对苯二胺类抗氧化剂的检测方法、环境分布及毒性作用研究进展

张杉杉[1,2]，金 蓉[1]，毛天奥[3]，刘文彬[1,3*]

1. 国科大杭州高等研究院，浙江 杭州 310024；

2. 中国科学院生态环境研究中心，北京 100085；

3. 中国科学院大学资源与环境学院，北京 101408

摘 要：对苯二胺（PPDs）是一类广泛应用于橡胶工业的合成胺基抗氧化剂，其在环境中的行为及潜在风险备受关注。PPDs在环境介质中经历复杂的降解和转化过程，生成具有一定毒性的醌类衍生物（PPD-Qs），并通过多种途径迁移转化至各类生态系统，对生物体健康造成负面影响。然而，目前关于PPDs及其衍生物在环境中的赋存水平、转化机制和毒性作用等方面的研究尚不充分。因此，本文综述了PPDs和PPD-Qs的检测方法、赋存水平、转化机制及毒性作用等方面的研究进展，旨在为环境中PPDs和PPD-Qs的污染风险评估及科学防控提供参考。结果表明，超声萃取和固相萃取柱萃取是提取PPDs和PPD-Qs的常用方法，液相色谱—质谱联用技术（LC-MS/MS）是检测这些化合物的有效手段。PPDs和PPD-Qs主要通过轮胎磨损、工业排放、消费品使用和污水处理等途径进入环境。在大气颗粒物、水体、土壤、底泥及灰尘中均检测到PPDs和PPD-Qs的存在，且其在不同环境介质中转化产物复杂多样，表现出复杂的迁移和转化行为。此外，PPDs和PPD-Qs对水生动物、哺乳动物及人体健康均具有潜在的毒性作用，尤其是N-(1,3-二甲基丁基)-N′-苯基-1,4-苯二胺醌对水生生物具有极高的毒性。因此，未来应进一步优化对PPDs及其转化产物的提取及定量检测标准化方法，密切关注其环境行为与生态毒理效应，从而进行生态风险控制。

关键词：对苯二胺；赋存水平；毒性作用；转化机制

DOI：10.3724/j.issn.2097-4221.2025.01.001

CSTR：32284.14.issn.2097-4221.2025.01.001

通讯作者：刘文彬 教授，中国科学院大学资源与环境学院，研究领域为新污染物分析、风险评估与控制对策。E-mail：wbliu@ucas.ac.cn

©The Author(s) 2025. This is an open access article under the CC-BY 4.0 License (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

引　言

橡胶在过去曾面临老化严重，外观和性能下降等问题，导致资源浪费和安全隐患。早期采用的物理隔离氧气的涂层法并非长久有效。因此，在橡胶混炼阶段引入抗氧化剂成为一种解决方案[1]。橡胶抗氧化剂作为橡胶工业中不可或缺的添加剂之一，被广泛应用到橡胶制品中以提高其使用寿命。其中芳香胺类抗氧化剂，特别是对苯二胺（PPDs），由于价格低廉且具有较好的抗氧化效果而得到广泛应用[2]。

对苯二胺是一类合成胺类抗氧化剂，具有苯胺基结构，主要用于橡胶、塑料、泡沫和燃料，以防止开裂和热氧化降解，延长其使用寿命[3-5]。2020年我国橡胶抗氧化剂产量为36.7万吨，其中6PPD占53.95 %[7]。然而，PPDs在日常使用过程中会逐渐释放到环境中，并在外界环境因素如臭氧的作用下转化成对苯二胺醌（PPD-Qs）等毒性更强的化合物，其在环境中的浓度有时与其母体PPDs的浓度相当[8-9]。PPD-Qs因其对水生生物具有极高的毒性而受到广泛关注。研究表明，6PPD-Q即使在极低浓度下也能引发鱼类等水生生物的急性死亡，特别是对鲑鱼科鱼类的毒性效应尤为显著，其半致死浓度（LC50）可低至95 ng/L。此外，PPD-Qs在环境中的稳定性和持久性不仅使得其在地表水、沉积物及生物体内易于积累，进而对生态系统构成潜在威胁，而且能够在食物链中进行生物放大，进而影响到人体健康[2，8-9]。

然而，当前关于不同区域环境中PPDs和PPD-Qs的浓度数据量有限，对其来源、转化等方面的认识尚不充分。因此，有必要就环境中PPDs和PPD-Qs的检测方法、赋存水平、转化机制以及毒性作用等方面的研究进展进行全面综述，为环境中PPDs和PPD-Qs的污染风险评估及科学防控提供参考。

1　PPDs和PPD-Qs的前处理及分析检测

1.1　PPDs和PPD-Qs的前处理

研究环境中PPDs和PPD-Qs的行为时，有效的提取方法和准确的仪器检测技术是至关重要的。PPDs的提取方法主要包括超声萃取、加速溶剂萃取和固相萃取柱等。超声萃取通常用于从土壤、灰尘等样品中提取PPDs及PPD-Qs，该方法操作简单，成本相对较低，主要将样品经乙腈[10-11]、甲醇[12]、正己烷[13]、二氯甲烷或丙酮[3]等不同比例混合液作为萃取剂进行多次超声萃取后，经离心、混合上清液和氮吹等步骤处理，最终通过孔径为0.22 μm的聚醚砜滤膜[13]、尼龙有机滤膜[9]或聚四氟乙烯（PTFE）[11]膜过滤后进行仪器分析。另外，加速溶剂萃取（ASE）[14]是另一种提取目

标化合物的方法，具有节约溶剂、效率高和优良选择性等优点。液体样品如雨水、融雪及地表水体，通常经玻璃纤维过滤器（GFF）去除悬浮颗粒后过HLB柱进行纯化，最终氮吹浓缩至适当体积用于仪器分析[3，15-16]。

回收率是评价提取效果的重要标准，在样品提取前，通常会添加二苯胺-d10[9]、13C6-6PPD-Q[16]、莠去津-d5[15]、三聚氰胺-13C3[17]、d6-5-甲基苯并三唑[18]或二苯甲酮-d10[10]等替代标准物质，以评估PPDs和PPD-Qs的回收率。表1为不同提取试剂及提取方法下6PPD及6PPD-Q的回收率。结果表明，对于水体中PPDs及PPD-Qs类物质，以乙腈（ACN）及甲醇（MeOH）作为洗脱剂用Oasis HLB固相萃取柱提取效果最佳。而对于粉尘、土壤、沉积物及颗粒物等固体基质中的PPDs及PPD-Qs，使用乙腈、二氯/正己烷1：1进行超声萃取的提取方法效果最佳。

表1　不同提取试剂及提取方法下6PPD及6PPD-Q的回收率

基质	方法	提取剂	定量限（LOQ）		回收率(%)		参考文献
			6PPD	6PPD-Q	6PPD	6PPD-Q	
道路径流	Oasis HLB 固相萃取柱	DCM MeOH H_2O	n.g.	3.3 ng/mL	n.g.	70 ~ 88	[16]
地表水	Oasis HLB 固相萃取柱	ACN MeOH	n.g.	6.5 ng/L	n.g.	＞80	[17]
地表水	Oasis HLB 固相萃取柱	ACN MeOH	n.g.	＜490 ng/L	n.g.	89 ~ 105	[15]
地表水	Oasis HLB 固相萃取柱	ACN MeOH	n.g.	＜0.1 ng/L	n.g.	79 ~ 113	[18]
地表径流	Oasis HLB 固相萃取柱	MeOH/DCM (1:9, v-v)	35 ng/L	23 ng/L	86±1	86±1	[9]
污水	Envi-carb SPE柱	MeOH/DCM (2:8, v-v)	0.12 ng/L	0.02 ng/L	75±16	113±22	[19]
沉积物	超声萃取	ACN	0.015 ng/g	0.043 ng/g	89.5±6.5	89.7±4.7	[20]
沉积物	超声萃取	MeOH/ ACN (1:1, v-v)	0.00909 ng/g	0.009 ng/g	n.g.	77±7.4	[21]
道路灰尘	超声萃取	ACN/HEX (1:1, v-v)	630 ng/L	180 ng/L	71±17	115±8	[11]
灰尘	超声萃取	ACN DCM/HEX (1:1, v-v)	0.11 ng/g	n.g.	103±16	n.g.	[10]
粉尘	ASE	DCM/HEX (3:1, v-v)	5.0 ng/g	n.g.	55±13	n.g.	[14]

