

东江表层沉积物中的有机磷系阻燃剂

阮伟^{1,2}, 谭晓欣^{1,2}, 罗孝俊^{1*}, 麦碧娴¹ (1.中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广东广州 510640; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用索氏抽提, HLB 固相萃取柱分离净化和气相色谱质谱联用仪(GC-MS-EL/SIM)的分析方法对采自东江的 17 个沉积物中的 8 种有机磷系阻燃剂(OPFRs)的浓度及分布进行研究. 结果表明, 所有样品中均检测到了 OPFRs, 其总浓度为 1.52~86.17ng/g. 三(1-氯-2-丙基)磷酸酯(TCPP)为最主要污染物, 最高浓度达 51.64ng/g, 其后为三苯基磷酸酯(TPP)、三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP)、三(1,3-二氯异丙基)磷酸酯(TDCP), 最高浓度分别为 22.03, 9.51, 6.09ng/g, 而其他烷基类 OPFRs 除三乙基磷酸酯(TEP)外未被检出. OPFRs 总浓度和与总有机碳(TOC)存在极显著的相关性($r=0.74, P<0.001$), 说明沉积物中 TOC 的含量对有机氯代磷系阻燃剂的分布起重要作用. 尽管东江沉积物中的 OPFRs 含量(均值 25.43ng/g)远低于多溴联苯醚(PBDEs)含量(均值 588ng/g), 但随着 PBDEs 的全球禁用, 相关有机磷系阻燃剂的污染态势需要引起更多关注.

关键词: 有机磷系阻燃剂; 沉积物; 东江

中图分类号: X132

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2014)09-2394-07

Organophosphorus flame retardants in surface sediments from Dongjiang River. RUAN Wei^{1,2}, TAN Xiao-xin^{1,2}, LUO Xiao-jun^{1*}, MAI Bi-xian¹ (1.State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). *China Environmental Science*, 2014,34(9): 2394~2400

Abstract: Levels and distributions of eight organophosphorus flame retardants (OPFRs) in 17 sediment samples collected from Dongjiang River were investigated. The analytes were Soxhlet extracted, enriched using HLB solid-phase extraction, and determined by gas chromatography-mass spectrometry. OPFRs were detected in all the sediments at concentrations ranging from 1.52~6.17ng/g. Tris (2-chloroiso-propyl) phosphate (TCPP) was the dominant compound, the highest concentration was 51.64ng/g, followed by TPP, TCEP and TDCP with highest concentrations 22.03, 9.51 and 6.09ng/g, respectively. The other alkylated OPFRs were not detected, with the exception of triethyl phosphate (TEP). Highly significant correlation($r=0.74, P<0.001$) between the concentrations of OPFRs and total organic carbon (TOC) was observed, indicating that TOC play a key role in determination of chlorinated OPFRs levels in the sediments. Although the total concentrations of the assessed OPFRs (average value of 25.43ng/g) were much lower than those of PBDEs (average value of 588ng/g), more environment concerns should be given for these emerging pollutants with the ban of the PBDEs in the worldwide.

Key words: organophosphorus flame retardants; sediments; Dongjiang River

有机磷系阻燃剂(organophosphorus flame retardants, OPFRs)是阻燃剂的一种, 它的主要成分为有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs). 在生产生活中常作为阻燃剂、增塑剂、液压油、聚氨酯泡沫等, 广泛应用于建材、纺织、化工及电子等行业^[1]. 随着对卤系阻燃剂的生产和管理越来越严格, 磷系阻燃剂由于具有多种优点而成为合适的新型替代品, 在阻燃无卤化的进程

中其使用量将日益增加^[2]. 根据欧洲阻燃剂协会(EFRA)的统计, 仅作为阻燃剂用的 OPFRs 类物质, 2006 年西欧产量大约为 91000t/年, 比 2001 年提高了 9.6%^[3]. 中国是 OPFRs 的使用大国, 据报

收稿日期: 2014-01-28

基金项目: 环境保护部公益项目(201309030-02); 国家自然科学基金(41273118, 41230639)

