

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20150915001

刘静, 何丽雄, 曾祥英, 等. 珠江主干和东江河流表层沉积物中有机磷酸酯阻燃剂/增塑剂分布[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 436-443

Liu J, He L X, Zeng X Y, et al. Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants/ plasticizer in surface sediments from the Pearl River and Dongjiang River [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 436-443 (in Chinese)

## 珠江主干和东江河流表层沉积物中有机磷酸酯阻燃剂/增塑剂分布

刘静<sup>1,2</sup>, 何丽雄<sup>3</sup>, 曾祥英<sup>1,\*</sup>, 于志强<sup>1</sup>, 冉勇<sup>1</sup>, 盛国英<sup>1</sup>, 傅家谟<sup>1</sup>

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 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 广州禾信分析仪器有限公司, 广州 510530

收稿日期: 2015-09-15 录用日期: 2015-10-15

**摘要:** 有机磷酸酯阻燃剂/增塑剂(organophosphate esters, OPs)用量大、环境分布广泛、毒理效应显著,已成为环境领域关注热点。采用超声辅助提取结合固相萃取技术和气相色谱-质谱分析,研究珠江主干和东江河流表层样品中7种常见OPs含量水平与分布特征。结果表明,研究区域沉积物中OPs分布广泛,珠江主干 $\Sigma 7\text{OPs}$ 范围为 $78.9 \sim 577 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,主要污染物为磷酸三(丁氧基乙基)酯(TBEP),其次为磷酸三丁酯(TBP)和磷酸三(2-氯)乙酯(TCEP),均值分别为 $84.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $55.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $27.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ;东江河段沉积物中 $\Sigma 7\text{OPs}$ 含量范围为 $24.0 \sim 293 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,以磷酸三甲苯酯(TTP)、磷酸三苯酯(TPhP)和TBEP为主要污染物,平均浓度分别为 $55.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $32.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $17.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。以上结果揭示了珠江和东江沉积物中有机磷阻燃剂/增塑剂的浓度和分布是明显不同的,可能与不同来源的点源排放有关。

**关键词:** 有机磷酸酯; 珠江主干; 东江; 沉积物

文章编号: 1673-5897(2016)2-436-08 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Occurrence and Distribution of Organophosphorus Flame Retardants/Plasticizer in Surface Sediments from the Pearl River and Dongjiang River

Liu Jing,<sup>1,2</sup> He Lixiong<sup>3</sup>, Zeng Xiangying<sup>1,\*</sup>, Yu Zhiqiang<sup>1</sup>, Ran Yong<sup>1</sup>, Sheng Guoying<sup>1</sup>, Fu Jiamo<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Guangzhou Hexin Analytical Instrument Co Ltd, Guangzhou 510530, China

**Received** 15 September 2015 **accepted** 15 October 2015

**Abstract:** Due to their widespread application, ubiquitous distribution in the environment, and significant toxicological effect, organophosphate esters (OPs) have attracted increasing concern. Seven widely used organophosphorus flame retardants/plasticizer in surface sediments from the Pearl River and Dongjiang River were ultrasonically extracted, enriched via solid phase extraction, and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. OPs were widely detected in all sediment samples in the studied region. Concentrations of  $\Sigma 7\text{OPs}$  varied in the range of  $78.9 \sim 577$

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 41373107); 广东省科技计划项目(2014B030301060)

作者简介: 刘静(1991-),女,硕士研究生,研究方向为环境毒害污染物及其风险评估, E-mail: twilight28@126.com

\* 通讯作者( Corresponding author), E-mail: zengxy@gig.ac.cn

ng·g<sup>-1</sup> in the Pearl River, and tris-(2-butoxyethyl) phosphate (TBEP), tributyl phosphate (TBP) and tris-(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) were the main components with average concentrations at 84.6 ng·g<sup>-1</sup>, 55.6 ng·g<sup>-1</sup> and 27.8 ng·g<sup>-1</sup>, respectively. Concentrations of  $\Sigma$ 7OPs varied in the range of 24.0 ~ 293 ng·g<sup>-1</sup> in the Dongjiang River, and tritoyl phosphate (TTP), triphenyl phosphate (TPhP) and TBEP were the dominant compounds with average concentrations at 55.6 ng·g<sup>-1</sup>, 32.7 ng·g<sup>-1</sup> and 17.5 ng·g<sup>-1</sup>. The above result suggested the significant difference in the levels and distribution of OPs between the sediments from the Pearl River and the Dongjiang River, which might depend on their spot emission from different discharges.

