

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2014.10.004

有机磷酸酯阻燃剂分析方法及其污染现状研究进展^{*}

高立红^{1,2} 厉文辉¹ 史亚利² 刘杰民^{1**} 蔡亚岐²

(1. 北京科技大学化学与生物工程学院, 北京, 100083;

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085)

摘 要 有机磷酸酯(OPEs)阻燃剂作为溴代阻燃剂的主要替代品,由于大量广泛使用并且极易释放到环境中而受到广泛关注.毒理学研究表明,多种 OPEs 具有明显的神经毒性、致癌性和基因毒性,对生态环境和人体健康造成潜在威胁.本文介绍了 OPEs 的使用现状、毒性效应、不同环境介质中的分析方法,及其在水环境系统中(水、污泥、沉积物和水生生物)的污染现状和迁移转化行为,最后指出了目前研究中存在的问题,并对未来研究进行了展望.在今后,应该加强污泥和沉积物等复杂环境基质中多种 OPEs 的分析方法研究;系统研究环境中 OPEs 的污染现状和迁移转化行为,并开展 OPEs 的环境风险和人体健康风险研究.

关键词 有机磷酸酯(OPEs), 毒性效应, 分析方法, 污染现状.

Analytical methods and pollution status of organophosphate flame retardants

GAO Lihong^{1,2} LI Wenhui¹ SHI Yali² LIU Jieming^{1**} CAI Yaqi²

(1. School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China;

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

Abstract: The occurrence of organophosphate esters (OPEs), as the main alternatives of brominated flame retardant, in the environment has become increasingly concerned since they are widely used and then easily released into the environment. Toxicity studies have shown that a variety of OPEs has obvious nerve toxicity, genetic toxicity and carcinogenicity, poses a potential threat to the ecological environment and human health. In this paper, the use and toxicological effects of OPEs are introduced. Then, the analytical methods of OPEs in various environmental samples are described. Also, the occurrence and transportation of OPEs in the environment, including water, sludge, sediment and biological samples, are summarized. Finally, the existing problem and future research directions are proposed. In the future, studies are needed to explore analytical methods of OPEs in complex samples such as sludge and sediment. In addition, systematic studies about the pollution status, transportation and transformation of OPEs in the environment should be enhanced. Moreover, risk assessment for aquatic organisms and human health of OPEs in the environment should be developed.

Keywords: organophosphate esters (OPEs), toxicological effects, analytical methods, pollution status.

阻燃剂是一类用于降低各种材料易燃性的化学品,主要包括无机阻燃剂和有机阻燃剂.有机阻燃剂

2014 年 5 月 23 日收稿.

^{*} 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2013AA065201)和国家自然科学基金创新群体项目(21321004,21477143)资助.

^{**} 通讯联系人, TEL: 010-62333095; E-mail: liujm@ustb.edu.cn

中,随着欧盟对多溴联苯醚(PBDEs)的禁用,有机磷酸酯(Organophosphate esters, OPEs)阻燃剂由于具有阻燃效果好、生产成本低以及生产工艺简单等优点,其用量逐年上升,广泛应用于化工、电子、纺织、家居以及建材等行业中^[1-4]。

OPEs 在使用中主要以简单的物理添加方式进入到材料中,使其极易释放到周围环境中。目前,已有研究表明 OPEs 广泛存在于水体、大气以及室内环境中,对环境和人体健康造成潜在危害。对 OPEs 的毒性研究表明,多种 OPEs 具有明显的神经毒性、致癌性、基因毒性,以及引起皮肤刺激和皮炎等^[5-9],氯代 OPEs 则可能具有比有机磷农药和 PBDEs 等有机污染物相当或更强的神经发育毒性^[5]。关于 OPEs 对人体健康的研究表明,室内环境中的 OPEs 会影响人体内荷尔蒙水平和男性精液质量^[10]。

近年来,国外相关机构已开始广泛关注 OPEs 的环境污染问题,相关研究逐渐展开。OPEs 在环境中的污染现状、迁移转化以及风险评价成为人们关注的焦点,同时各国研究人员也纷纷致力于对多种环境介质中 OPEs 分析检测方法的研究与创新。

1 OPEs 简介及其应用领域

有机磷酸酯类化合物(OPEs),不仅具有良好的阻燃作用,而且具有良好的增塑和润滑效果,广泛应用于建筑材料、电子产品、塑料制品、家装饰品和纺织品中。近年来,由于多溴联苯醚(PBDEs)等溴代阻燃剂逐步在世界范围内禁止使用,OPEs 阻燃剂的需求量与生产量都获得大幅增长。根据欧洲阻燃剂协会(European flame retardants association, EFRA)的统计,仅作为阻燃剂的 OPEs 类物质,2006 年西欧产量大约为 9.1 万吨,比 2005 年提高了 7.1%^[11]。2008 年,全球阻燃剂生产和使用量为 180 万吨,并以每年 6.1% 的速率快速增长;2010 年数据显示,中国、北美和西欧是世界范围内消耗阻燃剂最多的国家和地区,约占全球消耗量的 60%(图 1)^[12]。2011 年,欧洲范围内,磷系阻燃剂的销售量已远远超过溴系阻燃剂(图 2)^[12]。

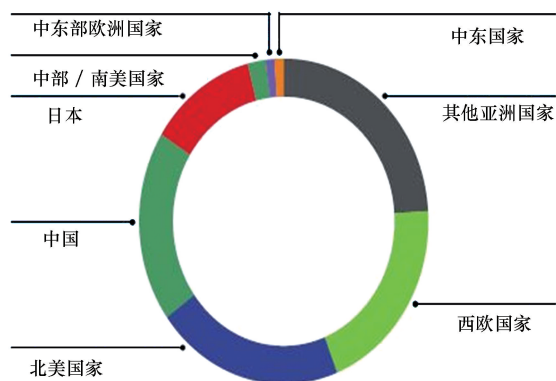


图 1 全球各国家和地区阻燃剂消耗量(2010 年)^[12]

Fig.1 World consumption of flame retardants (2010)^[12]

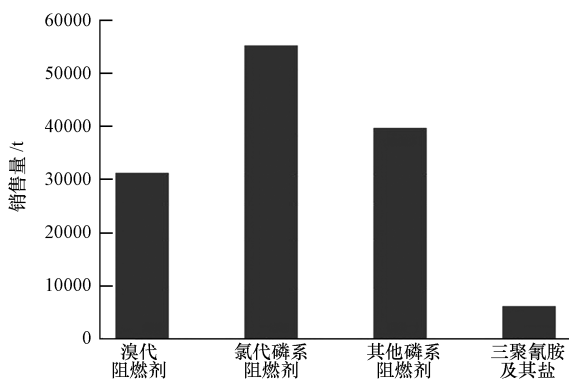


图 2 欧洲不同类型阻燃剂销售量(2011 年)^[12]

