

有机磷阻燃剂生产使用及我国相关环境污染研究现状

季麟, 高宇, 田英

摘要:

有机磷阻燃剂(organophosphate flame retardant, OPFRs)是一种新型阻燃剂,随着多溴联苯醚逐渐被淘汰,OPFRs凸显出取代多溴联苯醚的潜在应用前景。本文介绍了国内外OPFRs的生产及使用情况,OPFRs的毒性,我国常用OPFRs种类及其主要用途,综述了国内OPFRs环境污染的研究现状,并将我国常用OPFRs在环境介质及生物体内的水平与国外相关数据进行了比较。

关键词: 有机磷阻燃剂; 环境暴露; 中国

引用: 季麟, 高宇, 田英. 有机磷阻燃剂生产使用及我国相关环境污染研究现状[J]. 环境与职业医学, 2017, 34(3): 271-279. DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2017.16491

Review on production, application, and environmental pollution of organophosphate flame retardants in China JI Lin, GAO Yu, TIAN Ying (Department of Environmental Health, School of Public Health, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200025, China). Address correspondence to GAO Yu, E-mail: gaoyu_ciel@sjtu.edu.cn; TIAN Ying, E-mail: tianmiejp@sjtu.edu.cn · The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract:

Organophosphate flame retardants (OPFRs), a new type of flame retardants, are showing a wide range of applications as the most potential substitutes for phasing-out polybrominated diphenyl ethers. In this review, production and application of OPFRs in China and abroad as well as the toxicity of OPFRs were summarized. Several most commonly used OPFRs in China and their uses were introduced. The environmental and biological levels of these OPFRs at home and abroad were also compared after domestic research advances on OPFR were reviewed.

Keywords: organophosphate flame retardant; environmental exposure; China

Citation: JI Lin, GAO Yu, TIAN Ying. Review on production, application, and environmental pollution of organophosphate flame retardants in China [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2017, 34(3): 271-279. DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2017.16491

在人类历史上,火灾是造成财产损失和人员死亡的一个重要原因,因此现代社会采用各种方法来降低火灾发生的风险,其中向材料中添加阻燃剂来降低可燃性成为最经济有效的手段之一。阻燃剂作为用来提高材料抗燃烧性的助剂已广泛应用于各类产品,包括软垫家具、家电外壳、建筑材料及婴儿产品等^[1-2]。随

着人们防火安全意识的不断上升,一些国家和地区已出台相关法律法规对常用制品及材料的燃烧性能作出要求。我国已在2006年出台了《公共场所用阻燃制品及组件燃烧性能的要求和标识》^[3]。为满足防火安全规定,世界各国对阻燃剂的需求不断上升。据估计,2005年美国、欧洲、日本以及其他亚洲国家和地区的全球四大阻燃剂市场中,阻燃剂总用量为1482 kt,而2008年此数字已达1821 kt,年均增长率为4.1%;包括中国在内的其他亚洲国家和地区的阻燃剂用量年均增长率高达13%,明显高于其他国家或地区(如,美国2.0%、欧洲1.5%和日本1.7%)^[4]。

阻燃剂按其所含的阻燃元素常分为卤系、磷系、铝镁系、硼系以及钼系等,氢氧化铝(aluminum trihydroxide, ATH)、有机磷阻燃剂(organophosphate

· 作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

[基金项目] 国家重大科学研究计划(编号:2014CB943300); 2016年上海市公共卫生重点学科建设计划资助(编号:15GWZK0201); 上海交通大学“医工交叉基金”(编号:YG2014MS76)

[作者简介] 季麟(1991—),女,硕士生;研究方向:环境与儿童健康; E-mail: wushixian204@sjtu.edu.cn

[通信作者] 高宇, E-mail: gaoyu_ciel@sjtu.edu.cn; 田英, E-mail: tianmiejp@sjtu.edu.cn

[作者单位] 上海交通大学公共卫生学院环境健康科学系,上海 200025

flame retardant, OPFRs)、溴代阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs)、三氧化二锑(antimony trioxide, ATO)和氯代阻燃剂(chlorinated flame retardants, CFRs)是使用量较大的几种阻燃剂^[4]。BFRs中多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)在过去几十年间一直是占主导地位的阻燃剂类型。然而,因PBDEs具有生物毒性、生物蓄积性、环境持久性及长距离迁移性的特点,PBDEs中的两种常用类型(五溴联苯醚和八溴联苯醚)从2005年起就已从美国市场淡出,2013年起十溴联苯醚也逐步被淘汰^[5]。欧洲于2003年禁止生产含有五溴联苯醚和八溴联苯醚的产品^[6]。

1 OPFRs的种类及特性

目前,OPFRs被视为PBDEs最可能的潜在取代物。OPFRs的阻燃原理主要为凝聚相阻燃,即:在燃烧或热裂时,于被阻燃材料表面形成一层阻止传热的屏障。其生烟量、有毒及腐蚀气体生成量比BFRs少,也相对较为高效,在某些含氧塑料中1%的磷可达到与10%的溴等效^[7]。OPFRs中也可含有卤原子(主要是氯),按照是否被卤化可分为:卤化的OPFRs和非卤化的OPFRs,非卤化的OPFRs也常常用作塑化剂^[8],而卤化的OPFRs比起非卤化的OPFRs阻燃效率更高^[9]。

常用的OPFRs与PBDEs的辛醇-水分配系数(K_{ow})如表1所示。一般认为 K_{ow} 值较低的化合物比较亲水,在土壤和沉积物中吸附较少,在水生生物中的生物富集效应也较小。常用OPFRs的 $\log K_{ow}$ 在-2.3~7.4

之间,而常用PBDEs的 $\log K_{ow}$ 在7.3~10.0之间,OPFRs的 $\log K_{ow}$ 值普遍低于PBDEs,这就意味着OPFRs比起PBDEs更为亲水,在环境中的蓄积性低于PBDEs。

