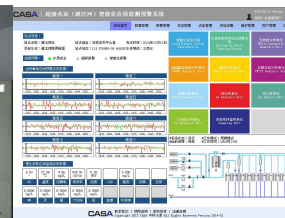


# 塑料及塑料添加剂环境管理的政策分析

王子健 研究员

北京大学环境科学与工程学院 教授 (兼)  
环境水质学国家重点实验室 研究员 (聘)



## 与塑料有关的术语及其与化学品环境管理的关系

- **单体和聚合物**：单体均是化学物质登记管理的对象，在聚合物中有含量限制；**各国针对聚合物的登记管理规则差异巨大**；
- **天然或合成弹性体**：包括天然和合成树脂、天然和合成橡胶、合成纤维等。包括在其物理或化学成型中添加能够改进物理、化学性能的添加剂。化学品管理包括单体含量、低分子聚合物、高分子聚合物和确定含量界限(Substance)的添加剂和以用途为目的添加的化学品(Use)；
- **尺度划分**：多国定义的大塑料(>5 mm)、**微塑料(<5 mm)**和纳米塑料(<100 nm)。ECHA提议对微塑料单独进行管理。

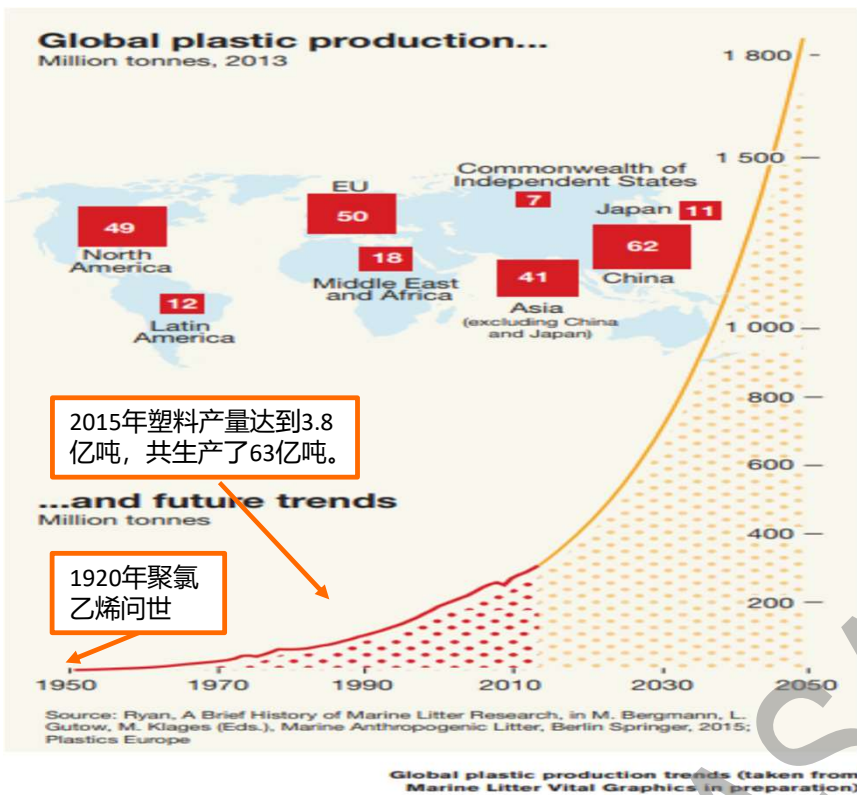


## 主要经济体关于聚合物登记管理的法规差异分析

法规	登记要求	低关注聚合物(PLC)
欧盟REACH法规	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 聚合物不进行登记;</li> <li>• 如果单体或反应物体量超过1 t/y, 则需要注册单体或当反应物&gt;2% w/w需要登记;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 不界定PLC</li> </ul>
美国TSCA法规	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (未列入1976年TSCA清单)的新聚合物按照PMN登记;</li> <li>• 界定PLC并对符合PLC条件的聚合物豁免登记和报告;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 聚合物的平均分子量(MW)在1000 ~ 10000 Da之间。同时分子量&lt;500的低聚物重量百分比小于10%, 分子量&lt;1000的低聚物重量百分比小于25%, 不符合对反应性官能团的附加限制;</li> <li>• 聚合物的平均分子量(MW)大于10000 Da。同时, 分子量&lt;500的低聚物的重量百分比小于2%, 分子量&lt;1000的低聚物重量百分比小于5%;</li> <li>• 不包括某些阳离子聚合物; 能够降解、分解或解聚的聚合; 由不在TSCA清单中的单体或其他反应物形成的聚合物; 数均分子量大于10000 Da的吸水性聚合物; 以及含有CF<sub>3</sub>或较长链全氟烷基组分(非杂质)的聚合物。</li> </ul>
中国环境部-7号令(2016版)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 未列入中国化学品名录(IECSC)按新物质登记</li> <li>• PLC(简易申报)</li> <li>• 非PLC(&lt; 1t/a)简易申报和(&gt; 1t/a)简化常规申报</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 聚合物的平均分子量(MW)在1000 ~ 10000 Da之间。同时分子量&lt;500的低聚物重量百分比小于10%, 分子量&lt;1000的低聚物重量百分比小于25%。此外, 这些聚合物不能含有“明显含量”的活性官能团, 如重金属、氰基异氰酸酯、异硫氰酸酯、乙烯基等;</li> <li>• 聚合物的平均分子量(MW)大于10000 Da。同时, 分子量&lt;500的低聚重量百分比小于2%, 分子量&lt;1000的低聚物的重量百分比小于5%。</li> </ul>
日本CSCL法规	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 未列入日本现存/新化学物质清单(ENCS/ISHL)按新物质登记</li> <li>• 豁免PLC</li> <li>• 非PLC合规登记</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 聚合物的数均分子量&gt;1000 Da;</li> <li>• 物理和化学性质稳定;</li> <li>• 符合: (a)不溶于水、有机溶剂及酸或碱, 或不溶于水、有机溶剂且具有特定分子结构; 或(b)可溶于水 and 有机溶剂, 但低聚物的重量百分比(MW&lt;1,000) ≤1% w/w, 无资料表明高积累;</li> <li>• 不含重金属或具有阳离子性质;</li> <li>• 不是政府已经得出可能对人类健康或环境有负面影响结论的聚合物;</li> <li>• 需通过规范化的PLC测试流程确认PLC。</li> </ul>

