

我国水环境中邻苯二甲酸酯污染现状及其生物降解研究进展

Pollution of PAEs in Water and the Biodegradations Studies in China

CHEN Ji-an¹, QIU Zhi-qun¹, SHU Wei-qun^{1,*}, CAO Jia²

(1. Department of Environmental Hygiene, Faculty of Preventive Medicine, Third Military Medical University, Chongqing 400038; 2. Department of Military Toxicology, Faculty of Preventive Medicine, Third Military Medical University, Chongqing 400038, China)

陈济安¹/邱志群¹/舒为群^{1,*}/曹佳²

(1. 第三军医大学军事预防医学院环境卫生学教研室, 重庆 400038; 2. 第三军医大学军事预防医学院军事毒理学教研室, 重庆 400038)

【摘要】邻苯二甲酸酯是我国水环境中广泛存在的一类有机污染物,由于其具有致畸性、致突变性、致癌性以及生殖毒性,已引起广泛关注。生物降解是邻苯二甲酸酯在环境中降解的主要途径。本文综述了邻苯二甲酸酯类物质在我国水环境中的污染现状和国内进行相关生物降解的研究进展。

【关键词】邻苯二甲酸酯; 污染; 生物降解

中图分类号: R123.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-616X(2007)03-0212-03

【ABSTRACT】Phthalic acid esters (PAEs) is a kind of organic pollutants widely distributed in water environment in China. PAEs have been paid more attention due to its teratogenicity, mutagenicity and carcinogenicity. The biodegradations are considered to be the major route of degradation for these widespread pollutants in environment. This paper reviews the pollution status of PAEs in China and also the progress of biodegradations studies.

【KEY WORDS】phthalic acid esters; pollution; biodegradation

邻苯二甲酸酯 (phthalic acid esters, PAEs), 又名酞酸酯, 是目前世界上生产量大、应用面广的人工合成有机化合物, 特别是在塑料工业中得到广泛应用。邻苯二甲酸酯类物质作为塑料增塑剂, 可增强产品的可塑性和韧性, 在 PVC 塑料制品中的含量可高达 20% ~ 50%。郑仲^[1]对 36 种日用塑料包装物中所含的 6 种邻苯二甲酸酯类物质进行了检测并对其分布特点进行统计分析, 结果表明, 仅有 2.78% 的塑料样品未检出 PAEs, 50% 的样品含有 2 种或 2 种以上 PAEs; 其中邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) 分布最为广泛, 存在于 97.22% 的样品中。邻苯二甲酸酯也可用作农药载体以及驱虫剂、化妆品、香味剂、润滑剂和去泡剂的生产原料。PAEs 具有很低的水溶性, 易溶于有机溶剂, 对固体颗粒、生物体表现出很强的吸附性和亲和性。由于 PAEs 在塑料及其它制品中呈游离状态, 随着时间的推移, 极易转移进入环境, 而广泛存在于大气、水体、土壤以及生物体中^[2]。美国环保局重点控制的污染物名单中包含 6 种邻苯二甲酸酯类化合物: 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)、邻

苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP) 和邻苯二甲酸 (2-乙基己基) 酯 (DEHP); 其中 3 种邻苯二甲酸酯类化合物 DMP、DBP 和 DEHP 同时也是我国环境优先污染物。国内外大量实验显示: 邻苯二甲酸酯具有致畸性、致突变性、致癌性及生殖毒性^[3-4]。

1 我国水环境中邻苯二甲酸酯污染现状

我国水域面积广, 近年来, 由于工业的快速发展, 环境保护及治理措施滞后, 我国水环境受到较为严重的污染, 其中增塑剂邻苯二甲酸酯是主要污染物之一。

第三军医大学等单位对重庆市和三峡库区水环境中的污染物进行了长期监测。结果表明: 长江和嘉陵江水 (重庆段) 有机污染严重, 嘉陵江水源水中检测出 60 余种, 长江水源水中检测出近 50 余种^[5]。在这些污染物中, 邻苯二甲酸酯类物质检出率最高、含量最高, 特别是邻苯二甲酸二(2-甲基丙基)酯 (又名邻苯二甲酸二异丁酯, DIBP) 和邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 在 5 个水厂丰水期和枯水期的源水中几乎均有检出, DIBP 浓度达到 13.24 $\mu\text{g}/\text{L}$, DBP 浓度为 9.48 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。三峡库区 7 个断面的检测也显示^[6], PAEs

