

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20150103001

高小中, 许宜平, 王子健. 有机磷酸酯阻燃剂的环境暴露与迁移转化研究进展[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(2): 56-68

Gao X Z, Xu Y P, Wang Z J. Progress in environment exposure, transport and transform of organophosphorus flame retardants [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(2): 56-68 (in Chinese)

有机磷酸酯阻燃剂的环境暴露与迁移转化研究进展

高小中^{1,2}, 许宜平^{1,*}, 王子健²

1. 中国科学院生态环境研究中心 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室 北京 100085

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

收稿日期: 2015-01-03 录用日期: 2015-01-23

摘要: 有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)是目前被广泛使用的阻燃剂添加成份, 其具有神经、生殖、基因等生物毒性, 且具有致癌性。作为新一类污染物, 有机磷酸酯在环境中越来越多的释放引起了环境研究者的关注。文章综述了 OPEs 在水体、土壤、空气和生物体中的暴露浓度, 并介绍了 OPEs 在环境中的各种迁移转化途径。目前针对 OPEs 的环境暴露研究仍十分有限, 需要更全面调查其在多环境介质中的暴露状况以综合评价其生态风险。OPEs 的多种迁移途径已得到证实, 但相关物理化学转化和生物转化机制研究尚不完整。最后对 OPEs 的进一步研究提出了展望, 以期促进我国 OPEs 的生态风险研究。

关键词: 有机磷酸酯; 阻燃剂; 环境暴露; 迁移转化

文章编号: 1673-5897(2015)2-56-13 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Progress in Environment Exposure, Transport and Transform of Organophosphorus Flame Retardants

Gao Xiaozhong^{1,2}, Xu Yiping^{1,*}, Wang Zijian²

1. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

Received 3 January 2015 accepted 23 January 2015

Abstract: Organophosphate esters (OPEs), a group of phosphorus flame retardants, have been widely used recently as alternatives to brominated flame retardants (BFRs), which have been shown to have potential neurotoxicity, reproductive toxicity and genotoxicity, and some OPEs are also carcinogenic. There is growing concern about OPEs as emerging contaminants with increasing environment emission. This article reviewed the occurrence and exposure of OPEs in water, air, soil and biota, as well as their environmental transport and transformation. Limited information is available on the environmental exposure of OPEs, especially for the biota. Multiple transport routes of OPEs have been validated and interpreted, however, information on physicochemical and biological transformation is limited. More researches should be done for the assessment of the contamination and impact of OPEs. At last, the prospects

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21437006); 国家 863 计划重大项目课题(2012AA06A302)

作者简介: 高小中(1990-), 男, 硕士, 研究方向为环境水质学, E-mail: gaouxz1003@sina.cn;

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: ypxu@rcees.ac.cn

for research in multimedia environmental exposure prediction and further ecological risk assessment of OPEs have been put forward.

Keywords: organophosphate esters; flame retardants; environmental expose; migration and transformation

阻燃剂是一种可以阻止或者减缓火势蔓延的材料或物质,其应用也随着人们对防火安全的重视而得到快速发展。2008 年全世界阻燃剂总销售量为 182 万 t,其中主要是氢氧化物、溴系、磷系阻燃剂(见图 1、图 2),其需求量正在以每年 6.1% 的速度增长。随着一些溴系阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs)的逐步禁用,磷系阻燃剂(phosphorus flame retardants, PFRs)因其优异的阻燃性能而得到人们的青睐^[1]。磷系阻燃剂产量逐渐增大,展现出替代溴系阻燃剂的趋势^[2](见图 3)。

磷系阻燃剂分为无机磷阻燃剂(inorganic phosphorus flame retardants)和有机磷阻燃剂(organophosphorus flame retardants, OPFRs),而有机磷阻燃剂又包括含卤有机磷阻燃剂和非卤有机磷阻燃剂两类^[2]。欧洲 2006 年阻燃剂总销售量为 465 000 t,其中有机磷阻燃剂约占 20%,这使得有机磷阻燃剂在欧洲成为继金属氢氧化物阻燃剂后销售量最大的阻燃剂^[1]。目前约有 56 种含磷阻燃剂物质,其中有 38 种已经不同程度地以阻燃剂或者增塑剂的形式添加到建筑材料、工程材料、电子产品、室内家具、纺织品、机械用油等产品中。

有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)因其良好的阻燃性能被广泛用作有机磷阻燃剂^[3-4],按照结构可以将其分为含氯类 OPEs、烷烃类 OPEs 和芳烃类 OPEs。越来越多的 OPEs 被释放到环境中,

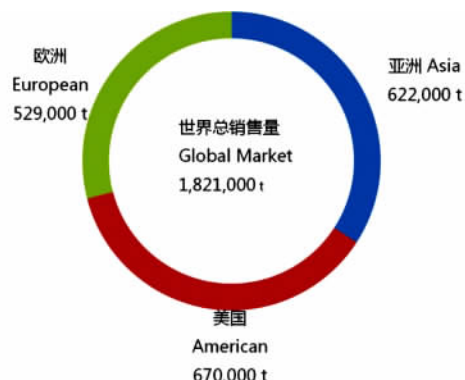


图 1 2008 年世界阻燃剂销售状况 (t)^[1]
Fig. 1 World consumption of flame retardants in 2008 (tons)^[1]

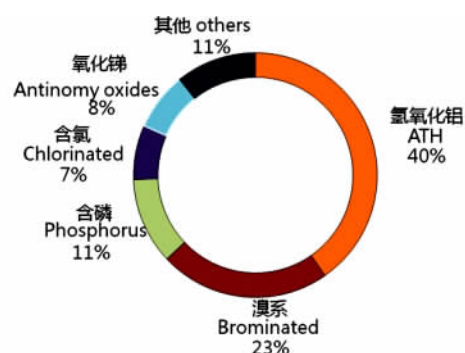


图 2 2008 年世界各类阻燃剂销售比例^[1]
Fig. 2 Types and proportions of flame retardants used over the world in 2008^[1]

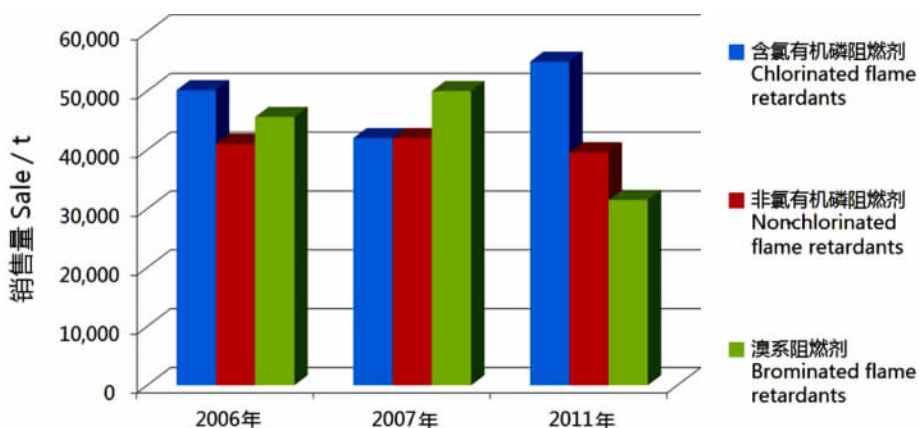


图 3 欧洲有机磷阻燃剂及溴系阻燃剂销售量^[1]
Fig. 3 Phosphorus flame retardants and brominated flame retardants consumption by volume (tons) in Europe^[1]

