

邻苯二甲酸酯的降解研究进展

王 华^{1,2} 吕锡武¹

(1. 东南大学环境工程系, 江苏南京 210096; 2. 西华大学能源与环境学院, 四川成都 610039)

摘要 邻苯二甲酸酯作为一类重要的工业原料,被广泛用于塑料、油漆、橡胶、农药、化妆品等行业,近年的研究表明邻苯二甲酸酯具有环境激素的作用,由此引起的环境问题得到世界的普遍关注。该文总结了邻苯二甲酸酯在环境中的污染状况,论述了近年来邻苯二甲酸酯在降解方面所取得的进展,指出了光催化氧化是今后邻苯二甲酸酯降解的发展方向。

关键词 邻苯二甲酸酯 环境污染 环境激素 降解

The Progress of the Degradation of Phthalic Acid Esters

Wang Hua^{1,2} Lu Xiwu¹

(1. Southeast University, Department of Environmental Engineering, Nanjing 210096, China;

2. School of Energy & Environment, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract Phthalic Acid Esters (PAEs), a kind of important industrial materials are used in many industries, such as plastic, painting, rubber, pesticide, cosmetic, etc. In recent years, researches indicated PAEs exhibit their properties as that of hormones, have been called environmental hormone and cause environmental problems all over the world. This article summarized the pollution status of PAEs, discussed the progress of the technologies for degradation of PAEs, and put forward a prospect that for the degradation of PAEs, effort would be focused on the photolysis in the future.

Keywords phthalic acid esters environmental pollution environmental hormone degradation

邻苯二甲酸酯 (Phthalic Acid Esters, 简称 PAEs, 别名酞酸酯) 是一类重要的有机化合物, 它们被广泛用作塑料助剂、油漆溶剂、合成橡胶、和涂料等的增塑剂; 用作农药载体、驱虫剂、化妆品、香味品、润滑剂和去泡剂的生产原料。除此之外, 在家具、汽车、电线电缆、服装等行业也有广泛的应用。PAEs 在塑料制品中的含量一般在 20% ~ 30% 左右, 有时可高达 50%^[1], 这些邻苯二甲酸酯并未聚合到塑料的基质中, 而是与聚烯烃类塑料分子之间由氢键或范德华力连接, 彼此保留各自相对独立的化学性质, 因此随时间的推移, 可由塑料中迁移到外环境, 造成对空气、水和土壤的污染。目前, PAEs 在全球主要工业国的生态环境中已达到了普遍检出的程度。

近来的研究指出邻苯二甲酸酯具有环境激素的作用, 它能干扰生物和人类的内分泌系统, 引起精子

数量减少、精子形成中止、生殖能力下降、后代数量减少、子宫粘膜组织增生等。因此邻苯二甲酸酯造成的环境污染问题, 已引起全球性的特别关注。目前, 美国国家环保局 (EPA) 将邻苯二甲酸二乙基己基酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、邻苯二甲酸丁基苯基酯 (BBP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 等 6 种 PAEs 列为优先控制的有毒污染物^[2], 我国也将 DEP、DMP 和 DOP 等 3 种 PAEs 确定为环境优先控制污染物^[3]。

1 邻苯二甲酸酯的环境污染

由于人类对邻苯二甲酸酯的大量使用, 使它们通过不同的途径进入大气、土壤、水环境, 对生物圈造成了不同程度的污染。目前被怀疑具有环境激素作用的邻苯二甲酸酯化学物质有 10 种, 它们的名称及用途分别列于表 1^[2~4]。

1.1 大气环境污染

大气中的邻苯二甲酸酯来源于工厂排放的废

基金项目: 863 计划国家重大科技专项 (2002AA601130) 资助。

气、喷涂涂料、焚烧塑料垃圾和农用薄膜中增塑剂的挥发。赵振华等^[5]研究了北京市大气颗粒物中的邻苯二甲酸酯,指出 DBP 和 DEHP 为主要污染物,定量分析 DBP 和 DEHP 发现:相对清洁的圆明园及商业区大气中邻苯二甲酸酯的含量都有所升高,推测这是由于人类活动及日用塑料使用的增加所致。国伟林等^[6]通过测定济南市城区大气和塑料大棚空气中的邻苯二甲酸酯,发现塑料大棚空气中的邻苯二甲酸酯的浓度较外界大气中的浓度高得多,表明农业生产所用塑料薄膜中含有大量的 DBP 和 DEHP。在使用过程中邻苯二甲酸酯挥发到环境中,导

