

建筑环境中有机磷酸酯污染特征和控制技术研究进展

韩旭, 厉文辉[✉], 刘杰民[✉], 吴传东, 庄媛, 裴素云

北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083

✉通信作者, 厉文辉, E-mail: liwh@ustb.edu.cn; 刘杰民, E-mail: liujm@ustb.edu.cn

摘要 有机磷酸酯(Organophosphate esters, OPEs)作为一类阻燃剂和增塑剂,在建筑材料和室内装修材料中广泛使用。由于该类物质主要以物理添加而非化学键合的方式加入到材料中,因此易在使用过程中进入环境。研究表明 OPEs 普遍存在于室内环境中,并且浓度较高,人体长期暴露在高浓度 OPEs 的室内环境中,可能存在一定的健康风险。本文在综述了常见 OPEs 的性质、应用和生物毒性的基础上,总结了其在建筑环境中的污染特征、环境行为和暴露水平,介绍了建筑环境中 OPEs 的源汇特性、控制技术与人体暴露风险,并对未来研究方向进行了展望。

关键词 有机磷酸酯; 建筑环境; 污染特征; 源汇特性; 控制技术

分类号 X506

Controlling techniques and characteristics of organophosphate esters in building environment: A review

HAN Xu, LI Wen-hui[✉], LIU Jie-min[✉], WU Chuan-dong, ZHUANG Yuan, PEI Su-yun

School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, LI Wen-hui, E-mail: liwh@ustb.edu.cn; LIU Jie-min, E-mail: liujm@ustb.edu.cn

ABSTRACT Organophosphate esters (OPEs) are widely used as flame retardants, plasticizers, stabilizers, and antifoaming agents in various building materials, such as plastics, foam, coatings, textiles and furniture, and interior decoration materials. In general, most OPEs are combined physically rather than chemically during production. This makes these chemical compounds to be easily released in an indoor environment. Also, previous studies have shown that OPEs were commonly found in an indoor environment at elevated concentrations. Long-term exposure to high concentrations of OPEs in an indoor environment might result in certain health risks. However, there is limited information on the distribution characteristics and risk assessment of OPEs in the building environment. In this study, we discussed the properties, applications, and biological toxicity of common OPEs. In addition, we reviewed the environmental behavior, pollution characteristics, and exposure level of OPEs in the building environment. Building materials and household products are important sources of OPEs in an indoor environment. The levels of OPEs in these productions were significantly associated with the concentration of OPEs in indoor air and dust. In general, indoor air and dust are regarded as the two major sinks of OPEs in the building environment. However, more volatile OPEs, such as TCIPP, TCEP, and TnBP were found predominantly in indoor air, while less volatile OPEs, such as TDCIPP and TPhP were often detected in dust due to their low vapor pressure and high affinity for particles. In general, humans can be exposed to OPEs in a building environment through three main routes of exposure: inhalation, dermal absorption, and ingestion. This study revealed that dust ingestion is the dominant route of human exposure to OPEs, while dermal absorption and inhalation were minor contributors to the total daily exposures. In addition, the relative mass transfer model and release

收稿日期: 2021-05-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21878013, 21906006, 22178022); 中央高校基本科研业务费资助项目(FRF-IDRY-20-016, FRF-IDRY-19-026, FRF-BR-20-03B, FRF-MP-19-012, FRF-TP-20-018A2)

characteristics of OPEs in the building environment were also introduced in this study. Based on the characteristics of OPEs in the building environment, the controlling techniques, which include microporous control technology, barrier control technology, compound purification technology, and an alternative strategy of OPEs, were introduced. However, prospects for future research were considered.

KEY WORDS organophosphorus esters; building environment; pollution characteristics; source and sink characteristics; control technology

有机磷酸酯 (Organophosphate esters, OPEs) 具有阻燃性能高、可塑性强、成本低廉等优点, 被广泛应用于纺织、电子、家装材料、交通运输等行业^[1]. 近年来, 随着五溴联苯醚、八溴联苯醚被正式列入斯德哥尔摩公约, 多溴联苯醚 (Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 等溴代阻燃剂逐步在世界范围内限制和禁用^[2]. 作为 PBDEs 的替代品, OPEs 的需求量和生产量都获得大幅增长.

由于 OPEs 通常以物理添加的形式而非化学键合方式存在于最终产品中^[3], 且大多数 OPEs 具有半挥发性, 在其整个生命周期中, 可能会从添加的产品中通过挥发、浸出或磨损而释放到环境中. 目前, 已有报道在大气^[4-5]、水体^[6], 甚至在生物样品^[7-8] 以及人体样品^[9] 中检出较高浓度的 OPEs. 毒理学研究表明, OPEs 具有生物累积性, 长期与 OPEs 接触会对人体产生不利影响, 引发生殖系统障碍、大脑退化损伤、免疫系统功能恶化、呼吸系统疾病和癌症等^[10-12]. 部分国家开始立法限制 OPEs 的生产和使用. 在欧盟 79/663/EEC、83/246/EEC 指令、德国《食品与日用消费品法》、英国《有害物质安全法规》、日本《家用产品有害物质控制法》、欧洲玩具 EN71 标准中均严格限制了 OPEs 的使用.

目前, OPEs 作为一类新兴有机污染物, 其污染现状、毒理效应、环境行为以及风险评价等已成为环境领域的研究热点. 建筑环境存在大量添加 OPEs 的家具和装饰材料, 作为人们每天长时间停留的场所, 其空间小且空气流通较弱, 极易造成该类污染物的累积, 对环境和人体健康造成潜在危害. 本文综述了建筑环境中 OPEs 的污染现状和环境行为, 以及通过皮肤接触、灰尘摄入和呼吸吸入等途径对不同人群的暴露水平, 并介绍了目前建筑环境中 OPEs 的限制规定和控制技术, 为控制新兴污染物 OPEs 提供了科学参考.

1 OPEs 概述

1.1 OPEs 的性质

OPEs 是一类具有相同磷酸碱基单元的化合物, 即一个中心磷酸分子和多相取代基^[13]. 根据取

代基种类的不同, OPEs 分为卤代磷酸酯、烷基磷酸酯和芳香基磷酸酯. 其中, 卤代 OPEs, 如 TCEP (磷酸三 (2-氯乙基) 酯)、TCIPP (磷酸三 (1-氯-2-丙基) 酯) 和 TDCIPP (磷酸三 (1,3-二氯-2-丙基) 酯), 一般用作阻燃剂; 而烷基磷酸酯, 如 TBEP (磷酸三 (2-丁氧基) 乙酯), 主要用作乙烯基塑料和橡胶塞中的增塑剂^[14].

由于 PBDEs 等卤代阻燃剂具有持久性、远距离大气迁移性、生物累积性和毒性, 在世界范围内被逐渐限定和禁用^[2], 各国对替代阻燃剂的需求一直在增加. OPEs 由于其技术特点, 被认为是溴代阻燃剂 (Brominated flame retardants, BFRs) 的理想替代品, 在世界范围内广泛应用了几十年. 据统计, 从 1992 年到 2013 年, 全球磷系阻燃剂消费量从 10.2 万吨增加到 37 万吨, 2018 年消费量达 105 万吨, 在中国, 2015 年 OPEs 产量为 7 万吨, 并以 15% 的年增长率增加^[15]. 表 1 列出了常见的有机磷酸酯的性质和应用.

1.2 OPEs 的生物毒性

有机磷酸酯类阻燃剂自 20 世纪 70 年代末开始使用. 20 世纪 80 年代, 有研究表明 OPEs 会在人体脂肪组织和血液中富集^[16]. 目前对 OPEs 毒性机制的研究大致分为基因蛋白水平的改变、氧化应激的产生、胆碱酯酶系统的改变和对内分泌激素的影响等方面. 依据毒理学研究, OPEs 有可能因短期和长期暴露而对动物表现出遗传毒性^[10]、生殖毒性^[11]、心脏毒性^[17]、致癌性^[12] 和皮肤炎^[18] 等, 并且氯代 OPEs 可能比多数有机污染物具有更强的细胞毒性. Chen 等^[19] 分别采用 0、100 和 300 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 TPhP (磷酸三苯酯) 和 TCEP 对 5 周龄雄性小鼠进行灌胃染毒 35 d 后, 小鼠的肝脏、睾丸以及身体的重量均有所下降, 且与 TPhP 相比, TCEP 具有更强的生物毒性, 揭示了 OPEs 对哺乳类动物具有的潜在危害. Liu 等^[20] 通过对斑马鱼的暴露实验发现, 分别在 0.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TCrP (磷酸三甲苯酯)、1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TDCIPP 和 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TPhP 暴露水平下, 斑马鱼体内性激素平衡受到明显的影响. 该研究表明这三种 OPEs 对生物具有一定的内分泌干扰作用.