**Keywords:** organophosphate esters; the Pearl River; Dongjiang River; sediment

由于良好的阻燃性及增塑性,有机磷酸酯类化合物(organophosphate esters, OPs)在塑料、纺织、家私、电子电器以及建材等行业被广泛使用<sup>[1]</sup>。此外,随着五溴联苯醚和八溴联苯醚的逐步禁用,含磷阻燃剂的产量用量逐步攀升<sup>[2]</sup>。根据欧洲阻燃剂协会(European Flame Retardants Association, EFRA)的统计 2006年欧洲消耗阻燃剂 465 000吨,其中含磷阻燃剂占20%,包括11%氯代含磷阻燃剂(Cl-OPs)和9%非氯代含磷阻燃剂(non-Cl-OPs)<sup>[3-4]</sup>。同时期我国含磷阻燃剂生产量有7万多吨,其中出口超过4万吨<sup>[5]</sup>。由于OPs是以物理添加方式用于产品中,在产品生命周期中极易从材料中泄露或者挥发进入周围环境。目前,研究人员在环境各介质包括表层水和沉积物<sup>[6-7]</sup>、污水污泥<sup>[6,8]</sup>、大气<sup>[9-10]</sup>、生物体<sup>[7,11]</sup>及人体样品<sup>[10]</sup>中均检出OPs分布。毒理研究还表明,目前常用的OPs多具有不同的毒性效应<sup>[4]</sup>,如磷酸三苯酯(TPhP)和磷酸三甲苯酯(TTP)具有神经毒性,磷酸三(2-氯)乙酯(TCEP)和磷酸三(2-氯)丙酯(TCPP)具有致癌性<sup>[4]</sup>,磷酸三丁酯(TBP)会引发哮喘、过敏性鼻炎等<sup>[12]</sup>。因此,欧盟将TCEP、TCPP和磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCPP)分别列入第二批和第四批高度关注物质名录<sup>[13]</sup>。目前,OPs在环境介质中的分布赋存、迁移转化以及毒副作用等已经成为环境领域的研究热点之一<sup>[5]</sup>,国内多个研究团队相继开展了OPs的相关研究<sup>[13-16]</sup>,但是关于沉积物中OPs分布的研究报道较少<sup>[5,13,16]</sup>。

珠江三角洲是我国改革开放的前沿,经济发达,人口密集,随着经济快速发展以及城市化进程推进,生活污水与工业废水的排放量日益增加,水环境日益恶化。珠三角河网水系发达,包括了东江、西江、北江及珠三角诸河,其中流经广州市区的河段也多称为“珠江主干”,它接纳了流溪河等上游支流河水输入,东江则流经著名的制造业基地东莞市,珠江主干已成为毒害性有机污染物的

高风险区<sup>[17-18]</sup>。

本研究选择珠江主干和东江东莞段为研究区域,研究表层沉积物中7种常见OPs(TBP、磷酸三(丁氧基乙基)酯(TBEP)、TCEP、TCPP、TPhP、TTP和TDCPP)的含量与分布,初步探讨工业生产和城市化进程对珠三角水体的影响。

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 仪器、材料与试剂

本研究所用试剂均为色谱纯,其中乙酸乙酯购于北京百灵威公司,丙酮购于美国Burdick & Jackson公司,甲醇、正己烷、乙腈购于德国Merck Co.公司。回收率指示物d<sub>27</sub>-TBP(98%)购自于加拿大C/D/N Isotopes公司,内标六甲基苯(HMB,99.5%)购自于德国Ehrenstofer-Schäfer Bgm-Schlosser实验室。7种OPs标样从美国Sigma-Aldrich公司购得,包括TBP(99%)、TPhP(99%)、TCEP(97%)、TBEP(94%)、TTP(90%)、TDCPP(97%)和TCPP(99.5%)。实验所用的超纯水来自厦门锐思捷科学仪器有限公司的实验室超纯水系统,使用前要求电阻率为18.2 MΩ·cm。

Oasis HLB(200 mg/6 mL)固相萃取小柱购自于美国Waters公司;超声仪(2300 T)为上海安普科学仪器有限公司生产;离心机(Anke-GL-10 B)为上海安亭科学仪器厂产品。

### 1.2 样品采集

2006年7月,用不锈钢抓斗式采样器于珠江主干采集表层沉积物(0~20 cm)8个(ZJ-1~ZJ-8),2007年2月于东江东莞河段采集表层沉积物样品8个(DJ-1~DJ-8),采样点如图1所示。样品采集后放置于洁净的铝箔纸袋中,再封存于密实袋中,运回实验室后于-20℃保存;分析之前冷冻干燥,研磨过80目筛后放入棕色广口瓶中4℃保存。为对比不同时间段沉积物中OPs含量水平和分布特点的不同,我们同时测定了2002年分别采集于珠江主干(n=3)和东江(n=4)的沉积物样品。