续表1

基质	方法	提取剂	定量限(LOQ)		回收率(%)		参考文献
			6PPD	6PPD-Q	6PPD	6PPD-Q	
粉尘	超声萃取	ACN	0.96 ng/g	1.8 ng/g	78 ~ 90	90 ~ 92	[2]
灰尘	超声萃取	DCM/HEX (1:1, v-v)	0.37 ng/g	0.17 ng/g	66±8	63±4	[22]
室内灰尘	超声萃取	HEX、ACN HEX/ACN (1:1, v-v)	n.g.	n.g.	n.g.	95±7	[13]
道路灰尘	超声萃取	MeOH/ACN (1:1, v-v)	0.019 ng/g (MDL)	0.019 ng/g (MDL)	n.g.	n.g.	[6]
路边土壤	超声萃取	DCM、ACN	35 ng/L (IQL)	23 ng/L (IQL)	94±3	83±8	[9]
颗粒物	超声萃取	HEX、ACN HEX/ACN (1:1, v-v)	n.g.	n.g.	n.g.	92±1	[13]
空气	ASE	PE/AC (83:17, v-v)	1.95 ng/mL	0.122 ng/mL	n.g.	n.g.	[23]
颗粒物	超声萃取	DCM ACN	35 ng/L (IQL)	23 ng/L (IQL)	82±3	91±13	[9]
$PM_{2.5}$	超声萃取	ACN HEX/DCM (1:1, v-v)	1 pg/mL (LOD)	5 pg/mL (LOD)	91±12	108±1.2	[8]
$PM_{2.5}$	超声萃取	DCM ACN	0.07 pg/m^3 (MDL)	0.02 pg/m^3 (MDL)	77±3	84±2	[22]

注：“n.g.”表示文献中数据缺失

1.2 PPDs和PPD-Qs的检测

早在1960年，P. Budowski等学者使用紫外吸收法开始脂肪和其他生物材料中的DPPD测定研究[24]。这一方法尽管可以实现快速半定量，但由于副反应的产生，导致准确定量存在困难，同时需要对提取物质进行纯化等前处理步骤而逐渐被淘汰。我国学者也曾采用吸光系数的方法，用重氮化偶合的分析方法，同时测定对苯二胺和对硝基苯胺的混合组份[25]。随后，改进的FDA光度法被用于自动监测对苯二胺的合成[26]。此外，差示扫描量热（DSC）方法[27]、电子自旋共振（ESR）以及紫外可见—吸收光谱法（UV-VIS）[28]等方法陆续被用于对苯二胺类化合物的分析和研究，以了解其抗氧化活性和反应机理，HPLC-DAD和安培检测也用于测定生物样品中的对苯二胺及其代谢物[29]。随着科学技术的发展，质谱技术逐渐在对苯二胺类物质的检测中得到了广泛的应用，气相色谱质谱联用技术及液相色谱质谱联用技术被用于检测染发剂中的对苯二胺[30-31]。近年来，液相色谱—质谱联用法被广泛应用于不同环境基质中

PPDs 和 PPD-Qs 的定量检测 [3-4，32]。同时，非靶标筛查技术在发现新型 PPDs 及其醌类转化产物方面发挥了巨大的作用，为环境行为研究提供更多信息 [9，14，16，33]。

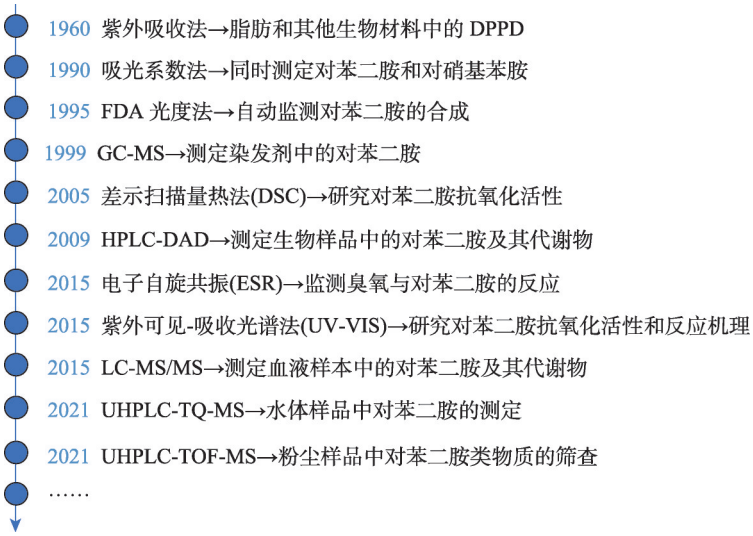


图 1　PPDs 和 PPD-Qs 的仪器测定和相关研究的发展

2　PPDs 和 PPD-Qs 的环境行为及赋存水平

对苯二胺类物质（PPDs）及其衍生物（PPD-Qs）的环境行为是一个复杂的过程，涉及多种排放途径和环境介质。鉴于 PPDs 及 PPD-Qs 广泛存在于各类环境介质中，且浓度分布存在显著差异，为了全面评估它们对生态系统和人类健康的潜在影响，必须深入了解这些化学物质的环境行为，包括它们的排放途径、分布特征、迁移转化和环境归宿。

2.1　环境排放途径

PPDs 和 PPD-Qs 的环境排放途径主要包括轮胎磨损、工业排放、消费品使用和污水处理等。其中，轮胎磨损颗粒（TRWPs）是这些化合物的重要来源。作为轮胎中的关键添加剂，轮胎中 PPDs 的含量通常高于其他工业添加剂，如粘合剂和硫化促进剂等 [34]。车辆行驶中的加速、制动和转弯会导致 TRWPs 产生，进而释放 PPDs [35-37]。轮胎质量的 10 % ~ 20 %在使用寿命中会以 TRWPs 形式排放，全球年排放量达 590 万吨 [38]。工业排放同样重要，2022 年全球橡胶消费量达到 2970 万吨 [39]。特别是合成橡胶助剂厂和橡胶产品加工厂作为环境中 PPDs 的重要工业源，在橡胶助剂合成及产品生产过程中可能通过颗粒物排放、废水处理和固体废弃物处理等途径释放到环境中。此外，日常使用的橡胶消费品，如管道、皮带、软管和鞋类也是 PPDs 的重要来

源[4-5，40-41]。在实验室瓶塞、运动鞋鞋底和花园橡胶软管等产品中均检测到PPDs和PPD-Qs，证实了它们在环境中具有普遍存在性[42-45]。废水处理厂（WWTPs）在处理过程中可能未能完全去除污染物成为污染物的二次环境源。由于处理效率、工业废水浓度、污泥处理方式、排放标准、设施和工艺差异以及季节性天气等因素，污染物可能通过WWTPs重新进入环境[46-47]。例如，纽约州某污水处理厂对6PPD的去除率仅为29.9 %，这表明PPDs可能通过污水处理厂出水排放和污泥处置途径再次进入环境[48]。

2.2 环境赋存水平

2.2.1 大气颗粒物中PPDs和PPD−Qs浓度水平

大气颗粒物污染是全球最大的环境和健康风险之一[49]，大气颗粒物由于具有较大的比表面积，富集了PPDs等各种污染物。研究表明，生产和使用过程中释放的PPDs与颗粒物结合并与臭氧反应形成了PPD-Qs[50]。此外，车辆行驶过程中的轮胎磨损颗粒物（TRWP）可进一步诱导PPDs释放到大气中与臭氧反应[51]。Johannessen等人分析了来自全球18个主要城市的被动空气采样器提取物，发现15个采样点都检测到了6PPD-Q，平均浓度为0.847 pg/m^3[23]。Zhang等人报道了我国六个典型城市（南京、杭州、上海、广州、太原和郑州）中6种PPDs和6PPD-Q在$PM_{2.5}$中的分布情况，除DNPD外，所有$PM_{2.5}$样品中其余PPDs的总检出率（TDR）均高于50 %，尤其是DPPD（98 %）和CPPD（94 %），表明PPDs在$PM_{2.5}$中的广泛存在[8]。同时，与$PM_{2.5}$结合的6PPD-Q的浓度水平与O_3和6PPD均呈正相关[8]。随后，Wang等人进一步研究揭示了6种衍生PPD-Qs在太原、广州及香港校园内细颗粒物（$PM_{2.5}$）中的存在情况——在路边站点观察到较高水平的PPDs及PPD-Qs，这意味着车辆排放可能是主要贡献源[52]。此外，来自中国广州四个废物回收厂的PM_{10}样本中6PPD-Q的污染水平为0.16 ~ 39.2 pg/m^3[53]。研究还发现，6PPD-Q优先积累在粗颗粒物中，在粗颗粒物中检测到最高浓度（7.78 ~ 23.2 pg/m^3）[53]。此外，模型模拟表明，在人体呼吸系统中，颗粒结合的6PPD-Q的平均沉积效率高达89 % ~ 91 %，因此，通过吸入途径的暴露风险仍然需要高度关注[54]。不同区域之间不同颗粒物中PPDs浓度和不同粒径颗粒物的分布可能受到当地经济活动和环境特征的影响，因此，未来对排放源的深入分析和不同地区的比较研究将有助于更好地了解造成这些浓度和分布差异的原因。

2.2.2 水体中PPDs和PPD−Qs浓度水平

PPDs及PPD-Qs被释放到城市水体中，可在地表径流（雨水径流、道路径流、雪和融雪径流）[19，50]、受纳地表[15，17-18]、饮用水处理厂（DWTP）和废水处理厂