2 OPFRs的生产及使用情况

欧育湘等^[4]总结了2005年及2008年全球四大市场(美国、欧洲、日本、其他亚洲国家和地区)六类阻燃剂(ATH、OPFRs、BFRs、ATO、CFR和其他阻燃剂)的用量及单种阻燃剂在所有种类的阻燃剂总用量中所占的比例。研究表明,较早开始发展OPFRs的美国[2005年:OPFRs 65 kt(11.5%),BFRs 66 kt(11.7%);2008年:OPFRs 72 kt(11.6%),BFRs 64 kt(10.3%)]及欧洲[2005年:OPFRs 95 kt(19.4%),BFRs 56 kt(11.4%);2008年:OPFRs 83 kt(15.7%),BFRs 45 kt(8.9%)]的OPFRs使用量及比例与BFRs较接近甚至略高。但是,包括中国在内的其他亚洲国家和地区的OPFRs与BFRs使用比例却不尽合理,BFRs用量占有所有种类阻燃剂用量的比例在2005年和2008年分别为51.7%和49.6%,而OPFRs仅占5.2%和4.4%。有数据显示,我国BFRs的年用量约为100~120 kt,磷系阻燃剂年用量约为15~20 kt^[4],综合而言,OPFRs的使用量远低于BFRs。越来越多的国家开始限制使用BFRs,我国于2012年颁布实施的《塑料家具中有害物质限量》^[11]对多溴联苯和多溴二苯醚这两大类BFRs的使用限量给出了具体的指标。BFRs向OPFRs的转变是世界范围内阻燃剂使用模式的一项改变趋势,未来我国BFRs的使用势必将进一步减少,OPFRs的使用量有可能继续增长。

尽管我国OPFRs技术研发起步较晚,目前OPFRs的使用尚为数不多,但却是OPFRs的生产大国,磷酸酯阻燃剂近十年一直保持11%以上的年均产量增长率^[12]。2010年我国磷系阻燃剂的年产量约为100 kt,其中大部分供应出口^[4]。我国磷酸酯阻燃剂企业目前主要集中分布在华东地区(上海市、山东省和江苏省),企业数量约占全国企业总量的38.2%;华北和中南地区分别占18.3%和29.5%;西北和西南地区企业数量相对较少^[12]。

3 OPFRs的毒理学特点

OPFRs具有潜在的神经毒性、致癌性和内分泌干扰作用,即使是低浓度的暴露,长期以往依旧可能对人体健康造成不良影响。

表1 常用OPFRs与常用多溴联苯醚的 K_{ow} 值^[8,10]

种类	名称	辛醇-水分配系数对数值($\log K_{ow}$)	
非卤化OPFRs	间苯二酚四苯基二磷酸酯	7.4	
	双酚A双(二苯基磷酸酯)	4.5	
	磷酸甲酚二苯酯	4.5	
	磷酸三甲苯酯	5.1	
	磷酸三苯酯	4.6	
	磷酸三聚氰胺	-2.3	
	二乙磷酸	0.7	
	磷酸三丁氧乙酯	3.7	
	磷酸三丁酯	4.0	
	卤化OPFRs	磷酸三氯丙酯	2.6
		磷酸三氯乙酯	1.4
		磷酸三(2,3-二氯丙基)酯	3.8
		2,2-双氯甲基-三亚甲基-双[双(2-氯乙基)磷酸酯]	1.9
BFRs	五溴联苯醚	7.3~7.5	
	八溴联苯醚	8.4~8.9	
	十溴联苯醚	10.0	

OPFRs的结构与有机磷农药(如毒死蜱)类似,而有机磷农药是已知的神经毒物,因此OPFRs可能具有神经毒性^[13]。日本的一项研究显示,磷酸三氯乙酯[tri(2-chloroethyl) phosphate, TCEP]通过 γ -氨基丁酸(GABA)能机制增加了ICR小鼠的自发性流动活动^[14]。Tilson等^[15]用275 mg/kg剂量的TCEP对成年雌性Fischer-344大鼠进行单次染毒,染毒60~90 min内大鼠出现了持续痉挛,7 d后出现了海马锥体细胞的大量缺失,并且TCEP染毒后的大鼠还在水迷宫试验中表现出空间记忆能力受损。Dishaw等^[13]的体外试验显示,磷酸三氯丙酯(trichloropropyl phosphate, TCPP)、TCEP、磷酸三(2,3-二氯丙基)酯(tridichloropropyl phosphate, TDCPP)可以改变神经分化,TDCPP表现出浓度相关的神经毒性,其毒性与等摩尔浓度毒死蜱相当。美国的一项研究对小鼠用TCEP进行染毒,发现染毒的前3天350 mg/kg剂量组及700 mg/kg剂量组中出现了惊厥和共济失调;同一项研究中对大鼠用TCEP进行了每周5 d的染毒,16周后染毒剂量175 mg/kg的大鼠也出现了类似的症状;对大鼠用TCEP分别以0, 44, 88 mg/kg的剂量染毒2年后发现,两组染毒组中超过一半的雌性大鼠的大脑和脑干出现了退行性病变^[16]。

除了神经毒性,部分OPFRs还具有致癌性。TCEP长期染毒可以使啮齿类动物肝、肾、前胃、造血系统的肿瘤发病率明显上升^[16-17]。Aulet等^[18]用磷酸三丁酯(tri-n-butyl phosphate, TnBP)对CD-1小鼠染毒18个月,发现高剂量组小鼠肝细胞腺瘤发病率显著升高,用TnBP对Sprague-Dawley大鼠染毒2年后发现膀胱肿瘤的发病率随染毒剂量上升^[19]。TDCPP的长期暴露可以引起大鼠肝、肾、睾丸、脑部肿瘤的生长^[20]。

OPFRs还被发现具有一定的内分泌干扰作用,2011年^[21]的一项研究发现,MVLN细胞中TDCPP、磷酸三苯酯(triphenyl phosphate, TPhP)、磷酸三甲酚酯(tricrecyl phosphate, TCP)可作为拮抗物抑制雌二醇与雌激素受体的结合,对斑马鱼染毒14 d后发现,TCP、TDCPP、TPhP可显著增加斑马鱼血浆中睾酮和雌二醇的浓度。一项人群研究检测了50名男性居室灰尘中TDCPP和TPhP的含量与激素水平及精液质量的关系,结果显示居室内灰尘中的TDCPP含量与男性血清游离甲状腺素(free tetraiodothyronine, FT4)水平呈负相关,TPhP和TDCPP含量与催乳素水平呈正相