表1 常见有机磷酸酯(OPEs)的性质和应用

Table 1 Properties and applications of common organophosphate esters

Group	Compound	Abbr.	Formula	BP/℃	logK _{ow}	logK _{oa}	V _p /Torr	Application
Cl-OPEs	Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	C ₆ H ₁₂ O ₄ P	351	1.63	7.42	3.91×10 ⁻⁴	Flame retardant, plasticizer, glue, lacquer, paint, industrial processes
	Tris(2-chloropropyl) phosphate	TCIPP	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P	342	2.89	8.20	5.64×10 ⁻⁵	Flame retardant, plasticizer
	Tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate	TDCIPP	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P	457	3.65	10.6	2.86×10 ⁻⁷	Flame retardant, plasticizer, paint, glue
Alkyl-OPEs	Triethyl phosphate	TEP	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	216	0.87	6.63	0.165	Plasticizer, polyvinylchloride, polyester resins, polyurethane foam
	Tripropyl phosphate	TPrP	C ₉ H ₂₁ O ₄ P	254	2.67	6.5	2.9×10 ⁻²	Plasticizer
	Tri-n-butyl phosphate	TnBP	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	289	4.00	9.21	1.1×10 ⁻³	Plasticizer, hydraulic fluids, lacquer, paint, glue, anti-foam agent
	Tri-iso-butyl phosphate	TiBP	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	264	3.60	7.48	1.28×10 ⁻²	Plasticizer, lubricant, concrete
	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	TBEP	C ₁₈ H ₃₉ O ₇ P	228	3.00	13.0	1.23×10 ⁻⁶	Flame retardant, plasticizer, floor Flame retardant, plasticizer, floor finish, wax, lacquer, paint, glue
	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P	220	9.49	14.9	6.07×10 ⁻⁷	Flame retardant, plasticizer, fungus resistance
Aryl-OPEs	Tricresyl phosphate	TCrP	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	265	5.11	12.0	3.49×10 ⁻⁸	Plasticizer, PVC, hydraulic fluid, cellulose, cutting oil, transmission fluid
	Triphenyl phosphate	TPhP	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	370	4.70	8.45	4.72×10 ⁻⁷	Flame retardant, plasticizer, hydraulic fluids, lacquer, paint, glue
	2-Ethylhexyl diphenylphosphate	EHDPP	C ₂₀ H ₂₇ O ₄ P	421	6.30	8.92	3.34×10 ⁻⁵	Plasticizer, hydraulic fluids
	Triphenylphosphine oxide	TPPO	C ₁₂ H ₂₄ N ₃ OP	389	2.87	—	1.24×10 ⁻⁶	Flame retardant, catalyst, extractant

Note: BP—boiling point; logK_{ow}—octanol-water partition coefficient; logK_{oa}—octanol-air partition coefficient; V_p—vapor pressure.

OPEs 的生物富集、代谢和毒物代谢动力学的研究始于 20 世纪 70 年代. Saeger 等^[7] 首先发现 OPEs 可以在水生生物中富集, Kim 等^[8] 发现 OPEs 可以在鲤鱼的鳃、肾、肝、鳔、肌肉等组织中富集, 并具有较高的含量(干重 4447.6 ng·g⁻¹). 目前已证实肌肉组织中 OPEs 含量较低, 而肝脏更易富集较多的 OPEs, 这与肝脏的脂肪含量及其特殊功能有关^[21]. 通常, 生物体各组织中 OPEs 水平与脂肪含量存在显著的正相关关系, 表明 OPEs 在组织上的富集能力与其亲脂性有关. 另外, OPEs 在不同的生物和介质之间的富集能力也存在明显的差异^[22]. 总体而言, OPEs 的理化性质、生物可利用性、生物的生活习性和代谢能力等因素造成了生物富集和放大能力的差异.

2 建筑环境中 OPEs 污染特征

现代人日均在室内生活工作的时间大约有 16~20 h^[23]. 通常, 有机污染物的室内污染水平会比室外污染更严重. 近年来, 室内建材和家居产品中 OPEs 的应用逐渐增加, 其在使用、处置过程中会在室内环境释放 OPEs^[24]. 人们长期暴露在高浓度 OPEs 的建筑环境中, 可以通过灰尘和空气等介质摄入较大剂量的 OPEs^[25], 因此研究建筑环境中

OPEs 的污染现状与人体暴露十分必要.

2.1 室内环境灰尘中 OPEs

室内灰尘作为污染物一个重要的“汇”, 已引起人们的广泛关注. 由于室内灰尘积累时间长, 且无光照的分解作用, 室内灰尘中吸附的污染物质降解缓慢, 因此灰尘中的 OPEs 浓度可以反映该类污染物的长期污染水平, 可为评估人体室内暴露情况提供有价值的信息. 研究表明 OPEs 可在多个国家和地区室内灰尘中检出(表 2).

总体来看, 室内灰尘中 OPEs 的单体含量水平普遍在几百 ng·g⁻¹ 到几千 ng·g⁻¹ 的水平, 欧美国家和日本的室内灰尘中 OPEs 的总含量水平可达几十 ng·g⁻¹ 到几百 ng·g⁻¹. 不同国家和地区的 OPEs 污染水平差异很大. 工业化程度较高的国家(日本、美国、韩国、瑞典、德国、中国、科威特)室内灰尘中 OPEs 水平高于工业化程度较低的国家(菲律宾、巴基斯坦、沙特阿拉伯、埃及)^[26-28]. 工业化国家的室内灰尘中 OPEs 浓度较高可能是因为溴代阻燃剂的禁用和更严格的安全法规^[29].

相关研究介绍了乡村和城市住宅灰尘中 OPEs 的污染水平. 与大多数乡村住宅相比, 城市住宅中 OPEs 污染水平通常较高. 这可能是由于城市住宅建筑密度大、容积率低、通风不良. 而且城