Fig.2 Sales of different types of flame retardants within Europe (2011)^[12]

OPEs 是一类人工合成的磷酸衍生物,根据取代基不同可以分为烷基取代、含卤原子的烷基取代以及芳香基取代的 OPEs,目前广泛使用的 OPEs 的结构如图 3 所示。由不同取代基酯化得到的 OPEs,其理化性质有很大差异(表 1)。例如,分子量最小的磷酸三甲酯(TMP)极性最强,辛醇-水分配系数(K_{ow})的对数值为-0.65,因此易溶于水,并且容易挥发;而分子量较大的磷酸三(2-乙基己基)酯(TEHP)极性较弱,辛醇-水分配系数(K_{ow})的对数值为 9.49,因此难溶于水,并且不容易挥发。不同类型的 OPEs,其应用领域也有所不同。芳香基取代的 OPEs(TPP 和 TCP 等)主要作为阻燃增塑剂应用于 PVC 材料、纤维素聚合物、热塑性塑料以及合成橡胶中^[6];含氯原子的烷基取代的 OPEs(TCEP、TCPP 和 TDCPP 等)常常作为阻燃剂添加到硬质和软质的聚氨酯泡沫材料中^[13];不含氯原子的烷基取代的 OPEs(TEP、TnBP 和 TiBP 等)主要作为增塑剂应用于不饱和聚酯树脂、醋酸纤维素、聚氯乙烯以及合成橡胶等材料中^[14],此外还可以作为消泡剂添加到涂料、液压油和地板蜡中^[15],以及在湿法冶金工艺中作为非离子型萃取剂使用^[16];其中,直链烷基取代的三正丁基磷酸酯(TnBP)更是一种核燃料处理工艺中的重要萃取剂^[17-18]。OPEs 主要以掺杂混合而非化学键合方式加入到材料中,由于大多数 OPEs 具有半挥发性,因此

很容易通过挥发、产品磨损和渗漏等方式进入到各种环境介质中。

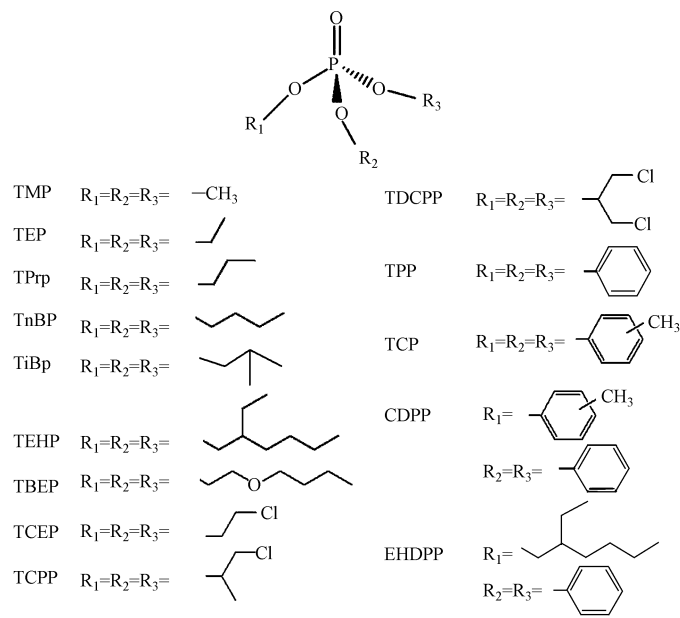


图 3 主要 OPEs 的分子结构
Fig.3 Structures of the most common OPEs

表 1 主要 OPEs 名称及理化性质

Table 1 Name and physic-chemical data of the most common OPEs							
缩写	英文名称	中文名称	分子式	分子量	CAS 号	lgK _{ow} ^[11]	V _p /Torr ^[11]
TMP	Trimethyl phosphate	磷酸三甲酯	C ₃ H ₉ O ₄ P	140.08	512-56-1	-0.65	8.50×10 ⁻¹
TEP	Triethyl phosphate	磷酸三乙酯	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	182.16	78-40-0	0.80	3.93×10 ⁻¹
TPtP	Tripropyl phosphate	磷酸三丙酯	C ₉ H ₂₁ O ₄ P	224.23	513-08-06	1.87	4.33×10 ⁻³
TnBP	Tri- n- butyl phosphate	磷酸三正丁酯	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266.31	126-73-8	4.00	1.13×10 ⁻³
TiBP	Tri- iso- butyl phosphate	磷酸三异丁酯	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266.31	126-71-6	3.60	1.28×10 ⁻²
TBEP	Tributoxyethyl phosphate	磷酸三丁氧乙酯	C ₁₈ H ₃₉ O ₇ P	398.47	78-51-3	3.75	2.50×10 ⁻⁸
TEHP	Tri(2-ethylhexyl) phosphate	磷酸三(2-乙基己基)酯	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P	434.63	78-42-2	9.49	8.45×10 ⁻⁸
TCEP	Tri(2-chloroethyl) phosphate	磷酸三(2-氯乙基)酯	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P	285.49	115-96-8	1.44	6.13×10 ⁻²
TCPP	Tri(chloropropyl) phosphate	磷酸三(1-氯-2-丙基)酯	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P	327.57	13674-84-5	2.59	2.02×10 ⁻⁵
TDCPP	Tri(dichloropropyl) phosphate	磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P	430.90	13674-87-8	3.65	7.36×10 ⁻⁸
TPP/TPhP	Triphenyl phosphate	磷酸三苯酯	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	326.28	115-86-6	4.59	6.28×10 ⁻⁶
TCP/TCrP	Tricresyl phosphate	磷酸三甲苯酯	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	368.36	563-04-2	5.11	6.00×10 ⁻⁷
CDPP	Cresyldiphenylphosphate	磷酸甲苯二苯酯	C ₁₉ H ₁₇ O ₄ P	340.31	26444-49-5	—	—
EHDPP	2-Ethylhexyl diphenyl phosphate	2-乙基己基二苯基磷酸酯	C ₂₀ H ₂₇ O ₄ P	362.41	1241-94-7	6.64	6.49×10 ⁻⁷
BDP	Bisphenol A bis (diphenyl phosphate)	双酚 A 双(二苯基)磷酸酯	C ₃₉ H ₃₄ O ₈ P ₂	692.63	5945-33-5	—	—
RDP	Resorcinol bis(diphenyl phosphate)	间苯二酚双(二苯基)磷酸酯	C ₃₀ H ₂₄ O ₈ P ₂	574.45	57583-54-7	—	—
TPPO	Triphenylphosphine oxide	三苯基氧化膦	C ₁₈ H ₁₅ OP	278.28	791-28-6	—	—

