

# 太原市 PM<sub>2.5</sub> 中有机磷阻燃剂初步研究: 污染特征及季节变化

郭志明<sup>1</sup>, 刘 颀<sup>2</sup>, 申铠君<sup>2</sup>, 李 军<sup>2\*</sup>, 于志强<sup>2</sup>, 张 干<sup>2</sup>

(1. 中国辐射防护研究院, 太原 030006; 2. 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, 广州 510640)

**摘要:** 2013年10月至2014年7月,在太原城区,分4个月采集大气细颗粒物,每个月选取4个样品,分析了颗粒物上8种有机磷酸酯阻燃剂(OPFRs)的浓度与组成。结果表明,大气PM<sub>2.5</sub>样品中OPFRs总浓度算术平均值为890±486 pg/m<sup>3</sup>,其中三种含氯有机磷阻燃剂(TCEP, TCPP和TDCPP)占总量的80%,其他5种无氯OPFRs占总量的20%。化合物组成上,以TCPP(38.5%)最高,其次分别为TCEP(34.6%)、TPP(9.6%)、TDCPP(6.9%)、TTP(5.1%)、TBP(3.2%)、EhDPP(1.1%)和TEHP(0.8%)。季节变化来看,夏秋季样品中OPFRs浓度较高,而冬春季样品浓度较低,且在化合物组成上,夏秋季样品中含氯OPFRs相对浓度要高于冬春季样品。相关分析显示,有机磷阻燃剂浓度变化与颗粒物浓度、有机质含量高低和环境温度无相关性,而主要与气团来源有关。

**关键词:** 有机磷阻燃剂; 太原; 大气细颗粒物; 季节变化; 后推气流轨迹

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2016)06-0600-05 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2016.06.002

磷系阻燃剂已有150多年的使用历史,分为无机磷阻燃剂(inorganic phosphorus flame retardants)和有机磷阻燃剂(organophosphorus flame retardants, OPFRs),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。由于OPFRs优越的阻燃效果以及多溴联苯醚类阻燃剂在世界范围逐渐禁用,作为最佳取代物的有机磷阻燃剂近年来在世界范围内的需求量与生产量都有了大幅增加。根据欧洲阻燃剂协会(European flame retardants association, EFRA)的统计,仅作为阻燃剂的OPFRs类物质2006年西欧产量大约为9.1万吨,比2005年提高了7.1%。同年欧洲预计总阻燃剂(FR)的消费量为46.5万吨,而与占其中20%的有机磷阻燃剂相比,溴系阻燃剂只占了10%<sup>[1]</sup>。根据相关机构统计,2007年我国有机磷阻燃剂生产7万多吨,出口4万余吨;2011年中国OPFRs的生产估计达到近10万吨,且每年以15%的速度增长。对于有机磷阻燃剂的生产 and 消费如此快速的增长,其可能引起的生

物毒性和环境污染及其效应逐渐受到关注<sup>[2-3]</sup>。

研究表明,多种OPFRs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<sup>[4-5]</sup>。一些代表性的OPFRs,如磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)已经达到了欧盟对于化学物质的毒性筛选标准。OPFRs会在环境中长久存在,如TCEP和磷酸三(2-氯异丙基)酯(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OPFRs在环境介质中的分布、迁移的报道在逐年增加<sup>[6-9]</sup>,而鲜有报道关于此类污染物在我国城市大气细颗粒物中的浓度与分布。

大气细颗粒物对人体健康产生重要的危害,而颗粒物上的毒害污染物会加剧细颗粒物对人体健康的影响。华北地区是我国甚至全球PM<sub>2.5</sub>污染最为严重的地区之一,近年来该地区主要城市灰霾频发。本文在太原市市区进行为期1年的采样观测,探讨该地区大气PM<sub>2.5</sub>中有机磷阻燃剂的浓度水平、组成特征和季节变化。

收稿日期: 2016-01-04; 改回日期: 2016-03-25

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAC22B04)。

第一作者简介: 郭志明(1969-),男,学士,副研究员,主要从事环境影响评价。E-mail: GZM603@163.com.

\* 通讯作者: 李军(1972-),男,博士,研究员,研究方向为环境有机地球化学。E-mail: junli@gig.ac.cn.

