

국내 환경 중 프탈레이트 및 디에틸헥실아디페이트 잔류분포 특성

신혜승·신정화*·안윤경**

한경대학교 환경분석센터·한국기초과학지원연구원 서울센터*

Distribution Levels of Phthalates and Di-2-ethylhexyladipate in Domestic Environment

Shin, Hye-Seung · Shin, Jeoung Hwa* · Ahn, Yun Gyong**

Hankyong National University, Hankyong Analysis Center, Anseong, Korea
Korea Basic Science Institute, Seoul, Korea*

ABSTRACT

Phthalates and di-2-ethylhexyladipate are both widely used as industrial chemicals and exposure high levels over long periods of time can cause toxicity, estrogenic responses and endocrine disruption properties in both humans and animals. So far, their global monitoring in environmental matrices has been performed continuously. A developed method, including modified SPEED'98 (Japan Environment Agency) and USEPA was established for simple and rapid determination of phthalates and di-2-ethylhexyladipate in various matrices. This method was applied to explore the distribution levels in domestic environmental media such as water, soil and sediment. Eight phthalates (DEP(di-ethyl), DEHP(di-[2-ethyl-hexyl]), DprP (di-propyl), DBP(di-*n*-butyl), DPP(di-*n*-pentyl), DHP(di-*n*-hexyl), DCHP(di-cyclohexyl), BBP(butyl benzyl) and Adipate (di-2-ethylhexyl adipate) were investigated by seasonal sampling(spring, autumn) at 24 domestic sites. Phthalates and adipate were not detected in water samples and DEP, DBP, and DEHP were mainly detected in soil and sediment samples. The concentrations of DEP and DBP excluding DEHP in spring were higher in soil than those of sediment. Total concentrations of phthalates were significantly decreased in autumn for both soil and sediment.

Key words: phthalates, di-2-ethylhexyladipate, environment, distribution levels

접수일: 2012년 10월 17일 심사일: 2012년 11월 1일 게재확정일: 2012년 12월 4일

†**Corresponding Author:** Ahn, Yun Gyong Tel: 82-2-920-0786

e-mail: ygahn@kbsi.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

I. 서론

프탈레이트(Phthalate acid esters, PAE)와 디에틸헥실아디페이트는 산업 분야에서 널리 사용되고 있는 물질로써 PVC resin, 접착제, 셀룰로스 필름의 코팅을 위한 가소제로 이용되고 있으며 그 외에 화장품, 벌레 퇴치제, 발사화약 등으로도 사용되고 있다(Peakall 1975). 대량으로 생산되어 사용되고 있는 이 물질은 년 간 수백만톤에 추정되는 양이 전 세계적으로 생산되어 환경 중에 노출되고 있으며 쓰레기 매립지, 공업지대의 폐수처리장, 소각로 등의 경로를 통하여 수질, 토양, 저질, 대기 등으로 유입되게 된다(Clark et al. 2003; Staples et al. 1997). 가장 넓은 범위로 사용되고 있는 디에틸헥실 프탈레이트의 경우는 동물을 통한 독성 연구 결과 간암 유발 물질로 확인된 것을 비롯, 몇몇 프탈레이트류와 그 대사물들은 호르몬 기능을 교란하는 물질로 추정되고 있다(Silva et al. 2004; Van et al. 2000). 프탈레이트의 경우, 폐기된 생활용품이 분해하면서 토양이나 수원 등을 오염시키거나 생활환경에 가스 상으로 발산돼 다양한 경로로 인체에 흡수될 수도 있어 특별한 관리가 필요하며, 유럽을 중심으로 유해물질사용제한지침(RoHS)과 신화학물질통합관리제도(REACH)에 프탈레이트계 가소제의 사용 제한을 검토하고 있는 실정이다(Andersson 2005). 따라서 미국 환경 보호청(USEPA) 비롯 여러 나라에서 프탈레이트류를 내분비계 장애물질의 한 부류로 분류하여 환경 중 노출실태를 조사하고 있다(Yuan et al. 2002). 세계 환경 중에서 프탈레이트류의 농도는 0.1~300 µg/L로 조사된 바 있으며 우리나라의 경우 한강에서 검출되고 있는 미량오염물질의 주요한 물질이 프탈레이트로 보고된 바 있다(Oh et al. 2006). 미국의 US Clean Water Action에 의하면 프탈레이트류 중 Dibutyl phthalate(DBP), Diisobutyl phthalate(DIBP), Butyl benzyl phthalate(BBP), Di-*n*-pentyl phthalate(DnPP), Di(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP), Di-*n*-octyl phthalate(DOP), Diisononyl phthalate(DNP), Diisodecyl phthalate(DDP) 등을 주 독성물질로 규정하고 있고 있으며 또한 세계보건협회(World Health Organization, WHO)에서는 그 위험