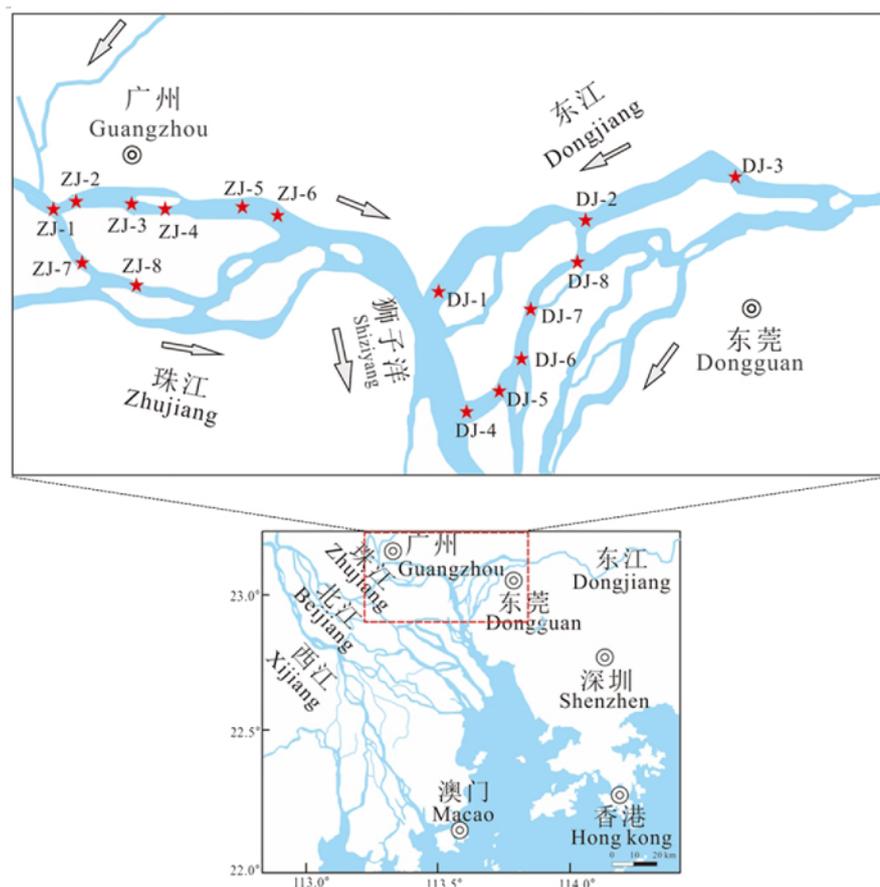


图 1 珠江三角洲河流采样点分布图

Fig.1 Map of sampling locations in Pearl River Delta

### 1.3 样品前处理和仪器分析

样品前处理和定性定量分析采用课题组建立的方法<sup>[16]</sup>。方法简述如下:称取 5 g 左右样品于 50 mL 聚四氟乙烯管中,加入回收率指示物  $d_{27}$ -TBP,于  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$  温度下用乙腈/水(1:3, V/V)超声萃取 2 次,离心获取上层清液( $3\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 10 min),并用超纯水稀释至乙腈/水体积比为 1:99;采用 Oasis HLB(200 mg/6 mL)固相萃取小柱完成富集与净化,并用乙酸乙酯洗脱回收目标化合物;洗脱液在柔和氮气吹至近干后用正己烷定容,加入内标六甲基苯,待 GC-MS 分析。

利用岛津 2010 GC-MS 完成样品的定性定量分析。色谱柱为 TG-5MS(Thermo Scientific, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )。EI 源,离子源温度  $220^\circ\text{C}$ ,进样口和接口温度分别为  $290^\circ\text{C}$  和  $300^\circ\text{C}$ 。采用不分流模式进样,进样量 1  $\mu\text{L}$ 。载气为氦气,流速 1 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>。升温程序为:70  $^\circ\text{C}$  保留 2 min,10  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  上升到 160  $^\circ\text{C}$ ,再以 5  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升到 305  $^\circ\text{C}$ ,保留 15 min。

### 1.4 质量保证与质量控制

有机磷酸酯是室内环境中广泛分布的有机污染物。为减少实验室背景干扰,在试验过程中需采用严格的控制措施。实验所用的玻璃器材全部经重铬酸钾/浓硫酸洗液处理后,依次用自来水、去离子水冲洗,烘干后于  $450^\circ\text{C}$  马弗炉内灼烧 4 h,使用前所有玻璃器皿再用甲醇和乙酸乙酯各荡洗 3 次。

每一个样品中均加入  $d_{27}$ -TBP 作为回收率指示物,用以评价样品处理中的回收率与准确性,得到的回收率为 109% ~ 123%。在仪器分析时,每天进实际样品前先测试标样,与前一天标样响应差别小于 15% 方可进行实际样品分析。

在样品分析过程中,采用了严格的质量控制和质量保证措施,包括方法空白、空白加标、基质加标和平行样实验,结果如表 1 所示。所有方法空白中未检出 TDCPP,部分空白样品中检出 TBP、TBEP、TPHP 和 TTP 低于检测限,实验室具有较明显的 TCEP 和 TCPP 背景干扰,空白样品中含量分别为

