

# 大气气溶胶中邻苯二甲酸酯的赋存和迁移转化

赵鑫月<sup>1</sup>,肖永鹏<sup>2</sup>,刘思玉<sup>1</sup>,王成俊<sup>1</sup>,吕康乐<sup>1\*</sup>

(1 中南民族大学 资源与环境学院,武汉 430074;2 浙江尚科生物医药有限公司 生产技术部,浙江 绍兴 312000)

**摘要** 邻苯二甲酸酯(PAEs)作为广泛使用的塑化剂,由于其仅通过氢键和范德华力等弱非共价键与塑料基质结合,导致这类物质极易从塑料制品中析出并向大气环境介质中迁移,严重威胁了人体健康.为了掌握大气气溶胶中邻苯二甲酸酯的赋存及其迁移转化规律,总结了大气气溶胶中PAEs的主要来源及其对人体的潜在危害,并对自然环境中PAEs的浓度、分布等赋存情况进行了归纳,重点概括了各环境因素对PAEs在大气的迁移情况的影响及其水解和光降解途径与机制,并对本领域未来的相关研究方向进行了展望.

**关键词** 邻苯二甲酸酯;赋存;水解;光降解

**中图分类号** O625.67;O643.3 **文献标志码** A **文章编号** 1672-4321(2025)06-0778-12

**doi**:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250832

## Occurrence and transformation of phthalate esters in atmospheric aerosols

ZHAO Xinyue<sup>1</sup>, XIAO Yongpeng<sup>2</sup>, LIU Siyu<sup>1</sup>, WANG Chengjun<sup>1</sup>, LYU Kangle<sup>1\*</sup>

(1 College of Resources and Environment, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China; 2 Department of Production Technology, Zhejiang SyncoZymes Bio-pharmaceutical Co., Ltd., Shaoxing 312000, Zhejiang China)

**Abstract** Phthalate esters (PAEs), which are extensively employed as plasticizers, can easily migrate from plastic products into atmospheric environments due to their weak non-covalent interactions (e.g., hydrogen bonds and van der Waals forces) with the plastic matrix, posing significant threats to human health. To elucidate the occurrence, migration, and transformation pathways of PAEs in atmospheric aerosols, the major sources of PAEs in atmospheric aerosols and their potential hazards to human health were summarized. Additionally, the concentration and distribution of PAEs in the natural environment were comprehensively analyzed, highlighting the impact of various environmental factors on the atmospheric migration, as well as the hydrolysis and photodegradation mechanisms of PAEs. Furthermore, a prospective outlook on future research directions in this field was offered.

**Keywords** phthalate esters; occurrence; hydrolysis; photodegradation

邻苯二甲酸酯(PAEs)因其具有较好的延展性和柔韧性,而成为目前塑料工业中使用频率最高的塑化剂<sup>[1-2]</sup>.但由于PAEs具有半挥发性,可通过人为活动直接或间接释放至大气,并且可通过直接接触、呼吸道吸入以及食物链传递等方式进入生物体,从而对生物体的生理功能产生不利影响<sup>[3]</sup>.因此,关于PAEs的健康风险与环境行为,日益成为学者所关注的重点.但是,目前环境科学家对于PAEs的研究,大多局限于其水体和土壤中的迁移转化行为.为了

掌握大气气溶胶中PAEs的污染现状及其迁移转化规律,本文概括总结了气溶胶中PAEs来源、应用、赋存情况及其迁移转化等,以为城市大气污染治理和健康风险防控提供科学支撑.

## 1 邻苯二甲酸酯的概述

### 1.1 邻苯二甲酸酯的理化性质

邻苯二甲酸酯污染物是一组由醇与邻苯二甲酸的两个羧基酯化形成的半挥发性有机化合物(SVOC)<sup>[4]</sup>,从分子结构特征来看,其核心结构主要由刚性芳香环平面与邻位取代的两个非线性脂肪

收稿日期 2025-04-21

\* 通信作者 吕康乐(1972-),男,教授,博士,研究方向:环境催化,E-mail:lvkangle@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(51672312);湖北省自然科学基金-黄石联合资助项目(2022CFD001)

族侧链共同构成.这类化合物的结构可塑性主要源于侧链烷基的多样性,两个侧链烷基可以是相同或者不同的烷基,不同组合形成超过30余种<sup>[5]</sup>.不同分子质量的PAEs的理化性质存在差异.PAEs的理化性质会显著影响不同环境介质(如水、气、颗粒物)之间的物质交换.分子量较高的PAEs通常具有较大的辛醇-空气分配系数( $\log K_{OA}$ )和空气-水分配系数( $\log K_{AW}$ ),这意味着它们更倾向于从水相向气相迁移,从而导致其蒸发速率加快.一旦进入大气环境,这些PAEs更容易吸附在气溶胶颗粒物表面,进而影响其长距离传输和沉降行为.

## 1.2 邻苯二甲酸酯的来源及应用

PAEs具有半挥发性,因此存在多种来源和暴露途径,主要分为自然途径和人工合成途径.美国环境保护署(EPA)将环境中的邻苯二甲酸二甲酯

(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(二-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)列为优先控制的有毒污染物,其主要应用见图1.PAEs的自然途径主要包括藻类、微生物、植物等.据报道,通过同位素标记方法发现PAEs可以由几种藻类生物合成,比如CHEN等<sup>[6]</sup>发现红藻可以合成DBP和DEHP.此外,RAJAMANIKYAM等<sup>[7]</sup>从麦氏短杆菌中分离纯化了DEHP和DBP,黄相等<sup>[8]</sup>从川芎叶中发现了邻苯二甲酸二异丁酯(DBP).学者研究发现,生物合成的PAEs储存在藻类细胞中的细胞膜里,主要用于维持藻类细胞的柔韧性,证明自然产生的PAEs主要作为生物活性物质来提高供体物种的竞争力.

