

# 邻苯二甲酸酯类增塑剂降解研究进展

方程冉<sup>1</sup>, 陈川龙<sup>2</sup>, 项 硕<sup>1</sup>

(1. 浙江科技学院 建筑工程学院, 杭州 310023; 2. 浙江省环科环境认证中心, 杭州 310007)

**摘 要:** 邻苯二甲酸酯(PAEs)被广泛用于增塑剂行业。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。在概括介绍邻苯二甲酸酯类增塑剂的种类、结构以及其对环境和人类的危害的基础上, 论述了近年来在邻苯二甲酸酯类化合物的降解方面所取得的最新进展, 重点讨论并比较了邻苯二甲酸酯的光解和生物降解, 指出了目前邻苯二甲酸酯光解和生物降解研究的局限及今后的发展方向。

**关键词:** 邻苯二甲酸酯; 增塑剂; 光解; 生物降解

中图分类号: X592      文献标识码: A      文章编号: 1671-8798(2006)04-0286-05

## Review of Degradation of Plasticizers (Phthalic Acid Esters)

FANG Cheng-ran<sup>1</sup>, CHEN Chuan-long<sup>2</sup>, XIANG Shuo<sup>1</sup>

(1. School of Architecture and Civil Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Zhejiang Huanke Certification Center for Environment, Hangzhou 310007, China)

**Abstract:** Phthalic acid esters(PAEs) are used widely in plastic industry. In present, much attention has been paid to PAEs due to the pollution caused by their nature of hormone. Kinds, structures and their effects on environment and human being were presented, and progress of PAEs degradation was also stated in this paper. Photodegradation and biodegradation were discussed significantly and prospect of them were depicted in the end.

**Key words:** phthalic acid esters; plasticizers; photodegradation; biodegradation

增塑剂是塑料工业用量最大的添加剂, 在塑料中加入增塑剂是为了改进产品的可塑性和强度。增塑剂品种有邻苯二甲酸酯类、对苯二甲酸酯类、脂肪酸酯类、烷基磺酸苯酯类和氯化石蜡等, 其中以邻苯二甲酸酯类(Phthalic acid esters, PAEs)所占比例最大, 其产量约占增塑剂总产量的 70%<sup>[1]</sup>。随着全球塑料制品的大量应用, 导致了 PAEs 成为一种全球性的环境有机污染物。因此, 了解 PAEs 在环境

中的降解能为研究及控制其造成的污染提供依据。

### 1 邻苯二甲酸酯类增塑剂的种类和分子结构

邻苯二甲酸酯类增塑剂主要用于聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯和聚苯乙烯的生产中, 其种类也呈现多样化。根据分子结构不同, 常用的邻苯二甲酸酯类增塑剂列于表 1。增塑剂行业用量较多以及环境中残留量较多的有 DEHP、DBP、DMP、DEP、DOP、

收稿日期: 2006-10-16

作者简介: 方程冉(1977— ), 女, 浙江安吉人, 讲师, 博士研究生, 主要从事环境生物技术研究。

BBP 等<sup>[2]</sup>,分子结构如图 1 所示。

表 1 常用的邻苯二甲酸酯类增塑剂

中文名称	英文名称	英文名称缩写
邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl Phthalate	DMP
邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl Phthalate	DEP
邻苯二甲酸二丙酯	Dipropyl Phthalate	DPrP
邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl Phthalate	DIBP
邻苯二甲酸二丁酯	Di-n-butyl Phthalate	DBP
邻苯二甲酸二戊酯	Di-n-pentyl Phthalate	DPP
邻苯二甲酸二己酯	Dihexyl Phthalate	DHP
邻苯二甲酸丁基苄基酯	Butylbenzyl Phthalate	BBP
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	Di(2-ethylhexyl) Phthalate	DEHP
邻苯二甲酸二壬酯	Dinonyl Phthalate	DNP
邻苯二甲酸二异壬酯	Diisononyl Phthalate	DINP
邻苯二甲酸二辛酯	Di-n-octyl Phthalate	DOP
邻苯二甲酸二异癸酯	Diisodecyl Phthalate	DIDP

