

Exposure, Toxicity Mechanism
and Environmental Risk Assessment of
Organophosphate Esters

有机磷酸酯的暴露、
毒性机制及环境风险评估

许宜平 王子健 等/著



科学出版社

有机磷酸酯的暴露、毒性机制 及环境风险评估

许宜平 王子健 等 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书从有机磷酸酯的生产使用状况与环境来源、在各种环境介质、生物体与人体内的暴露出发,通过研究明确不同结构特征有机磷酸酯进入环境多介质和生物体的途径和迁移转化规律,结合高通量靶位点测试和活体动物测试技术解析有机磷酸酯的毒性效应和生态毒理学作用机制,深入认识其环境危害和风险,为探索环境污染物生态毒理学研究提供新的技术途径,为化学品风险管理及替代策略提供方法学基础和科学支撑。

本书可供生态毒理学、环境化学专业的科研/教学人员和从事化学品管理的专业人士阅读。

图书在版编目(CIP)数据

有机磷酸酯的暴露、毒性机制及环境风险评估 / 许宜平等著. —北京: 科学出版社, 2019. 11

ISBN 978-7-03-062974-6

I. ①有… II. ①许… III. ①磷酸酯类-毒物-环境毒理学-研究
IV. ①R995

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 242907 号

责任编辑: 李晓娟 / 责任校对: 樊雅琼
责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 无极书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京虎彩文化传播有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 11 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2019 年 11 月第一次印刷 印张: 18 1/2

字数: 400 000

定价: 238.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《有机磷酸酯的暴露、毒性机制及环境风险评估》

撰写委员会

- | | |
|-----|--------------------------|
| 房彦军 | 军事科学院军事医学研究院环境医学与作业医学研究所 |
| 李晓丽 | 军事科学院军事医学研究院环境医学与作业医学研究所 |
| 孙景然 | 军事科学院军事医学研究院环境医学与作业医学研究所 |
| 孙红文 | 南开大学环境科学与工程学院 |
| 姚义鸣 | 南开大学环境科学与工程学院 |
| 段晓雨 | 南开大学环境科学与工程学院 |
| 李梦琪 | 南开大学环境科学与工程学院 |
| 李 琪 | 南开大学环境科学与工程学院 |
| 李永程 | 南开大学环境科学与工程学院 |
| 蒙 越 | 南开大学环境科学与工程学院 |
| 汪 玉 | 南开大学环境科学与工程学院 |
| 杨方星 | 浙江大学环境与资源学院 |
| 金小伟 | 中国环境监测总站 |
| 罗 莹 | 中国环境科学研究院 |
| 戴家银 | 中国科学院动物研究所 |
| 罗孝俊 | 中国科学院广州地球化学研究所 |
| 麦碧娴 | 中国科学院广州地球化学研究所 |
| 曾祥英 | 中国科学院广州地球化学研究所 |
| 李 娜 | 中国科学院生态环境研究中心 |
| 马 梅 | 中国科学院生态环境研究中心 |
| 王子健 | 中国科学院生态环境研究中心 |
| 许宜平 | 中国科学院生态环境研究中心 |
| 陈 睿 | 中国科学院生态环境研究中心 |

高小中 中国科学院生态环境研究中心
黄 超 中国科学院生态环境研究中心
谢锐莉 中国科学院生态环境研究中心
李 斐 中国科学院烟台海岸带研究所
王晓晴 中国科学院烟台海岸带研究所
朱芬芬 中国人民大学环境学院

序

自 20 世纪 50 年代以来，人工合成化学品的不断开发和广泛应用逐步改变了人类的生活，其成为现代经济与社会生活的基本组成部分。但是人工合成化学品在生产、流通、使用和废弃的生命周期过程中大量、持续地进入并污染环境，已导致了全球性的环境和健康风险。目前，全球每年通过多种形式排放入环境中的人工合成化学品多达数百万吨，其中包含多达数千种可能具有环境持久性、生物累积性及水生或陆生生态毒性、内分泌干扰、神经毒性、致癌性或生殖发育毒性等各种潜在毒性的有害化学品，这些有害化学品已有数百种已被监测到在全球生态系统和人体中普遍污染存在。因此，对现有各类人工合成化学品的潜在环境和健康危害性、暴露及风险评估已成为环境科学、生命科学等学科的重要研究领域，对其实施以生态环境和人体健康保护为核心目标的风险管理已成为全球可持续发展战略的一项重要内容。

