

钦州湾海水养殖区水体有机磷酸酯的 污染特征及生态风险

曾维斌^{1,2}, 韩民伟², 张瑞玲², 张瑞杰²,
王英辉², 余克服²

(1.广西大学 资源环境与材料学院, 广西南宁 530004; 2.广西南海珊瑚礁研究重点实验室, 中国珊瑚礁研究中心, 广西大学 海洋学院, 广西南宁 530004)

摘要: 本文对广西钦州湾养殖区水体中 11 种常见的有机磷酸酯 (OPEs) 阻燃剂和增塑剂采用固相萃取和气质联用的分析方法进行了研究, 结果表明 11 种 OPEs 的总浓度范围为 32.9~227 ng/L, 平均 126 ng/L, 处于国际上类似区域的较低水平。钦州湾养殖塘不同 OPEs 单体的含量水平主要受其自身的水溶性和辛醇-水分配系数 (K_{OW}) 影响。OPEs 的生产与消费量也在一定程度上影响其含量水平。因此, TCEP、TCPP 和 TBEP 是钦州湾养殖区水体中浓度最高的三种 OPEs。总体上, OPEs 在养殖塘水体中的浓度高于附近开放的河口与近岸海水, 这可能是人为排放的 OPEs 通过养殖水源 (河流与近岸海水) 进入养殖塘并得以蓄积的结果。氯代 OPEs 在养殖塘表现出比非氯代 OPEs 更高的蓄积能力或持久性。目前, 研究区域 OPEs 浓度水平对周围环境无显著生态影响, 但由于其可能会富集在海产品中并通过食物暴露给人体, 其健康风险不容忽视。

关键词: 有机磷酸酯; 海产养殖; 风险评价; 钦州湾; 中国南海

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2020)04-0600-06

Occurrence and risk assessment of organophosphorus esters in surface water of mariculture farms in the Qinzhou bay, China

ZENG Wei-bin^{1,2}, HAN Min-wei², ZHANG Rui-ling², ZHANG Rui-jie²,
WANG Ying-hui², YU Ke-fu²

(1.School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2.Guangxi Laboratory on the Study of Coral Reefs in the South China Sea, Coral Reef Research Center of China, School of Marine Sciences, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: In this study, 11 organophosphorus esters (OPEs) in the surface water from mariculture farms, estuaries and the nearshore of the Qinzhou bay were analyzed. The total concentration of 11 OPEs averaged 126 ng/L and ranged from 32.9 to 227 ng/L the mean, which was at the lower level among the similar regions worldwide. The predominant contaminants were TCEP, TCPP and TBEP. The level of individual OPEs in the Qinzhou bay was mainly affected by their own aqueous solubilities and octanol-water partition coefficients (K_{OW}) as well as their productions and consumptions. In general, the concentrations of OPEs were higher in the

收稿日期: 2019-02-22, 修订日期: 2019-03-19

基金项目: 广西科技项目 (2016GXNSFAA380011, AD17129063, AA17204074); 国家自然科学基金 (41463011, 41673105); 广西八桂学者项目 (2014BGXZGX03); 广西博士后基金项目

作者简介: 曾维斌 (1992-), 男, 广西南宁人, 硕士研究生, 主要从事有机污染物的海洋环境化学, E-mail: 1623301023@st.gxu.edu.cn

通讯作者: 张瑞杰 (1982-), 男, 山东菏泽人, 副教授, 博士, 硕士研究生导师, 主要从事海洋有机环境地球化学, E-mail: rjzhang@gxu.edu.cn

aquaculture ponds than in the nearby estuaries and nearshore area. The OPEs accumulated in the ponds might be mainly from the sources of culture water: rivers and coastal water. Chlorinated OPEs were more persistent than non-chlorinated OPEs in the culture ponds. So far, the concentrations of OPEs in the study area have no significant ecological impact on the surrounding environment, but its potential threat to human cannot be ignored because of their possible bioaccumulation in seafood.

