

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20120623001

高礼, 袁涛, 王文华. 环境中有机紫外防晒剂残留及其生态毒性研究进展[J]. 生态毒理学报, 2013, 8(4): 465-472

Gao L, Yuan T, Wang W H. A Review on the Occurrence and Ecotoxicity of Organic UV Filters in Environment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8(4): 465-472 (in Chinese)

环境中有机紫外防晒剂残留及其生态毒性研究进展

高礼^{1,2}, 袁涛^{1,*} 王文华¹

1. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240

2. 宁夏大学资源环境学院, 银川 750021

摘要: 有机紫外防晒剂被广泛添加在个人护理品中, 随着日常使用源源不断地进入环境中, 成为一类新兴污染物。环境介质中有机紫外防晒剂的检测及其生态毒理是目前的研究热点。概述了个人护理品中常用的有机紫外防晒剂, 总结了有机紫外防晒剂在各类地表水、沉积物和生物体等不同介质中的浓度水平, 详细分析了有机紫外防晒剂对鱼类的内分泌干扰效应对水生无脊椎动物的急性毒性, 为今后深入研究和科学评价这类新兴污染物提供重要参考。

关键词: 有机紫外防晒剂; 环境浓度; 生态毒性; 内分泌干扰

文章编号: 1673-5897(2013)4-465-08 **中图分类号:** X171.5 **文献标识码:** A

A Review on the Residues and Ecotoxicity of Organic UV Filters in Environment

Gao Li^{1,2}, Yuan Tao^{1,*}, Wang Wenhua¹

1. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

2. School of Resource and Environment, Ningxia University, Yinchuan 750021, China

Received 23 June 2012 **accepted** 17 September 2012

Abstract: A large number of UV filters extensively occurred in personal care products (PCPs) daily consumed by people, which are released into environment. They become a kind of emerging pollutants. The occurrences of UV filters in environment and their ecotoxicology effects have been widely concerned. This paper reviewed the research development on the occurrences and ecotoxicity studies of the organic UV filters. First, a general introduction of organic UV filters in personal care products was summarized. Second, the environmental concentrations reported in different mediums such as surface water, sediments and biota around the world were described. Finally, the ecotoxicity effects of organic UV filters in the aquatic environment were discussed, especially for the endocrine disruption effects on fish and the acute toxicity effects on invertebrates. This review provides the useful references and some research directions for future studies. The information is helpful for the risk assessments of these new emerging contaminants.

Keywords: organic UV filters; environmental concentration; ecotoxicity; endocrine disruption

收稿日期: 2012-06-23 录用日期: 2012-09-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(21277092, 30970531); 上海市教育委员会科研创新重点项目(12ZZ027); 上海市公共卫生重点学科建设项目(12GWZX0401)

作者简介: 高礼(1982-), 女, 博士生, 讲师, 研究方向为新兴污染物的环境行为及其生态毒理, E-mail: gaoli@sjtu.edu.cn;

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: taoyuan@sjtu.edu.cn

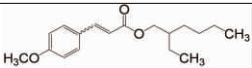
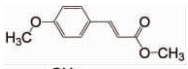
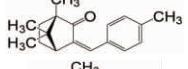
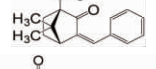
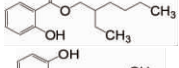
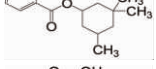
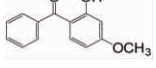
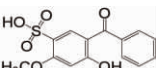
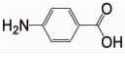
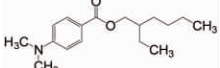
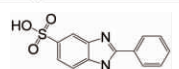
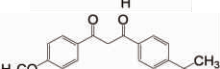
近年来,紫外防晒剂越来越多地应用于个人护理品(personal care products,PCPs)中。如防晒霜、口红、洗发露、发胶等大多数护理品中都包含几种紫外防晒剂。有机紫外防晒剂的性质相对稳定,难于生物降解,城市污水处理厂很难将其全部去除。因此,在人们日常生活使用防晒产品的同时,紫外防晒剂被源源不断地排入环境中,成为一类新兴污染物,并形成“假性持久性”污染现象。随着其产量、用量的逐年增加,紫外防晒剂的环境污染问题成为国内外环境领域的研究热点之一。对近年来紫外防晒剂的环境污染状况和生态毒性的相关研究进行了总结,为其生态风险和健康风险评价提供参考。

