和 NPnEO 最终都将进入土壤环境。目前该类物质在水体中已经有不少研究,但是对其在土壤环境中的相关研究要少很多。土壤中的 NP 和 NPnEO 的来源主要就是污泥处置。在一些污泥农用历史比较长的国家中,土壤中的 NP 浓度已经比较高。污泥施用的频率和数量对土壤环境中 NP 和 NPnEO 的浓度影响很大。在大量施用污泥的耕作土壤中,还很有可能对地下水造成影响。研究表明少量的污泥施用进入土壤,其 NP 和 NP2EO 可以被降解,但是超过

- (2) 对于不同壬基分支结构的 NP 和 NPnO 的研究也正在引起人们的注意。
- (3) 土壤中和污水中微生物降解壬基酚聚氧乙烯醚的具体机理及影响因素都有待进一步研究。
- (4) 壬基酚及其相关化合物的测试分析方法的研究。

## 5 . 结论

- (1) 壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEOs)随着废水的排放进入水体环境后,可经微生物的初级生物降解转化为壬基酚(NP)等主要的中间代谢产物,这是环境中壬基酚的主要来源。
- (2) 壬基酚经分离富集后,测定分析方法主要有两种:气相色谱-质谱法和高效液相色谱法。
- (3) NP 和 NPnEO 在污泥及污泥过滤水中的分配表明污泥对 NPnEO 有明显的吸附作用,并近似符合 Dubinin-Astakhov 等温吸附。
- (4) 在污水处理厂(STPs)中,大多数 NP 和短链的 NPnEO 倾向于吸附在污泥上并随着污泥处置的途径进入环境。进入土壤后 NP 的降解受温度、植物的存在、自身结构等诸多因素的影响。
- (5) 芽孢杆菌(*Bacillus* sp.)、假单胞菌(*Pseudomonas* sp.)、诺卡氏菌(*Nocardia* sp.)和假丝酵母(*Candida* sp.) 4种菌的 1 : 2 : 1 : 1 (体积比)符合菌能够在复杂的水环境中有效地降解壬基酚聚氧乙烯醚。

- [15] Franska M , Franski R, Szymanski A. Central fission pathway Ialkylphenol ethoxylates biodegradation. *Wat. Res.* , 2003, 37: 1005 ~ 1014
- [16] Antonio D C, Romina V , Carlo C. Occurrence and abundance of dicarboxylated metabo lites of nonylphenol polyethoxylate surfactants in treated sewages. *Environ. Sci. Techno l.* , 2000, 34: 3914 ~ 3919
- [17] Mortensen G, Kure L. Degradation of nonylphenol in spiked soils and in soils treated with organic waste products. *Environ. Toxicol. Chem.* , 2003, 22: 718 ~ 721
- [18] Bokern M , Raid P, Harm s H. Toxicity, uptake and metabolism of 4-n-nonylphenol in root cultures and intact plants under septic and aseptic conditions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* , 1998, 5: 21 ~ 27

# EDCs 微生物降解方法研究综述

## 1 环境激素(EDCs)

20 世纪后期,野生动物和人类的内分泌系统、免疫系统、神经系统出现了各种各样的异常现象。人类内分泌系统异常的突出表现是生殖异常,除了个别现象之外,总的趋势是:“阴盛阳衰”。其主要原因在于环境中存在一些能够像激素一样影响人体和动物体内分泌功能的物质,并不直接作为有毒物质给生物体带来异常影响,而是以激素的面貌对生物体起作用,即使数量极少,也能让生物体的内分泌失衡,出现种种异常现象。“环境激素”(EnvironmentalHormone)也译作“环境荷尔蒙”。学术上命名为“内分泌干扰物”(Endocrine Disrupter 或 Endocrine Distrupting Chemicals)。尽管它们在环境中浓度极小,但是一旦进入人体和动物体内,可以与特定的激素受体结合,进而诱导产生雌激素,或者进一步与生物体