关,TPhP含量每增加一个四分位间距精液中精子浓度下降19%^[22]。

4 OPFRs的环境转归

根据使用方式的不同,可将OPFRs分为反应型和添加型2种。反应型阻燃剂与聚合物化学性结合,因而固定性较好,不易挥发,阻燃效能持久。添加型阻燃剂仅与聚合物混合,会随使用时间的增加挥发逸散入空气,阻燃性能逐渐降低。由于使用方便,添加型阻燃剂始终占据了OPFRs使用中的主导地位^[23]。

在室内家具、电器、材料等使用过程中,添加在其中的OPFRs通过磨损和挥发泄露到室内空气。日本的一项研究^[24]显示,能在室内建筑材料中检测到的OPFRs,其在室内空气中的水平要远高于其他种类的OPFRs,建筑材料、电器中的OPFRs可向外迁移,刚用抛光剂清洁过的地板中磷酸三丁氧乙酯(tributoxyethyl phosphate, TBEP)的逸失速率高达339 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。Mäkinen等^[25]研究显示,电子垃圾回收厂区室内空气中OPFRs的含量远高于其他室内环境的检测水平。此外,汽车的仪表盘、模具、坐垫等高分子材料中亦含有较高含量的阻燃剂,已有研究发现车内收集的灰尘中有较高含量的OPFRs^[26],因此车内环境也是OPFRs一个不容忽视的暴露源。

常用的OPFRs大多具有挥发性,因此室内环境中的OPFRs可随空气扩散到室外。室内空气中OPFRs的浓度远远高于室外空气^[27],且室外空气中能检测到的OPFRs种类少于室内空气^[24],可以推测室内空气中的OPFRs是附近大气环境中OPFRs的主要来源。瑞典的一项研究^[28]提示,城市交通可能也是大气中OPFRs的一个主要来源,交通工具可能通过车内的通风系统及泄露的机油向外排放OPFRs。Möller等^[29]在南冰洋和北冰洋上空收集的空气颗粒物中检测到了OPFRs,提示OPFRs具有通过大气环流在全球范围内远距离迁移的能力。

自然环境的水体中亦可检测到OPFRs。污水处理厂排水被认为是地表水中OPFRs的主要来源^[30-31],有研究认为污水处理厂入水中的OPFRs主要来自家庭洗衣废水。室内环境中逸散的OPFRs吸附在灰尘上聚集在衣物中,从而进入洗衣废水^[32]。污水处理厂处理OPFRs的能力有限,进入水中的OPFRs约有49%被降解,1%沉淀在污水处理厂的污泥中,高达50%经过污水处理厂排放进入水体^[33]。在污水处理厂中

非氯化的OPFRs和氯化OPFRs消除率差异较大,非氯化的OPFRs消除率约为57%~86%,而氯化OPFRs几乎没有消除^[34]。2006年的一项研究在欧洲4个国家7个城市采集了污水处理厂出水样本,大多数样本中可检测出TCPP和TCEP这两种氯化OPFRs^[35],从侧面印证欧洲较多国家的污水处理厂缺乏对OPFRs,尤其是氯化OPFRs的降解能力。除了污水处理厂排水以外,自然水体中的OPFRs还可能来自降水。已有研究在瑞典、爱尔兰、波兰的雨水和雪水样本中检测到OPFRs^[36]。另外,地表水和降水中的OPFRs可渗透到地下水中。有研究在地下21 m深的含水层中检测到了OPFRs,表明了部分OPFRs的低厌氧降解率^[30]。

5 我国环境中常见的OPFRs种类

目前我国有关环境中OPFRs水平的报道较少。一篇有关太湖水沉积物中7种OPFRs的检测研究显示,水体中主要OPFRs污染物为TBEP、TCEP和TCPP^[37]。另一类似研究显示,在东江水沉积物中,含量较高的OPFRs为TCPP、TPhP、TCEP及TDCPP^[38]。有关东海和黄海水样4种OPFRs的检测结果显示,海水中浓度相对较高的OPFRs为TCEP和TDCPP^[39]。Li等^[40]对采自贵阳、广州、哈尔滨、厦门、西安、南京、成都和北京8个城市的自来水水样和瓶装水水样中9种OPFRs的检测结果显示,无论是瓶装水还是自来水,均检出含量较高的TBEP、TPhP、TCPP这3种OPFRs。另外,检测了杭州办公室内悬浮颗粒物中10种OPFRs的一项研究结果显示,TCPP、TCEP和TPhP的含量较高^[41]。有研究表明,在成都市区和郊区采集的PM_{2.5}样本中附着的OPFRs种类是略有不同的,市区PM_{2.5}中TBEP、TCEP、TCPP的含量较高,而郊区PM_{2.5}中含量较高的则为TBEP、TCEP和TnBP^[42]。最新的一项研究于2014—2015年间收集了南京住所、办公室、公共微环境和大学宿舍的空气灰尘,对灰尘样本中4种OPFRs的检测结果显示,TCEP和TDCPP是含量较高的两种OPFRs^[43]。Zheng等^[44]于2013年采集了广东3个电子垃圾回收区域的室内灰尘,进行了7种OPFRs的检测,其中TDCPP和TPhP是最主要的OPFRs。2014年另一项研究报道了采自珠江三角洲地区6个城市19个污水处理厂的脱水淤泥样本中7种OPFRs的检测结果显示,其中TBEP和TPhP检出浓度明显高于其他几种OPFRs^[45]。总体而言,在我国环境中较常检出的OPFRs为6种:TCEP、TCPP、TDCPP、TPhP、TBEP和