资料来源: ChemSaftyPro, 2016

## 全球和中国的塑料生产及其环境影响( GCO-II , UN-Environment, 2018)



### 全球环境展望-6中关于废弃塑料的评论:

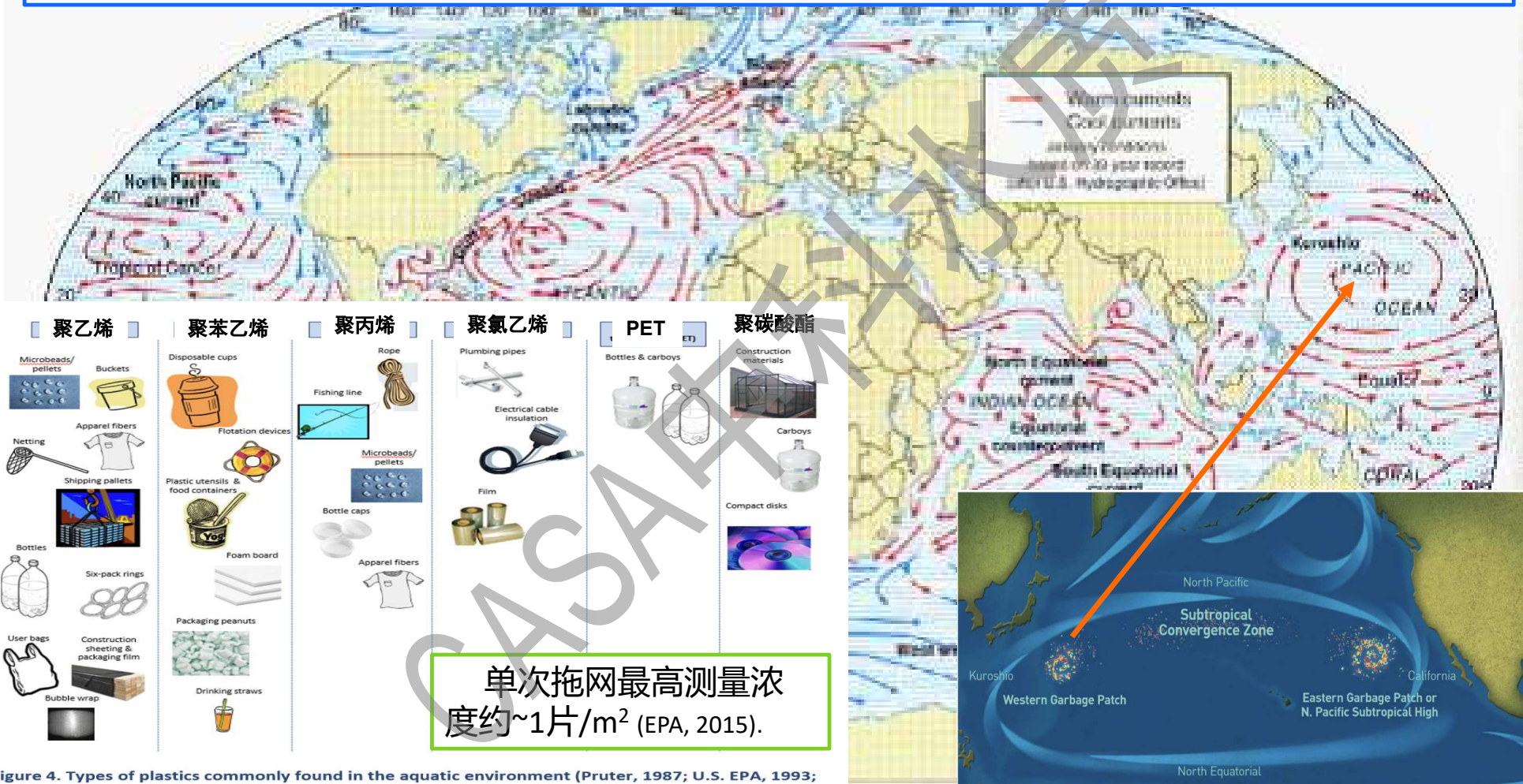
- 海洋塑料垃圾可以因为缠绕鱼类和被鱼类吞食而造成重大生态影响, 并且还可以成为入侵物种和其他污染物迁移的载体。 (成立但证据不充分)
- 废弃、丢失或以其他方式丢弃的渔具是海洋垃圾的重要来源, 不仅十分有害, 而且由于它们能破坏海洋船舶、渔业和生态系统服务, 因而导致鱼类数量减少, 并构成重大的经济威胁。 (成立且证据充分)

树脂和纤维的全球产量从1950年200万吨增加到2015年的3.8亿吨, 平均8.4%的复合年增长率(CAGR), 中国占全球28%的聚合物树脂和68%的全球聚合物纤维产量(Geyer et al . 2017年)。

截止到2015年, 全球共产生的63亿吨塑料废物, 不到9%被回收, 12%被焚化, 79%进入垃圾填埋场或进入环境(GCO-II, 2018), 480~1270万吨废弃塑料进入海洋(Jamback, 2015)。

# 大洋环流、斡旋的形成和海洋垃圾的堆积(USEPA, 2016)

(海洋垃圾中的480~1270万吨废弃塑料约占海洋垃圾总量的60%~80%)



单次拖网最高测量浓度约~1片/m<sup>2</sup> (EPA, 2015).