	福美锌、苯菌灵
洗涤剂	C5- C9 烷基苯酚、壬基苯酚、4- 辛基苯酚
防腐剂	五氯酚、三丁基锡、三苯基锡
副产物	二恶英类、呋喃类、苯并(a) 芘、八氯苯乙烯、对硝基甲苯、苯乙烯二聚体、苯乙烯三聚体
其他化合物	双酚 A、多氯联苯类、多溴联苯类、甲基汞、铅及络合物、镉及络合物

## 2 EDCs 微生物降解方法

目前, 关于环境激素的降解的研究还处于一个相对较低的水平, 在目前已公布的 67 种环境激素中, 在收集有关文献时遇到了一些麻烦, 近五年的文献中研究苯二甲酸二甲酯的比较多, 多氯代有机化合物的降解已经有机构在进行研究。

### 2.1 对苯二甲酸二甲酯的好氧微生物降解

各种对苯二甲酸乙二醇聚酯(PET)产品的产销量逐年上升, 广泛应用于聚酯

甲酯的降解。根据鉴定出的中间产物，对苯二甲酸二甲酯的生化降解途径为：  
 DMT—MMT—TA—CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O。

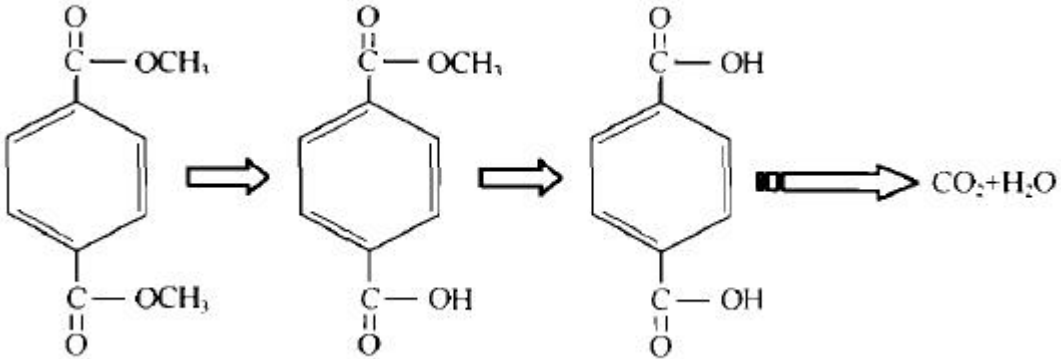


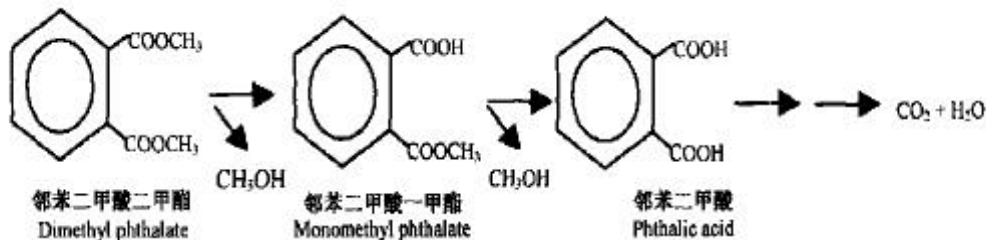
图 1 红树林泥中富集的细菌对对苯二甲酸二甲酯(DMT)的生物降解途径

研究表明，对苯二甲酸二甲酯的 2 个酯基的水解是决定其完全矿化的重要起始步骤。对苯二甲酸二甲酯比间苯二甲酸二甲酯更容易被降解。

邻苯二甲酸丁酯（环境中广泛污染物 DBP）固定化微生物降解



48 h 内将浓度高达 2 600 mg/ L 的邻苯二甲酸完全矿化;两个细菌的组合(组合 I 包括 *Pseudomonas fluorescens* , *P. aureofaciens* 和 *Sphingomonas paucimobilis* ;组合 II 包括 *S. paucimobilis* 和 *Xanthomonas maltophilia*) 能够在 48 ~ 120 h 内将邻苯二甲酸二甲酯完全降解,产生的中间产物有邻苯二甲酸一甲酯和邻苯二甲酸. 结果表明,邻苯二甲酸二甲酯的微生物降解需要有两种以上细菌才能完成.