성으로 인하여 식수 중 DEHP 농도를 8 ng/mL로, 미국 EPA에서는 6 ng/mL의 최대허용치를 두고 있으며 0.6 ng/mL를 권고치로 두어 지속적인 모니터링을 수행하고 있다(Elshahed et al. 2001). 또한 미국 뉴욕주 환경보호부에서는 프탈레이트류에 대해 DEP의 경우는 7.1 mg/kg, DBP 8.1 mg/kg, DEHP 50 mg/kg와 같이 오염 토양의 정화기준을 두어 관리하고 있으며 가까운 중국의 경우 도시지역을 중심으로 프탈레이트류에 대한 분포농도를 체계적으로 연구하고 있어서 국내에서도 이와 같은 조사연구가 필요하다고 판단된다(Liu et al. 2011). 이에 따라 매질별 프탈레이트류에 대한 감도 높고 신뢰성 있는 분석이 요구되어 진다. 액체 시료의 전처리로는 추출과 농축과정이 필요하고 추출방법으로는 액-액 추출법(liquid-liquid extraction)과 고상추출방법(solid-phase extraction)이 폭넓게 사용되어지고 있으며 EPA를 비롯한 공인 분석법이 대부분은 이와 같은 방법을 따른다(Cai et al. 2007; Niu et al. 2006). 고체 시료의 경우는 속실텀(Soxhelt) 및 초음파(Sonication) 추출방법(Wang et al. 2002)이 주로 이용되고 있으며 최근 추출과 농축을 동시에 수행할 수 있는 SPME(solid phase microextraction)방법이 널리 연구되어 지기도 하였다(Martendal and Caraseket 2011). 준휘발성 유기물질의 검출방법으로는 일반적으로 기체크로마토그래피(gas chromatography, GC)에 화합물의 화학적 구조에 따라 다양한 검출기가 사용되고 있으며 탄화수소물의 경우 불꽃이온화 검출기(flame ionization detector)가, 방향성벤젠고리화합물의 경우는 광이온화 검출기(photoionization detector) 및 화합물이 할로젠원소를 포함하고 있을 경우는 전자포획검출기(electron capture detector)를 사용한다. 최근에는 높은 감도와 간섭물질을 효과적으로 배제하면서 여러 화합물을 동시에 정량할 수 있는 기체크로마토그래피/질량분석법(GC/Mass spectrometry, GC/MS)이 많이 활용되고 있으며 이는 정성분석의 정확성과 정량분석의 정밀성을 확보할 수 있기 때문이다(Rios et al. 2010). 본 연구에서는 가장 일반적으로 사용되고 있는 프탈레이트 8종인 DEP(diethyl), DEHP(di-[2-ethyl-hexyl]), DPrP(di-propyl), DBP(di-*n*-butyl), DPP(di-*n*-pentyl), DHP(di-*n*-hexyl), DCHP

(di-cyclohexyl), BBP(butyl benzyl)와 adipate (di-2-ethylhexyl adipate)에 대하여 일본 SPEED98과 미국 EPA 방법을 활용, 보다 신속하고 간편한 수정된 분석법을 확립하였고 계절별로 하천수, 토양, 저질 시료를 대표적인 지점에서 채취하여 환경 중의 이들 잔류 농도의 분포를 알아보려 하였다. 이러한 결과는 프탈레이트류의 환경 내 거동을 예측하고 오염된 지역의 복원을 위한 자료로 활용될 수 있을 것이다.

