

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2018042803

邓旭,印红玲,何婉玲,等.有机磷酸酯在成都市市/郊区剖面土壤及农作物中的分布及迁移[J].环境化学,2019,38(3):679-685. DENG Xu, YIN Hongling, HE Wanling, et al. Distribution and migration of OPEs in soil profile and crops in urban and suburban areas of Chengdu [J].Environmental Chemistry,2019,38(3):679-685.

有机磷酸酯在成都市市/郊区剖面土壤及 农作物中的分布及迁移*

邓旭印红玲** 何婉玲罗怡吴迪罗林谌俊

(成都信息工程大学资源环境学院,成都,610225)

摘 要 采用气相色谱-质谱联用仪定量分析了成都市区/郊区土壤和农作物中 7 种典型有机磷酸酯(OPEs)的浓度及分布.成都市市/郊区采土壤中 Σ7OPEs 的浓度范围为 91.24—544.97 ng·g⁻¹,郊区比市区 OPEs 污染 严重.磷酸三丁酯(TnBP)、磷酸三丁氧乙酯(TBEP)和磷酸三异辛酯(TEHP)含量较高,而磷酸三(2,3-二氯丙基)酯(TDCPP)和磷酸三苯酯(TPhP)均未检出.OPEs 在剖面土壤中存在纵向迁移,且迁移程度有差异.蚕豆 易富集磷酸三氯丙酯(TCPP),芹菜对 TBEP 和 TEHP 的富集程度相对较高,牛皮菜易富集 TEHP. 关键词 有机磷酸酯,阻燃剂,分布,土壤,农作物,成都.

Distribution and migration of OPEs in soil profile and crops in urban and suburban areas of Chengdu

DENG Xu YIN Hongling^{**} HE Wanling LUO Yi WU Di LUO Lin CHEN Jun (Chengdu University of Information Technology, Chengdu, 610025, China)

Abstract: Concentrations and distribution characteristics of seven typical organophosphates esters (OPEs) in soils and crops from the urban/suburban areas of Chengdu were quantitatively analyzed by GC-MS. The concentrations of Σ 70PEs in the urban/suburban areas in Chengdu ranged from 91.24 to 544.97 ng·g⁻¹, and the pollution level of OPEs in the suburban area was more serious than in the urban area. Tri-n-butyl phosphate (TnBP), tributoxyethyl phosphate (TBEP) and tris (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP) were detected with higher concentrations in any samples, while tridichloropropyl phosphate (TDCPP) and triphenyl Phosphate (TPhP) were not detected in all samples. The longitudinal migration profile of OPEs in the soil was observed, which showed significant migration difference. Trichloropropyl phosphate(TCPP) was accumulated more by broad bean, while celery accumulated more TBEP and TEHP, chard easily accumulated TEHP. **Keywords**: OPEs, flame retardant, distribution, soil, crop, Chengdu.

由于溴化阻燃剂的毒性,欧盟已经逐步禁用多溴联苯醚^[1].作为溴代阻燃剂的替代品,有机磷酸酯

Corresponding author, Tel: 13541352807, E-mail: yhl@cuit.edu.cn

²⁰¹⁸年4月28日收稿(Received: April 28, 2018).

^{*}国家自然科学基金(21407014,41773072)和成都信息工程大学大气环境模拟与污染控制重点实验室开放课题(KFKT2016001).

Supported by the National Natural Science Fund (21407014, 41773072), the Key Laboratory Fund for Atmospheric Pollution Control and Environmental Simulation of Chengdu University of Information Technology (KFKT2016001).

^{* *} 通讯联系人, Tel: 13541352807, E-mail: yhl@ cuit.edu.cn

(OPEs)因其具有阻燃效果好、生产成本低以及工艺生产简单等特点,近年来被广泛使用^[2].

大多 OPEs 以物理添加方式而不是化学键合方式被加入到材料中,因此在材料的生产、使用和废弃 处理过程中 OPEs 类物质容易被释放到周围环境中^[3].值得注意的是,OPEs 并非完全安全,多种 OPEs 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^[4-5].土壤是 OPEs 在环境中重要的 汇,OPEs 可能通过干湿沉降、污水灌溉等方式进入土壤^[6-8].报道指出,TCEP 和 TCPP 可以在土壤中垂 直迁移,进而从表层土壤进入深层土壤^[9].同时,土壤中 OPEs 还可通过农作物吸收进入食物链并可能产 生生物放大及毒性效应^[10].因此认识 OPEs 在土壤及农作物中的迁移分布对保护人群健康具有重要 意义.

