

# 全国 23 个城市水源水中邻苯二甲酸酯代谢物浓度调查

丁梦雨<sup>1</sup>,康启越<sup>1</sup>,张释义<sup>1</sup>,赵繁荣<sup>1</sup>,张海峰<sup>2</sup>,杨敏<sup>2</sup>,胡建英<sup>1\*</sup> (1.北京大学城市与环境学院,地表过程分析与模拟教育部重点实验室,北京 100871; 2.中国科学院生态环境研究中心,环境水质学国家重点实验室,北京 100085)

**摘要:** 采用 UPLC-MS/MS 方法对中国 23 个城市的 90 个自来水厂 141 个水源水样中 5 种常用 PAEs 的 8 种代谢产物进行检测.结果发现,所有自来水水源水中均检出了 MPAEs,邻苯二甲酸单正丁酯(MnBP)检出浓度最高,为 74.7ng/L.水源水中邻苯二甲酸单乙酯(MEP),邻苯二甲酸单异丁酯(MiBP)和 MnBP 浓度与邻苯二甲酸二乙酯(DEP),邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP)和邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP)浓度分别呈显著相关,表明两者可能是同源.邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)二级代谢产物所占 DEHP 一级、二级代谢产物浓度和 ( $\Sigma$ DEHP)为 4.0%  $\pm$  5.6%,和天然水体中 DEHP 的微生物降解结果类似,水源水中的 MPAEs 可能来自 PAEs 在自然水体中的微生物降解.

**关键词:** 邻苯二甲酸双酯(PAEs); 邻苯二甲酸单酯(MPAEs); 饮用水水源水

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)10-4205-07

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2019.0493

**National survey of phthalate metabolites in drinking source water of 23 cities in China.** DING Meng-yu<sup>1</sup>, KANG Qi-yue<sup>1</sup>, ZHANG Shi-yi<sup>1</sup>, ZHAO Fan-rong<sup>1</sup>, ZHANG Hai-feng<sup>2</sup>, YANG Min<sup>2</sup>, HU Jian-ying<sup>1\*</sup> (1.Laboratory for Earth Surface Process, Ministry of Education, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2.State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco- Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085). *China Environmental Science*, 2019,39(10): 4205~4211

**Abstract:** Eight metabolites of 5 PAEs were determined in 141 drinking source water samples from 90 drinking water supply plants of 23 cities in China using UPLC-MS/MS method. MPAEs were detected in all drinking source water samples, and the average concentration of mono-n-butyl phthalate (MnBP) was the highest (74.7ng/L) among target MPAEs. The concentrations of monoethyl phthalate (MEP), mono-iso-butyl phthalate (MiBP) and MnBP in source water were significantly correlated with those of diethyl phthalate (DEP), di-iso-butyl phthalate (DiBP) and di-n-butyl phthalate (DnBP), respectively, suggesting common source for MPAEs and their corresponding PAEs. The percentage of secondary metabolites relative to  $\Sigma$ DEHP (total concentrations of primary and secondary metabolites of DEHP) (4.0%  $\pm$  5.6%) in source water was comparable to that from the microbiological degradation of DEHP in aqueous environment, suggesting that these metabolites in drinking source water were mainly from the microbiological degradation of PAEs in aqueous environment.

**Key words:** phthalates (PAEs); mono phthalates (MPAEs); drinking source water

邻苯二甲酸酯(PAEs)是一种被广泛使用的增塑剂,多用于 PVC 塑料、化妆品和儿童玩具等产品中<sup>[1]</sup>. PAEs 和高分子材料以非共价键相连,因此容易释放到环境中<sup>[2]</sup>,国内外众多研究表明水源水中广泛存在 PAEs<sup>[3-10]</sup>.据报道,我国 2016 年邻苯二甲酸酯类增塑剂生产量为 200 万 t,占全部增塑剂产量的 60%<sup>[11]</sup>.我国制定了邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)的地表水环境标准限值分别为 3 $\mu$ g/L 和 8 $\mu$ g/L<sup>[12]</sup>.

作为一种典型的内分泌干扰物,PAEs 能导致精液质量下降、精子凋亡、自然流产、儿童肥胖、过敏症状、哮喘、高血压、注意力表现差和 DNA 损伤等<sup>[13-17]</sup>.PAEs 在体内快速代谢为邻苯二甲酸单酯(MPAEs),且其毒性被认为主要是由 MPAEs 造成的<sup>[18]</sup>.动物实验表明暴露 MPAEs 会引起多种毒性,

如邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯(MEHP)能抑制人类绒毛外滋养细胞侵蚀<sup>[19]</sup>,降低卵母细胞的发育能力<sup>[20]</sup>、导致排卵停止<sup>[21]</sup>、诱导免疫系统细胞凋亡<sup>[22]</sup>等.此外,邻苯二甲酸单正丁酯(MnBP)还能损害人类精子的功能<sup>[23]</sup>.