II. 연구방법

1. 시료 채취 및 실험방법

시료는 계절별로 수질과 토양 및 저질 시료를 4월~5월사이(봄철, 1차), 9월(가을철, 2차) 두 번에 걸쳐 채취하였으며 수질은 24개 지점, 토양은 23개 지점, 저질은 12개 지점을 대상으로 하였다. 추출에 사용된 헥산과 디클로로메탄은 Burdick & Jackson사(Muskegon, MI, U.S.A.) 제품이었고 정량을 위한 9개의 프탈레이트류 표준품은 Supelco 사(Bellefonte, PA, U.S.A.) 제품으로 하였다. 내부 표준물질과 회수를 측정용 표준물질로써 Fluoranthene-d₁₀와 Pyrene-d₁₀은 Aldrich사(Millwaukee, WI, U.S.A.)에서 구입되어 사용되어졌으며 무수황산나트륨

(J.T. Baker, NJ, U.S.A.), 염화나트륨(Junsei Chemical, Japan), 순도 99.9%의 고순도 질소가 농축을 위해 사용되었다. 수질시료의 경우 시료 200 mL을 250 mL의 분액 깔대기에 취하여 내부표준물질과 염화나트륨을 넣고 20분간 교반시켜 준다. n-헥산 추출액을 분취하여 무수황산나트륨을 2 g 정도 넣어 탈수한 후 질소 가스를 불어 넣어 용매를 완전히 건조시키고 100 μL 헥산으로 최종부피를 맞추어 GC/MS에 주입하였다. 토양 및 저질 시료의 경우는 풍건하여 25 g을 디클로로메탄 100 mL로 20분간 초음파 추출하는 작업을 두 번 반복한 후 모여진 추출액을 유리 필터에서 걸러낸 후 회전식 감압농축기(N-1000, Eyela, Japan)를 사용하여 일정량을 농축한 후 질소기체를 사용하여 완전 건조시키고 이소옥탄 200 μL로 최종부피를 맞춘 후 GC/MS로 주입하여 분석하였다. 자세한 과정은 Fig. 1에 도식화하였다.

2. 기기분석 및 정도관리

분석장비는 Agilent사 6890N Gas Chromatography와 Agilent사 5973N Mass Selective Detector이었고 분리용 컬럼은 Ultra-1 cross linked 100% dimethylsiloxane fused silica capillary column을 이용하여 분리·분석하였으며 각 조건을 Table 1에 기술하였다.