Key words: organophosphate esters; mariculture; risk assessment; Qinzhou bay; South China Sea

随着多溴联苯醚、六溴环十二烷等溴代阻燃剂被逐渐禁止或限制使用,作为替代品的有机磷酸酯(OPEs)因其优良的阻燃效果及其低烟、低毒、低卤等特点,被广泛用作阻燃剂、增塑剂、润滑剂和消泡剂等,添加在越来越多的商品中,包括塑料、纺织品、橡胶、聚氨酯泡沫、抗静电剂、纤维素、棉花、电子设备等。根据欧洲阻燃剂协会(EFAR)的数据,2006年欧洲阻燃剂的总消费量为4.65万t,其中10%为溴系阻燃剂,而2008年磷系阻燃剂的消费量基本与溴系阻燃剂持平^[1]。在中国,磷系阻燃剂在过去10a中保持着11%以上的年均生产率,2010年的产量约10万吨^[2]。OPEs中的大多数化合物通过直接混合而非化学键结合的方式添加到材料中,因此易于通过挥发、产品磨损和渗透释放到环境中。

作为世界上最大的水环境和重要的水生生态系统,海洋已被证实是OPEs的重要归趋地。OPEs可以通过大气沉降或河流排放进入到海洋中。例如,德国易北河通过大气沉降输入黑海并进入北海的OPEs含量分别达到50~170 t/a和5.5 t/a^[3]。此外,在菲律宾马尼拉湾^[4]和瑞典海岸带^[5]的鱼类中发现OPEs的广泛存在。这些研究表明海洋是OPEs一个重要的富集场所。人类活动排放进入海洋的OPEs,可能会对海洋环境和海洋生物构成威胁,而且还可能富集在海产品中通过饮食传递到人体,给人类健康带来危害。研究证明,磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三正丁酯(TnBP)和磷酸三苯酯(TPhP)具有神经毒性。TPhP还被证实有接触性过敏反应和对生育能力的不利影响。而磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCPP)与男性荷尔蒙/激素水平改变和精液质量下降有关^[6]。此外,磷酸三(2-氯丙基)酯(TCPP)、TDCPP和磷酸三(丁氧基乙基)酯(TBEP)一直被怀疑具有致癌性。

海产养殖是人类获取海产品的一个重要途

径。养殖环境中OPEs的污染将可能直接造成海产品中OPEs的残留。而目前我国针对海产养殖环境中OPEs的报道还比较缺乏。钦州湾是广西北部湾重点发展的港湾,也是我国重要的渔场,由内湾茅尾海、湾颈和外湾组成,是个典型的溺谷型半封闭海湾。钦州湾北部有钦江、茅岭江等淡水汇入,饵料充足,鱼类资源丰富,水产养殖业发达,其中陆基的对虾养殖塘和河口区的浮筏吊养牡蛎规模最大。仅钦南区对虾养殖面积就约有46000 ha,年产对虾1.8万吨。2013年钦州市牡蛎养殖面积10133 ha,带壳产量23万t。然而,到目前为止,关于钦州湾OPEs的研究少有报道。因此,本研究拟以环境中常见的11种OPEs为研究对象,查明其在钦州湾常见的高位养殖塘、河口开放养殖区和近岸水体的含量水平、组成、分布特征及其影响因素,为深入研究北部湾海产养殖区OPEs的环境行为、归趋及其环境和健康风险提供基础。

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

钦州湾的水体样品采集于2015年10月,具体采样站位如图1所示。其中,01P、02P、04P、05P和07P为高位对虾养殖塘,06E和08E位于河口,03N为位于近岸海域。每个站位采集表层水样2.5 L装于清洗干净的棕色玻璃瓶带回实验室,4℃冷藏保存以备萃取。

采用固相萃取的方式提取水样中的OPEs^[7]。首先,取1 L水样用玻璃纤维膜过滤,滤液中加入20 ng回收率指示剂D₂₇-TnBP和D₁₅-TPhP后准备固相萃取。萃取前,HLB柱子依次用6 mL乙酸乙酯和6 mL超纯水活化。萃取时,使样品以大约5 mL/min的流速通过HLB柱子。萃取完毕后,将HLB柱子冷冻干燥去除水分,接着用15 mL乙酸乙酯洗脱。洗脱液在氮气吹扫下浓