在过去的 40 多年里，在化学品申报登记及风险评估制度的推动下，随着环境化学、毒理学和流行病学等领域的不断进步，人们对化学品在生态系统和人体中的赋存、归趋、吸收、转化、代谢过程逐步有了更全面的认识，对其与生命体之间的作用机制及所产生的多种毒性效应有了更深入的理解。相应地，人们对化学品的关注范围也逐步扩展，已从得到国际公约及各国化学品环境管理法规普遍管制的具有环境持久性 (P)、生物累积性 (B) 的有毒 (T) 化学品，尤其是其中的持久性有机污染物，逐渐转向人们日常生活中广泛接触或使用的电子产品、纺织品、建筑材料及塑料制品等各类产品中的化学品及药品和个人护理品。如今越来越多地被称为“新兴污染物”或“新兴关注化学品”出现于文献资料中，如那些尚未受到现行化学品管理相关法规和标准的充分管制，但已被识别出在生态系统和人体中广泛存在且可能具有内分泌干扰、生殖毒性或致癌性等潜在毒性的化学品。有机磷酸酯是此类“新兴关注化学品”的典型代表之一。

在各类产品中的化学品中，阻燃剂可能是用量仅次于增塑剂的人工化学品，每年约以百万吨的规模广泛添加于建材、纺织、电子、涂料及多种塑料产品之中。由于曾经占市场主流地位的溴化阻燃剂因具有 PBT 特性而受到国际公约及各

国政府的管控，兼具阻燃和增塑性能的有机磷酸酯的生产和使用逐渐大幅度增加。全球大气被动采样监测网及北极监测网近年来的监测结果显示，有机磷酸酯已经成为全球大气环境污染浓度最高的阻燃剂，其浓度至少高出多溴代二苯醚等溴化阻燃剂及其他阻燃剂至少一个数量级，其中极地大气中的氯代阻燃剂浓度通常高出其他阻燃剂 100 倍。美国一项研究显示，2002 ~ 2015 年，氯代有机磷阻燃剂在美国人体尿液中浓度增长了 15 倍。如今，种类众多的有机磷酸酯在全球自然环境、人居环境及人体、生物体中被普遍检出，其污染几乎已无处不在。有机磷酸酯的风险评估和风险管理已成为世界各国学术界、政府及企业界共同面临的一项紧迫挑战。

《有机磷酸酯的暴露、毒性机制及环境风险评估》一书系统地收集整理了迄今国内外有机磷酸酯风险科学研究成果，全方位地阐释了有机磷酸酯在产品、环境、人体和生物体中的分布和归趋，环境和人体暴露评估，毒性效应和机理、流行病学分析、风险管理和替代技术现状和趋势，指示了有机磷酸酯风险评估研究的主流及前沿性研究方法、进展和未来研究方向，是一部应时之需的关于有机磷酸酯风险科学研究集大成的学术专著。该书不但为有机磷酸酯及化学品环境和健康风险研究的科研者提供系统性、前沿性的专业资源，并为其带来学术启发，而且为政府、企业界及社会组织中的化学品风险管理的决策者或参与者提供具有权威性的科学参考。