收稿日期: 2007-01-22; 修订日期: 2007-04-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50408027)、国家科技部西部引导项目 (2003BA869C)、国家自然科学基金重点项目 (30630056) 和重庆市重大科技专项 (CSTC2006AA7003)

作者简介: 陈济安 (1977-) 男, 博士研究生, 江西九江人, 研究方向: 环境卫生学。

* Correspondence to: Shu Wei-qun, Tel: 023-68752294; E-mail: wqshu@mail.tmmu.com.cn

是主要污染物,在丰水期和枯水期的水样中检出率均为 100%,包括 DMP、DEP、DBP 和 DEHP,其中 DBP 最高浓度达到 2.777 $\mu\text{g/L}$,DEHP 最高浓度达到 5.421 $\mu\text{g/L}$ 。包至成^[7]检测到长江(江阴段)源水中 DBP 浓度为 5.79 $\mu\text{g/L}$ 。黄志丹^[8]检测到东湖水中 DBP 浓度为 0.121 $\mu\text{g/L}$ 。吴平谷^[9]对浙江省 10 个水厂的源水进行色谱分析,发现每个水厂均有检出邻苯二甲酸酯类,其中 10 个水厂检出 DBP,最高含量达到 33 $\mu\text{g/L}$,5 个水厂检出 DEHP,最高含量达到 17 $\mu\text{g/L}$ 。金子^[7]在松花江的 3 个断面均检测到了 DMP、DEP、DBP 和 DIBP,其中 1 个断面检出了 DEHP。李东^[11]在珠江广州河段水中检测到的 60 多种有机污染物包含多种邻苯二甲酸酯类物质:DMP(浓度为 3.0 $\mu\text{g/L}$)、DEP(浓度为 12.0 $\mu\text{g/L}$)、DBP(浓度为 218.8 $\mu\text{g/L}$)、DIBP(浓度为 30.5 $\mu\text{g/L}$)以及邻苯二甲酸正丁基异丁基酯(4.0 $\mu\text{g/L}$)。从目前各大水系的检测结果来看,我国水环境中邻苯二甲酸酯的检出率较高,检出的邻苯二甲酸酯类物质种类也较多,以 DBP 最为典型。很多断面检出的邻苯二甲酸酯含量已经超出我国水环境中允许的浓度,特别是珠江广州河段水中 DBP 含量高达 218.8 $\mu\text{g/L}$ 。

我国城镇自来水厂现行的常规水处理仍为混凝、沉淀和消毒,该工艺对水中邻苯二甲酸酯等有机物的去除效果较差。田怀军^[12]对以长江和嘉陵江为水源的 5 家自来水出厂水的检测表明:出厂水中共检测出 82 种有机污染物,其中以嘉陵江为水源的出厂水检测出 63 种,以长江为水源的出厂水检测出 30 种。该结果与对应的自来水管厂的源水相比较^[5],有机物没有得到明显的去除,特别是邻苯二甲酸酯类物质,出厂水和源水中检测到的种类一样,而且浓度比源水浓度更高,DIBP 浓度达到 23.8 $\mu\text{g/L}$,DBP 浓度为 22.8 $\mu\text{g/L}$ 。吴平谷^[9]的检测结果显示,出厂水中邻苯二甲酸酯含量比源水中还要高,10 家水厂中有 5 家水厂出厂水中 DBP 含量高于源水,最高浓度达到为 76 $\mu\text{g/L}$,比对应源水中高出 55 $\mu\text{g/L}$,另外 5 个水厂的出厂水中邻苯二甲酸酯类物质去除率也不高。韩关根^[13]对这 10 家城镇水厂的检测结果进一步分析:DBP 平均含量,源水 12.0 $\mu\text{g/L}$,出厂水 15.0 $\mu\text{g/L}$;DOP 平均含量,源水 6.0 $\mu\text{g/L}$,出厂水 4.0 $\mu\text{g/L}$;PAEs 平均含量,源水 19.74 $\mu\text{g/L}$,出厂水 18.35 $\mu\text{g/L}$,去除仅仅达到 7.0%。余杰^[14]对以长江为水源的某水厂的源水和出厂水进行检测,结果显示:源水中丰水期只检测到 DOP 和 DBP,在枯水期中只检测到 DOP 和 DEHP,而在出厂水中这 3 种 PAEs 均检测出;丰水期出厂水中 DIBP 和 DBP 浓度分别为 19.7 $\mu\text{g/L}$ 和 20.7 $\mu\text{g/L}$,均高于源水中的 17.5 $\mu\text{g/L}$ 和 15.3 $\mu\text{g/L}$;枯水期出厂水中 DIBP 和 DBP 浓度分别为 15.7 $\mu\text{g/L}$ 和 17.3 $\mu\text{g/L}$,稍低于源水中的 20.7 $\mu\text{g/L}$ 和 21.4 $\mu\text{g/L}$ 。任谦^[15]在嘉陵江(重庆段)为源水的管网末梢水样中检测到 4 种邻苯二甲酸酯类物质:DBP、DIBP、邻苯二甲酸丁基异丁基酯和邻苯二甲酸二(十三烷)酯,其中 DBP 检出率达到 100%,浓度为 1.9 $\mu\text{g/L}$ 。1 年后,张建江^[16]再次对嘉陵江(重庆段)为源水的管网末梢水样进行检测分析,仍然以邻苯二甲酸酯类物质为主,DBP 浓度为 6.07 $\mu\text{g/L}$ 。