TnBP。

在上述OPFRs中,TCEP、TCPP、TDCPP为氯化的OPFRs,而TPhP、TBEP、TnBP是非氯化的OPFRs。这6种阻燃剂皆为添加型阻燃剂,容易随使用时间增长逸散入环境^[5]。TCPP是最便宜的一种添加型阻燃剂,在欧洲的使用量占有氯化磷系阻燃剂的80%,就使用量而言是欧洲最重要的氯化OPFRs^[46]。出于职业健康和安全的考量,TCEP的使用越来越少,目前欧洲已不再生产,TCPP被用作TCEP的替代物^[46]。TPhP是一种芳基磷酸盐,在室温下是固体,熔点为49^[47]。它只在气相状态下起作用^[48],是很多高分子聚合物最有效的阻燃剂之一^[8]。TPhP具有高挥发性,因而当前将间苯二酚四苯基二磷酸酯[resorcinol-bis(diphenyl) phosphate, RDP]和双酚A双(二苯基磷酸酯) (bisphenol-A diphenyl phosphate, BADP) 用作TPhP的替代物,这两者释放入环境的可能性相对较小^[48]。TDCPP常温下为液体^[49],可用于生产树脂、乳胶、泡沫材料等,更多用于汽车工业和家具^[50]。TDCPP用途和TCPP类似,但因价格更贵而一般用于需要更有效阻燃的情况^[51]。2003—2009年美国的一项研究报道,在采自26个家具的泡沫材料样本中最常检出的阻燃剂TDCPP(26个样本中有15个样本检测到)含量为1%~5%^[52]。据估计,TDCPP和TPhP在美国的年产量均在1000万~5000万磅之间^[8],是美国产量较大、应用广泛的OPFRs。TnBP常被用于漆器和液压液中^[53],TBEP是地板蜡中常用的阻燃剂和增塑剂^[54]。TCEP、TCPP、TDCPP、TPhP、TBEP和TnBP的具体用途见表2^[8]。

表2 6种OPFRs用途

阻燃剂	用途
TCEP	聚氯乙烯、纤维素、涂料、聚酯树脂、纺织品、聚氨酯泡沫
TCPP	聚氨酯泡沫
TDCPP	塑料、纺织品、聚氨酯泡沫
TPhP	液压液、聚氯乙烯、电子设备、铸造树脂、胶、工程热塑塑料、亚苯基-氧化物为主的树脂、酚醛树脂
TBEP	消沫剂、地板蜡、漆器、塑料、橡胶、溶剂
TnBP	消沫剂、液压液、漆器、金属配合物萃取剂、塑料、溶剂

6 环境介质中常见OPFRs水平的比较

常用OPFRs在环境介质中水平的比较见表3。

TPhP: 中国东江^[38]沉积物中TPhP的检出浓度高于挪威^[55]地表水沉积物的报道浓度,但中国太湖^[37]沉积物中TPhP的检出浓度与挪威相比略低。中国珠江三角洲地区^[45]污水处理厂的脱水污泥中TPhP检出

水平低于瑞典^[33]的检测结果。2014年^[40]的一项研究检测了中国8个城市自来水中TPhP的水平,与美国^[56]自来水样本中TPhP的检出水平接近。中国广东^[44]一项研究收集了3个电子垃圾回收区域的5个村庄56份室内灰尘样本,在其中测得的TPhP含量较高,远高于我国南京^[43]室内灰尘检测的结果,也远高于比利时^[57]的TPhP检出水平,与美国^[22, 58]、德国^[59]和日本^[60-61]的检测结果大致在同一数量级上。南京^[43]的研究收集了住宅、办公室、公共微环境、大学宿舍4个普通室内环境中的灰尘样本,其中TPhP的检出水平与比利时^[57]的检测结果接近。

TDCPP: 中国海水^[39]中TDCPP水平高于德国的检出水平^[62]。中国太湖^[37]和东江^[38]沉积物中TDCPP水平高于挪威^[55]地表水沉积物中TDCPP的水平,低于德国^[62]的报道水平。中国珠江三角洲地区^[45]污水处理厂脱水污泥中检测到的TDCPP水平低于瑞典^[33]的报道水平。关于室内灰尘中TDCPP的含量报道较多,国内不同研究检测结果相差较大,总体而言,中国^[43-44]低于日本^[60-61]和美国^[22, 32, 58, 63],高于德国^[59]。

TCEP: 珠江三角洲地区^[45]污水处理厂脱水污泥中测得的TCEP水平低于瑞典^[33]的报道水平,地表水沉积物^[37-38]中TCEP水平与挪威^[55]接近,略低于德国^[64]。我国东海、黄海海水^[39]中测得的TCEP浓度

高于德国^[62]的报道水平。我国^[40]在自来水中测得的TCEP浓度低于美国^[56]的报道水平。南京^[43]和广东电子垃圾回收区^[44]室内灰尘中的TCEP水平高于德国^[59]和比利时^[57]的检测水平,低于日本^[60-61]。

TCCP: 中国^[39]和德国^[62]海水中检测到的浓度接近。中国东江^[38]沉积物中检测到的TCCP浓度要高于太湖^[37]中测得的结果,东江^[38]沉积物中TCCP浓度与挪威^[55]的报道水平相近,低于德国^[64]的报道水平。珠江三角洲^[45]污水处理厂脱水污泥中TCEP的水平远低于瑞典^[33]的检出水平。室内灰尘中南京TCCP的检出水平明显低于日本^[60-61]、德国^[59]、比利时^[57]的检出水平。

TBEP: 在各环境介质中国内^[37, 40, 44-45]检测到的TBEP水平均低于美国^[56]、瑞典^[33]、日本^[61]、德国^[59, 64]、比利时^[57]、挪威^[55]在相同环境介质中的检出水平。

TnBP: 在各环境介质中国内^[37-38, 40, 44-45]检测到的TBEP水平均低于美国^[56]、瑞典^[33]、日本^[60-61]、德国^[59, 64]、比利时^[57]、挪威^[55]在相同环境介质中的检出水平。

总的来说,我国OPFRs在环境介质中的水平大多低于美国和日本,偶有高于欧洲国家。我国TCEP在部分环境介质中的水平高于几个欧洲国家,这可能和在欧洲TCEP已不再生产有关^[46]。