PAEs 通过人体代谢产生的 MPAEs 最终通过生活污水排入自然水体,因此水体中可能残留这些代谢产物.此外,自然水体中的微生物也能降解 PAEs 而生成 MPAEs<sup>[24]</sup>,目前已在河流、湖泊、海水、生活废水等水环境中检出 MPAEs<sup>[9,24-27]</sup>,但是未有文献报道水源水中是否存在 MPAEs.由于饮用水是人类

收稿日期: 2019-03-10

基金项目: 科技部政府间国际科技创新合作项目(2016YFE0117800);水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07502001)

\* 责任作者, 教授, huji@urban.pku.edu.cn

暴露污染物质的一个主要途径之一,考虑到MPAEs的毒性,所以有必要对全国水源水中MPAEs的浓度进行全面的调查,获得其浓度水平及其空间分布。

本研究对我国23个城市的90个自来水厂水源水中5种常用PAEs(DMP, DEP, DiBP, DnBP和DEHP)的8种代谢产物(MMP, MEP, MiBP, MnBP, MEHP, MEHHP, MEOHP和MECPP)进行了监测,研究了其时空变化.为了比较,同时检测了水源水中上述5种

PAEs的浓度水平.水源水中均检出MPAEs,这一结果为我国水源地MPAEs的风险评估提供暴露信息。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集

2015年5月~2018年1月于全国23个城市的90个自来水厂水源地采集141个水源水样品,采样点分布如图1所示,采样情况见表1.为了去除余氯,采样时在水样中添加L-抗坏血酸。

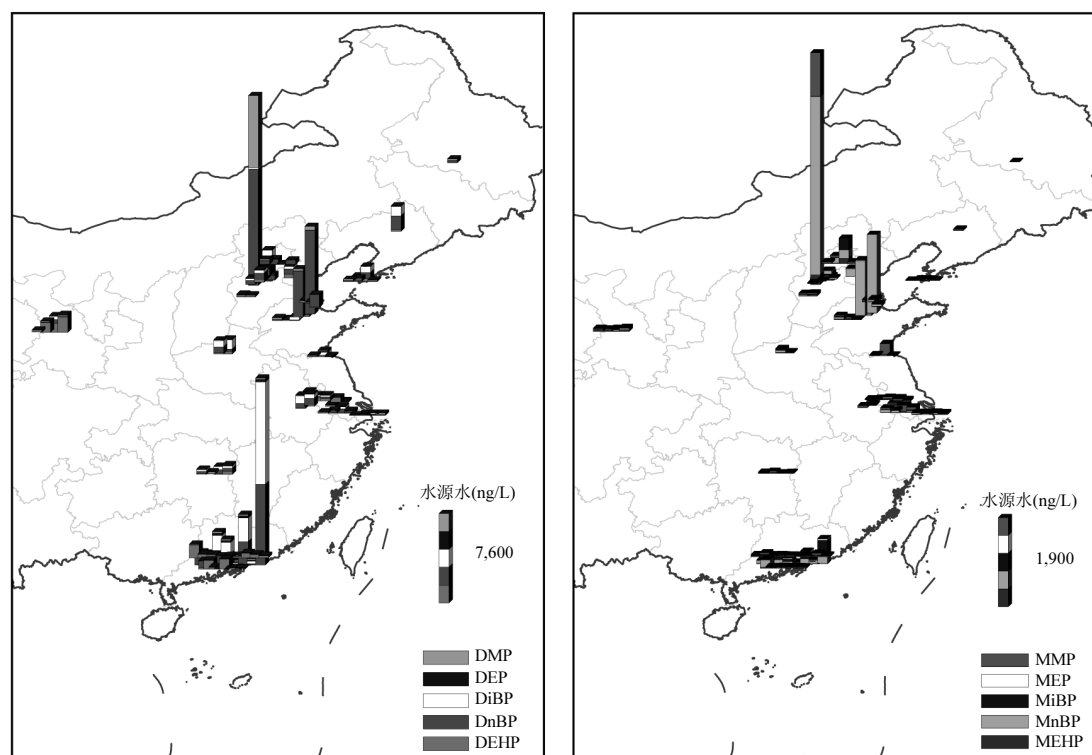


图1 全国自来水厂水源水中PAEs(a)和MPAEs(b)浓度空间分布

Fig.1 Concentrations of PAEs (a) and MPAEs (b) in drinking source water in China

表1 采样城市、时间及其不同城市的PAEs和MPAEs总浓度水平

Table 1 Sampling sites, time and concentrations of  $\Sigma$ PAEs and  $\Sigma$ MPAEs in drinking source water across China