2019 年 11 月 14 日于北京大学

| 前 言 |

有机磷酸酯 (organophosphate esters, OPEs) 是一类有较好阻燃性能的添加型阻燃剂, 兼具增塑剂等功能。随着溴系阻燃剂在全球范围内的限制使用, 有机磷酸酯阻燃剂作为其优秀替代品, 生产量和使用量正大幅增长, 中国已成为 OPEs 生产和使用大国。不同 OPEs 具有不同的理化特性, 如其溶解度、极性、持久性、表面蒸气压等, 对于评估它们在环境中的行为及其与生物机体的相互作用具有重要意义。OPEs 一般通过物理添加而非化学键合方式加工于各类产品中, 会使其在生产使用和处置回收过程中因挥发、磨损和浸出等原因而泄露到环境中, 分布在地表水、沉积物、城市污水污泥、土壤、室内灰尘和大气等多种环境介质中。近年来的毒理学研究表明, 多种 OPEs 可能具有生殖毒性、内分泌干扰效应和致癌性等, 这已引起科学家和业界高度关注。欧盟、加拿大和美国部分州均已经陆续颁布标准来限制或禁止在儿童产品和家居用品 (皮肤接触) 中使用氯代 OPEs。

本书从 OPEs 的生产使用状况与环境来源, OPEs 在不同环境基质和生物体、人体内暴露出发, 研究不同结构的 OPEs 在多介质环境、水生和陆生食物链中的迁移转化规律和生物累积/放大作用, 探究呼吸、皮肤接触和膳食摄入等不同途径及职业人群和儿童潜在暴露风险。结合活体动物测试、高通量的靶位点测试技术和高内涵体外细胞检测技术, 从基因、蛋白质、酶、受体、代谢过程及相关的分子通道等复杂的细胞和分子水平方面解析 OPEs 的生态毒性效应; 通过毒理组学研究阐明低剂量长期暴露慢性毒性效应的作用靶点、作用方式和分子毒理。通过研究明确不同结构特征的 OPEs 进入环境多介质的途径和迁移转化规律、水生态毒性和低剂量长期暴露下的毒理学作用机制, 深入认识其环境危害和风险, 为探索环境污染物分子毒理研究提供新的技术途径, 为化学品风险管理及替代策略提供科学基础和战略支撑。

本书是众多专家学者集体智慧的结晶。前言部分由王子健负责撰写; 第 1 章由许宜平、谢锐莉等撰写; 第 2 章由许宜平、高小中等撰写; 第 3 章由朱芬芬、曾祥英等撰写; 第 4 章由孙红文、姚义鸣、汪玉、李琪等撰写; 第 5 章由罗孝

俊、麦碧娴等撰写；第6章由孙红文、姚义鸣、李永程、段晓雨等撰写；第7章由杨方星等撰写；第8章由李娜等撰写；第9章由李斐、王晓晴等撰写；第10章由马梅、黄超等撰写；第11章由陈睿等撰写；第12章由房彦军、孙景然、李晓丽等撰写；第13章由孙红文、姚义鸣、李梦琪、蒙越等撰写；第14章由金小伟、罗莹等撰写；第15章由杨方星等撰写；第16章由戴家银等撰写。整体统稿由王子健、许宜平完成。

本书在撰写过程中得到了国家自然科学基金委员会、中国科学院、北京大学、生态环境部固体废物与化学品管理技术中心等有关部门及不同领域众多专家的大力支持，谨以此向他们表示诚挚的谢意！

由于著者研究领域和学识有限，书中难免有诸多不足之处，恳请读者朋友们不吝赐教，我们将在今后工作中不断改进。

作者

2019年10月

| 目 录 |

第1章 有机磷酸酯概况	1
1.1 有机磷酸酯的生产使用	1
1.2 有机磷酸酯的结构、理化性质与分类	4
1.3 有机磷酸酯的环境分布	5
1.4 有机磷酸酯的危害和风险管控	10
参考文献	11
第2章 天然水体中有机磷酸酯的暴露与迁移转化	16
2.1 天然水环境中有机磷酸酯的暴露状况研究	16
2.2 有机磷酸酯在极地水体中的暴露、归趋与全球迁移	22
参考文献	29
第3章 城市污水处理系统中的有机磷酸酯	35
3.1 污水及污水处理过程中有机磷酸酯的研究进展	35
3.2 污泥中有机磷酸酯的分布研究进展	43
3.3 案例研究	45
3.4 本章小结	50
参考文献	52
第4章 土壤环境暴露	56
4.1 引言	56
4.2 土壤中有机磷酸酯的研究现状	56
4.3 土壤中有机磷酸酯的来源	70
4.4 土壤中有机磷酸酯的吸附及降解行为	77
4.5 土壤中有机磷酸酯的人体暴露和生态风险	79
4.6 结论与展望	82
参考文献	84
第5章 有机磷酸酯的生物富集与食物链传递	88
5.1 有机磷酸酯的生物浓缩因子及生物富集因子	88
5.2 有机磷酸酯的皮肤吸收实验	100