2 我国开展的邻苯二甲酸酯生物降解研究

邻苯二甲酸酯类物质在环境中的降解途径包括生物降解、光解和水解,但光解和水解速度特别缓慢,尤其是 DEHP 等长侧链

的邻苯二甲酸酯类物质在自然环境中极难降解,DEHP 光解半衰期长达 105 年,水解半衰期长达 2000 年之久,虽然自然环境中存在一些能够降解邻苯二甲酸酯的微生物,但降解性能不高,无法达到 PAEs 污染治理的需要。目前研究人员主要致力于从特殊环境中驯化分离高效邻苯二甲酸酯降解菌并进行了大量生物降解研究。我国对 PAEs 的生物降解研究起步较晚,最早的报道是 1986 年程桂芬^[17]从土壤中分离到两株降解邻苯二甲酸二正丁酯的菌株,最近几年,邻苯二甲酸酯生物降解研究正逐渐成为热点。

王建龙^[18]利用驯化活性污泥生物降解 3 种邻苯二甲酸酯(邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯)。结果表明:侧链较短的 DMP 和 DBP 能被较快地降解,分别在 3 d 和 8 d 内被降解 90%,但 DOP 的降解速率较慢;3 种 PAEs 的生物降解过程均可用一级反应动力学模型描述,且实验测得的一级反应速率常数能与相应酯类的二级水解常数较好地关联。李文兰^[19]利用活性污泥对邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)降解研究结果表明,活性污泥能在 1 d 内降解 90% 以上的 BBP,是一高效的邻苯二甲酸丁基苄酯降解菌群。活性污泥对邻苯二甲酸丁基苄酯降解符合一级动力学特征,其降解速率常数随着 BBP 浓度增加而降低,说明高浓度的邻苯二甲酸丁基苄酯对其生物降解有抑制作用。采用 HPLC-MS 方法从活性污泥对邻苯二甲酸丁基苄酯的降解物中鉴定出 2 种产物,分别为邻苯二甲酸丁酯和邻苯二甲酸苄酯,推测降解途径是邻苯二甲酸丁基苄酯先生成单酯,然后变成邻苯二甲酸,最终氧化成二氧化碳和水。

中国目前分离到的邻苯二甲酸酯降解菌有棒状杆菌、乳杆菌、深红红球菌、黄杆菌、荧光假单胞菌、铜绿假单胞菌、短杆菌等。陈济安、李俊^[20-21]从重庆污水处理厂的活性污泥和塑料厂排污口土壤中分离到 2 株邻苯二甲酸酯降解菌棒状杆菌 CQ0110Y 和乳杆菌 CQ0110G,从重庆垃圾填埋场土壤中分离到三株邻苯二甲酸酯降解菌红球菌 CQ0301、深红红球菌 CQ0302 和 CQ0303,其中棒状杆菌 CQ0110Y 对邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)的降解效率最高,当其初始浓度低于 1350 mg/L 时,第 10 d 的降解率能达到 98%,DEHP 生物降解反应符合一级动力学方程特征,半衰期仅为 1.5 d;深红红球菌 CQ0302 对邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的降解效率最高,当 DBP 浓度低于 1500 mg/L 时,半衰期仅为 25 h。对 CQ0302 全细胞蛋白 SDS-聚丙烯酰胺电泳结果显示,CQ0302 在 DBP 诱导前后的全细胞蛋白组成有明显的差异,分别在分子量 108 kD,90 kD,70 kD 处出现了特异性蛋白,推测与邻苯二甲酸二丁酯降解有关。分别利用 CQ0110Y 和 CQ0302 的粗酶液降解 DEHP 和 DBP,结果显示:DEHP 和 DBP 在酯酶作用水解成邻苯二甲酸单酯,继续水解成邻苯二甲酸,进一步降解成苯甲酸,苯甲酸在加氧酶作用下形成对羟基苯甲酸,对羟基苯甲酸脱羧基生成苯酚,经还原反应成环己醇,进而转化成丙酮酸、琥珀酸、延胡索酸等进入三羧酸循环,最终转化为二氧化碳和水。曾锋、李会茹^[22-23]从处理焦化厂废水的活性污泥中分离获得可以在好氧条件下利用邻苯二甲酸酯作为唯一碳源和能源的荧光假单胞菌 Z1999 和铜绿假单胞菌 FS2、短杆菌 FS3,这 3 株菌均能以降解邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DnBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)为唯一碳源和能源生长,并且摸索出最佳的