* 责任作者, 研究员, luoxiaoj@gig.ac.cn

道,2007 年中国 OPFRs 的生产量高达 7 万多 t, 出口 4 万余 t^[4].但近几年来大量的研究指出 OPFRs 也具有极大的生物负面效应,如三苯基磷酸酯(TPP)和三丁基磷酸酯(TnBP)可能有神经毒性,三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP)、三(1,3-二氯异丙基)磷酸酯(TDCP)、三(1-氯-2-丙基)磷酸酯(TCPP)对动物有致癌性^[5].TPP 会导致接触性皮炎,也是人体内单核细胞羧化酶的强效抑制剂^[6].目前在室外大气、室内灰尘、地表水、地下水、湖泊、沉积物及生物体中均已检测到了 OPFRs 的存在^[5,7-13].因此, OPFRs 的污染也越来越受到关注.

目前,国外关于沉积物中 OPFRs 的污染已有一些报道^[14].但在国内,OPFRs 的环境污染研究刚起步,相关报告较为少见^[15].东江三角洲地处东莞地区,该区域是我国制造业特别发达的区域,也是各类阻燃剂潜在的高污染区.前期的研究已经证实该区域存在较高的溴系阻燃剂污染,如多溴联苯醚、六溴环十二烷、四溴双酚 A 和十溴二苯乙烷^[16-18],但关于该区域中磷系阻燃剂的污染还未见报道.

本研究建立了索氏抽提、HLB 固相萃取柱分离净化和气相色谱质谱联用仪(GC-MS-EI/SIM)定量分析沉积物中 OPFRs 的方法,对 8 种

OPFRs:三乙基磷酸酯(TEP)、三异丙基磷酸酯(TiPrP)、三丙基磷酸酯(TPrP)、TnBP、TPP、TCEP、TCPP、TDCP 在东江三角洲水体表层沉积物中的含量及分布进行了研究.

1 材料与方法

1.1 实验材料与样品采集

正己烷、二氯甲烷、丙酮均为分析纯,购于广州市金华大化学试剂有限公司,经全玻璃系统重蒸后使用;甲醇、乙酸乙酯均为色谱纯,购于美国 Honeywell 公司;超纯水由购于厦门锐思捷公司的超纯水系统制备,使用前要求电阻率为 18.2M Ω·cm;Waters Oasis HLB 固相萃取柱(200mg, 6mL)购于美国 Waters 公司.

标准品: TEP、TiPrP、TPrP、TnBP、TPP、TCEP、TCPP、TDCP 8 种 OPFRs 目标物单标、回收率指示物 TnBP-d27 及内标 TPP-d15 均购于百灵威公司.

样品采集时间为 2009 年 7 月至 2010 年 10 月,使用不锈钢抓斗取样器采集东江流域表层沉积物(顶部 5cm),具体细节见参考文献[16],本文选取其中的 17 个样点进行分析,在前期的研究中,本课题获取了这 17 个样点的总有机碳(TOC)含量^[16-17],采样点位置见图 1.