样点	城市	采样时间	$\Sigma$ PAEs 浓度(ng/L)	$\Sigma$ MPAEs 浓度(ng/L)
1	兰州	2015-04-16,2016-07-27,2017-03-15,2017-06-28	749.8	68.3
2	南京	2015-05-05,2016-07-26,2016-12-26,2017-07-05,2017-12-07	628.0	39.7
3	无锡	2015-05-14,2016-09-01,2017-01-25,2017-05-19,2017-12-7	305.7	96.9
4	哈尔滨	2016-09-06,2017-03-28,2017-12-07	333.8	12.9
5	株洲	2015-07-06,2016-03-16,2016-12-14,2017-6-14	571.5	27.7
6	沈阳	2015-07-23,2016-09-03,2017-10-12	1325	37.9
7	大连	2015-07-23	483.6	22.6
8	济南	2015-09-23,2016-08-28,2017-01-11,2017-07-02	260.7	64.1
9	郑州	2015-10-14,2016-11-02	1227	62.9
10	天津	2015-10-22,2017-03-10,2017-07-24,2017-10-30	986.7	194
11	上海	2015-12-14	145.2	46.5
12	连云港	2016-06-29	68.3	106.5

续表 1

样点	城市	采样时间	$\Sigma$ PAEs 浓度(ng/L)	$\Sigma$ MPAEs 浓度(ng/L)
13	保定	2016-07-08,2017-09-04	2437	560.4
14	石家庄	2016-07-13	211.5	66.6
15	北京	2016-09-06	348.1	203
16	深圳	2016-12-02	3539	186
17	巢湖	2017-05-17	1106	30.7
18	淄博	2017-10-16	399.1	71.2
19	滨州	2017-10-16	3938	995
20	东营	2017-10-16	635.9	70.1
21	常州	2017-12-07	307.8	67.4
22	东莞	2018-01-04	449.8	48.9
23	佛山	2018-01-05	370.4	51.4

## 1.2 试剂与材料

5 种 PAEs,包括邻苯二甲酸二甲酯(DMP),邻苯二甲酸二乙酯(DEP),邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP), DnBP 和 DEHP 的标准品和氘代同位素内标均购于 Labor Dr. Ehrenstorfer (Augsburg,德国), 8 种 MPAs 标样:邻苯二甲酸单甲酯(MMP),邻苯二甲酸单乙酯(MEP),邻苯二甲酸单异丁酯(MiBP),MnBP, MEHP 购买自 AccuStandard (New Haven, CT,美国),邻苯二甲酸单(2-乙基-5-羟基己基)酯(MEHHP)和邻苯二甲酸单(2-乙基-5-羰基己基)酯(MEOHP)购于 TRC (Toronto, 加拿大),邻苯二甲酸单(2-乙基-5-羧基戊基)酯(MECP)购于 Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, 美国).6 种同位素取代的内标 MMP- $^{13}\text{C}_4$ , MEP- $^{13}\text{C}_4$ , MnBP- $^{13}\text{C}_4$ , MEHP- $^{13}\text{C}_4$ , MEHHP- $^{13}\text{C}_4$  和 MECP- $^{13}\text{C}_4$  均购于剑桥同位素实验室(Andover, MA, 美国).

甲醇和乙腈(LC/MS 级),正己烷(农药级)均购于费希尔化工(New Jersey, 美国).乙醚(农药级)购于霍尼韦尔实验室,氢氧化铵(28%)来自阿尔法伊萨尔(Heysam, 英国),甲酸(HPLC 级)和乙酸(HPLC 级)来自迪克玛技术公司(California, 美国),超纯水经 Milli-Q 超纯水装置(Millipore, Bedford, MA, USA)制备(电导率 $>18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ).所用材料包括 HLB 固相萃取柱(200mg/6CC, Waters, 美国),MAX 固相萃取柱(150mg/6CC, Waters, 美国),0.45 $\mu\text{m}$  玻璃纤维滤膜(Waters, 美国).

## 1.3 样品前处理

用预先在 450 $^{\circ}\text{C}$  烘焙 4h 的玻璃纤维滤膜过滤水源水后,取 1L 用来分析 PAEs,加入 5 种 PAEs 同位素内标各 125ng,用事先活化过的 Waters HLB 固相萃

取柱进行富集.HLB 固相萃取柱活化条件为 10mL 乙醚,5mL 甲醇,5mL 超纯水活化,流速控制在 5~10mL/min.水样全部通过后,用高纯氮气流吹干 HLB 柱,然后用 5mL 乙醚:甲醇(V:V/95:5)溶液进行洗脱.最后洗脱液用高纯氮气吹至近干后溶于 0.5mL 正己烷.