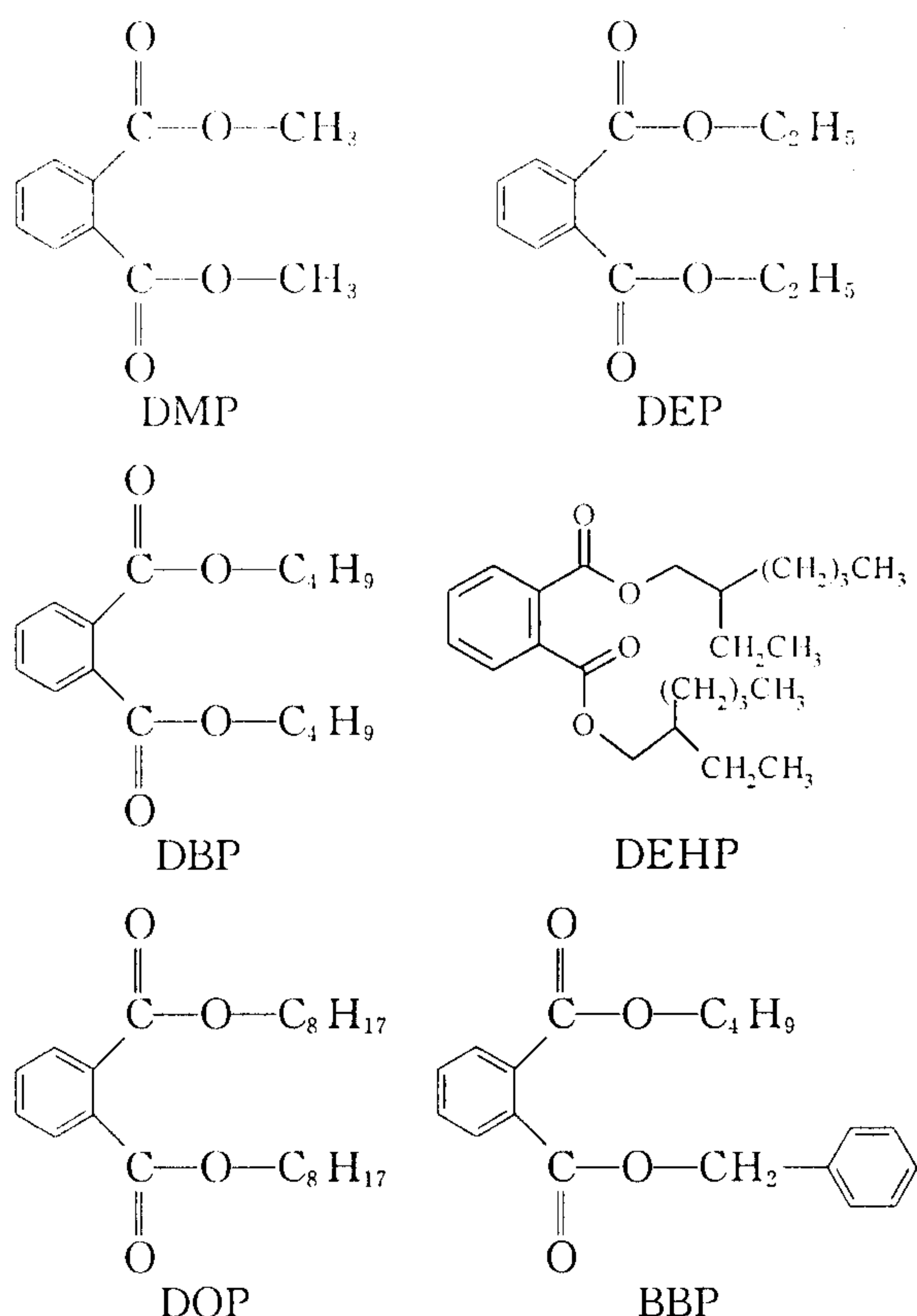


图 1 主要 PAEs 分子结构

## 2 邻苯二甲酸酯类增塑剂的危害和污染现状

由于作为增塑剂的邻苯二甲酸酯并未聚合到聚烯烃类塑料高分子碳链上,而是以氢键或范德华力与之相结合,彼此保留各自独立的化学性质,因此很容易被释放到环境中,造成环境污染。就目前对 PAEs 的毒性认识是:急性毒性强度不大,但在大剂