15.4 ng·g<sup>-1</sup>和 22.8 ng·g<sup>-1</sup>。连续 7 次平行进样分析浓度接近空白(25.0 ng·mL<sup>-1</sup>)的标样,根据标准偏差(SD)计算出仪器检测检出限(LOD),而方法定量限(LOQ)则定义为两倍的空白值(TCEP、TCPP)或者两倍的 LOD 值(TBP、TBEP、TPhP、TTP 与 TD- CPP)计算<sup>[16]</sup>。

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 珠三角表层沉积物 OPs 的含量水平

研究结果表明(见表 2),在所有沉积物样品中均检出不同浓度水平的 7 种 OPs,其总含量水平( $\Sigma 7OPs$ )为 24.0 ~ 577 ng·g<sup>-1</sup>,其中珠江主干  $\Sigma 7OPs$  为 55.0 ~ 577 ng·g<sup>-1</sup>,东江为 24.0 ~ 293 ng·g<sup>-1</sup>。从

表 1 质量控制与质量保证结果(平均值  $\pm$  RSD%)

Table 1 The results of QA/QC

	LOD/(ng·g <sup>-1</sup> )	LOQ/(ng·g <sup>-1</sup> )	空白含量/(ng·g <sup>-1</sup> )	回收率/% Recovery/%	
			Concentration of blank samples/(ng·g <sup>-1</sup> )	空白加标 Spiked blanks	基质加标 Spiked matrix
TBP	0.185	0.370	< LOD	99.8 $\pm$ 10.1	111.0 $\pm$ 15.6
TBEP	0.238	0.476	< LOD	105.7 $\pm$ 18.5	99.0 $\pm$ 9.3
TCEP	0.428	31.3	15.4 $\pm$ 2.46	112.3 $\pm$ 1.9	105.1 $\pm$ 11.6
TCPP	0.250	45.7	22.8 $\pm$ 0.420	112.1 $\pm$ 2.3	114.4 $\pm$ 7.5
TPhP	0.230	0.460	< LOD	117.0 $\pm$ 14.9	103.5 $\pm$ 16.6
TTP	0.324	0.649	< LOD	69.7 $\pm$ 5.3	104.5 $\pm$ 16.5
TDCPP	0.508	1.02	N.D.	120.7 $\pm$ 4.4	114.7 $\pm$ 8.3

注: TBP, 磷酸三丁酯; TBEP, 磷酸三(丁氧基乙基)酯; TCEP, 磷酸三(2-氯)乙酯; TCPP, 磷酸三(2-氯)丙酯; TPhP, 磷酸三苯酯; TTP, 磷酸三甲苯酯; TDCPP, 磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯; LOD 为检测限, LOQ 为定量限。

Note: TBP, tributyl phosphate; TBEP, tris-(2-butoxyethyl) phosphate; TCEP, tris-(2-chloroethyl) phosphate; TCPP, tris-(2-chloropropyl) phosphate; TPhP, triphenyl phosphate; TTP, tritotyl phosphate; TDCPP, tris-(1,3-dichloro-propyl) phosphate; LOD stands for the limits of detection and LOQ stands for the limits of quantification.

表 2 珠江主干和东江沉积物中 OPs 含量与分布(ng·g<sup>-1</sup>)

Table 2 Concentrations and distributions of OPs in sediments from the Pearl River and Dongjiang River (ng·g<sup>-1</sup>)

采样点 Sampling sites	TBP	TBEP	TCEP	TCPP	TPhP	TTP	TDCPP	TOC%	$\Sigma 7OPs$	
珠江主干 the Pearl River	ZJ-1	132	200	50.6	62.6	58.0	36.4	37.9	2.30	577
	ZJ-2	31.9	111	75.4	19.5	12.9	3.66	8.49	3.50	263
	ZJ-3	19.9	76.3	13.7	7.00	11.4	2.02	3.52	3.60	134
	ZJ-4	178	66.8	36.4	51.5	21.5	10.1	73.6	4.00	438
	ZJ-5	3.21	34.6	8.81	2.47	2.74	1.37	1.82	3.60	55.0
	ZJ-6	6.04	57.9	9.07	2.57	22.4	5.30	4.94	1.60	108
	ZJ-7	55.0	45.3	24.7	30.3	37.6	22.6	17.4	1.70	233
	ZJ-8	19.1	< LOD	3.54	11.0	21.2	18.7	5.39	2.10	78.9
东江 Dongjiang River	DJ-1	16.7	5.05	6.30	12.4	17.0	189	4.60	2.30	251
	DJ-2	14.5	5.76	5.26	10.0	27.4	223	6.68	7.90	293
	DJ-3	6.42	3.38	1.90	5.61	4.73	6.75	2.53	1.60	31.3
	DJ-4	4.35	4.22	1.47	3.96	6.95	1.53	1.54	1.90	24.0
	DJ-5	10.8	23.7	7.32	10.3	100	10.2	4.54	2.40	167
	DJ-6	11.8	45.1	11.9	12.9	29.6	2.07	3.75	3.30	117
	DJ-7	8.44	24.7	8.64	4.77	48.3	3.71	2.66	2.60	101
	DJ-8	12.6	27.8	16.2	7.50	27.3	8.58	4.19	3.80	104