取 0.5L 用来分析 MPAs,加入 6 种同位素内标各 12.5ng,用 Waters MAX 固相萃取柱进行富集.MAX 固相萃取柱依次用 10mL 甲醇预淋洗,5mL 超纯水活化,水样全部通过后,用 5mL 超纯水、5mL 5%氢氧化铵和 5mL 甲醇淋洗 MAX 柱,用 5mL 甲酸:甲醇(V:V/5:95)溶液进行洗脱.洗脱液用高纯氮气吹至近干后溶于 0.5mL 甲醇.样本进入仪器定量分析前保存于-20 $^{\circ}\text{C}$ [24].由于 PAEs 在环境中无处不在,为了消除过程空白,前处理过程中没有使用塑料或橡胶容器;整个实验过程中使用了农药级或 LC-MS 级的有机溶剂,高纯度氮气( $>99.999\%$ ),所使用玻璃器皿在 400 $^{\circ}\text{C}$  烘烤 4h 以上.

## 1.4 仪器分析

本研究采用美国安捷伦科技有限公司的 Agilent 6890N 气相色谱-5975C 质谱联用仪器对 PAEs 进行分析.采用 Waters ACQUITY UPLC<sup>TM</sup> 仪器(Waters, Milford, MA, 美国)与 Waters Micromass 串联四级杆质谱联用仪对 MPAs 进行分析.具体分析条件和参数采用本实验室之前报道过的方法[24].

## 1.5 质量保证与质量控制(QA/QC)

本研究中对于样品中目标物质的定性主要依据:(1)与标样相比保留时间相差在 2%以内;(2)与标样相比,2 个选择离子峰面积之比相差在 20%以内.目标物质的定量选用丰度最高及背景干扰最小的

MRM 选择离子,同时用内标校正前处理和基质干扰引起的损失,并用以消除仪器波动的影响.为了评估空白和基质效应,每一组样品跟随 1 个过程空白,2 个基质加标样品作为质量控制. DMP, DEP, DiBP, DnBP 和 DEHP 的检出限分别为 5, 2, 3, 7 和 8ng/L,5 种物质的回收率分别为 101、102、94、97 和 71%. MMP, MEP, MiBP, MnBP, MEHP, MEOHP, MEHHP 和 MECPP 的检出限分别为 3, 0.6, 1, 2, 3, 0.01, 0.01 和 0.01ng/L,10 种物质的回收率为 82%、84%、89%、94%、95%、84%、85%和 96%.

### 1.6 数据处理和分析

采用 SPSS 20.0 (IBM)统计软件对数据进行分析,未检出的目标分析物浓度采用  $1/\sqrt{2}$  检出限计算平均值.水源水浓度以 Shapiro-Wilk 法检验分布,在检验分布时使用 ProUCL Version 5.1 软件 (US.EPA,2016)对检测物质的浓度数据进行未检出值模拟处理.以 Pearson 相关分析方法检验各目标物之间的相关性.目标物质的空间分布采用 ArcMap (ESRI® ArcGIS 10.0)获得.

## 2 结果与分析

### 2.1 全国自来水厂水源地邻苯二甲酸酯浓度

由表 2 可见,全国 141 个自来水厂水源水水样中的 DiBP, DEHP, DMP, DnBP 和 DEP5 检出率分别为 91.5%, 87.9%, 87.2%, 84.4%和 81.6%.其中 DnBP 浓度最高,平均浓度为  $(425.1 \pm 1225)$ ng/L (<LOD~9887ng/L) (LOD:检出限).水源水中 DEHP 的浓度符合对数正态分布( $P>0.05$ ),浓度(几何平均浓度 $\pm$ 几何标准差)为  $(56.7 \pm 4.31)$ ng/L.使用 ProUCL 软件对其余 4 种 PAEs 浓度数据进行未检出值模拟处理后进行对数正态分布检验,发现 DiBP 浓度符合对数正态分布( $P>0.05$ ),几何平均浓度为  $(56.5 \pm 4.46)$ ng/L.2.8%的水源水样品中 DnBP 浓度超过国家地表水环境浓度标准限值( $3\mu\text{g/L}$ )<sup>[12]</sup>,没有样品 DEHP 浓度超过国家限值( $8\mu\text{g/L}$ )<sup>[12]</sup>.说明水源地受到 PAEs 的污染,但风险处于可接受水平,与先前的研究结论一致<sup>[28]</sup>. DMP, DEP, DnBP 和 DEHP 水源水中间值浓度(表 2)都低于 2009~2012 年全国水源水浓度调查(中间值:50, 24, 190 和 220ng/L)<sup>[3]</sup>. DEP 和 DEHP 的浓度低于印度,日本,法国,南非,加拿大,美国和荷兰,而 DMP 和 DnBP 的高于印度,加拿大,日本和荷兰<sup>[4-10]</sup>.由图 1(a)

所见,山东滨州水源水中 $\Sigma$ PAEs(DMP, DEP, DiBP, DnBP 和 DEHP)浓度最高,为 3938ng/L,其次为深圳(3539ng/L),上海浓度最低(145.2ng/L).在山东滨州采集了三个黄河水样和一个地下水样,地下水样中 DnBP 浓度高达 7103ng/L.地下水中高浓度 DnBP 的检出在之前的研究中也都有所报道<sup>[3]</sup>.