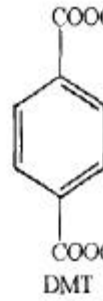
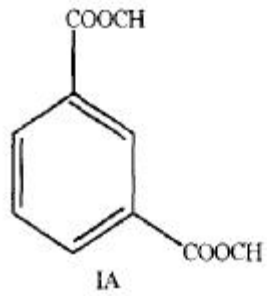
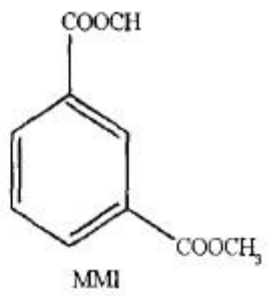
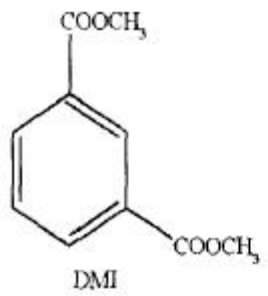


邻苯二甲酸二甲酯的好氧微生物降解的可能途径

从活性污泥中分离到的细菌 *Comamonas acidovorans* Fy -1 在 48 h 内将 2 600 mg/ L 的邻苯二甲酸完全矿化. 同时有两个细菌组合能够利用邻苯二甲酸二

为:DMI MMI IA CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O。研究表明,DMI 的 2 个酯基的水解是决定 DMI 能否完全矿化的重要步骤,但 2 个酯基的酶催化水解反应有差异,由不同的细菌分步来完成,说明是酯酶对不同底物的专性所致;第 2 个酯基的水解对整个降解过程有决定性作用。

注:上文的 3 种化合物包括 DMI、间苯二甲酸一甲酯(mono2methyl isophthalate , MMI) 和间苯二甲酸(isophthalate , IA),后 2 种化合物作为 DMI 的可能代谢中间产物而被使用;DMT 为 DMI 的异构体,用作富集培养时的底物。



环境污染物。许多 PCOC 类化合物是环境激素物质，当它们长期低剂量存在时，容易使人和生物的内分泌系统紊乱。通常它们的辛醇/水分配系数较高，非常容易在土壤/沉积物的有机质中积累，而且通过食物链的传递和浓缩作用将会对人类和野生动物造成不利的影响。

尽管 PCOC 多为人工合成化合物，对微生物有毒害作用，微生物降解性很差。但人们还是在河底沉积物中找到了一些能够缓慢降解这些物质的微生物。研究表明，通过长期的自然演化，有的微生物能逐步改变自身条件以适应变化的环境，他们可通过自然突变形形成新的变种，也可能通过形成诱导酶以适应新的环境，其中后一种情况更为普遍。研究表明，尽管这种降解不能使 PCOC 有机物完全矿化，但可以达到无毒或低毒效果，而且这种降解后的产物较易溶于水，有利于进一步降解。可见，微生物的遗传变异和质粒感传递特征，加上人为的驯化，可使一些微生物能够克服 PCOC 的毒害作用，为生物降解提供了可能。

脱氯是多氯代物有机化合物生物降解的关键步骤，主要分为好氧脱氯和缺氧脱氯。在土壤深层中左右左较多的溶解氧，PCOC 微生物降解以氧化脱氯为主。

[8] 陈敏,罗启芳. 聚乙烯醇包埋活性炭与微生物的固定化技术及其对水胺硫磷降解的研究[J]. 环境科学,1994,15(3):11-14.

[9] 王琳,罗启芳中国公共卫生 2003 年第 19 卷第 11 期 1302~1303.