2 OPEs 的毒性效应

研究表明多种 OPEs 具有神经毒性、基因毒性以及致癌性.Dishaw 等^[5]研究发现,与有机磷农药(毒死蜱)和四溴联苯醚(BDE-47)相比,TCPP、TCEP、TDCPP 等具有与其相当或更强的神经发育毒性.Liu 等^[7]对斑马鱼的暴露实验发现,分别在 0.2 mg·L⁻¹ TCP、1 mg·L⁻¹ TDCPP 和 1 mg·L⁻¹ TPP 暴露水平下,斑马鱼体内性激素平衡(E2/T 和 E2/11-KT)均受到明显的影响,表明 3 种 OPEs 具有一定的内分泌干扰

作用.Farhat 等^[19]研究发现 TCPP 在 $9240 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $51600 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (鸡蛋)暴露剂量下,对小鸡的孵化具有明显的延迟作用;TDCPP 在 $45000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (鸡蛋)暴露剂量下可显著减小小鸡胚胎质量、胆囊大小以及头部和嘴巴的长度,说明这两种 OPEs 对小鸡的孵化和生长发育产生明显的抑制作用.具有较高 K_{ow} 值的 OPEs 可以通过疏水作用吸附在水中溶解性有机质上,而这种吸附作用越强,OPEs 对大型蚤的毒性作用也会随之增强,说明 OPEs 与溶解性有机质的吸附可能会影响其在环境中的迁移、降解和生物可利用性^[9].已有研究表明室内灰尘中含有多种较高浓度的 OPEs^[20-22],Brommer 等^[20]在汽车灰尘中检测到 TDCPP 浓度可达到 $620 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,远远高于灰尘中 PBDEs 的浓度水平.环境中的 OPEs 可能会通过呼吸和皮肤接触进入人体,对人体健康产生影响,研究发现,TPP 对人体羧酸酯酶具有很强的抑制作用,可以引起接触性皮炎^[23];室内灰尘中的 TDCPP 和 TPP 会抑制人体内荷尔蒙水平,并显著降低男性精液质量^[10].

3 OPEs 分析方法

OPEs 广泛分布于各种环境介质中,目前已有许多研究致力于不同样品基质中 OPEs 的前处理和检测方法.不同取代基的 OPEs 其理化性质有很大差异,例如 TMP 易溶于水并且挥发性较强,而 TEHP 既难溶于水又难挥发,因此对 OPEs 的样品前处理和检测技术提出了挑战.下面将分别对这两方面的研究进行总结介绍.

3.1 样品前处理方法

对于不同的样品,前处理方法也有所差异,一般可以归纳为以下几步:匀浆或研磨、提取、净化和浓缩检测.样品提取和净化是整个前处理过程中的关键步骤.

3.1.1 水样前处理技术

水样中 OPEs 主要分析方法如表 2 所示.固相萃取 (Solid-phase extraction, SPE) 是萃取富集水样 OPEs 最常用的前处理技术,由于 OPEs 理化性质差异较大,例如 TMP 极性较强,TEHP 极性很弱,因此, SPE 小柱的选择十分重要.目前,常用的 HLB 小柱对水中大部分 OPEs 具有良好的萃取效果,但是 HLB 小柱对 TMP 的萃取效率仅为 23%^[24],这主要是由于 TMP 具有很强的亲水性和挥发性,因此很难在 SPE 小柱上保留.相比之下,其他 SPE 小柱对 TMP 的萃取效率也不理想,C18、WAX 和 MAX 等小柱对 TMP 的回收率均小于 20%^[25],Bakerbond (Hydrophilic-DVB) 小柱对 TMP 的回收率稍有提高,仅为 35%^[24].Rodil 等^[26]考察了 HLB 和 RP-18 小柱对 9 种 OPEs 的萃取效率,研究发现 HLB 小柱对大部分 OPEs 具有较高的回收率 (65%—90%),但是这两种小柱对 TEHP 的回收率均较差,分别为 28% 和 21%.这主要是由于 TEHP 疏水性较强,容易在瓶壁吸附而造成损失,从而使回收率降低.Rodil 等^[26]采取措施对 SPE 方法进行优化:上样后,采用 5 mL 甲醇对样品瓶和 SPE 装置管路清洗两次,并将这些甲醇溶液作为洗脱液加入 SPE 小柱中对目标化合物进行洗脱;优化后,HLB 小柱对 TEHP 的回收率可提高为 50%—70%.Wang 等^[25]考察了 5 种 SPE 小柱对 12 种 OPEs 的萃取效果,结果发现,HLB 和 C18 小柱对 TEHP 表现出良好的萃取效果,回收率分别为 75% 和 65%.SPE 萃取时,洗脱溶剂可根据目标 OPEs 的性质以及后续检测方法的不同进行选择,常用的洗脱溶剂包括甲醇、乙腈、丙酮、乙酸乙酯和二氯甲烷等.

固相微萃取 (solid-phase microextraction, SPME) 是用于富集水样中 OPEs 的另一重要前处理技术.与 SPE 相比,SPME 具有水样无需过滤,节省有机溶剂,萃取后可直接进行气相色谱 (GC) 测定等优点.Rodriguez 等^[27]采用 SPME 技术萃取水样中 9 种 OPEs,结果发现 PDMS-DVB 纤维对河水中大部分 OPEs 具有良好的回收率 (86%—119%),但是对极性较弱的 TEHP 其回收率较差仅为 26.7%.Gao 等^[3]采用自制的 [AMIM][BF₄] 溶胶凝胶纤维顶空萃取水样中的 OPEs,对污水、湖水和自来水中 TEHP 等 7 种 OPEs 的回收率为 73.2%—101.8%,萃取效果明显优于商品化的 PDMS-DVB 纤维.

此外,还有一些微萃取技术不断应用于水样中 OPEs 的富集净化.Quintana 等^[28]采用薄膜辅助溶剂萃取 (membrane-assisted solvent extraction, MASE) 技术,以环己烷为萃取溶剂富集污水中 8 种 OPEs,方法定量限 (LOQs) 可达到 $1\text{—}25 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,与 SPE 相比,MASE 还具有较弱的基质效应;MASE 方法对 TCEP 以外 7 种 OPEs 有良好的萃取效果 (63%—98%),但是对极性较强的 TCEP 萃取效率仅为 5%.García-López 等^[29]采用分散液液微萃取 (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME) 技术,以三氯乙烷和丙

酮分别作为萃取溶剂和分散剂萃取水样中 10 种 OPEs,萃取效率优于 SPME 方法,并且方法快速简便,具有良好的重现性($RSD=2\%—17\%$)和较低的定量限($10—80\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$);但是,DLLME 方法中,污水等复杂水样对 TiBP 和 TEHP 具有显著的基质抑制效应.García-López 等^[30]采用聚丙烯微孔膜辅助液-液微萃取技术(microporous membrane liquid-liquid extraction,MMLLE)富集水样中 11 种 OPEs,与 DLLME 和 MASE 方法相比,MMLLE 对大部分 OPEs 具有更高的富集因子,方法定量限可达到 $8—120\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$;但是,MMLLE 方法同样对极性较强的 TCEP 和极性较弱的 TEHP 回收率较差,仅为 2%和 4%,并且复杂水样对 TEHP 具有明显的基质抑制效应.