表 2 全国水源水中检出的邻苯二甲酸酯及其代谢物的检出率和浓度水平

Table 2 Detection frequency and concentrations of PAEs and MPAEs in drinking source water in China

物质	n(检出率)	浓度(ng/L)				
		最大值	中间值	四分位距 (IQR)	算数均值	标准差
DMP	123(87.2%)	6131	17	23.5	72.9	515
DEP	115(81.6%)	272.3	7.6	11.3	22.5	42.5
DiBP	129(91.5%)	8716	48	133	234	787
DnBP	119(84.4%)	9887	71	357	425	1225
DEHP	124(87.9%)	1619	61	133	153	262
MMP	125(88.7%)	941	6.1	12.2	22.0	85.1
MEP	82(58.2%)	72.9	0.57	2.47	3.23	7.95
MiBP	124(87.9%)	269	4.9	10.6	13.4	33.6
MnBP	131(92.9%)	3871	8.9	21.4	74.7	372
MEHP	133(94.3%)	205	8.7	14.5	15.5	21.4
MEHHP	57(40.4%)	2.24	<LOD	/	0.253	0.391
MEOHP	43(30.5%)	1.93	<LOD	/	0.121	0.254
MECPP	27(19.1%)	3.12	<LOD	/	0.117	0.363

注:LOD为检出限.

### 2.2 全国自来水厂水源地邻苯二甲酸酯代谢产物浓度

由表 2 可见,水源水中 MEHP, MnBP, MiBP, MMP 和 MEP 这 5 种一级代谢产物的检出率分别为 94.3%, 92.9%, 88.7%, 88.7%和 58.2%,其中 MnBP 浓度最高,平均浓度为  $(74.7 \pm 372)$ ng/L.每种一级代谢产物的浓度都低于所对应的 PAEs.水源水中 MMP 和 MiBP 浓度符合对数正态分布( $P>0.05$ ),几何平均浓度分别为  $(6.01 \pm 4.12)$ ng/L 和  $(4.47 \pm 4.27)$ ng/L.使用 ProUCL 软件对其余 3 种物质的浓度数据处理后进行对数正态分布检验,MEP 和 MEHP 的浓度符合对数正态分布( $P>0.05$ ),几何平均浓度分别为  $(0.720 \pm 6.25)$ ng/L 和  $(10.1 \pm 2.41)$ ng/L.水源水中五种 MPAEs 浓度均高于加拿大海水浓度(MMP:0.42~20.1ng/L; MEP: 4.41~38.8ng/L; MnBP: 50.9~107.8ng/L; MEHP: 45.5~57.2ng/L)<sup>[25]</sup>;除 MEHP 外,其余物质的浓度均高于日本 Tama 河流水体浓度(MnBP: <MDL~480ng/L

(MDL:方法检出限); MMP: <MDL~340ng/L; MEP: <MDL; MiBP: <MDL; MEHP: <MDL~1300ng/L)<sup>[9]</sup>. 值得注意的是 MnBP 水源水浓度高于污水处理厂出水的浓度 (23~52ng/L)<sup>[26-27]</sup>. 本研究同时检测了 DEHP 的 3 种二级代谢产物, MEHHP, MEOHP 和 MECPP. 检出率分别为 40.4%, 30.5% 和 19.1%; 平均浓度分别为  $0.253 \pm 0.391$  ng/L,  $0.121 \pm 0.254$  ng/L, 和  $0.117 \pm 0.363$  ng/L, 远低于一级代谢产物 MEHP 的浓度. 三种二次代谢物占  $\Sigma$  DEHP (MEHP, MEHHP, MEOHP 和 MECPP 的浓度总和) 的比例为  $4.0\% \pm 5.6\%$ , 与太湖水体的比值相似 (5.3%~12.4%)<sup>[24]</sup>. 考虑到人体排放的三种二次代谢物占  $\Sigma$  DEHP 的比例通常较高 (>95%)<sup>[29]</sup>, 自然水体中的微生物降解的比例较低 (1.2%~3.6%)<sup>[24]</sup>, 水源水中 MPAEs 的来源可能是环境中 PAEs 的微生物降解.

PAEs 在人体内能够很快代谢成为 MPAEs, 因此 MPAEs 会通过生活污水的排放进入水环境中; 另外, 在自然水体中也会通过微生物降解生成 MPAEs.

为了进一步探究 MPAEs 的可能来源, 研究了水源水中 PAEs 和 MPAEs 浓度相关性, 其中 DEP 和 MEP ( $r=0.52$ ,  $P<0.01$ ), DiBP 和 MiBP ( $r=0.68$ ,  $P<0.01$ ), DnBP 和 MnBP ( $r=0.85$ ,  $P<0.01$ ) 均显著正相关 (图 2a-c). 表明这 3 种 MPAEs 可能来自生活污水的排放或者是微生物降解产物. 考虑到水源地得到严格保护, 所以 PAEs 在自然水体中的微生物降解可能是 MPAEs 的重要来源. 结合前面二次代谢物占  $\Sigma$  DEHP 的比例结果, 推测水源水中 MPAEs 的来源可能是环境中 PAEs 的生物降解.