量的情况下,对动物有致畸和致突变作用,并且某些种类的 PAEs 如 DEHP 对动物有致癌作用<sup>[2,3]</sup>。同时,该类物质一半以上已被视作内分泌干扰素(Endocrine disrupting chemicals)或环境激素(Environmental hormone)。Jobling 等报道了 DBP、DEHP 是环境激素类物质,扰乱动物及人类的生殖发育系统<sup>[3]</sup>。中国环境检测总站和美国 EPA 均将该类化合物列为优先控制污染物<sup>[4,5]</sup>。

邻苯二甲酸酯类不仅在垃圾渗滤液中存在,而且在污水、污泥、甚至是地表水中都已被检出<sup>[6,7]</sup>。Josson 发现在纯化的去离子水中,DEP、DBP、DEHP 的本底值分别是 0.29, 1.58, 1.06  $\mu\text{g/L}$ 。吴平谷等对浙江省 10 家水厂的源水和出厂水进行检测,每家水厂均检出 DBP,最高量达 76  $\mu\text{g/L}$ 。

## 3 邻苯二甲酸酯类增塑剂在环境中的降解

在自然环境中,邻苯二甲酸酯类的降解主要有两种途径:生物降解和非生物降解。非生物降解主要为水解和光解;生物降解根据降解所处环境不同,又分为好氧生物降解和厌氧生物降解。

### 3.1 水解

邻苯二甲酸酯在水中能够水解,但速度很慢,在 pH 为中性的水中,半衰期从几年到几百年,几乎可以忽略不计。酸碱的加入可以促进水解,在某些情况下,金属离子,阴离子和有机物也可以作为水解的催化剂。PAEs 进行水解分两步进行,第一步产生一个单酯和醇,单酯进一步水解生成邻苯二甲酸和相应的醇<sup>[8]</sup>。可见,PAEs 的水解产物是酸和醇,水解能使 PAEs 得到初步降解,但不能使其完全矿化。

### 3.2 光解

自然环境中邻苯二甲酸酯的光解通过吸收太阳光中 290~400 nm 紫外光来进行。PAEs 的光解有两种方式:直接光解和间接光解。直接光解是 PAEs 直接吸收紫外光,然后进行降解。间接光解是其他物质如水吸收紫外光,形成活性基团如单氧或氢氧根自由基,然后再与 PAEs 反应。在天然水体中,PAEs 有很长的半衰期,而且完全矿化的程度很低。与在水溶液中 PAEs 光解是其次要降解途径不同,在空气中,光解是 PAEs 重要的降解途径。Meylan 对空气中 PAEs 的光解半衰期进行研究,预测 DEHP 在空气中的半衰期约 1 d,并预计该类物质光解半衰期较大地受空气中氢氧根浓度的影响。从光解产物推论,PAEs 光解反应包括两个过程:首



先 2 个全酯基团同时断裂,留下完整的联羧基酸结构,然后是连接 2 个羧基的芳环上的 C—C 键的断裂,从而再进一步降解<sup>[9]</sup>。

由于自然条件下邻苯二甲酸酯类增塑剂光解的局限性,引入了光化学氧化和光催化氧化机制来促进该类物质的降解<sup>[10-13]</sup>。金朝晖等对水体中的 PAEs 光降解进行了研究,认为在催化剂  $\text{TiO}_2$  存在下,其光解符合一级动力学过程,溶解氧增加有利于光降解。Taborda 等也研究了  $\text{TiO}_2$  对 PAEs 的光催化降解,认为磷酸的存在能够严重地抑制 PAEs 在  $\text{TiO}_2$  上的吸附。另外,均相化学光催化氧化的 UV/Fenton 试剂法也得到了很大的应用。Bajt 等以 Fenton 试剂催化降解 DBP,主要的光解中间产物是羟基、二羟基和羧基衍生物。

### 3.3 生物降解

生物降解法是影响邻苯二甲酸酯类增塑剂在环境中的行为和归宿的主要途径,是该类物质在自然环境中完全矿化的主要过程。邻苯二甲酸酯类有机污染物的生物降解研究始于 20 世纪 60 年代。初始性生物降解试验以该类化合物母体成分的消失表征邻苯二甲酸酯的降解率;最终性生物降解试验测定  $\text{CO}_2$  (好氧)或  $\text{CH}_4$  (厌氧)的排放量来表征邻苯二甲酸酯的降解率。