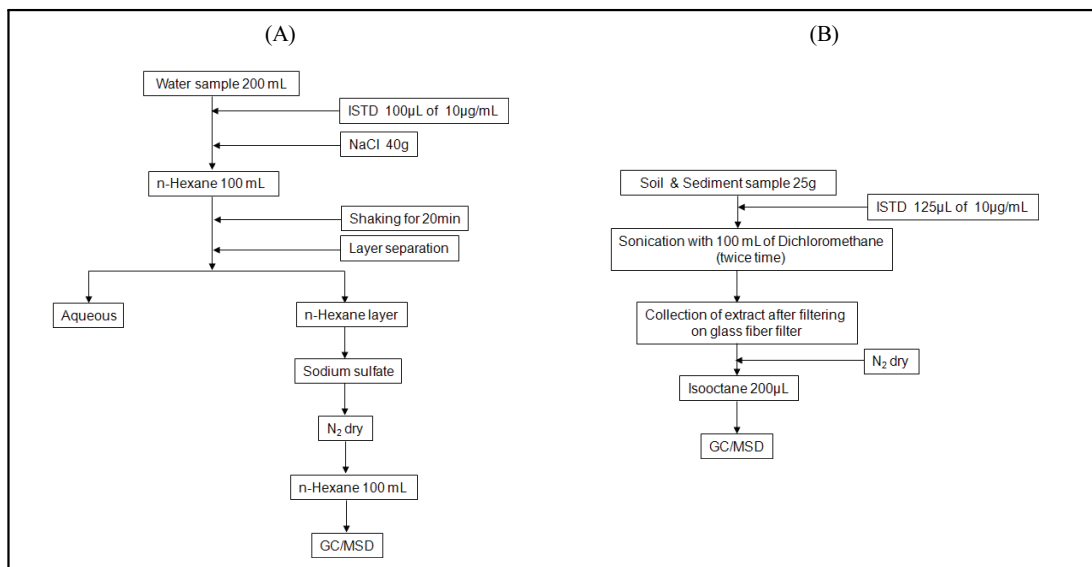


Fig. 1. Schematic diagram of analytical procedure for water (A) and soil & sediment (B)

정량을 위하여 사용된 질량분석기의 검출모드는 선택이온모드(SIM)로써 Table 1에 굵은체로 표시된 이온값을 정량이온으로 하였다. 정도관리는 일본의 SPEED 98 방법과 USEPA방법을 변형하여 수정된 매질별 분석과정의 오차를 최소화하고 신뢰성을 확보하기 위해 수행되었으며, 분석법에 따른 농도별 첨가실험을 통하여 회수율을 얻었고, 공시료 및 검출한계(Method Detection Limit, MDL) 값의 분석을 통하여 검출 유무를 판정하였다. 또한 분석에 사용된 용기는 프탈레이트류의 오염을 막기 위해서 플라스틱 재질은 사용하지 않았으며 각종 유리 제품은 200°C 이상에서 2시간 이상 가열하여 오염이 없는 곳에서 방냉하여 실험 직전에 꺼내어 사용하였다. 각 표준품은 n-헥산에 녹여 1000 mg/L의 표준원액을 조제하였으며 검량선 작성을 위해 단계별로 희석하여 사용하였다. 내부표준물질의 경우 Fluoranthene-d₁₀은 n-헥산에 Pyrene-

d₁₀은 이소옥탄에 녹여 1000 mg/L의 표준원액을 만들고, 희석하여 10 mg/L 표준액을 만들고 시료 처리시 첨가하였으며 사용 전 까지 -5°C 이하의 암소에서 보관하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 분석법의 적용 및 정도관리

본 연구에서는 공인된 방법으로 일본의 SPEED 98과 미국 USEPA(USEPA Method 3550)법을 수정하여 사용하였다. 정도관리는 수립된 분석법의 타당성을 판단하기 위해 수행되며 일정 농도의 첨가실험을 통해 회수율을 측정함으로써 정확성과 정밀성에 대한 평가를 할 수 있으며, 방법검출한계값(MDL; Method Detection Limit)을 확인함으로써 시료 전처리 및 분석절차를 통해 확인할

Table 1. Condition of GC/MS

		Conditions		
GC	• Column :	Ultra-1 cross linked 100% dimethylsiloxane fused -silica capillary column (25 m × 0.2 mm × 0.33 μm)		
	• Carrier gas :	He (99.9999%) at 0.7 ml/min		
	• Injection port temp. :	250 °C		
	• Injection mode :	splitless, 1 μl injection		
	• Oven temp. programing :	initial 100 °C 0 min	rate 10 °C/min 1 °C/min 10 °C/min	final 220 °C 2 min 230 °C 2 min 300 °C 5 min
MS	• Transfer temp. :	270 °C		
	• Ionization mode :	Electron impact (EI)		
	• Electron energy :	70 eV		
	• Ion source temp. :	230 °C or none		
	• Analyzer :	Quadrupole		
	• Detection mode :	Selected Ion Monitoring (SIM) Solvent delay : 8 min		
		Time (min)	Selected ion (m/z)	
		8.0	104, 149 , 177, 191, 209	
	•SIM mode :	12.0	92, 106, 149 , 205, 212, 213, 223, 237	
		18.0	91, 112, 129 , 147, 149 , 206, 251, 281	
	23.0	149 , 167, 249, 279		