表1 环境中常见有机磷酸酯(OPEs)的名称、理化性质和应用^[2,9-11]
 Table 1 Names, physicochemical properties and applications of the common organophosphate esters (OPEs) in environment^[2,9-11]

CAS	中文名称 Chinese name	简称 Abbreviation	英文名 Name	结构 Structure	沸点 Boiling point	熔点 Melting point	LogK _{ow}	应用 Applica-tion
13674-87-8	磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	TDCP	Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	含氯 Chlorinated	457	88	3.8	a/b/c
13674-84-5	磷酸三(2-氯异丙基)酯	TCPP	Tris(chlorisopropyl)phosphate	含氯 Chlorinated	342	-40	2.59	c
115-96-8	磷酸三(2-氯乙基)酯	TCEP	Tris(2-chlorethyl)phosphate	含氯 Chlorinated	351	-55	1.44	a/b/f/k
78-51-3	磷酸三 2-丁氧基乙酯	TBEP	Tris(2-butoxyethyl)phosphate	支链含氧 Branch chain containing oxygen	414	-70	3.75	f/h/i
126-73-8	磷酸三丁酯	TnBP	Tributyl phosphate	直链烷烃 Straight alkyl groups	289	-80	4.00	d/f/i
78-42-2	磷酸三(2-乙基己基)酯	TEHP	Tris(2-ethylhexyl)phosphate	支链烷烃 Branched alkyl groups	220	87	9.49	a/f/j/k
126-71-6	磷酸三异丁酯	TIBP	Tri-iso-butyl phosphate	支链烷烃 Branched alkyl groups	264	16	3.6	d/f/i
115-86-6	磷酸三苯酯	TPhP	Triphenyl phosphate	苯基 Phenylated	370	49	4.59	a/d/g/k
1241-94-7	磷酸 2-乙基己基二苯酯	EHDP	2-Ethylhexyl diphenyl phosphate	苯基 Phenylated	421	-30	5.73	d/k
1330-78-5	磷酸三甲苯酯	TCP	Tricresyl phosphate	苯基 Phenylated	439	77	5.11	a/d/e/k

注:a 塑料;b 纺织;c 聚氨酯泡沫;d 液压油;e 切削油;f 涂漆;g 电子产品;h 防沫剂;i 抛光剂;j 橡胶;k PVC。

Note: a, plastic; b, textile; c, polyurethane foam; d, hydraulic fluids; e, cutting oil; f, coating; g, electronics; h, antifoaming agent; i, brightener; j, rubber; k, PVC.

这引起了环境学者的关注^[5-8]。目前已经在多种环境中检测到 OPEs 的存在,不同环境介质中的 OPEs 的水平差异较大,而同种环境中不同类型的 OPEs 差异也很大。在环境中,约有 10 种 OPEs 检出浓度较高且已经广泛引起环境工作者关注(见表 1)。

研究表明,多种 OPEs 具有神经毒性、生殖毒性、致癌性和基因毒性,其环境危害逐渐被发现^[12-13]。一些代表性的 OPEs 如 TCEP 已经达到了欧盟对于化学物质的毒性筛选标准。OPEs 会在环境中长久存在,如 TCEP 和 TCPP 已经达到了欧盟法规中化学物质持久或者非常持久的筛选标准。近年来有关有机磷酸酯阻燃剂环境暴露监测的报道越

来越多,表明 OPEs 的环境污染问题越来越引起环境学者的关注^[14-15]。虽然目前 OPEs 的环境浓度不足以引起明显的生物效应,但其作为一类不易消除的有害污染物,有必要长期关注其在环境中的暴露浓度和迁移转化状况。本文全面综述了有机磷酸酯在环境中的暴露浓度和迁移转化研究进展,希望对我国有机磷酸酯阻燃剂的环境污染研究和生态风险评估提供信息和借鉴。

1 有机磷酸酯在环境中的暴露

OPEs 目前已经在多种环境介质和生物体中检出,其中在水体、室内空气和室内灰尘中的暴露水平

表 2 几个国家污水处理厂进水和出水中 OPEs 的浓度 ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)Table 2 Concentrations of the OPEs in influent and effluent of several countries' sewage treatment plant ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

国家 Country	水 Water	TBP	TPhP	TBEP	TDCEP	TCEP	TCCP
瑞典 Sweden ^[18]	进水 Influent	6 600 ~ 52 000	76 ~ 290	5 200 ~ 35 000	210 ~ 450	90 ~ 1 000	1 100 ~ 18 000
	出水 Effluent	360 ~ 6 100	41 ~ 130	3 100 ~ 30 000	130 ~ 340	350 ~ 890	1 500 ~ 24 000
德国 Germany ^[16-17]	进水 Influent	260 ~ 1 200	81 ~ 130	3 700 ~ 4 000	100 ~ 110	180 ~ 290	650 ~ 2 000
	出水 Effluent	100 ~ 520	20 ~ 70	81 ~ 440	130 ~ 150	350 ~ 370	820 ~ 3 000
挪威 Norway ^[20]	进水 Influent	/	3 100 ~ 14 000	/	630 ~ 820	/	/
	出水 Effluent	/	1 700 ~ 3 500	/	86 ~ 740	/	/
澳大利亚 Australia ^[19]	出水 Effluent	146 ~ 292	0 ~ 26	794 ~ 967	81 ~ 387	67 ~ 391	560 ~ 733

较高,而在土壤和生物体中的检出浓度较低。

1.1 水体中的 OPEs

水体是环境中覆盖面最广,对人类影响极大的一类环境介质,其污染物状况也一直是人们关注的焦点。目前无论是在人为水环境(污水、饮用水等)还是自然水环境(河流、湖泊、地下水等)都能检测出 OPEs 的存在,其中浓度较高的有 6 种,分别是 TCCP、TDCEP、TCEP、TBEP、TPhP 和 TnBP。

1.1.1 污水

目前普遍认为污水是地表水环境中 OPEs 的主要来源^[16],因此污水处理过程中 OPEs 的浓度状况引起了人们的关注。在污水处理厂(sewage treatment plant, STP)入水、出水中都能检测出高浓度的 OPEs。

根据欧洲和澳大利亚有关污水处理厂中 OPEs 的研究,污水处理厂出水中浓度较高的几种 OPEs 浓度为 nd(not detected) ~ 52 000 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (见表 2)^[16-22]。6 种常见 OPEs 在德国、挪威和澳大利亚的污水处理厂出水中的浓度基本在同一水平,这在一定程度可以反映发达国家的整体状况。瑞典污水处理厂中各种 OPEs 的浓度比其他几个国家高出了一个数量级^[18],

原因可能是其国内 OPEs 的使用量尤其巨大^[2]。

比较污水处理厂进水中 OPEs 的浓度,发现几种主要 OPEs 的出水浓度相对其进水浓度呈一定规律性:含氯类 OPEs(TCCP、TCEP 和 TDCEP)的出水浓度与进水浓度基本持平;而非氯类 OPEs(TnBP、TBEP 和 TPhP)的出水浓度相对进水浓度显著降低,例如, TPhP、TnBP 在出水中浓度约降低为进水的一半,而 TBEP 则降低更多(瑞典数据例外)。