（WWTP）[19] 水体中检测到。香港径流水体中的 PPD-Qs 含量明显高于其母体 PPDs 化合物，其中，6PPD-Q 是主要同系物（210 ~ 2710 ng/L）[9] 低于西雅图和洛杉矶道路径流样本中的 6PPD-Q 浓度（800 ~ 19000 ng/L 和 4100 ~ 6100 ng/L）[50]。此外，Challis 等人分析了 2019 年和 2020 年在加拿大寒冷气候条件下城市雨水和融雪中 6PPD-Q 的含量，在 57 %的雨水径流样本中检出了 6PPD-Q，平均值分别为 593 ng/L 和 367 ng/L [16]，与多伦多河流水样中的浓度相当 [17]。同时，Seiwert 等人发现，6PPD 及其转化产物在融雪中主要存在于含有轮胎和道路磨损颗粒（TRWPs）的颗粒相中 [46]。PPDs 和 PPD-Qs 主要来自地表径流，而不是生活或工业排放的废水。Di 等人报道 6PPD 和 6PPD-Q 在不同的水溶液中会发生水解，水解半衰期分别为 4.8 ~ 64 小时和 12.8 ~ 16.3 天，表明相较于 6PPD-Q，6PPD 更易发生水解 [55]。值得注意的是，大多数研究中地表径流中 6PPD-Q 的浓度远高于报告的银鲑的精确 LC 50（95 ng/L），表明地表径流中的 6PPD-Q 对水生生物构成潜在威胁，值得进一步关注 [50]。未来可对 PPDs 及其转化产物在城市水系统中的分布和浓度进行更深入的研究，特别是了解这些化合物是如何进入水体系统的，以及它们在不同环境条件下的行为和浓度变化，将有助于全面评估这些化合物在水环境中的影响，并为环境保护提供科学依据。

2.2.3　土壤、底泥、灰尘中 PPDs 和 PPD−Qs 浓度水平

土壤是环境污染物通过非空气传播途径的重要途径 [56]。土壤中 PPDs 及 PPD-Qs 的主要来源之一是空气中大气颗粒物或灰尘的沉积。Cao 等人曾在香港路边采集的 12 个土壤样品中检测到 6PPD-Q，浓度范围为 9.50 ~ 936 ng/g [9]。此外，土壤中的 6PPD-Q 已被证明与 TRWPs 含量有关，大约 50 %的 TRWPs 可以被运输到土壤中，从而将与 TRWPs 结合的化学物质释放出来，表明土壤中的 PPDs 主要产生于交通相关来源 [12]。

沉积物在生态系统中扮演着重要的角色，是有机污染物的载体和汇 [49]。PPDs 及 PPD-Qs 通过地表径流可迁移到沉积物中，在珠江三角洲（PRD）城市河流采集的 32 个沉积物样品中均检测到不同含量的 PPDs 及 PPD-Qs，浓度范围为 1.87 ~ 18.2 ng/g [9]。此外，有机污染物还可吸附在细颗粒上，随着大气沉降进入沉积物，在珠江三角洲城市河流和南海（SCS）沿岸的表层沉积物样品中，均检测到高频率的 6PPD-Q，表明其可能发生短距离迁移 [9]。

室内外灰尘中的污染物的赋存情况是环境中日益关注的问题，人类可通过吸入、摄入和皮肤接触灰尘对自身健康构成风险。TRWPs 的产生被认为是道路灰尘中 PPDs 及 PPD-Qs 的主要来源，在中国香港道路边 [9] 收集的灰尘样本普遍含有 6PPD 和 6PPD-Q，

在日本东京[11]和中国广州[10]的道路灰尘样本中，6PPD-Q和6PPD的含量相当，分别为45 ~ 1175 ng/g和116 ~ 1238 ng/g以及0.11 ~ 429 ng/g和15.1 ~ 1508 ng/g。同时，汽车相关灰尘中似乎含有更高的PPDs及PPD-Qs，来自中国广州的房屋灰尘中的6PPD浓度（中位数：0.3 ng/g）显著低于停车场灰尘（中位数：241 ng/g）、道路灰尘（中位数：52.5 ng/g）和车辆灰尘（中位数：19.3 ng/g）[10]。除交通相关排放源外，废橡胶的回收利用也是粉尘中6PPD和6PPD-醌的重要来源，例如，废弃轮胎常被用于再生橡胶，用于人行道、操场等。Liu等人在中国北京收集的室外橡胶运动场灰尘中检测到6PPD（几何平均值：30.4 ng/g），表明橡胶运动场的释放是6PPD和6PPD-Q的重要来源[14]。此外，Liang等人检测了来自中国南方电子废物回收厂的灰尘样本，发现电线和电子塑料处理厂的排放量远高于一般电子废物处理厂的排放量，表明电线、电缆和电子塑料可能是抗氧化剂排放的重要贡献者[53]。



图2 PPDs及PPD-Qs的环境行为

2.3　环境迁移转化

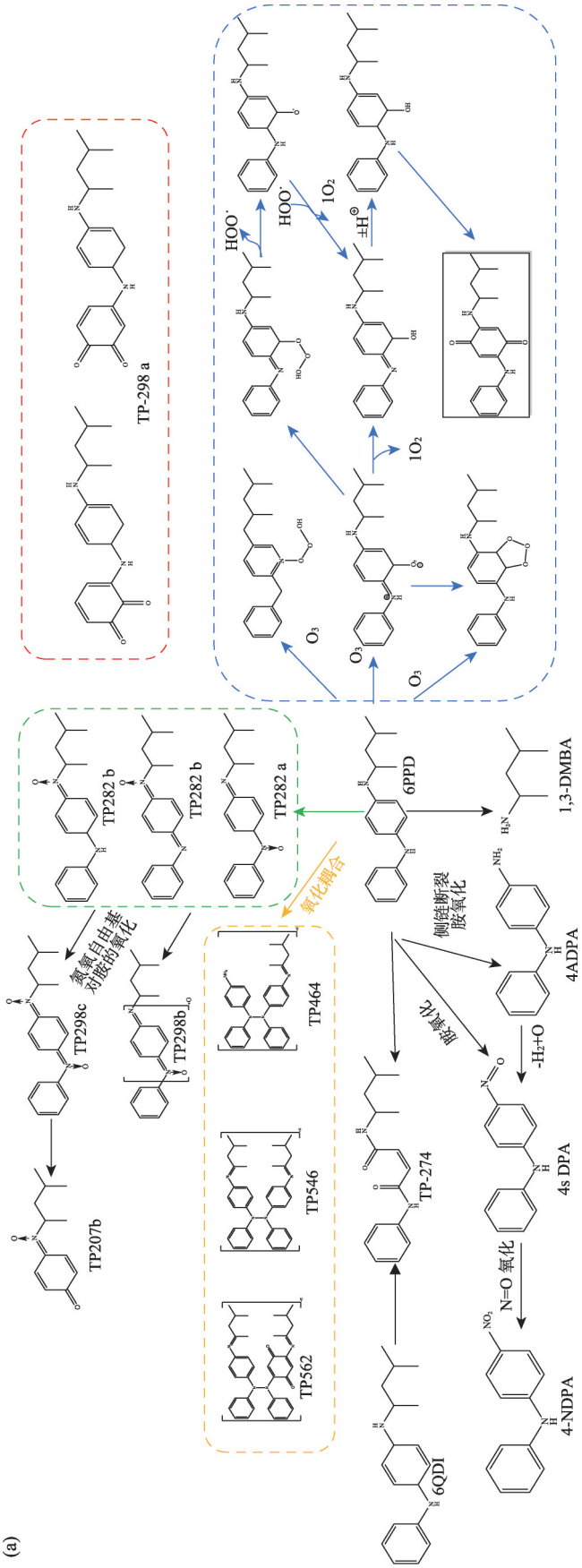
PPDs 和 PPD-Qs 在环境中的迁移途径包括大气传输、水流传输和土壤及沉积物吸附解吸等途径。TRWPs 占非废气排放的 50 %以上，占主要道路运输 $PM_{2.5}$ 排放的 60 %，是环境空气中颗粒的重要来源 [34，57-58]。而 TRWP 中的 PPDs 及 PPD-Qs 可附着在空气颗粒物上，特别是 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10}，通过风力作用等进行大气传输。此外，大气颗粒物中的 PPDs 还会通过大气沉降将大气中的污染物沉积到地表或水体中。Seiwert 等人发现，在融雪、降雨期间，污水处理厂进水和出水中检测到的 6PPD 浓度比干燥天气高约一个数量级，Johannessen 等人在风暴事件期间，检测到顿河中 6PPD-Q 的浓度高达 2300 ng/L，而在干旱天气期间市政污水处理厂污水排放点附近的河水中只检测到较低浓度的 6PPD-Q 也证明了这一现象 [15，17，56]。同时，Zhang 等人发现强降雨降低地表水中苯并三唑的浓度同时增加了 6PPD-Q 的浓度，这种现象可能是由于携带 6PPD-Q 的大气颗粒物的沉积及雨水湿沉降作用 [59]。水流传输是 PPDs 进入地表水和地下水系统的主要途径，尤其是在城市地区，这些物质通过下水道或雨水排放系统进入水体。