1 紫外防晒剂简介

紫外防晒剂在化妆品中的添加量一般为 0.1%

表 1 几种常见的有机紫外防晒剂

Table 1 Typical organic UV filters

缩写	中文名	英文名	CAS	结构	log Kow
EHMC	对甲氧基肉桂酸异辛酯	2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate	5466-77-3		5.80
IMC	对甲氧基肉桂酸异戊酯	isoamyl 4-methoxycinnamate	1929-30-2		2.93
4-MBC	3-(4-甲基苯亚甲基)-樟脑	4-methylbenzylidene camphor	36861-47-9		5.92
3-BC	3-亚苄基樟脑	3-benzylidene camphor	15087-24-8		5.37
EHS	水杨酸辛酯	2-ethylhexyl salicylate	118-60-5		5.97
HMS	胡莫柳酯	homosalate	118-56-9		6.16
BP-3	二苯酮-3	2-hydroxy-4-methoxybenzophenone	131-57-7		3.79
BP-4	二苯酮-4	benzophenone-4	4065-45-6		0.37
PABA	对氨基苯甲酸	4-aminobenzoic acid	150-13-0		0.83
OD-PABA	辛基二甲基对氨基苯甲酸	octyl-dimethyl-p-aminobenzoic acid	21245-02-3		5.77
PBSA	2-苯基苯并咪唑-5-磺酸	2-phenylbenzimidazole-5-sulphonic acid	27503-81-7		-0.16
BM-DBM	丁基甲氧基二苯甲酰甲烷	butyl methoxydibenzoyl-methane	70356-09-1		4.51
OC	奥克立林	octocrylene	6197-30-4		6.88

~10%。根据其性质,可以将紫外防晒剂分为2大类:有机紫外防晒剂和无机防晒剂。无机防晒剂主要为纳米 ZnO 和 TiO₂,可以反射或散射紫外光。有机紫外防晒剂主要通过吸收紫外光从而达到防晒作用。美国允许添加在防晒霜中的防晒剂有16种,其中14种为有机紫外防晒剂,而欧盟允许添加在个人护理品中的有机紫外防晒剂有26种^[1],根据其化学性质,可分为以下几类:对氨基苯甲酸及其衍生物、水杨酸酯类、苯酮类、樟脑衍生物、三嗪类和苯并三嗪衍生物、肉桂酸酯类、二苯甲酰甲烷类及其他。我国《化妆品卫生规范(2007版)》规定可以在化妆品种使用的防晒剂有28种,其中26种为有机紫外防晒剂^[2]。表1列出了几种常见的有机紫外防晒剂。

有机紫外防晒剂对可见光几乎零吸收,但却能够吸收320~400 nm和280~320 nm的紫外光。这

些物质的一个共同特征是都含有苯环及不同程度的饱和和侧链。有些紫外防晒剂是手性化合物,如3-(4-甲基苯亚甲基)-樟脑(4-MBC)、对甲氧基肉桂酸异辛酯(EHMC)和奥克林林(OC),对映异构体的理化性质虽然相同,但其生物学行为可能不一样。市面上销售的紫外防晒剂大多为E-异构体,个别的同时含有Z和E-异构体(如EHMC)。有机紫外防晒剂具有亲脂性(大多数 $\log K_{ow}$ 4~8),性质相对稳定,难于生物降解,因此,能够通过食物链积累,具有潜在生物放大作用。

尽管紫外防晒剂在化妆品中被限制使用(最大允许使用浓度为15%),但由于这类物质的使用量大且范围广,在人们日常生活中被频繁地排入环境中,使紫外防晒剂的环境残留浓度呈现上升趋势,其潜在的生态风险和健康风险受到广泛关注。

2 环境中的有机紫外防晒剂

紫外防晒剂可以通过一些娱乐性活动(如游泳、日光浴等)直接进入环境水体,也能够通过污水处理厂间接进入水环境当中。目前,已经从污水处理厂的进出水、湖泊、河流、海洋以及自来水中都检测到了紫外防晒剂。

2.1 污水处理厂中的紫外防晒剂

有机紫外防晒剂在不同国家、不同类型的污水处理厂中均有检出,传统污水处理工艺很难将其完全去除。进水中EHMC、二苯酮-3(BP-3)、二苯酮-4(BP-4)和4-MBC等紫外防晒剂的浓度为 $1.5\sim 19\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,出水中这些紫外防晒剂的浓度相对较低,为 $0.01\sim 2.7\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [3-7]。有机紫外防晒剂大多具有脂溶性,容易被污泥吸附。Negreira等[8]随机采取了西班牙西北几个城市污水处理厂的未消化污泥样品,检测发现4-MBC、EHMC和OC在各样品中均可检出,平均浓度均大于 $0.6\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。用污泥制成的生物废料中也可以检测到BP-3、4-MBC、EHMC和OC等,最高含量达到 $250\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (4-MBC)[9]。