## 1 材料与方 法

### 1.1 采样点

采样点位于太原市小店区学府街的中国辐射防护研究院主楼楼顶,楼高为9层,距离学府街主干道直线距离约50 m,周边为商业区和居民区。

### 1.2 样品采集

采用撞击式空气动力学切割大流量采样仪和微孔石英纤维滤膜来捕集大气中的 PM<sub>2.5</sub>。采样器为上海新拓实验仪器科技公司制造,采样流量为300 L/min。石英滤膜为 PALL 公司产品,孔径为0.7 mm,石英滤膜在采样前通过450 °C 预烧8 h 去除可能的有机物。为了避免有机组分挥发,分析前样品于-20 °C 冷藏。采样频率为24 h/次,采样分4个阶段,分别为秋末冬初2013年10月16日到11月16日,冬季取暖期2013年12月21日到2014年1月21日,春季2014年3月21日到4月21日和夏季2014年6月23日到7月23日,每季选取4个样品(每周1个)测定有机磷阻燃剂。

### 1.3 样品处理与分析

采样后的石英滤膜加入一定量的回收率指示物 d<sub>12</sub>-TCEP,用二氯甲烷索氏抽提48 h,抽提液经旋转蒸发器浓缩并转换至1 mL 正己烷溶液,然后通过 ENVI-Florisil 的固体正相萃取(Solid-Phase Extraction,简称 SPE)柱。用10 mL Hex:DCM=8:2 混合溶液冲洗,此部分洗脱液保留,留作他用,然后,用10 mL 乙酸乙酯溶剂冲洗 SPE 柱子,收集洗脱液,氮吹浓缩定容,加入定量内标,分析 OPFRs。

分析8种有机磷阻燃剂,包括磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(Tris(1,3-dichloroisopropyl) phosphate, TDCPP)、2-乙基己基二苯基磷酸酯(2-Ethylhexyl diphenyl phosphate, EhDPP)、磷酸三(2-氯异丙基)酯(Tris(1-chloro-2-propyl) phosphate, TCPP)、磷酸三丁酯(Tributyl phosphate, TBP)、磷酸三苯酯(Triphenyl phosphate, TPP)、磷酸三辛酯(Tris(2-ethylhexyl) phosphate, TEHP)、磷酸三甲苯酯(Tritolyl phosphate, TTP)和磷酸三(2-氯乙基)酯(Tris(2-chloroethyl) phosphate, TCEP)。用 Agilent 7000 C 三重四级杆气相色谱质谱联用仪 GC-MS/MS 进行定量,离子源为 EI 源,进样口温度设为280 °C,采用不分流模式,色谱柱为 DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)毛细管柱。升温程序:90 °C 下保留1 min,然后以8 °C/min 的速率升至170 °C,

再以4 °C/min 的速率升至250 °C,然后以10 °C/min 的速率升至300 °C 并保留10 min。进样体积为1 μL,载气流量为1 mL/min。

### 1.4 质量控制和质量保证

在采样和处理过程中,设置了野外和实验室空白,以检验整个实验的污染情况。结果表明,实验室空白和野外空白中均有部分化合物可检出。仪器检测限(IDL)定义为3倍信噪比(S:N=3),当色谱峰 S/N≥3,认为该化合物可检出。方法检测限(MDL)定义为3倍的IDL。d<sub>12</sub>-TCEP 的回收率为80.1%~106.6%,OPFRs 浓度经实验室空白和回收率校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓度组成

太原市大气 PM<sub>2.5</sub> 中8种 OPFRs 的总浓度范围为283~1 750 pg/m<sup>3</sup>,算术平均值为890±486 pg/m<sup>3</sup>(表1)。含氯有机磷阻燃剂(Cl-OPFRs)(包括TCEP、TCPP和TDCPP)浓度最高,浓度范围为236~1 450 pg/m<sup>3</sup>,算术平均值为713±401 pg/m<sup>3</sup>。非氯有机磷阻燃剂浓度较低,浓度范围为40.0~558 pg/m<sup>3</sup>,算术平均值为177±135 pg/m<sup>3</sup>。各化合物中 TCPP 的浓度最高,平均占总磷代阻燃剂的38.5%,其次为TCEP,占总量的34.6%。由于TCEP的毒性高于TCPP,欧洲从2008年开始全面禁用TCEP。在本研究中,TCEP与TCPP的浓度相当,这说明在我国仍然有大量的此类污染物在使用,值得关注。其他化合物,如TPP、TDCPP、TTP、TBP、