5.3	有机磷酸酯的食物链传递行为研究	100
5.4	结语	106
	参考文献	107
第6章	室内灰尘与人群呼吸接触暴露	109
6.1	室内灰尘人体暴露	109
6.2	室内灰尘有机磷酸酯的研究现状	115
6.3	室内灰尘中 OPEs 的分布	117
6.4	室内灰尘中 OPEs 的暴露风险	124
	参考文献	127
第7章	有机磷酸酯的人群膳食暴露	129
7.1	特定食品的人群暴露	129
7.2	其他膳食暴露	130
7.3	膳食暴露方法研究	132
	参考文献	134
第8章	有机磷酸酯对儿童的暴露评估	136
8.1	有机磷酸酯的暴露途径	136
8.2	有机磷酸酯暴露的生物标志物	137
8.3	世界各地儿童有机磷酸酯的暴露	139
8.4	其他生物基质中的有机磷酸酯或其代谢物	142
8.5	各地区儿童通过呼吸暴露 OPEs 评估量汇总	143
	参考文献	144
第9章	有机磷酸酯的计算毒理学预测与评估	149
9.1	典型 OPEs 环境行为的计算毒理学预测与评估	150
9.2	典型 OPEs 毒性效应及机制的计算毒理学研究进展	152
	参考文献	160
第10章	有机磷酸酯的离体生物毒性效应	163
10.1	离体生物测试	164
10.2	内分泌干扰	167
10.3	氧化损伤	172
10.4	神经毒性	179
10.5	免疫毒性	181
	参考文献	183

第 11 章 水生生物毒性效应	185
11.1 OPEs 对藻类生物的影响	186
11.2 OPEs 对甲壳类动物的影响	186
11.3 OPEs 对鱼类的影响	191
参考文献	200
第 12 章 有机磷酸酯的健康危害与相关损伤机制	204
12.1 有机磷酸酯的毒性作用	205
12.2 OPEs 细胞毒性的相关分子作用机制	214
参考文献	216
第 13 章 有机磷酸酯与人体慢性疾病	218
13.1 慢性病的相关概念	218
13.2 环境污染物与慢性病	220
13.3 有机磷酸酯、溴代阻燃剂与慢性病	224
参考文献	239
第 14 章 有机磷酸酯水生态风险评估	243
14.1 生态风险评估方法	243
14.2 国内外 OPEs 的生态风险评估	244
14.3 磷酸三苯酯水生态风险评估案例	251
参考文献	254
第 15 章 有机磷酸酯的人体健康风险评估	257
15.1 OPEs 的健康风险评估方法	257
15.2 不同暴露途径的健康风险	259
15.3 展望	264
参考文献	265
第 16 章 有机磷酸酯的风险管理、未来挑战和替代策略	267
16.1 风险管理	267
16.2 未来挑战	275
16.3 替代策略	279
参考文献	283

第 1 章 | 有机磷酸酯概况

随着各个国家和地区对消防安全要求的不断提高，阻燃剂的使用日趋频繁与广泛。但常规溴系阻燃剂由于其在环境中的持久性、生物累积性与生物毒性，已被禁止使用。作为多溴联苯醚的替代品，磷系阻燃剂的生产量和使用范围因此大大增加。

有机磷酸酯 (organophosphate esters, OPEs) 是使用最广泛的磷系阻燃剂，并兼具增塑剂等功能，由于其优异的性能而广泛用于电子产品、建筑材料、家庭装饰品、家具、纺织品、塑料制品和食品包装中 (Reemtsma et al., 2008)。在生产生活中，OPEs 还多用作润滑剂、消泡剂、非离子萃取剂和核燃料萃取剂等 (David and Seiber, 1999; Apostoluk and Robak, 2005; Lamouroux et al., 2000; Dodi and Verda, 2001)。