缩至少量,然后用乙酸乙酯转移至2 mL棕色玻璃进样瓶,氮气吹扫至约1 mL,加入内标六甲基苯200 ng,保存在-20 °C冰箱准备上机分析。

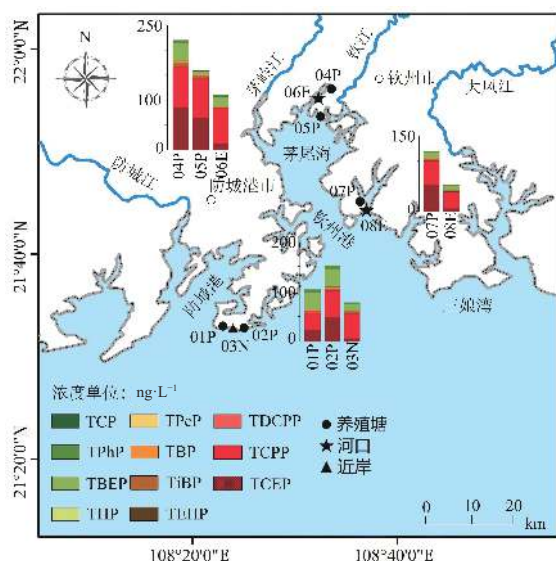


图1 采样站位及 OPEs 浓度分布

Fig. 1 Sampling sites and concentrations of OPEs in water samples

1.2 仪器与试剂

用于固相萃取的 Oasis HLB 柱子 (500 mg, 6 mL) 购于 Waters 公司 (美国)。有机试剂 (色谱

纯) 购于 CNW 公司 (德国)。玻璃纤维膜 (GF/F 0.7 μm) 购于英国 Whatman。所用超纯水 (18.3 M Ω) 由 Milli-Q 纯化系统制备。11 种 OPEs 标准品 (表 1) 分别购于 O2si 公司 (美国)、Dr.Ehrenstorfer 公司 (德国)、Alfa 公司 (美国) 以及 AccuStandard 公司 (美国)。

1.3 仪器分析 (GC-MS/MS)

样品使用气相色谱质谱联用仪 (安捷伦 7890b-7000C) 进行分析。色谱柱为安捷伦 HP-5MS (30 m \times 0.25 mm i.d; 0.25 μm)。进样口设置温度为 250 °C, 脉冲压力 17.6 psi, 每次进样体积 1 μL , 进样模式为不分流。色谱升温程序如下: 90 °C (1 min) \rightarrow 16 °C/min \rightarrow 170 °C (0 min) \rightarrow 5 °C/min \rightarrow 200 °C (0 min) \rightarrow 10 °C/min \rightarrow 250 °C (2 min) \rightarrow 10 °C/min \rightarrow 300 °C (9 min)。质谱四极杆保持在 150 °C, 离子源为 230 °C, 电子轰击能量为 70 eV。质谱采用多重离子扫描模式 (MRM)。

1.4 质量控制与保证 (QA/QC)

实验室分析的全过程实施严格的质量控制程序。所有容器使用前均用马弗炉 450 °C 烘烤 6 h, 并用铝箔包裹保存。在每个样品中加入已知量的 D₂₇-TnBP 和 D₁₅-TPhP 作为替代标准品, 以监测目标化合物的回收率。其回收率分别为

表 1 钦州湾养殖区水体中 OPEs 浓度 (ng/L)