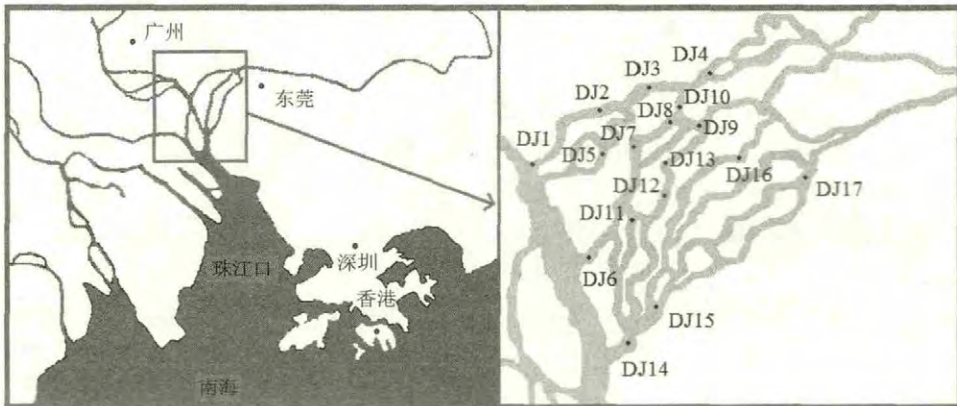


图 1 东江流域采样点位置示意
Fig.1 Sampling sites in Dongjiang River

1.2 样品处理

沉积物样品经冷冻干燥后磨匀,称取 5g 左右

样品用 200mL 二氯甲烷索氏抽提 24h,抽提前在样品中加入 150ng 的回收率指示物 TnBP-d27,

并在圆底烧瓶中加入活化好的铜片 5g 用于脱硫。抽提液旋转蒸发浓缩后,置换溶剂为 10mL 的甲醇,再溶于 500mL 的超纯水中。摇匀混合后的样品液过 HLB 固相萃取柱进行净化,HLB 柱使用前依次各用 4mL 乙酸乙酯、4mL 甲醇、4mL 超纯水活化,吸附目标物后的 HLB 柱先在缓和氮气下吹 20min 进行填料干燥,再用 2 × 4mL 乙酸乙酯洗脱。用无水硫酸钠除水后进行浓缩,最后转移至细胞瓶氮吹至近干,用正己烷定容至 300 μ L,仪器分析前加 150ng 的内标 TPP-d15。

1.3 仪器分析

Agilent GC-MS 7890/5975 色谱-质谱联用仪,电子轰击电离(EI),选择离子监测模式(SIM),色谱柱采用 DB-5MS (30m × 0.25mm × 0.25 μ m, J&W Scientific)。升温程序为:70 (保留 2min),以 15 /min 上升至 300 (保留 10min),进样方式为 1 μ L 不分流进样,载气为氦气,流速为 1.5mL/min,进样口温度 290 ,界面温度 290 ,离子源温度 230 ,四级杆温度 150 。

1.4 质量保证与质量控制(QA/QC)

实验用所有玻璃器皿经重铬酸钾/浓硫酸洗涤后,放置 4~5h,然后用自来水和去离子水依次冲洗干净,烘干后再于 450 的马弗炉中灼烧 4h。使用前所有玻璃器皿再分别用丙酮、二氯甲烷和正己烷荡洗。在整个前处理过程中尽量减少与空气的接触,减少来自室内环境的污染。

在分析过程中,进行了严格的质量保证与质量控制措施,包括方法空白、空白加标、基质加标、基质平行样;在实际样品分析时,每批样品设置一个流程空白,并在抽提前向所有样品中加入回收率指示物标样 TnBP-d27,用于监控整个操作过程的回收率。

2 结果与讨论

2.1 分析方法的准确性与适用性

对 8 种 OPFRs 目标物及两种氘代标样定性所采用的特征离子与保留时间见表 1。各目标物采用 7 点校正曲线进行定量,标准曲线的浓度范围为 20~2000ng/mL,回归方程呈良好的线性关系。实际样品最后定量结果经空白校正,未经回

收率校正,回收率指示物 TnBP-d27 的可接受回收率范围为 75%~120%。

仪器检测限(LOD)定义为 3 倍信噪比时的进样浓度,8 种 OPFRs 的 LOD 为 0.2~3ng/mL(表 2)。方法空白中,TEP、TiPrP、TPrP 未被检出,而 TnBP、TPP、TCEP、TCPP、TDCP 均有检出。在 OPFRs 的分析检测中,空白污染是一个较难的问题,实验室内空气、所用的实验器材都可能带来污染^[14]。对于空白中未检出的化合物,方法检测限(LOQ)采用 5 倍信噪比的标准计算;对于空白中检出的化合物,LOQ 为空白均值与 3 倍的标准偏差之和。以 5g 干重沉积物、定容体积 300 μ L 为基准,计算出 8 种 OPFRs 的 LOQ 为 0.06~5.91ng/g,与由其他方法分析沉积物时获得的 LOQ 范围相当,如 LC-MS/MS (0.48~11ng/g)及 GC-ICP-MS (2~4ng/g)^[5,19]。

表 1 OPFRs 的保留时间、扫描离子、标曲线性拟合度
Table 1 The selected ions, retention time, linearity for the determination of OPFRs

目标物	保留时间 (min)	定性离子 (m/z)	定量离子 (m/z)	标曲拟合度 (R ²)
TEP	6.14	155、127	155	0.999
TiPrP	6.96	125、183	183	0.999
TPrP	8.86	123、183	183	0.999
TnBP	11.10	155、211	211	0.999
TCEP	12.02	249、251	251	0.999
α -TCPP	12.33	277、279	277	0.999
β -TCPP	12.39	277、279	277	0.999
TDCP	15.76	379、381	381	0.999
TPP	16.20	325、326	326	0.999
TnBP-d27 ^a	10.97	103、231	231	
TPP-d15 ^b	16.13	339、341	339	

