

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023062601

CSTR:32061.14.hjhx.2023062601

苏子涵, 袁睿好, 王璨, 等. 有机磷酸酯在口罩基质中的光降解[J]. 环境化学, 2024, 43(12): 4011-4021.

SU Zihan, YUAN Ruiyu, WANG Can, et al. Photodegradation of organophosphates in face masks[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43(12): 4011-4021.

有机磷酸酯在口罩基质中的光降解*

苏子涵^{1#} 袁睿好^{1#} 王 璨¹ 周 雪¹ 何明靖^{1,2 **}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆, 400715; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆, 400716)

摘 要 本研究探讨了几种常见有机磷酸酯 (OPEs) 在口罩基质中的光降解行为, 在未加湿和加湿 (模拟人体佩戴) 两种条件下, 对医用外科口罩和 N95 医用防护口罩两种基质进行光降解研究, 通过超高效液相色谱飞行时间质谱 (UPLC-Q-TOF-MS) 检测口罩中 OPEs 含量并通过碎片离子分析探讨降解途径. 结果表明, 未加湿条件下, OPEs 在口罩基质中的光降解过程符合一级动力学反应, 与 N95 口罩基质相比, OPEs 在医用外科口罩基质中降解得更快, 半衰期更短, 其中磷酸三甲苯酯 (TCP)、2-乙基己基二苯基磷酸酯 (EHDPP)、磷酸三正丁酯 (TNBP)、磷酸三丁氧乙酯 (TBEP)、磷酸三 (1,3-二氯-2-丙基) 酯 (TDCIPP) 等 5 种物质在一次性医用口罩中的降解速率相较于 N95 口罩分别增加了 7.02%、8.32%、39.1%、83.6% 和 257%. OPEs 会选择性的吸收不同波长的光, 其能在 UVC 波段的光中吸收更多的光子. 施加 UV 光照能明显提高 OPEs 降解的速率, 且光照时间越长, OPEs 吸收的能量越多, 降解得越多. 通过二级质谱碎片离子分析, 共发现了 TBEP、TCEP、TCIPP 和 TDCIPP 等 4 种单体的降解产物, 其中, TBEP 的降解途径包括羟基化、氧化、水解反应, TCEP、TCIPP、TDCIPP 等 3 种物质的降解途径均是水解反应.

关键词 口罩基质, 有机磷酸酯 (OPEs), 光降解, 降解途径.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Photodegradation of organophosphates in face masks

SU Zihan^{1#} YUAN Ruiyu^{1#} WANG Can¹ ZHOU Xue¹ HE Mingjing^{1,2 **}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing, 400715, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing, 400716, China)

Abstract In this study, we analyzed the photodegradation behavior of several OPEs in face masks. Medical surgical masks and N95 masks were selected to studied under both non- humidified and humidified (simulated wearing) conditions by analyzing the content of OPEs as well as the fragments of OPEs using UPLC-Q-TOF-MS to explore the degradation pathways. The results showed that the photodegradation of OPEs in masks under the non-humidified condition was in accordance with the primary kinetic reaction, and the OPEs degraded faster and with shorter half-lives in the medical-surgical mask matrix compared with the N95 masks. The degradation rates of trim ethylene phosphate (TCP), 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPP), tri-n-butyl phosphate (TNBP), tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBEP), and tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCIPP), in disposable

2023 年 6 月 26 日收稿 (Received: June 26, 2023).

* 重庆市自然科学基金 (cstc2021jcyj-msxmX0085) 资助.

Supported by Natural Science Foundation of Chongqing (cstc2021jcyj-msxmX0085).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: mjhe@swu.edu.cn

#具有同等贡献 **Contribution equally**.

medical masks increased by 7.02%, 8.32%, 39.1%, 83.6% and 257%, respectively, compared with those in N95 masks. OPEs selectively absorbed light at different wavelengths, and they can absorb more photons in the UVC wavelength band of light. The application of UV light significantly increased the rate of degradation of OPEs, and the longer the light exposure time was, the more energy was absorbed by OPEs and the more they were degraded. The degradation products of four monomers, TBEP, TCEP, TCIPP and TDCIPP, were identified by secondary mass spectrometry fragment ion analysis. The degradation pathways of TBEP included hydroxylation, oxidation and hydrolysis reactions, and the degradation pathways of TCEP, TCIPP and TDCIPP were all hydrolysis reactions.

Keywords face masks, organophosphate esters, photodegradation, degradation pathway.

有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)是一种典型的有机磷阻燃剂,通常作为阻燃剂和增塑剂大量使用在建筑材料、塑料制品、电子设备以及家具材料中^[1].近年来,随着多溴联苯醚(PBDEs)被列入持久性有机污染物(POPs)名单^[2],作为 PBDEs 主要替代品的 OPEs 的产量在世界范围内逐年提高.2007 年,我国 OPEs 年使用量约为 7 万 t,并以 15% 的年增长率不断增长^[3-4].

统计数据显示,新冠疫情期间全球口罩使用量达到每月 1290 亿个^[5].中国是全球最大的口罩生产国与输出国,据统计,美国 90% 和日本 70% 的口罩都来自中国^[6].口罩的巨大需求也导致了废弃口罩过剩,其中大部分被随意丢弃,不仅有传播病毒的风险,还会污染环境.根据海洋保护组织 Oceans Asia 的一份报告^[7]显示,废弃的口罩需要 400—500 年才可以自然分解,而有的口罩会成为塑料垃圾进入下水道系统、河流和海洋中,威胁海洋生物与海洋生态平衡;2020 年,至少有 15.6 亿个口罩被乱丢后流入海洋,口罩的存在可能会使海洋生物感染 SARS-CoV-2,并进入人类食物链,从而对人的身体健康造成严重影响^[8].鉴于此,废弃口罩的有效处理与利用以及如何减少口罩中毒害性污染物的迁移已成为当前国内外学者关注的研究热点^[9].

目前对污染物基于口罩基质的环境行为研究还几乎是空白,有研究发现口罩中的微塑料在紫外光(UV)条件下的释放.大量研究表明光降解是当前环境中去除有机磷酸酯的一种有效途径^[10-14].Cristale 等^[15]研究发现,河水中的 OPEs 能在单线态氧存在时发生光降解.Sun 等^[16]研究发现,水环境中 TCP 存在明显光解现象,并且 NO_2^- 和 Fe^{3+} 可以促进其光解,腐殖酸则会抑制其光解.同时,水体基质中 OPEs 能在 TiO_2 介导条件下被有效降解,并且降解速率与 $\cdot\text{OH}$ 含量呈正相关^[17].此外,Yu 等发现,TCPP 在 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 条件下被 $\cdot\text{OH}$ 攻击其中央的 $\text{P}-\text{O}$ 键和支链上的 $\text{C}-\text{Cl}$ 键,最终降解生成 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 H^+ 和 CO_2 ^[18].有关 OPEs 降解的研究大多集中于水体基质,对口罩基质中 OPEs 的研究还很少^[19].因此,在紫外条件下,口罩中的 OPEs 是否能进行光降解,其具体降解机制及其降解产物值得进一步研究.