2.2 河水中的紫外防晒剂

瑞士Glatt河中紫外防晒剂最重要的来源是废水,河水中BP-3、4-MBC和EHMC的浓度在 $6\sim 68\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,浓度递减顺序为BP-4 > BP-3 > 4-MBC > EHMC [10]。Negreira等[11]用分散液液微萃取(DLLME)处理样品,并用气相色谱/质谱仪(GC/MS)测得的河水中各种紫外防晒剂的最高浓度为水杨酸辛酯(EHS) $62\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、胡莫柳酯(HMS) $124\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、BP-3 $42\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、4-MBC $1\ 132\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、EHMC $813\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、OC $4\ 256\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其中检出频率最高的为OC,其次为EHMC。Roman等[12]用实验室自制的覆盖有油酸涂层的磁性纳米粒子为吸附剂,采用分散固液萃取(DSPE)-GC/MS方法在西班牙图里亚河水中检测到EHS、HMS、4-MBC、BP-3、EHMC、辛基二甲基对氨基苯甲酸(OD-PABA)等多种紫外防晒剂,其中含量最高的为BP-3,达到 $428\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Kameda等[13]调查了日本22条河流中BP-3、水杨酸苄酯(BZS)、4-MBC、OD-PABA、EHMC、EHS、HMS、OC等8种紫外防晒剂的污染状况,结果表明,除4-MBC外其他7种物质均有检出,而4-MBC未被检出的主要原因是日本不允许将该物质添加到化妆品中。在接受污水处理厂出水的河流中主要污染物为BZS、BP-3、EHMC和EHS。在重污染河流中,EHMC的浓度范围为 $125\sim 1\ 040\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.3 湖水中的紫外防晒剂

2002年,瑞士的湖水中已普遍有4-MBC和BP-3残留,二者在Hürichsee湖的浓度分别达到28和 $35\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$;EHMC和OC的含量较低,均在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平。深层水(水面下20 m)中紫外防晒剂的残留量比浅层水(水面下1~2.5 m)中相对较低[7]。Rodil等[14]用无孔膜辅助液液萃取法(MALLE)对样品进行前处理,随后用LC-APPI-MS/MS从Conspuden湖水中检测到了BP-3、对甲氧基肉桂酸异戊酯(IMC)、4-MBC、丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷(BM-DBM)、OC、EHMC和EHS等7种紫外防晒剂,其中浓度大于 $1\ 000\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的有4种,分别为OC、EHMC、BM-DBM和4-MBC,浓度依次为 $4\ 381$ 、 $3\ 009$ 、 $2\ 431$ 和 $1\ 140\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$;检出浓度最小的是BP-3,为 $40\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Moeder等[15]对比了在线微萃取-GC/MS和MALLE-LC/MS/MS的检测结果,发现用第1种方法检测到的湖水中4-MBC和OC的浓度略低于第2种方法,但对于BP-3和EHMC则恰好相反。

2.4 海水中的紫外防晒剂

海水中的紫外防晒剂大部分来自海滨浴场。目前已检出的有:EHS、HMS、IMC、4-MBC、BP-3、EHMC、OD-PABA等[12]。Nguyen等[16]在意大利利古里亚的4个海水浴场中均检测到了BP-3(浓度范围 $33\sim 118\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)和EHMC($25\sim 83\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。Tarazona等[17]用DLLME-GC/MS方法检测了海水样品中的二苯酮类紫外防晒剂,BP-3的最高含量可达 $3\ 300\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。2006年,挪威Tangaroa探险队乘木筏横渡太平洋时,分别用被动半透膜装置(SPMD)和主动微表

层采样法采取了海水样品,检测结果发现即使在中太平洋的微表层水中也有 EHMC(包括 Z 和 E-异构体)、4-MBC、BP-3 和 3-亚苄基樟脑(3-BC)等紫外防晒剂残留,浓度为 $5\sim 55\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [18]。

2.5 沉积物中的紫外防晒剂

Zhang 等[19]测定了 5 种二苯酮类和 4 种苯并三唑类紫外防晒剂在松花江沉积物中的含量,其中 BP-3 的平均浓度为 $0.38\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。日本有明海沿岸沉积物和周围河流沉积物中苯并三唑类紫外防晒剂的含量为 $7.9\sim 720\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [20]。西班牙埃布罗河流域沉积物中 OC 最高含量为 $2\,400\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$;OD-PABA、BP-3 和 EHMC 含量较低,依次为 5.2 、 27 和 $42\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [21]。二苯甲酮(BP)和 EHMC 虽然是生物可降解化合物,但通过对东京湾沉积物的土芯样本的检测可以发现,即便在 1977 年的沉积物中,两者都有很高浓度的残留,这一结果说明 BP 和 EHMC 在环境中具有潜在持久性[22]。Sanchez-Brunete 等[23]分析了沉积物和土壤中水杨酸盐类和二苯酮类紫外防晒剂。沉积物中检出频率最高的是 EHS($3.5\sim 20.0\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和二苯酮-6(BP-6, $1.2\sim 6.1\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$);在污泥改良土壤中检测到了二苯酮类紫外防晒剂,如 BP-1、BP-3。已报道的地表水和沉积物中的紫外防晒剂的最大浓度见表 2。