注:^a回收率指示物;^b内标

空白加标和基质加标的分析结果见表 2。对于 TPrP、TnBP、TCEP、TCPP、TDCP、TPP,方法取得了良好的回收性与重复性。但对 TEP 与 TiPrP,方法回收率较差。其原因可能是由于这两种物质的挥发性较高,在浓缩步骤中损失较大,如 Van 等^[20]所用方法 TEP 的回收率只有 31%,Martinez-Carballo 等^[5]获得 TEP 的最高回收率为 63%。因此本方法对于 TEP 与 TiPrP 的定量分析

还有进一步改进的余地。

2.2 东江表层沉积物中 OPFRs 的浓度水平与分布模式

由表 3 可知, TiPrP、TPrP 和 TnBP 在所有样品中均未检出。TEP 在其中的 10 个样品中被检出, 浓度范围为 0.47~4.58ng/g dw。由于本方法对 TEP 较低的回收率, 可能低估了 TEP 的污染水平。TCEP、TCPP、TDCP 及 TPP 具有较高的检出率, 其中 TCPP 含量最高(最大值 51.64ng/g), 其次为 TPP、TCEP、TDCP, 最大值分别为 22.03, 9.51, 6.09ng/g。这 4 种 OPFRs 的总浓度范围为: 1.52~86.17ng/g, 平均 25.43ng/g。

在东江的 17 个样点中, DJ9(77.01ng/g) 与

DJ10(86.17ng/g) 两点 OPFRs 浓度明显高于其他采样点(表 3), 其附近的 DJ3 点(28.92ng/g) 浓度也明显高于其上、下游河段的 DJ4(2.48ng/g) 与 DJ2(9.06ng/g), 这一区域分布特点可能表明该区域附近存在 OPFRs 污染源。东江三角洲南端下游 DJ14 和 DJ15 的浓度明显低于其上游河段的 DJ16(38.22ng/g) 与 DJ17(23.30ng/g), 可能表明其下游排放源较少, OPFRs 在水体迁移过程浓度自然下降。DJ9-DJ13-DJ12-DJ14 顺着河流方向, OPFRs 的浓度也呈逐渐降低趋势。东江北干流 4 个站点的 OPFRs 浓度较其他支流站点低, 可能是由于主干流河水流量大而造成污染物的稀释所致。

表 2 目标物的检出限、空白加标与基质加标的回收率及相对标准偏差

Table 2 Detection limits, recoveries and relative standard deviations of spiked blanks and spiked matrices

目标物	仪器检出限 (ng/mL)	方法检出限 (ng/g)	空白加标(n=3)		基质加标(n=3)	
			平均回收率(%)	相对标准偏差(%)	平均回收率(%)	相对标准偏差(%)
TEP	3	0.18	20	37	-	-
TiPrP	2	0.12	41	34	55	16
TPrP	1	0.06	65	8	75	4
TnBP	0.2	0.88	80	5	81	2
TCEP	2	3.27	103	5	103	3
α -TCPP	1	0.97	90	5	94	4
β -TCPP	0.3	0.26	101	10	108	5
TDCP	2	0.85	100	6	99	3
TPP	0.2	5.91	114	4	97	7
TnBP-d27 ^a			120	7	111	5

注:^a回收率指示物;“-”为低于检测限

目前关于沉积物中 OPFRs 的数据报道较少, 且较大样品量的数据尤其缺乏。在西班牙加西利亚河口及附近小河流的沉积物样品中, 仅有两个样品检测到 OPFRs, 一个检测到 TCEP 为(45.9±0.1)ng/g, TPP 为(6.4±0.3)ng/g, 另一个检测到 TCPP 为 38ng/g^[8], 这些数据与本研究中的浓度水平基本相当。2009 年, Chung 等^[21]采集位于台湾西南海岸 Tai-shi 和 Chi-ku 两地牡蛎养殖厂的海洋沉积物与中坜市周边河流的沉积物, 对 5 种 OPFRs 进行分析, 结果表明除 MDPP(甲基二苯基磷酸酯)低于检测限外, 其余 TCEP、TDCP、TCPP、TPP 的总含量为 1.0~12.6ng/g。2012 年,