* bold style : quantification ions

수 있는 시료 중 최소농도를 알 수 있다. 또한 시료 정량을 위한 검량선의 직선성과 관련한 상관계수를 확인함으로써 정량의 타당성을 확보할 수 있었다. 분리·분석조건에 있어서는 100 ppm 농도에서 8개의 프탈레이트류와 아디페이트 표준물질을 분석한 결과 Fig. 2에서와 같이 9종의 프탈레이트류와 정량 및 회수율 측정 내부표준물질(IS1, IS2) 2종이 완전하게 분리됨을 알 수 있었다. 이와 같은 분석방법에 대한 정확성 및 정밀성을 검토하기 위하여 수질시료의 경우 20 μ g/L, 토양시료의 경우 50 μ g/kg 의 농도가 되도록 프탈레이트 9종을 첨가하여 회수 실험을 수행한 결과는 Table 2와 같았다. 수질 시료의 경우

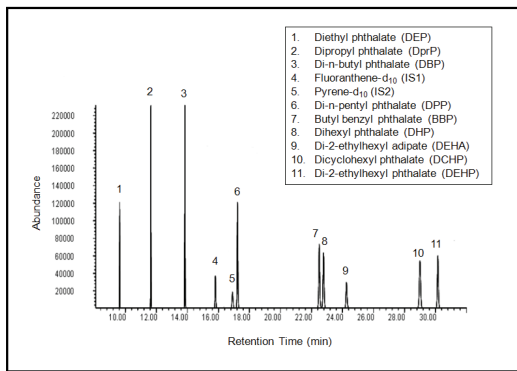


Fig. 2. Total ion chromatogram of authentic phthalates and adipate standards Standard level is 100 μ g/kg

회수율은 67.0 ~ 111.8% 사이의 결과값을 보였으며 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)는 12.6 ~ 23.3%사이로 적정범위의 값을 나타내었다. 토양시료의 경우는 73.8 ~ 82.4% 사이의 회수율을 나타내었고 이때 상대표준편차는 5.5 ~ 13.0% 사이였다. 얻어진 결과는 수립된 분석 방법을 시료 분석에 적용할 수 있는 적절한 수준으로 평가될 수 있다. 방법검출한계값(MDL)의 경우 EPA에서 정의한 분석 전과정을 통해 분석대상물질이 존재하지 않는 공시료와 구별될 수 있는 99% 신뢰 수준의 최소검출농도값으로 정의되며 기기적 최소검출농도보다 5배의 농도로 시료에 첨가하여 7번 측정된 값의 표준편차를 스튜던트 t값 3.143을 곱하여 얻은 값으로 수질 시료의 경우는 0.1 μ g/L, 토양 및 저질 시료의 경우는 10 μ g/kg값을 얻었다. 정량을 위한 검량선의 작성은 수질시료의 경우 0.1 ~ 20 μ g/L에서, 토양 및 저질 시료의 경우 10 ~ 1000 μ g/kg 농도사이에서 프탈레이트류 및 아디페이트 검량선의 직선 상관계수인 R²가 Table 2에서와 같이 0.98 이상의 직선성을 나타내었으며 분석의 매 배치마다 이러한 값을 유지하였다.