表 2 紫外防晒剂在环境中的最大检出浓度
Table 2 The maximum concentrations of UV filters in environment

化合物	河水 /($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	湖水 /($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	海水 /($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	沉积物 /($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	文献
EHMC	1 040	3 009	409	42	[12-14, 21]
IMC	—	146	245	—	[12, 14]
4-MBC	1 132	2 351	358	—	[11-12, 15]
3-BC	—	—	13	—	[18]
EHS	146	748	792	20	[12, 14, 23]
HMS	342	—	625	—	[12]
BP-3	428	83	3 300	27	[12, 15, 17, 21]
OD-PABA	240	34	682	5.2	[12, 21]
BM-DBM	—	2 431	—	—	[14]
OC	4 256	4 381	—	2 400	[11, 14, 21]

注:—表示尚未见报道。

2.6 生物体中的紫外防晒剂

亲脂性的有机紫外防晒剂可以在生物体内富集,通过食物链积累,可能会对营养级较高物种,甚至对人类产生较大影响。EHMC 在甲壳动物(*Gammarus* sp.)、斑马贻贝(*Dreissena polymor-*

pha)和各种鱼类体内的含量最高依次为 133 、 150 和 $337\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,但在鸬鹚体内的含量可高达 $701\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,表明 EHMC 可通过食物链产生生物放大效应[10]。苯并三唑类紫外防晒剂也可以通过海洋食物链在较高营养级生物体内累积,锤头鲨和海鸟体内平均含量分别为 190 和 $74\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [20]。生物体内紫外防晒剂的富集量也受到游泳季节的影响。Buser 等[24]发现游泳季节鱼体内 OC 的含量比非游泳季节高 $3\sim 5$ 倍,最高达 $2\,400\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在可以游泳的湖区,淡水贻贝体内的紫外防晒剂含量在夏季之后比之前的要高[10]。Bachelot 等[25]采集了法国大西洋和地中海滨海区的野生贻贝(*Mytilus edulis*)和紫贻贝(*Mytilus galloprovincialis*)样品。EHMC 在所有样品中都可检出,浓度范围为 $3\sim 256\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$;OC 的检出率为 55% ,浓度范围为 $2\sim 7\,112\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而在夏季气温较高时,贝类体内紫外防晒剂的含量明显增加。

2.7 其他

随着环境中有机紫外防晒剂含量的增加,需进一步关注以地表水为城市水源的安全性,并优化给水处理工艺。目前,已有研究发现,饮用水中存在有机紫外防晒剂残留。西班牙巴伦西亚市的自来水中 EHS、IMC 和 EHMC 等紫外防晒剂的浓度依次为 160 、 65 、 $126\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [12]。Diaz-Cruz 等[26]在巴塞罗那市及其周边地区的自来水中也检测到了 BP-3、4-MBC、OD-PABA、EHMC 和 OC 等紫外防晒剂,最大浓度达到 $295\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (BP-3),其中,EHMC 和 OC 在各水样中普遍存在。家庭安装的离子交换树脂可有效去除自来水中的有机紫外防晒剂,特别是对于极性较强的 BP-3,在经过离子交换树脂处理后,其浓度减少了一半[26]。

室内环境对人体健康的影响十分重要。化妆品在使用过程中不可避免进入室内空气并附着到灰尘上。Negreira 等[27]基于基质固相分散(MSPD)技术,用 GC/MS/MS 分析了室内灰尘中 5 种有机紫外防晒剂,结果发现 EHMC 和 OC 在所有样品中都可以检出,最大浓度分别为 15 和 $41\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

紫外防晒剂除了皮肤接触外,还可以通过饮水、饮食和空气进入人体内,给人类健康带来隐患。Calafat 等[28]从 2003—2004 年全民健康与营养调查(美国)样本中随机检测了 2 517 个居民尿样,BP-3 的检出率为 96.8% ,浓度范围 $0.4\sim 21\,700\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,女性尿样中的 BP-3 的残留量高于男性。此外,在人体母乳中也有紫外防晒剂残留(BP-3 最大浓度为

125 ng·g⁻¹),对新生儿存在暴露风险^[29]。

3 有机紫外防晒剂的生态毒性研究进展

2006 年,REACH(化学品注册、评估、许可和限制)指令颁布后,紫外防晒剂的生态毒性日益受到关注。目前,相关研究主要集中在有机紫外防晒剂的内分泌干扰效应。我国对紫外防晒剂的毒性研究才刚刚起步。