2.3.1　大气环境中 PPDs 的转化

在大气环境中，PPDs 在光照和高温等因素的影响下易与臭氧发生反应，生成 PPD-Qs。以 6PPD 为例，其与臭氧的反应路径主要包括以下几个步骤（图 3a）：首先，6PPD 通过电子转移机制与臭氧作用，形成相对稳定的 6PPD 自由基阳离子及 6PPD-硝基自由基阳离子（nitroxyl radical），该反应过程可通过电子自旋共振（ESR）光谱和紫外-可见光（UV-VIS）吸收光谱进行表征与分析 [28，60]。随后，通过连续的氧化反应，6PPD 可通过羟基化和半醌化生成 6PPD-Q [61]。此外，在大气环境中 6PPD 还可通过胺氧化、侧链断裂、氧化偶联等反应途径，形成包括二苯胺类（DPA）化合物，例如 4-氨基二苯胺（4-ADPA）、4-硝基二苯胺（4sDPA）、4-硝基二苯胺（4-NDPA）等，N-氧化物（如 TP 282a、TP 282b）、N,N'-二氧化物（如 TP 298c），以及通过臭氧对 6PPD 双键的加成反应和环裂解机制形成的 α，β-不饱和二羰基化合物（如 TP 274）[51]。这些反应路径揭示了 6PPD 在大气环境中的复杂转化机制，对于理解其在大气化学过程中的行为和环境归趋具有重要意义。

2.3.2　土壤环境中 PPDs 的转化

通常 PPDs 在土壤环境中的含量及浓度较低，有关其在土壤环境中的转化研究较为有限。以 6PPD 为例，目前主要认为其在土壤环境中的转化是通过铁还原耦合 6PPD 氧化途径和 EPFRs 转化途径进行的。在铁还原耦合 6PPD 氧化途径中 Fe（III）在微生物作用下还原成 Fe（II）的过程中，6PPD 被同步氧化形成 6PPD-Q [62]。EPFRs 转化途径主


(a)
TP-298 a
TP282 b
TP282 b
TP282 a
6PPD
1,3-DMBA
氧化耦合
氮氧自由基
对胺的氧化
侧链断裂
胺氧化
TP298c
TP298b
TP464
TP546
TP562
TP207b
TP-274
6QDI
4ADPA
4s DPA
4-NDPA
N=O 氧化
-H2+O
O3
O3
O3
1O2
1O2
HOO·
HOO·
±H⊕

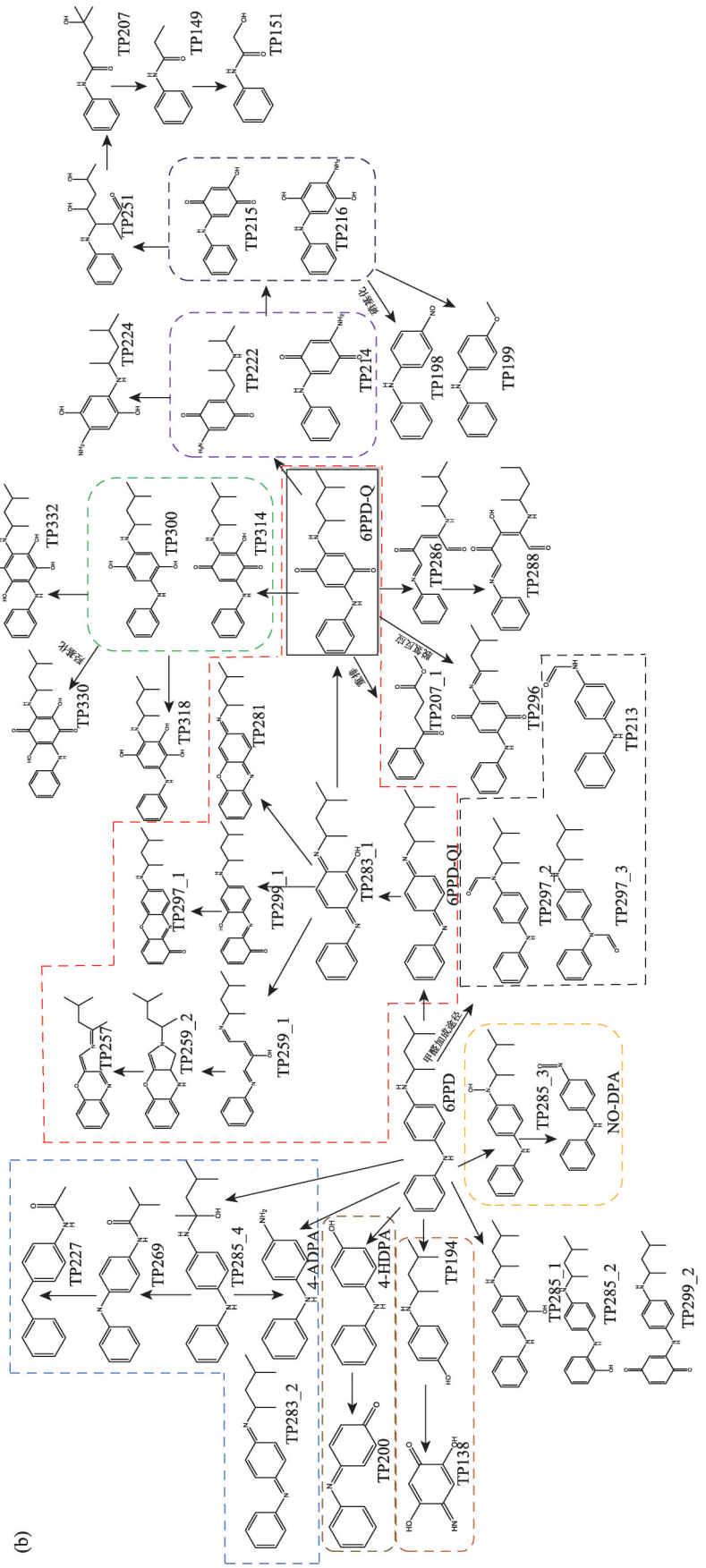


图3　6PPD 及 6PPD-Q在（a）大气、（b）水体环境中的转化机制

要涉及三个过程：首先，6PPD在土壤环境中，尤其是在厌氧条件下会受到微生物代谢活动的影响，或者由于土壤中的化学条件，例如氧化剂的存在，而发生反应失去一个电子，进而形成相对稳定的碳中心自由基[63]。接着，这些碳中心自由基在厌氧环境下可能会进一步与环境中的其他分子如水分子或其他有机分子反应，形成氧中心自由基，进一步转化为环境持久性自由基（EPFRs）[63]。最后，氧中心EPFRs通过非生物氧化过程促进6PPD转化为6PPD-Q[63]。

2.3.3　水环境中PPDs的转化

在水环境中，PPDs在水环境中的转化途径主要有光化学降解、自由基氧化、臭氧氧化、微生物降解等途径[62，64-65]。6PPD在模拟阳光条件下可以直接发生光化学降解，这种过程不需要其他物质的参与，是由光能直接激发6PPD分子引起的，主要发生在清澈、温度较高、光照强度较强的水体中[66]。在水中的颗粒物和有机物较多的浑浊水体及环境温度较低的冷水域中，6PPD还可以通过与光化学产生的活性物种，如单线态氧（1O2）、三态溶解有机质（3CDOM*）发生反应而间接光化学降解[66]。此外，6PPD也有可能被来自于环境中其他化学反应，如天然有机物（NOM）的光化学裂解而产生的自由基氧化（如羟基自由基）[66]。同时，6PPD也可与溶解到水体中的臭氧反应，其主要转化途径包括基于氧加成和脱氢的醌途径、基于胺基氧化及脂肪族侧链氧化裂解的亚硝基芳基途径、HDPA途径、芳基水解途径、甲醛加成途径和侧链氧化途径等；6PPD-Q则可通过括醌分解、重排和脱氨基、脱烷基化和还原等途径进行进一步的转化（图3b）。这些转化机制可以单独或共同作用，导致6PPD在水环境中的降解和转化[46，66-67]。