[10] 林兴桃,王小逸,任仁 环境污染与防治 第 25 卷 第 5 期 2003 年 10 月

[11] 刘兆平. 环境雌激素活性物质的检测. 国外医学卫生分册, 2000, 27 (2) : 96~ 100

[12] 戴树桂,张东梅,张仁江等. 固相萃取技术预富集环境水样中邻苯二甲酸酯. 环境科学, 2000, 21 (2) : 66~ 69

[13] 邱东茹,吴振斌,贺锋. 内分泌扰乱化学品对动物的影响和作用机制. 环境科学研究, 2000, 13 (6) : 52~ 55

[14] 李佳喜,顾继东,周毅频,蔡创华 间苯二甲酸二甲酯的好氧微生物降解及其生化途径 热带海洋学报, 2004, 23 (5), 56~61

[15] 吴畏,张晓枫 土壤/沉积物中多氯代有机物的生物降解行为及修复 辽宁城乡环境科技 2004, 21 (2) : 24-25

[24] Karpagam S , Lalithakumari D . Plasmid—mediated degradation of o—and P—phthalate by *Pseudomonas fluorescens* . *World J Microbiol & Biotechnol* , 2000 , 15 : 565 ~ 569

[25] J uneson C , Ward OP , Singh A. biodegradation of bis ( 2 - ethylhexyl) phthalate in a soil slurry - sequencing batch reactor. *Process Biochem* , 2001 , **37** : 305 ~ 313

[26]Wang YY(手莹莹) , Fan YZ(范延臻) , Gn JD(顺继力 ) Degradation of phthalic acid and dimethyl phthalate by aerobic microorganisms.Chin J Appl Environ Biol(应用与环境生物学报) , 2003 , 9 : 63 ~ 66

[27] WHO/ IPCS. Environmental Health Criteria 189 ,Di-n-butyl phthalate[M] . Geneva :World Health Organization ,2000.

[28] Kavlock R J , Daston G P , Dero sa C, et al. Researchneeds fo r risk assessment of health and environmentaleffects of endocrine disrupt ers: A repo rt of the U. S. EPA sponso red wo rk shop [J ] . *Environ Health. Perspect*, 2000, 104: 715 ~ 740.

[29] Jara S , Lysohe C , Greibeck T, et al. Determination of phthalates in water samples

## 环境内分泌干扰物（EDCs）研究进展

环境内分泌干扰物已成为21世纪重要的研究内容，它对动物以及人类的有害影响已成为国际性热点问题，全世界的研究报告迅猛增加。美国、日本相应成立研究小组，对环境内分泌干扰物的产生以及对人和野生生物的有害影响展开研究。本文就环境内分泌干扰物来源、类型、对生物危害以及筛选方法等关键问题进行了系统的分析和综述，并对今后研究前景提出建议。

### 1 全球性的环境内分泌干扰物问题

#### 1.1 问题的产生

近年来，关于外源性化学物质干扰人类和动物的内分泌系统、影响健康和生

选方法。日本也于1997、1998年相继发表了有关环境内分泌干扰物的报告书及计划。1999年12月，日本环境厅和英国环境运输与地域部签署了为期五年的共同研究“导致内分泌紊乱的化学物质”协议。由此，环境内分泌干扰物已成为21世纪发达国家环境科学界共同研究的焦点。

### 1.3环境内分泌干扰物定义

环境内分泌干扰化学物，( Environmental Endocrine Disrupting Chemicals 简称EDCs )，亦称环境荷尔蒙(Environmental Hormones)，是一类外源性化合物，它干扰生物为保持体内平衡和调节发育过程的正常激素的产生、释放、转移、代谢、结合、反应和消除，或在未受损伤的生物或其后代中引起不良的健康影响和内分泌功能的改变<sup>[5]</sup>。

目前，EDCs还没有一个统一的、准确的定义，在许多国际组织或杂志上的使

### (1) 按照作用功能分类

可分为干扰雌激素的环境化学物(如DDT和烷基酚等)、干扰睾酮的环境化学物(如2,4,5-三氯苯氧乙酸等)<sup>[9]</sup>和干扰甲状腺的环境化学物(如DES等)。往往一种环境激素既可以干扰雌激素同时又可干扰睾酮和甲状腺的功能和发育,所以没有严格的单一归类。

### (2) 按照来源分类

可分为人工合成激素(如大部分化学药品)、植物性激素(主要为豆科植物及白菜和芹菜等分泌的激素)、真菌性激素(霉变玉米中就含有真菌雌激素)和环境中的激素样物质等<sup>[10]</sup>。