3.1 对鱼的内分泌干扰效应

有机紫外防晒剂被认为是一类新的内分泌干扰物。Krause 等^[30]和李立平等^[31]分别对有机紫外防晒剂的内分泌干扰效应进行了综述。与 BP-1 和 BP-2 相比,3-BC 在更低浓度(435 μg·L⁻¹)时便可诱导卵黄蛋白原^[32]。EHMC 能够影响与激素通路有关的基因转录。雄性斑马鱼暴露于 EHMC 14 d 后,浓度为 2.2 和 890 μg·L⁻¹的 EHMC 分别引起 1 096 和 1 137 个基因转录的改变^[33],相当于将斑马鱼暴露于 17α-雌二醇时其肝脏基因转录的变化。多种紫外防晒剂表现出多重激素活性。Zucchi 等^[34]已经证实 BP-4 可以干扰鱼的性激素系统,干扰参与激素通路和类固醇生成的基因表达,在斑马鱼的胚胎期和成年鱼的脑部表现出雌激素活性,但在肝脏又具有抗雌激素活性。EHMC 也具有多重荷尔蒙活性^[35],能够诱导黑头呆鱼卵黄蛋白原浓度升高,并显著引起睾丸和卵巢组织学变化,使得精母细胞和卵母细胞减少。3-BC 的浓度为 3 μg·L⁻¹时就会对

鱼的繁殖产生不利影响,74 μg·L⁻¹时抑制卵母细胞和精母细胞的发育^[36]。浓度大于 1.2 mg·L⁻¹时 BP-2 对卵母细胞和精母细胞具有明显抑制^[37]。在环境相关浓度,虽然单一紫外防晒剂(4-MBC 或 3-BC)对某些水生生物(如青蛙 *Xenopus laevis*)的甲状腺和性别比影响不大^[38],但是多种紫外防晒剂在低浓度水平的联合雌激素效应不容忽视^[39]。Kunz 等^[40]研究了 3 种紫外防晒剂(3-BC、BP-1 和 BP-2)联合对鱼的雌激素活性的影响,在混合物的 EC₁₀ 和 EC₃₀ 水平时表现为相加作用,而在更低浓度时为拮抗作用。目前关于紫外防晒剂对其他水生生物内分泌干扰效应的研究甚少。紫外防晒剂的最大环境浓度已达到几 μg·L⁻¹,在相关浓度水平,单一紫外防晒剂(如 EHMC、3-BC)已会对鱼的激素通路或繁殖产生不利作用,然而在水环境中往往同时存在多种有机紫外防晒剂,因此,需要加强紫外防晒剂在环境相关浓度对水生生物的影响及多种紫外防晒剂的联合内分泌干扰效应的研究。

3.2 对无脊椎动物的毒性

目前,紫外防晒剂对无脊椎动物的毒性研究相对较少,受试生物主要为泥螺和水蚤。Schmitt 等^[41]研究了紫外防晒剂对底栖无脊椎动物的影响。低浓度 3-BC 或 4-MBC 可以促使泥螺(*P. antipodarum*)繁殖,然而在高浓度暴露时,泥螺的死亡率会增加(NOEC 分别为 0.06 和 0.26 mg·kg⁻¹)(见表 3)。3-BC 和 4-MBC 能