鉴于此,本研究模拟了几种常见有机磷酸酯(OPEs)在口罩基质中的光降解行为,并通过超高效液相色谱飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS)检测口罩中 OPEs 含量并通过碎片离子分析探讨降解途径.本研究结果为 OPEs 在口罩基质中的环境行为及其 OPEs 在环境中的污染控制提供了理论依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

本实验中所用口罩均购买自当地,分别为常见的医用外科口罩(S1)和 N95 医用防护口罩(N1).口罩采集完后均用经过甲醇和乙腈润洗的锡箔纸包裹后装入袋中,储存于室温环境待用.

1.2 实验材料

标准品:8 种 OPEs 标准物质(磷酸三氯乙酯 TCEP、磷酸三正丁酯 TNBP、磷酸三丁氧乙酯 TBEP、磷酸三(2-氯丙基)酯 TCIPP、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯 TDCIPP、磷酸三苯酯 TPhP、磷酸三甲苯酯 TCP 和 2-乙基己基二苯基磷酸酯 EHDPP)均购自美国 Accustandard 公司.OPEs 内标物质(TNBP- d_{27} , TCEP- d_{12} , TCIPP- d_{18} 和 TPhP- d_{15})均购自加拿大 Toronto Research Chemicals 公司.

试剂: 乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷和正己烷等溶剂均为色谱纯(HPLC)级、每瓶 4 L, 购于美国 J. T. Baker 公司, 色谱纯甲醇和乙腈均来自德国 Merck 公司。

器材: 实验所用玻璃器皿和一次性耗材使用前均用甲醇、二氯甲烷和正己烷依次润洗。

标准曲线的配制: 配制 OPEs 的混合标曲。称取 OPEs 固体单标 0.0050 g, 溶于 10 mL 甲醇中制成 $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ OPEs 混标, 再用甲醇进行逐级稀释, 直至得到 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标样, 然后再配制标曲, 标曲由 6 个标点组成, 目标物浓度为 10、50、100、500、1000、2000 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 内标物浓度均为 $1\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。用甲醇定容至 200 μL , 于冰箱冷冻室($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)黑暗环境中保存备用。

1.3 口罩中 OPEs 的光降解实验

1.3.1 光降解反应装置

本研究的紫外光降解实验装置如图 1 所示。反应器外罩材料不能透过 UV 光, UV 光源是波长为 254 nm 的低压汞灯(Philips-TUV 8 W), 反应开始前预热 30 min 以保证提供稳定的光源辐射。外罩上方有多个通气口以使反应器内空气循环, 保持温度恒定。实验分为未加湿组和加湿组, 加湿组使用加湿器增加装置内的湿度, 以模拟口罩内部因呼气形成的湿度, 加湿时湿度控制在 85%—95%。

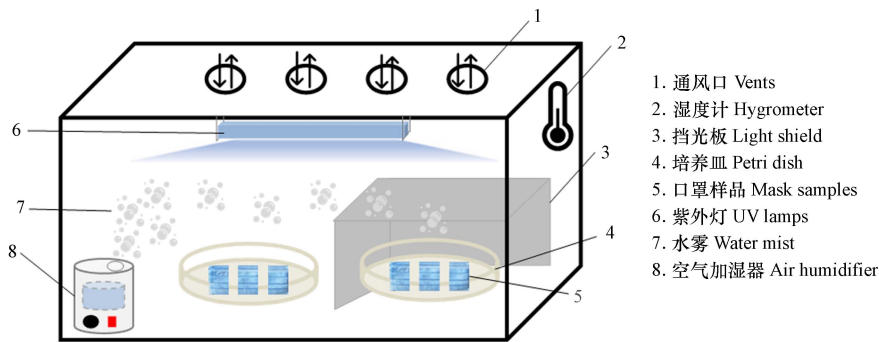


图 1 光降解反应装置

1: 通风口 Vents; 2: 湿度计 Hygrometer; 3: 挡光板 Light shield; 4: 培养皿 Petri dish; 5: 口罩样品 Mask samples;
6: 紫外灯 UV lamps; 7: 水雾 Water mist; 8: 空气加湿器 Air humidifier

Fig.1 Photodegradation reaction device

1.3.2 降解样品的制备

实验中口罩类型 S1 和 N1 两种。口罩检测之前已将耳带、金属鼻夹条和阀门摘除, 并用不锈钢剪刀剪成小块($3\text{ mm}\times 3\text{ mm}$)。将口罩块在甲醇稀释的 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ OPEs 混标中充分浸泡, 60 min 后取出, 置于无光环境的通风橱中风干, 并用锡箔纸包裹保存直至进行光照实验。每次实验的样品现制现用。

1.3.3 UV 降解实验

培养皿先用 HPLC 级甲醇、二氯甲烷、正己烷依次润洗 3 遍, 待有机溶剂完全挥发后再用于放口罩片样品。每个培养皿中平铺放置 6 片风干好的口罩样品, 紫外灯预热完毕即将培养皿放入反应装置, 定期取样(未加湿组: 0、6、12、24、36、48 h; 加湿组: 0、2、4、6、8 h)。样品取出后用锡箔纸包好冷冻($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)保存待测, 取样后的步骤均在避光环境中进行。所有时间点均采集 3 个平行样。

1.4 口罩中 OPEs 前处理和仪器分析方法

称取约 1.0 g 降解后的样品放入预清洗的聚四氟乙烯(PTFE)离心管中, 加入 40 μL $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 内标物(TNBP- d_{27} 、TCEP- d_{12} 、TCIPP- d_{18} 、TPhP- d_{15})后, 用 15 mL 二氯甲烷/正己烷(1:1, V/V)混合溶液超声提取 30 min, 重复 3 次。将混合后的提取液用旋转蒸发器浓缩至约 2 mL, 依次加入 2 mL 二氯甲烷和正己烷进行两次溶剂交换, 最后, 用 N_2 将溶剂吹至约 0.1 mL, 再溶于 200 μL 甲醇中, 于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存待测。