表1 太原市大气细颗粒物中 OPFRs 的浓度

Table 1 Concentration of OPFRs

项目	in PM <sub>2.5</sub> in Taiyuan City		pg/m <sup>3</sup>
	算术平均值	范围	
TCEP	308±227	83~904	235
TCPP	343±236	55~708	305
TDCPP	61.6±39.3	18.8~146	48.7
TBP	28.7±21.6	6.5~85.5	19.8
TTP	45.4±43.5	3.5~183	33.4
EhDPP	9.8±9.5	0.0~32.8	6.3
TEHP	7.2±7.3	0.0~29.6	5.9
TPP	85.7±76.0	15.3~287	55.1
Σ <sub>8</sub> OPEs	890±486	283~1 750	855
Σ <sub>3</sub> Cl-OPEs	713±401	236~1 450	605
Σ <sub>5</sub> non-Cl-OPEs	177±135	40.0~558	137

注: Σ<sub>3</sub>Cl-OPEs=TCEP+TCPP+TDCPP。

EhDPP 和 TEHP, 相对浓度分别为 9.6%、6.9%、5.1%、3.2%、1.1% 和 0.8%。

由于大多数 OPFRs 研究工作所测目标化合物数量不完全一致, 因此, 总浓度对比无说服力。表 2 中列出了比较常见的 OPFRs 单体的浓度。太原市大气 OPFRs 含量与美国的芝加哥和 Cleveland 大气浓度相当, 且化合物组成也类似<sup>[10]</sup>。与挪威的奥斯陆与日本的 Shimizu 相比, 太原市大气中 TCEP 和 TBP 浓度较低<sup>[11]</sup>。在一些远离人类活动的地区, 大气中也发现较高浓度的 OPFRs, 如在北极地区, 总 OPFRs 浓度最高到了 1 270 pg/m<sup>3</sup>, 且含氯 OPFRs 是主要的化合物; 在南极地区, OPFRs 总浓度也达到 1 000 pg/m<sup>3</sup>, 浓度最高的化合物为 TCPP, 该结果与太原观测的结果是一致的<sup>[12]</sup>。这说明此类污染物在全球分布广泛, 且以氯代 OPFRs 为主。

表 2 部分 OPFRs 化合物在城市大气中浓度  
Table 2 Concentration of individual OPFR compound around the world

城市	TBP	TCEP	TCPP	TDCPP	TPP	TEHP	参考文献
美国, 芝加哥	176	118	407	79	108	42	[10]
美国, Cleveland	125	104	322	106	181	57	[10]
挪威, 奥斯陆	570	1 450	490	<40~ 270	<60~ 1 000	n.a.	[11]
日本海	33	1 961	619	52	97	38	[12]
太原	28.7	308	343	61.6	85.7	7.2	本研究

为了进一步探讨 OPFRs 化合物之间的同源性, 对 8 种 OPFRs 化合物进行相关性分析(表 3)。结果显示, 化合物之间的相关性无一致性表现, 体现为个别化合物之间有显著性相关, 而 TDCPP 与其他

化合物之间都无显著性相关。造成这种现象的可能原因, 一是与不同产品的具体使用情况有关, 二是与不同化合物在大气中的光降解特性和在颗粒物上的吸附效应有关。

表 3 大气 PM<sub>2.5</sub> 中 OPEs 的 8 种化合物之间相关关系  
Table 3 Correlations of individual OPFR compound

项目	TCPP	TDCPP	TBP	TTP	EhDPP	TEHP	TPP
TCEP	0.553*		0.626**	0.6*		0.556*	
TCPP			0.894**			0.609*	0.7**
TDCPP							
TBP				0.574*		0.703**	0.829**
TTP					0.553*		0.674**

注: \* 在 0.05 水平上显著相关; \*\* 在 0.01 水平上显著相关。

## 2.2 季节变化

大气细颗粒物中 OPFRs 浓度的季节变化如图 1 所示。总的来说, 有机磷阻燃剂总浓度在夏秋季达到最高值, 在冬季达到最低值。从单个化合物来看, 由于 TCEP 和 TCPP 是主要化合物, 其季节变化趋势与总 OPFRs 的趋势较一致, 也表现出夏季高、冬季低的特点。这两种化合物的分子量较低, 分别为 285.5 和 327.5, 属于半挥发性有机物, 在夏季环境温度较高时, 易从各种产品中挥发进入大气, 可能是导致夏季较高的主要原因<sup>[13]</sup>。在化合物组成上, 也显现出了比较明显的季节差异, 秋冬季样品中, TCEP 和 TCPP 占总量的相对含量要低于春夏季, 不同季节除了温度的差异, 不同方向来源的气团所携带来的不同污染物组合可能是导致这种差异的主要原因, 具体风速与风向对其影响将在下一部分讨论。