### (3) 按照化学结构分类

可分为含卤素化合物(如氢丹、多氯二恶英等)、含硫化合物(如硫丹、涕灭威等)



至少有16种(大部分为食鱼和食肉类)以及几种哺乳动物在受污染区域生活一段时间后,发生生殖成功率降低、后代出现先天畸形和受损部位再生受到干扰、代谢异常现象<sup>[13]</sup>。受EDCs物质的影响,许多动物也都出现异常的现象,如鹭对异性失去兴趣、水貂渐趋灭亡和鳄鱼不产卵等,都被怀疑与EDCs密切相关<sup>[14]</sup>。

## 2.2 环境内分泌干扰物对人类影响

环境内分泌干扰物通过各种途径直接或间接进入人体,改变人体激素平衡状态,影响人类健康。自20世纪70年代以来,加拿大男婴的出生率降低了0.22%,美国则下降了0.1%。90年代以来,人们逐渐发现EDCs可能对人体造成影响。根据研究发现世界上男性的平均精子数在1940年为1ml含有1.13亿个,1990年则减少到0.66亿个,几乎减少了一半,被怀疑和EDCs有关<sup>[15]</sup>。精子数减少到2000万

学习障碍等。EDCs尤其影响人类的生殖健康，诸如精子数的减少，精巢癌；前列腺癌，尿道下裂；子宫内膜症，子宫癌和乳腺癌<sup>[20,21]</sup>等不胜枚举。EDCs对妇女健康的影响还突出表现为：影响她们的心情、记忆力、学习能力等。另外，EDCs对婴、幼儿的毒性比对成年人要高，主要原因是：婴幼儿机体内尚未建立用于阻止或减缓外来污染物质由血液向组织器官分布的屏障，如血脑屏障、胎盘屏障<sup>[22]</sup>。

### 3 环境内分泌干扰物筛选方法

由于环境内分泌干扰物的种类繁多，化学结构差异较大，难以从结构推测EDCs样作用，目前为止，EDCs干扰影响的研究方法主要包括体内法(in vivo)和体外法(in vitro)两大类<sup>[23]</sup>。前者是在不破坏生物体条件下对化学品的内分泌作

3 雌激素受体重组酵母鉴别法(Yeast Estrogen Screen , 简称YES) : 具有雌激素样作用的化学物质能刺激转化酵母有关基因的表达 , 以表达的蛋白质量为依据来判别雌激素活性大小。

4 卵黄素蛋白原法 : 卵黄素蛋白原是卵黄素蛋白的前驱物 , 正常的雄性体中不会有卵黄素蛋白原 , 环境化合物能刺激卵生动物肝细胞产生卵黄素蛋白原 , 通过测定动物体内卵黄素蛋白原的含量来评价其雌激素的活性 , 卵黄素蛋白原的测定方法有H P L C法、放射免疫及利用特异性抗体的ELISA法。目前 , ELISA法应用广泛 , 许多研究者都利用暴露于环境雌激素的数种雄鱼来监测环境污染情况<sup>[27]</sup>。

5 乳铁蛋白mRNA法 : 通过检测试验动物子宫的乳铁蛋白mRNA水平升高的倍数 , 判定雌激素的活性的大小。

目前,关于EDCs降解的研究还处于一个相对较低的水平,在目前已公布的67种EDCs中,多氯代有机化合物的降解已经有机构在进行研究<sup>[32]</sup>,目前人们在河底沉积物中找到了一些能缓慢降解这些物质的微生物。研究表明,这些微生物可以使其达到无毒和低毒的效果。研究发现,这些微生物可以形成新的变种来适应新的环境。如果在将来这些微生物通过人为地驯化加快其降解速度,将会是降解EDCs的好途径。

## (2) 开发研究环境内分泌干扰物的仪器和测定方法

环境内分泌化学品的鉴定目前尚没有普遍有效的实验系统,应尽快研究一些快速、灵敏和经济的检测仪器和检测方法,并将研究对象扩展到更多的物种上,对具有激素活性的相关化合物进行广泛的检测,从而形成一套完整的监测体系。