目前关于 OPEs 在城市剖面土壤及其农作物中的分布、迁移研究几乎为空白.因此,本研究对成都市 市/郊区剖面土壤及农作物中 7 种典型 OPEs(磷酸三丁酯 [tri-n-butyl phosphate, TnBP]、磷酸三异辛酯 [tris(2-ethylhexyl) phosphate, TEHP]、磷酸三丁氧乙酯 [tributoxyethyl phosphate, TBEP]、磷酸三苯酯 [triphenyl phosphate, TPhP]、磷酸三氯乙酯 [tri(2-chloroethyl) phosphate, TCEP]、磷酸三氯丙酯 [trichloropropyl phosphate, TCPP]、磷酸三(2,3-二氯丙基)酯 [tridichloropropyl phosphate, TDCPP]) (表1)进行定量分析,对其浓度水平、分布特征及其迁移富集进行研究.

Table 1 Physicochemical and properties of OPEs						
缩写	分子式	V_P	Н	lgk _{ow}	$\lg k_{ m oc}$	BCF
TnBP	$C_{12}H_{27}O_4P$	1.13×10^{-3}	1.5×10^{-7}	4.00	3.28	1.03×10^{3}
TPhP	$\mathrm{C}_{18}\mathrm{H}_{15}\mathrm{O}_{4}\mathrm{P}$	6.58×10^{-6}	3.3×10^{-6}	4.59	3.72	113
TBEP	$C_{18}H_{39}O_7P$	2.50×10^{-8}	3.3×10 ⁻¹¹	3.75	4.38	1.08×10^{3}
TEHP	$\mathrm{C}_{24}\mathrm{H}_{51}\mathrm{O}_{4}\mathrm{P}$	8.45×10^{-8}	9.6×10 ⁻⁵	9.49	6.87	1.00×10^{6}
TCEP	$\mathrm{C_6H_{12}Cl_3O_4P}$	6.13×10^{-2}	3.3×10 ⁻⁶	1.44	2.48	1.37
TCPP	$\mathrm{C_9H_{18}Cl_3O_4P}$	2.02×10^{-5}	6.0×10 ⁻⁸	2.59	2.71	42.4
TDCPP	$\mathrm{C_9H_{15}Cl_6O_4P}$	7.36×10 ⁻⁸	2.6×10 ⁻⁹	3.65	2.35	13.5

表1 OPEs 的理化性质

1 实验部分(Experimental part)

1.1 样品采集

选择成都市市区以及郊区的耕种区、非耕种区的剖面土壤以及耕种区对应的当季农作物,共设置4个采样点.用铲子在选定采样点处挖掘一个1m×1.5m左右的长方形土坑,深度1m左右.根据土壤剖面颜色及分层现象划分A(表层土)、B(中层土)、C(底层土),分层现象不明显的按照0—20 cm、50—65 cm、80—100 cm选取,在各层中部自下而上用小铲子采集土样,将同层土样混合均匀,共1 kg左右.用铝箔包好,贴标签.每个采样点分别在3个土层采集1个样品,共12个样品.因当地的当季农作物样品种类有限,筛选出市区及郊区耕种区均有的不同类型农作物,分别采集了蚕豆(食用果实类)、芹菜(食用茎类)和牛皮菜(食用叶类)样品100—200 g,装入铝箔并贴好标签,置于干燥器中储存.采样时间为2016年3月14日—4月10日.

1.2 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪(日本岛津 GC—MS 2010plus),真空浓缩仪(瑞士 Buchi R-215/V—700).主要试剂包括丙酮、乙酸乙酯、正己烷、二氯甲烷均为 HPLC 级,标准品(Sigma aldrich)包括:烷基磷酸酯: TnBP、TEHP、TBEP;芳基磷酸酯:TPhP;卤代磷酸酯:TCEP、TCPP、TDCPP.