1.1.2 地表水

在河流、湖泊、降水、径流和海水也有着较高浓度的 OPEs(见表 3)。

多个国家的河流中都检测出了 OPEs^[16, 19, 23-26],一般河流中 OPEs 的浓度差异不大。中国几条较大河流有着类似的状况,长江、东江和珠江中各 OPEs 的浓度分别在 4.2 ~ 86.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、5.5 ~ 76.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、11.6 ~ 178.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[27-28]。在德国莱茵河检测出的常见几种 OPEs 的浓度在 10 ~ 200 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间^[23]。澳大利亚的 3 条较大河流 River Danube、River Schewchat、River Liesing 中检测出的浓度与莱茵河相似,其中各种 OPEs 的检出浓度在 nd ~ 170 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[19]。

表 3 几个国家地表水中 OPEs 的浓度 ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)Table 3 Concentrations of the OPEs in surface water of several countries ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

采样点 Location of sampling	TnBP	TDCEP	TPhP	TBEP	TCEP	TCCP
中国长江 Yangze River (China) ^[27]	16.8	/	4.2	/	86.6	22.6
中国珠江 Zhujiang River (China) ^[28]	102.8	35.4	22.6	178.5	127.7	137.5
中国太湖 Taihu Lake (China) ^[27]	15	20	5.4	52	688	286
中国连云港海水 Lianyungang seawater (China) ^[32]	/	83 ~ 353	/	/	35 ~ 550	131.7 ~ 170.2
德国莱茵河 Rhine River (Germany) ^[23]	6 ~ 28	/	1 ~ 2	28 ~ 54	12 ~ 25	75 ~ 160
德国 Oxbow Lake (Germany) ^[29]	nd ~ 83	nd	nd	nd	14 ~ 184	52 ~ 379
德国城市雨水 Urban rainfall (Germany) ^[30]	57	13	/	77	77	880
英国 River Aire (UK) ^[24]	/	65 ~ 145	7 ~ 23	/	120 ~ 270	113 ~ 26 050
澳大利亚三条河流 Three rivers (Australia) ^[19]	20 ~ 110	nd ~ 19	nd ~ 10	24 ~ 500	13 ~ 130	33 ~ 170

受工业影响的河流中 OPEs 污染水平可能较高,例如英国一条承受着城市和工业排放压力的河流 River Aire 中则检出含氯类 OPEs 浓度在 $75 \sim 26\,050 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 远高于其他河流^[24]。

湖泊中的 OPEs 含量与人类活动的影响密切相关,因此城市湖泊中 OPEs 的浓度高于乡村湖泊。德国 2 个城市湖泊中主要的 OPEs 是 TCPP($27 \sim 379 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)和 TCEP($9 \sim 184 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),而乡村湖泊中各 OPEs 的浓度则相对低一个数量级($\text{nd} \sim 49 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)。受人类影响较小的火山湖泊中各种 OPEs 的含量则更低,德国 3 个火山湖泊中的平均浓度为 $\text{nd} \sim 18 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。研究表明,城市湖水中的 OPEs 的浓度有季节性的差异但并无季节性的规律^[29]。在中国太湖梅梁湾检测出几种常见的 OPEs 浓度在 $\text{nd} \sim 1\,560 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

降水和径流中也有 OPEs 的存在,浓度受周围环境影响较大。德国的雨水收集器中发现了 OPEs 的积累($\text{nd} \sim 880 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),其中城市雨水中各 OPE 的浓度约为乡村的 2 倍^[30]。瑞典降雪样品中也检测出较高浓度的 OPEs,10 种 OPEs 浓度从 $130 \sim 26\,000 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 不等。距公路较近的雪样品中 OPEs 浓度比远处雪样品中明显偏高。机场附近的雪样品中 OPEs 浓度尤其高,其中主要是 TnBP($2\,100 \sim 25\,000 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)、TBEP($120 \sim 830 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)和 TCPP($100 \sim 210$

$\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)。其较高的浓度应该与机场使用的液压油等含磷阻燃剂产品有关^[31]。

目前针对海水中 OPEs 的监测并不多。中国 3 个海港城市(青岛、连云港、厦门)附近的海水中检测出 3 种主要的 OPEs 分别为 TCEP(均 $134.44 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、TCPP(均 $84.12 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)和 TDCP(均 $109.28 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[32]。连云港附近海水中的 OPEs 污染较为严重,其浓度高于一般河流和湖泊。

1.1.3 地下水及饮用水

目前多种 OPEs 已经被检测到存在于地下水和饮用水中^[25, 33-35]。德国一些未受地表水影响的泉水和深层地下水中并未检测到 OPEs 的存在,而有些地区的地下水样品中则发现了 OPEs 的渗透污染,某些 OPEs 的浓度已经超过了 $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在一些 20~45 年的地下水样品中,TCEP 和 TCPP 的浓度为 $3 \sim 9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[35]。美国自来水厂出水中几种常见 OPEs 的最高值为 $99 \sim 350 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[36-37]。中国自来水样品检测出的总 OPEs 浓度为 $85.1 \sim 325 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,其中主要是 TBEP、TPP 和 TCPP^[33]。中国瓶装水中普遍检出的 4 种 OPEs(TBEP、TCPP、TPhP 和 TnBP)浓度为 $0.55 \sim 81.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,其中浓度最高的是 TBEP($19.5 \sim 81.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[33],它们的浓度分别约是自来水中浓度的 10%~25%。

表 4 地下水及自来水厂中 OPEs 的最高检出浓度 ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 4 The highest detected concentrations of the OPEs in groundwater and drinking water treatment plant ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)

采样点 Location of sampling	TnBP	TDCP	TPhP	TBEP	TCEP	TCPP
德国地下水 Underground water (Germany) ^[35]	213	45	/	1 813	318	1 795
中国自来水 Tap water (China) ^[33]	21	3	85	151	59	82
美国自来水 Tap water (American) ^[36-37]	100	250	nd	350	99	/

表 5 不同水体中检出的各种 OPEs 的最高值

Table 5 The highest concentration of different OPEs in different kind of water

物质 Compound	污水 Sewage		地表水 Surface water				地下水 Underground water/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	饮用水 Drinking water/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	海水 Sea water/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)
	入水 Influent/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	出水 Effluent/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	河流水 River/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	湖泊水 Lake/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	降雨径流 Rainfall/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	降雪 Snowfall/ ($\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)			
TCPP	18 000	24 000	26 050	379	5 791	210	1 795	82	170.2
TCEP	1 000	890	3 700	688	485	39	318	99	617.9
TDCP	820	740	145	20	532	230	45	250	377.9
TnBP	52 000	6 100	960	83	1 679	25 000	213	100	/
TPhP	14 000	3 500	65	5.4	/	830	/	85	/
TBEP	35 000	30 000	500	652	1 616	94	1 813	350	6

OPEs 在各种水体中均有分布(见表5),其浓度高低与受人为影响程度的大小有关。作为人类活动影响最大的污水,OPEs的浓度远高于其他水体。总体来说,不同水体中OPEs的浓度由高到低依次是:污水>地表水>地下水>饮用水,它们之间存在着较大的迁移和影响关系。OPEs作为污染物,其暴露存在着较大的时间和空间变化,所以很多OPEs浓度数据有代表意义但不能完全反映污染状况,这也是污染物环境暴露研究中较为复杂和难以掌控的难点。因此,在环境暴露和监测中,有必要引入更加适合评价污染物暴露的数据方法,如时间加权平均数据。

1.2 污泥、沉积物及土壤中的 OPEs

污水处理厂污泥中能检测出较高浓度的OPEs^[18],例如,在瑞典11座污水处理厂的污泥中发现总OPEs的浓度在620~6900 ng·g⁻¹ dw之间,其中主要是EHDP(320~4600 ng·g⁻¹ dw)、TCPP(61~1900 ng·g⁻¹ dw)和TBEP(nd~1900 ng·g⁻¹ dw),TiBP、TnBP及TPhP的浓度相对较低(<1000 ng·g⁻¹ dw)而TDCP和TCEP的浓度则更低(<260 ng·g⁻¹ dw)^[18]。目前有关污泥污水中OPEs的报道数据还相对较少。