致大棚空气中的邻苯二甲酸酯浓度升高。仝青等^[7,8]对呼和浩特市大气及其大气颗粒中邻苯二甲酸酯进行了冬夏两季的研究,结果表明:大气中 PAEs 在冬季略高于夏季,这是由于呼和浩特市大量民用小型锅炉燃煤取暖导致飘尘量的增加所致。而不同季节里大气颗粒物中 PAEs 的含量分布规律是: DMP 的含量冬季 > 夏季, DBP 的含量冬季 < 夏季, DEHP 冬夏两季的含量相差不大。推测呼和浩特市空气颗粒物中的 DMP 主要来自燃煤, DBP 和 DEMP 主要来自塑料制品工业及其它污染源的排放。空气中的 PAEs 通过降水,会进入到水体中。

表 1 被怀疑具有环境激素作用的邻苯二甲酸酯化学物质

中文名称	英文名称	用途
邻苯二甲酸(2-乙基己酯)	Diethylhexyl Phthalate (DEHP)	哺乳瓶、食器的聚碳酸酯、罐头内涂料的环氧树脂的原料
邻苯二甲酸二环己烷酯	Dicyclohexyl Phthalate (DCHP)	塑料可塑剂,用于粘结剂、皮革、喷漆、印刷墨水、安全玻璃、玻璃纸、染料等
邻苯二甲酸丁苄酯	Butylbenzyl phthalate (BBP)	用于塑料的可塑氯化乙烯、薄板、皮革、电线覆盖等
邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate (DMP)	塑料可塑剂
邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate (DEP)	防湿玻璃纸、丙稀薄板、感热粘结剂等可塑剂
邻苯二甲酸二丙酯	Dipropyl phthalate (DPP)	塑料可塑剂
邻苯二甲酸二丁酯	Di-n-butyl phthalate (DBP)	塑料可塑剂、用于地板壁的地砖、涂料、人造皮革
邻苯二甲酸二戊酯	Di-n-pentyl phthalate (DDP)	染料、颜料
邻苯二甲酸二己酯	Di-hexyl phthalate (DHP)	塑料可塑剂
邻苯二甲酸二辛酯	Di-n-octylphthalate (DOP)	塑料可塑剂

1.2 土壤环境污染

土壤中的邻苯二甲酸酯来自工业烟尘沉降、污水灌溉、堆积的农田塑料薄膜及塑料废品等长期在自然力的作用下溶出,进入土壤,对土壤造成污染。

孟平蕊等^[9]报道济南市区及郊区已受到 PAEs 的污染,主要污染物是 DEP、DBP、DEHP。同时在济南郊区蔬菜种植集中区的塑料大棚内及其周边的土壤中检出 DEP、DBP、DEHP 三种物质,其中 DEHP 含量最高,它们随着距污染源的距离增加其含量下降,100m 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;在生产 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 240 ~ 34000μg/g, PAEs 在土壤中含量的横向分布随厂区 PAEs 浮尘尘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。土壤中的 PAEs,也可随降水形成的地表径流进入水体。

1.3 水环境污染

水环境中的 PAEs 的来源主要是:含有该类化合物工业废水的排放;固体废弃物的堆放和雨水淋洗;PVC 塑料的缓慢释放;含有 PAEs 的废气首先排入大

气,然后通过干沉降或雨水淋洗而进入水环境中。

杨燕红等^[10]对珠江三角洲流经城市的 7 条河流和 3 条干流水道(东、西、北江)以及广州、深圳、肇庆的城市污水中的半挥发性微量有机污染物进行了分析,并对其污染状况以及污染来源进行了初步评价,结果表明,珠江三角洲内流经城市的 7 条河流受到的有机物污染比 3 条干流水道严重得多,邻苯二甲酸酯、氯代芳烃、正烷烃和多环芳烃是珠江三角洲水体中最普遍存在的微量有机物污染物。