OPEs 的测定使用 Waters Xevo G2QTOF 超高效液相色谱仪-飞行时间质谱仪器, 选择 ESI 正离子扫描模式, 以质谱高能量(MSE)模式对样品进行待测物的定性和定量分析。采用 ACQUITY BEH C18 ($100\text{ mm}\times 2.1\text{ mm i.d.}$, $1.7\text{ }\mu\text{m}$, Waters, USA) 色谱柱分离 OPEs 目标化合物, 流动相 A 为乙腈, 流动相 B 为含 0.1% 甲酸的去离子水。流动相梯度分离程序为: 0—1.0 min, 5% A; 1—4.0 min, 5% A—30% A; 4.0—6.0 min, 30% A—70% A; 6.0—10.0 min, 70% A—80% A; 10.0—13.0 min, 100% A; 13.0—15.0 min, 5% A, 流速为 $0.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温控制在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进样注射量为 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。

1.5 OPEs 的降解动力学公式及半衰期

使用准一级动力学方程拟合 OPEs 单体含量随 UV 光照时长的变化情况,公式如下:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -K \times t$$

(1)

其中, C_t 和 C_0 分别表示 OPEs 单体降解时间为 0 和 t 时刻的浓度, K 表示速率常数, 半衰期为 $\ln 2/K$.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 OPEs 的降解动力学公式及半衰期

未加湿组两种口罩基质中 OPEs 的光降解用准一级动力学的拟合结果如图 2 所示, $\ln(C_t/C_0)$ 与时间的良好线性关系表明 UV 降解口罩基质中大部分 OPEs 是符合准一级反应动力学的(R^2 : 0.86—0.99, 平均值 0.92). 而加湿组两种口罩基质中 OPEs 的光降解用准一级动力学的拟合效果均很差(R^2 : 0.04—0.87, 平均值 0.42), 故未进行探讨. 两种口罩基质中 OPEs 降解具体半衰期($t_{1/2}$, h)见表 1. OPEs 单体在口罩基质中的降解半衰期各不相同, 总体来说 TDCIPP 是最大, TCP 最小. 除 TPhP 外, OPEs 单体在 S1 口罩基质中的降解常数均大于 N1, 半衰期均小于 N1, 这说明与 N1 基质相比, OPEs 在 S1 基质中普遍降解得更快. 相较于 N1, TCP、EHDPP、TNBP、TBEP 和 TDCIPP 在 S1 中的降解速率分别增加了 7.02%、8.32%、39.1%、83.6% 和 257%.

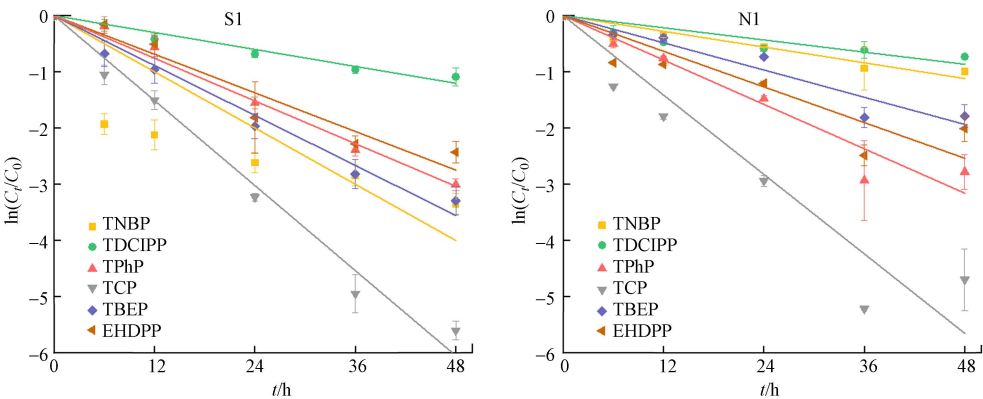


图 2 UV 降解 S1 和 N1 中 OPEs 的准一级动力学(未加湿组)
Fig.2 Quasi-first-order kinetics of UV degradation of OPEs in S1 and N1 (unhumidified group)

表 1 未加湿环境 UV 降解 S1 和 N1 中 OPEs 的半衰期($t_{1/2}$, h)

Table 1 Degradation of OPEs in S1 and N1 by UV in unhumidified environment ($t_{1/2}$, h)

口罩基质 Mask matrix	TNBP	TDCIPP	TPhP	TCP	TBEP	EHDPP
S1	8.316	27.62	10.96	5.50	9.36	12.11
N1	29.71	38.40	10.53	5.89	17.18	13.11

2.2 光照的影响

由于化合物选择性吸收不同波长的光, 光源的波长通常对化合物的光降解有很大影响. 采用紫外分光光度计检测纯水中几种 OPEs 的吸光程度, 发现在 190—600 nm 波长范围内, 纯水介质中的 OPEs 几乎不吸收波长大于 230 nm 的光子. 周大明^[20]研究发现, 甲醇作溶剂时, 溴系阻燃剂 DBDPE 的最大吸收波长在 245—255 nm 左右. 唐婷^[21]研究表明, 在 200—300 nm 范围内, OPEs 的吸光度总体很低, 但 TCIPP 和 TDCIPP 在 200—220 nm 内表现出相对较高的吸光度. 同时, OPEs 作为一类替代型溴系阻燃剂, 在用途和性质上与 DBDPE 有些相似之处, 且本研究口罩基质中 OPEs 的浸染也是用甲醇作溶剂实现的, 因此, 本研究选择 UVC 波段(200—280 nm)的紫外灯作为光降解反应光照的光源.

实验采用黑暗与正常光照处理进行对比, 以研究口罩基质中 OPEs 在未加湿和加湿两种条件下的

光降解情况(图 3 和图 4). 结果显示, 黑暗对照组中, 48 h 时多数 OPEs 单体的降解率低于 10%, 只有个别单体接近 30%, 这说明黑暗条件对 OPEs 单体降解的影响较小; 而在紫外光照组中, OPEs 的降解速率显著增加, 即口罩基质中的 OPEs 吸收光源的光子后快速反应降解, 且随着光照时间的增加, OPEs 吸收能量越多, 降解的越多.