表3 环境介质中OPFRs水平

检测物	国家(采样时间)	TBEP 平均水平(范围)	TCEP 平均水平(范围)	TCCP 平均水平(范围)	TDCPP 平均水平(范围)	TnBP 平均水平(范围)	TPhP 平均水平(范围)
地表水 沉积物 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	中国 ^[37]	2(1.03-5.00)	1.75(0.62-3.03)	1.36(<0.4-2.27)	1.16(<0.3-5.54)	1.04(<0.4-2.65)	0.49(<0.4-1.19)
	中国(2009—2010) ^{Y^{38]}}	—	2.57(<LOQ-9.51)	14.04(1.45-51.64)	2.29(0.07-6.09)	<LOQ(<LOQ)	6.54(<LOQ-22.03)
	挪威(2010) ^{Y^{55]}}	33(0.69-100)	2.2(<0.16-8.5)	12(<0.15-54)	0.44(<0.09-1)	2.3(<0.12-6.7)	2.9(<0.1-6.8)
	德国(2002) ^{Y^{64]}}	18(<1-93)	7.4(<1-41)	57(5.9-311)	7.9(<1-13)	4.9(<1-23)	—
海水 (ng/L)	中国 ^[39]	—	134.4(21.01-617.9)	84.12(23.35-170.2)	109.3(24.0-377.9)	—	—
	德国(2005—2006) ^{Y^{62]}}	—	22	90	15	—	—
室内灰尘 (ng/g)	中国(2013) ^{Y^{44]}}	220(<100-1860)	633(<20-6920)	—	1500(<10-14100)	78(<10-2100)	9810(31-332000)
	中国(2014—2015) ^{Y^{43]}}	—	1420(N/D-17500)	500(N/D-16000)	620(N/D-40100)	—	400(N/D-2380)
	日本(2009—2010) ^{Y^{61]}}	30880(3.89-1933240)	1170(<650-92220)	2230(<560-621230)	<590(<590-9745020)	740(<360-60640)	3130(<800-27470)
	日本(2009—2010) ^{Y^{60]}}	—	2700(<10-85000)	1700(52-8800)	2200(<10-36000)	130(<10-14000)	2200(230-62000)
	美国(2002—2007) ^{Y^{22]}}	—	—	—	1752(<107-56090)	—	5470(<173-1798100)
	美国(2009) ^{Y^{63]}}	—	—	—	4430(<0.03-326000)	—	—
	美国(2011—2012) ^{Y^{32]}}	—	—	—	1620	—	—
	美国(2012) ^{Y^{58]}}	—	—	—	1390(197-39530)	—	1020(99.5-40350)
污水处理厂 脱水污泥 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	中国(2011) ^{Y^{59]}}	7000(2900-13000)	120(<80-170)	3000(180-9400)	150(<80-290)	220(<30-410)	2500(470-4800)
	比利时(2010) ^{Y^{57]}}	2030(360-6760)	230(<80-2650)	1380(190-7370)	360(<80-6640)	130(30-2700)	500(40-2980)
	中国 ^[45]	102.3(25.8-783.7)	11.4(6.9-17.1)	15.9(6.3-54.4)	18.9(11.8-64.0)	17.4(7.1-804.9)	46.7(<4.2-656.7)
	瑞典 ^[33]	860(<5.1-1900)	37(6.6-110)	840(61-1900)	49(3-620)	380(39-850)	130(52-320)
	中国(2012) ^{Y^{40]}}	70.1(2.41-152)	12.5	33.4(14.4-83.2)	<1(<1)	7.48	40(19.8-84.1)
	美国(2003) ^{Y^{56]}}	357	95	—	—	48	49

[注] N/D为未检测到, LOQ为检测下限。

7 OPFRs的生物监测现状

大多数OPFRs相对稳定,尤其是氯化OPFRs,难以进行生物降解,被认为是持久性污染物。OPFRs在环境中广泛存在,易被生物吸收并在体内发生富集。

当前有关生物体内OPFRs水平的相关研究大多聚焦于水产品和鸟类。瑞典^[65]的一项研究检测了湖泊和沿海地区鱼类样本中11种OPFRs的水平,发现在已知有OPFRs污染源的采样点采集的鱼类样本中OPFRs的含量明显高于其他地区采集的鱼类样本中的检出水平,TCPP和TPhP的检出水平分别为170~770 ng/g脂重和21~180 ng/g脂重,为鱼类样本中水平最高的OPFRs。同一湖泊中采集的鱼类样本,体型较大(生存时间较长)的鱼体内OPFRs水平明显高于体型较小(生存时间较短)鱼体内的OPFRs水平,表明OPFRs在生物体内具有蓄积性。但生物体内的OPFRs浓度与生物的脂肪含量无显著关联,提示OPFRs在生物体内的蓄积不依赖于脂肪^[66]。挪威近年来对OPFRs进行了较多的生物监测研究,Green等^[67]未能在挪威的蓝贝和鱼肝内检测到OPFRs。Leonards等^[65]发现挪威多个城市水产品及其体内多种OPFRs的水平均较低,其中TCEP、TCPP、TPhP检出率相对较高,不同物种体内OPFRs水平的模式差异较大。Evenset等^[68]除了发现TCEP、TCPP、TPhP在水产品和鸟类体内有较高的检出率外,还发现非卤化的OPFRs 2-乙基己基二苯基磷酸酯(2-ethylhexyl diphenyl phosphate, EHDPP)具有较高的检出率,且水平明显高于其他OPFRs。该研究还发现,海鸟体内的OPFRs水平低于鱼类的检出水平,未呈现出生物放大的特征,这可能是不同物种对OPFRs代谢差异造成的。国内对生物体内OPFRs水平的研究较少且样本量较小,2014年南京的一项研究^[66]检测了5种鱼类样品体内8种OPFRs水平,TCEP和TCPP这两种氯化OPFRs在所有样本中均可检测到,同为氯化OPFRs的TDCPP可在3种鱼类体内检测到,而TPhP和磷酸三甲酚酯(tricresyl phosphate, TMPP)未在任何样本中检测到。Ma等^[69]检测了珠江地区鱼类和清远县(广东省第二大电子垃圾回收点)家禽体内14种OPFRs水平,其中TnBP、TCEP、TCPP、TBEP在所有鱼类及家禽样本中均可检测到;TnBP、TCEP、TCPP、TBEP也是鱼类体内含量最高的几种OPFRs,其水平范围分别为43.9~2946.0 ng/g脂重、82.7~4692.0 ng/g脂重、62.7~883.0 ng/g脂重、164.0~8842.0 ng/g脂重,总体而言珠江地区鱼类体内