1.3 样品前处理

将土样风干、碾碎,以四分法取样并过100目孔径尼龙筛. 准确称量10.000g样品,加入20mL乙酸乙酯:丙酮(3:2),避光浸泡12h后超声30min,将提取液倒入离心管,在样品中再加入10mL乙酸乙酯:丙酮(3:2),超声15min,合并萃取液,离心机离心(3000r·min⁻¹,5min),浓缩至近干时用5mL正己烷进行溶剂转换,再次浓缩至1mL左右,用氧化铝-硅胶-无水硫酸钠(质量比1:2:1)层析柱分离净化,其

中氧化铝和硅胶分别用二氯甲烷超声萃取 30 min,置于 105 ℃的烘箱内烘干后,于马弗炉中持续 450 ℃ 焙烧 3 h,焙烧后分别用 5%和 1%的超纯水去活化.用 10 mL 正己烷淋洗出杂质后,接收用乙酸乙酯:丙 酮(3:2)淋洗后的洗脱液 15 mL,浓缩至近干,正己烷定容至 200 μL,上机检测.

农作物洗净剁碎后冷冻干燥,取适量样品加入 20 mL 乙酸乙酯:丙酮(2:1),避光浸泡 12 h 后超声 30 min,将提取液倒入离心管,在样品中再加入 10 mL 乙酸乙酯:丙酮(2:1),超声 15 min,合并萃取液,离 心机离心(3000 r·min⁻¹,5 min),浓缩至近干时用 5 mL 正己烷进行溶剂转换,再次浓缩至 1 mL 左右,用 氧化铝—硅胶—无水硫酸钠(质量比 1:2:1)层析柱分离净化.用 10 mL 正己烷淋洗出杂质后,溶剂瓶接 收用乙酸乙酯:丙酮(2:1)淋洗后的洗脱液 15 mL,浓缩至近干,用正己烷定容至 200 μL,上机检测. 1.4 仪器分析

仪器分析条件:GC 条件为:色谱柱 Rti—5MS(30.0 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度为 280.0 ℃, 不分流进样,载气为高纯 He,流量为 1.00 mL·min⁻¹.升温程序:50.0 ℃(保持 1 min),以 15.00 ℃·min⁻¹升 至 200.0 ℃(保持 1 min),以 4.00 ℃·min⁻¹升至 250 ℃,以 20.00 ℃·min⁻¹升至 300 ℃(保持 4 min).MS 条 件为:EI 源,SIM 模式,离子源温度为 200 ℃,接口温度为 280 ℃.

SIM 模式提取的目标物质有 TnBP、TCEP、TCPP、TDCPP、TPhP、TBEP、TEHP.7 种目标物质的混标 (2 μg·mL⁻¹)的总离子流出色谱图见图 1.7 种目标化合物的目标离子和参考离子(m/z)分别为:TnBP: 155、99、211、125, TCEP:249、63、143、251, TCPP:125、99、201、277、157, TDCPP:75、99、191、209、381, TPhP:326、325、77、215, TBEP:85、100、199、299, TEHP:99、113、211.



1.5 质量保证与质量控制(QA/QC)

所有器皿先进行超声洗涤,再经超纯水清洗,并于 450 ℃的马弗炉中焙烧 4 h.为保证检测方法的可 行性以及分析过程的质量控制,对目标物质进行了回收率实验、基质加标实验、空白实验及精密度实验.

各目标物质采用 5 点(0.05、0.10、0.50、1.00、2.00 mg·L⁻¹)校正曲线进行定量分析,标准曲线的回归 方程呈良好的线性关系(r>0.99).将一定量样品用溶剂提取 12 h,烘干样品作为空白基质做基质加标实 验(n=3),加标回收率为 71.1%—111.3%.方法精密度为 4.74%—10.39%.以 5 倍 S/N 计算得出方法检 出限为 TnBP:0.0400 ng·g⁻¹、TCEP:0.065 ng·g⁻¹、TCPP:0.060 ng·g⁻¹、TDCPP:0.0350 ng·g⁻¹、TPhP: 0.0200 ng·g⁻¹、TBEP:0.120 ng·g⁻¹、TEHP:0.0450 ng·g⁻¹.空白样品中只有微量 TnBP 检出,结果均低于样 品的 10%,故引入的污染均可忽略.每个样品均做平行双样,每批次样品均加 200 μ L 的 2 μ g·mL⁻¹OPEs 混标做空白加标实验,回收率为 70.8%—112.0%.方法质控良好.