降解条件,铜绿假单胞菌 FS2、短杆菌 FS3 对邻苯二甲酸酯的降解动力学符合一级动力学方程特征,而荧光假单胞菌 Z1999 对邻苯二甲酸酯的降解动力学符合二级动力学方程特征。利用降解菌的粗酶液进行降解机理研究,结果表明邻苯二甲酸酯先降解成单酯,继续转变成邻苯二甲酸,通过三羧酸循环最终生成二氧化碳和水。李魁晓^[24]从红树林底泥中分离的红树林土著微生物深红红球菌 1K 对邻苯二甲酸二丁酯具有较强的降解能力,能以 DBP 为唯一碳源和能源生长,可在 48 h 内将 50 mg/L 的邻苯二甲酸二丁酯及其中间产物完全降解。叶张荣等^[25]从驯化的污泥中分离得到菌株 1 和菌株 2,对 4 种邻苯二甲酸酯(邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二庚酯和邻苯二甲酸二辛酯)进行生物降解性研究,4 种化合物的降解符合一级动力学模型。王琳^[26]从驯化活性污泥分离得到 5 株能高效降解 DBP 的菌株 D1、D2、D3、D4、D5,它们能以 DBP 为唯一碳源和能源生长,其中 D1 菌降解效率最高,24 h 的降解率达 83%。经全面鉴定,D1 降解菌为假单胞属菌。以硅藻土为载体固定化微生物对邻苯二甲酸二丁酯进行的生物降解特性研究表明:在 DBP 初浓度为 100~500 mg/L 范围内,吸附固定化微生物对 DBP 的降解均保持较高的活性,24 h 降解率可达 80% 以上;游离与吸附固定化微生物在振荡条件下的降解活性高于静置时的降解活性;在 pH 值为 6.0~9.0 范围内,固定化微生物的活性均高于游离态微生物,24 h 的降解率可达 82% 以上;在 20~400 °C 的温度范围内,固定化微生物 24 h 降解率达 84.5%;若试验水样中加入金属化合物,对游离和固定化微生物的降解活性均有明显的抑制作用;吸附固定化微生物对 DBP 降解过程可用一级反应动力学模型表达。除上述邻苯二甲酸酯特异性降解菌的研究外,也有利用普通小球藻降解邻苯二甲酸酯的研究报道。迟杰^[27-28]利用微藻具有富集和降解有机污染物的能力对 DEHP 和 DBP 进行研究,结果显示:普通小球藻对 DBP 有明显的富集作用,但生物降解作用并不显著;而 DEHP 有较明显的富集与生物降解作用,8 d 的藻富集率为 28.1%,藻降解率为 25.7%,藻对 DEHP 富集量在 0.5 h 达最大为 107.4 mg/g(干重),富集系数在 6 h 达最大为 3.67×10^5 ,藻对 DEHP 的降解符合一级动力学过程,降解速率常数为 0.0021/h。

我国关于邻苯二甲酸酯污染物的生物降解研究目前多数集中在特异性降解微生物的分离以及降解条件、降解效率的前期研究上,对降解机理以及降解基因和降解酶的研究以及构建高效基因工程菌株相对较少。但最近国家在此方面已经加大了对有机污染物降解菌分子水平研究的支持力度,相信几年后,将有一个大的研究飞跃。

参考文献:

[1] 郑仲,何品晶,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.

[2] Charles AS, Peterson DR, Parkerton TF. The environmental fate of phthalate esters: a literature review[J]. *Chemosphere*, 1997, 35(4): 667-749.