表 3 紫外防晒剂的部分生态毒性数据

Table 3 Ecotoxicity data of UV filters

化合物	受试生物	生物类别	毒性终点	毒性数据	文 献
EHMC	大型蚤	无脊椎动物	48 h-EC50	0.29 mg·L ⁻¹	[43]
	大型蚤	无脊椎动物	48 h-EC50	0.57 mg·L ⁻¹	[44]
	大型蚤	无脊椎动物	21 d 繁殖	NOEC 0.04 mg·L ⁻¹	[44]
	泥螺	底栖无脊椎动物	56 d 繁殖	LOEC 0.4 mg·kg ⁻¹	[42]
	近具刺链带藻	藻类	72 h-IC10	0.07 mg·L ⁻¹	[44]
4-MBC	大型蚤	无脊椎动物	48 h-EC50	0.56 mg·L ⁻¹	[43]
	大型蚤	无脊椎动物	48 h-EC50	0.80 mg·L ⁻¹	[44]
	大型蚤	无脊椎动物	21 d 繁殖	NOEC 0.1 mg·L ⁻¹	[44]
	泥螺	底栖无脊椎动物	56 d 繁殖	NOEC 0.26 mg·kg ⁻¹	[41]
	带丝蚓	底栖无脊椎动物	28 d 繁殖	NOEC 1.47 mg·kg ⁻¹	[41]
3-BC	近具刺链带藻	藻类	72 h-IC10	0.81 mg·L ⁻¹	[44]
	大型蚤	无脊椎动物	48 h-EC50	3.61 mg·L ⁻¹	[44]
	大型蚤	无脊椎动物	21 d 繁殖	NOEC 0.1 mg·L ⁻¹	[44]
	泥螺	底栖无脊椎动物	56 d 繁殖	NOEC 0.06 mg·kg ⁻¹	[41]
	带丝蚓	底栖无脊椎动物	28 d 繁殖	NOEC 1.49 mg·kg ⁻¹	[41]
BP-1	近具刺链带藻	藻类	72 h-IC10	1.33 mg·L ⁻¹	[44]
	汤氏纺锤水蚤	无脊椎动物	48 h-EC50	2.6 mg·L ⁻¹	[45]
	大型蚤	无脊椎动物	48 h-EC50	1.9 mg·L ⁻¹	[43]
	大型蚤	无脊椎动物	48 h-EC50	1.67 mg·L ⁻¹	[44]
	大型蚤	无脊椎动物	21 d 繁殖	NOEC 0.5 mg·L ⁻¹	[44]
BP-3	近具刺链带藻	藻类	72 h-IC10	0.61 mg·L ⁻¹	[44]
	大型蚤	无脊椎动物	48 h-EC50	50 mg·L ⁻¹	[43]

够使带丝蚓(*L. variegatus*)的繁殖能力减弱(NO-EC 分别为 1.49 和 1.47 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),然而将带丝蚓暴露于 3-BC(浓度为 EC_{50})时,带丝蚓的质量增加,因此,总生物量保持不变。EHMC 对泥螺 *P. antipodarum* 和 *M. tuberculata* 的最低可见效应浓度(LOEC)分别为 0.4 和 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [42]。

Fent 等[43]研究了几种紫外防晒剂对大型蚤(*D. magna*)的急性毒性,发现其急性毒性随着 $\log K_{ow}$ 值增大而变大,4-MBC、EHMC、BP-3 和 BP-4 的 48 h- LC_{50} 值分别为 0.56、0.29、1.9 和 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Sieratowicz 等[44]也研究了 BP-3、EHMC、3-BC 和 4-MBC 对大型蚤的急性毒性以及对其繁殖能力的影响。 EC_{10} 和 EC_{50} (48 h) 的范围分别为 0.14~2.45 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.57~3.61 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,大型蚤对这几种紫外防晒剂的敏感程度为:EHMC > 4-MBC > BP-3 > 3-BC。21 d 生殖毒性实验得到 NOEC 浓度分别为 0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (BP-3)、0.04 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (EHMC) 和 0.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (3-BC 和 4-MBC)。BP-1 对汤氏纺锤水蚤(*Acartia tonsa*)的 48 h- EC_{50} 为 2.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,水的盐度和温度均会对其生长产生影响。 EC_{50} 值随着盐度的升高而降低;20℃时,汤氏纺锤水蚤表现出较强的耐受性, EC_{50} 值比 15℃ 和 25℃ 时均高[45]。总之,从已报道的紫外防晒剂对水生无脊椎动物的急性毒性可以看出,大型蚤比较敏感。紫外防晒剂的毒性大小与其脂溶性有关,脂溶性越强,毒性越大。在无脊椎动物的毒性研究方面,今后需要加强关于有机紫外防晒剂长期低剂量暴露时的生态毒性效应研究、分子毒理指标及其毒性机制的探索。

3.3 其他对其他生物的影响

有机紫外防晒剂对藻类的生长也会产生一定影响。Sieratowicz 等[44]研究发现,暴露于 BP-3、EHMC、3-BC 和 4-MBC 等可以使藻类(*Desmodesmus subspicatus*)的生长受到抑制,72 h- IC_{10} 值依次为 0.61、0.07、1.33 和 0.81 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。EHMC、4-MBC 和 BP-3 等有机紫外防晒剂即使在很低的浓度,都有可能诱导黄藻潜伏病毒的裂解,从而导致珊瑚漂白[46]。

4 结语与展望

有机紫外防晒剂的环境污染问题在各国普遍存在,几乎在所有类型的水体中都可以检测到其残留,环境浓度已经达到 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平,并且呈上升趋势。有机紫外防晒剂能够在水生生物体内累积,并通过食物链产生潜在生物放大作用。除皮肤接触外,有