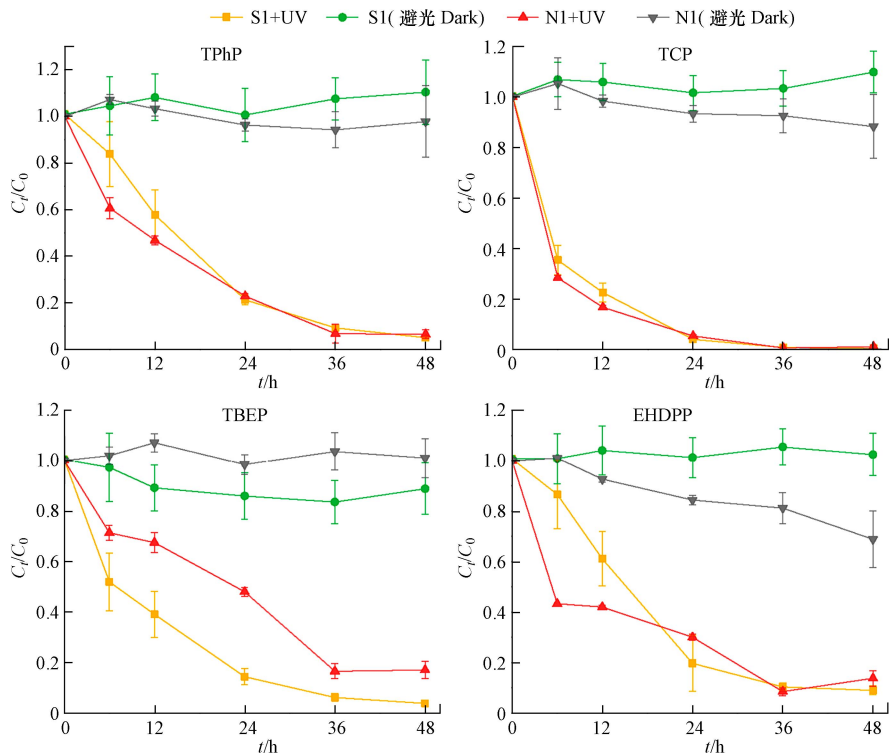


图 3 不同口罩基质中 OPEs 部分单体浓度随光照的变化(未加湿组)

Fig.3 Variation of OPEs monomer concentration in different mask substrates with light exposure (unhumidified group)

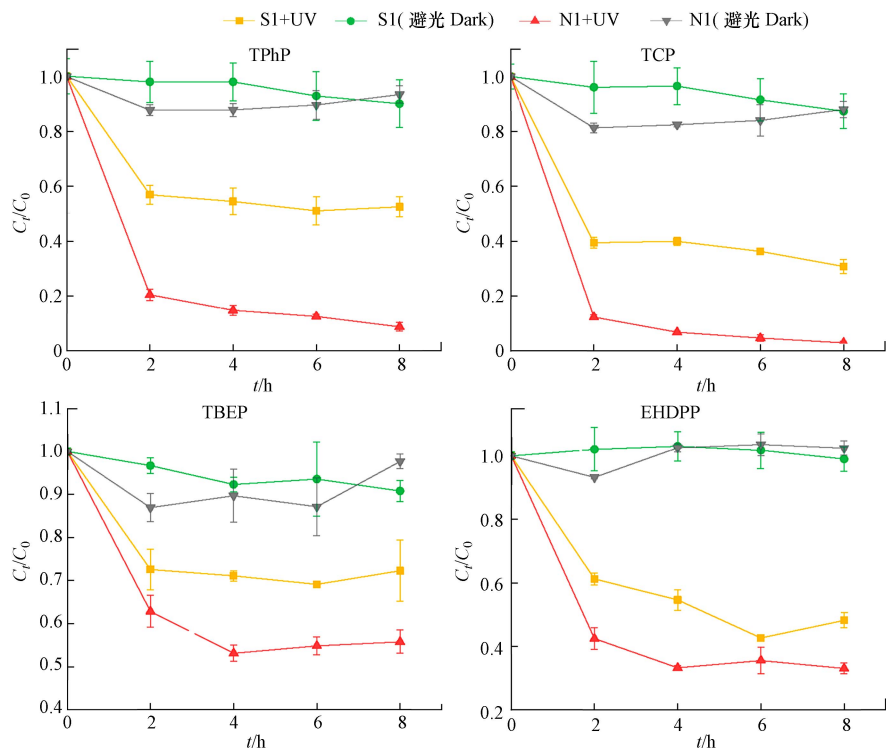


图 4 不同口罩基质中 OPEs 部分单体浓度随光照的变化(加湿组)

Fig.4 Variation of OPEs monomer concentration in different mask substrates with light exposure (humidified group)

未加湿组(图 3)中,光照条件下 S1 的 OPEs 单体的降解率均大于 90%,且 TCP 在 48 h 时全部降解($C_t/C_0=0$),黑暗对照组中单体降解率均小于 15%. N1 中 TCP 也全部降解,TPhP 降解率为 94%,而 TBEP(83%)、EHDPP(86%)降解率均小于 90%,且后两者浓度变化趋势与前两者不同,前两者降解速率随时间增加不断减小,而 TBEP 和 EHDPP 的降解速率是先减慢后增快再逐渐降为 0;黑暗组除 EHDPP 在 48 h 时降解率为 32% 外,其他单体的降解率均小于 15%,可能是因为装置内部温度随光照时间延长而升高,进而加速了 N1 内 EHDPP 的非光降解进程.

加湿组(图 4)中,N1 基质中 OPEs 的降解率明显高于 S1.光照初始时(0—2 h),所有单体均呈现出较快的降解过程,而在 2—8 h 时的降解趋于平缓,且 N1 基质中单体的(C_t/C_0)值均低于 S1 基质.黑暗对照下单体的(C_t/C_0)值都是在 0.82—1.1 区间内波动.与未加湿组相似,TCP 仍是 OPEs 所有单体中降解得最多的,8 h 时 S1 中 TCP 的(C_t/C_0)值为 0.31,其他几种单体的值均大于 0.45.而在加湿组所有单体中,TBEP 明显是降解得最少的,这与未加湿组所有单体降解水平相差较小不同,可能是因为加湿组中湿度的增大,空气中大量水雾受紫外光照后发生光反应,水与 TBEP 竞争吸收光子,且 TBEP 竞争力比水弱,吸收到的光子相对较少导致的.