OPEs在沉积物中的研究起步较早。日本早在1977—1979年就检测出沉积物中的TnBP^[38],20世纪80年代进一步发现沉积物中含TCEP^[39]。近年来随着有机磷阻燃剂用量的显著增长,沉积物中OPEs的污染程度显著升高^[40]。在澳大利亚的沉积物样品中也有OPEs检出,其中TCPP浓度最高(1300 ng·g⁻¹ dw),其他常见OPEs浓度为2.4~160 ng·g⁻¹ dw^[19]。我国近年来也逐步开展了沉积物中OPEs的调查研究,例如,太湖沉积物中总OPEs浓度为682~739 ng·g⁻¹ dw^[41],东江表层沉积物中总OPEs浓度为1.5~86.2 ng·g⁻¹ dw^[42]。

土壤中OPEs的报道数据相对较少。德国3处未受河流水冲刷和污水渗透影响的土壤中的OPEs的浓度较低,其中TCEP浓度为nd~18.2 ng·g⁻¹ dw,TCPP浓度为0.59~8.33 ng·g⁻¹ dw,TBEP浓度为nd~13 ng·g⁻¹ dw^[43]。上海某绿化带土壤中各OPEs的浓度为nd~16.7 ng·g⁻¹ dw^[41]。

1.3 空气中的 OPEs

OPEs在室内空气和灰尘中的暴露与人的健康和暴露息息相关,这部分研究在本世纪初就广泛引起环境研究者的关注^[44]。室内空气中主要的OPEs(TCPP、TCEP、TDCP、TPhP、TEP和TnBP)浓度

较高^[44-46],而室外空气中相对较低^[45],所以目前大部分研究都集中在室内环境。

1.3.1 室内环境

OPEs广泛存在于各种室内环境中,其中TCPP、TCEP、TEP、TnBP几乎能在所有的室内环境中监测到^[45,49-51]。在日本一座新建房子的室内空气中发现9种OPEs,其中浓度最高的是TCPP(1260 ng·m⁻³),其次是TCEP(136 ng·m⁻³)和TBEP(118 ng·m⁻³)^[47]。公共建筑空气中OPEs的浓度约是家庭建筑的3~4倍^[52],其原因可能是公共建筑大量使用防火阻燃剂材料导致更多OPEs释放到周围环境。通过调查瑞典不同商店空气中的OPEs^[45],发现其浓度(1~172 ng·m⁻³)从高到低分别是:地毯商店、电子商店、自行车商店、服装商店,而这些商品中所含OPEs阻燃剂的量也是从高到低的,表明室内空气中OPEs的含量与室内物品有很大关系。

目前多国的研究者均发现室内灰尘中含有较高浓度的OPEs,主要是TPhP、TCPP、TDCP和TCEP^[40,44,48]。分析美国50间屋子内的灰尘样品,发现96%的样品检出TDCP,24%的样品检出TCP^[40]。瑞典公共建筑灰尘中TBEP的浓度是家庭建筑灰尘中的10倍^[44],这与公共环境中OPEs高于家庭环境的结论是一致的。美国波士顿灰尘样品中主要的3种OPEs是TPhP(7360 ng·g⁻¹ dw)、TDCP(1890 ng·g⁻¹ dw)和TCPP(572 ng·g⁻¹ dw)^[46],而菲律宾的灰尘样品中总OPEs浓度只有240~550 ng·g⁻¹ dw^[48],由此可见,发达国家普遍使用含阻燃剂产品会导致其国内灰尘中OPEs处于较高水平。

1.3.2 交通工具内空气

研究发现交通工具内空气中OPEs的浓度非常高,其中TCPP的浓度达到了上千个纳克每立方米(比车外高出3个数量级)^[45,49]。不同机动车内空气中OPEs的水平差距不大,其中小汽车内OPEs的浓度为15~1800 ng·m⁻³(车外:2~320 ng·m⁻³),公交车内OPEs的浓度为6~2300 ng·m⁻³(车外:2~5 ng·m⁻³),地铁空气中OPEs的浓度为2~2000 ng·m⁻³(地铁外:1~64 ng·m⁻³)^[45]。另一方面,研究表明旧车中OPEs浓度明显高于新车。监测不同使用年份的汽车发现,使用一年的车中各种OPEs的浓度为nd~9.4 ng·m⁻³,而使用9年的车中各OPEs浓度为nd~260 ng·m⁻³^[49]。

近6年来空气中OPEs的数据较少,很多研究是来自2003年到2008年,而随着阻燃剂越来越广

泛的使用,目前空气中 OPEs 的水平应该已经高于本综述中的很多数据水平。

1.4 生物体中的 OPEs

目前针对生物体中 OPEs 的暴露研究较少,大部分集中在水生生物^[53-57]。水生生物的 OPEs 暴露水平与水环境受人为活动影响大小有关。未受污染的海洋背景生物中 OPEs 的含量较低(总 OPEs 浓度:15 ~ 99 ng·g⁻¹ lipid)^[53]。调查一些受到人类活动影响水体中的水生生物,发现青鱼(*Mylopharyngodon piceus*)脂肪中总 OPEs 浓度为 61 ~ 200 ng·g⁻¹ lipid,鲈鱼(*Lateolabrax japonicus*)脂肪中总 OPEs 浓度为 330 ~ 490 ng·g⁻¹ lipid,贝类脂肪中总 OPEs 浓度为 190 ~ 1 600 ng·g⁻¹ lipid。在一些受人为污染影响较大的河流中,水生生物体内的 OPEs 浓度更高,一条接受机场地表水的河流中,鱼脂肪中检测出总 OPEs 浓度高达 10 200 ng·g⁻¹ lipid,另外在污水处理厂下游 1 ~ 2 km 处的鱼脂肪中也检测出高浓度的 TBEP(240 ~ 1 000 ng·g⁻¹ lipid)^[53]。

2 有机磷酸酯在环境中的迁移转化

有机磷酸酯阻燃剂的使用量日益增加,覆盖产品多种多样,因此其来源将越来越广泛。由于极性范围广,普遍具有半挥发性,溶解度较高^[2](水中可

达毫克甚至克每升),OPEs 能存在于多种环境介质中,在环境中的迁移转化也较为复杂(见图 4),目前的研究结果对其中很多过程机制尚未阐明。

2.1 多介质迁移

有机磷酸酯能广泛在水体、空气、土壤和生物体等介质中迁移,其中物理化学迁移过程主要包括污染源释放、降水径流、水体迁移、渗透、沉积物和土壤吸附解吸、大气扩散与传输,而生物过程的迁移主要是生物累积和生物迁移。目前针对物理化学迁移的研究较多,而生物过程的研究则较少。

2.1.1 物理化学迁移

环境中的有机磷酸酯主要来自含 OPEs 产品的泄漏、浸出和挥发。如液压油和切削油中 OPEs 的泄漏会进入水体系统^[31],日用品中 OPEs 的浸出会进入污水系统,产品中的 OPEs 会挥发进入空气^[44],它们会在这些体系中进一步地迁移或者转化。值得关注的是,污水处理厂中约有 50% 高浓度的 OPEs 会随出水迁移到地表水中^[18],这成为了地表水中 OPEs 主要来源。