MPAEs 是 PAEs 的生物活性物质, 且已有动物实验表明, 低浓度 MEHP (20~1000nmol/L) 会影响牛卵母细胞的发育, 20nM MEHP 能够降低卵母细胞的发育能力<sup>[20]</sup>; MEHP 能影响线粒体膜电位, 促进活性氧的产生和半胱天冬酶的激活, 在环境浓度下诱导免疫系统细胞凋亡<sup>[22]</sup>. 因此人群可能通过饮用水途径暴露这些具有潜在生殖和免疫毒性的 PAEs 代谢产物而引起潜在健康风险.

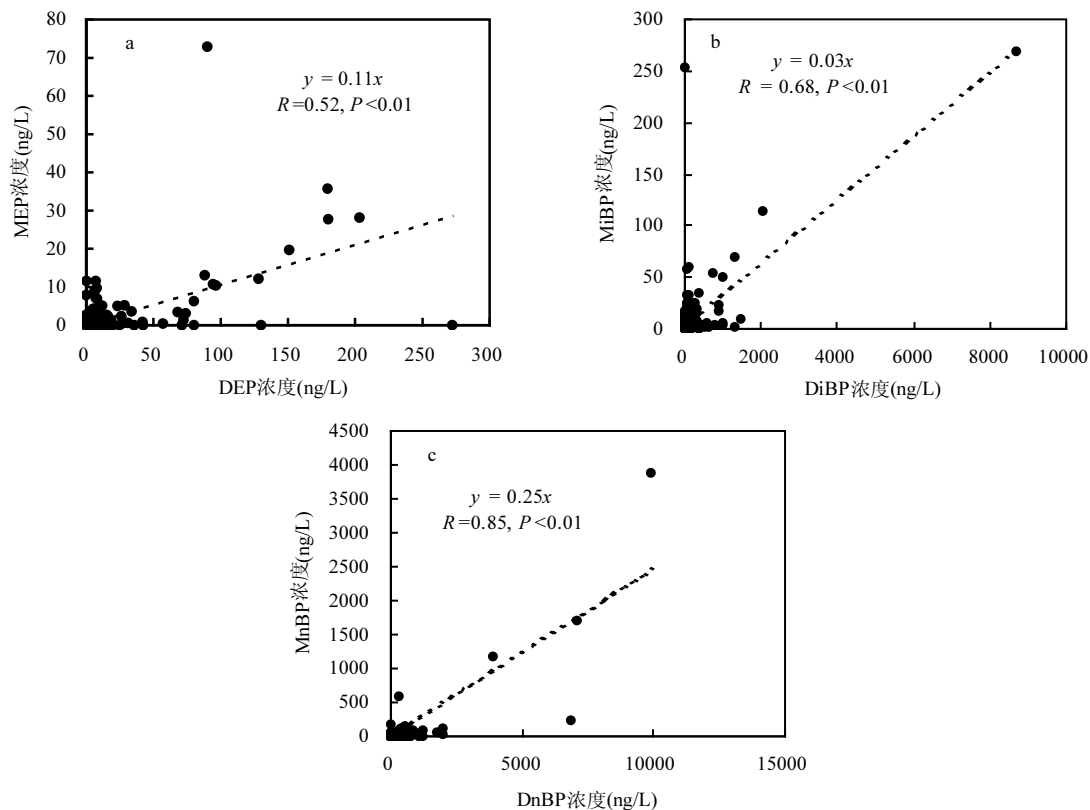


图 2 全国自来水厂水源水中 PAEs 和 MPAEs 浓度相关关系

Fig.2 Correlation between concentrations of PAEs and MPAEs in drinking source water in China

### 2.3 全国自来水厂水源地邻苯二甲酸酯及其代谢产物浓度时空变化

由图 1(b)所见,山东滨州水源水中五种单酯(MMP, MEP, MiBP, MnBP 和 MEHP)的总浓度( $\Sigma$ MPAEs)最高,为 995ng/L,保定其次(560ng/L),哈尔滨的总浓度最低(12.8ng/L).同样,滨州采集的地下水样本中 $\Sigma$ MPAEs 浓度高达 1712ng/L,特别是 MnBP,浓度为 1703ng/L,这与滨州地下水中高浓度 DnBP 的检出情况相似.从全国分布来看,除深圳之外,PAEs 和 MPAEs 的分布情况相似.通过对城市之间 PAEs 和 MPAEs 的相关性研究发现,除 MEHP 和 DEHP 外,MMP 和 DMP( $r=0.69$ ,  $P<0.01$ ),MEP 和 DEP( $r=0.81$ ,  $P<0.01$ ),MiBP 和 DiBP( $r=0.58$ ,  $P<0.01$ ),MnBP 和 DnBP( $r=0.93$ ,  $P<0.01$ )均显著相关,进一步表明 MPAEs 的空间分布与 PAEs 的空间分布类似.