李桂祥^[11]对漓江桂林市段邻苯二甲酸酯进行了为期一年的调查,结果表明:漓江桂林市段水中含有邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP),其含量高低与环境温度呈正相关。郭栋生等^[12]研究了黄河水、汾河水水库水指出邻苯二甲酸酯是其主要的有机污染物。

韩关根等^[13]对 10 家城镇水厂的饮用水水源和出厂水的调查结果:出厂水中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)检出率 100%,最高含量达 76μg/L。邻苯二甲酸二(2-乙基己基)(DEHP)检出率 50%,最高含量 17μg/L。源水中邻苯二甲酸酯的平均含量为

19.74 $\mu\text{g/L}$, 出厂水 18.35 $\mu\text{g/L}$ 。城镇供水中的邻苯二甲酸酯的污染以 DBP 和 DEHP 为主。

Matteo^[14] 调查了意大利中部河流及湖泊水和沉积物的邻苯二甲酸酯的含量。水中邻苯二甲酸酯的含量在 44.3 ~ 0.1 $\mu\text{g/L}$, 沉积物中邻苯二甲酸酯的含量在 487 ~ 0.9 $\mu\text{g/kg}$ 。对比利时、美国、瑞典、日本^[15]、德国^[16] 等的调查也同样存在邻苯二甲酸酯的污染, 邻苯二甲酸酯的污染已呈现全球化的趋势。随着工业的发展其污染存在加速上升的趋势, 同时邻苯二甲酸酯在饮用水中也频频检出, 它直接关系到人类的生存问题, 因此环境中邻苯二甲酸酯的降解研究逐渐成为各国学者关注的焦点。

2 邻苯二甲酸酯的降解研究

2.1 生物降解

生物降解是从环境中分离出对邻苯二甲酸酯具有降解效果的菌株进行培养、试验、筛选, 然后用于饮用水、废水处理。

曾锋等^[17,18] 从处理石化厂废水的活性污泥中分离的邻苯二甲酸酯降解菌 FSI (荧光假单胞菌 *Pseudomonas Fluorescens*)。分别研究 FSI 对邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 的降解。菌株 FSI 对 DEP、DMP 的生物降解反应符合一级动力学特征, FSI 对 DEP 具有高效的降解作用。当 DEP、DMP 的初始浓度大于 200 mg/L 时, 降解速率常数 k 值随初始的 DEP 浓度增加而降低, 说明高浓度的 DEP、DMP 对其降解有抑制作用。

Chang 等^[19] 从河底沉积物和石化淤泥中分离出 DK4 和 O18 两种菌株, 鉴定为 *Sphingomonas sp.* 和 *Corynebacterium sp.*。他们研究了在不同温度 (20 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$)、pH 值 (5.0 ~ 9.0) 下, DK4 和 O18 两种菌株在 7 天内分别将 DEP、DPrP、DBP、DHP、DEHP、DCP、BBP 和 DPP (含量分别为 5 mg/L) 完全降解; 研究还发现当这 8 种 PAEs 同时存在时, PAEs 的降解率得到提高, 这可能是由于为细菌提供了更多的碳源和能量; 而在微量壬基酚和多环芳烃 (1 $\mu\text{g/g}$) 存在的情况下, PAEs 的降解率将降低。

王建龙等^[20,21] 利用驯化活性污泥降解废水中的邻苯二甲酸酯 (DMP、DBP、DOP), 研究表明: 初始浓度为 100 mg/L 的 DMP, 3 d 内降解率为 90%, 5 d 内被完全降解; 8 d 内 DBP 的降解率超过 90%; DOP 的降解速率较慢, 8 d 内其降解率仅为 20% 左右, 这三种 PAEs 的生物降解过程均符合一级反应

动力学特征。

2.2 光催化氧化降解

光催化氧化降解是化学物质直接吸收紫外光或者其他物质在紫外光的照射下, 形成原子氧或羟基自由基, 然后与邻苯二甲酸酯反应, 达到降解的目的。

金朝晖等^[22] 对邻苯二甲酸酯 (DBP、DEHP) 在模拟水样及实际水体表面的光催化降解进行了研究, 探讨了催化剂浓度溶液的 pH 值、光强、溶解氧等对其降解的影响, 试验结果表明: 在催化剂 TiO_2 为 2 g/L , pH 为 6, 并在 H_2O_2 存在的情况下, 有利于 DBP、DEHP 降解, 其降解反应符合一级动力学特征, 且实际水体中的光解速率比模拟水体中进行的快。