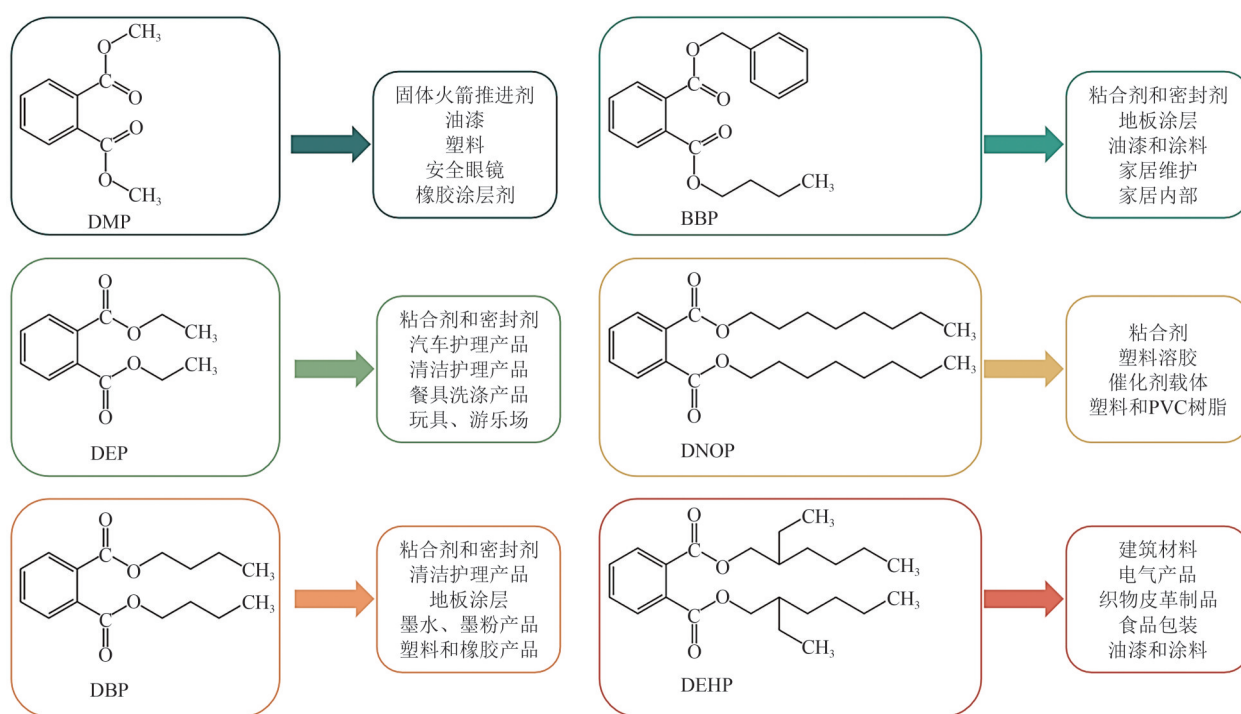


图1 列为优先污染物的六种PAEs应用<sup>[11]</sup>

Fig. 1 Application of six PAEs listed as priority pollutants<sup>[11]</sup>

目前自然环境中的PAEs污染主要来源于人工合成产生的PAEs,这是因为PAEs的应用占据着世界塑料工业中的重要位置.PAEs的分子特性,如烷基链长度与分支结构,能够直接影响其物理化学性质,进而决定其应用场景及合成工艺设计.低分子量的PAEs如DMP、DEP和DBP能添加到工业产物中作为粘合剂,并常常应用于药品、日用品等<sup>[9]</sup>;高分子量的PAEs如DEHP、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)

和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)常作为增塑剂在长聚合物分子之间起到润滑剂的作用,增加塑料产品的延展性和柔韧性,使它们非常适合制造用于塑料制品、建筑材料、室内装潢、电子配件等物品的聚氯乙烯(PVC)和其他树脂<sup>[10]</sup>.PAEs由于是物理添加到塑料制品中作为主要的增塑剂,没有化学键合在聚合物结构基质上而是以氢键、范德华力等非共价形式连接.这种键合方式不如化学键稳定,因

此PAEs可通过挥发作用扩散至室内外空气环境,从而在周边环境广泛分布,并被土壤、生物等环境介质所吸附而累积,对环境造成毒害作用。

## 2 大气气溶胶中邻苯二甲酸酯的赋存

### 2.1 邻苯二甲酸酯的污染现状

邻苯二甲酸酯是一种常见的环境污染物,广泛存在于大气<sup>[12]</sup>、土壤<sup>[13]</sup>、水环境和沉积物<sup>[14]</sup>中。PAEs一方面由于作为增塑剂添加到塑料、涂料及个人护理用品中,未与基质化学键合导致其易于在生产、加工和使用过程中挥发。另一方面,在PAEs废弃物的回收处理中,常常因工艺控制不严或废气处理效率低,导致其通过无组织排放进入大气。值得注意的是,PAEs的分子结构差异会导致其在大气中存在形式的差异化:短链PAEs的挥发性较强,主要以气态形式存在于大气气相中;而长链PAEs的挥发性和水溶性较低,通常吸附在微小气溶胶颗粒或灰尘表面,主要以固态形式存在于大气环境中。

由于增塑剂的广泛应用,全球各地都检测到了邻苯二甲酸酯的存在。研究表明,不同地区之间的大气PAEs浓度差异显著,这与当地的工业化和经济发展水平密切相关。近年来,发达城市大气中检测到的邻苯二甲酸酯的浓度,明显低于发展中国家(图2)。GUPTA等<sup>[15]</sup>检测到印度德里环境大气中邻苯二甲酸酯的平均浓度,高达 $(703.1 \pm 36.2) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ,而ARGAMINO等<sup>[16]</sup>检测到巴西DEHP浓度很低,只有 $(1.50 \sim 29.90) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ,TEIL等<sup>[17]</sup>则发现巴黎市区大气中六种邻苯二甲酸酯的总水平低达 $(0.5 \sim 22.2) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。这些数据表明,印度等工业化程度较高的国家PAEs污染更为严重,而法国等发达国家由于环保法规和治理技术的完善,污染水平普遍较低。中国是全球塑料工业生产大国,PAEs广泛应用于工业和生活领域。近年来,从部分国内城市的大气环境中邻苯二甲酸酯的检测来看,我国大气中主要以DMP、DBP、DEP、BBP、DEHP为主。XIANG等<sup>[18]</sup>对石化和其他行业周围区域环境中的SVOC进行检测,其中检测到PAEs在大气中的含量最高,为 $(128.7 \pm 72.2) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ,检测到的15种PAEs主要以DBP、DEHP和邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)为主。HUANG等<sup>[19]</sup>对广州PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>中的PAEs水平进

行了测定,测得了10种PAEs的浓度在 $(10.7 \sim 528) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 的范围内,其中DEHP在所有样品中占主导地位,其次是DBP和DIBP。此外,大量研究表明PAEs浓度与工业活动密切相关,工业化程度较高的城市污染水平更高。在广州、上海、北京和哈尔滨大都市中检测到的PAEs的总浓度范围分别在 $(32.5 \sim 76.1)$ 、 $(10.1 \sim 101)$ 、 $(8.02 \sim 107)$ 和 $(13.5 \sim 622) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ <sup>[20]</sup>。相比之下,从其他中小城市的检测来看,工业化程度较低的地区PAEs的主要来源于建筑材料和商业排放以及工厂排放,明显低于大都市检测总浓度。另外,中国是农业大国,农业生产过程中广泛使用的塑料薄膜和有机肥等长期堆放,经风化、水解等作用释放出PAEs,进而渗入土壤。土壤中的PAEs通过蒸发进入大气,成为PAEs大气污染的潜在来源。但研究发现,郊区和农村地区的PAEs污染水平明显低于城市中心,这可能与城市中高楼建筑较多,工业、商业和住宅活动产生的PAEs在底层积累,且大气气流相对稳定、沉降速度较快有关<sup>[21]</sup>。

由于大气迁移作用,PAEs会在大气和海洋环境中进行远程运输,甚至会污染到北极等最偏远的陆地地区。许多学者在海洋大气中检测到PAEs的存在,其主要来源包括周边城市排放和海洋蒸发(图3)。在北太平洋<sup>[22]</sup>、南海<sup>[23]</sup>、东海<sup>[24]</sup>等海域的大气中,常见的PAEs如DIBP、DBP、DMP、BBP、DEP和DEHP已被检测到。海洋大气中PAEs的含量和分布受到多种因素的影响,包括原始来源、季风、光降解和降雨等。其中,由于其较强的水-空气挥发性,DEHP在海洋大气环境中的检测含量较高<sup>[23]</sup>。另外,由于PAEs的降解产物可能比原始化合物具有更强的生物毒性,因此在大气与海洋的气海交换过程中,PAEs的含量可能会显著干扰海洋环境中的生物地球化学循环。

### 2.2 邻苯二甲酸酯的健康风险评估

从人类暴露的角度来看,大气环境中的PAEs对人类健康的威胁最大。无论是在室外空气、悬浮颗粒物,还是室内灰尘中,PAEs都普遍存在。人类在接触PAEs后能够快速代谢,因此一般来说不会对人体产生急性的致命危害。但是,中国是塑化剂的生产 and 消费大国,PAEs被广泛应用于工业和生活领域。环境中低浓度PAEs的长期暴露,会导致不可逆转的危害,进而对人体健康产生严重的影响。另外,在单一邻苯二