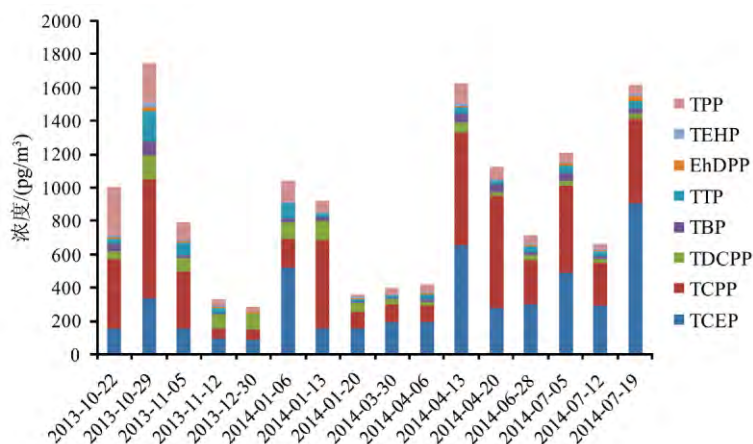


图 1 太原市大气细颗粒态 OPFRs 的季节变化与组成

Fig.1 Seasonal variation and composition of OPFRs in fine particle from Taiyuan City

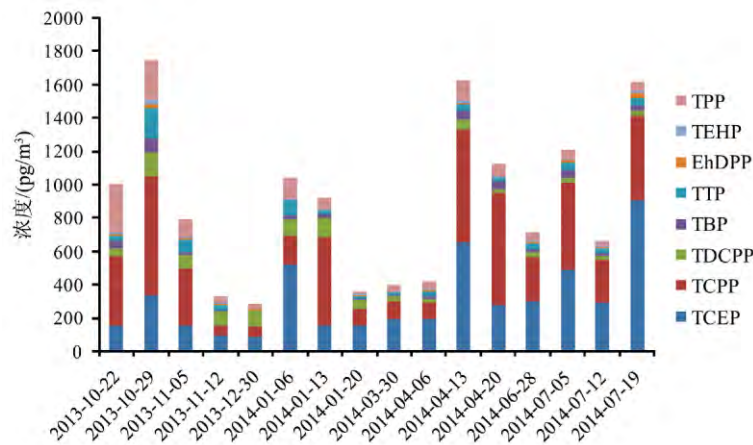


图 2 后推 96 h 气流轨迹图

Fig.2 Result of 96 hour back-trajectories of air masses for Taiyuan City

### 2.3 影响因素

有机磷阻燃剂为疏水性有机污染物,易吸附在颗粒物的有机相中,因此大气中颗粒物浓度的多少,以及颗粒物中有机质含量的高低会影响该类污染物在大气颗粒物中的浓度<sup>[13]</sup>。对 OPFRs 与 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度、有机碳和元素碳做相关性分析,结果显示,除了元素碳与 TCEP ( $-0.518$ ) 和 TCPP ( $-0.538$ ) 有较低的负相关关系外,其他都无显著性相关,显示了颗粒物本身特征不是影响 OPFRs 浓度高低的决定性因素。此外,环境参数也是影响大气中有机污染物的重要因素<sup>[13]</sup>。温度较高时,各种产品中的阻燃剂易挥发进入环境中。对温度与各化合物之间作相关性分析,结果显示,温度与 TDCPP 呈现负相关 ( $r=-0.514$ ,  $p=0.042$ ),与 EhDPP 呈现正相关 ( $r=0.782$ ,  $p<0.01$ ),与其他主要化合物之间无显著性相关,也即温度不是控制此类污染物浓度变化的决定性因素。风速和风向是影响大气中污染物浓度的最重要的环境因子,如气团来源于污染源区,配合较低的风速,则可以观察到高浓度、具有污染源区指纹特征的污染物组合;而风速较大,则利于污染物的扩散与稀释,大气中污染物浓度较低。对不同样品的气团来源做后推 96 h 的气流轨迹分析,结果如图 2 所示。在采集秋季的 3 个样品时(2013 年 10 月 22 日,10 月 29 日和 11 月 5 日),风速较小,且气团来源于太原市周边,这些样品中