Figure 4. Types of plastics commonly found in the aquatic environment (Pruter, 1987; U.S. EPA, 1993; Andrady, 2011).

## 有意识生产和使用的塑料：废弃和资源化过程中的环境管理问题分析

- **难降解塑料**：石油化工过程生产的基本是“难降解塑料”，半衰期长达数十年乃至数百年，年均生物降解速率大约是0.2%；
- **“有氧降解塑料”(Oxo-degradable Plastics)**和**“有氧生物降解塑料”(Oxo-biodegradable Plastics)**：由于在合成塑料中添加了催化剂或生物可降解成分，在适当条件下降解成单体或微塑料；
- **可再生塑料**：塑料能否循环利用或再生利用取决于塑料种类、添加剂情况和回收和处理工艺。单一种类和无添加塑料(如PET)在循环中也会引入新的污染物(如热回收引入PAH和催化剂残留)；
- **可降解性塑料**：主要是生物基塑料(Bio-based Plastics)，指以植物为原料制造的塑料，绝大部分生物基塑料是可降解塑料；
- **绿色塑料**：美国联邦商贸委员会的“绿色导则”中界定“进入固废处理流程后1年内不能完全降解”的塑料则不可标记为“可降解塑料”；
- **可堆肥塑料**：美国“可堆肥塑料”(Composable Plastics)或生物降解塑料基本是生物基塑料，符合ASTM-D6400/EN13432标准；
- **资源化过程的无意排放**：塑料资源化的排放取决于塑料性质和处理工艺。废塑料炼油主要问题是水、气污染物排放控制；废塑料焚烧发电主要问题是产生二噁英类气态污染物等。

## 当前欧美废弃塑料环境管理政策及主要行政手段分析

### 欧盟：

- 2018年欧盟做出承诺，到2030年，欧洲国家塑料包装材料的回收利用率将从现在的30%提高到55%，同时准备禁用10种一次性塑料制品。
- 2018年10月斯特拉堡欧洲议会上通过了“支持2021年前全面禁止一次性塑料”的议案；
- 建议在2021年前将重点禁用一次性汉堡盒、三明治盒或装水果、蔬菜、甜点或冰淇淋的塑料食品容器；
- 在2025年前将其他一次性软饮料瓶(盒等)的回收率提高到90%；在2030年前将香烟滤嘴用量削减50%；
- 2019年3月20日，欧洲社会经济分析委员会(SEAC)和风险评估委员会(RAC)支持在欧盟范围内全面禁止有意添加微塑料。

### 美国：

- 化学品：聚合物按照PLC管理，塑料添加剂通过化学品工作计划(TSCA-Workplan)管理；
- 污染物：由EPA的无垃圾水体计划(Trash-Free Waters Program)和RCRA法规的源头控制、过程控制和减量；
- 第三方行动：2017年11月6日，艾伦·麦克阿瑟基金会发布了一份由150个组织支持的文件，呼吁禁止使用有氧可降解塑料。

# 海南省禁止生产销售使用一次性不可降解塑料制品名录 ( 第一批 )

( 征求意见稿 )

1. 含有聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS)、聚氯乙烯 (PVC)、乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)、对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 等非生物降解高分子材料的一次性膜、袋类		
	1.1 商品包装袋	
	1.1.1	购物袋
	1.1.2	日用塑料袋
	1.1.3	纸塑复合袋
	1.2 用于盛装垃圾的塑料袋	
2. 含有聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS)、聚氯乙烯 (PVC)、对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 等非生物降解高分子材料的一次性餐饮具类		
	2.1 盒 (含盖)	
	2.2 碗 (含盖)	
	2.3 碟	
	2.4 盘	
	2.5 饮料杯 (含盖)	
	2.6 勺	
	2.7 叉	
	2.8 刀	
	2.9 吸管	
	2.10 饮料搅拌棒	

根据国际化学品管理的经验，限制或禁止生产销售某种化学品将导致围绕该化学品的供应链改观，绿色替代产品会创造新的供应链...

欧盟委员会环境董事会微塑料环境管理策略(Valentina Bertato, 2018)

- 欧洲委员会董事会提出针对微塑料环境管理的政策选项：
  - ◆ 通过化学品相关管理法规(REACH&CLP)
    - ✓ 信息和分类标签, 引入恰当的关注措施;
    - ✓ 限制或禁止有意生产使用的微塑料(Annex XVII);
  - ◆ 通过其他环保措施管理所有微塑料释放源, 包括:
    - ✓ 通过工业排放指令(IED)/市政污水处理指令(UWWTD)控制排放;
    - ✓ 通过饮用水法规中加入微塑料监测项目;
    - ✓ 在固废法规中引入塑料产品的生态设计要求。

## 欧洲化学品局(ECHA)微塑料环境管理策略(ECHA, 2018)

- 应欧洲委员会的要求，ECHA根据REACH Annex XV(提议的限制物质名称: 有意添加的**微塑料**)提交了一项建议，相关文档的公众咨询将持续到2019年9月20日。
- Echa的提案将微塑料定义为“由直径小于5mm的固体聚合物颗粒组成的材料，其中可能添加了多种添加剂或其他物质”。
- REACH的ANEEX XV针对的是**包括聚合物在内的物质和混合物(并没有微塑料或塑料微粒)**及其在使用过程中可能导致环境和健康风险的具体用途。
- ECHA认为尽管通过ANEEX XVII实施的限制令并不符合有关条款中对“具有不可接受风险”化学物质采取限制行动的原则，但能“极大推动其他管理行动”。