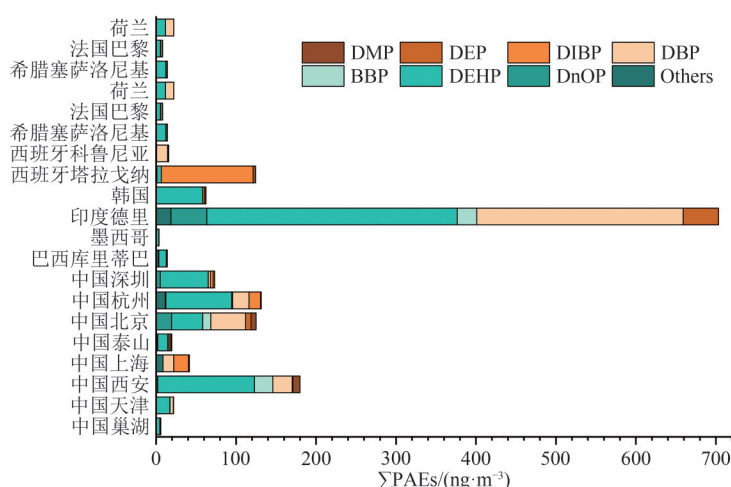


图 2 大气颗粒物中邻苯二甲酸酯全球分布的比较

Fig. 2 Comparison of the global distribution of phthalate esters in atmospheric particulate matter

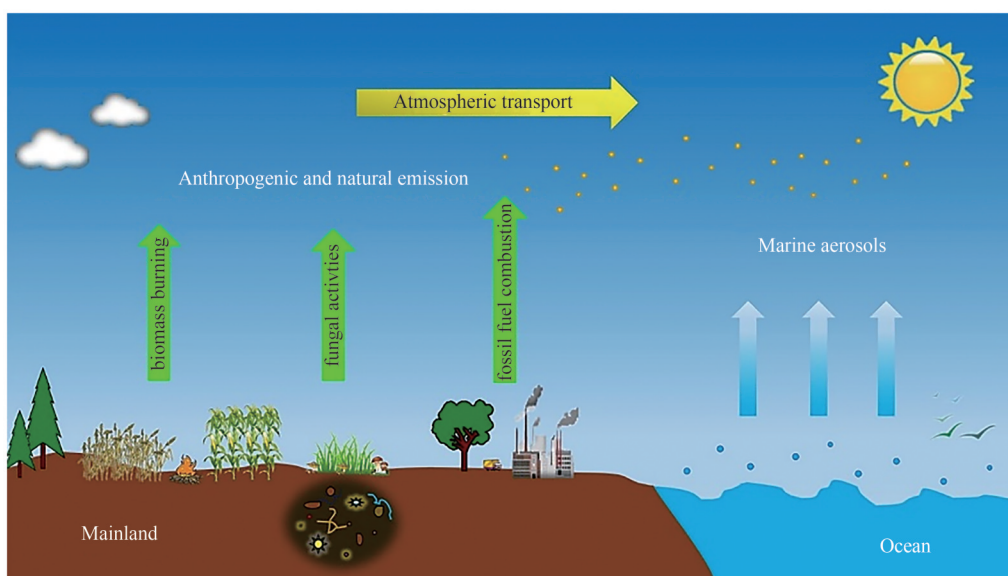


图 3 大陆有机气溶胶对海洋大气的影响<sup>[24]</sup>

Fig. 3 Impact of continental organic aerosols on the marine atmosphere<sup>[24]</sup>

甲酸酯污染环境,6种优先控制的PAEs毒性,从高到低依次为:DEHP>DBP>BBP>DINP>DIDP>DEP.在环境PAEs的检测中,DEP、DBP和DEHP是主要的检出物质.其中,DEHP和DBP因环境暴露水平高、毒性强,而占据主导地位.DEHP和DBP常用作增塑剂,口服暴露是其主要接触途径,其潜在健康风险和环境生态效应值得重点关注.在实际环境中,PAEs往往呈现复合污染,其协同毒性可能通过干扰内分泌系统及诱导氧化应激等机制,加剧了健康风险.

PAEs具有内分泌干扰特性,研究证明其对不同人群产生的影响差异化明显.通过对大气中PAEs健康风险评价,计算了人类每日摄入量(EDI),其总体趋势为幼儿>婴儿>青少年>成人(图4).PAEs暴露

与青少年肥胖、过敏、哮喘和血压升高等疾病风险增加有关<sup>[25]</sup>,同时高浓度PAEs暴露还会增加癌症、肝脏和肾脏损伤等疾病的患病率<sup>[26]</sup>.低龄人群代谢能力较弱,PAEs通过干扰激素信号影响生长发育,因此需要重点关注PAEs对人类低龄群体的潜在健康影响.此外,多项研究表明,PAEs不仅会影响男性生殖发育,导致生育能力下降,还会对女性生殖健康产生负面影响,尤其是对卵巢和子宫功能的改变<sup>[4]</sup>.最近的研究还发现,妊娠早期接触PAEs及其代谢物可能导致早期胎盘适应不良,从而增加先兆子痫、子宫内膜异位症等疾病的风险<sup>[27]</sup>.

研究发现,PAEs在大气中的环境效应不仅限于其本身的污染特性,还可以通过促进二次污染

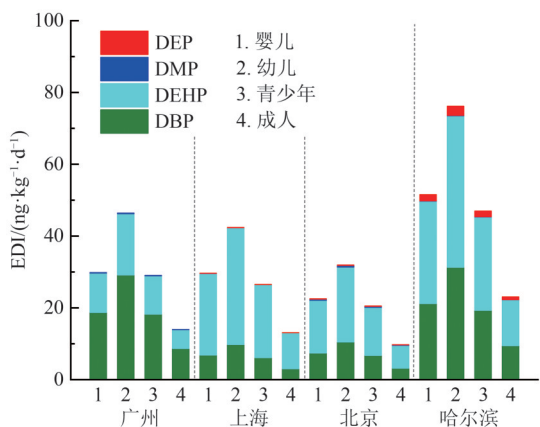


图 4 四个城市四个年龄组的 PAEs 估计日摄入量 (EDI) 比较<sup>[20]</sup>

Fig. 4 Compositions of estimated daily intake (EDI) of PAEs in four age groups from four cities<sup>[20]</sup>

物的形成来进一步加大对人类健康的威胁. 近年来, PAEs 与 O<sub>3</sub> 在气溶胶中的相互协同作用备受关注: 一方面, PAEs 可与氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 在光照条件下发生光化学反应, 生成臭氧 (O<sub>3</sub>), 导致光化学烟雾污染; 另一方面, PAEs 与 O<sub>3</sub> 以及粉尘颗粒之间的

密切交互作用, 进一步增加了其在大气中的含量, 并通过生成多种中间体, 对环境造成更严重的生物毒害作用<sup>[28, 29]</sup>. PAEs 和 O<sub>3</sub> 的气相和气固界面行为作用原理总结于图 5. WANG 等<sup>[30]</sup>详细阐述了 PAEs 吸附到矿物灰尘颗粒表面后与 O<sub>3</sub> 反应的其机制: O<sub>3</sub> 的三个氧原子插入 PAEs 侧链的 C=C 键形成环状三氧环戊烷中间体, 该中间体经环还原反应生成羰基双自由基反应中间体和羰基产物, 随后这些中间体与 H<sub>2</sub>O 或 HCOOH 快速反应生成饱和中间体和产物, 加速二次有机气溶胶 (SOA) 的形成. 类似地, 其他实验室的调查也表明, DEP 的臭氧分解可能生成 SOA. PAEs 与 O<sub>3</sub> 的反应活性受其分子结构影响. 研究发现, 6 种低分子量 PAE 与 O<sub>3</sub> 在最佳反应位点的初始反应, 其从易到难的顺序为 DPP>DIP>DIBP>DEP>DMP>DBP<sup>[28]</sup>. 总之, PAEs 可以通过多种途径加剧大气污染, 特别是其在二次污染物的形成中扮演了重要角色.