OPFRs 含量高,且表现为除 TCEP 和 TCPP 以外的其他化合物相对含量较高的污染特征。而从 2013 年 11 月 12 日到 2014 年 4 月 6 日期间,风向来源于西北地区,且风速较大,此时的样品中 OPFRs 浓度较低。从 2014 年 4 月 13 日到夏季的所有样品,气团来源于山东或者华北其他地区,该地区是我国重要的阻燃剂生产基地,且此时大气温度较高,易导致工业产品挥发进入大气,进而在太原观测到高含量的 OPFRs,且以 TCEP 和 TCPP 为主要化合物的污染特征。

### 3 结论

1) 太原市大气 PM<sub>2.5</sub> 中 8 种 OPFRs 总浓度范围为 283 ~ 1 750 pg/m<sup>3</sup>,算术平均值为 890 ± 486 pg/m<sup>3</sup>,与国内外其他地区室外大气浓度相当。其中两种含氯有机磷阻燃剂 TCPP 和 TECP,是主要化合物,分别占总量的 38.5% 和 34.6%,化合物组成上与国内外其他地区相似。

2) PM<sub>2.5</sub> 中 OPFRs 总浓度,以及主要化合物 TCEP 和 TCPP 都呈现夏秋季较高,冬季较低的季节变化特点。

3) PM<sub>2.5</sub> 中 OPFRs 浓度与组成变化受颗粒物质量浓度、颗粒物有机质和环境温度的影响不大,而主要与风速、风向有关。

## 参 考 文 献

- [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] 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.
- [3] 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]. *Environment International*, 2015, 78: 1-7.
- [4] Van Der Veen I, De Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [5] National Institute of Chemical Safety, Hungary. Substance evaluation report 2012-Tributyl phosphate( TnBP) [R]. Hungary: EC, 2012.
- [6] 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.
- [7] Ciccioli P, Cecinato A, Brancaleoni M, *et al.* Chemical-composition of particulate organic-matter (POM) collected at terra-NOVA bay in Antarctica[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1994, 55: 47-59.
- [8] 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.
- [9] Castro-Jimenez J, Berrojalbiz N, Pizarro M, *et al.* Organophosphate ester( OPE) flame retardants and plasticizers in the open Mediterranean and Black Seas atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(6): 3203-3209.
- [10] Salamova A, Ma Y, Venier M, *et al.* High levels of organophosphate flame retardants in the Great Lakes atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, 1(1): 8-14.
- [11] 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 [J]. Report TA, 2008, 2367: 2008.
- [12] Moeller 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]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(6): 3127-3134.
- [13] 王小萍, 龚平, 姚檀栋. 偏远地区大气中持久性有机污染物研究进展 [J]. *环境科学*, 2008, 29(2): 273-282.

## Concentration and Seasonal Variation of Organophosphorus Flame Retardant in PM<sub>2.5</sub> of Taiyuan City, China

GUO Zhiming<sup>1</sup>, LIU Di<sup>2</sup>, SHEN Kaijun<sup>2</sup>, LI Jun<sup>2</sup>, YU Zhiqiang<sup>2</sup>, ZHANG Gan<sup>2</sup>

(1. China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** PM<sub>2.5</sub> samples had been collected in Taiyuan City, China from October 2013 to July 2014. Total of 16 samples were selected for organophosphorus flame retardant( OPFR) analysis. The average concentrations of  $\Sigma_8$ OPFRs were 890±486 pg/m<sup>3</sup>. Among the OPFRs, chlorinated OPFRs, including TCEP, TCPP and TDCPP accounted for 80%, and others for 20%. For the individual compound, TCPP, TCEP, TPP, TDCPP, TTP, TBP, EhDPP and TEHP accounted for 38.5%, 34.6%, 9.6%, 6.9%, 5.1%, 3.2%, 1.1% and 0.8% of total OPFRs, respectively. Seasonal variation data were characterized by higher concentration of total OPFRs in summer and autumn than in winter and spring. Moreover, more contributions of chlorinated OPFRs to total OPFRs were found in summer and autumn than in winter and spring. Results of correlation analysis indicate that the concentration of OPFRs is not significantly influenced by particle mass, organic matters and ambient temperature. Moreover, the concentration of OPFRs is significantly affected by wind direction and speed.

**Key words:** organophosphorus flame retardant; Taiyuan; PM<sub>2.5</sub>; seasonal variation; back-trajectory of air mass