表 2 水样中 OPEs 主要分析方法
Table 2 Analytical methods of OPEs in water samples

基质类型	前处理方法	检测方法	回收率/%	定量限/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献
废水	SPE	LC-MS	50—128	3—80	[26]
地表水/饮用水	SPE	LC-MS	80—112(TMP;16—22)	0.2—3.9	[24]
地表水	SPE	UPLC-MS	69—110	2—6	[25]
地表水	SPE	GC-MS	70.3—114.3(TEHP;31.2)	0.015—2	[31]
地表水	SPME	GC-NPD	86.1—119.2(TEHP;26.7)	10—25	[27]
地表水/废水	SPME	GC-FPD	75.2—101.8	1.0—2.8	[3]
地表水/废水	LLE	LC-MS/MS	63—94	2.6—13	[32]
地表水/废水	MMLLE	GC-NPD	28—61(TCEP;2;TEHP;4)	8—120	[30]
地表水/废水	DLLME	GC-NPD	66—107(TEHP;40—57)	10—80	[29]
废水	MASE	LC-MS/MS	63—98(TCEP;5)	1—25	[28]

3.1.2 固体样品前处理技术

固体样品的前处理过程主要包括样品的提取和净化两部分.对于基质简单的样品,萃取后可直接进样分析,但是对于污泥和底泥等有机质含量高基质复杂的样品,萃取后需要经过净化才能上机测定,净化的目的是去除干扰,降低基体效应,提高方法的准确度和灵敏度,并保护仪器以及延长分析柱寿命.固体样品中 OPEs 的分析方法如表 3 所示.

García-López 等^[33]采用微波辅助萃取(microwave-assisted extraction,MAE),以丙酮为萃取剂提取沉积物中 10 种 OPEs,提取液经氮气浓缩后采用硅胶柱进行净化,最后用 1 mL 乙酸乙酯洗脱目标化合物;方法采用内标法定量,10 种 OPEs 相对回收率为 78%—105%,并且具有良好的重现性($RSD<12\%$),方法定量限可达到 $2—4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重).Chung 等^[34]同样采用 MAE 方法萃取沉积物中 5 种 OPEs,提取液经去离子水稀释后采用 HLB 固相萃取柱进行净化,最后以 2.5 mL 乙酸乙酯进行洗脱;方法同样具有良好的回收率($62\%—106\%$)和重现性($RSD=1\%—11\%$),并且定量限更低,达到 $0.1—0.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重).

加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction,ASE)或加压液相萃取(pressurized liquid extraction,PLE)技术由于具有节省有机溶剂、简便快速,自动化程度高等特点,在污泥、沉积物和生物固体等样品前处理中得到广泛应用.García-López 等^[35]采用 PLE 方法提取沉积物中 7 种 OPEs,提取液采用 HLB 小柱进行净化,方法回收率为 77%—111%,并且重现性良好($RSD<10\%$),定量限可达到 $0.5—5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.Sundkvist 等^[36]采用 ASE 技术提取水生生物体中 12 种 OPEs,提取液经凝胶渗透色谱(GPC)净化后,采用 GC-MS 分析检测,方法回收率为 64%—110%,但对贻贝和脂肪含量较高的鱼肉样品回收率偏高为 132%,方法检出限为 $0.05—23\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Cristale 和 Lacorte^[37]以乙酸乙酯/环己烷(5:2)混合溶液作为萃取剂,采用超声辅助提取沉积物、污泥和灰尘中 10 种 OPEs,提取液采用弗罗里硅土(Florisil)正相 SPE 柱进行净化,沉积物、污泥和灰尘中 10 种 OPEs 的加标回收率分别为 48%—138%、64%—131%和 70%—141%,方法检出限分别为 $1.9—60\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $28—575\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $3.8—288\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中对 TBEP 的回收率较低并且检出限较高.微波辅助萃取(MAE)和基质固相分散方法(matrix solid-phase dispersion,MSPD)在灰尘样品的提取中也有所应

用.García 等^[38-39]分别采用 MAE 和 MSPD 方法萃取灰尘样品中的 OPEs,两种方法对 OPEs 均具有良好的萃取效果,加标回收率分别为 85%—104%和 80%—116%,并且具有良好的重现性(RSD<11%)。

表 3 固体样品中 OPEs 主要分析方法
Table 3 Analytical methods of OPEs in solid samples

基质类型	前处理方法	检测方法	回收率/%	检出限或定量限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	参考文献
沉积物	PLE+SPE	GC-EI MS/MS	77—111	0.5—5	[35]
沉积物	MAE	GC-ICP-MS	78—105	2—4	[33]
沉积物	MAE	GC-EI MS	62—106	0.1—0.4	[34]
沉积物	超声+氮气浓缩	LC-MS/MS	74—104	0.48—11	[32]
沉积物/污泥/灰尘	超声+SPE	GC-EI MS/MS	48—138/64—131/ 70—141	1.9—60/28—575/ 3.8—288	[37]
灰尘	MSPD	GC-NPD	80—116	40—50	[39]
灰尘	MAE+SPE	GC-NPD	85—104	40—50	[38]
灰尘	超声+SPE	GC-EI MS	81—235	10—370	[40]
污泥	PLE+GPC	GC-MS	93—117	0.2—5.1	[41]
生物固体	PLE+GPC	GC-MS	64—132	0.05—23	[36]
生物固体	ASE+硅胶净化	UPLC-MS/MS	58.1—114	0.001—0.014	[42]