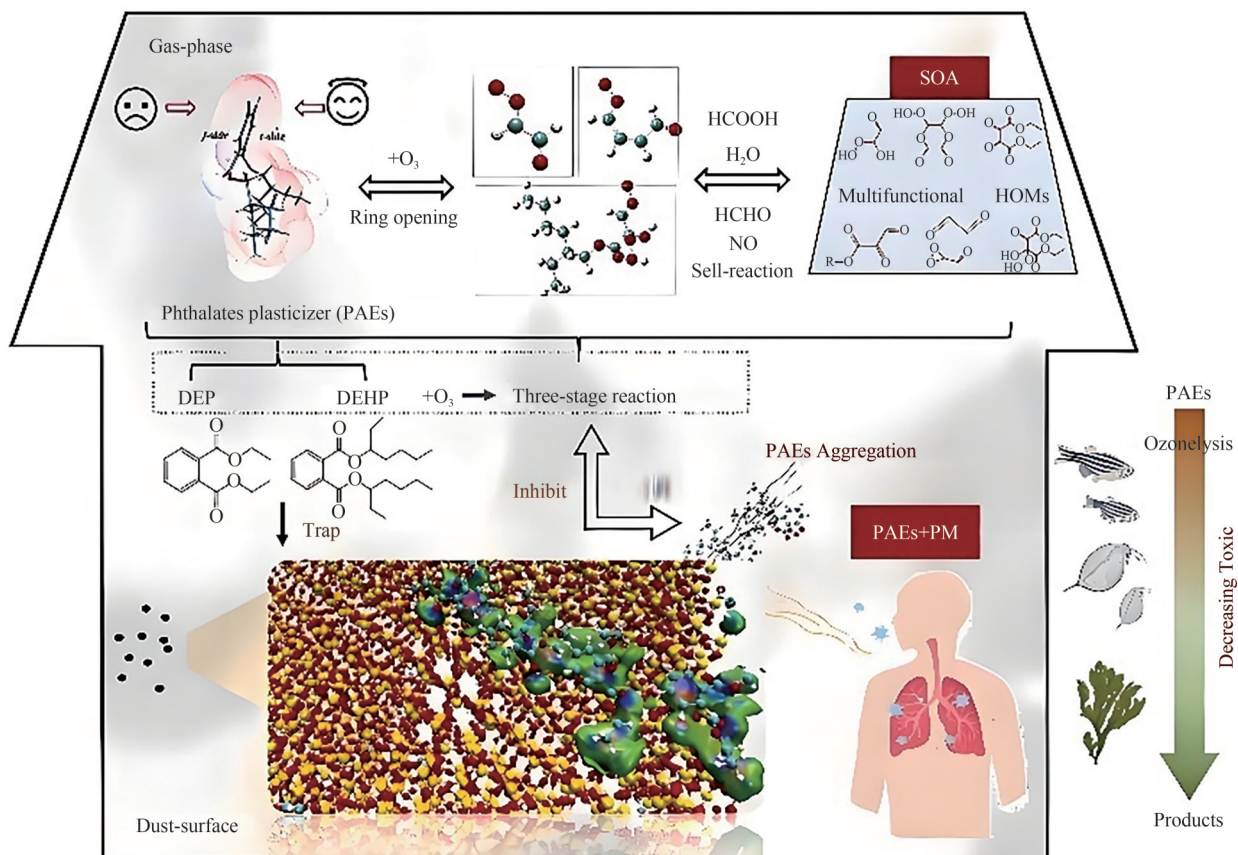


图 5 邻苯二甲酸酯增塑剂和臭氧的气相和气固界面行为: 室内矿物粉尘的影响<sup>[30]</sup>

Fig. 5 Gas-phase and air-solid interface behavior of phthalate plasticizer and ozone: Influence of indoor mineral dust<sup>[30]</sup>

### 3 大气气溶胶中邻苯二甲酸酯的迁移转化

PAEs在环境中性质稳定,残留时间长,PAEs在大气中迁移转化主要受两方面影响:一方面由于气象条件和人类活动的影响,在大气中PAEs的种类和分布存在水平不同的情况;另一方面,包括水解和光降解在内的转化是影响PAEs在大气环境中赋存和归宿的重要过程。

#### 3.1 邻苯二甲酸酯的迁移

PAEs具有持久性有机污染物(POPs)的特性,部分PAEs因降解半衰期长,可在大气中长期存在并进行长距离迁移(PAEs在环境中的降解速率影

响因素见图6)。目前,大气中PAEs已在许多国家均有检出,例如中国<sup>[31]</sup>、印度<sup>[32]</sup>和法国<sup>[33]</sup>等,严重威胁了环境生态和人类健康。PAEs在大气环境中的迁移过程主要包括挥发、扩散、吸附与解吸、沉降等。PAEs通过挥发从污染源(如塑料制品、工业排放)进入大气,进入大气后,PAEs会通过扩散、吸附与解吸、沉降等过程在不同介质中迁移。一方面,PAEs通过空气流动进行扩散,另一方面,PAEs可吸附在大气颗粒物表面,形成气固分配平衡<sup>[34]</sup>。颗粒物浓度越高,PAEs的吸附量越大;同时,由于环境变化,PAEs可能从颗粒物表面解吸,重新进入气相。在大气迁移过程中,PAEs还可通过干沉降和湿沉降返回地面。