表中可以看出,珠江主干最高含量几乎 2 倍于东江高值点,但总体而言 2 条河流沉积物中 OPs 含量差异并不明显( $P > 0.1$ )。

接纳上游流溪河等支流输入后,珠江主干流经了人口稠密、交通繁忙的广州市区,沿途接纳大量的处理/未处理的污水以及地表径流等<sup>[17]</sup>。从表 2 中可以看出,珠江主干上 ZJ-1 和 ZJ-4 两个点  $\Sigma 7$ OPs 含量高,分别为  $577 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $438 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , ZJ-5 含量较低为  $55.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。东江的 8 个沉积物中,  $\Sigma 7$ OPs 范围为  $24.0 \sim 293 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 较珠江主干含量水平低。

就各 OPs 单体而言,研究区域多数沉积物样品中 TBEP 含量较高,为  $\text{LOD} \sim 200 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (均值为  $48.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ), TBP 含量次之 ( $3.21 \sim 178 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 均值  $33.2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )。2 种芳基 OPs (TPhP 和 TTP) 含量分别为  $2.74 \sim 100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (均值  $28.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和  $1.37 \sim 223 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (均值  $34.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )。此外, 3 种氯代 OPs (TCEP、TCPP 和 TDCPP) 含量分别为  $1.47 \sim 75.4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (均值  $17.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )、 $2.47 \sim 62.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (均值  $15.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和  $1.54 \sim 73.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (均值  $11.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )。从表 2 中还可以看出, TBEP、TCPP 高值均出现于 ZJ-1 点; TCEP 高值点在 ZJ-2; ZJ-4 中 TBP 含量达到  $178 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , TDCPP 达到  $73.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ; TPhP 和 TTP 高值点分别出现在东江的 DJ-5 和 DJ-2 采样点。明显的高值点指示了采样点附近有输入源。

由于 TCEP 具有较强的致癌性和致突变性,近年已逐渐被 TCPP 取代<sup>[4]</sup>,研究人员在德国易北河沉积物样品中发现, TCPP 已经取代 TCEP 成为了主要的含氯 OPs<sup>[19]</sup>。在本研究区域中,有 10 个样品 TCPP 含量高于 TCEP 或与之大致相当;但在 ZJ-2 样品中,显著偏高的 TCEP 分布 ( $75.4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 表明该点附近存在明显的输入源。此外, ZJ-1、ZJ-4 和 ZJ-7 中较高的 TCEP 分布也表明采样点附近可能有 TCEP 输入。课题组前期测定了珠三角 19 个污泥样品中 OPs 含量与分布,其中 TCEP 含量为  $6.9 \sim 17.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[20]</sup>。结合 2 次研究结果,我们可以推测珠三角仍然有 TCEP 使用。

目前,国内外关于沉积物中 OPs 含量与分布的基础数据相对缺乏。2007 年 Martínez-Carballo 等<sup>[21]</sup>研究了奥地利 3 条河流沉积物中 OPs 含量与分布,其中多瑙河(Danube)沉积物中 OPs 含量较低,施韦夏特河(Schwechat)沉积物中 TCEP ( $160 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )、TCPP ( $1\ 300 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和 TPhP ( $160 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 明显高于珠

江主干和东江,里辛河(Liesing)沉积物中 TCEP ( $95 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 含量也高于本研究,其余化合物则大致相当。西班牙萨雷拉河(Sarela)、阿斯玛河(Asma)、美国俄亥俄河以及西班牙加西利亚部分河流沉积物中 OPs 含量水平基本接近东江,但低于珠江主干含量水平<sup>[22-23]</sup>。台湾岛附近海洋沉积物及中坜市城市河流中 TCEP、TCPP、TDCPP 和 TPhP 分量分别为  $\text{ND} \sim 1.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $\text{ND} \sim 9.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $\text{ND} \sim 0.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $\text{ND} \sim 3.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 珠江主干和东江沉积物中 OPs 明显高于台湾,但显著低于日本海湾废弃物处置场渗滤液中含氯 OPs<sup>[24-25]</sup>。太湖是周边城市居民的重要水源地,沉积物中也广泛检出 OPs 分布,但其含量 ( $\Sigma 7$ OPs  $3.4 \sim 14.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 显著低于本研究中珠江主干和东江水平<sup>[16]</sup>。2009 年阮伟等<sup>[26]</sup>在东江水系采集了 17 个沉积物样品并研究了 8 种 OPs 含量与分布,包括磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三丙酯(TPrP)、磷酸三异丙酯(TiPrP)、TBP、TCEP、TCPP、TDCPP 和 TPhP,其中 3 种含氯 OPs 与 TPhP 含量与本研究基本相同;也许是采样点和采样时间不同,该研究中 TBP 含量显著低于本研究。