在好氧和厌氧环境中,PAEs 均能被多种细菌和放线菌利用,其降解速度和分子烷基链长度有关。DEHP 是至今发现降解时间最长的一类物质。Bauer 在垃圾渗滤液中发现,短烷基链 PAEs 快速获得降解,而用活性污泥法处理的长烷基链 PAEs 如 DEHP 只是部分得到了降解,而且它们在沉积物上积累富集<sup>[14]</sup>。

**3.3.1 好氧生物降解** 国内外众多学者对邻苯二甲酸酯类化合物进行了好氧微生物降解研究,对 PAEs 好氧生物降解途径有了一致认识<sup>[15,16]</sup>。首先 PAEs 由水解形成单酯,再生成邻苯二甲酸和相应的醇,邻苯二甲酸在加氧酶作用下生成 3,4-二羟基邻苯二甲酸或 4,5-二羟基邻苯二甲酸,然后形成原儿茶酸等双酚化合物,芳香环开裂形成相应的有机酸转化成丙酮等进入 TCA 循环,最终转化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

近年来,生物降解的研究除了以往研究的积累外,研究的重点是不同环境中的微生物对不同 PAEs 的生物降解性以及降解途径。研究方法主要是从活性污泥中分离细菌,并研究细菌降解的动力

学过程。筛选高效专性或兼性的邻苯二甲酸酯类增塑剂有机污染物降解菌及各种特定酶在生物降解过程中的作用均已成为了研究热点<sup>[17-21]</sup>。

Niazi 等详细报道了参与 PAEs 生物降解的微生物主要包括假单胞杆菌属、曲霉、微球菌属和芽孢杆菌属等。顾继东等对 PAEs 类物质如 DMP、DBP 等进行了好氧微生物降解研究。实验从红树林底泥中分离出 DBP 的降解菌,得出 50 mg/L 的 DBP 在 48 h 内可以完全被降解,其可能的降解过程如图 2 所示。