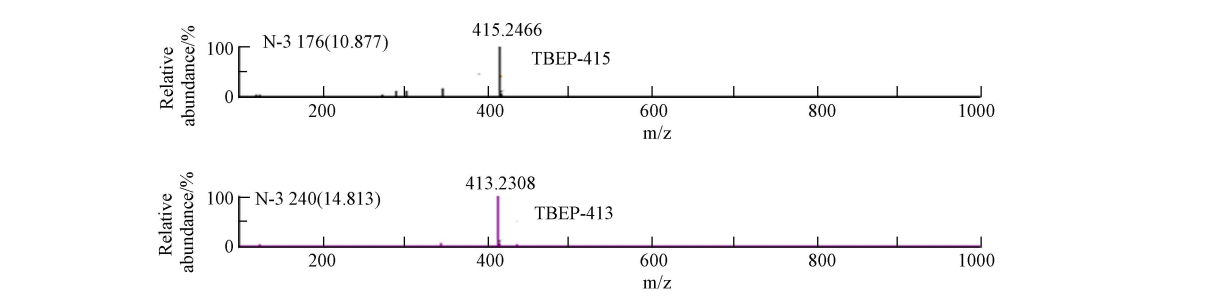
2.3 产物的鉴定

前面研究已证明不管是未加湿组还是加湿组,OPEs 可以在不同口罩基质中因紫外光照而发生降解,根据 Wang 等^[22]的研究,OPEs 某些降解(中间)产物的毒害作用可能会强于母体.所以,研究口罩基质中 OPEs 潜在的光降解产物有助于更好地了解口罩中 OPEs 的环境命运和生态风险.

经过精确的分子量和同位素分布比较,结合一级和二级质谱图,本研究鉴定出了 TBEP、TCIPP、TCEP 和 TDCIPP 4 种 OPEs 单体的降解产物(表 2),其一级质谱图和二级质谱图分别见图 5 和图 6.结果显示,TBEP 有 4 种中间产物:TBEP-299、TBEP-343、TBEP-413、TBEP-415;TCEP 有 2 种:TCEP-222、TCEP-160;TCIPP 有 2 种:TCIPP-251、TCIPP-174;TDCIPP 有 1 种:TDCIPP-318.

表 2 OPEs 及其降解产物的保留时间、分子式和质荷比

Table 2 Retention time, molecular formula and mass-charge ratio of OPEs and their degradation products			
化合物 Compound	保留时间/min R_t	分子式 Molecular formula	质荷比 m/z
TBEP	14.94	$C_{18}H_{39}O_7P$	399.2571
TBEP-415	10.88	$C_{18}H_{39}O_8P$	415.2466
TBEP-413	14.81	$C_{18}H_{37}O_8P$	413.2308
TBEP-343	9.74	$C_{14}H_{31}O_7P$	343.1908
TBEP-299	14.94	$C_{12}H_{27}O_6P$	299.1635
TCEP	8.59	$C_6H_{12}Cl_3O_4P$	284.9622
TCEP-222	8.59	$C_4H_9Cl_2O_4P$	222.9689
TCEP-160	8.59	$C_2H_6ClO_4P$	160.9766
TCIPP	11.11	$C_9H_{18}Cl_3O_4P$	327.0089
TCIPP-251	11.11	$C_6H_{13}Cl_2O_4P$	251.0004
TCIPP-174	11.11	$C_3H_8ClO_4P$	174.9937
TDCIPP	13.27	$C_9H_{15}Cl_6O_4P$	430.8872
TDCIPP-318	13.27	$C_6H_{11}Cl_4O_4P$	318.9219



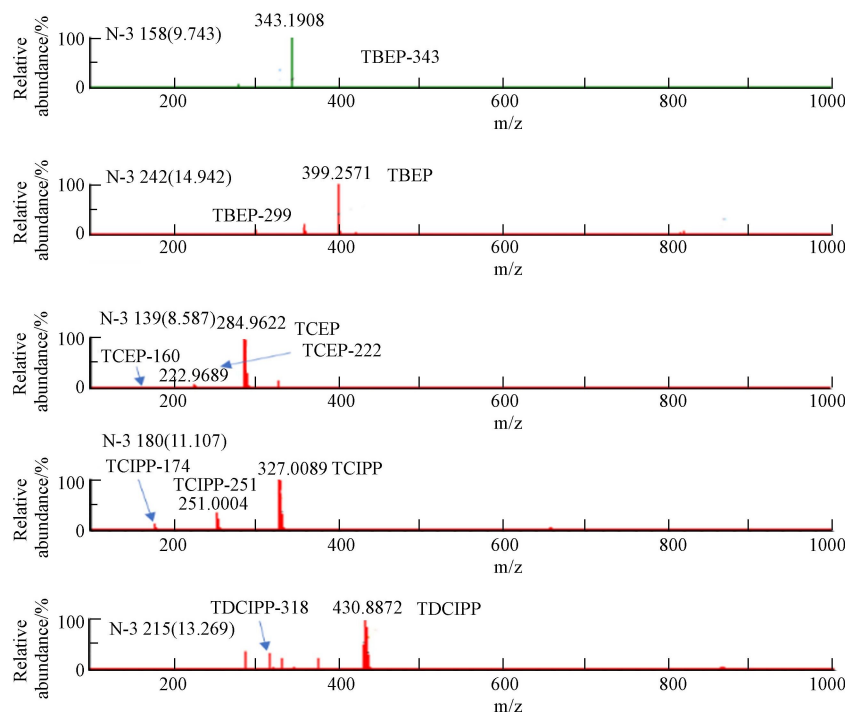
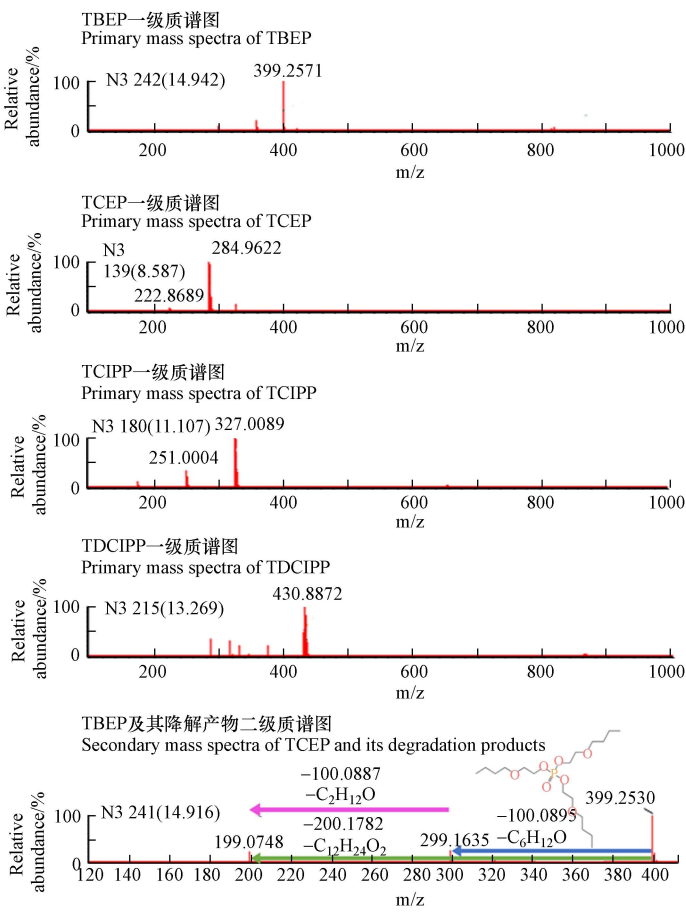