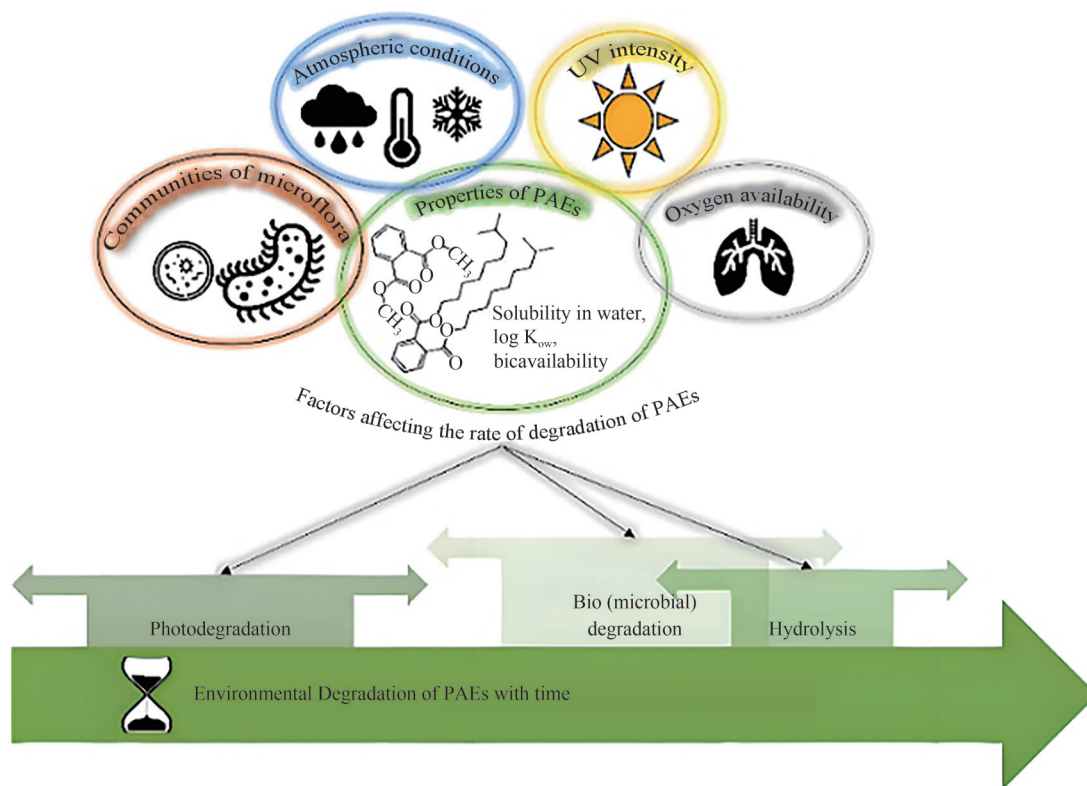


图6 PAEs在环境中的降解<sup>[39]</sup>

Fig. 6 Environmental degradation of PAEs<sup>[39]</sup>

大量研究表明,PAEs在大气中的迁移行为受气象条件的影响,其中包括温度、风速、湿度等,这些因素不仅影响PAEs从聚合物材料中的释放速率,还决定了PAEs在大气中的扩散、沉降以及在地表的积累量。温度是影响PAEs挥发和化学反应的关键因素,高温条件下,PAEs的挥发性增强会导致其在大气中的浓度升高,还可能加速其光解和氧化反应。研究表明,颗粒相和气相中 $\Sigma$ PAEs浓度均随温度升

高而逐渐降低<sup>[35]</sup>。而风速直接影响PAEs的扩散和长距离传输,高风速条件下,PAEs能够更快地扩散到更远区域,甚至通过大气环流进行长距离迁移,到达偏远地区乃至极地环境<sup>[36]</sup>。此外,温度和湿度变化会影响PAEs在气相和颗粒相之间的分配平衡。高湿度条件下,PAEs更易通过湿沉降去除,同时也可能促进其在颗粒物表面的吸附。LI等<sup>[37]</sup>的实验证明,相对湿度和风速与PAEs浓度呈负相关。HE等<sup>[38]</sup>报

道,在巢湖周边的大气中 DIBP 和 DBP 的含量在冬季最高,在夏季最低.而南京市大气环境中 PAEs 的组成特征分析表明,秋冬两季的浓度水平普遍高于春夏季节<sup>[36]</sup>.综上所述,PAEs 的环境行为复杂多变,其在大气中的存在形式、分布特征以及对生态系统的影响,均受到多种内外外部因素的共同作用.

### 3.2 邻苯二甲酸酯的水解

大气液相气溶胶中包含液态水、吸湿颗粒(主要包含硝酸盐、硫酸盐等)和液相 SOA,且大气气溶胶的相对湿度在不同气象条件下会有大幅度变化<sup>[40]</sup>.大气气相中挥发性有机化合物(VOCs)通过潮解进入液相气溶胶中进行各种化学反应,增加了无机和有机浓度,从而使气溶胶中化学结构复杂多样,影响 PAEs 的水解(图 7).PAEs 在大气液相气溶胶体系和在均相水体环境中的水解行为表现出显著性的差异性,这主要是由于气溶胶液滴的非均质性、界面效应以及复杂的多相反应动力学行为等方面的因素所导致.虽然国内外学者在这方面研究较少,但从已有的报道中可以看出,大气液相气溶胶所具有的高过饱和盐浓度、多有机物混合物和低 pH 值等特性<sup>[41]</sup>,催生了有利于酸催化反应和无机-有机反应的场所,极大丰富了 PAEs 水解反应的化学环境.

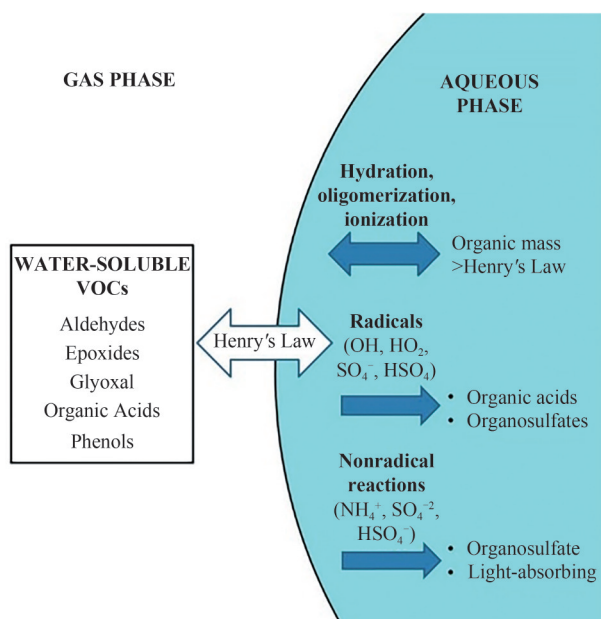


图 7 液相 SOA 形成过程中涉及的大量水化学过程示意图<sup>[42]</sup>

Fig. 7 Schematic of bulk aqueous chemical processes involved in aqueous SOA formation<sup>[42]</sup>

总体而言,PAEs 的水解机制主要包括化学水解和酶促水解两种途径.化学水解主要是通过断裂

PAEs 分子中的酯键,将其转化为邻苯二甲酸和相应的醇类.化学水解过程受多种因素影响,如 pH 值、温度以及 PAEs 的分子结构等.而 PAEs 的酶促水解则主要依赖于微生物活动.在微生物分泌的酶催化下,PAEs 的酯键断裂,生成邻苯二甲酸和醇<sup>[43]</sup>.酶促水解的速率通常远快于化学水解,这是因为酶催化能够降低反应的活化能,这使得酶促水解成为 PAEs 在微生物活跃环境中降解的主要途径之一.令人遗憾的是,大气气溶胶环境中的微生物含量极低,这导致 PAEs 的主要降解途径依然是化学水解.PAEs 的化学水解过程会受 pH 值、温度及离子强度等因素的影响.如有研究表明,在中性水溶液中,PAEs 的水解速率极为缓慢,其降解过程基本可以忽略;而当环境呈现酸性时,PAEs 的水解主要通过质子催化机制进行:首先,酯键中的羰基氧原子(C=O)被质子(H<sup>+</sup>)攻击,形成带正电的中间体.然后,亲核试剂(水分子)攻击质子化的羰基碳原子,形成四面体的中间产物,该中间产物发生键断裂,生成邻苯二甲酸和相应的醇类.因此,酸性介质可以明显加快 PAEs 的水解进程<sup>[44]</sup>;在碱性环境下,PAEs 的水解主要通过碱催化机制进行.相对于水分子,OH<sup>-</sup>的亲核性更强(反应能垒较低),导致 PAEs 的水解速率可达到酸性环境下的 4 倍.PAEs 的碱催化详细机理可见图 8:氢氧根离子(OH<sup>-</sup>)作为强亲核试剂直接攻击酯键中的羰基碳原子,形成四面体中间体,其发生键断裂,生成邻苯二甲酸根离子和相应的醇类,最后邻苯二甲酸根离子从水分子中获取质子,生成邻苯二甲酸<sup>[45]</sup>.此外,XU<sup>[46]</sup>等的研究表明,PAEs 活性位点的电荷分布、空间位阻等化学结构等也对 PAEs 的水解过程产生重要影响.