表 2 不同国家各种微环境室内灰尘中的 OPEs

Table 2 OPEs in indoor dust of various microenvironments of different countries

Region	Sample site	TCEP/ (ng·g ⁻¹)	TCIPP/ (ng·g ⁻¹)	TDCIPP/ (ng·g ⁻¹)	TEHP/ (ng·g ⁻¹)	TnBP/ (ng·g ⁻¹)	TBEP/ (ng·g ⁻¹)	TPHP/ (ng·g ⁻¹)	EHDPP/ (ng·g ⁻¹)	ΣOPEs/ (ng·g ⁻¹)	References
China	Dali	76–1740	640–8790	68–566	19–2100	<MDL–1730	<MDL–1060	31–6660	28–4550	934–21500	[31]
	E-waste disposal plant(<i>n</i> =13)										
	Guiyu town	149–6920	854–10000	13–2550	24–789	228–14,100	<MDL–1860	371–332000	222–6900	4660–350000	[32]
	House(<i>n</i> =21)	2231–30847	220–13804	<80–350	<7–1018	<7–1531	493–41917	122–1829		767–23000	
Beijing	Daycare center(<i>n</i> =16)	391–17805	71–30157	<80–13,113	<7–660	<7–3741	85–4561	41–3514			[33]
	Office (<i>n</i> =23)	11–1180	36200–191000	533–2410	<7–83	268–3980	1830–13000	350–1890	463–1840	124000(Mean)	
	House(<i>n</i> =20)	<8–132	<15–123		<2–26	<10–557	<3–305	8–289	<2–102	38–962	[36]
Egypt	Offices(<i>n</i> =20)	<8–125	<15–700		<2–46	<10–490	<3–1244	11–337	<2–74	38–1514	
	Public places (<i>n</i> =20)	<8–538	<15–465		<2–261	<10–1616	<3–1029	116–2357	<2–74	937–5235	
Saudi Arabia	Jeddah	125–1650	200–3700	<MDL–270	<MDL–165	150–8700	<MDL–2750	65–1200	55–520	1000–13800	[37]
	Faisalabad	<MDL–175	<MDL–85	<MDL–50	<MDL–22	<MDL–255	<MDL–145	<MDL–330	<MDL–360	49.4–473	[38]
Pakistan	Gujarat						<MDL–340	15–185			
	Electronics stores(<i>n</i> =30)		6–620	<MDL–1025	<MDL–1475	<MDL–100	<MDL–100	10–5000	2–830	6555(Mean)	[24]
IslamabadFaisalabad	Clothing stores(<i>n</i> =15)		<MDL–95	<MDL–175	<MDL–30	<MDL–70	<MDL–220	<MDL–120		967(Mean)	
	Offices(<i>n</i> =16)		<MDL–320	<MDL–4100	<MDL–185	<MDL–11,900	10–23450	5–285		575(Mean)	[36]
Philippines	Malate	<MDL–1200		4–970	<MDL–79			8.5–2100	8–770	1800(Mean)	
Kuwait	Rural house(<i>n</i> =17)										[38]
	Urban house(<i>n</i> =15)	275–1800	120–7065	<5–340	21–800	60–1555	31–140,450	44–6890	75–10990	633–44400	
Germany	Ludwigsburg										[37]
	Offices(<i>n</i> =10)	<80–170	180–940		<30–410	<80–290	2900–13000	470–4800	21–210	4300–32000	
Sweden	Stockholm										[34]
	House(<i>n</i> =16)	140–280	370–960		<30–250	<80–110	<60–2800	180–1300	30–66	800–6000	
US	New York										[38]
	House(<i>n</i> =10)	<MDL–33	0.7–11	<MDL–0.2	<MDL–1.7	2.2–27	0.6–30			69800(Mean)	
Japan	Daycare center(<i>n</i> =10)	2.5–150	0.8–12	<MDL–0.7	0.1–6.2	3.9–150	31–4100			78000(Mean)	[39]
	House(<i>n</i> =18)	<MDL–2130	458–750	77–1440	12–394	536–5520		<MDL–3500	<MDL–4560	1930–101000	
Korea	House(<i>n</i> =14)	<MDL–28000	47.1–34,300	103–166000	<MDL–424	13.0–507	3240–91000	50.8–833	15.8–192	7720–238000	[39]
	House(<i>n</i> =30)	192–15400	19.7–8290	<MDL–20500	17.9–2930	<MDL–1690	982–234000	66.8–25200	15.4–1490	3090–249000	

Note: MDL presents the method detection limit.

市住宅装修风格复杂, 建筑材料多样, OPEs 的使用较多^[30]。

由于 OPEs 在不同室内产品中的使用模式和应用范围不同, 不同室内环境灰尘中 OPEs 的组成也具有很大差异。在中国贵屿等电子垃圾处理场的灰尘中, TPhP 和 TCIPP 是最主要的 OPEs, 两者浓度之和占 OPEs 总浓度的 70%^[31]; 在北京的大学、住宅、日托中心和办公室等灰尘中, TCIPP 是主要的 OPEs^[32-33]。而在巴基斯坦住宅灰尘中 TPhP 是主要的 OPEs, 其次是 TDCIPP^[24]; 瑞典住宅和办公室的灰尘样品中, TCIPP 和 TDCIPP 的含量最高^[34]。不同室内环境灰尘中 OPEs 的组成差异较大, 这可能是由不同家居和装饰材料中 OPEs 的应用类型不同造成的。

需要特别注意的是, 现阶段研究表明我国室内环境灰尘中 OPEs 的主要组分仍然为毒性较大的氯代 OPEs, 而毒性较小的芳香基 OPEs 和短链烷基的 OPEs 含量较低^[31-33, 35]。与其他国家相比, 德国、瑞典、科威特、沙特阿拉伯和埃及室内环境灰尘中均以毒性较低的烷基 OPEs 为主^[34, 36-38], 而在美国及菲律宾则以芳香基 OPEs 为主^[36, 38]。这说明我国目前仍在大量使用含氯代有机磷酸酯的产品, 需要出台相关政策和法规控制或者禁用该类产品。

2.2 室内环境空气中 OPEs

空气是室内环境的重要组成部分, 也是室内 OPEs 另一个重要的“汇”。OPEs 是半挥发性有机物 (Semi-volatile organic compounds, SVOCs) 的一种, 其可通过吸附进入空气中的颗粒相, 经挥发进入气相, 在气相和颗粒相间达到分配平衡。由于 OPEs 具有较大的辛醇-空气分配系数 (K_{oa}), 其主要分布在颗粒相中, 而不是气相中^[5]。颗粒相中的化学物质在评估人类健康风险中至关重要, 因为颗粒相在呼吸道中沉积, 化学物质在呼吸道中的浓度分布高度局部化^[40]。为了更好地监测空气中的 OPEs, 需要研究其在气体和颗粒物间的两相分布。

目前已在不同国家和地区室内空气中检出多种 OPEs (表 3)。通常, 室内空气中的 OPEs 含量水平为几十到几百 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 比室外空气高一个数量级。这可能是由于 OPEs 广泛应用于室内环境的家具、纺织品和电子设备中, 材料和制品中 OPEs 的释放首先影响室内环境进而扩散到室外环境。相关研究发现, 不同建筑环境内 OPEs 的组成与浓度分布差异较大, 这主要归因于排放源的类型和数

量不同^[41]。在大多数情况下, 与私人住宅相比, 办公室、医院、车间等公共室内环境中 OPEs 浓度较高。这可能是公共建筑中的装饰家具、隔音天花板、地板、地板抛光剂等建筑材料采用了更加严格的消防安全标准。

不同国家和地区室内空气中 OPEs 浓度水平具有很大差异。通常, 发达国家室内空气中 OPEs 浓度水平明显高于发展中国家。日本住宅和办公室的室内空气样品中 OPEs 水平较高, 分别高达 1507 和 260 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$; 挪威奥斯陆的住宅客厅、德国的日托中心采集的空气样本中也检测到高质量浓度的 OPEs (分别高达 1018 和 1437 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)^[42], 而尼泊尔^[4]室内空气中 OPEs 质量浓度相对较低, 仅为 0.32 ~ 63.9 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。研究发现, TCIPP 在室内空气中检出率最高, 是瑞典^[34]、挪威^[42]、美国^[4]和捷克共和国^[43]室内空气中 OPEs 的主要组分。TCEP, TDCIPP 和 TnBP (磷酸三丁酯) 等 OPEs 也常在办公室、旅馆和日托中心等室内环境中检出。部分研究发现室内空气中 TPhP 含量也较高^[44], 这主要是因为该类物质在地板和电子设备中广泛应用。总体而言, 室内空气中 TCIPP、TCEP 和 TnBP 的平均浓度明显高于 TDCIPP 和 TPhP, 这是因为这些 OPEs 沸点较低, 挥发性较强, 更容易进入室内空气中。

室内空气中 OPEs 的污染水平与不同类型微环境有一定关系。一般情况下, 日托中心、办公室和图书馆室内空气中的有机磷酸酯类化合物相对含量较高, 最高质量浓度分别达到 1110、1018 和 640 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均质量浓度分别为 580、720 和 640 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[34, 42, 45], 而无线商店里的 OPEs 浓度偏低, 平均质量浓度仅为 58 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[45]。图书馆、办公室、日托中心等均是人群密度大的区域, 而无线电商店客流量较少, 其室内空气中 OPEs 浓度水平明显低于人群频繁活动的区域。由此可见, 在某些公共室内空间中, OPEs 的含量也存在较高的情况。因此, 在这些公共区域进行装修或材料选择时需要进行 OPEs 含量的控制, 以保证室内空气的安全。

2.3 建筑材料及家居产品中 OPEs

建筑材料是室内环境中 OPEs 的重要来源, 与灰尘和空气之间的 OPEs 浓度存在显著联系, 但目前关于建筑材料中 OPEs 浓度水平和环境行为的研究较少。已有研究表明, 室内 OPEs 的浓度与房间内含 OPEs 产品的引入或去除有关, 且与住房特征 (如消费品数量、地板面积和建筑施工年限) 有显著相关性^[49]。

表 3 不同国家各种微环境室内空气中的 OPEs
Table 3 OPEs in indoor air of various microenvironments of different countries