机紫外防晒剂还可能通过饮用水、食物和室内灰尘等途径对人体产生暴露风险。

有机紫外防晒剂对水生生物的毒性研究主要集中在对鱼类的内分泌干扰效应。已有报道指出[35-36],即使在几 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平,有机紫外防晒剂也会对鱼类激素通路有关基因的转录或繁殖产生不利影响。然而,关于紫外防晒剂对其他水生生物的分子毒性及其损伤机制方面的研究报道甚少,需要进一步深入探索。同时,需进一步加强有机紫外防晒剂在环境相关浓度对水生生物的毒性及其联合作用的研究,寻求敏感物种,从分子水平探索其毒性机制,为有机紫外防晒剂的生态风险和健康风险评价积累科学数据。

通讯作者简介:袁涛(1971—),男,博士,副教授,主要研究方向为新兴污染物环境行为和生态毒理。

参考文献:

- [1] Rodil R, Moeder M. Development of a method for the determination of UV filters in water samples using stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1179(2): 81—88
- [2] 中华人民共和国卫生部. 化妆品卫生规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007
- [3] Vosough M, Mojdehi N R. Fast liquid chromatography-diode array detection assisted by chemometrics for quantification of seven ultraviolet filters in effluent wastewater [J]. Talanta, 2011, 85(4): 2175—2181
- [4] Li W H, Ma Y M, Guo C S, et al. Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant [J]. Water Research, 2007, 41(15): 3506—3512
- [5] Kupper T, Plagellat C, Braendli R C, et al. Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment [J]. Water Research, 2006, 40(14): 2603—2612
- [6] Liu Y S, Ying G G, Shareef A, et al. Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant [J]. Environmental Pollution, 2012, 165(6): 225—232
- [7] Balmer M E, Buser H R, Muller M D, et al. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(4): 953—962
- [8] Negreira N, Rodriguez I, Rubi E, et al. Optimization

- of pressurized liquid extraction and purification conditions for gas chromatography-mass spectrometry determination of UV filters in sludge [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(2): 211–217
- [9] Liu Y S, Ying G G, Shareef A, et al. Simultaneous determination of benzotriazoles and ultraviolet filters in ground water, effluent and biosolid samples using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(31): 5328–5335
- [10] Fent K, Zenker A, Rapp M. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1817–1824
- [11] Negreira N, Rodriguez I, Rubi E, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the rapid and sensitive determination of UV filters in environmental water samples [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 398(2): 995–1004
- [12] Roman I P, Chisvert A, Canals A. Dispersive solid-phase extraction based on oleic acid-coated magnetic nanoparticles followed by gas chromatography-mass spectrometry for UV-filter determination in water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(18): 2467–2475
- [13] Kameda Y, Kimura K, Miyazaki M. Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(6): 1570–1576
- [14] Rodil R, Schrader S, Moeder M. Non-porous membrane-assisted liquid-liquid extraction of UV filter compounds from water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(24): 4887–4894
- [15] Moeder M, Schrader S, Winkler U, et al. At-line microextraction by packed sorbent-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of UV filter and polycyclic musk compounds in water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(17): 2925–2932
- [16] Nguyen K T, Scapolla C, Di Carro M, et al. Rapid and selective determination of UV filters in seawater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with stir bar sorptive extraction [J]. *Talanta*, 2011, 85(5): 2375–2384
- [17] Tarazona I, Chisvert A, Leon Z, et al. Determination of hydroxylated benzophenone UV filters in sea water samples by dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(29): 4771–4778
- [18] Goksoyr A, Tollefsen K E, Grung M, et al. Balsa raft crossing the Pacific finds low contaminant levels [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13): 4783–4790
- [19] Zhang Z, Ren N, Li Y F, et al. Determination of benzotriazole and benzophenone UV filters in sediment and sewage sludge [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9): 3909–3916
- [20] Nakata H, Murata S, Filatreau J. Occurrence and concentrations of benzotriazole UV stabilizers in marine organisms and sediments from the Ariake Sea, Japan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(18): 6920–6926
- [21] Gago-Ferrero P, Diaz-Cruz M S, Barcelo D. Fast pressurized liquid extraction with in-cell purification and analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of UV filters and their degradation products in sediments [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 400(7): 2195–2204
- [22] Kameda Y, Tamada M, Kanai Y, et al. Occurrence of organic UV filters in surface waters, sediments, and core sediments in Tokyo Bay, -organic UV filters are new POPs? [J]. *Organohalogen Compounds*, 2007, 69(4): 263–266
- [23] Sanchez-Brunete C, Miguel E, Alberio B, et al. Analysis of salicylate and benzophenone-type UV filters in soils and sediments by simultaneous extraction clean-up and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(28): 4291–4298
- [24] Buser H R, Balmer M E, Schmid P, et al. Occurrence of UV filters 4-methylbenzylidene camphor and octocrylene in fish from various Swiss rivers with inputs from wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(5): 1427–1431
- [25] Bachelot M, Li Z, Munaron D, et al. Organic UV filter concentrations in marine mussels from French coastal regions [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 420(6): 273–279
- [26] Diaz-Cruz M S, Gago-Ferrero P, Llorca M, et al. Analysis of UV filters in tap water and other clean waters in Spain [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402(7): 2325–2333
- [27] Negreira N, Rodriguez I, Rubi E, et al. Determination of selected UV filters in indoor dust by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(31): 5895–5902
- [28] Calafat A M, Wong L Y, Ye X Y, et al. Concentra-