3　PPDs和PPD-Qs毒性作用

3.1　对水生动物毒害作用

自Tian等人报道6PPD在环境中的转化产物6PPD-Q以极低的浓度引起银鲑鱼（Oncorhynchus kisutch）的大量死亡（LC 50 = 0.095 μg/L）后，有关PPDs对水生动物的毒害作用引起了广泛的关注[50]。幼年银鲑鱼在暴露于6PPD-Q后表现出喘息、游泳不稳定、失去平衡和通气增加的症状，LC 50为0.041 μg/L[68]。Brinkmann等人发现，溪鳟鱼（Slavelinus fontinslis）在6PPD-Q暴露下的LC 50为0.59 μg/L（24h），虹鳟鱼在6PPD-Q暴露下的LC 50为1.96 μg/L（24h）、0.10 μg/L（72h）[69-70]。此外，6PPD-Q具有对映选择性毒性。rac-6PPD-Q、R-6PPD-Q和S-6PPD-Q对虹鳟鱼的LC 50（96h）时的值分别为2.26 μg/L、4.31 μg/L和1.66 μg/L[71]。然而，一些研究表明，6PPD-Q的致

死作用表现出显着的物种特异性毒性。例如，Hiki 发现 6PPD-Q 对白鳍（Salvelinus leucomaenis pluvius）具有致死作用，LC 50（24h）为 0.51 μg/L，但对同属于鲑科物的大西洋鲑鱼（Salmo salar）、褐鳟鱼（Salmo trutta）、切氏红点鲑（Salvelinus curilus）和内陆马苏鲑（Oncorhynchus masou）却无致死毒性[11]。6PPD 对两种甲壳类动物（Hyalella azteca 和 Daphnia magna）具有毒害作用，在 138 μg/L 和 286 μg/L 时死亡率分别为 100%[72]。同时，Klauschies 发现 6PPD 及 6PPD-Q 对轮虫的种群增长具有负面影响[73]。对于鱼类，苯并（a）芘的 LC 50（96h）值通常在 0.01 ~ 0.1 mg/L 的范围内，有机磷杀虫剂对斑马鱼中的 LC 50（96h）值范围在 0.0052～610 mg/L，有机磷酸酯 TCPP 和 TDCPP 斑马鱼的 LC50（96h）值分别为 47.06 mg/L 及 13.13 mg/L，全氟辛酸（PFOA）和全氟辛烷磺酸（PFOS）对斑马鱼胚胎的 LC 50（96h）值分别 499 mg/L 和 71 mg/L[74-77]。表为基于 ECOSAR 2.2 计算的不同 PPDs、PPD-Qs 及常见有机化合物对鱼类的 LC 50（96h）。综上所述，6PPD-Q 对某些特定鱼类的毒害作用远高于大多数 PAHs、PFAs 及 OPEs 类化合物。

表 2　基于 ECOSAR 2.2 计算的常见有机化合物对鱼类的 LC 50（96h）

多环芳烃化合物（PAHs）LC 50 mg/L		全氟和多氟烷基物质化合物（PFAS）LC 50 mg/L		有机磷酸酯化合物（OPEs）LC 50 mg/L		对苯二胺及对苯二胺醌化合物（PPDs & PPD-Qs）LC 50 mg/L	
萘 Naphthalene	9.39	全氟辛酸 PFOA	10.1	磷酸三(2-氯丙基)酯 TCPP	5.26	N,N′-二甲基-N,N′-二苯基-1,4-苯二胺 DTPD	0.36
苊烯 Acenaphthylene	2.28	全氟辛烷磺酸 PFOS	23.7	磷酸三(1-氯-2-丙基)酯 TCIPP	11.5	N,N′-二苯基-N′,N′-二苯基-1,4-苯二胺 DPPD	3.15
苊 Acenaphthen	1.48	全氟壬酸 PFNA	2.84	磷酸三苯酯 TPP	0.92	N,N′-二(2-萘基)对苯二胺 DNPD	0.03
芴 Fluorene	2.11	全氟己烷磺酸 PFHxS	301	磷酸三甲酯 TMP	628	N-异丙基-N′-苯基对苯二胺 IPPD	13.2
菲 Phenanthren	1.15	全氟庚酸 PFHpA	35.4	磷酸三乙酯 TEP	105	N-环己基-N′-苯基对苯二胺 CPPD	0.93
蒽 Anthracene	1.15	全氟丁酸 PFBA	132	磷酸三(2-氯乙基)酯 TCEP	57.3	N-(1,3-二甲基丁基)-N′-苯基对苯二胺 6PPD	0.86

续表2

多环芳烃化合物（PAHs）LC 50 mg/L		全氟和多氟烷基物质化合物（PFAS）LC 50 mg/L		有机磷酸酯化合物（OPEs）LC 50 mg/L		对苯二胺及对苯二胺醌化合物（PPDs & PPD-Qs）LC 50 mg/L	
芘 Pyrene	0.386	全氟戊酸 PFPeA	409	磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯 TDCP	11.5	N-(1,4-二甲基戊基)-N′-苯基对苯二胺 7PPD	0.33
苯并(a)蒽 Benzo(a)anthracene	0.129	全氟己酸 PFHxA	122	磷酸三异丙酯 TIPP	43.6	N,N,N′,N′-四(对氨基苯基)对苯二胺 DPPDA	0.03
屈 Chrysene	0.129	全氟癸酸 PFDA	0.79	磷酸三(2-丁基)酯 TBP	2.57	N,N′-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺醌 77PD-Q	0.02
苯并(b)荧蒽 Benzo(b) fluoranthene	0.04	全氟十一烷酸 PFUnA	0.22	磷酸三辛酯 TEHP	0.001	N-(1,3-二甲基丁基)-N′-苯基对苯二胺醌 6PPD-Q	0.04
苯并(k)荧蒽 Benzo(k) fluoranthen	0.04	全氟十二烷酸 PFDoA	0.06	磷酸三异丁酯 TiBP	3.49	N,N′-二甲基-N,N′-二苯基-1,4-苯二胺醌 DTPD-Q	0.03
苯并(a)芘 Benzo(a)pyrene	0.04	全氟十三烷酸 PFTrA	0.02	磷酸三(2-氯异丙基)酯 TCIPP	263	N-异丙基-N′-苯基对苯二胺醌 IPPD-Q	0.07
茚苯(1,2,3-cd)芘 Indeno(1,2,3-cd) pyrene	0.01	全氟十四烷酸 PFTeA	0.004	磷酸三(2-甲氧基乙基)酯 TMEP	0.45	7N-(1,4-二甲基戊基)-N′-苯基对苯二胺醌 7PPD-Q	0.03
二苯并(a,h)蒽 Dibenzo(a,h) anthracen	0.01	全氟丁烷磺酸 PFBS	360	磷酸三(2-丁氧基乙基)酯 TBEP	12.1	N,N′-二苯基-N′,N′-二苯基-1,4-苯二胺醌 DPPD-Q	0.05
苯并(ghi)北 Benzo(g,hi) perylene	0.01	全氟戊烷磺酸 PFPeS	105	磷酸三(2-氯乙基)酯 TCEP	460	N-环己基-N′-苯基对苯二胺醌 CPPD-Q	0.04

除致死效应外，PPDs及其代谢产物PPD-Qs还可对水生生物胚胎发育造成影响。6PPD及6PPD-Q对斑马鱼胚胎的LC 50（24h）分别为1384.9 μg/L和308.6 μg/L。Zhang等人发现暴露于6PPD的斑马鱼幼苗表现出具有凸眼球和融合血管的近视表型，而暴露于6PPD-Q的胚胎斑马鱼则表现出肠增大和血凝固的肠道、活化的中性粒细胞和过度表达的肠神经元[54]。6PPD-Q也可对水生生物神经系统造成影响，Ricarte等人发现暴露于低浓度的6PPD-Q会导致斑马鱼幼苗行为和习惯的改变，这种效应与观察到的神经递质谱的一些变化一致[69]。此外，Mahoney等人发现6PPD-Q毒性可能是由线粒体呼吸