OPEs 随水体系统在地上的部分迁移主要通过降水、径流、水流和扩散等方式^[53],而地下部分的迁移主要通过地下径流和渗透。大气中气态的 OPEs

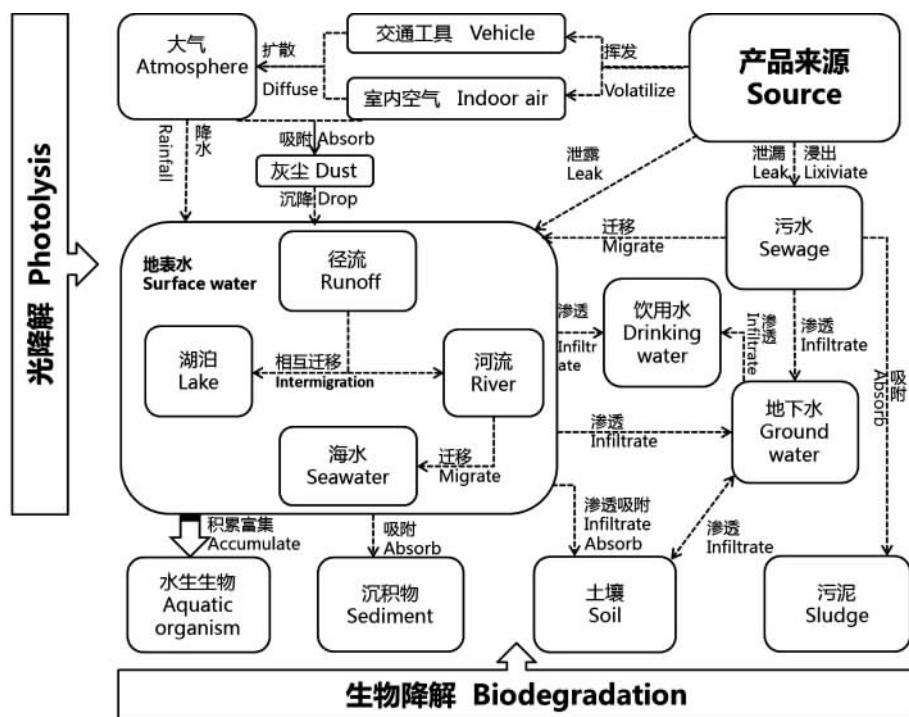


图 4 有机磷酸酯在环境中的迁移与可能转化途径

Fig. 4 The transport and possible transformation of OPEs in the environment

和灰尘中吸附的 OPEs 会随着降雨降雪冲刷到地面^[30],在地表系统会随地表径流汇集到河流或者湖泊中,而在地下系统则通过地下径流或者渗透进入地下水系统。海水中的 OPEs 主要来自河流水的汇入,研究推测,德国某入海口每年通过河口进入 North Sea 的 OPEs 达 50 t^[23]。土壤和地下水中 OPEs 主要来自降水渗入、污水渗透、地表水渗透和垃圾填埋场渗透。在未受影响的深层地下水中并未检测出 OPEs 的存在,而被渗透污染的地下水中检测出某些 OPEs 的浓度超过 100 ng·L⁻¹。不同地区地下水 OPEs 的渗透来源也不同,城市地下水主要是受含 OPEs 降水渗透、径流和污水渗透的影响,而乡村地下水主要是受含 OPEs 降水渗透的影响^[35]。

OPEs 会从物品中扩散到大气系统并传输,这是由于其普遍具有较低的蒸汽压和半挥发性。道路和交叉路口周围的雪样本中能检测出更高浓度的 OPEs^[31],表明机动车中的 OPEs 会通过通风系统扩散到车外环境并沉降到地面。在德国某受保护的火山湖泊中监测到了含氯类 OPEs^[29],其来水仅限于降水和附近森林径流的汇集。由此可见,OPEs 可以通过大气的中短距离传输再被降水冲刷进入地表介质。在一些偏远山区湖泊和海拔 1 000m 以上的湖泊中没有检测出 OPEs,表明 OPEs 的长距离传输受到限制^[29]。高温是造成 OPEs 扩散的重要因素,强烈光照可能会导致更多的 OPEs 释放到大气中^[45],自来水煮沸过程也会影响 OPEs 在水与气之间的迁移^[33]。

OPEs 会被吸附在灰尘、土壤、沉积物和污泥中。研究表明,当室内空气中的 OPEs 浓度升高时,其附近灰尘中的 OPEs 浓度也会升高^[44],表明空气中的 OPEs 会被灰尘吸附。在德国未受水体渗透影响的土壤中也发现了一定浓度的 OPEs,表明土壤也会吸附大气中 OPEs^[43]。OPEs 在水体与沉积物之间存在着吸附与解吸的过程。水体中浓度较低的 TCP 和 TEHP 在沉积物中却有较高浓度的积累^[19],这是由于其相对较高的有机碳分配系数(K_{oc} 值)使得这类物质更易被沉积物中的有机质吸附(见表 8)。瑞典 11 座污水处理厂污泥中主要的 OPEs 由高到低依次是 EHDP、TCPP、TBEP、TiBP、TnBP,但它们并不都是污

水中主要的 OPEs,这同样可能与它们较高的 K_{oc} 值有关。不同 OPEs 在灰尘、土壤、沉积物和污泥中的吸附与其有机碳分配性质有重要联系。

2.1.2 生物累积和生物迁移

目前 OPEs 广泛从水生生物体内检测出,其浓度相对背景地水生生物更高。OPEs 会通过水生生物的摄入在其体内富集并随生物迁移^[53]。含氯类 OPEs 的 BCF 值为 1.37 ~ 13.5,而非氯类 OPEs 的 BCF 值则明显较高,为 113 ~ 1.00 × 10⁶(见表 6)^[2]。然而含氯类 OPEs 在环境中浓度浓度较高且较持久,其在水生生物体内的检出浓度也更较高。研究表明,TBEP、TCPP 和 TCEP 在底栖生物食物链暴露中存在生物放大现象^[58-59]。然而,有关 OPEs 的生物积累、生物放大和食物链传递的研究尚不多见。

2.2 环境转化

OPEs 在环境中主要是通过物理化学转化(例如光降解)和生物转化(例如生物降解)2 种途径消除。

2.2.1 物理化学转化

水体中的烷基类有机磷酸酯 TBEP、TiBP 和 TnBP 可以通过光照快速降解,这在河水和湖水中的研究中都得到证实^[29],但是有关光降解的效率、半衰期及降解产物等研究还不完整。含氯的 TCPP、TCEP 和 TDCP 无法通过光降解^[11, 60-61]。虽然水体中研究表明光照会降解某些 OPEs,但目前空气中 OPEs 的光降解研究尚未见研究。

自来水中 OPEs 的浓度相对地表水、地下水并未有太大降低^[34, 37],表明自来水处理工艺中简单的加氯氧化并不能对 OPEs 的降解产生明显作用。不同瓶装直饮水中 OPEs 的浓度差别较大,但相对于自来水有较大程度的降低,表明在直饮水处理过程 OPEs 有一定降解转化,但有关其详细处理工艺对 OPEs 的影响还有待研究。近年来研究发现,高级氧化技术对水处理过程中的微量污染物有较好的去除效果^[62-63],但 OPEs 这方面的研究还比较滞后。