### 3.3 邻苯二甲酸酯的光降解

光降解是大气环境中有机污染物去除的重要途径之一,其核心机制是通过光能来驱动化学反应的进行,达到破坏污染物的分子结构,最终将其彻底矿化为简单的无机物的目的.PAEs 的光解机制可分为直接光解和间接光解两种.直接光解机制是 PAEs 分子直接吸收特定波长的光子能量后跃迁至单线激发态,并发生反应直接生成降解产物.这一机制受 PAEs 分子自身的光吸收特性主导,因此其分子结构直接影响光降解性能.如 MEYLAN 和 HOWARD<sup>[47]</sup>通过系统研究指出,PAEs 化合物的光

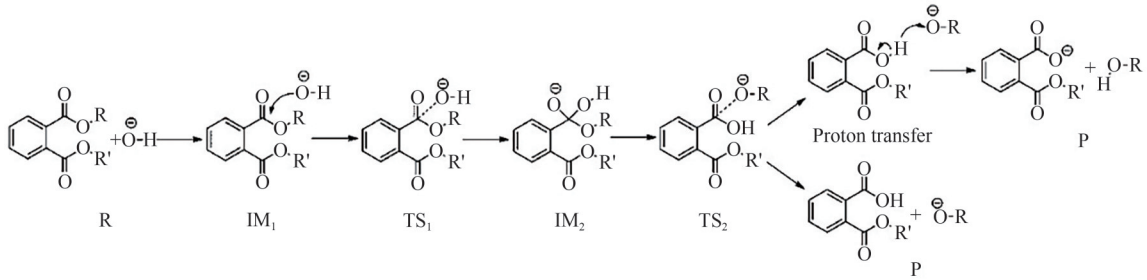


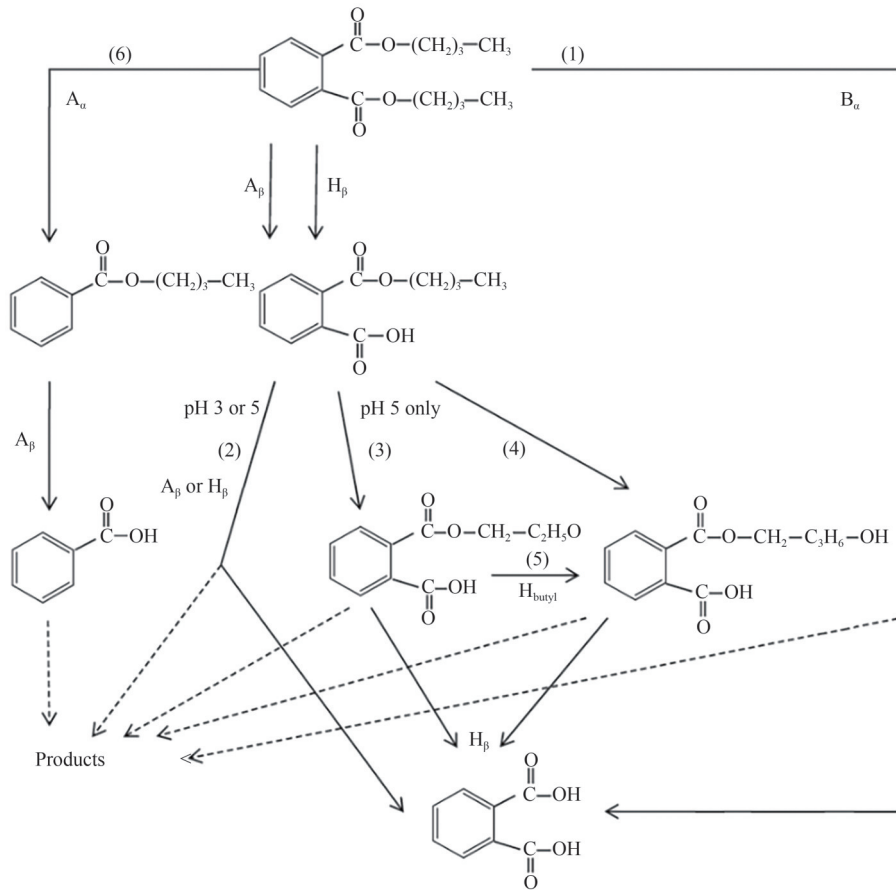
图 8 PAEs的碱催化水解的示意图<sup>[46]</sup>

Fig. 8 Schematic mechanism of base-catalyzed hydrolysis of PAEs<sup>[46]</sup>

降解活性与其烷基链长度呈正相关,即烷基链越长,越容易发生光降解反应.值得注意的是,液相气溶胶的酸碱环境会通过直接影响PAEs的质子化状态来改变分子光吸收特性与反应活性位点,进而影响光降解效率<sup>[48]</sup>.

PAEs对波长大于300 nm的光吸收能力较弱,基本不吸收可见光,这导致其难以通过直接光解途径发生降解.PAEs在大气气溶胶中的光降解方式,起主导作用的是间接光解.间接光解机制涉及环境

介质中的光敏物质.一方面,气溶胶中存在某些天然物质,可以吸收太阳光而被激发,它们可以通过与PAEs的分子碰撞来转移激发态的能量,进而使之发生降解;另一方面,水溶气溶胶中普遍存在多种的水溶性光敏物质,包括溶解有机物(DOM)、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和金属络合物,这些物质在太阳光照射下能够产生多种活性物种,如<sup>3</sup>DOM\*和活性氧(ROS)等<sup>[49-51]</sup>.GERRITZ<sup>[52]</sup>的研究表明,光照二次有机气溶胶(SOA)的水溶液可以生成大量包括<sup>•</sup>OH、超氧自由基



(1)~(6):6种不同的途径;A<sub>α</sub>和A<sub>β</sub>:pH值为3时的酸性催化作用;H<sub>β</sub>:水解作用;H<sub>butyl</sub>:pH值为5时丁基链的氧化/还原作用;B<sub>α</sub>:pH值大于7时的碱性催化作用

图9 DBP在不同pH值下的光降解机理模型<sup>[58]</sup>

Fig. 9 Model of degradation mechanism of DBP photolysis at different pH<sup>[58]</sup>

(HO<sub>2</sub>·)以及有机自由基(R·/RO·)在内的 ROS. 这些强氧化性物质可以通过加和、取代和电子转移等反应, 加速 PAEs 的分解进程<sup>[53-54]</sup>. 研究表明, 在水体中的 DEHP 光降解周期为 0.12~1.5 年, 而其在大气中的半衰期可缩短至 1 d, 且自由基浓度与降解速率呈正相关关系<sup>[55]</sup>. 此外, 虽然作为氧化还原电位高达 2.8 V ( $E^0=2.8$  V) 的·OH 在环境中寿命极为短暂, 但其在 PAEs 光化学转化过程中发挥着关键驱动作用. 根据 YANG 等<sup>[56]</sup>的研究表明, 真实大气中矿物粉尘气溶胶(粒径为 1 μm)的·OH 生成速率高达  $1.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 远高于雨水云雾(粒径为 10~1000 μm)中的·OH 生成速率. 因此, 空气-水-固体界面的独特性质, 有利于加快·OH 的形成, 进而促进 PAEs 的快速降解. PAEs 也可以通过与大气中的活性自由基(如·OH、O<sub>3</sub>和·NO<sub>3</sub>等)发生光氧化反应, 进一步氧化生成一系列低挥发性有机物. 随后, 经由气/粒分配过程, 部分有机组分留在颗粒相中凝结成 SOA, 它会增加大气中细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)的浓度, 进而诱发城市雾霾的形成<sup>[57]</sup>.