对哈尔滨、济南、兰州、南京、天津、无锡和株洲这 7 个城市的水源水分丰水期(5~10 月)和枯水期(12 月~次年 3 月)进行采样,MPAEs 浓度季节性变化如图 3 所示.通常枯水期污染物浓度被认为高于丰水期的.对于 MPAEs,天津枯水期 $\Sigma$ MPAEs 高于丰水期,但是其他城市丰水期 $\Sigma$ MPAEs 浓度和枯水期的相仿.这可能和水源类型有关,天津是水库水水源,而其他城市是河流水水源.

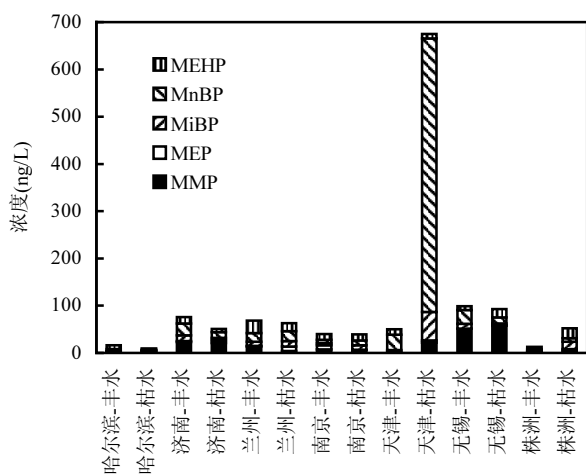


图 3 水源水中 MPAEs 浓度的季节变化

Fig.3 Seasonal variation of MPAEs concentrations in drinking source water

枯水期:12月~次年3月;丰水期:5月~10月

### 3 结论

3.1 全国自来水厂水源水 141 个样本中都检出了 MPAEs, MnBP 浓度最高,算术均值为 74.7ng/L,水源

水中 MPAEs 风险有待进一步评估.

3.2 水源水中 MEP, MiBP 和 MnBP 浓度与 DEP, DiBP 和 DnBP 浓度分别呈显著相关,表明两者可能是同源.

3.3 DEHP 二级代谢产物所占 $\Sigma$ DEHP 比例较低,认为水源水中的 MPAEs,其可能来自 PAEs 的微生物降解.

3.4 对于天津水库性水源,枯水期水源水 MPAEs 浓度远高于丰水期,而其他 6 个以河流作为水源的城市,其浓度不受季节变化.

### 参考文献:

- [1] Wen Z, Huang X, Gao D, et al. Phthalate esters in surface water of Songhua River watershed associated with land use types, Northeast China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017,25(8):1-11.
- [2] Schettler T. Human exposure to phthalates via consumer products [J]. International Journal of Andrology, 2006,29(1):134-139.
- [3] Liu X, Shi J, Bo T, et al. Occurrence of phthalic acid esters in source waters: a nationwide survey in China during the period of 2009-2012 [J]. Environmental Pollution, 2014,184:262-270.
- [4] Loraine G A, Pettigrove M E. Seasonal Variations in Concentrations of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Drinking Water and Reclaimed Wastewater in Southern California [J]. Environmental Science & Technology, 2006,40(3):687-695.
- [5] Mackintosh C E, Maldonado J A, Ikononou M G, et al. Sorption of Phthalate Esters and PCBs in a Marine Ecosystem [J]. Environmental Science & Technology, 2006,40(11):3481-3488.
- [6] Net S, Dumoulin D, El-Osmani R, et al. Case study of PAHs, Me-PAHs, PCBs, Phthalates and pesticides contamination in the Somme River water, France [J]. International Journal of Environmental Research, 2014,8(4):1159-1170.
- [7] Selvaraj K K, Sundaramoorthy G, Ravichandran P K, et al. Phthalate esters in water and sediments of the Kaveri River, India: environmental levels and ecotoxicological evaluations [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2015,37(1):83-96.
- [8] Sibali L L, Okonkwo J O, Mccrindle R I. Determination of selected phthalate esters compounds in water and sediments by capillary gas chromatography and flame ionization detector [J]. Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2013,48(11):1365-1377.
- [9] Suzuki T, Yaguchi K, Suzuki S, et al. Monitoring of phthalic acid monoesters in river water by solid-phase extraction and GC-MS determination [J]. Environmental Science & Technology, 2001,35(18):3757-3763.
- [10] Vethaak A D, Lahr J, Schrap S M, et al. An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands [J]. Chemosphere, 2005,59(4):511-524.
- [11] 中国产业信息网.2018 年中国增塑剂行业发展现状及发展前景分析