2. 환경 시료 중 프탈레이트류의 분포 특성

시료는 봄철 기후를 보이는 4월~ 5월 사이에 1차, 가을 날씨를 보이는 9월에 2차로 강원, 경기 경상, 전라, 충청 공단 지역 인근에서 채취되었으

Table 2. Calibration equations and recoveries of phthalates in each sample

Analyte	Matrix							
	water				Soil			
	Slope	Intercept	Correlation coefficient	Recovery \pm RSD(%)	Slope	Intercept	Correlation coefficient	Recovery \pm RSD(%)
DEP	0.0760	-0.0013	0.9989	67.0 \pm 23.3	0.0139	-0.6980	0.9918	78.9 \pm 5.5
DprP	0.1323	-0.0414	0.9907	89.4 \pm 14.5	0.0208	-0.2706	0.9995	82.4 \pm 7.7
DBP	0.1476	0.0291	0.9888	103.8 \pm 12.7	0.0240	0.3428	0.9974	81.6 \pm 7.2
DPP	0.0887	-0.0304	0.9860	105.7 \pm 13.3	0.233	-0.0428	0.9971	80.1 \pm 10.0
BBP	0.0369	-0.0152	0.9820	111.8 \pm 17.7	0.0098	-0.0805	0.9968	80.2 \pm 10.8
DHP	0.0642	-0.0174	0.9899	101.3 \pm 12.9	0.0228	-0.4001	0.9988	75.7 \pm 11.4
Adipate	0.0163	0.0037	0.9889	98.7 \pm 12.6	0.0087	-0.0200	0.9971	74.5 \pm 13.0
DCHP	0.0420	-0.0038	0.9983	104.2 \pm 13.9	0.0168	-0.2486	0.9983	77.2 \pm 11.2
DEHP	0.0346	0.0089	0.9897	102.4 \pm 12.9	0.0116	-0.0902	0.9996	73.8 \pm 10.5

며 하천수는 24개, 토양 시료는 23개, 저질 시료 12개 총 118개 시료가 계절별로 각각 채취되어 분석되었다. 채취된 수질 시료에서는 프탈레이트류와 디에틸헥실아디페이트가 검출되지 않았으며 이때 검출한계는 0.1 $\mu\text{g/L}$ 이었다. 토양과 저질 시료의 경우는 Table 3에서와 같이 DEP, DBP, DEHP 3종이 주로 검출되었다. 1차적으로 채집된 시료 23개 토양 지점 중 DEP는 22개 지점에서 65.3 ~ 602.0 $\mu\text{g/kg}$ 정도 범위의 농도로 검출되었으며, DBP의 경우 22개 지점에서 575.3 ~ 3207.0 $\mu\text{g/kg}$ 로 검출되었다. 또한 DEHP의 경우에는 12개 지점에서 65.6 ~ 10643.0 $\mu\text{g/kg}$ 의 농도 범위로 검출되었으며 1차 시료의 경우는 Fig. 3에서 보듯 검출된 프탈레이트류 중 DBP의 기여도가 가장 큰 것으로 나타났다. 2차 시료의 경우 DBP는 6개 지점에서 11.4 ~ 34.8 $\mu\text{g/kg}$ 농도 범위에서, DEHP는 9개 지점에서 10.8 ~ 61.7 $\mu\text{g/kg}$ 의 농도 범위로 검출되어 프탈레이트 검출 기여도는 DEHP 입을 알 수 있었다. 환경 중 토양 및 저질 시료에서 주로 검출되는 DEHP의 결과는 선행연구와도 유사성을 보인다(Chen et al. 2012; Yuan et al. 2002) 1, 2차 시료 분석 결과를 비교해 볼 때 Fig. 3에서와 같이 2차 시료의 검출빈도와 검

출농도가 많이 감소함을 알 수 있었고 DEP, DBP, DEHP를 제외한 다른 프탈레이트류와 디에틸헥실아디페이트는 검출되지 않았다. 프탈레이트의 위해성에 있어서는 여러 경로를 통해 인체에 노출되는 것으로 알려져 있으며, 주요하게는 피부접촉, 호흡, 섭취에 의한 것으로 알려져 있다. 발암 위해성에 있어서는 DBP, DEP, DEHP순으로 알려져 있어서(Xia et al. 2011) 국내 봄철 검출빈도와 양이 많은 토양에서의 DBP의 꾸준한 모니터링이 필요할 것으로 보인다. 저질 시료의 경우에도 1, 2차 시료를 비교하였을 때 2차의 경