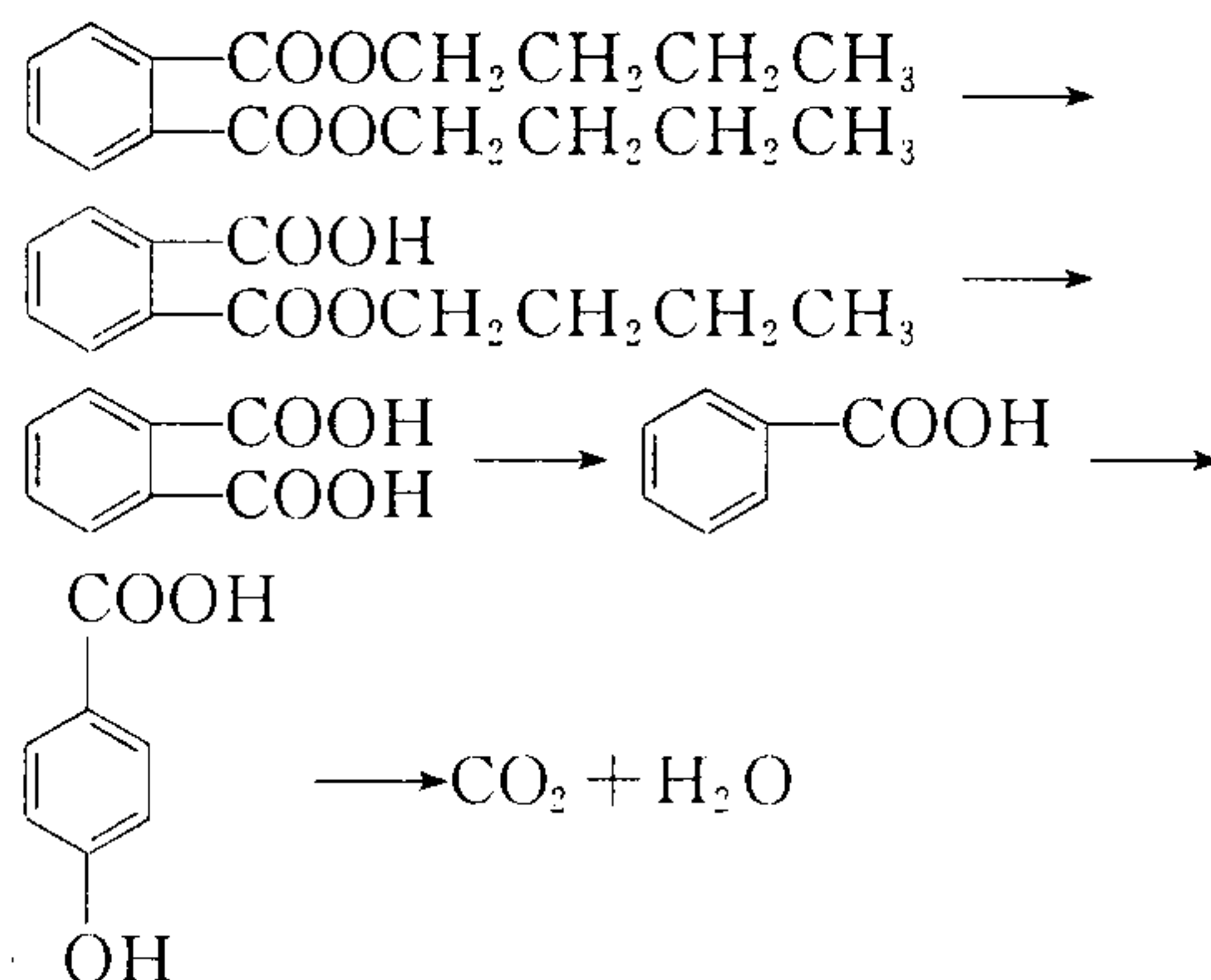


图 2 DBP 好氧生物降解途径

曾锋等从处理石化厂废水的活性污泥中分离出一株 DEHP 的降解菌 FS1。初步认为 FS1 降解酶属胞内酶,降解酶对 DEHP 的最适酸度为  $\text{pH} 6.5 \sim 8.0$ ,温度为  $25 \sim 35\text{ }^\circ\text{C}$ 。好氧条件下,DEHP 与 FS1 降解酯酶作用,形成邻苯二甲酸单酯和邻苯二甲酸后,可进一步降解为苯甲酸、对羟基苯甲酸,最终转化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。Chang 从河流底泥和石化厂污泥中分别分离到了两株 PAEs 好氧降解菌。这两个菌株对短烷基链 PAEs 降解速度较快,如 DEP、DBP 和 BBP 等,而对长烷基链的该类物质较难降解,如 DHP 和 DEHP 等。并且发现在两个菌株共存或不同种类 PAEs 共存的情况下,能较好地促进 PAEs 的降解,而如果在污泥中加入  $1\text{ }\mu\text{g/g}$  的多环芳烃或壬基酚则能延缓其降解速度。

**3.3.2 厌氧生物降解** 由于邻苯二甲酸酯类增塑剂在水体底泥和污水处理污泥等厌氧环境中有大量积累,因此研究 PAEs 的厌氧微生物降解具有重要意义。以往研究工作对 PAEs 厌氧降解菌的报道较少,大多针对混合培养物。研究内容主要是不同种类 PAEs 有机污染物的厌氧生物降解速度和进程。对于邻苯二甲酸酯厌氧降解途径的研究,目前知之不多。大致的降解过程为邻苯二甲酸酯中一个酯键先断裂,产生邻苯二甲酸单酯和相应的醇,然后,另一个酯键



断裂,生成邻苯二甲酸和醇,再进一步形成邻苯二甲酸-CoA、苯基-CoA、2-羟基环己烷羧基-CoA,等等,直至生成乙酸盐、 $H_2$  和  $CO_2$ <sup>[22]</sup>。近期的研究重点是DEHP的厌氧生物降解,对其在不同的厌氧环境下能否被微生物降解得出了不同的观点。

Wang Jian-long 研究发现,在厌氧条件下,DMP和DBP的生物降解速度较快,在4~7 d时间里已降解了90%多,而同样条件下的DOP的降解速率较慢,7 d之后降解率小于20%<sup>[23]</sup>。Gavala报道了在厌氧消化污泥中PAEs的生物降解情况。DEP和DBP在常温厌氧条件下能快速降解,而在厌氧消化过程中高浓度的DEHP(大于60 mg/L)对DEP和DBP的去除有明显的抑制作用。实验同时证实了DEHP在厌氧条件下能被微生物部分降解<sup>[24]</sup>。Amir通过实验推断出堆肥可能是去除污泥中PAEs尤其是DEHP的较好途径<sup>[25]</sup>。