- [EB/OL].<https://www.chyxx.com/industry/201806/653004.html>,2018-06-26/2019-03-03.
- China Industrial Information Network. Analysis of development status and prospect of plasticizer industry in China, 2018 [EB/OL]. <https://www.chyxx.com/industry/201806/653004.html>.2018-06-26/2019-03-03.
- [12] GB 3838-2002 地表水环境质量标准 [S].  
GB 3838-2002 Environmental Quality Standard for Surface Water. [S].
- [13] Arbuckle T E, Davis K, Boylan K, et al. Processed data for CHMS 2007-2009: Bisphenol A, phthalates and lead and learning and behavioral problems in Canadian children 6-19 years of age [J]. *Data in Brief*, 2016,8:784-802.
- [14] Bloom M S, Whitcomb B W, Chen Z, et al. Associations between urinary phthalate concentrations and semen quality parameters in a general population [J]. *Human Reproduction*, 2015,30(11):2654-57.
- [15] Huen K, Calafat A M, Bradman A, et al. Maternal phthalate exposure during pregnancy is associated with DNA methylation of LINE-1 and Alu repetitive elements in Mexican-American children [J]. *Environmental Research*, 2016,148:55-62.
- [16] Mu D, Gao F M, Fan Z L, et al. Levels of phthalate metabolites in urine of pregnant women and risk of clinical pregnancy loss [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(17):10651-10657.
- [17] Wang Y X, Zeng Q, Sun Y, et al. Phthalate exposure in association with serum hormone levels, sperm DNA damage and spermatozoa apoptosis: A cross-sectional study in China [J]. *Environmental Research*, 2016,150:557-565.
- [18] Mittermeier A, Völkel W, Fromme H. Kinetics of the phthalate metabolites mono-2-ethylhexyl phthalate (MEHP) and mono-n-butyl phthalate (MnBP) in male subjects after a single oral dose [J]. *Toxicology Letters*, 2016,252:22-28.
- [19] Gao F M, Hu W X, Li Y, et al. Mono-2-ethylhexyl phthalate inhibits human extravillous trophoblast invasion via the PPAR $\gamma$  pathway [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2017,327:23-29.
- [20] Kalo D, Roth Z. Low level of mono(2-ethylhexyl) phthalate reduces oocyte developmental competence in association with impaired gene expression [J]. *Toxicology*, 2017,377:38-48.
- [21] Lovekamp-Swan T, Davis B J. Mechanisms of Phthalate Ester Toxicity in the Female Reproductive System [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002,111(2):139-145.
- [22] Rosado-Berrios C A, Christian Vélez, Zayas B. Mitochondrial permeability and toxicity of diethylhexyl and monoethylhexyl phthalates on TK6 human lymphoblasts cells [J]. *Toxicology in Vitro*, 2011,25(8):2010-2016.
- [23] Xie F C, Chen X D, Weng S Q, et al. Effects of two environmental endocrine disruptors di-n-butyl phthalate (DBP) and mono-n-butyl phthalate (MBP) on human sperm functions in vitro [J]. *Reproductive Toxicology*, 2019,83:1-7.
- [24] Jiang J Q, Mu D, Ding M Y, et al. Simultaneous determination of primary and secondary phthalate monoesters in the Taihu Lake: Exploration of sources [J]. *Chemosphere*, 2018,202:17-24.
- [25] Blair J D, Ikonomou M G, Kelly B C, et al. Ultra-Trace Determination of Phthalate Ester Metabolites in Seawater, Sediments, and Biota from an Urbanized Marine Inlet by LC/ESI-MS/MS [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009,43(16):6262-6268.
- [26] González-Marino I, Rodil R, Barrio I, et al. Wastewater-Based Epidemiology as a New Tool for Estimating Population Exposure to Phthalate Plasticizers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(7):3902-3910.
- [27] Du P, Zhu Z L, Huang H M, et al. Estimating population exposure to phthalate esters in major Chinese cities through wastewater-based epidemiology [J]. *Science of The Total Environment*, 2018,643: 1602-1609.
- [28] 贺涛,白小舰,陈隽,等.饮用水源地塑化剂类污染物环境健康风险评估 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(1):26-31.  
He T, Bai X J, Chen J, et al. Environmental health risk assessment of plasticizer contaminants in drinking water source [J]. *China Environmental Science*, 2013,33(1):26-31.
- [29] Colacino J A, Haris T R, Schecter A. Dietary Intake Is Associated with Phthalate Body Burden in a Nationally Representative Sample [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010,118(7):998-1003.

**作者简介:** 丁梦雨(1994-),女,浙江绍兴人,北京大学城市与环境学院硕士研究生,主要从事饮用水和人体中邻苯二甲酸类物质的浓度调查及风险评估。