PAEs 光降解的还受到化学环境如 pH 值、无机盐和有机污染物等因素的影响, 且化学环境直接影响 PAEs 的光降解反应机制(DBP 在不同 pH 值下的光降解机理见图 9). 此外, 气溶胶相界面的表面化学性质构成会影响气溶胶中的无机离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等)的吸附分配, 其中硫酸盐、铵盐、硝酸盐等二次无机气溶胶成分 also 具有很强的吸湿性, 从而影响 PAEs 的光降解速率<sup>[59-61]</sup>. 真实液相气溶胶直径仅仅只有 2 nm~10 μm, 其表积极大, 因此能够吸附较多的无机离子, 促进 PAEs 的光降解.

## 4 结论与展望

本文综述了大气气溶胶中 PAEs 的来源和应用, 通过总结在大气环境中 PAEs 的污染现状和环境效应等来阐述其危害, 并针对环境各因素对 PAEs 在大气气溶胶中的迁移转化机制影响进行归纳, 为探究 PAEs 的迁移转化提供了科学依据, 以期为气溶胶中 PAEs 的防治控制提供了理论支撑. 然而, 受限于气溶胶多相界面的复杂性及动态环境条件的交互作用, PAEs 的水解与光降解的微观机制及多因子协同效应尚不清楚. 在未来的研究中, 应重点关

注以下问题.

(1) PAEs 的大气来源识别与追踪研究. 当前对 PAEs 在大气液相气溶胶中赋存特征的研究多集中于浓度水平与空间分布, 但对 PAEs 原始来源分析以及自然复杂环境中的环境行为仍然不清晰, 急需开展 PAEs 的工业排放、塑料老化及二次生成等来源进行识别与追踪研究.

(2) 真实大气环境中的 PAEs 的动态特征研究. 随着对自然环境中 PAEs 的研究不断深入, 需要设计多种环境参数综合正交实验, 分析各因子耦合对降解动力学的非线性影响, 并进一步认识真实大气环境的 PAEs 的动态特征.

(3) PAEs 的降解产物毒性与气候效应研究. PAEs 的降解产物可能具有更高的生物毒性或气候效应, 因此对 PAEs 衍生物如邻苯二甲酸单酯、芳香族衍生物进一步开展自然环境浓度水平监测、及其在气溶胶环境中的降解机理研究和转化产物的毒性评估, 是非常必要的.

## 参 考 文 献

- [1] MONDAL T, MONDAL S, GHOSH S K, et al. Phthalates—A family of plasticizers, their health risks, phytotoxic effects, and microbial bioaugmentation approaches [J]. *Environmental Research*, 2022, 214(Pt 3): 114059.
- [2] GAO D, 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]. *Science of The Total Environment*, 2018, 645: 1400-1409.
- [3] ARRIGO F, IMPELLITTERI F, PICCIONE G, et al. Phthalates and their effects on human health: Focus on erythrocytes and the reproductive system [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2023, 270: 109645.
- [4] BASSO C G, DE ARAÚJO-RAMOS A T, MARTINO-ANDRADE A J. Exposure to phthalates and female reproductive health: A literature review [J]. *Reproductive Toxicology*, 2022, 109: 61-79.
- [5] 叶常明. 环境中的邻苯二甲酸酯 [J]. *环境科学进展*, 1993(2): 36-47.
- [6] CHEN C Y. Biosynthesis of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-n-butyl phthalate (DBP) from red Alga—*Bangia atropurpurea* [J]. *Water Research*, 2004, 38(4): 1014-1018.

- [7] RAJAMANIKYAM M, VADLAPUDI V, PARVATHANENI S P, et al. Isolation and characterization of phthalates from *Brevibacterium mcbrellneri* that cause cytotoxicity and cell cycle arrest [J]. EXCLI Journal, 2017, 16: 375-387
- [8] 黄相中, 张润芝, 刘飞, 等. 云南产川芎叶挥发油的化学成分分析[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 175-179.
- [9] PHAM C L T, HOANG N B, NGUYEN A V, et al. Distribution of phthalic acid esters (PAEs) in personal care products and untreated municipal wastewater samples: Implications for source apportionment and ecological risk assessment[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2024, 236(1): 33.
- [10] LI J, LIU B, YU Y, et al. A systematic review of global distribution, sources and exposure risk of phthalate esters (PAEs) in indoor dust[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 471: 134423.
- [11] HUANG L, ZHU X, ZHOU S, et al. Phthalic acid esters: Natural sources and biological activities [J]. Toxins, 2021, 13(7): 495.
- [12] CELIK-SAGLAM I, YURTSEVER M, CIVAN M, et al. Evaluation of levels and sources of microplastics and phthalic acid esters and their relationships in the atmosphere of highly industrialized and urbanized Gebze, Türkiye[J]. Science of The Total Environment, 2023, 881: 163508.
- [13] ZHANG W. Content and composition of phthalate esters (PAEs) in surface soil in Xi'an [J]. Environmental Technology, 2025, 4: 1-9.
- [14] DENG H, LI R, YAN B, et al. PAEs and PBDEs in plastic fragments and wetland sediments in Yangtze estuary [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 409: 124937.
- [15] GUPTA S, GADI R. Temporal variation of phthalic acid esters (PAEs) in ambient atmosphere of Delhi [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, 101(2): 153-159.
- [16] ARGAMINO C R A, SEBEN B G, COSTA GDA, et al. Development and validation of a GC Orbitrap-MS method for the analysis of phthalate esters (PAE) and bis (2-ethylhexyl) adipate (DEHA) in atmospheric particles and its application for screening PM<sub>2.5</sub> from Curitiba, Brazil[J]. Analytical Methods, 2024, 16(11): 1579-1592.
- [17] TEIL M J, BLANCHARD M, CHEVREUIL M. Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France) [J]. Science of The Total Environment, 2006, 354(2/3): 212-223.
- [18] XIANG J, XU R, DU D, et al. The pollution characteristics, source identification and health risks of multiple classes atmospheric SVOCs with complex emission sources of the petrochemical plant and other industries [J]. Atmospheric Environment, 2023, 296: 119590.
- [19] HUANG Y Q, ZENG Y, WANG T, et al. PM<sub>2.5</sub>-bound phthalates and phthalate substitutes in a megacity of Southern China: Spatiotemporal variations, source apportionment, and risk assessment [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29(25): 37737-37747.
- [20] ZHANG X, WANG Q, QIU T, et al. PM<sub>2.5</sub> bound phthalates in four metropolitan cities of China: Concentration, seasonal pattern and health risk via inhalation [J]. Science of The Total Environment, 2019, 696: 133982.
- [21] WANG W, ZHANG Y, WANG S, et al. Distributions of phthalic esters carried by total suspended particulates in Nanjing, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184(11): 6789-6798.
- [22] ATLAS E, GIAM C S. Global transport of organic pollutants: Ambient concentrations in the remote marine atmosphere [J]. Science, 1981, 211(4478): 163-165.
- [23] MI L, XIE Z, XU W, et al. Air-sea exchange and atmospheric deposition of phthalate esters in the South China Sea [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(30): 11195-11205.
- [24] KANG M, YANG F, REN H, et al. Influence of continental organic aerosols to the marine atmosphere over the East China Sea: Insights from lipids, PAHs and phthalates [J]. Science of The Total Environment, 2017, 607/608: 339-350.
- [25] PRASAD B, PRASAD K S, DAVE H, et al. Cumulative human exposure and environmental occurrence of phthalate esters: A global perspective [J]. Environmental Research, 2022, 210: 112987.
- [26] LIU L, BAO H, LIU F, et al. Phthalates exposure of Chinese reproductive age couples and its effect on male Semen quality, a primary study [J]. Environment International, 2012, 42: 78-83.
- [27] PHILIPS E M, TRASANDE L, KAHN L G, et al. Early pregnancy bisphenol and phthalate metabolite levels, maternal hemodynamics and gestational hypertensive