## (3) 水是环境污染最大的储存库,生活在水中的水生动物最敏感,往往最先

- [10]郭艳英 段昌 群杨良 环境激素研究进展探讨《云南环境科学》,2004,23(3)
- [11]孙春岐 环境激素的研究进展《承德民族师专学报》2003年5月第23卷第2期
- [12]崔新仪,蔡磊明,王捷 内分泌干扰物对两栖类动物的危害 Chinese Journal of Pesticides Vol . 43 . No . 10 Oct . 2004
- [13]Fox.GA . Effects of endocrine disruption chemicals on wildlife In Canada : past、 present and future[J] . Water quality research of Canada . 2001 . 36 .
- [14]刘先利 刘彬 邓南圣 环境内分泌干扰物研究进展 上海环境科学 2003年第22卷第1期
- [15]许立 . 扰乱内分泌的化学物质—环境荷尔蒙[J] . 化学教育 , 2001 , 3 .

[25]姜安玺 李文兰等 当前环境激素的研究状况 城市环境与城市生态 第15卷5期2002年10月

[26]HONG ZHOU ,XIAO—JIAN ZHANG ,AND ZHAN-SHENG WANG Research Development of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) in Water in China BIOMEDICAL AND ENVIRONMENTAL SCIENCES 16 . 62-67(2003)

[27]Robinson.CD. [J].Aquat Toxicol,2003,62(2):119-1341

[28]Fossi MC,et al.[J].Mar Environ Res , 2002 , 54(3-5):667-6711

[29]Degradation of Five Selected Endocrine-Disrupting Chemicals in Seawater and Marine Sediment GUANG-GUO YING\*AND RAIS.KOOKANA Environ. Sci.Technol.2003,37,1256-1260

[30]Hutchinson T H,Brown R,Brugger K E ,et a1.Ecological risk assessment

的研究结果表明多种 PAEs 具有一般毒性和特殊毒性。曾有文献报道，用 PVC 带贮存血浆 4 下保存 21d，进入血浆中的邻苯二甲酸二异辛酯含量高达 50 ~ 70mg/kg，病人输入这种血浆后，可引起呼吸困难、肺原性休克等，甚至死亡。还有研究表明环境中微量 PAEs 可产生多种扰乱动物内分泌的生化 and 整体效应，于是将 PAEs 归于人内分泌扰乱化学品中的环境雌激素。

目前，随着塑料工业的发展和塑料制品的广泛应用，这类化合物已大量进入土壤、底泥、水体、生物及大气沉降物等环境中，因而，邻苯二甲酸酯已成为全球性的最为普遍的一类有机污染物。

## 二、邻苯二甲酸酯的物理化学性质

邻苯二甲酸酯为一类化合物，主要成员有 DMP、DEP、DBP、DEHP、DOP、BBP，最常见的是 DBP 和 DEHP，一般为无色油状粘稠液体，通常用邻苯二甲酸酐与各种醇类酯化而获得。PAEs 的化学结构是由一个刚性平面芳环和两个可塑的非线性脂肪侧链组成。PAEs 的化学结构决定了理化性质和进入环境后的行为。表 1 给出了 PAEs 的主要环境参数有助于定量描述着类化合物的环境行为。由表 1 可知，这类化合物具有相当宽的液态温度范围，这就使得这类化合物具有很大的流动性和驾驶的挥发性和水溶性，这些特殊的理化性质决定

## 1, 大气中的 PAEs

邻苯二甲酸酯进入大气的主要途径是生产厂排气,以及喷涂涂料,焚烧塑料垃圾和农用薄膜中增塑剂的挥发等。它们吸附在大气颗粒物表面,或以分子的气溶胶状态存在,一般不再参加二次反应,最后以干沉降和雨水的形式降落到地面形成对地表水和土壤的污染。表 2 列出了国内外大气中的 PAEs 的含量。从表 2 的分析结果发现,世界各地的大气中均检出 PAEs,说明 PAEs 对大气的污染情况相当普遍,不过其含量水平地区差异较大。

表 2 大气中 PAEs ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )

地区	时间	DBP	DEHP	参考文献
北京	1980	980	223	
北京	1982	20.7 ~ 49.3	22.3 ~ 107.0	
北京	1983	2.51 ~ 114	13.3 ~ 107.7	
呼和浩特	1992	925 ~ 1325	1010 ~ 1855	
济南	1995	172 ~ 224	42 ~ 84	
呼和浩特	1996	55.0 ~ 253.5	13.8 ~ 32.6	



长期受雨水浸淋对土壤造成污染。例如北京市工业污染区土壤中 DBP 和 DOP 含量分别为对照区的 50 倍和 73 倍。燕山地区四条主要河系底泥中的 PAEs 的含量约为水肿含量的 34 ~ 241 倍。这是由于 PAEs 具有低水溶度的特点，在水环境中倾向于从水相向固体沉积物转移，以吸附态附着在固体颗粒物上。孟平蕊等人报道济南市区已受到 PAEs 的污染，在使用塑料大棚的土壤中同时检出 DEP、DBP、DEHP 三种物质，其中 DEHP 含量最高，随着污染源的距离增加其含量下降，20cm 以下含量极低；生产 PVC 制品的塑料厂厂区内 PAEs 污染相当严重，其表层土中 PAEs 含量在 0.24 ~ 34mg/g，PAEs 在土壤中含量的横向分布随厂区 PAEs 浮沉沉降距离的增加而下降，500m 以外含量极低，纵向分布随深度增加而下降，20cm 以下含量极低。

#### 四、邻苯二甲酸酯的分析方法

赵振华等报道了用苯与甲醇混合液（4 : 1 V/V）作萃取剂，从大气颗粒物中分离鉴定邻苯二甲酸酯的分析方法。全文熠等用环己烷作萃取剂，经浓缩后硅胶柱层析分离，将烷烃和芳烃类化合物洗脱，受极性组分，经分析，总回收率 DNBP 为 103%，DEHP 为 106%。大气样品经与处理后，可有效的去处大部分大气颗粒物中复杂有机物，而将邻苯二甲酸酯类化合物分离出来。

康的危害。

### 参考文献

- [1] 王西奎, 国伟林, 徐广通, 王筱梅, 孟平蕊。分析化学, 1995, 23 ( 12 ): 1425。
- [2] 金朝晖, 李红亮, 柴英涛。上海环境科学, 1997, 16 ( 12 ): 39。
- [3] 赵振华。环境化学, 1991, 10 ( 3 ): 64。
- [4] 邱东茹, 吴振斌, 贺峰。环境科学研究, 2000, 13 ( 6 ): 52。
- [5] 全文熠, 许征帆, 田德海。分析测试通报, 1986, 5 ( 6 ): 41。
- [6] 赵振华, 全文熠, 田德海。环境化学, 1987, 6 ( 1 ): 29。
- [7] 戴天有, 王素芳。环境化学, 1994, 15 ( 4 ): 41。
- [8] 孟平蕊, 王西奎。环境化学, 1996, 15 ( 5 ): 427。
- [9] 颜文红, 叶常明。环境化学, 1995, 14 ( 2 ): 145。
- [10] 史坚, 许鸿。环境污染与防治, 2000, 22 ( 6 ): 44
- [11] 陈红红, 李海萍, 叶艺鹏。分析测试学报, 2000, 19 ( 6 ): 42。
- [12] 魏爱雪, 赵国栋。环境科学学报, 1986, 6 ( 3 ): 293。
- [13] 陈红红, 杨华可。环境健康杂志, 2000, 17 ( 4 ): 200。

- [40]Gillbert e. ,Ozone Sci Engng. 1988, 5: 137.
- [41]Atlas E and Giam C S. Science, 1981,211: 163.
- [42]Schwarz, F.P. , Miller . J. Anal. Chem. , 1980, 52: 2162.
- [43]Eaton, R. W. etal. , J. Bacteriol. , 1982, 151: 48.
- [44]ThernA, Larsson P. Sci. Technol. , 1990, 24: 554.
- [45]Peterson. J. C, Freeman. D. H. Environ. Sci. Technol. , 1982, 16: 464.