3.2 检测方法

3.2.1 气相色谱法

由于部分 OPEs 具有挥发性,因此常常采用气相色谱法(GC)分析检测样品中的 OPEs,常用的检测器包括质谱检测器(MS)^[31,37,43-47]和氮磷检测器(NPD)^[27,29,30,38-39,48]。对于部分磷酸酯类化合物,除磷酸质子化的基峰($m/z=99$)外,EI-MS 无法给出其他碎片离子进行定量分析,并且低质量端的离子受基质干扰较严重,因此 GC-EI-MS 常常只作为 OPEs 的定性分析手段,定量分析则通常采用 GC-NPD 技术。与 GC-EI-MS 相比,GC-NPD 对含磷化合物具有更好的选择性和更高的灵敏度,在 OPEs 的分析检测中广泛应用。但是,NPD 检测器中的铷珠会在使用过程中持续损耗,需要定期对其进行更换,因此造成 NPD 检测器的稳定性较差。火焰光度检测器(FPD)具有与 NPD 检测器相似的灵敏度和选择性,在定量测定 OPEs 的研究中也有应用^[49-51]。对于复杂环境样品,正化学电离-离子阱质谱检测器(PCI-IT MS/MS)具有比 NPD 和 EI-MS 更高的选择性和灵敏度,但是 PCI 电离源依然很难获得 TiBP 和 TEHP 等化合物的分子离子信息^[47,52]。原子发射光谱(AED)^[53]和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[54]在 OPEs 的分析检测中也有所应用,但是 AED 对含磷化合物的灵敏度较低,ICP-MS 由于需要安装碰撞反应池而使其成本较高,因此限制了这两种方法的广泛应用。GC-NPD 或 GC-MS 等分析检测技术对 OPEs 具有很好的灵敏度和选择性,但是气相色谱法普遍存在色谱峰拖尾的现象,尤其是 TBEP 和 TPPO 更为严重,制约了气相色谱法的应用。

3.2.2 液相色谱法

近年来,液相色谱-质谱联用技术(LC-MS)在 OPEs 的分析检测中得到越来越多的应用^[24-26,28,55-57]。与 GC-MS 相比,LC-MS 更适用于对极性较强的 OPEs(例如 TMP)以及分子量较大,不易挥发的 OPEs(例如 TEHP、RDP 和 BDP)进行分析检测。此外,LC-MS 特有的软电离方式,可以获得目标化合物的分子离子信息。

采用 LC-MS/MS 对 OPEs 进行分析检测时,离子源常用电喷雾离子源(ESI)和大气压化学电离源(APCI),两种电离源都采用正离子模式。Rodil 等^[26]采用 LC-ESI-MS/MS 分析检测了水样中包括 TEHP、RDP、BDP 和 TPPO 在内的 11 种 OPEs,水样采用 SPE 进行富集净化,方法定量限可达到 3—80 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$;并且 LC-ESI-MS 对于 OPEs 浓度较低的水样($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),可不经萃取而直接进行测定,方法快速简便。虽然 ESI 离子源容易受到样品基质的干扰,但通过 SPE 或 MASE 等前处理方法,可以在一定程度上净化样品,抑制基质效应,提高方法的检出限。研究发现,在检测血液样品中的 OPEs 时,APCI 电离源可以更加有效地抑制样品的基质效应^[58]。液相色谱法测定 OPEs 常用的色谱柱为 C18 和 C8 反相柱,流动相常

用甲醇、乙腈和甲酸水溶液。

4 水环境系统中 OPEs 的污染现状和迁移转化

对于 OPEs 的环境污染问题研究最早可追溯到 1978 年一个对美国德拉瓦河中有机污染物的调查, 结果显示, 河水中 3 种 OPEs 的浓度水平为 0.06—3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[59]。到 20 世纪 80 年代时, 研究认为大部分烷基和芳香基取代的 OPEs 可在环境中自行降解, 因此对于 OPEs 的关注逐渐下降, 相关研究逐渐减少。直到 1997 年, OPEs 环境污染研究的状况有了一定变化, Carlsson 等^[53]在室内空气中检测到较高浓度的 TCEP, 氯代 OPEs 分别在 1995 年和 2000 年先后两次被列入欧盟优先控制污染物名单^[11], 并且研究发现氯代 OPEs 污染在环境中具有持久性^[49], 因此, OPEs 重新作为一类新型污染物, 在世界范围内得到研究者和有关组织机构的重视。

4.1 污水和污泥

OPEs 可以随着日常用品的废弃和生活污水的排放进入污水处理厂, 污水处理厂作为许多污染物的汇集地而受到广泛关注。目前, 国外已有研究报道在污水处理厂进水和出水中检出多种 OPEs 的存在^[32,41,60,61], 其中 TBEP、TCEP、TCPP 和 TnBP 是各研究报道中浓度水平和检出率较高的化合物。污水中 OPEs 的污染现状如表 4 所示。Meyer 和 Bester^[61]研究发现, TnBP、TiBP 和 TBEP 在污水处理工艺中的去除效率为 57%—86%, 而氯代 OPEs (TCPP、TDCPP 和 TCEP) 则几乎没有去除。Marklund 等^[41]研究了 12 种 OPEs 在瑞士 11 个污水处理厂进水和污泥中的污染水平、分布特征以及污染来源, 研究结果同样表明, 烷基取代的 OPEs 相对容易去除, 而氯代 OPEs 在污水处理工艺中几乎不能被去除或降解; TBEP 和 TnBP 是进水和出水中的主要化合物, 其次是 TCPP, 进水中 TnBP 最高浓度为 52 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在污水处理过程中, 很多化合物通过吸附在活性污泥中得到去除, 因此污泥中可能存在较高浓度的污染物。Bester 等^[60]研究发现污泥中 TCPP 浓度水平可达到 1000—20000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重)。Marklund 等^[41]在瑞典污水处理厂污泥中检出较高浓度的 OPEs, 其中主要是 EHDPP 和 TCPP, 浓度水平分别为 420—4600 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 61—1900 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重)。

表 4 污水中 OPEs 的污染现状研究

Table 4 Studies on the occurrence of OPEs in wastewater

化合物	基质类型	地点	时间	参考文献
TEP、TCEP、TCPP、TPhP、TDCPP、TBP、TBEP、TCP、TEHP	出水 (16 个 WWTPs)	奥地利	2007	[32]
TiBP、TnBP、TCEP、TCPP、TDCPP、TBEP、TPP	进水、出水 (2 个 WWTPs)	德国	2003	[61]
TBEP、TiBP、TnBP、TPrP、TCPP、TCEP、TDCPP、TPP、TMP、TEHP、EHDPP、DOPP	进水、出水、污泥 (7 个 WWTPs)	瑞典	2005	[41]
TCPP	进水、出水 (1 个 WWTPs)	德国	2005	[60]
TCEP、TCPP、TPPO、TDCPP、TPhP、TBEP、TnBP、RDP、BDP、TEHP	进水、出水 (1 个 WWTPs)	德国	2004	[26]
TCEP、TCPP、TPPO、TDCPP、TBEP、TnBP、TiBP、TPhP	进水、出水 (1 个 WWTPs)	德国	2004	[28]
TCEP、TCPP	进水、出水 (8 个 WWTPs)	欧洲	2003—2004	[63]
TiBP、TnBP、TCEP、TCPP、TDCPP、TPP、TBEP	出水 (4 个 WWTPs)	德国	2002	[64]
TiBP、TnBP、TCEP、TEP	垃圾渗滤液	德国	1998	[62]
TEP、TCPP	垃圾渗滤液	挪威	2010	[65]