Cao 等^[15]测得中国太湖沉积物里 7 种 OPFRs (TnBP、TCEP、TCPP、TDCP、TPP、三甲苯基磷酸酯[TTP]、三(2-丁氧乙基)磷酸酯[TBEP])的总含量为 3.38~14.25ng/g。上述水体沉积物中 OPFRs 的浓度均低于东江水平。2007 年, Martinez-Carballo 等^[5]的研究显示奥地利内的多瑙河(Danube)几乎不受 OPFRs 污染, 而施韦夏特河(Schwechat)沉积物中 TCPP、TCEP、TPP 分别高达 1300, 160, 160ng/g, 里辛河(Liesing)里 TCPP 达 95ng/g, 均高于东江水平。Kawagoshi 等^[22]在日本大阪北港的海基固体废物处置场里发现了更高含量的 OPFRs, 其中 TCEP、TCPP、TDCP、

TPP 分别达 7395,1181,709, 130ng/g,远高于周边 海洋,也远高于东江水平.

表 3 东江各采样点沉积物中 OPFRs 的浓度(ng/g,以干重计)与分布

Table 3 Concentrations and distribution of OPFRs in sediments from Dongjiang River(ng/g, dw)

样点	TnBP-d27 回收率(%)	TEP	TiPrP	TPrP	TnBP	TCEP	TCPP	TDCP	TPP	∑4OPFRs ^a
DJ1	103	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.39	4.94	0.90	2.38	8.60
DJ2	110	0.93	<LOD	<LOD	<LOD	1.33	5.72	0.98	1.03	9.06
DJ3	95	2.13	<LOD	<LOD	<LOD	3.65	12.71	1.88	10.67	28.92
DJ4	101	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.52	1.71	0.25	<LOQ	2.48
DJ5	94	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.20	26.93	1.57	3.25	33.94
DJ6	97	1.68	<LOD	<LOD	<LOD	2.40	8.10	1.33	8.54	20.36
DJ7	95	1.87	<LOD	<LOD	<LOD	9.51	15.14	5.87	7.13	37.65
DJ8	99	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.77	5.97	1.36	2.88	12.98
DJ9	82	4.58	<LOD	<LOD	<LOD	8.30	40.97	6.09	21.64	77.01
DJ10	76	3.30	<LOD	<LOD	<LOD	6.54	51.64	5.96	22.03	86.17
DJ11	116	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.26	3.82	0.63	0.89	5.60
DJ12	94	0.96	<LOD	<LOD	<LOD	2.18	9.98	4.02	5.15	21.33
DJ13	102	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1.17	11.23	1.48	3.93	17.81
DJ14	102	0.51	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	2.47	0.50	4.42	7.39
DJ15	116	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	1.45	0.07	<LOQ	1.52
DJ16	96	0.47	<LOD	<LOD	<LOD	1.09	26.74	2.40	7.99	38.22
DJ17	87	1.84	<LOD	<LOD	<LOD	1.31	9.25	3.57	9.17	23.30
平均值	98					2.57	14.04	2.29	6.54	25.43

注:LOD为仪器检测限;LOQ为方法检测限;^a为TCEP、TCPP、TDCP、TPP浓度和

2.3 OPFRs 的组成模式

OPFRs 的组成见图 2.这种组成模式与现有研究基本一致.氯代类 OPFRs 在大多数沉积物中均为主要污染物^[5,8,15,19,22],这可能与氯代类 OPFRs 相对较大的需求量有关^[23].TEP、TPrP、TnBP、TiBP、TBEP 等非氯代类 OPFRs 在沉积物中也常被检出,但含量一般低于氯代类 OPFRs.然而中国太湖沉积物中含量最高的为 TBEP, TnBP 与 TPP 的含量也接近于氯代类 OPFRs^[15]. Marklund 等^[24]在瑞典污水处理厂的污泥里中发现 2-乙基己基双二苯基磷酸酯(EHDPP)含量最高,TBEP、TiBP、TBP、TPP 的含量也均超过 TDCEP.在检出的 3 种氯代 OPFRs 中,TCPP 所占比例最高,其次为 TCEP,TDCEP 最少(图 2),这与台湾中坜市周边河流沉积物中的情况一致^[21].TCPP 含量最高的情况也出现在奥地利的施韦夏特河^[5],而日本大阪北港的海基固体废物处置场则以 TCEP 含量最高,其后依次为 TCPP、TDCEP、TPP^[22].