### 微塑料作为化学品风险环境管理的认知差距:

1. 微塑料进入环境的途径和环境行为(缺乏统一规范的监测方法)
2. 环境和健康危害(尚没有针对不溶解物质的毒性测试规范/无法分类)
3. 风险评估缺少数据支撑(几乎不存在可用的剂量-响应关系)

## 有意生产和使用的微塑料纳入化学品环境管理的技术问题分析

ECHA proposes to restrict intentionally added microplastics

ECHA/PR/19/03

ECHA has submitted a restriction proposal for microplastic particles that are intentionally added to mixtures used by consumers or professionals. If adopted, the restriction could reduce the amount of microplastics released to the environment in the EU by about 400 thousand tonnes over 20 years.

Helsinki, 30 January 2019 – ECHA has assessed the health and environmental risks posed by intentionally added microplastics and has concluded that an EU-wide restriction would be adopted, the restriction could result in a reduction in emissions of microplastics of about 400 thousand tonnes over 20 years.

ECHA's assessment found that intentionally added microplastics are more likely to accumulate in terrestrial environments, as the smaller proportion of these microplastics is released directly to the aquatic environment.

The persistence and the potential for adverse effects or bioaccumulation they can be extremely persistent in the environment, lasting thousands of years. It is not possible to determine the impact of such long-term exposure on the environment.

Data available on effects is limited, particularly for the terrestrial environment. Their small size, microplastics and nanoplastics – even smaller particles – are not well understood.

ECHA已经提出限制有意添加到消费品或专业用品混合物中微塑料的议案。该限制令可以在20年内减少超过40万吨的微塑料环境释放量。

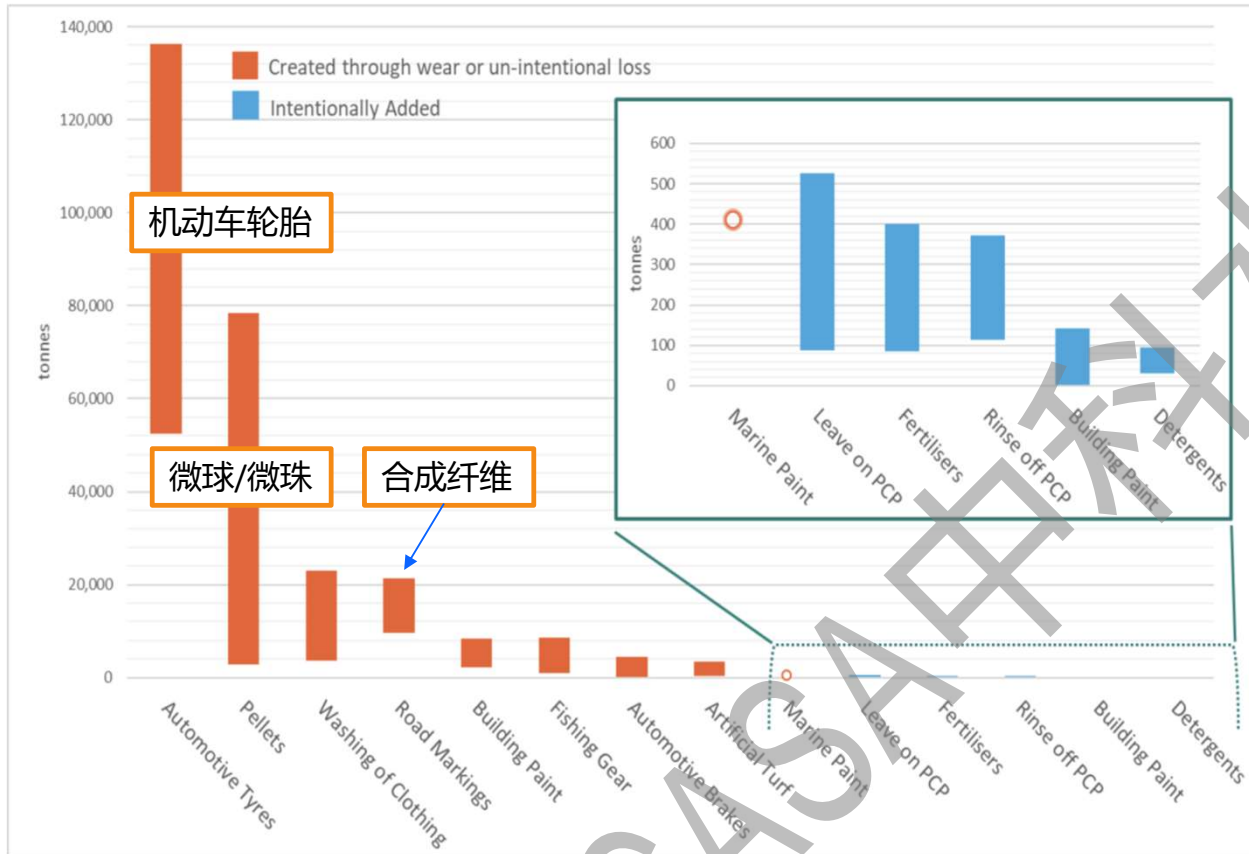
Several EU Member States have already introduced measures concerning wash-off cosmetic products.

ECHA has published the restriction proposal on microplastics at the same time as its restriction proposals for formaldehyde and for siloxanes D4, D5 and D6.