的OPFRs水平普遍较高,远高于瑞典普通地区鱼类体内的OPFRs水平,与已知有OPFRs排放源的瑞典水域内的鱼类体内水平接近;家禽体内也检测出较高水平的OPFRs,但低于鱼类的检出水平,水平最高的几种OPFRs为TnBP(范围:11.7~281.0 ng/g脂重)、TCEP(范围:33.7~162.0 ng/g脂重)、TBEP(范围:48.1~266.0 ng/g脂重)^[65,69]。

目前已有少量研究报道了人类乳汁中的OPFRs水平。Sundkvist等^[65]及Kim等^[70]的研究发现瑞典、日本、菲律宾、越南人类母乳中可检测到OPFRs,TCPP、TPhP、TCEP、TBP和EHDPP在所有的瑞典母乳样本中均可检测到,其中水平最高的为TCPP(范围:22~82 ng/g脂重)和TnBP(范围:11~57 ng/g脂重)^[65]。在亚洲3个国家收集的89个人类母乳样本中,TCEP(范围:<LOD~512 ng/g脂重)、TPhP(范围:<LOD~140 ng/g脂重)是最主要的OPFRs污染物,在所有3个国家超过60%的样品中都可检测到,菲律宾的母乳样本中OPFRs的总体水平(中位数:70 ng/g脂重)高于日本(中位数:22 ng/g脂重)与越南(中位数:10 ng/g脂重)的检出水平^[70],表明不同国家人体内OPFRs的累积水平具有差异,这可能是由于不同国家阻燃剂产品的使用量不同。

氯化OPFRs的Kow值偏低,并不被认为具有较强的生物富集和生物累积潜力,但在以上研究中,TCEP和TCPP这两种氯化OPFRs均被发现在生物体内具有相对较高的含量,这可能是由于氯化OPFRs在部分国家的使用量较大,且更难以进行生物降解而导致组织负荷较高。目前母乳中OPFRs水平的相关研究较少,已有研究都显示母乳中具有较高含量的氯化OPFRs。包括TCPP、TCEP和TDCPP在内的氯化OPFRs已被报道具有潜在的神经毒性^[13-16],而婴幼儿期儿童大脑和神经系统处于快速发育阶段,血脑屏障尚未发育完善,因此氯化OPFRs有可能经过母乳进入婴幼儿体内,对儿童的神经发育造成不良影响,需引起一定警惕。

8 结论与展望

随着卤系阻燃剂在全球范围内的逐步禁用,其取代物OPFRs的应用也随之增加,由此增大OPFRs的环境负荷,并可能对生态系统造成一定的影响,加大了人群暴露的风险。有文献报道,OPFRs存在内分泌干扰作用,具有潜在神经毒性和致癌可能性。国外已有研究通过检测人体尿液中OPFRs代谢物的方式来评估OPFRs的人体暴露水平^[58,63,71-72]及其可能的暴

露途径^[58,63,71],但是有关OPFRs环境污染的人体健康危害流行病学研究报道尚有限^[22]。当前,我国关于OPFRs暴露的研究仅停留在环境污染水平检测的层面,缺乏反映OPFRs人体暴露水平的相关资料,对于OPFRs的人群流行病学研究尚处于空白阶段。对于这样一种在我国使用量正在不断增大的新环境污染物,需要获得其环境污染现状和人体暴露水平的基础数据,从而评估其对公众健康的危害程度。因此,开展OPFRs环境污染水平、人群暴露水平及健康影响的研究具有十分重要的意义。