Tab.1 Concentrations of OPEs in water samples from Qinzhou bay

化合物	CAS NO.	简称	检出率/(%)	浓度范围/ng·L ⁻¹	平均值/ng·L ⁻¹	占比/(%) ^b
磷酸三(2-氯乙基)酯	115-96-8	TCEP	100	5.21 ~ 82.1	36.2 \pm 28.7	31.2
磷酸三(2-氯丙基)酯	13674-84-5	TCPP	100	13.9 ~ 92.5	49.1 \pm 29.5	42.3
磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯	13674-87-8	TDCPP	100	0.19 ~ 1.68	0.86 \pm 0.6	0.74
		$\Sigma_3\text{Cl-OPEs}$		19.3 ~ 176	94.8 \pm 58.5	74.2
磷酸三异辛酯	78-42-2	TEHP	100	0.03 ~ 0.36	0.16 \pm 0.11	0.14
磷酸三异丁酯	126-71-6	TiBP	100	0.63 ~ 5.68	2.96 \pm 1.51	2.55
磷酸三正丁酯	126-73-8	TnBP	100	0.74 ~ 4.83	2.47 \pm 1.34	2.12
磷酸三戊酯	2528-38-3	TPeP	50	Nd ~ 0.63	0.17 \pm 0.26	0.15
磷酸三己基酯	2528-39-4	THP	20	nd ~ 0.029	0.006 \pm 0.012	0.01
磷酸三(丁氧基乙基)酯	78-51-3	TBEP	100	5.87 ~ 34.5	20 \pm 12.3	17.3
磷酸三苯酯	115-86-6	TPhP	100	1.28 ~ 7.76	4.12 \pm 2.13	3.55
磷酸三甲苯酯	1330-78-5	TCP	0	nd ^a	nd	0
		$\Sigma_8\text{NCl-OPEs}$		13.6 ~ 50.6	31 \pm 15.9	25.8
		$\Sigma_{11}\text{OPEs}$		32.9 ~ 227	126 \pm 66.2	

注: nd^a表示未检出; ^b指不同OPEs浓度占总浓度的比例

(89.5±9.5)%和(83.4±8.1)%。文中报道的浓度未经回收率校正。分析过程中以超纯水代替实际水样进行实验空白($n=4$)。仪器检出限($IDLs$)定义为3倍信噪比的标样浓度,由最低标样浓度的信噪比外推到信噪比为3时的浓度。本研究 $IDLs$ 为0.02 ng(THP)到0.48 ng(TBEP)。方法检出限定义为空白浓度的平均值加3倍的标准偏差。如果该化合物在空白中未检出($<IDLs$),则定义为3倍的仪器检出限($IDLs$)。本研究实验空白中5种OPEs(TCEP, TiBP, TnBP, TBEP, TCP)低于 $IDLs$,另外7种的浓度为0.03 ng/L(TPeP)到0.21 ng/L(TPhP)。11种化合物的方法检出限为0.08 ng/L(TiBP)~1.45 ng/L(TBEP)。实测样品浓度扣除空白平均浓度后作为样品最终浓度。

2 结果与讨论

2.1 总体检出率和含量水平

钦州湾养殖区水体中OPEs的统计结果如表1所示,浓度分布见图1。在8个水体样品中检测出除TCP之外的10种目标化合物,其中,除THP和TPeP的检出率较低外(分别为25%和50%),其余8种OPEs的检出率均达100%。11种OPEs总浓度($\sum_{11}OPEs$)的范围为32.9~227 ng/L,平均126 ng/L。与国内其它研究相比,本研究区域水体中OPEs的浓度水平明显低于我国渤海地区($\sum_{15}OPEs$: 10~1566 ng/L,平均值为344 ng/L)^[8]和珠江口地区($\sum OPEs$: 150~1160 ng/L)^[9]。该结果同样显著低于德国6个河口地区^[10]。这表明钦州湾养殖区水体中的有机磷酸酯化合物污染处于较低水平。

3种氯代磷酸酯(TCPP、TCEP和TDCPP)的总浓度($\sum_3Cl-OPEs$)范围为19.3~176 ng/L,平均94.8 ng/L。3个化合物中,TCPP浓度最高,TCEP次之,TDCPP则显著低于前两者。研究表明OPEs在水相中的分布与其自身极性大小有关^[8]。本研究同样发现,水样OPEs平均浓度的常对数与其自身的水溶性的常对数呈显著正相关($r=0.94, p<0.01$),与其 K_{OW} 呈显著负相关($r=0.82, p<0.01$)(图2)。这表明水溶性和 K_{OW} 是影响水体中不同OPEs浓度差异的重要因素,