Region	Sample site	TCEP/ (ng·m ⁻³)	TCIPP/ (ng·m ⁻³)	TDCIPP/ (ng·m ⁻³)	TEHP/ (ng·m ⁻³)	TnBP/ (ng·m ⁻³)	TBEP/ (ng·m ⁻³)	TEP/ (ng·m ⁻³)	TiBP/ (ng·m ⁻³)	TPhP/ (ng·m ⁻³)	ΣOPEs/ (ng·m ⁻³)	References
Sweden	House(n=66)	<MDL-230	<MDL-1200			2.5-370	<MDL-86	0.18-300	2-54	<MDL-25		[34]
	House(n=56)	<MDL-9.2	1.2-496.9	<MDL-29.9	<MDL-9.6	<MDL-112.1	<MDL-17.5	<MDL-27.1	<MDL-663	<MDL-8.9	3.3-751	[46]
New York, US	House(n=54)	<MDL-18.7	<MDL-293	<MDL-45.2	<MDL-0.9	<MDL-29.3	<MDL-137	0.2-332		<MDL-43.7	2.9-635	[4]
Oslo, Norway	Offices(n=58)	<MDL-76	1.2-128	<MDL-31	<MDL-42	<MDL-119				<MDL-9	28-1018	[42]
Hangzhou, China	Offices(n=10)	1.03-13.38	0.8-81	0.04-14.3	0.3-2.6	0.01-90.3	0.02-5.5			0.3-10.2	5-147.8	[47]
Stockholm, Sweden	House(n=10)	<MDL-28	2.4-64	<MDL-17	—	3.5-45	<MDL-4.5	3.2-16	3.0-66		12-240	
	Offices(n=10)	<MDL-140	16-240	<MDL-73	—	<MDL-100	<MDL-73	0.7-91	4.4-13	<MDL-2.7	21-630	[34]
	Daycare center(n=10)	7.8-230	1.3-72	<MDL-30	—	3.7-320	<MDL-380	0.8-20	<MDL-63	<MDL-0.9	14-1110	
	Library(n=1)	590	40	<0.7	<0.8		<0.8		7.8	<0.4	640	
	Bowling alley(n=1)	460	93	<0.4	<0.4		3.3	<0.4	<0.2	6.6	570	[45]
Zurich, Switzerland	Radio Shop(n=4)	29	0.4-10	<0.4	<0.4		<0.5	<0.4	0.4-3.6	0.4-13	42-68	
	Offices(n=4)	6.1-56	<MDL-260	—	<MDL-0.6	<MDL-8.1	<MDL-1.2			0.9-3.1		[48]
	Building material markets(n=4)	6.3-11.9	46-57	—	1.2-0.6	14-17	<MDL-2.5			0.6-1.1		

就家居产品而言, TPhP、TCEP、TDCIPP 及 TCIPP 是最常见的 OPEs。在日本, 液晶电视、笔记本电脑、窗帘、电源插座、隔热板中检测到高浓度的 TPhP, 含量范围分别为 0.87 ~ 14000、0.56 ~ 2600、820 ~ 840、0.63 ~ 12.0、5.30 ~ 8.70 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 电脑显示器外壳中检测到 TPhP、TDCIPP、TCrP, 其中 TPhP 含量最高 (0.0018 ~ 2.60 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 而电视机外壳中 TCEP 检出率最高 (达 86%)^[48]。在美国, 沙发、椅子、床垫和座椅的聚氨酯泡沫中发现了高含量的 TDCIPP (质量分数为 1% ~ 5%) 和 TCIPP (质量分数为 0.5% ~ 2.2%)。在中国, 聚苯乙烯绝缘泡沫样品中也发现了较高含量水平的 TPhP (5300 ~ 8700 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 聚氨酯地毯衬底和地板密封材料的 TCIPP 含量分别为 13.1 和 0.22 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[41]。

在建筑和装饰材料中, 多种 OPEs 均有检出 (表 4)。其中, TCIPP 和 TDCIPP 是检出最多的卤代 OPEs, 而 TnBP 与 TBEP 是最主要的非卤代 OPEs。在德国的木材防腐涂料、泡沫填料、地板密封材料和墙纸中也发现了相对高浓度的 TCIPP 和 TCEP^[50]; 日本墙纸中最普遍的成分是 TPhP^[48]; 在中国, 地板、腻子粉、密封胶、乳胶漆和美缝剂等建筑材料中检出高含量的 OPEs。其中, 无纺布墙纸中检测到高浓度的 TnBP 和 TBEP^[51]。据统计, 新装修住宅使用墙纸装修的 OPEs 总消费量约为 63 $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[51], 因此高浓度 OPEs 可能对居民构成潜在的健康风险。总体来看, 建筑材料及家居产品中 OPEs 含量较高, 这类化合物的环境行为和人群暴露水平值得关注。

3 建筑环境中 OPEs 的源汇特性与暴露

3.1 建筑环境中 OPEs 的源汇特性

OPEs 属于半挥发性有机化合物 (SVOC)。尽管其释放缓慢, 但会在室内环境中持续存在, 且易被室内各种表面和颗粒物吸附 (吸附 OPEs 的材料称为汇材料), 随后再散发, 这通常被称为“汇效应”^[55]。因此, 了解室内 OPEs 源汇特性及其在建筑材料、空气、空气悬浮颗粒、室内灰尘和装饰材料之间的传质机制, 对于准确估计室内暴露, 制定策略来指导风险评估和政策决策至关重要, 从而以最大限度减少暴露, 保护人类健康。

尽管建筑环境中的 OPEs 会对人们存在潜在的不利影响, 但对其源散发和传质机制知之甚少。目前, 已有几种数学模型来预测 OPEs 的动力学特性^[56]。OPEs 的源散发包含两个过程: (1) 在材料表面处, 当 OPEs 的分子动能大于 OPEs 与材料基质分子间作用力时, OPEs 可挣脱这种分子作用力的

束缚而散发到环境空气中; (2) 由于散发会带走一定量的 OPEs, 表面与材料内部将形成 OPEs 浓度差, 从而驱动材料内部的 OPEs 扩散至材料表面。基于此过程, Xu 与 Little^[57] 等提出了通用散发模型。由稳态质量扩散方程得到:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_e}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$C(x,t) = C_0, t=0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = 0, t > 0, x = 0 \quad (3)$$

$$-D_m \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = h_m \left(\frac{C(x,t)}{K_m} - C_0 \right), x = L \quad (4)$$

其中, $C(x,t)$ 为源材料中 OPEs 的瞬时质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; x 为建材散发方向的坐标, m ; t 为时间, s ; h_m 为对流传质系数, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; K_m 为 OPEs 在汇材料/空气界面分配系数; L 为源材料的厚度, m ; D_m 是扩散传质系数, 假设它不受环境浓度变化影响, 认为初始时刻 OPEs 在材料内浓度分布均匀为 C_0 , 得到初始条件方程 (式 (2)); 式 (3) 假设材料底部绝缘; 式 (4) 表示 OPEs 由源材料表面扩散至环境空气的传质速率。

根据传质模型及 OPEs 在实验舱中的质量守恒方程, 可测定源材料中 OPEs 中的散发特性参数。然而, 模型输入参数的限制与不确定性会阻碍建模工具的使用。对于同一种化学物质, 不同室内材料对其吸附能力可能相差几个数量级。不同材料具有不同的吸附特性, 这在 K_m 中有所体现。 D_m 的差异是对传质阻力的描述, 也影响吸附速率。对这些参数进行可靠的实验测量或估计, 对于开发和使用传质模型来定量预测 OPEs 的排放、传输机制和相互作用以及不同室内介质中的浓度至关重要。由于 OPEs 挥发性低、室内表面吸附作用强, 上述参数的实验测定具有挑战性。

目前测定 OPEs 汇吸附特性参数的研究非常少。文献中已报道的方法基本沿用了测定 VOC (挥发性有机化合物) 吸附特性参数的方法, 这些方法也都存在时间长、误差大的缺陷。目前, Cao 等设计了一种扁平状微型实验舱, 基于此提出了一种测定 SVOC 在汇材料与空气间分配系数 K_m 的 C_m -history 法 (逐时吸附相浓度法)^[58]。早期的 C_m -history 法可用于估计模型参数, 模型分为三类: 固体材料 VOC 释放模型、液体材料 VOC 释放模型、SVOC 释放模型。VOC 和 SVOC 的释放可在一个一致的传质框架内建模, 三种模型类型密切相关。如果传质模型得到充分验证, 它们可以提供更简