1.1 有机磷酸酯的生产使用

随着溴系阻燃剂在全球范围内的限制使用，有机磷酸酯作为其替代品，生产量和使用量得到快速增长 (Wei et al., 2015)。根据统计数据，2005 年欧盟有机磷酸酯的消费量达到 8.5 万 t，2011 年全球有机磷酸酯消费量为 50 万 t，2015 年大约 68 万 t；中国有机磷酸酯在 2007 年的生产量为 7 万多吨，并以年均 15% 的速率增长 (Van der Veen and de Boer, 2012; 高小中等, 2015)。

欧育湘 (2011) 一项早期调研总结了 2005 年及 2008 年全球四大市场 (美国、欧盟、日本、其他亚洲国家和地区) 六类阻燃剂 [氢氧化铝 (ATH)、磷系 (OPEs)、溴系 (BFRs)、三氧化二锑 (ATO)、氯代 (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。调查结果表明，较早开始发展替代产品磷系阻燃剂的美、欧的 OPEs 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 OPEs 与 BFRs 使用比例却不尽相同，初始阶段 2005 年和 2008 年的 OPEs 的使用量远低于 BFRs 的用量，前者约为后者的 1/10。

尽管我国 OPEs 生产和使用起步较晚，但却是 OPEs 的生产大国，有机磷酸酯近十年一直保持 11% 以上的年均产量增长率。2010 年我国磷系阻燃剂的年产量约为 10 万 t，其中大部分用于出口（欧育湘，2011）。我国有机磷酸酯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。溴系阻燃剂向磷系阻燃剂的转变是世界范围内阻燃剂使用模式的一项改变趋势（季麟等，2017）。有关我国近年来 OPEs 的使用情况的资料尚未见系统报道。

聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）和聚氨酯（PUR）是现如今生产生活中生产量和使用量较大的几种塑料，它们良好的力学性能、耐腐蚀、易加工的特点满足了诸多行业领域应用的要求。但它们极易燃烧，并且在燃烧分解过程中会产生大量有毒气体，对人体健康造成严重损害，因此需要提高塑料制品的阻燃性能。磷系阻燃剂在塑料中应用领域广泛，可单独添加或以不同比例复配使用，表 1-1 是磷系阻燃剂在塑料中应用的主要方法。磷系阻燃剂中的磷酸及多磷酸多呈黏稠状，可以隔离可燃气体，在材料表面形成致密炭层，提高材料 LOI（极限氧指数），从而防止材料受热继续分解，达到保护作用（马立群等，2017）。

塑料添加剂按照功能划分为 10 类。表 1-1 是历史上经常使用的塑料添加剂及其功能分类。随着各国化学品管理法规越来越严格和各种限制有毒物质的国际公约出台，表 1-1 中的许多塑料添加剂已经被禁用或限用。例如，2018 年欧盟为市场上大量在用的 10 类 418 种塑料添加剂设置了一个危害和风险评估物质清单，其中传统塑料添加剂种的溴系阻燃剂已经大多销声匿迹，磷系阻燃剂中，含苯和含卤系列阻燃剂也正在逐步退出市场。我国于 2012 年颁布实施的《塑料家具中有害物质限量》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，预期未来我国溴系阻燃剂的生产和使用量不太可能继续增长。而目前国内市场上的 OPEs 仍然被视为 PBDEs 最可能的潜在取代物。OPEs 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溴系阻燃剂少，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（季麟等，2017）。