其中溶解度的影响更大。这可能是TCPP和TCEP这两个具有相对高的溶解度和低 K_{OW} 的化合物成为钦州湾水体中优势OPEs的主要原因。二者浓度分别占 $\sum_{11}OPEs$ 的42.3%和31.2%。相较于TCPP,TCEP具有更高的溶解度和较低的 K_{OW} ,在水体中应有更高的含量,但实际水样中TCEP的浓度要低于TCPP。其中,TCPP浓度为13.9~92.5 ng/L,平均49.1 ng/L;TCEP浓度5.21~82.1 ng/L,平均36.2 ng/L。类似的现象也发生在我国的渤海和黄海^[11]、德国的易北河和莱茵河以及英国的Aire河^[12]等水体中。据报道,自20世纪80年代起,TCEP因其毒性较大而被逐步淘汰,随着聚氨酯泡沫使用量增加,TCPP的产量和消费量也与日俱增。2000年,全球TCPP的产量为3.6万吨;近年来,TCPP约占欧洲氯代OPEs产量的80%^[13]。因此,尽管我国未有公开的TCPP产量与消费量的相关报道,但其产量与消费量剧增的现象也是极可能发生在我国的^[14]。因此,除了OPEs本身的理化性质外,其产量与消费量也是影响其在环境中分布的重要因素。

相比之下,非氯代磷酸酯($\sum_8NCI-OPEs$)的浓度则处于较低水平。8种NCI-OPEs总浓度范围为13.6~50.6 ng/L,平均31.0 ng/L。TBEP是浓度最高的NCI-OPE,也是钦州湾附近水体中最主要的OPEs之一,其浓度紧随TCPP和TCEP之后,占 $\sum_{11}OPEs$ 的17.3%,但其浓度仍显著低于德国易北河口附近的海湾水体^[15]。TBEP多用于地板蜡,而发达城市具有较高的地板蜡的使用率。TiBP、TnBP和TPhP处于同一浓度水平,平均浓度低TBEP一个数量级。TEHP、TPeP和THP浓度更低,低TBEP2~3个数量级(表1)。总体而言,不同化合物的平均浓度水平主要是由其理化性质(水溶解度和 K_{OW})所决定的(图2)。其水溶性和极性越高,在水体中的残留浓度也越高。

2.2 分布特征及影响因素

总体而言, $\sum_{11}OPEs$ 在养殖塘的平均浓度(156 ng/L)显著高于其在河口和近岸开放水体的平均浓度(48.8 ng/L)。对OPE单体而言,8种检出率为100%的OPEs在养殖塘中的平均浓度均高于开放水体的平均浓度(图3),其中TCEP,

TCPP, TDCPP 和 TnBP 表现出显著差异 (t 检验, $p < 0.05$), 其在养殖塘和开放水体的浓度比值介于 2.9 和 6.8 之间。通常, OPEs 并不会像消毒剂或者抗生素等药物一样直接用于养殖生产, 但其作为阻燃剂和增塑剂会被添加于养殖塘使用的各种塑料材料(如防渗膜、增氧机)以及增氧机的润滑油之中。例如, TBEP、TPhP 和 TnBP 可应用在润滑剂、液压剂、转化液和机油中, 充当抗磨剂、极压剂^[16]。因此养殖塘中的 OPEs 可能部分来自于这些塑料制品和润滑油中 OPEs 的释放。其次, 它们也会从最初的养殖水源中带入。这些养殖水源是由河口的河水和近岸海水

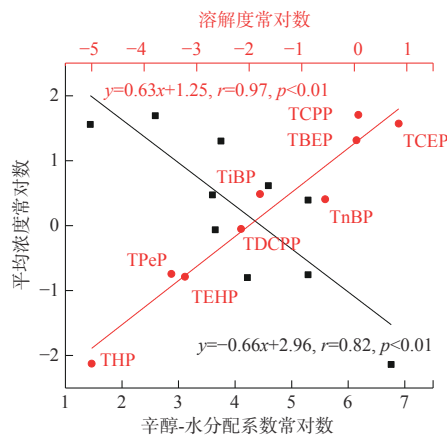


图 2 钦州湾水体 OPEs 浓度与水溶性及 K_{OW} 关系

Fig. 2 Relationship between concentrations of OPEs in water samples of Qinzhou bay and their aqueous solubilities, or octanol water partition coefficients