表 4 不同种类建筑材料与家居产品中 OPEs 的含量

Table 4 Concentrations of OPEs in different types of building materials and household products

Region	Sample types	TnBP/(ng·g ⁻¹)	TBEP/(ng·g ⁻¹)	TEHP/(ng·g ⁻¹)	TCIPP/(ng·g ⁻¹)	TDCIPP/(ng·g ⁻¹)	TCEP/(ng·g ⁻¹)	TPhP/(ng·g ⁻¹)	EHDPP/(ng·g ⁻¹)	TPPO/(ng·g ⁻¹)	TCrP/(ng·g ⁻¹)	ΣOPEs/(ng·g ⁻¹)	References
Dalian, China	PVC wallpaper(<i>n</i> =3)	2–13.8	10.2–16.9	9984–12830	1124–1831	102.6–175.8	1703–2806	86.86–171.7	105.4–118.8	33.651–39	114.9–126.8	44460–48470	
	Gypsum(<i>n</i> =2)	8.8–29.8	2.6–2.8	0.5–0.5	3.1–36.6	0.001–0.3	0.3–7.8	0.1–0.4	0.02–0.9	0.4–0.9	0.01–0.5	3.11–80.5	
	Putty powder(<i>n</i> =2)	0.1–3.1	0.3–0.7	0.2–0.9	0.6–5.8	1.9–2.1	0.02–1.4	0.2–0.5	0.08–0.9	0.1–0.6	0.05–0.6	2.20–16.3	
	Latex paint(<i>n</i> =6)	105.1–117.4	12–18.9	9.3–17.2	7.8–31.9	81.4–156.7	7.8–13.3	10.4–11.7	27.3–28.1	11.5–21.4	12.4–17.9	64.5–428	[51]
	Solid wood(<i>n</i> =4)	12.5–33.5	35.3–50.8	55.5–60	59.4–95.4	6.7–7	72–127	464–814	865–1720	5.6–9.1	4.8–4.9	1620–2790	
	Porcelain glue(<i>n</i> =6)	34.8–77.3	10–20.8	9.6–16.4	652–759	880–1810	97.4–98.4	3.2–3.2	10.6–12.5	69.7–138	3.8–4.5	1770–2290	
	Sealant(<i>n</i> =7)	746–1910	9.1–13.7	13.2–17.8	181–247	672–1580	67.1–106	24.4–31.9	5.7–9.2	4.6–7	1.4–3.7	1720–2360	
Shenzhen, China	Textiles(<i>n</i> =8)					22.9–28.6	21.5–25.1				22–27.1		[52]
America	Polyurethane foams(<i>n</i> =102)					44,870,000 (Mean)	41,770,000 (Mean)						[53]
	Polyurethane foams(<i>n</i> =115)				0.8–46	0.53–88.1		0.0013–15					[54]
Japan	TV rear cover(<i>n</i> =12)	1.5–16	<80	0.9–80	4–26	<2	4–9.0	870–14,000,000			47–4,500,000		
	Curtain(<i>n</i> =2)	1300–1600	<80	<0.9	<3.0	<2	4–6.0	820,000–840,000			4900–190,000		[48]
	Heatshield(<i>n</i> =2)	4.8–8.8	140–890	0.9–6.4	28–37	2–6	9–10	5300–8700			190–570		

便、高效的方法来表征 OPEs 在各种建筑材料和消费品中的释放, 为研究 OPEs 释放特性提供参考。

虽然 OPEs 的释放可在类似于 VOC 的框架内进行建模, 但 OPEs 的释放本质上比 VOC 更复杂。环境舱法作为建材产品污染物散发特性研究的通用方法, 在实际应用中面临持续低本底控制、高沸点残留物去除、高精度环境参数控制等诸多难题。同时, 针对材料污染物散发现场测试, 还缺乏有效的污染物加速发生、采集及原位检测的装备及方法。目前, 文献中测量 OPEs 气相浓度(y_0)的环境舱法包括扩散采样器 (Passive flux sampler, PFS) 法、固相微萃取仪 (Solid-phase micro-extraction, SPME) 平衡吸附法和热脱附管 (Thermal desorption tube) 法等。传统的环境舱法由于沉积效应、泄漏或校准不良, 导致回收率较低, 且周期长, 气体采样过程复杂, 不利于实际应用。贾祺^[59]等利用微舱法结合热解析-气相色谱质谱联用仪 (TD-GC/MS) 测试建材产品或家具中 SVOCs 的释放, 该方法解决了微舱本底 SVOCs 浓度过高的问题, 且最大限度地减少了内部腔室的表面积, 优化了采样与热解析方法。最后测试样品散发的 SVOCs 浓度, 包括舱内空气中的浓度和吸附在舱内壁上的浓度, 回收率高达 80%。

3.2 建筑环境中 OPEs 的人体暴露评估

人体在建筑环境中可以通过经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入等途径摄入 OPEs。目前, 已有研究在中国^[60]、瑞典^[45, 61]、埃及^[62]、德国^[37]、挪威^[63]、巴基斯坦^[35]、瑞士^[64]、芬兰^[65]、日本^[65]等国家和地区开展了空气监测研究, 以调查各种室内环境中 OPEs 对不同人群的暴露水平。通常, 灰尘摄入是 OPEs 暴露的最主要途径^[66]。利用灰尘中 OPEs 的浓度、灰尘的摄入率和人类在不同建筑环境中的活动时间, 可对 OPEs 进行人体暴露评估。而人体通过皮肤接触和呼吸吸入等途径摄入 OPEs 的剂量相对较低^[67]。

使用美国环境保护署风险评估指南和从文献中获得的所有参数可估算通过灰尘摄入、皮肤接触和呼吸吸入的暴露量。

$$\text{Dust ingestion exposure} = \frac{CD \times DI}{BW} \quad (5)$$

$$\text{Dermal absorption via dust} = \frac{CD \times DAS \times ESA \times AF}{BW} \quad (6)$$

$$\text{Inhalation exposure} = \frac{CA \times IR}{BW} \quad (7)$$

其中, CA 是 OPEs 的质量浓度, $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$; IR 是平均每日吸入率 (儿童和成人分别为 $10.9 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $13.3 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$); BW 是体重^[4], kg; CD 为灰尘中 OPEs 的含量, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$; DI 为每日灰尘摄入量 (儿童和成人分别为 $60 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $30 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$); DAS 为灰尘附着于皮肤的速率 ($0.01 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$); ESA 是皮肤暴露面积 (儿童为 $4970 \text{ cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$, 成人 $8620 \text{ cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$); AF 为吸收率 (0.17%)。

儿童具有频繁的手、口接触, 体重低以及室内停留时间长等特点, 因此比成人面临更高的室内 OPEs 暴露风险。在多个研究中, 儿童和幼儿对 OPEs 的摄入量比成人高 1~3 个数量级^[68]。2015 年 Brommer 与 Harrad^[69]评估了英国不同人群对灰尘中 OPEs 的日摄入水平。其中, 成人通过灰尘摄入的 TCIPP、TDCIPP、TCEP 分别为 0.92、0.07 和 $0.03 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; 而儿童通过灰尘摄入的 TCIPP、TDCIPP、TCEP 分别为 43.0、4.0、 $1.7 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。在比利时、德国、罗马尼亚和英国, 幼龄儿童通过灰尘摄入 OPEs 的暴露量大约是成年人的 10~20 倍。此外, 儿童处于生长发育的关键时期, 器官发育尚不完全, 更易受到 OPEs 的毒害作用。因此, 儿童作为 OPEs 的易感人群, 需要得到更多的关注。

对于挥发性较弱的 OPEs, 如 TBEP 和 TPhP, 其更易在灰尘中富集, 因此灰尘摄入是室内 OPEs 最主要的暴露途径^[66]。而对于像 TCEP 和 TCIPP 等挥发性较大的 OPEs, 呼吸吸入也是 OPEs 暴露的重要途径。如在挪威, 成年人通过呼吸摄入的 OPEs 为 $9.3 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 与通过灰尘摄入的 OPEs 的剂量 ($8.9 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) 相似^[70]。