## 2.2 珠三角表层沉积物 OPs 分布模式及其潜在来源

本研究沉积物分别取自珠江主干和东江东莞段 2 条河流沉积物中 OPs 组成模式差异十分明显(图 2)。

从图 2 看,珠江主干沉积物中主要 OPs 组分是 TBEP (均值  $84.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 其次是 TBP (均值  $55.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和 TCEP (均值  $27.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )。而东江 8 个样品中,主要污染物则是 TTP、TPhP 和 TBEP, 均值分别为  $55.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $32.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $17.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

OPs 的组成模式主要与其局部区域的添加和使用有关,居民的日常生活活动、交通运输等对其分布组成模式也有着重要影响。众所周知, TBEP 主要添加在塑料制品、橡胶、地板清洁剂、墙纸等日常生活必需品中<sup>[27]</sup>,广州市人口稠密,居民生活水平也较高,因此可以推测大量的来源于居民日常生活活动的 TBEP 通过生活污水直接或间接进入纳污水体<sup>[28-29]</sup>,被水体颗粒物吸附后进入沉积物。Zeng 等<sup>[20]</sup>也发现生活污水来源的污泥中 TBEP 为主要污染物。此外,前文已经提到,珠江主干接纳大量上游支流(包括流溪河)河水输入,支流中携带的高含量 TBEP 可能也是珠江主干沉积物中一个重要来源<sup>[30]</sup>。3 种含氯 OPs 作为增塑剂和阻燃剂在聚氨酯泡沫、PVC、纺织品中使用,由于 TCEP 显著的毒理

效应,逐渐被同系的 TCPP 所取代;而 TDCPP 成本较高,在一般产品和低端产品中使用较少<sup>[4]</sup>,这可能也是环境样品中 TDCPP 检出频率高、但含量水平较低的原因。在本研究中,珠江主干沉积物中含氯 OPs 主要为 TCEP 和 TCPP,东江沉积物中 TCPP 取代 TCEP 成为了主要的含氯 OPs。TDCPP 检出频率 100%,但含量均低,这和国内的其他研究结果相一致<sup>[16, 25-26]</sup>。TBP 是液压油和润滑油中重要组分<sup>[4]</sup>,船只制造和运行成为 TBP 潜在的污染源,如 ZJ-4 毗邻广州某客运码头,而 ZJ-7 则位于造船厂附近,这 2 个采样点均有较高的 TBP 分布。芳基磷酸酯作为阻燃性增塑剂在电缆、塑料制品以及电子电器等产品中用途广泛<sup>[4]</sup>,Zeng 等<sup>[20]</sup>在电缆、电子电器等工业废水来源的污泥中检出较高含量的 TPhP 和 TTP。东莞是国内外知名的制造业基地,其间分布有规模大小不一的各种生产企业,如电线电缆、电子电器、纺织服装、家具与装饰品等生产企业,这可能也是东江沉积物中高含量 TTP 和 TPhP 分布的主要原因。综合以上分析可以推测,居民日常生活活动、繁忙的交通运输、工业生产废水以及上游河流输入等是珠江主干沉积物中 OPs 的重要来源,而电线电缆、电子电器等生产企业废水则是东江主要污染源。

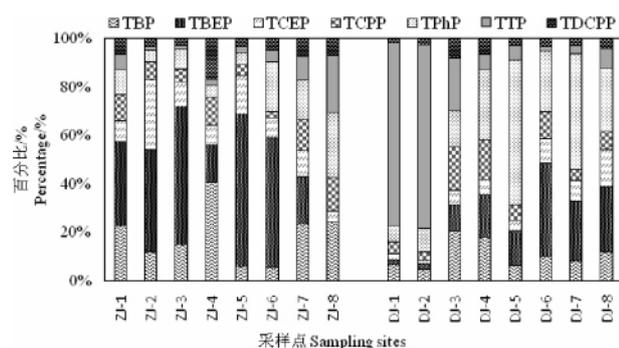


图 2 珠江主干和东江沉积物中 OPs 分布模式

Fig. 2 Distribution pattern of organophosphorus esters in sediments from the Pearl River and Dongjiang River

不同类型的被保护产品中阻燃剂使用模式和添加量均有显著差异,由此也导致各类型生产企业不同的 OPs 排放特征,导致不同采样点沉积物中 OPs 分布模式不同。此外,化合物的理化特征也会显著影响沉积物中 OPs 分布和赋存,如 TCEP 和 TCPP 具有较高的水溶解度(分别为  $7\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $1\ 100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )和较低的 LogKow(1.44 和 2.59)值,决定了它们主要分布在水相中,ZJ-1 和 ZJ-2 中高含量

的 TCEP 分布揭示出采样点附近高浓度水平的 TCEP 输入。烷基磷酸酯和芳基磷酸酯在微生物作用下可降解生成相应的二酯和单酯,尤其是在有氧条件下,反应快速发生<sup>[31]</sup>,因此在一般水体环境中 TBP、TPhP 和 TTP 含量均不会很高。由此,我们可以推测,东江 DJ-1 和 DJ-2 中较高含量的 TTP 以及 DJ-5 中较高含量的 TPhP 是由于采样点附近的持续输入。