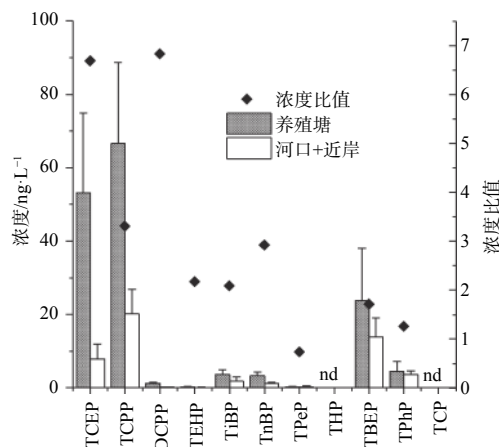


图 3 OPEs 在养殖塘与开放海域中的浓度及比值

Fig. 3 Distribution of OPEs in water from shrimp culture ponds and estuaries/nearshore area

混合而成的半咸水。养殖水会在养殖塘内存留一个养殖周期(3~4个月), 期间会定期引入少量新水源以补充因蒸发而减少的旧塘水。因此, 新的 OPEs 随补充水源不断进入养殖塘并在塘内蓄积, 呈现出浓度高于河口及近岸的趋势。此外, 大气干湿沉降也会带入部分 OPEs 进入养殖塘。而在开放水域, 潮汐的稀释则会降低河口及近岸 OPEs 浓度。我们计算了每种 OPE 在养殖塘和开放水体的平均浓度比值(图 3), 结果发现 3 种氯代 OPEs 呈现出较高的比值(6.69, 3.31 和 6.84), 而烷基和芳香基取代的 OPEs 的比值则较低(0.73~2.92)。这可能是氯代 OPEs 比非氯代 OPEs 更不易降解, 具有更高的持久性^[17], 或者养殖塘塑料制品或增氧机等设备释放了更高含量氯代 OPEs 的缘故。具体原因有待进一步研究证实。

开放海域两个河口和一个近岸水样中检测出 9 种 OPEs(THP 和 TCP 未检出), \sum_{11} OPEs 的平均浓度为 48.8 ng/L。3 个站位中 06E 位于大榄江。大榄江是钦州支流之一, 流经钦州市城区, 最后汇入茅尾海。这条河流汇集了大量的城市污水和工业废水, 因此, \sum_{11} OPEs 在 06E 的含量(66.1 ng/L)略高于 08E(金鼓江)和近岸水样(03N)。

5 个养殖塘水体中 \sum_{11} OPEs 的浓度从高到低依次为: 04P (227 ng/L) > 05P > 02P > 07P > 01P (107 ng/L)。其中, 04P、05P 和 02P(约 160~200 ng/L), 07P 和 01P(约 100 ng/L)分别处于两个不同的浓度水平。显然, 养殖塘水样的 OPEs 浓度变化范围较大, 最高值是最低值的两倍多。养殖水源中 OPEs 的含量会直接影响养殖塘中 OPEs 水平的高低。而养殖水源中 OPEs 通常来自于河流和大气沉降输入, 这反映了人类活动对水产养殖场的影响。

2.3 生态风险评估

由于 OPEs 具有不良的生态和健康效应, 国内学者对 OPEs 的健康风险评价也越来越重视。这些评价多为饮用水及室内大气中 OPEs 对人类的暴露风险评价, 目前尚缺乏对海产养殖环境中 OPEs 的风险评估。本文根据 Santos 等人的研究^[18], 采样商值法(RQs)对钦州湾养殖区水体

中的 OPEs 进行了风险评估, 公式如下:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} \quad (1)$$

$$PNEC = \frac{EC_{50}(LC_{50})}{f} \quad (2)$$

式中: RQ 为商值; MEC 为环境中的实测浓度; $PNEC$ 为预测无效应浓度; EC_{50} 为半数效应浓度; LC_{50} 为半数致死浓度; f 为安全系数, 取 1000。