表 1-1 历史上塑料添加剂的功能类别和种类

功能类别	含量	添加剂种类
塑化剂	10% ~ 70%	短、中、长链氯化石蜡 苯甲酸酯类如 DIHP, DEHP, DMEP, DBP, DPP, DEHA, DOA, DEP, DiBP, TCEP, DCHP, BBP, DHA, HAD, HOA
阻燃剂	0.7% ~ 25%	PBDEs, TBBPA, TCEP, TCPP, HBCDD 等 氧化锑, 三水合氧化铝, 硼酸锌, 磷酸盐等 含溴含磷多元醇, 卤代粉, 四氯酞酸苷, 二溴戊醇等
抗氧化剂/稳定剂/ 紫外稳定剂	0.05% ~ 3%	BPA, NPs, 辛基苯酚, TGICs, BHT, BHA, Irganox 1010, bisphenolics, TNPP, Irgafos 168 等 铅、镉化合物
热稳定剂	0.5% ~ 3%	Pb, Sn, Ba, Cd 和 Zn 化合物 烷基酚的钡和钙盐
滑动/润滑剂	0.1% ~ 3%	脂肪酸酰胺 (芥子酸酰胺, 油酰胺), 脂肪酸酯, 硬脂酸金属盐, 石蜡
固化剂	0.1% ~ 2%	二氨基二苯甲烷, 二氯二氨基二苯基甲烷, 胍, 三羟甲基氨基甲烷, 醛, TGICs
色素	0.01% ~ 1%	二醋酸钴, 镉、铬、铅化合物, 偶氮类染料
其他特效物质	—	铝和铜粉, 醋酸铅, 各种荧光剂, 石棉

注: 根据 Hahladakis 等 (2018) 重新整理。

塑料中添加的传统有机磷酸酯主要包括: 三-(2-氯乙基)磷酸酯 (TCEP)、三-(2-氯丙基)磷酸酯 (TCPP)、甲基磷酸二甲酯 (DMMP)、三-(2,3-二氯丙基)磷酸酯 (TDCP)、磷酸三苯酯 (TPHP)、三-(邻甲苯基)磷酸酯 (ToCP)、三-(间甲苯基)磷酸酯 (TmCP) 和三-(对甲苯基)磷酸酯 (TpCP)、间亚苯基四苯基双磷酸酯 (RDP) 和双酚 A 双(二苯基磷酸酯) (BDP)。

根据使用方式的不同, 可将 OPEs 分为反应型和添加型两种 (崔丽丽等, 2007)。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。添加型阻燃剂一般通过物理添加而非化学键合方式加工于各类产品中, 会使其在生产、使用、处置、回收过程中因挥发、磨损和浸出等原因而挥发逸散到环境中, 影响阻燃性能持续性。然而由于使用方便, 添加型阻燃剂始终占据了 OPEs 用途的主导地位。根据欧盟的风险评估, 各类产品在使用过程周期内约有 40% 的 TCPP 释放在环境中 (Hou et al., 2016; Sundkvist et al., 2010)。

近年来,有许多研究对传统有机磷酸酯进行改性,进而应用于塑料中,阻燃及一些力学性能得到显著提升。房晓敏等通过笼状磷酸酯微胶囊(ET)与APP复配使用,并应用于PP材料,阻燃等级显著提高(房晓敏等,2013)。崔锦峰等通过逐步聚合制备端乙烯基低聚磷酸酯杂化大单体(VOPP),通过接枝共聚将VOPP接枝到聚苯乙烯的分子主链中,接枝共聚物通过固相阻燃机理发挥阻燃性能(崔锦峰等,2019)。于东杰等采用物理共混法,将 β -环糊精/间苯二酚双(二苯基)磷酸酯(RDP)包合物添加至聚氨酯树脂中,制备了阻燃聚氨酯膜,改性后聚氨酯的阻燃性能和力学性能明显提高(于东杰和陈大俊,2016)(表1-2)。

表 1-2 磷系阻燃剂在塑料中应用的主要方法

方法	聚苯乙烯	聚丙烯	聚氨酯	尼龙
协同作用法	√	√	√	√
有机添加法	√	√	√	√
无机添加法	√	√	√	√
反应阻燃法	√	—	√	√
微胶囊化	—	√	√	√
超细纳米化	—	√	√	—

塑料添加剂的添加方式决定了塑料中的化学品环境行为和影响程度。塑料废弃过程中以非键合方式添加的化学物质几乎可以100%释放进入环境介质,进而危及生态系统和人类健康。即使以键合方式添加,其中难降解的有机有毒物质如PBDEs也会随着塑料的分解或解聚逐步进入环境。对塑料添加剂的环境释放研究甚少,目前尚没有关于化学品添加方式与环境危害关系的具体数据。