此外, 垃圾填埋场是城市垃圾的重要归宿, 垃圾渗滤液中可能存在来自废弃物中的各种污染物, 并且可以预见其污染程度复杂和污染水平较高。目前, 已有研究表明在垃圾渗滤液中检出较高浓度水平的 OPEs。Schwarzbauer 等^[62]在垃圾渗滤液中检出 TiBP、TnBP、TCEP 和 TEP 等化合物, 其中 TiBP 最高浓度可达到 350 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Kawagoshi 等^[49]对海洋垃圾填埋场渗滤液中 OPEs 的研究发现, 渗滤液中烷基和芳香基 OPEs 浓度水平在短时间内降低, 说明其容易被降解; 氯代 OPEs (TCEP 和 TDCPP) 虽然浓度水平

随时间有所降低,但并不确定其是否被生物降解,而 TCP 浓度水平在 80 d 后仍然没有降低,说明 TCP 可能具有持久污染性.

4.2 地表水环境

4.2.1 地表水

由于 OPEs 在污水处理厂中不能完全去除,尤其是氯代 OPEs 几乎没有去除,因此污水处理厂出水被认为是向河流湖泊等地表水环境中释放 OPEs 的一个主要的源.已有大量研究证明地表水中广泛存在 OPEs 的污染(表 5),并且以 TCP、TECP、TnBP 和 TBEP 等化合物为主,其组成与污水处理厂进出水中 OPEs 的组成高度一致,说明污水处理厂污水的排放是地表水中 OPEs 的一个重要来源.Cristale 等^[66]在英国亚耳河(River Aire)河水中检出 TECP、TCP、TDCP 和 TPP 等化合物,其中 TCP 浓度水平为 113—26050 ng·L⁻¹,明显高于同时检出的 17—295 ng·L⁻¹的溴代阻燃剂 BDE-209 浓度水平,而且 OPEs 在污水排入口附近河水中具有较高的浓度水平,说明污水处理厂污水的排放可能是亚耳河中 OPEs 的重要来源.Regnery 等^[67]对德国城市和农村地区湖泊中 OPEs 的污染现状进行了研究,发现 TECP 和 TCP 是湖水中检出的主要 OPEs,并且城市地区湖水中 OPEs 浓度水平明显高于农村地区,说明人类活动对城市湖泊中 OPEs 的污染具有重要影响.

国际上少量研究考察了河流或湖泊中 OPEs 的时间和空间变化趋势.Bacaloni 等^[68]分析了 2006 年 6 月到 2007 年 6 月这一年间内 OPEs 在意大利 3 个火山湖泊中的时间变化,研究发现 TBEP 浓度随时间的变化无明显规律,而湖水中其他 OPEs 最高浓度出现在 10—11 月份,最低浓度则出现在 3—4 月份.Bollmann 等^[69]同样发现河水中 OPEs 的浓度水平具有一定的季节变化,非卤代 OPEs 在夏季浓度低于冬季时浓度水平,这可能主要是由于非卤代 OPEs 在夏季容易被生物降解或光降解所致.但是,Regnery 等^[67]在德国城市湖泊中并未发现明显的 OPEs 浓度的季节变化趋势.此外,还有一些研究报道了河水中 OPEs 的空间迁移行为.Fries 等^[70]研究证明河水中的 OPEs 可通过渗滤作用向地下水中迁移.Kawagoshi 等^[71]研究了 OPEs 在固体垃圾海洋填埋场水体以及沉积物中的污染水平及环境行为,研究发现水溶性较强的 OPEs 从填埋点释放后主要以溶解态存在于水体中,并且除 TCP 外,其他 OPEs 在水体和悬浮颗粒物中的浓度水平并无显著联系;水溶性较差的 OPEs 则主要存在于沉积物中,在水体中并无检出,说明 K_{ow} 较大的 OPEs 可能是与垃圾填埋场产生的固体废物一起直接沉降富集在底部沉积物中,其在水体中的迁移性并不强.

表 5 地表水中 OPEs 的污染现状研究

Table 5 Studies on the occurrence of OPEs in surface water				
化合物	基质类型	地点	时间	参考文献
TEP、TECP、TCP、TPhP、TDCPP、TBP、TBEP、TCP、TEHP	河水、底泥	奥地利	2007	[32]
TMP、TEP、TECP、TPPO、TPP、TCP、TDCPP、TPP、TiBP、TnBP、TBEP、TCP	湖水	意大利	2006—2007	[68]
TECP、TCP、TDCPP、TPhP	河水(亚耳河)	英国	2011	[66]
TBP、TECP、TBEP	河水	德国	2000	[72]
TBP、TECP、TBEP	河水(奥得河)	德国	2000—2001	[70]
TCP、TECP、TDCPP、TEP、TiBP、TBEP、TPhP、TPPO	河水、海水	德国	2010	[69]
TECP、TCP、TBEP、TiBP、TnBP	湖水	德国	2007—2009	[67]
TiBP、TnBP、TECP、TCP、TDCPP、TPP、TBEP	河水(鲁尔河)	德国	2002	[64]

4.2.2 沉积物和水生生物

沉积物和水生生物是河流湖泊等地表水体中不可或缺的重要组成部分,但是由于复杂基质中多种 OPEs 的快速准确分析方法不够完善等限制性原因,目前国际上对于沉积物和水生生物体内 OPEs 的污染状况研究极少.1999 年,Kawagoshi 等^[71]在固体废物海洋填埋场沉积物中检测到较高浓度的 OPEs,TECP 和 TBEP 是沉积物中检出的主要化合物,浓度水平分别为 64—7395 μg·kg⁻¹和 63—1969 μg·kg⁻¹(干重),并且在水体中未检出的 TEHP 在沉积物中也有较高浓度检出.Martínez-Carballo 等^[32]同样在沉

积物中检出 OPEs 的存在,其中 TCPP 浓度最高可达到 $1300\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重),而在水中未检出的 TEHP 在沉积物中浓度可达到 $140\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重).上述结果在一定程度上说明部分 OPEs 在沉积物中有较高的分配富集.