2.2.2 生物降解

河流、湖泊和土壤中含有丰富的微生物,这些地方是污染物自然降解的重要基地。目前针对 OPEs 在水体中的生物降解也有一些研究。含氯的 TDCP

表 6 常见 OPEs 的有机碳分配系数和生物富集系数^[2, 9]
Table 6 The log K_{oc} and logBCF of several OPEs^[2, 9]

物质 Compound	TCPP	TCEP	TDCP	TBEP	TnBP	TiBP	TPhP	TEHP	EHDP	TCP
log K_{oc}	2.21	2.48	2.35	4.38	3.28	3.05	3.72	6.87	4.21	4.35
logBCF	1.63	0.137	1.13	3.03	3.01	2.59	2.05	6	4.81	3.93

和 TCPP 无论是在好氧还是厌氧环境下都很难通过生物降解^[59, 64]。芳基类 OPEs 在好氧条件下能快速降解,如 TCP 在河水中 5 天内就会被生物快速降解^[65],TPhP 在河流和沉积物中的半衰期为 3 ~ 12 d^[66]。烷基类 OPEs 如 TnBP 和 TiBP 能通过生物降解得到一定程度但不完全的消除,而 TEHP 被认为是难以生物降解的^[67-6],有关烷基类 OPEs 在水体中具体的生物降解条件、半衰期和降解产物还有待进一步研究。Regnery 等^[29]进行了 OPEs 的湖水加标和纯水加标对比降解实验,结果也与上述结论相一致。土壤中 OPEs 的生物降解研究较少,但其种类多样的微生物为非氯类 OPEs 的降解提供了可能性。

污水处理是阻止 OPEs 迁移到地表水环境的重要步骤,处理过程中 OPEs 的生物降解状况值得研究者关注。多国的污水处理厂的研究表明,含氯类 OPEs(TCPP、TCEP 和 TDCP)在污水处理过程中并不能被生物降解^[67]。比较污水处理厂进出水状况^[17-18],发现非氯类 OPEs 降解率在 55% ~ 89% 之间,其中 TPhP 和 TnBP 约降解 50%,TBEP 和 TiBP 降解超过 80%。研究德国 2 座工艺不同的污水处理厂,发现非氯类 OPEs 的降解主要是发生在好氧曝气池中,而沉淀和针对 TOC 的初级曝气对 OPEs 的降解不起作用^[17]。据统计和估算,污水处理厂进水中总的 OPEs 约有 49% 会在污水处理过程中被降解掉,约有 1% 最终残留在污泥中^[18]。

上述很多研究对光降解和生物降解的可能性做了探索和推断(见表 7),但有关其降解过程、降解机

理和降解产物等方面的研究则鲜有报道。

3 结论和展望

有机磷酸酯阻燃剂作为一类污染物的在环境中的分布越来越广泛,这与其越来越大的生产使用量是相关的。不同类型有机磷酸酯的理化性质和迁移转化性质不同,这也影响着其在不同介质中的暴露浓度。含氯类 OPEs 与非氯类 OPEs 生产使用量相当,但含氯类 OPEs 在环境中的浓度远远高于非氯类 OPEs,这是由于含氯类 OPEs 更易扩散出且难以降解。由此可见,有机磷酸酯在环境中的暴露浓度与其生产使用量和迁移转化性质密切相关。目前环境中 OPEs 暴露的趋势是浓度逐渐增加且种类逐渐增多,总结目前 OPEs 的环境研究进展如表 8 所示。

已经有研究证明了 OPEs 具有神经、生殖、基因等毒性并会致癌。虽然目前 OPEs 在大部分介质中尚未达到足以产生明显毒性效应或者生物效应的水平,但含氯类 OPEs 具有较高的持久性,非氯类 OPEs 具有较高的生物富集系数,这些都表明 OPEs 的危害应该引起人们的足够重视。目前针对 OPEs 更广泛的环境暴露、迁移转化和环境效应方面的研究较为滞后,更加详尽的研究和风险评估亟待开展,以便为环境立法和消费者选择提供指导。

从环境监测和暴露的角度来看,针对 POPs 和 OPEs 这类微量污染物,抓取式的采点监测并不能充分表征其污染状况,有必要引进更加适合评价污染物暴露的方法,目前在大气中应用比较成功的被动式采样监测就是很好的发展方向。

表 7 常见 OPEs 的环境转化可行性及环境降解半衰期

Table 7 The possible transformation and degradation half-life of several OPEs

物质 Compound	光解 Photolysis	生物降解 Biodegradation	降解半衰期 Half-life of degradation	参考文献 References
TCPP	×	×	150 d(地表水 Surface water); 3 000 d(沉积物 Sediment); 300 d(土壤 Soil)	[11, 69]
TCEP	×	×	17.5 h(\cdot OH); 3 980 d(水体 Water); 167 d(土壤 Soil)	[11, 70]
TDCP	×	×	21.3 h(\cdot OH); > 120 d(20 °C pH 9 水解 Hydrolysis)	[61]
TBEP	√	√	50 d(河口水 Estuary water)	[71]
TiBP	√	√	-	[67]
TnBP	√	√	-	[67]
TPhP	-	√	3 ~ 12 d(河流和沉积物 River and sediment); 50 ~ 60 d(池塘底泥 Pond hydrosol)	[66]
TEHP	-	-	48 h(活性污泥 Activated sludge)	[71]
TCP	-	√	7.5 h(污泥 Sludge)	[65]

注:√,可降解;×,不可降解;-,研究不明。降解半衰期,在某种环境下的综合降解,其可能包含光降解(如在河流)和生物降解。

Note: √, degradable; ×, nondegradable; -, unknown. Degradation half-life, synthetical degradation half-life, included maybe photodegraded (eg. in river) and biodegraded.

表8 OPEs 目前的研究进展

Table 8 The research progress of the OPEs at present

物质 Compound	风险评估报告 Risk assessment report	我国多介质暴露 Environmental exposure in China	欧美多介质暴露 Environmental exposure in Europe and American	德国污水厂去除率 Degradation rate in STP (Germany) ^[17]	瑞典污水厂去除率 Degradation rate in STP (Sweden) ^[18]
TCP	EU ^[69] , WHO ^[11]	水/土 Water/Soil	水/土/气/生 Water/Soil/Air/Biology	/	15%
TCEP	EU ^[70] , WHO ^[11]	水/土/生 Water/Soil/Biology	水/土/气/生 Water/Soil/Air/Biology	/	- 12%
TDCP	EU ^[61]	水/土/生 Water/Soil/Biology	水/土/气/生 Water/Soil/Air/Biology	/	30%
TnBP	Hungary ^[13]	水/土/生 Water/Soil/Biology	水/土/气/生 Water/Soil/Air/Biology	53% ~ 55%	79%
TiBP	/	/	水/生 Water/Biology	79% ~ 86%	/
TEHP	WHO ^[71]	水/气/生 Water/Air/Biology	水/土/气 Water/Soil/Air	/	/
TBEP	WHO ^[71]	水/土 Water/Soil	水/土/气/生 Water/Soil/Air/Biology	84% ~ 89%	27%
TCP	WHO ^[65]	水/土 Water/Soil	水/土/气/生 Water/Soil/Air/Biology	/	/
TPhP	/	水/土/生 Water/Soil/Biology	水/土/气/生 Water/Soil/Air/Biology	75%	56%
EHDP	/	水 Water	水 Water	/	/

目前 OPEs 的研究尚有很多不足,一些建议可以促进相关研究的进展:

1) 开展更为广泛的 OPEs 环境暴露研究,尤其是补充地下水、海水、土壤、生物等方面数据。

2) OPEs 在环境中或者生物体内的转化机制尚不清楚,其生物降解和光降解过程和机理有待进一步研究。

3) 对 OPEs 的环境效应和生态风险进行更为详细的研究。

4) OPEs 的详细毒性数据和毒性机制研究尚不完整。

5) 不同污水处理工艺过程中 OPEs 的变化和转化有待更详细研究,并需进一步改善污水和饮用水处理工艺以加强对 OPEs 等微量污染物的去除。

通讯作者简介:许宜平(1979—),女,博士,副研究员,硕士生导师,主要从事环境化学与环境风险评估研究。

参考文献(References):

[1] European Flame Retardants Association (EFRA). How do they work? [OL]. [2015-03-01]. <http://www.cefic-efra.com/index.php/en/how-do-they-work>

[2] Van Der Veen I, De Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J]. Chemosphere, 2012, 88(10): 1119 - 1153

[3] 蔡哲,张宏,贺红武.有机磷阻燃剂研究新进展[J].精细化工中间体,2010,40(4):6-13

Cai Z, Zhang H, He H W. Recent achievements of organophosphorus flame retardants [J]. Fine Chemical Intermediates, 2010, 40(4): 6 - 13 (in Chinese)

[4] 管兴华.有机磷酸酯阻燃剂的综述[J].粘接,2009,30(10):62-66

Guan X H. Review of organophosphorus flame retardants [J]. Zhanjie, 2009, 30(10): 62 - 66 (in Chinese)

[5] 高立红,厉文辉,史亚利,等.有机磷酸酯阻燃剂分析方法及其污染现状研究进展[J].环境化学,2014,33(10):1751-1761

Gao L H, Li W H, Shi Y L, et al. Analytical methods and pollution status of organophosphate flame retardants [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(10): 1751 - 1761 (in Chinese)

[6] 王晓伟,刘景富,阴永光.有机磷酸酯阻燃剂污染现状与研究进展[J].环境进展,2010,22(10):1983-1992

Wang X W, Liu J F, Yin Y G. The pollution status and re-

- search progress on organophosphate esters flame retardants [J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(10): 1983 – 1992 (in Chinese)
- [7] 曾铭, 苏小东, 蒋小良, 等. 有机磷酸酯阻燃剂分析方法研究进展[J]. *化学试剂*, 2013, 35(5): 423 – 426
- Zeng M, Su X D, Jiang X L, et al. Progress of analytical method of organophosphorus flame retardants [J]. *Chemical Reagent*, 2013, 35(5): 423 – 426 (in Chinese)
- [8] 梁钊, 牛宇敏, 刘景富. 超高效液相色谱 – 串联质谱法测定污水中 14 种有机磷酸酯阻燃剂[J]. *环境化学*, 2014, 33(10): 1681 – 1685
- Liang K, Niu Y M, Liu J F. Determination of 14 organophosphate ester flame retardants in wastewater by UPLC – MS/MS [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(10): 1681 – 1685 (in Chinese)
- [9] Seach Chemspider [OL]. [2015 – 01 – 03]. <http://www.chemspider.com/>
- [10] Chemical Book [OL]. [2015 – 01 – 03]. <http://www.chemicalbook.com/ProductIndex.aspx>
- [11] World Health Organization. Environmental Health Criteria 209, Flame retardants: Tris(chloropropyl)phosphate and tris(2 – chloroethyl) phosphate [R]. Geneva: WHO, 1998
- [12] Boatman R J, Corley R A, Green T, et al. Review of studies concerning the tumorigenicity of 2 – butoxyethanol in B6C3F1 mice and its relevance for human risk assessment [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B: Critical Reviews*, 2004, 7(5): 385 – 398
- [13] National Institute of Chemical Safety, Hungary. Substance evaluation report 2012 – Tributyl phosphate (TnBP) [R]. Hungary: EC, 2012
- [14] Garcia-Lopez M, Rodriguez I, Cela R. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for organophosphorus flame retardants and plasticizers determination in water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1166(1 – 2): 9 – 15
- [15] Quintana J B, Rodil R, Reemtsma T, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air II. Analytical methodology [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27(10): 904 – 915
- [16] Andresen J A, Grundmann A, Bester K. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in surface waters [J]. *The Science of the Total Environment*, 2004, 332(1 – 3): 155 – 166
- [17] Meyer J, Bester K. Organophosphate flame retardants and plasticizers in wastewater treatment plants [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2004, 6(7): 599 – 605
- [18] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7423 – 7429
- [19] Martinez-Carballo E, Gonzalez-Barreiro C, Sitka A, et al. Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of Austria [J]. *The Science of the Total Environment*, 2007, 388(1-3): 290 – 299
- [20] Green N, Schlabach M, Bakke T, et al. Screening of selected metals and new organic contaminants 2007. Phosphorous flame retardants, polyfluorinated organic compounds, nitro-PAHs, silver, platinum and sucralose in air, wastewater, treatment facilities, and freshwater and marine recipients [R]. Norwegian Institute for Water Research, 2008
- [21] Rodil R, Quintana J B, Reemtsma T. Liquid chromatography – tandem mass spectrometry determination of nonionic organophosphorus flame retardants and plasticizers in wastewater samples [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(10): 3083 – 3089
- [22] Rodríguez I, Calvo F, Quintana J, et al. Suitability of solid – phase microextraction for the determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1108(2): 158 – 165
- [23] Bollmann U E, Moller A, Xie Z, et al. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in coastal and marine surface waters [J]. *Water Research*, 2012, 46(2): 531 – 538
- [24] Cristale J, Katsoyiannis A, Sweetman A J, et al. Occurrence and risk assessment of organophosphorus and brominated flame retardants in the River Aire (UK) [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 179: 194 – 200
- [25] Bacaloni A, Cavaliere C, Foglia P, et al. Liquid chromatography/tandem mass spectrometry determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in drinking and surface waters [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2007, 21(7): 1123 – 1130
- [26] Yan X J, He H, Peng Y, et al. Determination of organophosphorus flame retardants in surface water by solid phase extraction coupled with gas chromatography – mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(11): 1693 – 1697
- [27] 秦宏兵, 范苓, 顾海东. 固相萃取 – 气相色谱/质谱法测定水中 6 种有机磷酸酯类阻燃剂和增塑剂[J]. *分析科学学报*, 2014, 30(2): 259 – 262
- Qin H B, Fan L, Gu H D. Determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in environmental water by solid phase extraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Science*, 2014, 30(2): 259 – 262 (in Chinese)