$RQ < 1.0$, $1.0 \leq RQ < 10$, $10 \leq RQ < 100$ 和 $RQ \geq 100$ 分别表示无显著影响, 存在细微潜在影响, 存在显著潜在影响和存在可预见的不利影响, 需进行风险预测。

9 种目标 OPEs 及 Σ OPEs 的 RQ 如图 4 所示, 其中 THP 和 TPpP 因缺少 $EC_{50}(LC_{50})$ 数据未进行评估。OPEs 的 EC_{50} 取自 Cristale J 等人的研究^[19]。结果显示, 单个 OPEs 的 RQ 介于 0 和 0.02 之间, 远小于 1.0, 无显著生态影响。如果不考虑化合物之间的复合效应, 只对其进行简单相加, 则 Σ OPEs 的 RQ 约为 0.04, 同样小于 1.0, 无显著生态影响。但是当其浓度再增大 25 倍, 其 RQ 将超过 1.0, 因此 OPEs 未来的风险不容忽视。

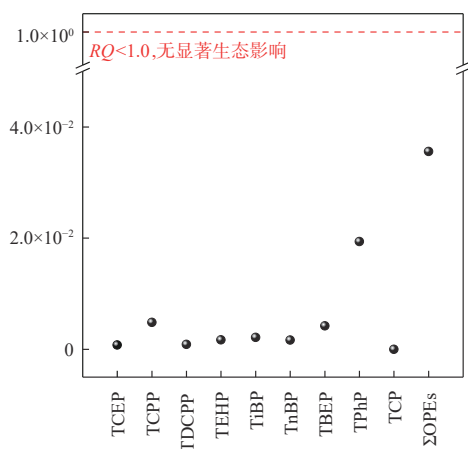


图 4 OPEs 在钦州湾养殖区水体的风险评估

Fig. 4 Risk assessment of OPEs in mariculture farms of Qinzhou bay

3 结论

(1) 广西钦州湾养殖区水体中大多数 OPEs 的检出率达 100%, 说明 OPEs 广泛存在于钦州湾养殖塘、河口及近岸水体中。其浓度范围 32.9 ~ 227 ng/L, 相比于国内外其他地区, 浓度处于较低水平。

(2) 养殖塘中的 OPEs 浓度(平均: 156 ng/L) 高于河口和近岸开放水体(48.8 ng/L)。养殖塘中的 OPEs 可能主要来源于养殖水源(附近河流和近岸海水)以及养殖用塑料材料等相关产品 OPEs 的释放, 并表现出在养殖塘蓄积的趋势。

(3) 钦州湾养殖区水体中 OPEs 浓度与其本身的溶解度呈显著正相关, 与 K_{OW} 呈显著负相关。溶解度越高、极性越强, 在水体中的残留浓度就越高。此外, 产量和消费量也是影响 OPEs 在环境中含量的因素。

(4) 虽然钦州湾养殖区域水体中 OPEs 的浓度水平处于较低水平, 风险商值(RQ_s)小于 1.0, 无显著的生态影响, 尚未对人类健康造成危害, 但仍不可忽视它的未来潜在威胁。因此, 需要系统研究养殖环境中 OPEs 在各环境介质与生物体之间的环境行为和生物富集特征, 更深入的开展环境风险及人类健康风险研究。

参考文献:

- [1] 欧育湘, 郎柳春. 全球阻燃剂市场分析及预测[J]. 塑料助剂, 2010, (6): 1-4.
- [2] 张云刚, 胡玉捷, 马永明, 等. 磷酸酯阻燃剂市场现状分析及展望[J]. 热固性树脂, 2016, 27(6): 73-77.
- [3] REGNER J, PÜTTMANN W. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany[J]. Water Research, 2010, 44(14): 4097-4104.
- [4] 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.
- [5] SUNDKVIST A M, OLOFSSON U, HAGLUND P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2010, 12(4): 943-951.
- [6] 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.
- [7] QUINTANA J B, RODIL R, REEMTSMA T, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air II. Analytical methodology[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2008, 27(10): 904-915.
- [8] 王润梅. 环渤海主要入海河流有机磷酸酯阻燃剂的初步研究[D]. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2015.

(下转第 613 页)