的组织特异性破坏驱动的，暴露于 6PPD 的虹鳟鱼的鳃细胞的原代培养研究表明，6PPD-Q 增加 OCR 解偶联的线粒体电子传递链 [78]。

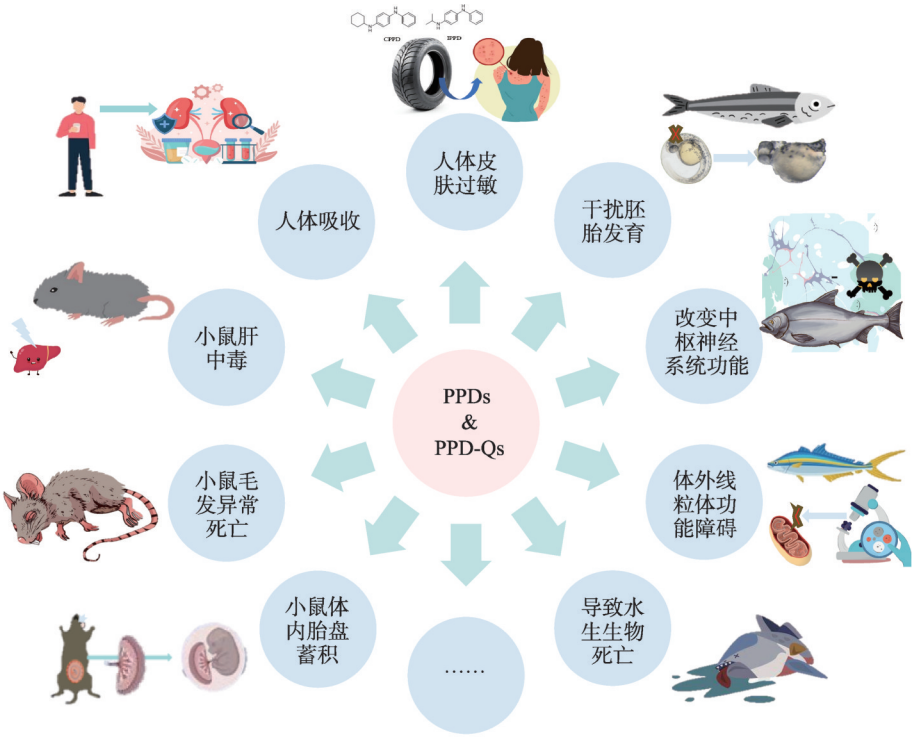


图 4　PPDs 及 PPD-Qs 的毒性作用

3.2　对哺乳动物毒害作用

除对水生生物造成毒性作用外，最近的研究表明，6PPD 及 6PPD-Q 还可对哺乳动物，如小鼠造成毒害作用。Matsumoto 等人对小鼠进行 DPPD 毒性试验，结果表明小鼠会出现竖毛、体温过低和皮肤苍白而后死亡 [79]。Fang 发现，暴露于高剂量 6PPD 及 6PPD-Q 下的小鼠不仅肝脏重量有所增加，其肝脏甘油三酯水平也有所提高，表明 6PPD 和 6PPD-Q 暴露诱导了小鼠的肝毒性 [80]。同时，Zhao 对小鼠体内 6PPD 和 6PPD-Q 的尿液排泄、器官分布和胎盘转移以及通过核受体途径的潜在发育毒性实验表明 6PPD 和 6PPD-Q 都可以穿过胎盘血屏障进入发育中的胚胎和大脑，导致潜在的不良健康影响 [81]。

3.3　对人体的危害

早在 20 世纪 70 年代，B. Herve-Bazin 等人就曾指出橡胶生产中使用的胺类抗臭氧剂 IPPD、DPPD、CPPD 等 PPDs 可引起职业工人出现皮炎湿疹等过敏反应 [82]。此外，Zhang 等人使用模型模拟研究了颗粒结合的 6PPD-Q 在人体呼吸道的分布情况道，结果表明，空气粉尘及颗粒物中的 6PPD-Q 很可能经吸入于人体上呼吸道沉积 [54]。同时，

研究表明，PPDs和PPD-Qs会通过食物链对人类健康造成潜在风险[83]，目前，已在鱼类样品[33]、饮用水[84]中检测到6PPD和6PPD-Q的存在，其可能通过食物链进入人体，对人体产生毒性作用，Du等人曾在我国南方人群尿液检出6PPD-Q，其浓度显著高于6PPD[85]。6PPD及6PPD-Q对人体肾脏和肝脏具有毒害作用。6PPD-醌和6PPD对人类胚胎肾细胞系（HEK293T）的IC 50值分别为11.78 μM和40.04 μM，这可能与其可以自发插入人体血清蛋白（HAS）上的位点I形成二元复合物，诱导HSA二级结构的变化，进而可能影响HSA的功能，如运输代谢物、调节血浆渗透压、抗氧化等有关[86]。此外，6PPD-Q暴露诱导人体肝脏L02细胞苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸生物合成以及酪氨酸代谢途径发生变化，同时，暴露于6PPD-Q诱导的L02细胞会产生大量的ROS，导致氧化损伤[87]。考虑到PPD-Qs是一种对多种生物种具有致命毒性的物质，其长期暴露所造成的潜在人类健康风险需要迫切关注。

然而，目前关于PPDs和PPD-Qs在环境中的长期暴露情况对生物多样性的影响的研究较为缺乏，不同生物体对PPDs和PPD-Qs特异性毒性及这种物种特异性的毒性背后的分子机制了解尚浅，未来需进一步探索PPDs和PPD-Qs对水生动物、哺乳动物以及人体健康的毒性机制，特别是关注不同物种的毒性差异和潜在的长期危害效应。

4　结论与展望

总体来讲，PPDs和PPD-Qs在环境中的提取和检测技术日益完善，其中超声萃取和液相色谱质谱联用技术为PPDs及其转化产物的有效提取和准确检测提供了重要手段。随着现代仪器技术的不断进步，非靶标筛查技术正在成为环境中PPDs及其转化产物定量检测和新型化合物发现的主流方法。未来的研究可进一步优化提取方法、深入探究新技术在检测中的应用，并扩展到更多环境样品类型，以全面了解PPDs和PPD-Qs在不同介质中的存在情况。

关于PPDs和PPD-Qs在环境中的赋存水平，大气颗粒物和水体中的浓度水平成为关注焦点。在空气中6PPD与臭氧反应形成的6PPD-Q在粗颗粒物中高浓度沉积，暴露风险需引起高度警惕。同时，PPDs及其转化产物在城市水系统中检测到，尤其在雨水和融雪中，表明PPDs可通过地表径流迁移到水体中。未来的研究应关注不同季节和地区的变化趋势，进一步研究其来源和迁移路径，以加深对环境中PPDs和PPD-Qs的认识。

此外，PPDs和PPD-Qs毒性作用对水生生物和哺乳动物的影响已被广泛探讨。研究表明，PPDs及其转化产物具有潜在的毒性，特别是6PPD-Q对水生生物起到致命作

用，对人体健康造成潜在风险。未来可以扩展研究范围，深入探讨 PPDs 和 PPD-Qs 对生态系统和生物多样性的长期暴露影响。通过对不同生态系统中 PPDs 和 PPD-Qs 的积累和影响进行长期跟踪观察，更好地评估其对生态环境的潜在威胁。同时，进一步深入研究 PPDs 和 PPD-Qs 的毒性机制，特别是要关注不同物种对 PPDs 及其转化产物的特异性反应和毒性差异，探索背后的分子机制，为未来的环境保护和人类健康风险评估提供更准确的科学依据。

参考文献

1 Zhao W, He J, Yu P, et al. Recent progress in the rubber antioxidants: A review [J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 207: 110223.

2 Liang B, Li J, Du B, et al. E-Waste Recycling Emits Large Quantities of Emerging Aromatic Amines and Organophosphites: A Poorly Recognized Source for Another Two Classes of Synthetic Antioxidants[J]. Environmental Science &Technology Letters, 2022, 9(7): 625-631.

3 Jin R, Venier M, Chen Q, et al. Amino antioxidants: A review of their environmental behavior, human exposure, and aquatic toxicity [J]. Chemosphere, 2023, 317: 137913.

4 Chen X, He T, Yang X, et al. Analysis, environmental occurrence, fate and potential toxicity of tire wear compounds 6PPD and 6PPD-quinone [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 452: 131245.

5 Lokesh S, Arunthavabalan S, Hajj E, et al. Investigation of 6PPD-Quinone in Rubberized Asphalt Concrete Mixtures [J]. ACS Environmental Au, 2023, 3(6): 336-341.

6 Jin R, Wu Y, He Q, et al. Ubiquity of Amino Accelerators and Antioxidants in Road Dust from Multiple Land Types: Targeted and Nontargeted Analysis [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(28): 10361-10372.

7 张钰莹 . 道路尘土中对苯二胺类抗氧化剂的污染特征与暴露评估 [D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2023.

8 Zhang Y, Xu C, Zhang W, et al. p-Phenylenediamine Antioxidants in $PM_{2.5}$: The Underestimated Urban Air Pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(11): 6914-6921.

9 Cao G, Wang W, Zhang J, et al. New Evidence of Rubber-Derived Quinones in Water, Air, and Soil [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(7): 4142-4150.

10 Huang W, Shi Y, Huang J, et al. Occurrence of Substituted p -Phenylenediamine Antioxidants in Dusts[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2021, 8(5): 381-385.

11 Hiki K, Yamamoto H. Concentration and leachability of N- (1, 3-dimethylbutyl) -N′-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD) and its quinone transformation product (6PPD-Q) in road dust collected in Tokyo, Japan [J]. Environmental Pollution, 2022, 302: 119082.

12 Klöckner P, Seiwert B, Weyrauch S, et al. Comprehensive characterization of tire and road wear

particles in highway tunnel road dust by use of size and density fractionation [J]. Chemosphere, 2021, 279: 130530.

13 Zhang Y-J, Xu T-T, Ye D-M, et al. Widespread N- (1, 3-Dimethylbutyl) -N′-phenyl- p -phenylenediamine Quinone in Size-Fractioned Atmospheric Particles and Dust of Different Indoor Environments [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2022, 9(5): 420-425.

14 Liu R, Li Y, Lin Y, et al. Emerging aromatic secondary amine contaminants and related derivatives in various dust matrices in China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 170: 657-663.