水体和沉积物中的 OPEs 可能会通过呼吸、食入和皮肤渗透等途径进入生物体内.Sundkvist 等^[36]在瑞典某湖泊鱼体肌肉中检出 OPEs 的存在,其中以 TCPP 和 TPP 为主,浓度水平分别为 $170\text{—}770\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $21\text{—}180\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (脂重),并且研究发现鱼肉中 OPEs 浓度水平与组成主要受到附近污染源的影响,而与脂肪含量无明显关系.Kim 等^[42]对马尼拉湾鱼体中 OPEs 的污染状况研究发现,OPEs 在 20 种生物体中几乎都有检出,最高浓度可达到 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 水平(脂重),并且研究发现生物体内 OPEs 浓度水平与生物体长度、重量以及脂肪含量等无明显相关性;底栖生物体内具有较高浓度的 OPEs,TPP 可能容易随颗粒物沉降到底泥中,然后通过水底食物网在生物体内累积.上述研究初步说明部分 OPEs 在水生生物体内具有一定的富集和累积,但由于目前开展的研究很少,且缺乏从水体到沉积物和食物网的系统研究,各研究的结论往往并不完全一致,导致对 OPEs 在水生环境中的生物累积行为及其规律认识不够深入和系统.

4.3 地下水和饮用水

地表水中的 OPEs 可通过地下渗漏作用进入地下水,已有研究报道在地下水中检出多种 OPEs.Regnery 等^[73]研究发现 TCPP 和 TCEP 是地下水中检出的主要 OPEs 化合物,并且考察了降水、河水以及垃圾渗滤液的渗滤作用对地下水中 OPEs 的影响,结果发现降水对农村地下水中 OPEs 的影响较小,而降水和地表径流对城市地下水中 OPEs 的污染则具有明显影响;随着距离河堤渗滤位置越来越远,地下水中非氯代 OPEs 浓度水平逐渐降低,这可能是由于生物转化和吸附作用的影响.

地表水和地下水作为饮用水源,可能会造成饮用水中 OPEs 的污染.Stackelberg 等^[74]在饮用水厂原水和最终出水中检出 TCEP 和 TDCPP 等化合物,表明饮用水中存在 OPEs 的暴露风险.Andresen 和 Bester^[75]研究了 TDCPP、TCPP、TCEP 等 6 种 OPEs 在饮用水厂净化工艺过程中的去除效果,研究发现非卤代 OPEs 在净化过程中可得到有效去除;活性炭吸附工艺对氯代 OPEs 具有明显的去除效果,而臭氧氧化、多层过滤和沉淀絮凝等工艺对其去除效果不明显.

5 结语与展望

近年来,OPEs 的产量持续快速增长,应用领域不断扩大.作为一类新型污染物,OPEs 已广泛分布于各种环境介质中,对生态系统和人体健康造成巨大的威胁与影响.目前,国外关于 OPEs 的分析方法和污染现状研究已经取得了初步的成果,我国相关研究工作正处于起步阶段,分析方法还不够完善,研究深度和广度还有待加强,重视程度也远远不够.总结相关研究进展,今后应加强以下几个方面的工作:研究污泥和沉积物等复杂环境基质中多种 OPEs 的快速准确分析方法;系统研究 OPEs 在水-沉积物-生物体中的迁移转化过程;研究 OPEs 在生物体中的富集放大规律,并对其环境风险和人体健康风险进行评价.

参 考 文 献

[1] Solbu K, Thorud S, Hersson M, et al. Determination of airborne trialkyl and triaryl organophosphates originating from hydraulic fluids by gas chromatography-mass spectrometry-development of methodology for combined aerosol and vapor sampling[J].Journal of Chromatography A, 2007, 1161(1/2): 275-283

[2] Chen D, Letcher R J, Chu S. Determination of non-halogenated, chlorinated and brominated organophosphate flame retardants in herring gull eggs based on liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry[J].Journal of Chromatography A, 2012, 1220: 169-174

[3] Gao Z Q, Deng Y H, Hu X B, et al. Determination of organophosphate esters in water samples using an ionic liquid-based sol-gel fiber for headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-flame photometric detector[J].Journal of Chromatography A, 2013, 1300: 141-150

[4] 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].Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2013, 43: 217-228

[5] Dishaw L V, Powers C M, Ryde I T, et al. Is the pentabde replacement, tris(1,3-dichloropropyl) phosphate (TDCPP), a developmental neurotoxicant? Studies in PC12 cells[J].Toxicology and Applied Pharmacology, 2011, 256(3): 281-289

- [6] 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]. *Environment International*, 2011, 37(2): 454-461
- [7] 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]. *Aquatic Toxicology*, 2012, 114: 173-181
- [8] 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]. *Environmental Health Perspectives*, 2013, 121(5): 580-585
- [9] Pang L, Liu J F, Yin Y G, et al. Evaluating the sorption of organophosphate esters to different sourced humic acids and its effects on the toxicity to daphnia magna[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(12): 2755-2761
- [10] Meeker J D, Stapleton H M. House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(3): 318-323
- [11] Reemtsma T, Quintana J B, Rodil R, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate[J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27(9): 727-737
- [12] European Flame Retardants Association(EFRA), Keeping fire in check in building and construction[EB/OL].[2014-2-28].<http://www.cefic-efra.com/>
- [13] 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
- [14] 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
- [15] David M D, Seiber J N. Analysis of organophosphate hydraulic fluids in us air force base soils[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, 36(3): 235-241
- [16] Apostoluk W, Robak W. Analysis of liquid-liquid distribution constants of organophosphorus based extractants[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 548(1/2): 116-133
- [17] Dodi A, Verda G. Improved determination of tributyl phosphate degradation products (mono- and dibutyl phosphates) by ion chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 920(1/2): 275-281
- [18] Lamouroux C, Virelizier H, Moulin C, et al. Direct determination of dibutyl and monobutyl phosphate in a tributyl phosphate/nitric aqueous-phase system by electrospray mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(6): 1186-1191
- [19] Farhat A, Crump D, Chiu S, et al. In ovo effects of two organophosphate flame retardants-TCPP and TDCPP-on pipping success, development, mrna expression, and thyroid hormone levels in chicken embryos[J]. *Toxicological Sciences*, 2013, 134(1): 92-102
- [20] Brommer S, Harrad S, Van den Eede N, et al. Concentrations of organophosphate esters and brominated flame retardants in german indoor dust samples[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(9): 2482-2487
- [21] 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]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 63-70
- [22] 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*, 2013, 20(2): 812-822
- [23] Saboori A M, Lang D M, Newcombe D S. Structural requirements for the inhibition of human monocyte carboxylesterase by organophosphorus compounds[J]. *Chemico-biological Interactions*, 1991, 80(3): 327-338
- [24] 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
- [25] Wang X W, Liu J F, Yin Y G. Development of an ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for high throughput determination of organophosphorus flame retardants in environmental water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(38): 6705-6711
- [26] 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
- [27] Rodriguez I, Calvo F, Quintana J B, 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
- [28] Quintana J B, Reemtsma T. Potential of membrane-assisted solvent extraction for the determination of phosphoric acid triesters in wastewater samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1124(1/2): 22-28
- [29] García-López M, Rodríguez 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
- [30] García-López M, Rodríguez I, Cela R. Evaluation of liquid-liquid microextraction using polypropylene microporous membranes for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in water samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 625(2): 145-153
- [31] 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): 1693-1696
- [32] Martinez-Carballo E, Gonzalez-Barreiro C, Sitka A, et al. Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of