参考文献

- [1]Stapleton HM ,Sharma S ,Getzinger G ,et al. Novel and high volume use flame retardants in US couches reflective of the 2005 PentaBDE phase out[J]. Environ Sci Technol ,2012 ,46(24): 13432-13439.
- [2]Stapleton HM ,Klosterhaus S ,Keller A ,et al. Identification of flame retardants in polyurethane foam collected from baby products[J]. Environ Sci Technol ,2011 ,45(12): 5323-5331.
- [3]公共场所阻燃制品及组件燃烧性能要求和标识:GB 20286—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [4]欧育湘,郎柳春. 全球阻燃剂市场分析及预测[J]. 塑料助剂,2010(6): 1-4.
- [5]Dishaw L V ,Macaulay L J ,Roberts S C ,et al. Exposures ,mechanisms ,and impacts of endocrine-active flame retardants [J]. Curr Opin Pharmacol ,2014 ,19 : 125-133.
- [6]Official Journal of the European Union. Directive 2003/10/EC of the European parliament and of the council of 6 February 2003[R]. Brussels : EU ,2003.
- [7]欧育湘. 我国有机磷阻燃剂产业的分析与展望[J]. 化工进展,2011 ,30(1): 210-215.
- [8]van der Veen I ,de Boer J. Phosphorus flame retardants : properties ,production ,environmental occurrence ,toxicity and analysis[J]. Chemosphere ,2012 ,88(10): 1119-1153.
- [9]The European Flame Retardants Association. Flame retardants : frequently asked questions[EB/OL].[2016-03-02]. http://www.flameretardants-online.com/images/userdata/pdf/168_DE.pdf.
- [10]黄凯. 上海地区环境中多溴联苯醚分布规律及其来源研究[D]. 上海:华东理工大学,2013.
- [11]塑料家具中有害物质限量:GB 28481—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2013.
- [12]张云刚,胡玉捷,马永明,等. 磷酸酯阻燃剂市场现状分析及展望[J]. 热固性树脂,2012 ,27(6): 73-77.
- [13]Dishaw L V ,Powers C M ,Ryde I T ,et al. Is the PentaBDE replacement ,tris(1 ,3-dichloro-2-propyl) phosphate(TDCPP) ,a developmental neurotoxicant? Studies in PC12 Cells[J]. Toxicol Appl Pharmacol ,2011 ,256(3): 281-289.
- [14]Umezū T ,Yonemoto J ,Soma Y ,et al. Tris(2-chloroethyl) phosphate increases ambulatory activity in mice : pharmacological analyses of its neurochemical mechanism[J]. Toxicol Appl Pharmacol ,1998 ,148(1): 109-116.
- [15]Tilson H A ,Veronesi B ,McLamb R L ,et al. Acute exposure to tris(2-chloroethyl) phosphate produces hippocampal neuronal loss and impairs learning in rats[J]. Toxicol Appl Pharmacol ,1990 ,106(2): 254-269.
- [16]National Toxicology Program. Toxicology and carcinogenesis studies of tris(2-chloroethyl) phosphate(CAS No. 115-96-8) in F344/N rats and B6C3F1 mice(gavage studies) [EB/OL]. [2016-10-25]. http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/LT_rpts/tr391.pdf.
- [17]Takada K ,Yasuhara K ,Nakaji Y ,et al. Carcinogenicity study of tris(2-chloroethyl) phosphate in ddY mice[J]. J Toxicol Pathol ,1989 ,2(2): 213-222.
- [18]Auletta C S ,Kotkoskie L A ,Saulog T ,et al. A dietary oncogenicity study of tributyl phosphate in the CD-1 mouse[J]. Toxicology ,1998 ,128(2): 135-141.
- [19]Auletta C S ,Weiner M L ,Richter W R. A dietary toxicity/ oncogenicity study of tributyl phosphate in the rat[J]. Toxicology ,1998 ,128(2): 125-134.
- [20]World Health Organization. Environmental health criteria 209 : flame retardants : tris(chloropropyl) phosphate and tris(2-chloroethyl) phosphate[R]. Geneva : WHO ,1998.
- [21]Liu X ,Ji K ,Choi K. Endocrine disruption potentials of organophosphate flame retardants and related mechanisms in H295R and MVLN cell lines and in zebrafish[J]. Aquat Toxicol ,2012 ,114-115 : 173-181.
- [22]Meecker J D ,Stapleton H M. House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters[J]. Environ Health Perspect ,2010 ,118(3): 318-323.
- [23]崔丽丽,李巧玲,韩红丽. 有机磷阻燃剂的现状及发展前景[J]. 当代化工,2007 ,36(5): 512-515,522.
- [24]Saito I ,Onuki A ,Seto H. Indoor organophosphate and polybrominated flame retardants in Tokyo[J]. Indoor Air ,2007 ,17(1): 28-36.
- [25]Mäkinen M S ,Mäkinen M R ,Koistinen J T ,et al. Respiratory and dermal exposure to organophosphorus flame retardants and

- tetrabromobisphenol a at five work environments[J]. Environ Sci Technol ,2009 ,43(3) : 941-947.
- [26]StAAF T , Östman C. Organophosphate triesters in indoor environments[J]. J Environ Monit ,2005 ,7(9) : 883-887.
- [27]Carlsson H , Nilsson U , Becker G , et al. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the indoor environment : analytical methodology and occurrence[J]. Environ Sci Technol ,1997 ,31(10) : 2931-2936.
- [28]Marklund A , Andersson B , Haglund P. Traffic as a source of organophosphorus flame retardants and plasticizers in snow[J]. Environ Sci Technol ,2005 ,39(10) : 3555-3562.
- [29]Möller A , Sturm R , Xie Z , et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in airborne particles over the Northern Pacific and Indian Ocean toward the Polar Regions : evidence for global occurrence[J]. Environ Sci Technol ,2012 ,46(6) : 3127-3134.
- [30]Fries E , Püttmann W. Monitoring of the three organophosphate esters TBP , TCEP and TBEP in river water and ground water (Oder , Germany)[J]. J Environ Monit ,2003 ,5(2) : 346-352.
- [31]Fries E , Püttmann W. Occurrence of organophosphate esters in surface water and ground water in Germany[J]. J Environ Monit ,2001 ,3(6) : 621-626.
- [32]Schreder E D , La Guardia M J. Flame retardant transfers from U.S. households(dust and laundry wastewater) to the aquatic environment[J]. Environ Sci Technol ,2014 ,48(19) : 11575-11583.
- [33]Marklund A , Andersson B , Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants[J]. Environ Sci Technol ,2005 ,39(19) : 7423-7429.
- [34]Meyer J , Bester K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants[J]. J Environ Monit ,2004 ,6(7) : 599-605.
- [35]Reemtsma T , Weiss S , Mueller J , et al. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater : a European perspective[J]. Environ Sci Technol ,2006 ,40(17) : 5451-5458.
- [36]Laniewski K , BorÉn H , Grimvall A. Identification of volatile and extractable chloroorganics in rain and snow[J]. Environ Sci Technol ,1998 ,32(24) : 3935-3940.
- [37]Cao S , Zeng X , Song H , et al. Levels and distributions of organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment from Taihu Lake , China[J]. Environ Toxicol Chem ,2012 ,31(7) : 1478-1484.
- [38]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.
- [39]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]. Mar Pollut Bull ,2014 ,86(1/2) : 569-574.
- [40]Li J , Yu N , Zhang B , et al. Occurrence of organophosphate flame retardants in drinking water from China[J]. Water Res ,2014 ,54 : 53-61.
- [41]Yang F , Ding J , Huang W , et al. Particle size-specific distributions and preliminary exposure assessments of organophosphate flame retardants in office air particulate matter[J]. Environ Sci Technol ,2014 ,48(1) : 63-70.
- [42]印红玲 , 李世平 , 叶芝祥 , 等 . 成都市大气PM_{2.5}中有机磷阻燃剂的污染水平及来源[J]. 环境科学 ,2015 ,36(10) : 3566-3572.
- [43]He R , Li Y , Xiang P , et al. Organophosphorus flame retardants and phthalate esters in indoor dust from different microenvironments : bioaccessibility and risk assessment[J]. Chemosphere ,2016 ,150 : 528-535.
- [44]Zheng X , Xu F , Chen K , et al. Flame retardants and organochlorines in indoor dust from several e-waste recycling sites in South China : composition variations and implications for human exposure[J]. Environ Int ,2015 ,78 : 1-7.
- [45]Zeng X , He L , Cao S , et al. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants/plasticizers in wastewater treatment plant sludges from the Pearl River Delta , China[J]. Environ Toxicol Chem ,2014 ,33(8) : 1720-1725.
- [46]Federal Environmental Agency. Substituting environmentally relevant flame retardants : assessment fundamentals volume I : results and summary overview[R]. Berlin : Federal Environmental Agency ,2001.
- [47]UK Environment Agency. Prioritisation of flame retardants for environmental risk assessment[R]. Wallingford : UK Environment Agency ,2003.
- [48]Pawlowski KH , Scharfel B. Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate , resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol a bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends[J]. Polym Int ,2007 ,56(11) : 1404-1414.
- [49]European Chemicals Agency. Tris[2-chloro-1-(chloromethyl) ethyl] phosphate physical and chemical properties[EB/OL]. [2016-03-03]. <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.033.767>.