饮食摄入也是室内 OPEs 的一个暴露途径。据报告, TnBP、TPhP 和 TEHP 的膳食摄入量分别在 $3.5 \sim 39$ 、 $0.3 \sim 4.4$ 和 $23 \sim 71 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 范围内^[71], 与通过吸入室内空气和摄入灰尘的接触相比, 通过食物和饮用水的接触似乎意义不大。根据国家食品管理局建议的每周食用鱼 375 g, 成年人 (BW 为 70 kg) 通过食用鱼, 接触 OPEs 的平均剂量为 $180 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 大大低于建议的指导值 ($40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)^[72]。但对于每天消耗 1 L 母乳的婴儿来说, 一个 5 kg 的婴儿有机磷酸酯暴露量高达 $64 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[72]。因此对于幼儿来说, 母乳摄入也是一个重要的暴露途径。

总体来说, 由于 OPEs 物化性质差异较大, 不同 OPEs 的主要室内暴露途径有所差异。对于挥发性较低, K_{oa} 值较大的 OPEs, 如 TEHP, 更易在灰尘中吸附, 灰尘摄入是其主要的暴露途径; 而对于挥

发性较高且具有较小 K_{oa} 的 OPEs, 更易挥发进入室内空气中, 呼吸摄入也是重要的暴露途径。

4 建筑环境中 OPEs 的控制技术

4.1 OPEs 的风险管理

从风险防范角度, 自 1995 年 TCEP 被欧盟列入第二类致癌物质以来^[33], 多个国家和国际组织针对 OPEs 开展了一系列的风险管理措施, 颁布相关法令以限制或禁止 TCEP、TCIPP、TDCIPP 等氯代 OPEs 的使用, 并基于现有毒理学数据, 制定了环境安全阈值。例如, 美国纽约州、华盛顿州、北卡罗莱纳州、伊利诺州和康涅狄格州等地区的法规规定, 儿童产品(玩具、汽车座椅、婴儿用品、哺乳枕及儿童住宅软垫家具等)中禁止使用 TCEP、TDCIPP、TCIPP 等氯代 OPEs。2014 年, 加州致癌物质鉴定委员会将 TDCIPP 添加到加州 65 号提案中。TCEP 于 2012 年被列入 REAHC(Registration, evaluation and authorization of chemicals)法规的第二批需授权使用的物资清单, 且欧盟在 2014 年对儿童玩具中的 TCEP、TCIPP 和 TDCIPP 含量设置了具体限值($5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。针对职业暴露问题, 芬兰规定工作环境中 TnBP、TPhP 和 TCrP 的质量浓度分别不得超过 5、3 和 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。美国职业安全与健康监察局规定, 职业工人空气 TnBP 的最大容许暴露量为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, TPhP 空气的最大容许暴露量为 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[73]。目前, 国内尚缺乏对于 OPEs 的风险管理措施, 亟需完善其环境分布、迁移和转化规律、健康危害等方面的数据, 在此基础上对 OPEs 进行合理的安全性评价与风险管理。

4.2 OPEs 的替代策略

考虑到部分 OPEs 类阻燃剂存在环境污染和生态毒害的问题, 寻找绿色、无毒、安全和高效的替代品是行业发展趋势。TCEP 和 TPhP 等传统单分子 OPEs (Monomeric OPEs) 具有价格低廉和添加量少的特点, 但同时具有耐热性差、挥发性大、相容性差的缺点; 而低聚合类 OPEs (Oligomeric OPEs) 具有较好的化学稳定性和更好的阻燃效果, 其有可能取代单分子 OPEs 成为最主要的有机磷阻燃剂^[1]。如双酚 A 双二苯基磷酸酯 (BDP) 和间苯二酚四苯基二磷酸酯 (RDP) 用于塑料和电子产品的添加剂, 2,2-二(氯甲基)-1,3-丙二醇-双[双(2-氯乙基)磷酸酯](V6)可用作家具中聚氨酯软泡沫塑料的添加剂^[74]。除此之外, 其他新型阻燃剂, 如石墨烯型纳米阻燃剂、复合阻燃剂和卤-磷阻燃剂等, 也可能成为部分有机磷阻燃的合适替代品。

需要强调的是, 必须对新型替代品进行危害性评估, 新的代替品化合物的毒性筛查应在其开发早期进行, 以防止潜在的毒性问题。

4.3 建筑和家居材料的改性

了解 OPEs 散发机制是确定污染特征和开发环保建材产品的先决条件。同时, 可通过调控材料散发特性参数, 对建材产品进行改性, 引导室内建筑和家居产品向高环保、低污染方向发展。利用微孔调节控制技术、阻隔控制技术和复合净化处理技术等多重技术手段及协同作用机理, 综合调控材料 OPEs 散发特性参数, 可实现对建筑材料和家居产品中 OPEs 释放的前端控制^[75-76]。

4.3.1 微孔调节控制技术

基于 OPEs 的释放模型、OPEs 理化性质、材料特性与环境因素, 综合考虑微孔调节材料(微纳米尺度碳酸钙、硅藻土和高岭土等无机材料)^[77]、建筑和家居材料生产工艺条件等因素对材料 OPEs 散发特性的影响, 直接调节合成建材的原材料或在建材内部层间进行调控, 实现微孔调节材料与产品的复合。建立微孔调节剂用量及添加位置与污染物释放速率的对应关系, 在实现最小逸出因子的同时, 减少调节剂的用量, 降低生产成本, 减小对材料性能的影响, 从源头降低建筑和家居材料中 OPEs 释放速率。

4.3.2 阻隔控制技术

针对建筑和家居材料不同的表面状态和生产工艺, 利用具有良好耐久性和稳定性的阻隔液, 实现阻隔层在基材表面的均匀成膜和稳定附着。综合考量阻隔层厚度、致密度及均匀性对材料 OPEs 释放的影响, 选出阻隔效果最好的阻隔层, 实现对建筑和家居产品中 OPEs 的释放控制。

4.3.3 复合净化处理技术

依据不同建筑和家居材料的生产工艺, 系统分析 OPEs 污染物的主要来源, 从原料选材和工艺后处理两方面对产品进行 OPEs 减量控制。针对建材不同的应用环境, 选择不同种类、不同形式的催化净化材料。在建材中或建材的上下表面使用催化净化材料, 使得建材在散发过程中, 能够将建材中的 OPEs 降解为无害的物质散发出去。

在建材中添加某种催化剂来促使建材内的 OPEs 在扩散过程中逐步降解, 有如下两点好处: (1)催化剂的添加量很少, 不会太多改变建材本身的物理性能与美观; (2)催化剂在降解过程中并不减少, 作用时间长。

在建材使用过程中, 还可利用热催化、光催化

等技术,对 OPEs 污染物实现复合净化。

5 结论与展望

近年来随着 OPEs 的广泛生产与大量使用,在室内环境中检测到较高浓度的 OPEs,可能会对人体健康产生威胁。目前,室内环境中 OPEs 的研究主要集中在家具、家电、纺织品等软装饰材料中的污染水平,而忽视了美缝剂、腻子粉、油漆、地板等室内装饰材料造成的 OPEs 污染,更缺少对于室内 OPEs 源汇特性及其在建筑材料、空气、空气悬浮颗粒、室内灰尘和装饰材料之间的传质机制的研究。本文介绍了常见 OPEs 在建筑环境中的污染特征、环境行为和暴露水平,并总结了建筑环境中 OPEs 的源汇特性和控制技术。不同类型的室内环境由于排放源的不同,室内空气和灰尘中 OPEs 的含量存在一定差别。通常,电子垃圾处理厂、图书馆和城市住宅中由于存在大量 OPEs 添加的排放源,因此灰尘中 OPEs 含量相对较高。基于实际空气和灰尘样品测定,可估算人体每天通过呼吸与灰尘摄食对 OPEs 的暴露量,人体对 OPEs 的暴露主要通过灰尘摄入。婴幼儿对 OPEs 的摄入量比成人高 1~3 个数量级,具有相对较高的健康风险。基于建筑环境中 OPEs 的污染现状,可从对 OPEs 进行风险管理,开发绿色、无毒、安全、高效的替代品,以及对建筑与家居产品进行改性这三方面出发,对建筑环境中 OPEs 进行控制。

基于现有的研究成果及不足,今后应重点关注以下几个方面的研究:

(1)进一步完善 OPEs 相关的毒理学数据,如 OPEs 的生物致毒机理与毒性终点的甄别,为评估室内环境中 OPEs 暴露风险提供数据支持。

(2)从多时间尺度、多空间维度、多暴露途径出发,加强建筑环境中 OPEs 人体暴露精细化研究。

(3)研究建筑材料中 OPEs 的散发机制和释放规律。改进 SVOCs 散发实验装置,降低 OPEs 的沉积效应、泄露和校准等问题。

(4)深入了解 OPEs 由建筑材料向室内空气和灰尘等介质迁移的机理。研究建材中 OPEs 在空气颗粒相和气相中的分配机制,探讨 OPEs 与悬浮空气微粒的相互作用,以及在灰尘颗粒表面的沉积过程。

(5)研究不同建筑材料中 OPEs 的释放机制及其环境迁移过程。需基于物质平衡原理和质量运输动力学,构建室内质量平衡模型,将建筑环境中 OPEs 的释放和人体内暴露剂量联系起来,从而为

控制建筑环境 OPEs 的污染决策和风险预警提供基础数据。

参 考 文 献

- [1] Veen I, Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119
- [2] Peng F J, Hardy E M, Béranger R, et al. Human exposure to PCBs, PBDEs and bisphenols revealed by hair analysis: A comparison between two adult female populations in China and France. *Environ Pollut*, 2020, 267: 115425
- [3] Xing L Q, Tao M, Zhang Q, et al. Occurrence, spatial distribution and risk assessment of organophosphate esters in surface water from the Lower Yangtze River Basin. *Sci Total Environ*, 2020, 734: 139380
- [4] Yadav I C, Devi N L, Zhong G C, et al. Occurrence and fate of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in indoor air and dust of Nepal: Implication for human exposure. *Environ Pollut*, 2017, 229: 668
- [5] Abdollahi A, Eng A, Jantunen L M, et al. Characterization of polyurethane foam (PUF) and sorbent impregnated PUF (SIP) disk passive air samplers for measuring organophosphate flame retardants. *Chemosphere*, 2017, 167: 212
- [6] Gao X Z, Lin Y Y, Li J Y, et al. Spatial pattern analysis reveals multiple sources of organophosphorus flame retardants in coastal waters. *J Hazard Mater*, 2021, 417: 125882
- [7] Saeger V W, Hicks O, Kaley R G, et al. Environmental fate of selected phosphate esters. *Environ Sci Technol*, 1979, 13(7): 840
- [8] 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. *Environ Pollut*, 2011, 159(12): 3653
- [9] Wang Y, Li W H, Martínez-Moral M P, et al. Metabolites of organophosphate esters in urine from the United States: Concentrations, temporal variability, and exposure assessment. *Environ Int*, 2019, 122: 213
- [10] Shen J Y, Zhang Y Y, Yu N Y, et al. Organophosphate ester, 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPP), elicits cytotoxic and transcriptomic effects in chicken embryonic hepatocytes and its biotransformation profile compared to humans. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(4): 2151
- [11] Li J, Giesy J P, Yu L Q, et al. Effects of tris(1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP) in tetrahymena thermophila: Targeting the ribosome. *Sci Rep*, 2015, 5: 10562
- [12] Liu Y H, Li Y, Dong S S, et al. The risk and impact of organophosphate esters on the development of female-specific cancers: Comparative analysis of patients with benign and malignant tumors. *J Hazard Mater*, 2021, 404: 124020
- [13] Yang Y, Xiao Y, Chang Y Q, et al. Intestinal damage, neurotoxicity and biochemical responses caused by tris (2-chloroethyl) phosphate and tricresyl phosphate on earthworm.

- Ecotoxicol Environ Saf*, 2018, 158: 78
- [14] Persson J, Wang T, Hagberg J. Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor dust, air and window wipes in newly built low-energy preschools. *Sci Total Environ*, 2018, 628-629: 159
- [15] Yin H L, Wu D, You J J, et al. Occurrence, distribution, and exposure risk of organophosphate esters in street dust from Chengdu, China. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2019, 76(4): 617
- [16] Yang Y, Chen P, Ma S T, et al. A critical review of human internal exposure and the health risks of organophosphate ester flame retardants and their metabolites. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2020: 1
- [17] Du Z K, Wang G W, Gao S X, et al. Aryl organophosphate flame retardants induced cardiotoxicity during zebrafish embryogenesis: By disturbing expression of the transcriptional regulators. *Aquat Toxicol*, 2015, 161: 25
- [18] Yang W Q, Zhao F, Fang Y J, et al. 1H-nuclear magnetic resonance metabolomics revealing the intrinsic relationships between neurochemical alterations and neurobehavioral and neuropathological abnormalities in rats exposed to tris(2-chloroethyl)phosphate. *Chemosphere*, 2018, 200: 649
- [19] Chen G L, Jin Y X, Wu Y, et al. Exposure of male mice to two kinds of organophosphate flame retardants (OPFRs) induced oxidative stress and endocrine disruption. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2015, 40(1): 310
- [20] Liu X S, Ji K, Choi K. Endocrine disruption potentials of organophosphate flame retardants and related mechanisms in H295R and MVLN cell lines and in zebrafish. *Aquat Toxicol*, 2012, 114-115: 173
- [21] Eede N, Erratico C, Exarchou V, et al. *In vitro* biotransformation of tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP) in human liver and serum. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2015, 284(2): 246
- [22] Brandsma S H, Leonards P E G, Leslie H A, et al. Tracing organophosphorus and brominated flame retardants and plasticizers in an estuarine food web. *Sci Total Environ*, 2015, 505: 22
- [23] Katsoyiannis A, Cincinelli A. 'Cocktails and dreams': The indoor air quality that people are exposed to while sleeping. *Curr Opin Environ Sci Heal*, 2019, 8: 6
- [24] Liagkouridis I, Cousins A P, Cousins I T. Physical-chemical properties and evaluative fate modelling of 'emerging' and 'novel' brominated and organophosphorus flame retardants in the indoor and outdoor environment. *Sci Total Environ*, 2015, 524-525: 416
- [25] Li T Y, Bao L J, Wu C C, et al. Organophosphate flame retardants emitted from thermal treatment and open burning of e-waste. *J Hazard Mater*, 2019, 367: 390
- [26] Kim J W, Isobe T, Muto M, et al. Organophosphorus flame retardants (PFRs) in human breast milk from several Asian countries. *Chemosphere*, 2014, 116: 91
- [27] Chen Y X, Liu Q Y, Ma J, et al. A review on organophosphate flame retardants in indoor dust from China: Implications for human exposure. *Chemosphere*, 2020, 260: 127633
- [28] He C T, Zheng J, Qiao L, et al. Occurrence of organophosphorus flame retardants in indoor dust in multiple microenvironments of Southern China and implications for human exposure. *Chemosphere*, 2015, 133: 47
- [29] Kademoglou K, Xu F C, Padilla-Sanchez J A, et al. Legacy and alternative flame retardants in Norwegian and UK indoor environment: Implications of human exposure via dust ingestion. *Environ Int*, 2017, 102: 48
- [30] Hamnett C. Urban housing in contemporary China: A commentary. *Cities*, 2021, 108: 102968
- [31] Zheng X B, Xu F C, Chen K H, 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. *Environ Int*, 2015, 78: 1
- [32] Wu M, Yu G, Cao Z G, et al. Characterization and human exposure assessment of organophosphate flame retardants in indoor dust from several microenvironments of Beijing, China. *Chemosphere*, 2016, 150: 465
- [33] Cao Z G, Xu F C, Covaci A, et al. Distribution patterns of brominated, chlorinated, and phosphorus flame retardants with particle size in indoor and outdoor dust and implications for human exposure. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(15): 8839
- [34] Bergh C, Torgrip R, Emenius G, et al. Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust - a multi-location indoor study. *Indoor Air*, 2011, 21(1): 67
- [35] Ali N, van den Eede N, Dirtu A C, et al. Assessment of human exposure to indoor organic contaminants via dust ingestion in Pakistan. *Indoor Air*, 2012, 22(3): 200
- [36] Kim J W, Isobe T, Sudaryanto A, et al. Organophosphorus flame retardants in house dust from the Philippines: Occurrence and assessment of human exposure. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20(2): 812
- [37] Brommer S, Harrad S, van den Eede N, et al. Concentrations of organophosphate esters and brominated flame retardants in German indoor dust samples. *J Environ Monit*, 2012, 14(9): 2482
- [38] Kim U J, Wang Y, Li W H, et al. Occurrence of and human exposure to organophosphate flame retardants/plasticizers in indoor air and dust from various microenvironments in the United States. *Environ Int*, 2019, 125: 342
- [39] Li W H, Wang Y, Asimakopoulos A G, et al. Organophosphate esters in indoor dust from 12 countries: Concentrations, composition profiles, and human exposure. *Environ Int*, 2019, 133: 105178
- [40] Voliotis A, Bezantakos S, Basis A, et al. Mass dose rates of particle-bound organic pollutants in the human respiratory tract: Implications for inhalation exposure and risk estimations. *Int J Hyg Environ Heal*, 2021, 234: 113710
- [41] Wang Y, Yang Y, Zhang Y W, et al. Polyurethane heat preservation materials: The significant sources of organophosphorus flame retardants. *Chemosphere*, 2019, 227: 409