图 5 OPEs 单体及其降解产物的一级质谱图

Fig.5 Primary mass spectrum of OPEs monomer and its degradation products



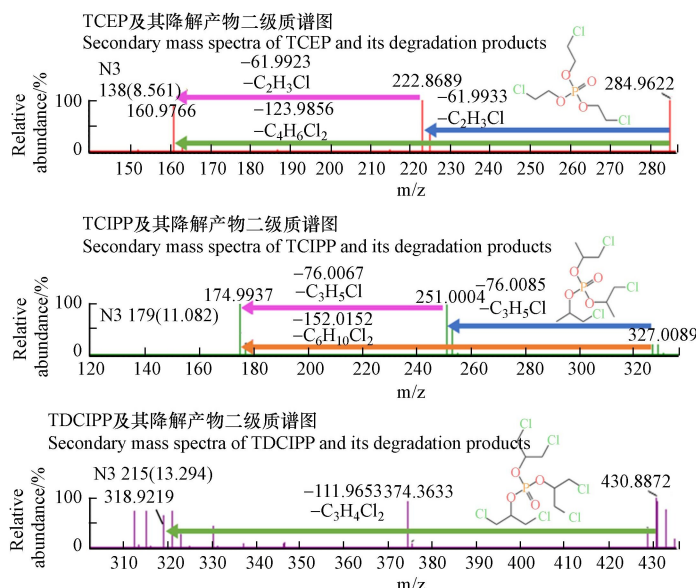


图 6 OPEs 单体一级质谱图及其降解产物的二级质谱图

Fig.6 Primary mass spectra of OPEs monomers and secondary mass spectra of their degradation products

2.4 降解途径研究

UV 光子在 254 nm 处的能量约为 $471.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 H—O、C—H、C—O、C—C 等常见化学键的键能比 $471.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 小得多, 所以当受到 UV 光照辐射时, 上述化学键就会断裂, 进而诱发有机化合物的光解反应. 有机化合物在吸收光能后可能导致脱氢、电子转移、异构化和分子内重排等反应^[23], OPEs 的烃链可能会遭到破坏从而发生降解^[24]. 前面对降解(中间)产物的研究显示 OPEs 在 UV 光照下产生了一系列降解产物, 并且随着光照时间的延长, 产物也可能进一步反应, 各产物的相对含量也就在不断变化, 使得口罩基质中 OPEs 降解途径的推测和 OPEs 的环境命运变得比较复杂. 按照加湿和未加湿两种实验条件分组后, 根据 OPEs 单体及其产物的光降解动力学对其可能降解途径、结构进行推测, 降解产物以其带电荷分子的 m/z 命名(表 2), 结果如图 7 所示.

2.4.1 加湿组

光照后 TBEP 的主要产物有 TBEP-415、TBEP-343、TBEP-413 和 TBEP-299(图 7a). TBEP-415 是由 TBEP 的碳链末端的一个甲基羟基化而产生的, 属于一种醇, TBEP-413 是新形成的醇氧化成醛的结果. TBEP-343 和 TBEP-299 两种产物是由前面的 TBEP、TBEP-415 和 TBEP-413 水解产生, TBEP-343 的 m/z 与 TBEP 相比损失了 56Da, 相当于净损失了一个外部的正丁基, 是 TBEP 分子 3 条支链上连接碳链的氧被 $\cdot\text{OH}$ 攻击, 导致氧与丁基之间的化学键断裂, 进而丁基基团掉落损失, 由此产生 TBEP-343, 同样地, TBEP-299 则净损失了一个丁氧基乙基基团. 本研究观察到的 TBEP 的降解(中间)产物及结构与 Eysseric 等^[11]关于 TBEP 光降解的研究有一些相似之处, 在他们的研究中, 确定的降解产物除了本研究提到的 4 种外, 还有 m/z 为 429 的, 即是本研究中的 TBEP-413 醛基被羟基化后形成的新产物. da Rocha 等^[25]研究发现, TBEP 中间产物会在反应时间内持续降解, 这可能是本研究未检测到其他中间体的原因.

TDCIPP 的可能降解途径如图 7b 所示, 其产物只有 TDCIPP-318. TDCIPP-318 是由 TDCIPP 水解产生, 二者 m/z 相差 112 Da, 相当于净损失了一个(二氯-2-丙基)基团, TDCIPP 分子的磷酸盐中心被 $\cdot\text{OH}$ 攻击, 导致氧和(二氯-2-丙基)基团之间的化学键断裂, 一个(二氯-2-丙基)基团整体掉落, 产生 TDCIPP-251. TDCIPP-318 在仪器的保留时间与 TDCIPP 一致(表 2), 说明其为 TDCIPP 的内源质子碎片, 推测 TDCIPP-318 是在口罩基质中经 UV 光照后会不断产生同时消耗转化为其他产物的中间体.

从图 7c 可以看到, TCEP 光照后主要的产物是 TCEP-222 和 TCEP-160. TCEP-222 是由 TCEP 水解产生, 而 TCEP 和 TCEP-222 两者水解均可产生 TCEP-160, TCEP-222 的 m/z 与 TCEP 相比损失了 62 Da, 相当于净损失了一个氯乙基, TCEP 分子的磷酸盐中心被 $\cdot\text{OH}$ 攻击, 导致氧与氯乙基之间的化学键断裂, 进而氯乙基掉落损失, 由此产生 TCEP-222, 同样地, TCEP-160 则是由 TCEP 净损失两个氯乙

基或 TCEP-222 净损失一个氯乙基形成^[26]。Xu 等^[27] 研究发现·OH 很容易在 C—Cl 键上发生加成反应, 这与 TCEP-160 和 TCEP-222 的存在相符, 即 P=O 双键十分稳定, 不易发生反应, 因此反应最有可能在与 O 原子相邻的 C 原子上发生^[28]。除 TCEP-160 和 TCEP-222 外, 研究人员还发现了多种 TCEP 降解的中间产物^[29-30]。例如, Ou 等^[31] 检测到 TCEP 中氯基被·OH 取代的 m/z 值为 267 的产物, Chen 等^[13] 同样发现了 TCEP 支链末端氯基被·OH 替代的产物, 还检测到其进一步被氧化形成的醇、醛、羧酸等一系列产物。本研究未检测到其他产物的原因可能是在取样之前已经被完全降解。