- tions of the sunscreen agent benzophenone-3 in residents of the United States: National Health and Nutrition Examination Survey 2003-2004 [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2008, 116(7): 893—897
- [29] Schlumpf M, Kypke K, Wittassek M, et al. Exposure patterns of UV filters, fragrances, parabens, phthalates, organochlor pesticides, PBDEs, and PCBs in human milk correlation of UV filters with use of cosmetics [J]. *Chemosphere*, 2010, 81(10): 1171—1183
- [30] Krause M, Klit A, Blomberg Jensen M, et al. Sunscreens: Are they beneficial for health? An overview of endocrine disrupting properties of UV-filters [J]. *International Journal of Andrology*, 2012, 35(3): 424—436
- [31] 李立平, 魏东斌, 李敏, 等. 有机紫外防晒剂内分泌干扰效应研究进展 [J]. *环境化学*, 2012, 31(2): 150—156
- Li L P, Wei D B, Li M, et al. Review on endocrine disrupting effects of organic UV filters [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(2): 150—156 (in Chinese)
- [32] Kunz P Y, Galicia H F, Fent K. Comparison of *in vitro* and *in vivo* estrogenic activity of UV filters in fish [J]. *Toxicological Sciences*, 2006, 90(2): 349—361
- [33] Zucchi S, Oggier D M, Fent K. Global gene expression profile induced by the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 3086—3096
- [34] Zucchi S, Bluthgen N, Ieronimo A, et al. The UV-absorber benzophenone-4 alters transcripts of genes involved in hormonal pathways in zebrafish (*Danio rerio*) eleuthero-embryos and adult males [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2011, 250(2): 137—146
- [35] Christen V, Zucchi S, Fent K. Effects of the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) on expression of genes involved in hormonal pathways in fathead minnows (*Pimephales promelas*) and link to vitellogenin induction and histology [J]. *Aquatic Toxicology*, 2011, 102(3-4): 167—176
- [36] Kunz P Y, Gries T, Fent K. The ultraviolet filter 3-benzylidene camphor adversely affects reproduction in fathead minnow (*Pimephales promelas*) [J]. *Toxicological Sciences*, 2006, 93(2): 311—321
- [37] Weisbrod C J, Kunz P Y, Zenker A K, et al. Effects of the UV filter benzophenone-2 on reproduction in fish [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2007, 225(3): 255—266
- [38] Kunz P Y, Galicia H F, Fent K. Assessment of hormonal activity of UV filters in tadpoles of frog *Xenopus laevis* at environmental concentrations [J]. *Marine Environmental Research*, 2004, 58(2-5): 431—435
- [39] Petersen K, Tollefsen K E. Assessing combined toxicity of estrogen receptor agonists in a primary culture of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes [J]. *Aquatic Toxicology*, 2011, 101(1): 186—195
- [40] Kunz P Y, Fent K. Estrogenic activity of ternary UV filter mixtures in fish (*Pimephales promelas*): An analysis with nonlinear isobolograms [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2009, 234(1): 77—88
- [41] Schmitt C, Oetken M, Dittberner O, et al. Endocrine modulation and toxic effects of two commonly used UV screens on the aquatic invertebrates *Potamopyrgus antipodarum* and *Lumbriculus variegatus* [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(2): 322—329
- [42] Kaiser D, Sieratowicz A, Zielke H, et al. Ecotoxicological effect characterisation of widely used organic UV filters [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 163(4): 84—90
- [43] Fent K, Kunz P Y, Zenker A, et al. A tentative environmental risk assessment of the UV-filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4 and 3-benzylidene camphor [J]. *Marine Environmental Research*, 2010, 69(s): S4—S6
- [44] Sieratowicz A, Kaiser D, Behr M, et al. Acute and chronic toxicity of four frequently used UV filter substances for *Desmodesmus subspicatus* and *Daphnia magna* [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2011, 46(12): 1311—1319
- [45] Kusk K O, Avdolli M, Wollenberger L. Effect of 2, 4-dihydroxybenzophenone (BP1) on early life-stage development of the marine copepod *Acartia tonsa* at different temperatures and salinities [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30(4): 959—966
- [46] Danovaro R, Bongiorno L, Corinaldesi C, et al. Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2008, 116(4): 441—447