Mailhot 等^[23] 研究了 DEP 水溶液在 $\text{Fe}(\text{II})$ 、太阳光的照射下的降解机理, $\text{Fe}(\text{II})$ 混合溶液在太阳光的照射下产生羟基自由基, 羟基自由基首先破坏 DEP 的芳香环, 随着反应的继续进行, DEP 及其光降解产物最终被完全矿化, 试验中由于 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度非常低, 被处理的水溶液可以直接、安全排放, 因此他们认为这是去除水中 DEP 的最有效的方法。

2.3 臭氧—活性炭

臭氧—活性炭工艺目前被认为是去除水中微污染有机物比较好的工艺, 臭氧将水中的大分子有机物氧化成小分子有机物, 容易被微生物分解利用, 同时也易于被活性炭吸附, 达到去除的目的。

刘军等^[24] 分别研究了臭氧氧化、活性炭吸附、臭氧—活性炭工艺对饮用水中进水浓度 PAEs 均为 200 $\mu\text{g/L}$ 时 DMP、DEP 和 DBP 的去除效果, 在臭氧氧化工艺中: 随着臭氧接触时间的增加, 去除率随之增加, 去除率增加到一定程度后, 增加的趋势变缓。DBP 的去除率在臭氧接触时间为 10 min 时, 去除率为 40%, 臭氧接触时间增加至 15 min 时, 去除率增加到 63%, 当臭氧接触时间由 15 min 增加到 30 min 时, 去除率仅由 63% 增加到 70%, 说明比较合适的臭氧接触时间为 15 min。

对活性炭吸附工艺的研究表明, 当 PAEs 的进水浓度均为 200 $\mu\text{g/L}$ 时, 活性炭能完全去除水中的 DMP、DEP 和 DBP^[24]。

在进水浓度 PAEs 为 200 $\mu\text{g/L}$, 采用臭氧—活性炭工艺对 DMP、DEP 和 DBP 的去除效果进行研究, 结果表明同单独臭氧氧化实验结果一样, 臭氧氧化不能完全去除水中的 PAEs, 实验条件下, 臭氧氧化

单元的去除率为 40%~72%,由之进入活性炭吸附柱的 DMP、DEP 和 DBP 浓度为 56~128 μg/L,而活性炭出水中 DMP、DEP 和 DBP 均不被测出,同单独的活性炭吸附工艺效果相同,由此说明活性炭吸附是臭氧-活性炭工艺的主要单元^[24]。由以上对比可知,单独的活性炭工艺完全可以去除水中的 PAEs,但在实际应用中仍然推荐臭氧-活性炭连用工艺,其优点在于臭氧能将部分大分子有机化合物分解,延长活性炭的使用时间。

3 结语

邻苯二甲酸酯是环境中重要的有机污染物之一,它是人类大量、长期使用造成的。目前人们虽然认识到邻苯二甲酸酯的危害,但在实际生产和生活中仍然不能离开它。因此,当前研究重点一方面应该放在如何让它与塑料的基质结合得更加紧密,使其不易分离出来,进入环境;另一方面,是对已进入环境的这部分邻苯二甲酸酯如何降解,将其危害降至最低。

生物降解是处理 PAEs 的主要途径,然而生物处理存在一些缺陷,菌株的筛选、培养费时费力,目前仍没有筛选出高效专性或兼性的降解菌株;在高浓度的情况下菌株的降解率会下降等问题还没有得到解决。

臭氧-活性炭工艺它虽能很好的除去饮用水中的微量 PAEs,但对该工艺的臭氧氧化部分缺乏深入研究,关于 PAEs 的臭氧氧化中间产物是什么及毒理学等方面缺乏相应研究,将该工艺用于饮用水的处理,应加强这方面的研究;同时对于活性炭的再生,也是该工艺面临的问题。

光催化氧化在处理 PAEs 上存在极大的优势,它只需少量催化剂和光的照射,同时还可以利用太阳光,即节约能源,又能将水中的 PAEs 完全矿化。因此,光催化氧化降解 PAEs 是今后发展的方向。