从图 7d 可以看到, TCIPP 光照后主要的产物是 TCIPP-251 和 TCIPP-174。与 TCEP 相同的是, 本研究中 TCIPP 的产物主要也由 TCIPP 水解产生, 水解途径也如出一辙: TCIPP-251 是由 TCIPP 水解产生, TCIPP 和 TCIPP-251 两者水解均可产生 TCIPP-174, TCIPP-251 的 m/z 与 TCIPP 相差 76 Da, 等于净损失了一个支链上的氯丙基, 过程即是 TCIPP 分子的磷酸盐中心被·OH 攻击, 导致氧与氯异丙基之间的化学键断裂, 氯异丙基掉落, 由此产生 TCIPP-251; 同样地, TCIPP-174 则是由 TCIPP 净损失两个氯异丙基或 TCIPP-251 净损失一个氯异丙基形成。TCIPP-251、TCIPP-174 在仪器进样的保留时间与母体 TCIPP 一致(表 2), 说明二者都是 TCIPP 的内源质子碎片, 推测它们与产物 TCEP-222 一样, 是口罩中本身就有且经 UV 光照后会不断产生并转化为其他产物的中间体。Yu 等^[12] 研究探讨了 UV/TiO₂ 光催化降解 TCIPP 的动力学和机制, 发现了 6 种稳定的中间产品, 除本研究发现的两种外, 他们发现的产物还包括:·OH 攻击碳支链的甲基终端使其羟基化形成醇, 或在支链氯基掉落碳链氧化形成酮基、羧基等, 进一步生成的一系列代表性产物。

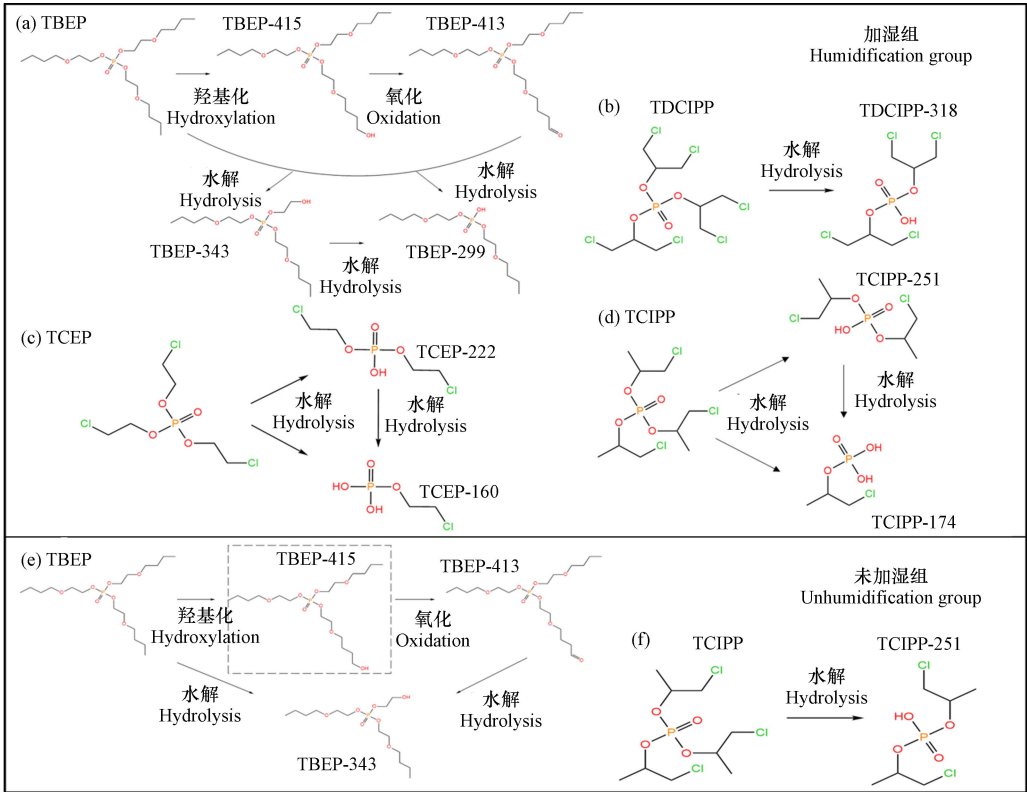


图 7 OPEs 及其转化产物的拟降解途径、结构

(a)加湿组 TBEP; (b)加湿组 TDCIPP; (c)加湿组 TCEP; (d)加湿组 TCIPP; (e)未加湿组 TBEP; (f)未加湿组 TCIPP

Fig.7 Quasi-degradation pathway and structure of OPEs and their transformed products

2.4.2 未加湿组

与加湿组不同, 光照过程中未加湿组发现的 TBEP 产物只有 TBEP-343 和 TBEP-413 两种。如前面提到的, TBEP-413 是 TBEP 碳链末端的一个甲基羟基化产生的新醇(TBEP-415)进一步氧化形成的醛。但是在整个过程却没有发现 TBEP-415 这种物质的存在, 说明在未加湿条件下, TBEP-415 生成后氧化很快, 一生成即被氧化成 TBEP-413。产物 TBEP-343 可以由 TBEP、TBEP-415 和 TBEP-413 水解产生,

TBEP 水解成 TBEP-343 损失掉任一支链上的正丁基(图 7e)。

从图 7f 可以看出,未加湿组中 TCIPP 只有 TCIPP-251 这一种降解产物,如前面关于 TCIPP-251 生成途径的推测和讨论,其是由母体 TCIPP 水解损失一个氯异丙基形成。

3 结论(Conclusion)

(1)未加湿条件下,两种口罩基质中 OPEs 的光降解都符合一级动力学反应,且相比于 N1 基质, OPEs 在 S1 中降解得更快,半衰期更短。加湿组中 OPEs 的光降解与准一级动力学的拟合效果不佳,可能有其他因素影响。

(2)OPEs 选择性的吸收不同波长的光,其能在 UVC 波段的光中吸收更多的光子。施加 UV 光照能明显提高 OPEs 降解的速率,且光照时间越长, OPEs 吸收的能量越多,降解的也就越多。

(3)通过产物鉴定,发现降解过程中, TBEP 发生了羟基化、氧化、水解的反应, TCEP、TCIPP、TDCIPP 均发生了水解反应。

参考文献 (References)