15 Johannessen C, Helm P, Lashuk B, et al. The Tire Wear Compounds 6PPD-Quinone and 1, 3-Diphenylguanidine in an Urban Watershed [J]. Archives of Environmental contamination and Toxicology, 2022, 82(2): 171-179.

16 Challis JK, Popick H, Prajapati S, et al. Occurrences of Tire Rubber-Derived Contaminants in Cold-Climate Urban Runoff [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2021, 8(11): 961-967.

17 Johannessen C, Helm P, Metcalfe CD. Detection of selected tire wear compounds in urban receiving waters [J]. Environmental Pollution, 2021, 287: 117659.

18 Rauert C, Charlton N, Okoffo ED, et al. Concentrations of Tire Additive Chemicals and Tire Road Wear Particles in an Australian Urban Tributary [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(4): 2421-2431.

19 Cao G, Wang W, Zhang J, et al. Occurrence and Fate of Substituted p-Phenylenediamine-Derived Quinones in Hong Kong Wastewater Treatment Plants [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(41): 15635-15643.

20 Zeng L, Li Y, Sun Y, et al. Widespread Occurrence and Transport of p-Phenylenediamines and Their Quinones in Sediments across Urban Rivers, Estuaries, Coasts, and Deep-Sea Regions [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(6): 2393-2403.

21 Jin R, Li Y, Saito Y, et al. Amino accelerators and antioxidants in sediments from the Dong Nai River System, Vietnam: Distribution and influential factors [J]. Environmental Research, 2023, 227: 115712.

22 Deng C, Huang J, Qi Y, et al. Distribution patterns of rubber tire-related chemicals with particle size in road and indoor parking lot dust [J]. Science of The Total Environment, 2022, 844: 157144.

23 Johannessen C, Saini A, Zhang X, et al. Air monitoring of tire-derived chemicals in global megacities using passive samplers [J]. Environmental Pollution, 2022, 314: 120206.

24 Budowski P, Ascarelli I, Bondi A. Determination of NN′-diphenyl-p-phenylenediamine (DPPD) in fat and other biological materials [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1960, 11(9): 503-509.

25 王泾阳. 吸光系数法测定对苯二胺和对硝基苯胺 [J]. 环境监测管理与技术, 1990, 2(4): 33-36.

26 常慧. FIA光度法自动监测对苯二胺的合成 [J]. 抚顺石油学院学报, 1995, 15(1): 7-10.

27 Cibulková Z, Šimon P, Lehocký P, et al. Antioxidant activity of p-phenylenediamines studied by DSC [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87(3): 479-486.

28 Cataldo F, Faucette B, Huang S, et al. On the early reaction stages of ozone with N,N′-substituted p-phenylenediamines (6PPD, 77PD) and N,N′,N″-substituted-1,3,5-triazine “Durazone®”: An electron spin resonance (ESR) and electronic absorption spectroscopy study [J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 111: 223-231.

29 Meyer A, Blömeke B, Fischer K. Determination of p-phenylenediamine and its metabolites MAPPD and DAPPD in biological samples using HPLC-DAD and amperometric detection [J]. Journal of Chromatography B, 2009, 877(16-17): 1627-1633.

30 周桦, 袁雪芬, 张维民, 等. 气相色谱法测定染发剂中苯二胺 [J]. 中国公共卫生, 1999, 37.

31 Mohamed KM, Cromarty D, Steenkamp V. Development and validation of an LC-MS/MS method for determination of p-phenylenediamine and its metabolites in blood samples [J]. Journal of Chromatography B, 2015, 997: 1-6.

32 熊杰, 钱蜀, 李海霞, 等. 超高效液相色谱—串联四极杆质谱分析环境水样中对苯二胺 [J]. 四川环境, 2013, 32: 24-27.

33 Ji J, Li C, Zhang B, et al. Exploration of emerging environmental pollutants 6PPD and 6PPDQ in honey and fish samples [J]. Food Chemistry, 2022, 396: 133640.

34 Tian L, Zhao S, Zhang R, et al. Tire Wear Chemicals in the Urban Atmosphere: Significant Contributions of Tire Wear Particles to $PM_{2.5}$ [J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(38): 16952-16961. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.4c04378

35 Gehrke I, Schläfle S, Bertling R, et al. Review: Mitigation measures to reduce tire and road wear particles [J]. Science of The Total Environment, 2023, 904: 166537.

36 Kovochich M, Parker JA, Oh SC, et al. Characterization of Individual Tire and Road Wear Particles in Environmental Road Dust, Tunnel Dust, and Sediment [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2021, 8(12): 1057-1064.

37 Baensch-Baltruschat B, Kocher B, Stock F, et al. Tyre and road wear particles (TRWP) - A review of generation, properties, emissions, human health risk, ecotoxicity, and fate in the environment [J]. Science of the Total Environment, 2020, 733: 137823.

38 Kole PJ, Löhr AJ, Van Belleghem F, et al. Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, 14 (10): 1265.

39 Zhao W, He J, Yu P, et al. Recent progress in the rubber antioxidants: A review [J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 207: 110223.

40 Ikarashi Y, Kaniwa M. Determination of p-Phenylenediamine and Related Antioxidants in Rubber Boots by High Performance Liquid Chromatography. Development of an Analylical Method for N-(1-

Methylheptyl)-N’-phenyl-p-phenylenediamine [J]. Journal of Health Science, 2000, 46(6): 467-473.

41 Jin R, Venier M, Chen Q, et al. Amino antioxidants: A review of their environmental behavior, human exposure, and aquatic toxicity [J]. Chemosphere, 2023, 317: 137913.

42 Ji X, Liu J, Shen J, et al. Characterization of Chemical Additives in Daily Clothing Regarding Human Exposure and Environmental Emissions [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2024, 11(6): 619-625.

43 Ji X, Liang J, Wang Y, et al. Synthetic Antioxidants as Contaminants of Emerging Concern in Indoor Environments: Knowns and Unknowns [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57 (51): 21550-21557.

44 Zhao HN, Hu X, Gonzalez M, et al. Screening p -Phenylenediamine Antioxidants, Their Transformation Products, and Industrial Chemical Additives in Crumb Rubber and Elastomeric Consumer Products [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(7): 2779-2791.

45 Mao T, Liu W, Deng J, et al. p-Phenylenediamines and p-phenylenediamine quinone derivatives in rubber consumer products and typical urban dust: Sources, transformation profiles, and health risks [J]. Environment International, 2024, 192: 109042.

46 Seiwert B, Nihemaiti M, Troussier M, et al. Abiotic oxidative transformation of 6-PPD and 6-PPD-quinone from tires and occurrence of their products in snow from urban roads and in municipal wastewater [J]. Water Research, 2022, 212: 118122.

47 Jiao M, Luo Y, Zhang F, et al. Transformation of 6PPDQ during disinfection: Kinetics, products, and eco-toxicity assessment [J]. Water Research, 2024, 250: 121070.

48 Li Z-M, Kannan K. Mass Loading, Removal, and Emission of 1,3-Diphenylguanidine, Benzotriazole, Benzothiazole, N- (1, 3-Dimethylbutyl) -N′-phenyl-p-phenylenediamine, and Their Derivatives in a Wastewater Treatment Plant in New York State, USA [J]. ACS ES&T Water, 2024, 4(6): 2721-2730.

49 Zoroufchi Benis K, Behnami A, Minaei S, et al. Environmental Occurrence and Toxicity of 6PPD Quinone, an Emerging Tire Rubber-Derived Chemical: A Review [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2023, 10(10): 815-823.

50 Tian Z, Zhao H, Peter KT, et al. A ubiquitous tire rubber-derived chemical induces acute mortality in coho salmon [J]. Science (1979), 2021, 371(6525): 185-189.

51 Zhao HN, Hu X, Tian Z, et al. Transformation Products of Tire Rubber Antioxidant 6PPD in Heterogeneous Gas-Phase Ozonation: Identification and Environmental Occurrence [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(14): 5621-5632.

52 Wang W, Cao G, Zhang J, et al. Beyond Substituted p-Phenylenediamine Antioxidants: Prevalence of Their Quinone Derivatives in $PM_{2.5}$[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(15): 10629-10637.

53 Liang B, Li J, Du B, et al. E-Waste Recycling Emits Large Quantities of Emerging Aromatic Amines and Organophosphites: A Poorly Recognized Source for Another Two Classes of Synthetic Antioxidants[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2022, 9(7): 625-631.

54 Zhang Y-J, Xu T-T, Ye D-M, et al. Widespread N- (1, 3-Dimethylbutyl) -N′-phenyl- p -phenylenediamine Quinone in Size-Fractioned Atmospheric Particles and Dust of Different Indoor Environments [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2022, 9(5): 420-425.

55 Di S, Liu Z, Zhao H, et al. Chiral perspective evaluations: Enantioselective hydrolysis of 6PPD and 6PPD-quinone in water and enantioselective toxicity to Gobiocypris rarus and Oncorhynchus mykiss [J]. Environment International, 2022, 166: 107374.