2 结果与讨论(Resultes and Discussions)

2.1 市/郊区土壤样品中 OPEs 的含量

从总体上看,郊区土壤中Σ70PEs 含量比市区高,是市区浓度的 2—5 倍,说明郊区 OPEs 的污染比

市区更严重.这与成都市大气 PM_{2.5}中 OPEs 在郊区浓度高于市区浓度结果一致^[11].可能原因主要有 3 点:一是现在郊区大力发展建筑行业,建筑材料的大量使用以及拆解旧的房屋,这些过程中大量废旧 物品及建材中的 OPEs 会释放到环境中,然后经大气沉降进入土壤;二是郊区采样点位于成都市常年主 导方向(偏北风)的下风向,从而导致郊区 OPEs 的浓度高于市区.在12个土壤样品中,Σ70PEs 浓度的 范围为 91.24—544.97 ng·g⁻¹(如图 2),郊区耕种区 A 层土壤的Σ70PEs 浓度水平最高(544.97 ng·g⁻¹), 是浓度最低的郊区非耕种 C 层土壤(91.24 ng·g⁻¹)的 6 倍,是郊区非耕种 B 层土壤(167.57 ng·g⁻¹)的 3 倍,是市区耕种 A 层土壤(125.56 ng·g⁻¹)的 4.5 倍,是市区非耕 A 层土壤(124.36 ng·g⁻¹)的 4.3 倍. 是郊区可能存在再生水/污水灌溉.



图 2 市/郊区土壤中∑70PEs 的浓度水平 Fig.2 Concentration of OPEs in soils in urban/suburban area

将7种典型的 OPEs 分为以下三类:烷基磷酸酯:TBEP、TnBP 和 TEHP;卤代磷酸酯:TCEP、TCPP 和 TDCPP;芳基磷酸酯:TPhP. 不同类型的 OPEs,其应用领域也有较大差异.剖面土壤中各类 OPEs 含量 由图 3 可以看出,各层土壤中均含有烷基磷酸酯,且含量为 91.24—331.35 ng·g⁻¹;在郊区耕种采样点及 郊区非耕 A 中发现卤代磷酸酯,其含量为 134.29—237.10 ng·g⁻¹,卤代磷酸酯主要在郊区土壤中检出,可能是由于烷基磷酸酯主要来源于作为阻燃剂和增塑剂添加的日常产品中,应用范围广泛,在市郊区土壤中均有富集.而郊区烷基磷酸酯和氯代磷酸酯污染均有检出,氯代磷酸酯主要作为阻燃剂添加于家具 油漆、塑胶中,推测在郊区非耕区可能存在生产或加工厂等较大污染源.在郊区耕种区各土壤层发现氯 代磷酸酯,推测耕种区农用塑料薄膜的使用也为其主要来源之一^[12].

TnBP、TBEP和TEHP在各采样点均检出,占总浓度的51.77%—95.63%.与广州市等其他城市^[13-16] 关于城区表层土壤的研究具有一定的差异.如广州地区表层土壤中OPEs中浓度最高的单体为TBEP (12.57—229.60 ng·g⁻¹),其次为TDCPP(ND—214.7 ng·g⁻¹)^[13].本研究中TnBP浓度较高,可能与郊区 采样点距离机场较近有关.高丽红对北京市城市环境OPEs污染研究中发现的承接机场相关废水的人工 湖中检出较高浓度的TnBP,最高可达到11597 ng·g⁻¹,指出机场对OPEs的污染具有显著影响^[17].另外, 研究证实TBEP可以在微生物作用下发生降解^[18],这也可能是本研究样品中TBEP含量比TnBP低的 一个因素.

2.2 成都市市/郊区剖面土壤样品中 OPEs 的分布及迁移

市区耕种区土壤的 A、B、C 三层中的Σ70PEs 浓度分别为 125.56、92.65、110.03 ng·g⁻¹.从 A 层到 B 层浓度减少 26.22%, 从 B 层到 C 层浓度反而增加 18.76%.说明市区耕种区剖面土壤中Σ70PEs 的迁移

较为显著.深层土壤中高含量的 OPEs 除了表层土壤中的纵向迁移,推测可能来源于地下水径流或耕种 用水的累积污染.市区非耕区土壤 A、B、C 三层中的 Σ 70PEs 浓度分别为 124.36 ng·g⁻¹、120.16 ng·g⁻¹、 106.54 ng·g⁻¹.从 A 层到 B 层,浓度减少 3.38%,从 B 层到 C 层,浓度减少 11.34%.市区非耕区剖面土壤 中 Σ 70PEs 的迁移明显.