- [28] 何丽雄, 曹曙霞, 曾祥英, 等. 固相萃取/气相色谱-质谱联用技术快速测定水中有机磷酸酯阻燃剂与增塑剂[J]. 分析测试学报, 2013, 32(4): 437-441
He X L, Cao S X, Zeng X Y, et al. Determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in water using solid phase extraction coupled with GC-MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(4): 437-441 (in Chinese)
- [29] Regnery J, Puttmann W. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany [J]. Water Research, 2010, 44(14): 4097-4104
- [30] Regnery J, Puttmann W. Seasonal fluctuations of organophosphate concentrations in precipitation and storm water runoff [J]. Chemosphere, 2010, 78(8): 958-964
- [31] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Traffic as a source of organophosphorus flame retardants and plasticizers in snow [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(10): 3555-3562
- [32] Hu M, Li J, Zhang B, et al. Regional distribution of halogenated organophosphate flame retardants in seawater samples from three coastal cities in China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 86(1-2): 569-574
- [33] Li J, Yu N, Zhang B, et al. Occurrence of organophosphate flame retardants in drinking water from China [J]. Water Research, 2014, 54: 53-61
- [34] Andresen J, Bester K. Elimination of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in drinking water purification [J]. Water Research, 2006, 40(3): 621-629
- [35] Regnery J, Puttmann W, Merz C, et al. Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in anthropogenically affected groundwater [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13(2): 347-354
- [36] Stackelberg P E, Gibs J, Furlong E T, et al. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds [J]. The Science of the Total Environment, 2007, 377(2-3): 255-272
- [37] Stackelberg P E, Furlong E T, Meyer M T, et al. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant [J]. The Science of the Total Environment, 2004, 329(1-3): 99-113
- [38] Stupavski M, Miloradov M V, Radonić J, et al. Occurrence and analytical determination of the concentration level of phosphorus flame retardants detected in sediment samples [C]. ICET-2013, 2013
- [39] Ishikawa S, Taketomi M, Shinohara R. Determination of trialkyl and triaryl phosphates in environmental-samples [J]. Water Research, 1985, 19(1): 119-125
- [40] Leonards P, Steindal E, Van Der Veen I, et al. Screening of organophosphorus flame retardants 2010. SPFO-Report 1091/2011. TA-2786/2011. [R]. 2011, <http://www.miljo-direktoratet.no/old/klif/publikasjoner/2786/ta2786.pdf>
- [41] 鹿建霞, 季雯, 马盛韬, 等. 气相色谱/质谱法检测灰尘、土壤和沉积物中有机磷酸酯[J]. 分析化学, 2014, 42(6): 859-865
Lu J X, Ji W, Ma S T, et al. Analysis of organophosphate esters in dust, soil and sediment samples using gas chromatography coupled with mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(6): 859-865 (in Chinese)
- [42] 阮伟, 谭晓欣, 罗孝俊, 等. 东江表层沉积物中的有机磷系阻燃剂[J]. 中国环境科学, 2014, 34(9): 2394-2400
Ruan W, Tan X X, Luo X J, et al. Organophosphorus flame retardants in surface sediments from Dongjiang River [J]. China Environmental Science, 2014, 34(9): 2394-2400 (in Chinese)
- [43] Fries E, Mihajlovic I. Pollution of soils with organophosphorus flame retardants and plasticizers [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13(10): 2692-2694
- [44] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments [J]. Chemosphere, 2003, 53(9): 1137-1146
- [45] Staaf T, Ostman C. Organophosphate triesters in indoor environments [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2005, 7(9): 883-887
- [46] Stapleton H M, Klosterhaus S, Eagle S, et al. Detection of organophosphate flame retardants in furniture foam and US house dust [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(19): 7490-7495
- [47] Saito I, Onuki A, Seto H. Indoor organophosphate and polybrominated flame retardants in Tokyo [J]. Indoor Air-International Journal of Indoor Air Quality and Climate, 2007, 17(1): 28-36
- [48] Kim J W, Isobe T, Sudaryanto A, et al. Organophosphorus flame retardants in house dust from the Philippines: Occurrence and assessment of human exposure [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2013, 20(2): 812-822
- [49] Hartmann P C, Bürgi D, Giger W. Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air [J]. Chemosphere, 2004, 57(8): 781-787
- [50] Björklund J, Isetun S, Nilsson U. Selective determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor

- air by gas chromatography, positive ion chemical ionization and collision induced dissociation mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2004, 18 (24): 3079 – 3083
- [51] Tollbäck J, Tamburro D, Crescenzi C, et al. Air sampling with Empore solid phase extraction membranes and online single-channel desorption/liquid chromatography/mass spectrometry analysis: Determination of volatile and semi-volatile organophosphate esters [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1129(1): 1 – 8
- [52] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in air from various indoor environments [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(8): 814 – 819
- [53] Sundkvist A M, Olofsson U, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, 12(4): 943 – 951
- [54] Mcgoldrick D J, Letcher R J, Barresi E, et al. Organophosphate flame retardants and organosiloxanes in predatory freshwater fish from locations across Canada [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 193: 254 – 261
- [55] Kim J W, Isobe T, Chang K H, et al. Levels and distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in fishes from Manila Bay, the Philippines [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3653 – 3659
- [56] Gao Z, Deng Y, Yuan W, et al. Determination of organophosphorus flame retardants in fish by pressurized liquid extraction using aqueous solutions and solid – phase micro-extraction coupled with gas chromatography – flame photometric detector [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1366: 31 – 37
- [57] Brandsma S H, De Boer J, Leonards P E G, et al. Organophosphorus flame-retardant and plasticizer analysis, including recommendations from the first worldwide interlaboratory study [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 43: 217 – 228
- [58] Brandsma S H, Leonards P E, Leslie H A, et al. Tracing organophosphorus and brominated flame retardants and plasticizers in an estuarine food web [J]. *The Science of the Total Environment*, 2015, 505: 22 – 31
- [59] Leisewitz A, Kruse H, Schramm E. Substituting environmentally relevant flame retardants: Assessment fundamentals [R]. Berlin: Umweltbundesamt, 2001
- [60] Fisk P R, Girling A E, Wildey R J. Prioritisation of flame retardants for environmental risk assessment [M]. Wallingford, UK: Environment Agency, 2003: 1 – 123
- [61] European Communities. European union risk assessment report, tris[2 – chloro – 1 – (chloromethyl)ethyl] phosphate (TDCP) [R]. Luxembourg: EC, 2008
- [62] 曾泽泉. 超重力强化臭氧高级氧化技术处理模拟苯酚废水的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013
- Zeng Z Q. Study on degradation of phenolic wastewater with ozone-based advanced oxidation processes intensified by a high gravity method [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013 (in Chinese)
- [63] 陈德强. 高级氧化法处理难降解有机废水研究进展[J]. *环境保护科学*, 2006, 31(6): 20 – 23
- Chen D Q. Progress of advanced oxidation progress for refractory organic wastewater [J]. *Environmental Protection Science*, 2006, 31(6): 20-23 (in Chinese)
- [64] Kawagoshi Y, Nakamura S, Fukunaga I. Degradation of organophosphoric esters in leachate from a sea – based solid waste disposal site [J]. *Chemosphere*, 2002, 48(2): 219 – 225
- [65] World Health Organization. Environmental health criteria 110: Tricresyl phosphate [R]. Geneva: WHO, 1990
- [66] Pakalin S, Cole T, Steinkellner J, et al. Review on production processes of decabromodiphenyl ether (decaBDE) used in polymeric applications in electrical and electronic equipment, and assessment of the availability of potential alternatives to decaBDE [J]. European Commission, Directorate General Joint Research Center, European Chemicals Bureau, 2007
- [67] Reemtsma T, Quintana J B, Rodil R, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27(9): 727 – 737
- [68] Saeger V W, Hicks O, Kaley R G, et al. Environmental fate of selected phosphate – Esters [J]. *Environmental Science & Technology*, 1979, 13(7): 840 – 844
- [69] European Communities. EU Risk Assessment Report, Tris (2-chloro-1-methylethyl) phosphate, TCPP, 2008 [R]. Luxembourg: EC, 2008
- [70] European Communities. EU Risk Assessment Report, Tris(2 – chloroethyl) phosphate, TCEP [R]. Luxembourg: EC, 2009
- [71] World Health Organization. Flame retardants: Tris(2 – butoxyethyl) phosphate, tris(2 – ethylhexyl) phosphate and tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium salts [R]. Geneva: WHO, 2000