Alatrisme研究了厌氧消化过程中DEHP和DBP的生物降解,发现DEHP的生物降解不明显。由于DEHP的积累进一步影响了DBP的降解和甲烷气体的产生,但对消化过程其他参数没有影响,这可能预示DEHP及其降解产物会影响厌氧反应器中微生物的数量<sup>[26]</sup>。而Asakura发现在垃圾渗滤液中DEHP不会随着时间的推移而得到降解,生物法不能去除DEHP<sup>[27]</sup>。

可见,在厌氧条件下,邻苯二甲酸酯生物降解率较低,而且其烷基链长度与生物降解性的关系与好氧条件下类似,即其生物降解率随烷基链含碳数的增加而降低。

### 3.4 生物降解与光解应用比较分析

光解和生物降解都是PAEs降解的主要途径,但二者存在各自的优缺点,在PAEs降解的研究和应用中有各自的发展前景。

从应用领域分析,在空气中,光解是PAEs主要的降解途径。在水体中,PAEs容易在水体表面微层中富集,而表面微层是水体中阳光最先照射到的位置,从而可以充分利用光解。而位于水体深层,光解就难以发挥作用,此时必须依靠厌氧或兼氧微生物才能实现PAEs的降解。另外,如湖泊沉积物、沼泽、淹水土壤、垃圾填埋场等厌氧或缺氧环境也是主要依赖于生物降解。

从实用有效性分析,虽然生物降解适用于较多领域,但高效降解菌株的筛选和培养较费时费力,而且在高浓度PAEs的情况下,菌株的降解能力会受

到明显抑制。而光解,尤其是光催化氧化就能利用太阳光和少量的催化剂使PAEs完全矿化。

从PAEs结构分析,不同种类的PAEs对光解和生物降解的敏感性差别很大。如水体中广泛存在的DBP,其水解和光解速度都非常缓慢,需依赖于生物降解<sup>[28]</sup>。而对于大分子量的PAEs如DEHP等生物降解则难以发挥作用。

## 4 结论与展望

邻苯二甲酸酯类增塑剂因其对环境和人类的危害而被广泛关注。研究邻苯二甲酸酯类增塑剂在环境中的降解具有重要的现实意义,是控制PAEs类污染物的有效途径。处理PAEs行之有效的方法主要包括光解和生物降解,但就目前来说,二者的降解机制都存在一些未知空间,这也是我们今后研究工作的方向和重点。

邻苯二甲酸酯的光解是其降解的重要途径。研究还需进一步对降解产物的毒性有充分的认识。 $TiO_2$ 光催化剂的引入和发展是有研究前景的有机污染物处理技术,但其存在的技术难点如纳米 $TiO_2$ 再生利用问题将有待突破。

PAEs类增塑剂可作为微生物生长的唯一碳源和能源,因此可以被大量的微生物降解,其生物降解性随烷基链长度的增加而降低。尽管已分离筛选出一些能降解某种邻苯二甲酸酯的菌种,但仍缺乏抗高浓度及其他不良环境的高效专性或兼性的降解菌株,尤其是如何促进厌氧条件下广泛存在的长烷基链邻苯二甲酸酯类化合物如DEHP的生物降解尚待研究。

### 参考文献:

- [1] BLOUNT B C, MILGRAM K E, SILVA M J, et al. Quantitative detection of eight phthalate metabolites in human urine using HPLC-APCI-MS[J]. Anal Chem, 2000, 72(17): 4127-4134.
- [2] HOMEZ-HENS A, AGUILAR-CABALLOS M P. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22(11): 847-857.
- [3] JOBLING S, REYNOLDS T, WHITE R, et al. A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic[J]. Environ Health Perspectives, 1995, 103(7): 582-587.
- [4] 金相灿. 有机化合物污染化学——有毒有机物污染化