图 3 土壤中各类 OPEs 的浓度水平 Fig.3 Concentration of various types of OPEs in soils

郊区耕种区土壤 A、B、C 三层中的Σ70PEs 浓度分别为 544.97 ng·g⁻¹、521.44 ng·g⁻¹、457.56 ng·g⁻¹. 从 A 层到 B 层,浓度减少 4.32%, B 层浓度比 C 层高 12.25%,说明在郊区耕种剖面土壤中Σ70PEs 含量 随土壤的深度的增加而降低.由于采样时间为 4 月份,正值春耕期间翻土等人为活动频繁,导致耕种区 表层土和次表层土壤中 OPEs 含量相差不大,深层土壤中 OPEs 含量为土壤纵向迁移和长期累积的结 果.郊区非耕区土壤 A、B、C 三层中的Σ70PEs 浓度分别为 351.98 ng·g⁻¹、167.57 ng·g⁻¹、91.24 ng·g⁻¹, A 层Σ70PEs 浓度比 B 层高 52.39%, B 层比 C 层浓度高 45.55%.由于非耕区人为活动的影响少,可以看 出 OPEs 在土壤中也存在明显的纵向迁移.但由于其未耕种,更能反映 OPEs 在土壤纵向迁移和长期累 积的结果.

综上所述,采样层 A 的 Σ7OPEs 含量最高,B 采样层浓度次之,最低为 C 采样层(见图 2),说明人类 活动、降尘和降雨、污水灌溉等都可能导致污染从地面逐渐向下渗透到土壤中.郊区耕种区各层的污染 水平显著高于非耕种区,可能与受附近机场影响及受污水灌溉等人为活动污染影响较大^[19].郊区耕种 区各层土壤含量差明显小于非耕种区,这与耕种区的翻土、深耕等人为活动导致浓度差值较小有关.市 区耕种区与非耕种区各层土壤 OPEs 含量相差较小,均在 92.65—126.56 ng·g⁻¹之间,说明市区 OPEs 污 染均匀性较强,受人为活动影响显著.

在各层土壤中,TnBP、TEHP和TBEP在各采样点均检出.TCEP在郊区耕种区及郊区非耕区A层中检出,百分含量为ND—38.20%,但在市区未检出.其原因可能是郊区采样点周围的居民处理锂电池及塑料垃圾方式不当、污水灌溉等.TCPP仅在郊区耕种区检出,百分含量是ND—15.60%,可能原因有郊区耕种采样点附近有旧货市场,在带软垫的家具中添加TCPP作为阻燃剂使用、污水灌溉等.郊区和市区土壤中OPEs的组成特征差异较大,说明郊区和市区的污染来源有较大差异.

2.3 农作物中 OPEs 的分布及富集

有机污染物在环境-植物界面上的交换非常活跃,对有机污染物的区域迁移具有重要的意义^[20]. Priemer and Diamond 等用 MUM 模型的结果证实了空气-植被-土壤转移是降低半挥发性有机物在多介 质系统中移动性的重要机制之一^[21].在农作物样品中,主要检出 TCPP、TBEP、TEHP 等 3 种有机磷酸 酯, TnBP、TCEP、TDCPP、TPhP均未检出.农作物中OPEs种类与含量均与土壤无显著相关性,说明OPEs 由从土壤中富集OPEs并从根部向上迁移到农作物根茎叶的作用并不大.结合前期我们在成都市/郊大 气 PM_{2.5}中OPEs污染研究中发现均以TBEP、TCEP、TCPP和TnBP为主要污染物^[11],及多个报道证明 污水处理厂进出水中浓度水平和检出率较高的OPEs主要是TBEP、TnBP等烷基OPEs和TCPP等氯代 OPEs^[22-23],故推测农作物中OPEs主要是通过大气沉降、污水灌溉等方式在茎和叶等部位进行富集.