- **ECHA微塑料限制建议**：包括有意生产和使用的塑料微珠和无意产生的塑料碎片。ECHA限制建议主要针对部分“有意添加(fit-for-purposes)到产品中并含有合成聚合物、粒径小于5毫米的塑料小球”；
- 按照PBT或vPvB原则的危害评估，则所有聚合物均符合BPT危害属性中的vP，**学术争议点在B和T**；
- (数均计算的)微塑料是主要的污染指标。尽管已经有分离、甄别和计数方法，但是规范化的监测或**暴露评估方法依然缺失**；
- **危害评估的主要质疑**来自微米或纳米级颗粒物是否能够通过血液传输、在脏器中蓄积和能否进入细胞；
- 环境暴露和暴露~剂量效应关系数据严重缺失，**无法开展风险评估**；
- 国际社会普遍赞同的管理原则是“合理的禁用、有条件的限制和最大限度的资源化利用”。

## 环境释放：微塑料进入地表水环境的途径和排放量(EUNOMIA, 2018)



**车辆轮胎**：包括天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶摩擦形成的超细颗粒；

**塑料微球**：包括PVC、PE、PA和PS塑料制成的实心 and 空心颗粒；

**合成纤维**：包括碳链合成纤维，如聚丙烯纤维(丙纶)、聚丙烯腈纤维(腈纶)、聚乙烯醇缩甲醛纤维、合成纤维吊环、合成纤维吊环维(维尼纶)和杂链合成纤维，如聚酰胺纤维(锦纶)、聚对苯二甲酸乙二酯(涤纶)等；

**塑料地面**：包括各种人工合成树脂、塑胶跑道、塑料地砖和“先进”、“环保”的塑料道路；

**塑料涂料**：主要品种有：热塑性丙烯酸酯树脂涂料、热固性丙烯酸酯-聚氨酯树脂改性涂料、氯化聚烯烃改性涂料，改性聚氨酯涂料等；

机动车轮胎主要成分还包括：黑炭、硅、树脂、金属氧化物、尼龙纤维。合成橡胶轮胎生产过程中会产生多种致癌物质，包括**亚硝胺和二苯并吡喃**(Spiegelhalder, B. 1983; Sadiktsis, I. 2012)。轮胎摩擦产生超细颗粒(PM2.5)对健康影响依然未知，但是职业病调查发现橡胶行业工作的职业暴露是导致口腔癌和口咽癌高发的潜在因素。