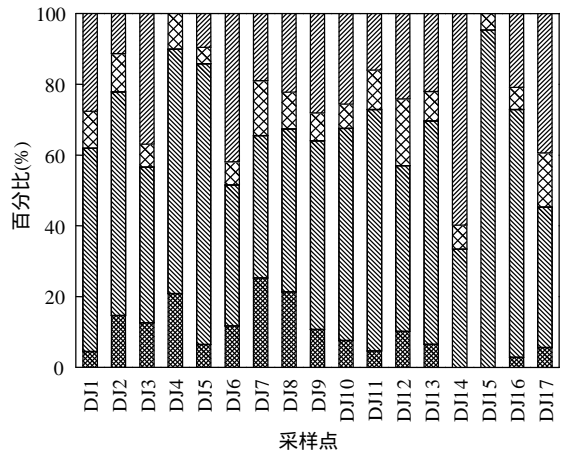


图 2 沉积物中各磷系阻燃剂的含量百分比

Fig.2 Distribution of individual organophosphorus flame retardant in sediments from Dngjiang River

▨ TPP ▩ TDCEP ▤ TCPP ▧ TCEP

OPFRs 的组成模式与其在不同区域的使用量有关.TCPP、TCEP、TDCEP 均主要作为阻燃剂应用于聚氨酯泡沫中.在西欧,TCPP 大约占氯代

类 OPFRs 的 80%,按使用量算,是最主要的 OPFR^[14].另外由于 TCEP 具有生物毒性,结构相似的 TCP 逐渐取代 TCEP 是解释 TCP 在很多研究中含量最高的又一个重要原因^[14].TDCP 的产品种类与 TCP 相似,但市场价格高于后者,因此仅在对阻燃效果要求高时才使用,这可能是 TDCP 在三种氯代类 OPFRs 中所占比例最小的原因^[14].TPP 主要应用于液压油、增塑剂,也可作为卤代阻燃剂的替代品用于电子设备等,使用量较高^[25],在沉积物中常被检出.除产量与使用情况而导致的复杂污染源外,影响 OPFRs 在沉积物中组成的因素还有很多.Kawagoshi 等^[26]发现固体废物处置场沥出液中含氯类 OPFRs 的生物可降解性比烷基类 OPFRs 差,其中 TCP 尤其稳定,而 TPP 与 TTP 在有氧条件下可快速降解.此外,具有相对较高的水溶性也是沉积物中一些烷基类 OPFRs 较少被检出的一个原因.

2.4 OPFRs 与总有机碳的相关性

$P<0.001$),3 个氯代 OPFRs 也与 TOC 存在显著的正相关性(图 3).这些结果表明沉积物中 TOC 的含量对氯代类 OPFRs 的分布起重要作用,3 种氯代 OPFRs 可能有相同的来源和类似的环境演化过程.3 种氯代 OPFRs 的 $\log K_{ow}<4$,较高的溶解性使其容易在传输运移过程中参与不同介质之间的再分配过程,从而向高有机碳沉积物中富集.东江沉积物中的 OPFRs 含量(均值 25.42ng/g)远低于 PBDEs(均值 588ng/g)^[17],说明溴系阻燃剂目前仍是东莞地区主要的阻燃剂.但随着 PBDE 的禁用,OPFRs 的污染需要引起进一步的关注.

3 结论

3.1 东江 17 个沉积物样点中,所有样品中均检测到了 OPFRs,以 TCP、TCEP、TDCP 及 TPP 为主,而其他烷基类 OPFRs 除 TEP 外未被检出; 4OPFRs 范围为 1.52~86.2ng/g,平均 25.4ng/g.

3.2 4OPFRs 与 TOC 之间存在极显著相关性,说明沉积物中 TOC 的含量对氯代类 OPFRs 的分布起重要作用;DJ9 与 DJ10 两点的 OPFRs 总浓度明显高于其他样点,表明该区域附近可能存在特定污染源;东江沉积物中的 OPFRs 含量远低于 PBDEs,说明溴系阻燃剂目前仍是东莞地区主要的阻燃剂.