56 Klöckner P, Seiwert B, Wagner S, et al. Organic Markers of Tire and Road Wear Particles in Sediments and Soils: Transformation Products of Major Antiozonants as Promising Candidates [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(17): 11723-11732.

57 Zhang Q, Liu J, Wei N, et al. Identify the contribution of vehicle non-exhaust emissions: a single particle aerosol mass spectrometer test case at typical road environment [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2023, 17(5): 62.

58 Zhang J, Peng J, Song C, et al. Vehicular non-exhaust particulate emissions in Chinese megacities: Source profiles, real-world emission factors, and inventories [J]. Environmental Pollution, 2020, 266: 115268.

59 Zhang R, Zhao S, Liu X, et al. Aquatic environmental fates and risks of benzotriazoles, benzothiazoles, and p-phenylenediamines in a catchment providing water to a megacity of China [J]. Environmental Research, 2023, 216: 114721.

60 Cataldo F. A study on the reaction between N-substituted p-phenylenediamines and ozone: experimental results and theoretical aspects in relation to their antiozonant activity [J]. European Polymer Journal, 2002, 38(5): 885-893.

61 Rossomme E, Hart-Cooper WM, Orts WJ, et al. Computational Studies of Rubber Ozonation Explain the Effectiveness of 6PPD as an Antidegradant and the Mechanism of Its Quinone Formation [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(13): 5216-5230.

62 Ihenetu SC, Xu Q, Khan ZH, et al. Environmental fate of tire-rubber related pollutants 6PPD and 6PPD-Q: A review [J]. Environmental Research, 2024, 258: 119492.

63 Xu Q, Li G, Fang L, et al. Enhanced Formation of 6PPD-Q during the Aging of Tire Wear Particles in Anaerobic Flooded Soils: The Role of Iron Reduction and Environmentally Persistent Free Radicals [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(14): 5978-5987.

64 Jiang Y, Wang C, Ma L, et al. Environmental profiles, hazard identification, and toxicological hallmarks of emerging tire rubber-related contaminants 6PPD and 6PPD-quinone [J]. Environment International, 2024, 187: 108677.

65 Bohara K, Timilsina A, Adhikari K, et al. A mini review on 6PPD quinone: A new threat to aquaculture and fisheries [J]. Environmental Pollution, 2024, 340: 122828.

66 Redman ZC, Begley JL, Hillestad I, et al. Reactive Oxygen Species and Chromophoric Dissolved Organic Matter Drive the Aquatic Photochemical Pathways and Photoproducts of 6PPD-quinone under Simulated High-Latitude Conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57 (49): 20813-20821.

67 Yan X, Xiao J, Kiki C, et al. Unraveling the fate of 6PPD-Q in aquatic environment: Insights into formation, dissipation, and transformation under natural conditions [J]. Environment International, 2024, 191: 109004.

68 Tian Z, Gonzalez M, Rideout CA, et al. 6PPD-Quinone: Revised Toxicity Assessment and Quantification with a Commercial Standard [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2022, 9(2): 140-146.

69 Ricarte M, Prats E, Montemurro N, et al. Environmental concentrations of tire rubber-derived 6PPD-quinone alter CNS function in zebrafish larvae[J]. Science of The Total Environment, 2023, 896: 165240.

70 Hiki K, Yamamoto H. The Tire-Derived Chemical 6PPD-quinone Is Lethally Toxic to the White-Spotted Char Salvelinus leucomaenis pluvius but Not to Two Other Salmonid Species [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2022, 9(12): 1050-1055.

71 Di S, Xu H, Yu Y, et al. Environmentally Relevant Concentrations of S -6PPD-Quinone Caused More Serious Hepatotoxicity Than R-Enantiomer and Racemate in Oncorhynchus mykiss [J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(40): 17617-17628.

72 Hiki K, Asahina K, Kato K, et al. Acute Toxicity of a Tire Rubber-Derived Chemical, 6PPD Quinone, to Freshwater Fish and Crustacean Species [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2021, 8(9): 779-784.

73 Klauschies T, Isanta-Navarro J. The joint effects of salt and 6PPD contamination on a freshwater herbivore [J]. Science of The Total Environment, 2022, 829: 154675.

74 Logan DT. Perspective on Ecotoxicology of PAHs to Fish [J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2007, 13(2): 302-316.

75 叶露. 典型全氟化合物水生毒理学效应与致毒机理初探 [D]. 上海: 同济大学, 2008.

76 皮天星. 新型有机磷酸酯类阻燃剂对斑马鱼（Danio rerio）毒性及其有害结局通径（AOP）的研究 [D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2016.

77 胡佳, 李艳华. 天然水体中磷的存在形态及其对鱼类影响研究进展 [J]. 水产学杂志, 2020, 33 (04): 81-88.

78 Mahoney H, da Silva Junior FC, Roberts C, et al. Exposure to the Tire Rubber-Derived Contaminant 6PPD-Quinone Causes Mitochondrial Dysfunction In Vitro [J]. Environmental Science &

Technology Letters, 2022, 9(9): 765-771.

79 Matsumoto M, Yamaguchi M, Yoshida Y, et al. An antioxidant, N,N′-diphenyl-p-phenylenediamine (DPPD), affects labor and delivery in rats: A 28-day repeated dose test and reproduction/developmental toxicity test [J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 56: 290-296.

80 Fang L, Fang C, Di S, et al. Oral exposure to tire rubber-derived contaminant 6PPD and 6PPD-quinone induce hepatotoxicity in mice [J]. Science of The Total Environment, 2023, 869: 161836.

81 Zhao HN, Thomas SP, Zylka MJ, et al. Urine Excretion, Organ Distribution, and Placental Transfer of 6PPD and 6PPD-Quinone in Mice and Potential Developmental Toxicity through Nuclear Receptor Pathways [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(36): 13429-13438.

82 Herve - Bazin B, Gradiski D, Duprat P, et al. Occupational eczema from N - isopropyl - N′ - phenylparaphenylenediamine (IPPD) and N - dimethyl - 1, 3 butyl - N′ - phenylparaphenylenediamine (DMPPD) in tyres [J]. Contact Dermatitis, 1977, 3(1): 1-15.

83 Ji J, Huang J, Cao N, et al. Multiview behavior and neurotransmitter analysis of zebrafish dyskinesia induced by 6PPD and its metabolites [J]. Science of The Total Environment, 2022, 838: 156013.

84 Marques dos Santos M, Snyder SA. Occurrence of Polymer Additives 1,3-Diphenylguanidine (DPG), N- (1, 3-Dimethylbutyl) -N′-phenyl-1, 4-benzenediamine (6PPD), and Chlorinated Byproducts in Drinking Water: Contribution from Plumbing Polymer Materials[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2023, 10(10): 885-890.

85 Du B, Liang B, Li Y, et al. First Report on the Occurrence of N-(1,3-Dimethylbutyl)- N′-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD) and 6PPD-Quinone as Pervasive Pollutants in Human Urine from South China [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2022, 9(12): 1056-1062.

86 Chen C, Gao L, Ding P, et al. The potential impact of 6PPD and its oxidation product 6PPD-quinone on human health: A case study on their interaction with human serum albumin [J]. Chemosphere, 2024, 362: 142675.

87 Qi Y, Qiu A, Wei X, et al. Effects of 6PPD-Quinone on Human Liver Cell Lines as Revealed with Cell Viability Assay and Metabolomics Analysis [J]. Toxics, 2024, 12(6): 389.

Advances in detection methods, environmental distribution and toxic effects of p-phenylenediamine antioxidants

ZHANG Shanshan[1, 2], JIN Rong[1], MAO Tianao[3], LIU Wenbin[1, 3*]

1. Hangzhou Institute of Advanced Studies, UCAS, Hangzhou 310024, China;

2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

3. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China

Abstract: N,N′-Substituted p-phenylenediamines (PPDs) are synthetic antioxidants used in rubber, with their environmental presence and risks being a concern. They transform into toxic quinone derivatives (PPD-Qs) in the environment, affecting ecosystems and posing health risks. Current research on their environmental levels, transformation, and toxicity is limited. This review covers detection methods, environmental presence, transformation mechanisms, and toxicity of PPDs and PPD-Qs to inform risk assessment and control. Common extraction methods include ultrasonic and solid-phase extraction, with LC-MS/MS being an effective detection technique. PPDs and PPD-Qs enter the environment through tire wear, industrial emissions, and sewage treatment. They are found in various environmental media, showing complex behaviours. They also have potential toxic effects on aquatic life, mammals, and humans, with N-(1,3-dimethylbutyl)-N′-phenyl-1,4-phenylenediamine quinone being highly toxic to aquatic organisms. Future work should optimize extraction and detection methods and study their environmental impacts for ecological risk management.

Keywords: N,N′-Substituted p-phenylenediamines; Deposition levels; Toxic effects; Transformation mechanisms