## 中国55个沿海地级城市机动车轮胎磨损微塑料释放量估算

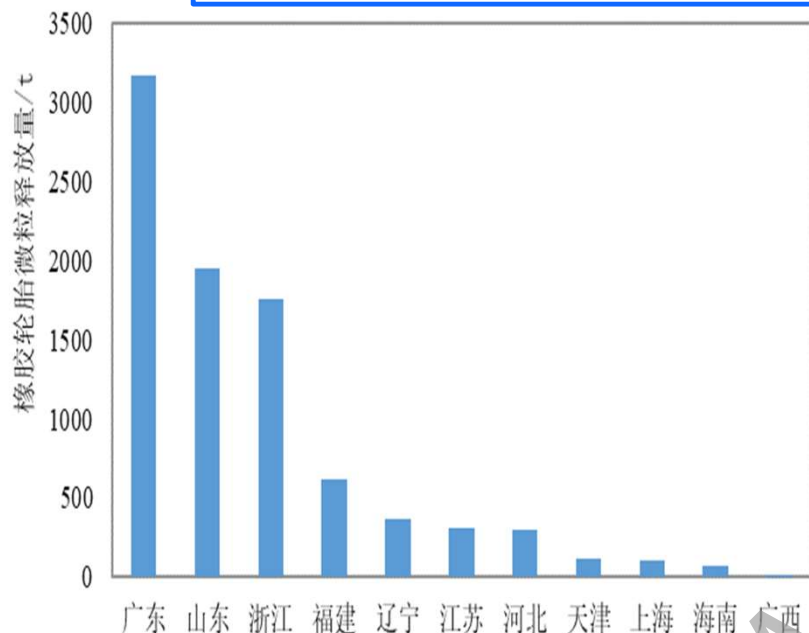


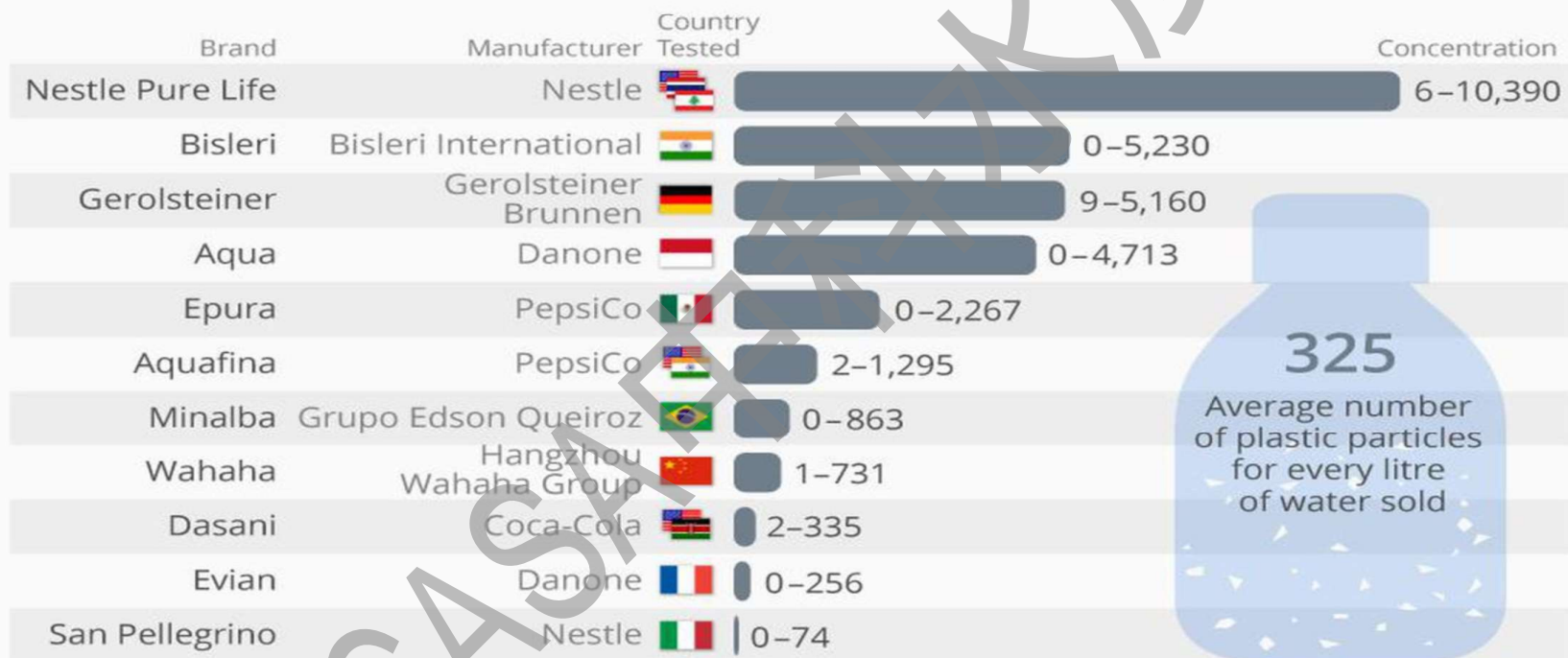
图3 2016年我国沿海市橡胶轮胎对不同公路类型的释放量  
Figure 2 Emission of rubber microparticles to different roads along the coast in 2016 in China

- 全球轮胎磨损排放的微塑料约占海洋微塑料排放总量的5%-10%，空气中PM<sub>2.5</sub>颗粒的3%~7%。我国2016年我国轮胎产量为94697.7万条(资料来源：凌玮等，生态毒理学报，2019)。
- 模型估算中国55个沿海城市轮胎磨损释放的橡胶颗粒为8773 t/a，与荷兰机动车轮胎磨损橡胶微粒释放量(8834 t/a)相近，高于丹麦机动车轮胎磨损橡胶微粒释放量(6721 t/a)。轮胎磨损排放的颗粒物主要进入土壤环境，其次是城市下水道和地表水体(资料来源：凌玮等，生态毒理学报，2019)
- 废旧轮胎回收利用的方式之一是生产橡胶粉，是指废旧橡胶制品经粉碎加工处理而得到的粉末状橡胶材料(微塑料)，广泛用于体育塑胶运动场、游乐场、橡胶地砖、防水卷材、防水涂料、公路改性沥青、橡胶制品、变性淀粉、阔高等领域。(资料来源：百度百科)

# 微塑料的人体暴露：93%的瓶装水均能够检出塑料微粒

## Study Finds Microplastics In 93% Of Bottled Water

Lowest & highest number of plastic particles found per liter of bottled water (location & brand)



n=259 bottles from 11 brands across nine countries.  
Plastic discovered included polypropylene, nylon, and polyethylene terephthalate.

# 有意生产和添加微塑料的环境行为和生态危害分析：关于风险评估分歧的意见(三方博弈)

No increase in marine microplastic concentration over the last three decades – A case study from the Baltic Sea

Sabrina Beer<sup>a,b</sup>, Anders Garm<sup>b</sup>, Bastian Huwer<sup>a</sup>, Jan Dierking<sup>c</sup>, Torkel Gissel Nielsen<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> National Institute of Aquatic Resources, Technical University of Denmark, Kemitorvet, Building 202, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark

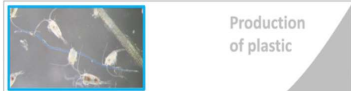
<sup>b</sup> Marine Biological Section, Universitetsparken 4, 2100 Copenhagen, University of Copenhagen, Denmark

<sup>c</sup> GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research, Düsternbrooker Weg 20, 24105 Kiel, Germany

## HIGHLIGHTS

- First long-term study on microplastic in the marine environment
- Case study based on a unique sample set from the highly human impacted Baltic Sea
- Water column microplastic concentration constant over past three decades
- Microplastic concentration in forage fish constant over past three decades
- We hypothesise that household waste is the dominant source of Baltic marine plastics.

## GRAPHICAL ABSTRACT



研究发现：即使微塑料在波罗的海各环境存在，其浓度水平在过去30年间并没有显著改变。

## ARTICLE INFO

Article history:  
Received 17 August 2017  
Received in revised form 11 October 2017  
Accepted 11 October 2017  
Available online 19 October 2017

Editor: D. Barcelo

Keywords:  
Marine pollution  
Plastic  
Ingestion  
Forage fish  
Long-term changes