不同农作物中 OPEs 的含量差异较大. TCEP、TCPP 和 TBEP 水溶解度较大,分别为 7000 mg·L⁻¹、 1200 mg·L⁻¹和 1100 mg·L^{-1[24]},故容易通过地表径流、土壤水、污水灌溉等方式迁移富集到农作物中.如 TCPP(氯代磷酸酯)仅在郊区蚕豆中检出,且其含量最高达 25.03 ng·g⁻¹,说明通过污水灌溉等途径导致 TCPP 在果实类农作物中富集较多;TBEP 在郊区和市区芹菜中的含量分别为 2.25 ng·g⁻¹和 2.11 ng·g⁻¹, 浓度基本一致,故其来源较为一致;郊区芹菜、市区芹菜和市区牛皮菜中 TEHP 的含量分别为 14.14 ng·g⁻¹、10.31 ng·g⁻¹、2.25 ng·g⁻¹(如图 4),说明芹菜比牛皮菜更易富集 TEHP. 故蚕豆(食用果实 类的蔬菜)易富集毒性强的卤代磷酸酯 TCPP;芹菜(食用茎类的蔬菜)、牛皮菜(食用叶子类的蔬菜)易 富集烷基磷酸酯 TBEP、TEHP,且 TEHP 比 TBEP 更易富集.这与植物叶片中脂肪含量和叶表皮蜡质对亲 酯性有机污染物有富集作用的结论一致^[20].



Fig.4 Concentration of OPEs monomer in crops

生物富集系数(BCF)对了解污染物在生物以及植物体内富集、代谢及转化具有重要意义,蔬菜对 OPEs 的生物富集系数因蔬菜种类和化合物的类型而异.本研究中计算农作物中 OPEs 的浓度与土壤中 OPEs 的浓度比值,记作土壤-农作物的迁移系数 f. 结果表明,OPEs 在芹菜的迁移系数最高(0.099),蚕 豆次之(0.046),牛皮菜最低(0.018),此差异与农作物种类及 OPEs 物化性质有关.

3 结论(Conclusions)

用气相色谱-质谱联用仪定量检测成都市市/郊区剖面土壤及农作物中七种典型 OPEs,发现剖面土 壤中 Σ7OPEs 的浓度范围为 91.24—544.97 ng·g⁻¹,郊区 OPEs 的污染是市区的 2—5 倍.郊区耕种区 Σ7OPEs浓度最高,市区耕种区与非耕种区Σ7OPEs 浓度水平差异较小. OPEs 在剖面土壤中存在纵向 迁移,但各单体的迁移程度有明显差异.

在所有土壤样品中,TDCPP和TPhP均未检出,TnBP、TBEP和TEHP含量较高.

不同种类的农作物对不同类型的 OPEs 有不同程度的富集, 蚕豆易富集 TCPP, 芹菜易富集 TBEP 和 TEHP, 牛皮菜易富集 TEHP.

参考文献(Reference)

 ^[1] 曾光明,刘敏茹,陈耀宁,等. 土壤中多溴联苯醚研究进展[J]. 土壤学报, 2014, 51(5): 934-943.
 ZENG G M, LIU M R, CHEN Y N, et al. Advancement in research on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2014, 51(5): 934-943(in Chinese).