- disorders [J]. *Human Reproduction*, 2019, 34 (2) : 365-373.
- [28] HUO Y, AN Z, LI M, et al. The reaction laws and toxicity effects of phthalate acid esters (PAEs) ozonation degradation on the troposphere [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 295: 118692.
- [29] 邵世星, 赵建华, 唐思璐, 等. 常温电催化非均相催化氧化技术在污水处理中的应用[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2022, 35(3): 49-55.
- [30] WANG X, CHENG S, ZOU P, et al. Gas-phase and air-solid interface behavior of phthalate plasticizer and ozone: The influence of indoor mineral dust [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 477: 135344.
- [31] GAO K, WANG L, XU Y, et al. Concentration identification and endpoint-oriented health risk assessments on a broad-spectrum of organic compounds in atmospheric fine particles: A sampling experimental study in Beijing, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 906: 167574.
- [32] GADI R, SHIVANI, SHARMA S K, et al. Source apportionment and health risk assessment of organic constituents in fine ambient aerosols (PM<sub>2.5</sub>): A complete year study over National Capital Region of India [J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 583-596.
- [33] TEIL M J, MOREAU-GUIGON E, BLANCHARD M, et al. Endocrine disrupting compounds in gaseous and particulate outdoor air phases according to environmental factors [J]. *Chemosphere*, 2016, 146: 94-104.
- [34] TUAN TRAN H, LIN C, BUI X T, et al. Phthalates in the environment: Characteristics, fate and transport, and advanced wastewater treatment technologies [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 344(Pt B): 126249.
- [35] WANG P, WANG S L, FAN C Q. Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1567-1572.
- [36] ABDERRAHIM H, CHELLALI M R, HAMOU A. Forecasting PM<sub>10</sub> in Algiers: Efficacy of multilayer perceptron networks [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(2): 1634-1641.
- [37] LI Y, WANG J, REN B, et al. The characteristics of atmospheric phthalates in Shanghai: A haze case study and human exposure assessment [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 178: 80-86.
- [38] HE Y, WANG Q, HE W, et al. Phthalate esters (PAEs) in atmospheric particles around a large shallow natural lake (Lake Chaohu, China) [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 687: 297-308.
- [39] SOKOŁOWSKI A, KOŃCZAK M, OLESZCZUK P, et al. Environmental and food contamination by phthalic acid esters (PAEs): Overview [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2024, 235(5): 313.
- [40] 叶招莲, 瞿珍秀, 马帅帅, 等. 气溶胶水相反应生成二次有机气溶胶研究进展 [J]. *环境科学*, 2018, 39(8): 3954-3964.
- [41] FAYE MCNEILL V, WOO J L, KIM D D, et al. Aqueous-phase secondary organic aerosol and organosulfate formation in atmospheric aerosols: A modeling study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(15): 8075-8081.
- [42] FAYE MCNEILL V. Aqueous organic chemistry in the atmosphere: Sources and chemical processing of organic aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1237-1244.
- [43] FAN S, LI C, GUO J, et al. Biodegradation of phthalic acid esters (PAEs) by *Bacillus* sp. LUNF1 and characterization of a novel hydrolase capable of catalyzing PAEs [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 32: 103269.
- [44] 邹亚文, 张泽明, 张洪海, 等. 水体中3种常见邻苯二甲酸酯的光化学降解研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(8): 3012-3020.
- [45] XU T, CHEN J, CHEN X, et al. Prediction models on pK<sub>a</sub> and base-catalyzed hydrolysis kinetics of parabens: Experimental and quantum chemical studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(9): 6022-6031.
- [46] XU T, CHEN J, WANG Z, et al. Development of prediction models on base-catalyzed hydrolysis kinetics of phthalate esters with density functional theory calculation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(10): 5828-5837.
- [47] MEYLAN W M, HOWARD P H. Bond contribution method for estimating henry's law constants [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1991, 10(10): 1283-1293.
- [48] CHEN Y, PEI X, LIU H, et al. Influence of acidity on liquid-liquid phase transitions of mixed secondary organic aerosol (SOA) proxy-inorganic aerosol droplets [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2023, 23(17):

- 10255-10265.
- [49] JIAO X, ZENG R, LAN G, et al. Mechanistic study on photochemical generation of  $\text{I}^{\cdot}/\text{I}_2^{\cdot-}$ -radicals in coastal atmospheric aqueous aerosol [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 825: 154080.
- [50] JIAO X, LI Z, HE J, et al. Enhanced photodegradation of applied dithianon fungicides on plant leaves by dissolved substances in atmosphere under simulated sunlight[J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126807.
- [51] HE C, YIN Z, HE J, et al. Occurrence and photodegradation of typical steroid hormones in surface water of urban lakes in Wuhan, China [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108602.
- [52] GERRITZ L, WEI J, FANG T, et al. Reactive oxygen species formation and peroxide and carbonyl decomposition in aqueous photolysis of secondary organic aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(10): 4716-4726.
- [53] STAPLES C A, PETERSON D R, PARKERTON T F, et al. The environmental fate of phthalate esters: A literature review [J]. *Chemosphere*, 1997, 35 (4) : 667-749.
- [54] 熊希瑶, 贺聪聪, 焦啸宇, 等. 水生态环境中邻苯二甲酸酯(PAEs)塑化剂的赋存及行为归趋[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2021, 40(03): 238-245.
- [55] LIU L, XU M, YE Y, et al. On the degradation of (micro) plastics: Degradation methods, influencing factors, environmental impacts [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 806(Pt 3): 151312.
- [56] YANG L, LIU Y, GE Q, et al. Atmospheric hydroxyl radical route revealed: Interface-mediated effects of mineral-bearing microdroplet aerosol [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(4): 3371-3382.
- [57] 陈卓, 刘峻峰, 陶玮, 等. 中国地区二次有机气溶胶的时空分布特征和来源分析[J]. *环境科学*, 2016, 37(8): 2815-2822.
- [58] LAU T K, CHU W, GRAHAM N. The degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: A photolysis and product study [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(8): 1045-1053.
- [59] CARLTON A G, TURPIN B J. Particle partitioning potential of organic compounds is highest in the Eastern US and driven by anthropogenic water [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(20): 10203-10214.
- [60] HODAS N, SULLIVAN A P, SKOG K, et al. Aerosol liquid water driven by anthropogenic nitrate: Implications for lifetimes of water-soluble organic gases and potential for secondary organic aerosol formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(19): 11127-11136.
- [61] 高泽宇, 田振, 刘思玉, 等. 紫外/高铁酸盐耦合体系降解水中四种类固醇激素的研究[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2024, 43 (5): 585-592.

(责编&校对 刘钊)