- [1] van der VEEN I, de BOER J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [2] Stockholm Conference of Parties. Report of the Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants on the Work of Its Fourth Meeting [R]. Geneva, 4 to 8 May 2009.
- [3] 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.
- [4] SÜHRING R, DIAMOND M L, SCHERINGER M, et al. Organophosphate esters in Canadian Arctic air: Occurrence, levels and trends[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7409-7415.
- [5] 甄翔. 全球每月使用 1290 亿只口罩 [N]. 环球时报, 2022-02-22(5).
ZHEN X. 129 billion masks are used globally every month [N]. *Global Times*, 2022-02-22(in Chinese).
- [6] 李文红, 叶子浓. 基于专利信息的我国医用口罩产业技术创新发展研究 [J]. *中国发明与专利*, 2021, 18(3): 34-42.
LI W H, YE Z N. Research of medical mask industry technology innovation development based on patent information[J]. *China Invention & Patent*, 2021, 18(3): 34-42 (in Chinese).
- [7] DHARMARAJ S, ASHOKKUMAR V, HARIHARAN S, et al. The COVID-19 pandemic face mask waste: A blooming threat to the marine environment[J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129601.
- [8] CHOWDHURY H, CHOWDHURY T, SAIT S M. Estimating marine plastic pollution from COVID-19 face masks in coastal regions[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 168: 112419.
- [9] WANG Z, AN C J, CHEN X J, et al. Disposable masks release microplastics to the aqueous environment with exacerbation by natural weathering[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126036.
- [10] ZHANG Q Y, WANG Y, ZHANG C, et al. A review of organophosphate esters in soil: Implications for the potential source, transfer, and transformation mechanism[J]. *Environmental Research*, 2022, 204: 112122.
- [11] EYSSERIC E, GAGNON C, SEGURA P A. Uncovering transformation products of four organic contaminants of concern by photodegradation experiments and analysis of real samples from a local river[J]. *Chemosphere*, 2022, 293: 133408.
- [12] YU X L, YIN H, YE J S, et al. Degradation of tris-(2-chloroisopropyl) phosphate via UV/TiO₂ photocatalysis: Kinetic, pathway, and security risk assessment of degradation intermediates using proteomic analyses[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 263-273.
- [13] CHEN Y J, YE J S, CHEN Y, et al. Degradation kinetics, mechanism and toxicology of tris(2-chloroethyl) phosphate with 185 nm vacuum ultraviolet[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 98-106.
- [14] SONG Q Y, FENG Y P, LIU G G, et al. Degradation of the flame retardant triphenyl phosphate by ferrous ion-activated hydrogen peroxide and persulfate: Kinetics, pathways, and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 929-936.
- [15] CRISTALE J, DANTAS R F, de LUCA A, et al. Role of oxygen and DOM in sunlight induced photodegradation of organophosphorous flame retardants in river water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323: 242-249.
- [16] SUN S B, JIANG J Q, ZHAO H X, et al. Photochemical reaction of tricresyl phosphate (TCP) in aqueous solution: Influencing factors and photolysis products[J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 124971.
- [17] TANG T, LU G N, WANG W J, et al. Photocatalytic removal of organic phosphate esters by TiO₂: Effect of inorganic ions and humic acid[J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 26-32.

- [18] YU X L, YIN H, PENG H, et al. Degradation mechanism, intermediates and toxicology assessment of tris-(2-chloroisopropyl) phosphate using ultraviolet activated hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 124991.
- [19] WANG C, SU Z H, HE M J. Dynamic variation and inhalation exposure of organophosphates esters and phthalic acid esters in face masks[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 316(Pt 2): 120703.
- [20] 周大明. 新型溴代阻燃剂与邻苯二甲酸酯的光降解研究: 降解动力学及可能产物鉴定 [D]. 广州: 暨南大学, 2020.
ZHOU D M. Photodegradation of novel brominated flame retardants and phthalates esters[D]. Guangzhou: Jinan University, 2020 (in Chinese).
- [21] 唐婷. 暴雨初期路面径流中典型有机污染物的迁移转化行为研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
TANG T. The sorption-desorption and degradation of organic contaminants from stormwater road runoff[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020 (in Chinese).
- [22] WANG W L, WU Q Y, HUANG N, et al. Potential risks from UV/H₂O₂ oxidation and UV photocatalysis: A review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products[J]. *Water Research*, 2018, 141: 109-125.
- [23] LAU T K, CHU W, GRAHAM N. Reaction pathways and kinetics of butylated hydroxyanisole with UV, ozonation, and UV/O₃ processes[J]. *Water Research*, 2007, 41(4): 765-774.
- [24] 孙敦宇, 杨绍贵, 向伟铭, 等. 有机磷酸酯阻燃剂降解方法的研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(2): 474-486.
SUN D Y, YANG S G, XIANG W M, et al. Research progress on degradation methods of organophosphorus flame retardants[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(2): 474-486 (in Chinese).
- [25] Da ROCHA O R S, DANTAS R F, NASCIMENTO W J Jr, et al. Organophosphate esters removal by UV/H₂O₂ process monitored by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35(2): 521-530.
- [26] 连文洁. 黄铁矿活化过硫酸盐降解有机磷酸酯的性能及机理研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
LIAN W J. The performance and mechanism of pyrite-activated persulfate degradation of organophosphates[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019 (in Chinese).
- [27] XU X X, CHEN J, QU R J, et al. Oxidation of Tris (2-chloroethyl) phosphate in aqueous solution by UV-activated peroxymonosulfate: Kinetics, water matrix effects, degradation products and reaction pathways[J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 833-843.
- [28] SAINT-HILAIRE D, ISMAIL K Z, JANS U. Reaction of tris(2-chloroethyl)phosphate with reduced sulfur species[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(7): 941-947.
- [29] YE J S, LIU J, LI C S, et al. Heterogeneous photocatalysis of tris(2-chloroethyl) phosphate by UV/TiO₂: Degradation products and impacts on bacterial proteome[J]. *Water Research*, 2017, 124: 29-38.
- [30] LIU J, YE J S, CHEN Y F, et al. UV-driven hydroxyl radical oxidation of tris(2-chloroethyl) phosphate: Intermediate products and residual toxicity[J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 225-233.
- [31] OU H S, LIU J, YE J S, et al. Degradation of tris(2-chloroethyl) phosphate by ultraviolet-persulfate: Kinetics, pathway and intermediate impact on proteome of *Escherichia coli*[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 386-395.