Microplastic is considered a potential threat to marine life as it is ingested by a wide variety of species. Most studies on microplastic ingestion are short-term investigations and little is currently known about how this potential threat has developed over the last decades where global plastic production has increased exponentially. Here we present the first long-term study on microplastic in the marine environment, covering three decades from 1987 to 2015, based on a unique sample set originally collected and conserved for food web studies. We investigated the microplastic concentration in plankton samples and in digestive tracts of two economically and ecologically important planktivorous forage fish species, Atlantic herring (*Clupea harengus*) and European sprat (*Sprattus sprattus*), in the Baltic Sea, an ecosystem which is under high anthropogenic pressure and has undergone considerable changes over the past decades. Surprisingly, neither the concentration of microplastic in the plankton samples nor in the digestive tracts changed significantly over the investigated time period. Average microplastic concentration in the plankton samples was  $0.21 \pm 0.15$  particles  $m^{-3}$ . Of 814 fish examined, 20% contained plastic particles, of which 95% were characterized as microplastic (<5 mm) and of these 93% were fibres. There were no significant differences in the plastic content between species, locations, or time of day the fish were caught. However, fish size and microplastic in the digestive tracts were positively correlated, and the fish contained more plastic during summer than during spring, which may be explained by increased food uptake with size and seasonal differences in feeding activity. This study highlights that even though microplastic has been present in the Baltic environment and the digestive tracts of fishes for decades, the levels have not changed in this period. This underscores the need for greater understanding of how plastic is cycled through marine ecosystems. The stability of plastic concentration and contamination over time observed here indicates that the type and level of

生态毒理学报  
Asian Journal of Ecotoxicology

DOI: 10.1002/etc.4268

中文关键词:  
英文关键词:  
基金项目:  
作者:  
摘要点击次数: 64  
全文下载次数: 0  
中文摘要:

研究发现：微塑料对幼鱼摄食幼虫卤虫无节幼体(*Artemia nauplii*)的摄食量影响很小，对30天体长也基本无影响。

生态毒理学报  
Asian Journal of Ecotoxicology

DOI: 10.1002/etc.4268

中文关键词:  
英文关键词:  
基金项目:  
作者:  
摘要点击次数: 320  
全文下载次数: 0  
中文摘要:

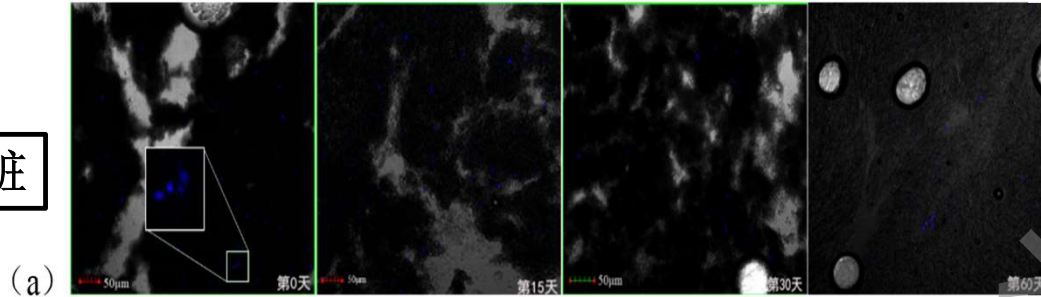
水环境中的微塑料：环境危害的本证和反证及主要研究空白  
Microplastics in the aquatic environment: Evidence for or against adverse impacts and major knowledge gaps

研究发现：检测出的MPs环境浓度很低，与能够影响生物分子水平上的毒性终点、以及摄食、繁殖、生长、组织炎症和死亡率的浓度有数量级的差别。

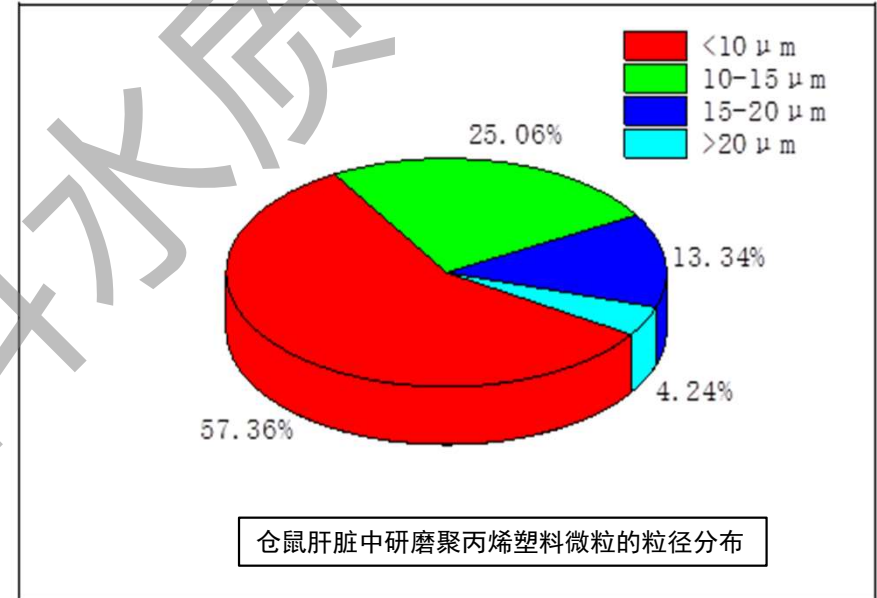
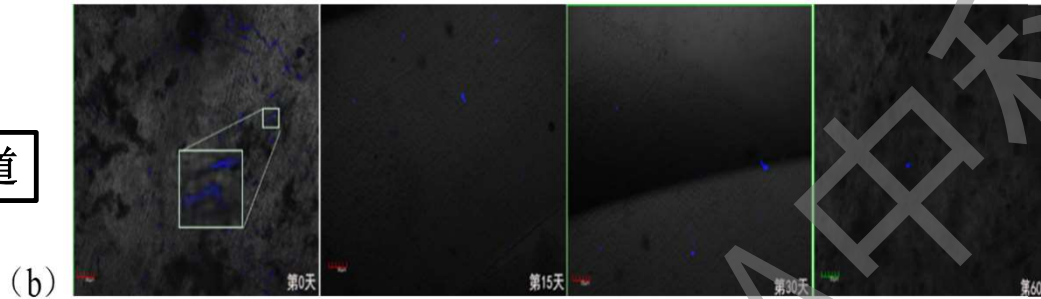
- UNEP GEO-6(2019): 海洋垃圾，包括塑料和微塑料，现在存在于所有海洋，在所有深度都能找到（成立但不充分）。人们日益关注该问题的规模和重要性，但在认知上仍有很大差距。
- 欧洲议会(2018): 要求ECHA根据提交“有意添加”到任何产品中的微塑料对健康和环境影响的科学证据和评估报告；
- 欧洲工业组织坚持(2019): 要对有意识使用的微塑料采取限制措施，就必须提供危害和存在“不合理风险”的科学证据；