本研究中,我们发现 OPs 与样品 TOC 含量相关性较差( $r = 0.25$ ,  $P > 0.05$ ),这与阮伟等<sup>[26]</sup>的研究结果不一致。造成这种差异的原因可能有二:对于亲水性的 TCEP、TCPP 以及 TDCPP,较强的水溶性和较低的 LogKow 决定了它们主要分布在水相;对于疏水性较强化合物如 TPhP(LogKow 4.59)和 TTP(LogKow 5.11),其在环境中可发生微生物降解,同时持续输入也导致了它们在水相-沉积物之间尚未达到分配平衡。

### 2.3 珠三角表层沉积物时间变化特点

本研究 16 个采样点中有 7 个点与本课题组 2002 年的部分采样点<sup>[32]</sup>重合,包括 ZJ-1 ~ ZJ-3、DJ-3 和 DJ-5 ~ DJ-7。为比较 5 年间珠三角沉积物 OPs 含量变化趋势,本研究同时测定了这 7 个样品,结果如图 3 所示。

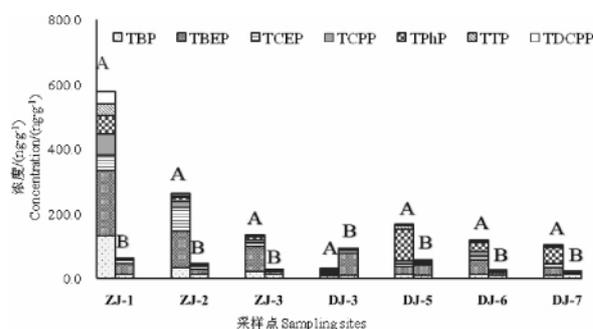


图 3 不同时间点沉积物中 OPs 含量对比

注:柱 A 2007 年样品;柱 B 2002 年样品。

Fig. 3 Concentrations of OPs in sediments from the Pearl Delta in different years

Note: A. The samples collected in this research;

B. The samples collected 5 years ago.

就这 7 个采样点而言,2002 年  $\Sigma 7\text{OPs}$  含量范围是  $22.5 \sim 93.2\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,5 年之后含量水平有所升高(DJ-3 除外),为  $31.3 \sim 577\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,化合物组成也有变化。从单个 OPs 来看,2002 年多数样品中 TBEP 含量最高( $6.58 \sim 65.5\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ),TBP 次之( $10.3 \sim 11.3\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )。

$\text{g}^{-1}$ ) 与本次研究结果大致吻合。不过 相比 5 年前, 每种 OPs 含量均有所上升, 均值从  $0.326 \sim 24.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  升至  $9.06 \sim 69.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。氯代 OPs (TCEP、TCPP 和 TDCPP) 含量从 5 年前的  $0.265 \sim 10.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  上升到  $1.90 \sim 75.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 我们推测与以下原因有关: 高浓度废水输入; 氯代 OPs 不易在环境中降解<sup>[33]</sup>, 逐年累积造成沉积物含量升高; 而对于降解性较好的芳基与烷基 OPs (TBP、TBEP、TTP 与 TPhP), 则主要因为输入源的变化而带来含量的变化。DJ-3 采样点  $\Sigma 7\text{OPs}$  含量从 2002 年的  $93.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  下降为  $31.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 主要是由于样品中 TBEP (从 2002 年  $65.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  降低到了  $3.38 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和 TCEP ( $7.35 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  下降为  $1.90 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 变化带来的, 这是否由于采样点附近产业结构及排放源变化造成, 目前尚无确切证据。

本次研究了珠江主干和东江东莞段的 16 个表层沉积物样品中 OPs 含量与分布。研究结果表明, 在所有样品中都检测到了 7 种 OPs 的存在。珠江主干沉积物中  $\Sigma 7\text{OPs}$  含量为  $55.0 \sim 577 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 主要 OPs 组分为 TBEP、TCEP 和 TBP; 东江沉积物中  $\Sigma 7\text{OPs}$  含量为  $24.0 \sim 293 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 以 TBEP、TTP、TBP 为主。

部分采样点中明显的高含量 OPs 显示出明显的点源输入特征。由于含氯 OPs 在环境中难以降解, 以及可能的潜在持续输入, 沉积物中 OPs 含量出现较明显的上升趋势。

含氯 OPs 尤其是 TCEP 水溶性很大, 这决定它在水体环境中主要分布在水相中, 部分采样点沉积物中高含量的 TCEP 暗示着更高含量的水相分布。考虑到 TCEP 显著的毒性效应, 环境中 TCEP 分布应该得到高度关注, 有关部门需要加强 TCEP 的污染管理和切实的削减措施, 从源头减少 TCEP 的排放。