[3] Park JD, Habeebu SS, Klaassen CD. Testicular toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate in young Sprague-Dawley rats[J]. *Toxicology*, 2002, 171(2-3): 105-115.

[4] Dalgaard M, Nellemann C, Lam H R, et al. The acute effects of mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP) on testes of prepubertal Wistar rats [J]. *Toxicol-Lett*, 2001, 122(1): 69-79.

[5] 田怀军,张学奎,舒为群,等. 长江、嘉陵江(重庆段)源水有机污染物的研究[J]. 长江流域资源与环境,2003,12(2):118-123.

[6] 郭志顺,罗财红,张卫东,等. 三峡库区重庆段江水中持久性有机污染物污染状况分析[J]. 中国环境监测,2006,22(4):45-48.

[7] 包志成,张尊. 长江(江阴段)水体有机物鉴定与分析[J]. 环境化学,1990,9(4):1-4.

[8] 黄志丹,田世忠. 东湖水及其自来水中有机污染物的 GC/MS 鉴定 III [J]. 环境科学与技术,1992,(1):19-23.

[9] 吴平谷,韩关根. 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.

[10] 金子,李善日. 松花江水中有机污染物的 GC/MS 定性定量分析[J]. 质谱学报,1998,19(1):33-42.

[11] 李东,吴惠勤,黄芳,等. 珠江广州河段水中有机污染物的 GC-MS 分析[J]. 分析测试学报,2002,21(3):86-88.

[12] 田怀军. 博士后工作报告[R]. 重庆:第三军医大学,2002.

[13] 韩关根,吴平谷. 邻苯二甲酸酯对城镇供水的污染及再生水处理工艺净化效果的评价[J]. 环境与健康杂志,2001,18(3):155-156.

[14] 余杰,吴景维. 某厂出厂水和水源水中邻苯二甲酸酯的调查[J]. 现代预防医学,2002,29(5):721-722.

[15] 任谦,曹波,邱志群,等. 以嘉陵江(重庆段)为水源的管网末梢水中有机提取物的雄性生殖毒性研究[J]. 第三军医大学学报,2005,27(10):1012-1015.

[16] 张建江,舒为群,张学奎. 几种不同溶剂提取管网末梢水中有机污染物的成分比较[J]. 实用预防医学,2005,12(5):989-992.

[17] 程桂荪. 增塑剂酞酸二丁酯的微生物降解[J]. 环境科学,1986,7(6):25.

[18] 王建龙,吴立波. 驯化活性污泥降解邻苯二甲酸酯类化合物的研究[J]. 环境科学,1998,19(1):18-20.

[19] 李文兰,杨玉楠,季宇彬,等. 驯化活性污泥对邻苯二甲酸丁基苄酯的降解[J]. 环境科学,2005,26(4):156-159.

[20] 陈济安,舒为群,张学奎,等. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯酶促降解研究[J]. 应用与环境生物学报,2004,10(4):471-474.

[21] 李俊,舒为群,陈济安,等. 降解 DBP 菌株 CQ0302 的分离鉴定及其降解特性[J]. 中国环境科学,2005,25(1):47-51.

[22] 曾峰,康跃惠. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯酶促降解性的研究[J]. 环境科学学报,2001,21(1):13-17.

[23] 李会茹,曾锋,崔昆燕. *Pseudomonas fluorescens* Z1999 降解邻苯二甲酸酯的二级动力学特征[J]. 环境化学,2005,24(2):189-192.

[24] 李魁晓,顾继东. 红树林细菌 *Rhodococcus ruber* 1K 降解邻苯二甲酸二丁酯的研究[J]. 应用生态学报,2005,16(8):1566-1568.

[25] 叶张荣,夏凤毅,马鲁铭. 4 种邻苯二甲酸酯的降解及其降解菌株生长特性的研究[J]. 江苏工业学院学报,2004,16(3):34-37.

[26] 王琳,罗启芳. 硅藻土吸附固定化微生物对邻苯二甲酸二丁酯的降解特性研究[J]. 卫生研究,2006,35(1):23-25.

[27] 迟杰,刘华,郎铁柱. 普通小球藻与 DBP 的相互作用[J]. 环境科学与技术,2005,28(2):26-28.

[28] 迟杰,李金娟,刘华. 普通小球藻对 DEHP 的富集和降解动力学[J]. 天津大学学报:自然科学与工程技术版,2005,38(5):422-425.