- [50]European Chemicals Agency. Tris[2-chloro-1-(chloromethyl) ethyl]phosphate substance information[EB/OL].[2016-03-03]. <http://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.033.767>.
- [51]European Union. European Union risk assessment report : Tris [2-Chloro-1-(Chloromethyl)ethyl] Phosphate(TDCP) [R]. Luxembourg : EU ,2008.
- [52]Stapleton H M , Klosterhaus S , Eagle S , et al. Detection of organophosphate flame retardants in furniture foam and U.S. house dust[J]. *Environ Sci Technol* , 2009 , 43(19) : 7490-7495.
- [53]European Chemicals Agency. Tributyl phosphate substance information[EB/OL].[2016-03-03]. <http://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.004.365>.
- [54]European Chemicals Agency. Tris(2-butoxyethyl) phosphate substance information[EB/OL].[2016-03-03]. <http://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.001.021>.
- [55]Norwegian Climate and Pollution Agency. Screening of organophosphor flame retardants 2010[R]. Amsterdam : KLIF ,2011.
- [56]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]. *Sci Total Environ* , 2007 , 377(2/3) : 255-272.
- [57]Van den Eede N , Dirtu A C , Neels H , et al. Analytical developments and preliminary assessment of human exposure to organophosphate flame retardants from indoor dust[J]. *Environ Int* , 2011 , 37(2) : 454-461.
- [58]Hoffman K , Garantziotis S , Birnbaum L S , et al. Monitoring indoor exposure to organophosphate flame retardants : hand wipes and house dust[J]. *Environ Health Perspect* , 2015 , 123(2) : 160-165.
- [59]Brommer S , Harrad S , Van den Eede N , et al. Concentrations of organophosphate esters and brominated flame retardants in German indoor dust samples[J]. *J Environ Monit* , 2012 , 14(9) : 2482-2487.
- [60]Mizouchi S , Ichiba M , Takigami H , et al. Exposure assessment of organophosphorus and organobromine flame retardants via indoor dust from elementary schools and domestic houses[J]. *Chemosphere* , 2015 , 123 : 17-25.
- [61]Tajima S , Araki A , Kawai T , et al. Detection and intake assessment of organophosphate flame retardants in house dust in Japanese dwellings[J]. *Sci Total Environ* , 2014 , 478 : 190-199.
- [62]Andresen J A , Muir D , Ueno D , et al. Emerging pollutants in the North Sea in comparison to Lake Ontario , Canada , data [J]. *Environ Toxicol Chem* , 2007 , 26(6) : 1081-1089.
- [63]Carignan C C , McClean M D , Cooper E M , et al. Predictors of tris(1 , 3-dichloro-2-propyl) phosphate metabolite in the urine of office workers[J]. *Environ Int* , 2013 , 55 : 56-61.
- [64]Stachel B , Jantzen E , Knoth W , et al. The Elbe flood in August 2002—organic contaminants in sediment samples taken after the flood event[J]. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* , 2005 , 40(2) : 265-287.
- [65]Sundkvist A M , Olofsson U , Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Marine and fresh water biota and in human milk[J]. *J Environ Monit* , 2010 , 12(4) : 943-951.
- [66]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 microextraction coupled with gas chromatography-flame photometric detector[J]. *J Chromatogr A* , 2014 , 1366 : 31-37.
- [67]Norwegian Pollution Control Authority. Screening of selected metals and new organic contaminants 2007[R]. Norway : FST ,2008.
- [68]Norwegian Pollution Control Authority. Screening of new contaminants in samples from the Norwegian Arctic[R]. Norway : FST ,2009.
- [69]Ma Y , Cui K , Zeng F , et al. Microwave-assisted extraction combined with gel permeation chromatography and silica gel cleanup followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in biological samples[J]. *Anal Chim Acta* , 2013 , 786 : 47-53.
- [70]Kim J W , Isobe T , Muto M , et al. Organophosphorus flame retardants(PFRs) in human breast milk from several Asian countries[J]. *Chemosphere* , 2014 , 116 : 91-97.
- [71]Meeker J D , Cooper E M , Stapleton H M , et al. Urinary metabolites of organophosphate flame retardants : temporal variability and correlations with house dust concentrations[J]. *Environ Health Perspect* , 2013 , 121(5) : 580-585.
- [72]Hoffman K , Daniels J L , Stapleton H M. Urinary metabolites of organophosphate flame retardants and their variability in pregnant women[J]. *Environ Int* , 2014 , 63 : 169-172.

(收稿日期 : 2016-07-05 ; 录用日期 : 2016-11-11)

(英文编辑 : 汪源 ; 编辑 : 洪琪 ; 校对 : 陶黎纳)