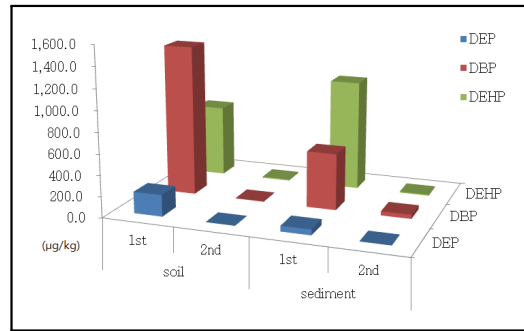


Fig. 3. Distributions of phthalates in soil & sediment samples according to sampling times

Table 3. Concentrations of phthalates in soil & sediment samples according to areas and sampling times

	Area	1st			2nd		
		DEP	DBP	DEHP	DEP	DBP	DEHP
Soil ($\mu\text{g/kg}$)	Kangwon (n=4)	70.4~ 143	812~ 1,443	ND	ND	ND~ 11.9	ND~ 61.7
	Gyeonggi (n=6)	65.3~ 233	575~ 1,877	ND~ 817	ND	ND	ND~ 10.8
	Gyeongsang (n=5)	ND~ 602	ND~ 3,207	ND~ 10,643	ND	ND~ 19.3	12.8~ 36.2
	Chonra (n=4)	110~ 238	944~ 1,663	ND~ 1,422	ND	ND~ 34.8	ND
	Chungcheong (n=4)	114~ 426	911~ 2,466	ND~ 728	ND	ND~ 13.9	ND~ 24.2
Sediment ($\mu\text{g/kg}$)	Gyeonggi (n=3)	29.1~ 56.4	144~ 666	ND~ 1,035	ND	20.9~ 26	ND~ 16
	Gyeongsang (n=3)	27.0~ 93.9	337~ 921	ND~ 1,724	ND	10.6~ 55.9	ND~ 13.5
	Chonra (n=3)	ND~ 75.7	ND~ 823	102~ 4,026	ND	40~ 77.4	ND~ 85.6
	Chungcheong (n=3)	ND~ 201	ND~ 1,952	ND~ 3,248	ND	53.7~ 55.9	ND

우 검출빈도와 검출농도가 감소한 반면 검출 패턴에 있어서는 토양과는 다른 양상을 보였다. 1차 시료의 경우 12개 지점 중 DEP는 10개 지점에서 27.0 ~ 201.8 µg/kg 농도 범위로 나타났으며 DBP의 경우 114 ~ 1952 µg/kg, DEHP는 102 ~ 4026 µg/kg의 범위로 Fig. 3에서와 같이 가장 높은 분포를 보였으나 2차 시료의 경우는 DBP에 비해 DEHP는 확연히 감소함을 볼 수 있었다. 저질 시료의 경우에 있어서도 그 외의 다른 프탈레이트류 및 디에틸헥실아디페이트는 검출되지 않았다.

IV. 결론 및 제언

본 연구는 하천수, 토양 및 저질에서의 프탈레이트류와 디에틸헥실아디페이트의 계절별 잔류분포 특성을 모니터링하기 위해서 수행되었다. 시료 매질별 프탈레이트류와 디에틸헥실아디페이트의 동시 분석은 일본의 SPEED98과 미국 EPA 방법을 상황에 맞게 수정하여 사용하였으며 모든 시료는 적절한 수준의 정도관리 절차에 따라 수행되었다. 수질 시료의 경우 전 시료에서 8종의 프탈레이트류와 디에틸헥실아디페이트가 검출되지 않았으며, 토양과 저질의 경우 봄철 시료에서 DEP, DBP, DEHP가 검출되었으며, 토양 시료에서의 잔류농도가 저질보다 높았다. 계절별로는 가을철에 채취된 시료는 봄철 시료에서 보다 토양 및 저질의 프탈레이트 잔류농도가 많이 감소한 반면 저질에서 검출된 프탈레이트 잔류농도가 토양에서 보다 다소 높음을 알 수 있었다.