参考文献

- 1 吴杰民. 聚乙烯类农膜及酞酸酯类(PAEs)在环境中的残留及生物降解前景[J]. 环境科学, 1994, 15(2): 77~80
- 2 周文敏主编. 环境优先污染物[M]. 中国环境科学出版社, 北京: 1989, 11~13
- 3 金相灿主编. 有机化合物污染化学—有毒有机物污染化学[M]. 清华大学出版社, 北京: 1990, 266~275
- 4 王琳, 王宝贞. 饮用水深度处理技术[M]. 化学工业出版社, 北

- 京: 2002
- 5 赵振华, 全文熠, 田德海等. 北京市大气飘尘中的酞酸酯污染[J]. 环境化学, 1987, 6(1): 29~35
- 6 国伟林, 王西奎. 城区大气与塑料大棚空气中酞酸酯的分析[J]. 环境化学, 1997, 16(4): 382~387
- 7 仝青, 乌兰, 冯沈迎等. 大气环境中气相和颗粒相上酞酸酯的分析[J]. 环境科学, 1992, 13(5): 78~81
- 8 仝青, 冯沈迎, 阮玉英等. 呼和浩特市不同粒径空气颗粒上酞酸酯的污染[J]. 环境科学学报, 1999, 19(2): 159~163
- 9 孟平蕊, 王西奎, 徐广通等. 济南市土壤中酞酸酯的分析与分布[J]. 环境化学, 1996, 15(5): 427~432
- 10 杨燕红, 傅家谟, 盛国英等. 珠江三角洲一些城市水体中微量有机污染物的初步研究[J]. 环境科学学报, 1998, 18(3): 271~277
- 11 李桂祥, 黄跃武. 漓江桂林段酞酸酯类污染调查[J]. 环境检测管理与技术, 1995, 7(5): 20~22
- 12 郭栋生, 袁小英, 杨艳等. 万家寨引黄工程水源地水质调查分析[J]. 环境化学, 2002, 21(3): 271~275
- 13 韩关根, 吴平谷, 王惠华等. 邻苯二甲酸酯对城镇供水的污染及现行水处理工艺净化效果的评价[J]. 环境与健康杂志, 2001, 18(3): 155~159
- 14 Matteo V. Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources—a site study in Italy[J]. Environment International, 1997, 23: 337~347
- 15 齐文启, 孙宗光. 痕量有机污染物的监测[M]. 化学工业出版社, 北京, 2001
- 16 Hermann F, Thomas K, Thomas O, et al. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the Environment[J]. Water Research, 2002, 36: 1429~1438
- 17 曾锋, 傅家谟, 盛国英等. 不同菌源的微生物对邻苯二甲酸二乙酯生物降解性的比较[J]. 环境科学, 2000, 21(1): 62~65
- 18 曾锋, 傅家谟, 盛国英等. 不同菌源的微生物对邻苯二甲酸二甲酯生物降解性的比较[J]. 应用与环境生物学报, 1999, 5(supple): 102~104
- 19 Chang B V, Yang C M, Cheng C H, et al. Biodegradation of phthalate esters by two bacteria strains[J]. Chemosphere, 2004, 55: 533~538
- 20 Wang J L, Liu P, Qian Y. Biodegradation of phthalic acid esters by activated activated sludge[J]. Environment International, 1996, 22(6): 737~741
- 21 王建龙, 吴立波, 施汉昌等. 驯化活性污泥降解邻苯二甲酸酯化合物的研究[J]. 环境科学, 1998, (1): 18~20
- 22 金朝晖, 黄国兰, 柴英涛等. 水体表面微层中酞酸酯的光降解研究[J]. 环境化学, 1999, 18(2): 109~114
- 23 Matteo V. Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources—a site study in Italy[J]. Environment International, 1997, 23: 337~347
- 24 刘军, 王珂, 贾瑞宝等. 臭氧-活性炭工艺对饮用水中邻苯二甲酸酯的去除[J]. 环境科学, 2003, 24(4): 77~80

收稿日期: 2005-1-10

第一作者简介: 王华 1969 年出生, 博士, 现在东南大学博士后流动站工作, 主要研究方向: 饮用水中微污染有机物的去除。