- 学[M]. 北京:清华大学出版社,1990.
- [5] US EPA. National Primary Drinking Water Regulations, Federal Register, 40 CFR Chapter I, Part 141 [M]. Washington DC: US Environmental Protection Agency, 1991.
- [6] JONSSON S, EJLERTSSON J, LEDIN A, et al. Mono- and diesters from phthalic acid in leachates from different European landfills [J]. *Water Research*, 2003, 37(3): 609-617.
- [7] 吴平谷, 韩关根, 王惠华, 等. 饮用水中邻苯二甲酸酯类的调查[J]. *环境与健康杂志*, 1999, 16(6): 338-339.
- [8] WOLFE N L, STEEN W C, BURNS L A. Phthalate ester hydrolysis linear free energy relationships [J]. *Chemosphere*, 1980, 9: 403-408.
- [9] MEYLAN W M, HOWARD P H. Computer estimation of the atmospheric gas phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone [J]. *Chemosphere*, 1993, 26: 2693-2699.
- [10] 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.
- [11] TABORDA A V, BRUSA M A, GRELA M A. Photocatalytic degradation of phthalic acid on  $\text{TiO}_2$  nanoparticles [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 208: 419-426.
- [12] BAJT O, MAILHOT G, BOLTE M. Degradation of dibutyl phthalate by homogeneous photocatalysis with  $\text{Fe(III)}$  in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 33: 239-248.
- [13] ERDAL Kusvuran, ALI Samil, OSMAN Malik Atanur, et al. Photocatalytic degradation kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 58: 211-216.
- [14] BAYER M J, HERRMANN R, MARTIN A, et al. Chemodynamics, transport behaviour and treatment of phthalic acid esters in municipal landfill leachates [J]. *Water Sci Tech*, 1998, 38(2): 185-192.
- [15] EATON R W. Metabolism of dibutyl phthalate and phthalic acid by micrococcus sp. strain 12B [J]. *Bacteriol*, 1982, 151: 18-52.
- [16] NOMURA Y. A sample method for detection of enzyme activities involved in the initial step of phthalate degradation in microorganisms [J]. *Fermentation Res*, 1989, 67(4): 391-398.
- [17] NIAZI J H, PRASAD D T, KAREGOUDAR T B. Initial degradation of dimethyl phthalate by esterases from *Bacillus* species [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2001, 196: 201-205.
- [18] 李魁晓, 顾继东. 环境激素邻苯二甲酸二丁酯的好氧微生物降解[J]. *海洋环境科学*, 2006, 25(1): 7-9.
- [19] 曾锋, 康跃惠, 傅家谟, 等. 邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯酶促降解性研究[J]. *环境科学学报*, 2001, 21(1): 13-17.
- [20] ZENG Feng, CUI Kunyan, LI Xiangdong, et al. Biodegradation kinetics of phthalate esters by *Pseudomonas fluorescences* FS1 [J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39: 1125-1129.
- [21] 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.
- [22] EJLERTSSON J, SVENSSON B. A review of the possible degradation of polyvinyl chloride plastics and its components phthalic acid esters and vinyl chloride under anaerobic conditions prevailing in landfills [D]. Linköping: Dept. of Water and Environmental Studies, Linköping University, 1995.
- [23] WANG Jianlong, CHEN Lujun, SHI Hanchang, et al. Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge [J]. *Chemosphere*, 2000, 41: 1245-1248.
- [24] GAVALA H N, ALATRISTE-MONDRAGON F, IRANPOUR R, et al. Biodegradation of phthalate esters during the mesophilic anaerobic digestion of sludge [J]. *Chemosphere*, 2003, 52: 673-682.
- [25] AMIR S, HAFIDI M, MERLINA M. Fate of phthalic acid esters during composting of both lagooning and activated sludges [J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40: 2183-2190.
- [26] ALATRISTE-MONDRAGON F, IRANPOUR R, AHRING B K. Toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate on the anaerobic digestion of wastewater sludge [J]. *Water Research*, 2003, 37: 1260-1269.
- [27] HIROSHI Asakura, TOSHIHIKO Matsuto, NOBU-TOSHI Tanaka. Behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan [J]. *Waste Management*, 2004, 24: 613-622.
- [28] ROSSMAN L A, BROWN R A, SINGER P C, et al. DBP formation kinetics in a simulated distribution system [J]. *Water Research*, 2001, 35(14): 3483-3489.