참고문헌

Andersson E(2005) Hazardous substances in electrical and electronic equipment (EEE) - expanding the scope of the RoHS directive; Göteborg University, Sweden & Swedish Chemicals Inspectorate.
 Cai QY, Mo CH, Wu QT, Zeng QY, Katsoyiannis A(2007) Quantitative determination of organic priority pollutants in the composts of sewage sludge with rice straw by gas chromatography coupled with mass spectrometry. *J Chromatogr A*. 1143, 207-214.

Chen CW, Chen CF, Dong CD(2011) Distribution of Phthalate Esters in Sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan Soil and Sediment Contamination: Chia-Nan Annual Bulletin 37, 88-95.
 Clark K, Cousins I, Mackay D, Yamada J(2003) Observed concentrations in the environment. *The Handbook of Environmental Chemistry: Phthalate Esters*. vol. 3, part Q. Staples CA, ed. Berlin, Germany: Springer-Verlag. 125-177.
 Elshahed MS, Gieg LM, Mcinerney MJ, Suflita JM(2001) Signature metabolites attesting to the in situ attenuation of alkylbenzenes in anaerobic environments. *Environ Sci Technol*. 35(4), 682-639.
 Liu WL, Zhang CB, Zhang Z(2011) Distribution of Phthalate Esters in Soil of E-waste Recycling Sites in China. *Global Chinese Scientists Environmental Protection Forum* <http://zt.cast.org.cn/n12603275/n12603449/12988343.html>
 Martendal E, Carasek E(2011) A new approach based on a combination of direct and headspace cold-fiber solid-phase microextraction modes in the same procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters in soil samples. *J Chromatogr A*. 1218(13), 1707-1714.
 Niu Z, Ye X, Fang L, Xue Q, Sun Z(2006) Determination of phthalic acid esters in textiles by solid phase extraction-gas chromatography. *Chinese journal of chromatography* 24(5), 503-507.
 Oh BS, Jung YJ, Oh YJ, Yoo SY, Kang JW(2006) Application of ozone, UV and ozone/UV processes to reduce diethyl phthalate and its estrogenic activity. *Science of the Total Environment* 367(31), 681-693.
 Peakall DB(1975) Phthalate esters: occurrence and biological effects. *Residue Rev*. 54, 1-41.
 Rios JJ, Morales A, Márquez-Ruiz G(2010) Headspace solid-phase microextraction of oil matrices heated at high temperature and phthalate esters determination by gas chromatography multistage mass spectrometry. *Talanta* 80(5), 2076-2082.
 Silva MJ, Barr DB, Reidy JA, Malek NA, Hodge CC, Caudill SP, Brock JW, Needham LL, Calafat AM(2004) Urinary levels of seven phthalate metabolites in the U.S. population from the National Health and Nutrition Examination Survey. *Environ Health Perspect*. 112(3), 331-338.
 Staples CA, Peterson DR, Parkerton TF, Adams WJ(1997) The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere* 35(4), 667-749.
 US Environmental Protection Agency(2012) Phthalates Action Plan, Law & Regulations, Introduction to Water Policy Standards, Office of Water, Washington, D.C.

- Van WAP, Vlaardingen P, Posthumus R, Crommentuijn GH, Sijm DT(2000) Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties. *Ecotoxicol Environ Saf.* 46(3), 305-21.
- Wang H, Wang C, Wu W, Wang Z(2002) Persistent organic pollutants (POPs) in surface sediments of Donghu Lake, Wuhan, Hubei, China. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 37(4), 499-507.
- WHO (2003) *Guidelines for Drinking-Water Quality*, third ed. World Health Organization, Geneva.
- Xia X, Yang L, Bu Q, Liu R(2011) Levels, distribution, and health risk of phthalates esters in urban soils of Beijing, China. *J Environ Qual.* 40(5), 1643-1651.
- Yuan SY, Liu C, Liao CS, Chang BV(2002) Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. *Chemosphere* 49(10), 1295-1299.