- [2] 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. HUXH, CHOUYL, ZHUZL, 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).
- [3] 高立红, 厉文辉, 史亚利, 等. 有机磷酸酯阻燃剂分析方法及其污染现状研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(10): 1750-1761.
 GAOLH, LIWH, SHIYL, et al. Analytical methods and pollution status of organophosphate flame retardants [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(10): 1750-1761(in Chinese).
- [4] 李超楠,赵飞,李丽,等. 典型有机磷酸酯(TCEP/TDCPP)阻燃剂对神经元细胞的毒性作用及其机制研究[C].中国毒理学会湖北 科技论坛,2015 LICN, ZHAOF, LIL, et al. Study on the toxic effect of typical organic phosphate (TCEP/TDCPP) flame retardant on neuronal cells and
- its mechanism[C]. Chinese Society of Toxicology. Hubei Science and Technology Forum. 2015(in Chinese). [5] 杜宇欣. 居室尘埃中有机磷阻燃剂含量与男性体内激素水平及精液质量的关系[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(3): 229.
- DU Y X. The relationship between the content of organic phosphorus flame retardant in house dust and the hormone level and semen quality in male[J]. Environment Health, 2010, 27(3): 229(in Chinese).
- [6] GAO L, SHI Y, LI W, et al. Occurrence and distribution of organophosphate triesters and diesters in sludge from sewage treatment plants of Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2016, 544: 143-149.
- [7] LUO P, Bao L J, GUO Y, et al. Size-dependent atmospheric deposition and inhalation exposure of particle-bound organophosphate flame retardants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 301: 504-511.
- [8] MIHAJLOVI I, FRIES E. Atmospheric deposition of chlorinated organophosphate flame retardants (OFR) onto soils [J]. Atmospheric Environment, 2012, 56: 177-183.
- [9] 何明靖,杨婷,杨志豪,等.有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征[J].环境科学,2017,38(12):5256-5261.
 HE M J, YANG T, YANG Z H, et al. Occurrence of organophosphate esters in soils of the three Gorges reservoir[J]. Environmental Science, 2017,38(12):5256-5261(in Chinese).
- [10] WAN W, HUANG H, LV J, et al. Uptake, tanslocation, and botransformation of oganophosphorus esters in weat (Triticum aestivum L.)
 [J]. Environmental Science & Technolog, 2017, 51 (23): 13649-13658.
- [11] 印红玲,李世平,叶芝祥,等. 成都市大气 PM_{2.5}中有机磷阻燃剂的污染水平及来源[J]. 环境科学, 2015, 36(10): 3566-3572. YIN H L, LI S P, YE Z X, et al. Pollution level and sources of organic phosphorus esters in airborne PM_{2.5} in Chengdu City[J]. Environmental Science, 2015, 36(10): 3566-3572(in Chinese).
- [12] WEI G L, LI D Q, ZHUO M N, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure[J]. Environmental Pollution, 2015, 196:29-46.
- [13] 印红玲,李世平,叶芝祥,等. 成都市土壤中有机磷阻燃剂的污染特征及来源分析[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2):606-613. YIN H L, LI S P, YE Z X, et al. Pollution characteristics and sources of OPEs in the soil of Chengdu City[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(2):606-613(in Chinese).
- [14] 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]. Guangzhhou: Sun Yat-Sen University, 2010 (in Chinese).
- [15] CUI K Y, WEN J X, ZENG F, et al. Occurrence and distribution of organophosphate esters in urban soils of the subtropical city Guangzhou, China[J]. Chemosphere, 2017, 175: 514-520.
- [16] 董媛. 典型区域土壤与大气中有机磷酸酯阻燃剂污染现状研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2015. DONG Y. Pollution of organophosphate esters in soil and atmosphere in the typical regions[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015(in Chinese).
- [17] 高立红.北京市城市环境有机磷酸酯污染水平和分布特征研究[D].北京:北京科技大学,2016.
 GAOLH.Occurrence and distribution of organophosphate esters in the urban area of Beijing[D]. Beijing: University of Science & Technology Beijing,2016(in Chinese).
- [18] WAN W N, ZHANG S Z, HUANG H L, et al. Occurrence and distribution of organophosphorus esters in soils and wheat plants in a plastic waste treatment area in China[J]. Environmental Pollution, 2016, 214: 349-353.
- [19] 陈颖,王春霞,王子健. 污水灌溉土壤中持久性有机污染物的积累及生态效应[C]. 全国环境模拟与污染控制学术研讨会, 2003. CHEN Y, WANG C X, WANG Z J. Accumulation and ecological effects of persistent organic pollutants in wastewater irrigation soil[C]. National Academic Seminar on Environmental Simulation and Pollution Control, 2003(in Chinese).
- [20] 李云桂. 典型有机污染物在植物角质层上的吸附行为与跨膜过程[D]. 杭州:浙江大学, 2011.
 LI Y G. Sorption behavior and penetration process of typical organic pollutants onto plant cuticles [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011(in Chinese).
- [21] PRIMER D A, DIAMOND M L. Application of the multimedia urban model to compare the fate of SOCs in an urban and forested watershed
 [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(5): 1004-1013.
- [22] BESTER K. Comparison of TCPP concentrations in sludge and wastewater in a typical German sewage treatment plant-comparison of sewage sludge from 20 plants[J]. Journal of Environmental Monitoring Jem, 2005, 7(5):509-513.
- [23] ZENG X, LIU Z, HE L, et al. The occurrence and removal of organophosphate ester flame retardants/plasticizers in a municipal wastewater treatment plant in the Pearl River Delta, China[J]. Environmental Letters, 2015, 50(12):1291-1297.
- [24] 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.