- austria[J].Science of the Total Environment, 2007, 388(1/3): 290-299
- [33] García-López M, Rodríguez I, Cela R, et al. Determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment samples using microwave-assisted extraction and gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry[J].Talanta, 2009, 79(3): 824-829
- [34] Chung H W, Ding W H. Determination of organophosphate flame retardants in sediments by microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry with electron impact and chemical ionization[J].Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395(7): 2325-2334
- [35] García-López, Rodríguez I, Cela R. Pressurized liquid extraction of organophosphate triesters from sediment samples using aqueous solutions[J].Journal of Chromatography A, 2009, 1216(42): 6986-6993
- [36] 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
- [37] Cristale J, Lacorte S. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust[J].Journal of Chromatography A, 2013, 1305: 267-275
- [38] Garcia M, Rodriguez I, Cela R. Microwave-assisted extraction of organophosphate flame retardants and plasticizers from indoor dust samples[J].Journal of Chromatography A, 2007, 1152(1/2): 280-286
- [39] Garcia A, Rodriguez I, Cela R. Optimisation of a matrix solid-phase dispersion method for the determination of organophosphate compounds in dust samples[J].Analytica Chimica Acta, 2007, 590(1): 17-25
- [40] Van den Eede N, Dirtu A. C, Ali N, et al. Multi-residue method for the determination of brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust[J].Talanta, 2012, 89: 292-300
- [41] 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
- [42] 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
- [43] Cristale J, Quintana J, Chalor R, et al. Gas chromatography/mass spectrometry comprehensive analysis of organophosphorus, brominated flame retardants, by-products and formulation intermediates in water[J].Journal of Chromatography A, 2012, 1241: 1-12
- [44] Jonsson O B, Nilsson U. L. Miniaturized dynamic liquid-liquid extraction of organophosphate triesters from blood plasma using the hollow fibre-based XT-tube extractor[J].Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 377(1): 182-188
- [45] Schindler B K, Foerster K, Angerer J. Determination of human urinary organophosphate flame retardant metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J].Journal of Chromatography B, 2009, 877(4): 375-381
- [46] Schindler B K, Forster K, Angerer J. Quantification of two urinary metabolites of organophosphorus flame retardants by solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J].Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395(4): 1167-1171
- [47] Bjorklund 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
- [48] Nagorka R, Ullrich D. Determination of organophosphorus flame retardants in indoor dust: Screening method with GC/NPD[J].Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft, 2003, 63(3): 79-84
- [49] 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
- [50] Otake T, Yoshinaga J, Yanagisawa Y. Analysis of organic esters of plasticizer in indoor air by GC-MS and GC-FPD[J].Environmental Science & Technology, 2001, 35(15): 3099-3102
- [51] Nagase M, Toba M, Kondo H, et al. Estimation of organophosphoric acid triesters in soft polyurethane foam using a concentrated sulfuric acid dissolution technique and gas chromatography with flame photometric detection[J].Analytical Sciences, 2003, 19(12): 1617-1620
- [52] Quintana J B, Rodil R, Lopez-Mahia P, et al. Optimisation of a selective method for the determination of organophosphorous triesters in outdoor particulate samples by pressurised liquid extraction and large-volume injection gas chromatography-positive chemical ionisation-tandem mass spectrometry[J].Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 388(5/6): 1283-1293
- [53] Carlsson H, Nilsson U, Becker G, et al. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the indoor environment: Analytical methodology and occurrence[J].Environmental Science & Technology, 1997, 31(10): 2931-2936
- [54] Shah M, Meija J, Cabovska B, et al. Determination of phosphoric acid triesters in human plasma using solid-phase microextraction and gas chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry[J].Journal of Chromatography A, 2006, 1103(2): 329-336
- [55] Moller K, Crescenzi C, Nilsson U. Determination of a flame retardant hydrolysis product in human urine by SPE and LC-MS. Comparison of molecularly imprinted solid-phase extraction with a mixed-mode anion exchanger[J].Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 378(1): 197-204
- [56] Quintana J. B, Rodil R, Reemtsma T. Determination of phosphoric acid mono- and diesters in municipal wastewater by solid-phase extraction and ion-pair liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J].Analytical Chemistry, 2006, 78(5): 1644-1650

- [57] Tollback 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
- [58] Amini N, Crescenzi C. Feasibility of an on-line restricted access material/liquid chromatography/tandem mass spectrometry method in the rapid and sensitive determination of organophosphorus triesters in human blood plasma[J]. *Journal of Chromatography B*, 2003, 795(2): 245-256
- [59] Sheldon L S, Hites R A. Organic-compounds in delaware river[J]. *Environmental Science & Technology*, 1978, 12(10): 1188-1194
- [60] Bester K. Comparison of TCP concentrations in sludge and wastewater in a typical german sewage treatment plant-comparison of sewage sludge from 20 plants[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(5): 509-513
- [61] Meyer J, Bester K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2004, 6(7): 599-605
- [62] Schwarzbauer J, Heim S, Brinker S, et al. Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill[J]. *Water Research*, 2002, 36(9): 2275-2287
- [63] Reemtsma T, Weiss S, Mueller J, et al. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: A european perspective[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5451-5458
- [64] Andresen J A, Grundmann A, Bester K. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 332(1/3): 155-166
- [65] Eggen T, Moeder M, Arukwe A. Municipal landfill leachates: A significant source for new and emerging pollutants[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(21): 5147-5157
- [66] 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
- [67] 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
- [68] Bacaloni A, Cucci F, Guarino C, et al. Occurrence of organophosphorus flame retardant and plasticizers in three volcanic lakes of central Italy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(6): 1898-1903
- [69] Bollmann U E, Moler A, Xie Z. Y, 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
- [70] Fries E, Puttmann W. Monitoring of the three organophosphate esters TBP, TCEP and TBEP in river water and ground water (Oder, Germany) [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, 5(2): 346-352
- [71] Kawagoshi Y, Fukunaga I, Itoh H. Distribution of organophosphoric acid triesters between water and sediment at a sea-based solid waste disposal site[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 1999, 1(1): 53-61
- [72] Fries E, Puttmann W. Occurrence of organophosphate esters in surface water and ground water in Germany [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, 3(6): 621-626
- [73] 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
- [74] 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]. *Science of the Total Environment*, 2004, 329(1/3): 99-113
- [75] Andresen J, Bester K. Elimination of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in drinking water purification [J]. *Water Research*, 2006, 40(3): 621-629