- [42] Karlsson M, Julander A, Bavel B, et al. Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust. *Environ Int*, 2007, 33(1): 62
- [43] Vykoukalová M, Venier M, Vojta Š, et al. Organophosphate esters flame retardants in the indoor environment. *Environ Int*, 2017, 106: 97
- [44] Cao D D, Lv K, Gao W, et al. Presence and human exposure assessment of organophosphate flame retardants (OPEs) in indoor dust and air in Beijing, China. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2019, 169: 383
- [45] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in air from various indoor environments. *J Environ Monit*, 2005, 7(8): 814
- [46] Zhou L L, Hiltcher M, Gruber D, et al. Organophosphate flame retardants (OPFRs) in indoor and outdoor air in the Rhine/Main area, Germany: Comparison of concentrations and distribution profiles in different microenvironments. *Environ Sci Pollut Res*, 2017, 24(12): 10992
- [47] Tang Z W, Huang Q F, Cheng J L, et al. Polybrominated diphenyl ethers in soils, sediments, and human hair in a plastic waste recycling area: A neglected heavily polluted area. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(3): 1508
- [48] Kajiwara N, Noma Y, Takigami H. Brominated and organophosphate flame retardants in selected consumer products on the Japanese market in 2008. *J Hazard Mater*, 2011, 192(3): 1250
- [49] Muenhor D, Harrad S. Within-room and within-building temporal and spatial variations in concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in indoor dust. *Environ Int*, 2012, 47: 23
- [50] Ingerowski G, Friedle A, THUMULLA J. Chlorinated ethyl and isopropyl phosphoric acid triesters in the indoor environment - an inter-laboratory exposure study. *Indoor Air*, 2001, 11(3): 145
- [51] Wang Y, Hou M M, Zhang Q N, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in building and decoration materials and their potential burdens in newly decorated houses in China. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(19): 10991
- [52] Wang C Y, Li L X, Xie T T, et al. Simultaneous determination of six kinds of banned organophosphorous flame retardants in textiles by gas chromatography tandem mass spectrometry combined with ultrasonic extraction. *J Instrum Anal*, 2011, 30(8): 917
(王成云, 李丽霞, 谢堂堂, 等. 超声萃取/气相色谱-串联质谱法同时测定纺织品中6种禁用有机磷阻燃剂. 分析测试学报, 2011, 30(8): 917)
- [53] Stapleton H M, Sharma S, Getzinger G, et al. Novel and high volume use flame retardants in US couches reflective of the 2005 PentaBDE phase out. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(24): 13432
- [54] Hammel S C, Hoffman K, Lorenzo A M, et al. Associations between flame retardant applications in furniture foam, house dust levels, and residents' serum levels. *Environ Int*, 2017, 107: 181
- [55] Tichenor B A, Guo Z, Dunn J E, et al. The interaction of vapour phase organic compounds with indoor sinks. *Indoor Air*, 2010, 1(1): 23
- [56] Xiong J Y, Cao J P, Zhang Y P. Early stage C-history method: Rapid and accurate determination of the key SVOC emission or sorption parameters of indoor materials. *Build Environ*, 2016, 95: 314
- [57] Xu Y, Little J C. Predicting emissions of SVOCs from polymeric materials and their interaction with airborne particles. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(2): 456
- [58] Cao J P, Weschler C J, Luo J J, et al. Cm-history method, a novel approach to simultaneously measure source and sink parameters important for estimating indoor exposures to phthalates. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(2): 825
- [59] Jia Q, Guan H Y, Guo Z B, et al. Measurement and analysis of TVOC emission and rules in reaction resin grout. *Environ Chem*, 2021, 40(2): 665
(贾祺, 关红艳, 郭中宝, 等. 美缝剂TVOC释放量与释放规律的测试与分析. 环境化学, 2021, 40(2): 665)
- [60] Yang F X, Ding J J, Huang W, et al. Particle size-specific distributions and preliminary exposure assessments of organophosphate flame retardants in office air particulate matter. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(1): 63
- [61] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(19): 7423
- [62] Abdallah M A E, Covaci A. Organophosphate flame retardants in indoor dust from Egypt: Implications for human exposure. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(9): 4782
- [63] Cequier E, Ionas A C, Covaci A, et al. Occurrence of a broad range of legacy and emerging flame retardants in indoor environments in Norway. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(12): 6827
- [64] Du J, Li H X, Xu S D, et al. A review of organophosphorus flame retardants (OPFRs): Occurrence, bioaccumulation, toxicity, and organism exposure. *Environ Sci Pollut Res*, 2019, 26(22): 22126
- [65] Mäkinen M S, Mäkinen M R, Koistinen J T, et al. Respiratory and dermal exposure to organophosphorus flame retardants and tetrabromobisphenol A at five work environments. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(3): 941
- [66] Lee H K, Kang H, Lee S, et al. Human exposure to legacy and emerging flame retardants in indoor dust: A multiple-exposure assessment of PBDEs. *Sci Total Environ*, 2020, 719: 137386
- [67] Shoeib T, Webster G M, Hassan Y, et al. Organophosphate esters in house dust: A comparative study between Canada, Turkey and Egypt. *Sci Total Environ*, 2019, 650: 193
- [68] Abou-Elwafa Abdallah M, Pawar G, Harrad S. Human dermal absorption of chlorinated organophosphate flame retardants; implications for human exposure. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2016, 291: 28
- [69] Brommer S, Harrad S. Sources and human exposure implications of concentrations of organophosphate flame retardants in dust from UK cars, classrooms, living rooms, and offices. *Environ Int*, 2015, 83: 202

- [70] Xu F C, Giovanoulis G, van Waes S, et al. Comprehensive study of human external exposure to organophosphate flame retardants via air, dust, and hand wipes: The importance of sampling and assessment strategy. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(14): 7752
- [71] Poma G, Sales C, Bruylant B, et al. Occurrence of organophosphorus flame retardants and plasticizers (PFRs) in Belgian foodstuffs and estimation of the dietary exposure of the adult population. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(4): 2331
- [72] Sundkvist A M, Olofsson U, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk. *J Environ Monit*, 2010, 12(4): 943
- [73] Rosenfeld P E, Feng L. *Risks of Hazardous Wastes*. Oxford: William Andrew, 2011
- [74] Liang K, Shi F Q, Liu J F. Occurrence and distribution of oligomeric organophosphorus flame retardants in different treatment stages of a sewage treatment plant. *Environ Pollut*, 2018, 232: 229
- [75] Yang Y, Ji T, Su W Y, et al. Photocatalytic NO_x abatement and self-cleaning performance of cementitious composites with g-C₃N₄ nanosheets under visible light. *Constr Build Mater*, 2019, 225: 120
- [76] Yang Z W, Xiao G Q, Chen C L, et al. Synergistic decoration of organic titanium and polydopamine on boron nitride to enhance fire resistance of intumescent waterborne epoxy coating. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2021, 621: 126561
- [77] Zhao J L, Luo X D, Chen J H, et al. Progress in the application of nanotechnology to magnesia refractories. *Chin J Eng*, 2021, 43(1): 76
- (赵嘉亮, 罗旭东, 陈俊红, 等. 纳米技术在镁质耐火材料中的应用的研究进展. 工程科学学报, 2021, 43(1): 76)