通讯作者简介: 曾祥英 (1968-), 女, 副研究员, 研究方向为环境毒害污染物及其风险评估。

#### 参考文献 (References):

- [1] European Flame Retardants Association. Introduction of flame retardants [EB/OL]. 2006. <http://www.cefic-efra.com/>
- [2] Stapleton H M, Klosterhaus S, Eagle S, et al. Detection of organophosphate flame retardants in furniture foam and U.S. house dust [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19): 7490-7495
- [3] European Flame Retardants Association. Introduction of flame retardants [EB/OL]. 2009. <http://www.cefic-efra.com/content/Default.asp?PageID=100>
- [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] 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  
Wang X W, Liu J F, Yin Y G. The pollution status and research progress on organophosphate ester flame retardants [J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(10): 1983-1992 (in Chinese)
- [6] Rodil R, Quintana J B, Concha-Granña E, et al. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain) [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(10): 1040-1049
- [7] Harino H, Yatsuzuka E, Yamao C, et al. Current status of organophosphorus compounds contamination in Maizuru Bay, Japan [J]. *Marine Biological Association of the United Kingdom*, 2014, 94(1): 43-49
- [8] Wang X, Liu J, Liu C C, et al. Rapid quantification of highly polar trimethyl phosphate in wastewater via direct analysis in real-time mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatogr A*, 2014, 1333: 134-137
- [9] Shoeib M, Ahrens L, Jantunen L, et al. Concentrations in air of organobromine, organochlorine and organophosphate flame retardants in Toronto, Canada [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 99: 140-147
- [10] Ali N, Mehdi T, Malik R N, et al. Levels and profile of several classes of organic contaminants in matched indoor dust and serum samples from occupational settings of Pakistan [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 193: 269-276
- [11] 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
- [12] Araki A, Saito I, Kanazawa A, et al. Phosphorus flame retardants in indoor dust and their relation to asthma and allergies of inhabitants [J]. *Indoor Air*, 2013, 24(1): 3-15
- [13] 胡晓辉, 仇雁翎, 朱志良, 等. 环境中有机磷酸酯阻燃剂分析方法的研究进展 [J]. *环境化学*, 2014, 33(12): 2076-2086  
Hu X H, Chou Y L, Zhu Z L, et al. Research progress on analytical methods of organophosphate ester flame retardants in the environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(12): 2076-2086 (in Chinese)
- [14] 梁钊, 牛宇敏, 刘景富. 超高效液相色谱-串联质谱法测定污水中 14 种有机磷酸酯阻燃剂 [J]. *环境化学*,

- 2014, 10: 1681-1685
- Liang K, Zhu Y M, Liu J F. Determination of 14 organophosphate ester flame retardants in wastewater by UPLC-MS/MS [J]. Environmental Chemistry, 2014, 10: 1681-1685 (in Chinese)
- [15] 温家欣. 有机磷酸酯阻燃剂的分离分析技术及其应用研究[D]. 广州: 中山大学, 2010
- Wen J X. Study and application of separation and analysis of organophosphorus triesters [D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2010 (in Chinese)
- [16] Cao S X, Zeng X Y, 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
- [17] Fu J M, Mai B X, Sheng G Y, et al. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: An overview [J]. Chemosphere, 2003, 52(9): 1411-1422
- [18] 麦碧娴, 林峥, 张干, 等. 珠江三角洲沉积物中毒害有机物的污染现状及评价[J]. 环境科学研究, 2001(1): 19-23
- Mai B X, Lin Z, Zhang G, et al. The pollution situation and risk assessment of toxic organic compounds in sediments from Pearl River Delta [J]. Research of Environment Science, 2001(1): 19-23 (in Chinese)
- [19] 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]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2005, 40(2): 265-287
- [20] Zeng X Y, He L X, Cao S X, et al. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants/plasticizers in wastewater treatment plant sludges from the Pearl River Delta, China [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, 33(8): 1720-1725
- [21] Martínez-Carballo E, González-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): 290-299
- [22] 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
- [23] García-López M, 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
- [24] 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): 53-61
- [25] 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
- [26] 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(9): 2394-2400
- Ruan W, Tan X X, Luo X J, et al. Organophosphorus flame retardants in surface sediments from Dongjiang River [J]. China Environmental Science, 2014(9): 2394-2400 (in Chinese)
- [27] Retardants F. Tris (2-butoxyethyl) phosphate, tris (2-ethylhexyl) phosphate and tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium salts [R]. Environmental Health Criteria, 2000: 218
- [28] Rodil R, Quintana J B, López-Mahía P, et al. Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(14): 2958-2969
- [29] 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
- [30] 曹曙霞. 典型环境中有机磷酸酯阻燃剂和增塑剂的污染现状初步研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2012
- Cao S X. Preliminary study on the levels and distribution of organophosphate flame retardants and plasticizers in typical environments [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Science, 2012
- [31] 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
- [32] Zeng X Y, Mai B X, Sheng G Y, et al. Distribution of polycyclic musks in surface sediments from the Pearl River Delta and Macao coastal region, South China [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(1): 18-23
- [33] 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