参考文献：

[1] 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.
 [2] 湘教育.我国有机磷阻燃剂产业的分析与展望 [J]. 化学进展, 2011,30(1):210-215.
 [3] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments [J]. Chemosphere, 2003,53(9):1137-1146.
 [4] 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]. 化学进展, 2010,22(10):1983-1992.
 [5] 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.
 [6] Tollback J, Tamburro D, Crescenzi C, et al. Air sampling with

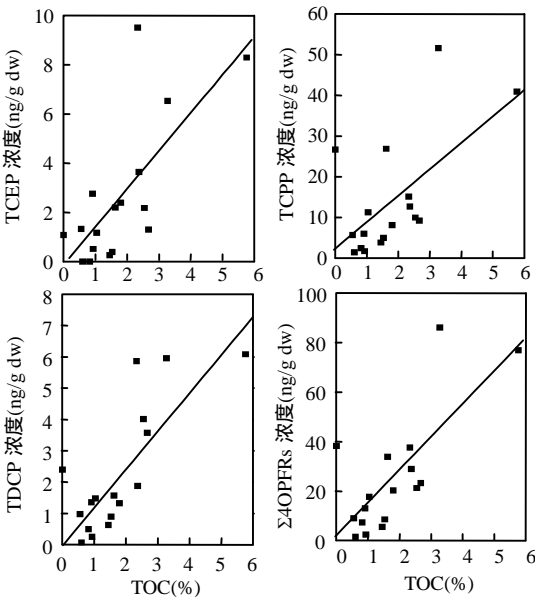


图3 OPFRs 与 TOC 的相关性

Fig.3 Correlations between the concentrations of OPFRs and total organic carbon (TOC)

为了解 OPFRs 的空间分布与 TOC 之间的关系,进行了相应的相关性分析.结果显示,

4OPFRs 与 TOC 存在极显著相关性($r=0.74$,

- 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.
- [7] Andresen J, Bester K. Elimination of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in drinking water purification [J]. *Water Research*, 2006,40(3):621-629.
- [8] Garcia-Lopez M, Rodriguez 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.
- [9] 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.
- [10] Moller A, Sturm R, Xie Z Y, 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]. *Environmental Science and Technology*, 2012,46(6):3127-3134.
- [11] Stapleton H M, Klosterhaus S, Eagle S, et al. Detection of organophosphate flame retardants in furniture foam and US house dust [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(19):7490-7495.
- [12] 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 and Technology*, 2008,42(6):1898-1903.
- [13] 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.
- [14] van der Veen I, de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J]. *Chemosphere*, 2012,88(10):1119-1153.
- [15] Cao S, Zeng X, Song H, et al. Levels and distributions of organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment from Taihu Lake, China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012,31(7):1478-1484.
- [16] Feng A-H, Chen S-J, Chen M-Y, et al. Hexabromocyclododecane (HBCD) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in riverine and estuarine sediments of the Pearl River Delta in southern China, with emphasis on spatial variability in diastereoisomer- and enantiomer- specific distribution of HBCD [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012,64(5):919-925.
- [17] Chen S-J, Feng A-H, He M-J, et al. Current levels and composition profiles of PBDEs and alternative flame retardants in surface sediments from the Pearl River Delta, southern China: Comparison with historical data [J]. *Science of the Total Environment*, 2013,444:205-211.
- [18] 曾艳红,罗孝俊,孙毓鑫,等.东江下游入河排污水卤系阻燃剂质量浓度及排放通量 [J]. *环境科学*, 2011,32(10):2891-2895.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Ingerowski G, Friedle A, Thumulla J. Chlorinated ethyl and isopropyl phosphoric acid triesters in the indoor environment-An inter-laboratory exposure study [J]. *Indoor Air-International Journal of Indoor Air Quality and Climate*, 2001,11(3):145-149.
- [24] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005,39(19):7423-7429.
- [25] 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.
- [26] 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.

作者简介:阮伟(1987-),男,湖北黄冈人,中国科学院广州地球化学研究所硕士研究生,研究方向为有机污染物的地球化学过程。