1.2 有机磷酸酯的结构、理化性质与分类

磷酸酯类阻燃剂按照添加的元素分类,主要包括只含磷的磷酸酯阻燃剂、含氮磷酸酯阻燃剂和含卤磷酸酯阻燃剂,它们大都属于添加型阻燃剂,具有阻燃与增塑双重功能(李玉芳和伍小明,2013)。只含磷的磷酸酯阻燃剂大多为酚类阻燃剂。此外,低聚磷酸酯阻燃剂也是一类很有发展前途的磷系阻燃剂,具有磷含量高、耐迁移、耐挥发、阻燃效果持久等优点。含氮磷酸酯阻燃剂中的氮元素主要来自化合物中的胺、二胺和三聚氰胺,由于氮、磷两种元素的协同作用,含氮磷酸酯阻燃剂不仅具有良好的阻燃效果,而且发烟量小,基本不产生有毒气体。

含卤磷酸酯阻燃剂阻燃性能高效，但由于燃烧后会生成腐蚀性气体和致癌物，所以报道较少，大多为同时含有氯、溴的磷酸酯或高卤含量的磷酸酯（李娜娜等，2016）。

OPEs 是磷酸酯类衍生物，多具有磷酸三酯的共同骨架结构，根据取代基酯键的不同其结构大致可分为三种类型——氯代（Cl-OPEs）、烷基取代（Alkyl-OPEs）和芳基取代（Aryl-OPEs）有机磷酸酯。非氯代 OPEs 也常常用作塑化剂，而氯代 OPEs 比起非氯代 OPEs 阻燃效率更高。氯代 OPEs 亲水性较强，且易挥发，可通过多种物理化学过程迁移至环境介质中。氯代 OPEs 无法被光降解，且对水解、生物降解抗性较强（高小中等，2015）。例如，典型氯代 OPEs 磷酸三氯乙基酯 [Tris (chloroethyl) phosphate, TCEP] 的 $\log K_{ow}$ 值为 1.44，易溶于水及极性有机溶剂中，其生物富集因子（bioconcentration factor, BCF）为 1.37。TCEP 在环境水体以及污水处理系统中不易被去除，但在高温高压或极端 pH 下水解稳定性降低。烷基 OPEs 极性范围较宽（常见类型的 $\log K_{ow}$ 值可达 $-0.65 \sim 9.49$ ），其理化性质差异较大（Ike and Jacob, 2012）。如磷酸三甲酯 [Tris (methyl) phosphate, TMP] 和磷酸三乙酯 [Tris (ethyl) phosphate, TEP] $\log K_{ow}$ 值分别为 -0.65 和 0.80 ，其水溶性极强并且容易挥发；而磷酸三(2-乙基己基)酯 [Tris (2-ethylhexyl) phosphate, TEHP] 的 $\log K_{ow}$ 值为 9.49 ，难溶于水且不易挥发。TEHP 在天然水体中可被迅速生物降解，尽管 BCF 值较高 [约 1 000 000]，但其在环境水体中浓度较低，故被认为对水生环境的风险较低。常见芳基 OPEs 疏水性较强，易吸附于沉积物及被生物富集。如磷酸三苯酯 [Tris (phenyl) phosphate, TPP] $\log K_{ow}$ 值为 4.59 ，水溶性较低，易吸附于沉积物中，常温下在碱性溶液中可快速水解，在污水处理系统中可被生物降解等过程有效地去除。表 1-3 总结了一些较受关注 OPEs 的基本信息（Bergman et al., 2012；高小中等，2015）。

1.3 有机磷酸酯的环境分布

OPEs 通过物理添加而不是化学键合的方式加工于各类产品中，这会造成其较短的产品使用寿命，会使其在生产、使用、处置和回收的过程中因挥发、磨损和浸出等原因而泄露到环境中（Sundkvist et al., 2010）。自 20 世纪 80 年代起，已有文献表明 OPEs 会向水环境中释放（LeBel et al., 1981；Fukushima et al., 1992）。