荧光标记的聚丙烯研磨微粒在仓鼠脏器中的分布和清除规律(孙尚等, 生态毒理学报, 2019)

肝脏



肠道

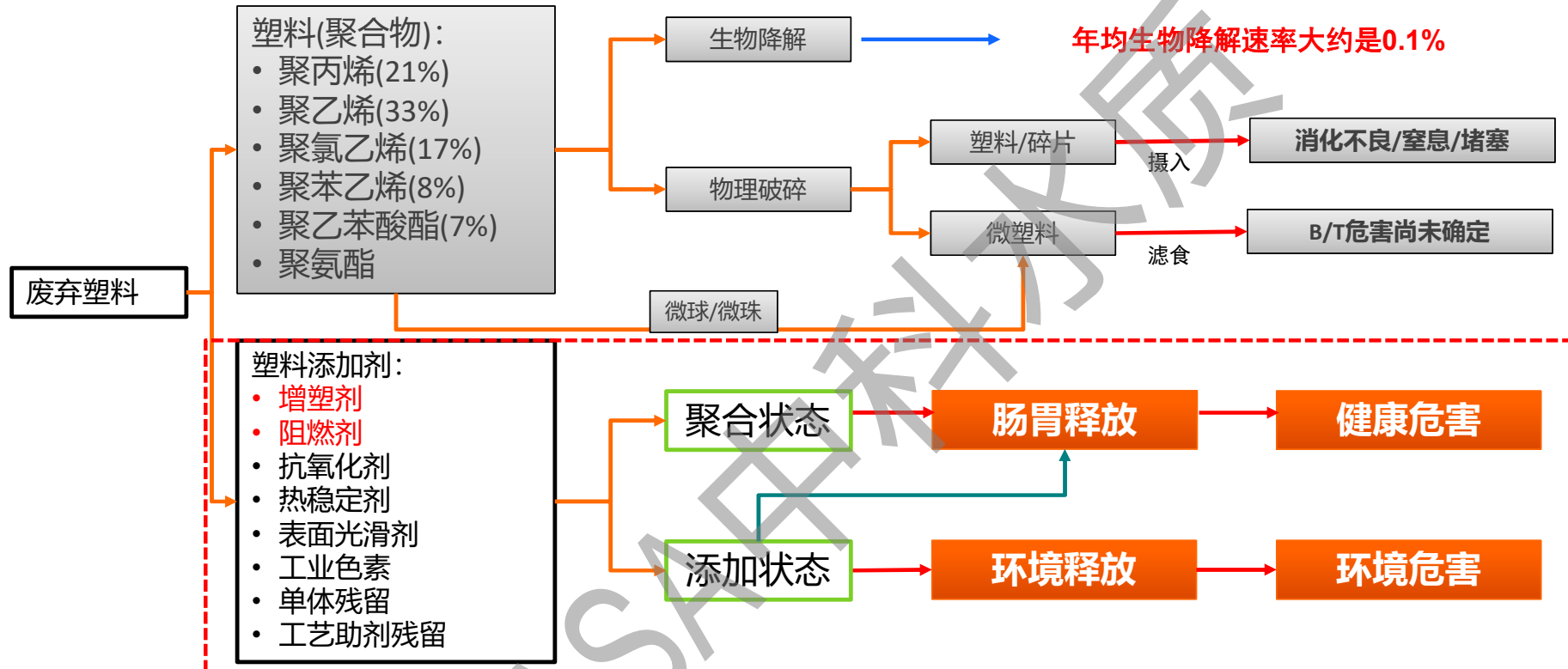


.....研究表明120条大西洋鲑鱼消化道中(Herrera等, 2019); 微塑料存在于螃蟹的蟹鳃和肠道中(Watt等, 2014); 小于10 μm的微塑料可以被贻贝摄入体内并且进入其血液循环系统(Browne等, 2008)。利用荧光标记的聚丙烯研磨微粒(<15 μm)经口暴露, 发现微粒可以通过胃肠道进入肝脏、心脏等器官, 在肠道中的积累的主要在30 μm以下, 在肝脏中的为25 μm以下, 而心脏中的为5 μm以下为主。连续暴露7d后仓鼠肝脏中积累的聚丙烯微粒在停止暴露后可逐渐排出体外, 至停止暴露后的第60天肝脏中积累的聚丙烯微粒清除率为93.5%。

欧洲化学品局关于公众要求对人为添加微塑料实施限制的回复，2018

.....描述微塑料可能对人类健康或环境造成各种危害的科学文献正在迅速增长，报告了从物理危害、炎症或微塑料作为其他环境污染物(包括持久性有机污染物)“载体”进入有机体的潜在影响。**重要的是：文献资料所获得的毒性数据很可能与实验材料(塑料基质)中的“添加剂”有关，而并非聚合物本身的各种“毒性”。**

# 废弃塑料及塑料添加剂的环境释放、环境行为和生态/健康危害



- 根据Ceresana的研究数据, 2016年全球对塑料添加剂的需求大约为3150万吨, 2017年为3330万吨, 同比增长了5.7%。其中一半以上塑料添加剂产自亚太地区;
- 根据中国产业信息网, 2014年全球塑料添加剂产量和消费量1320万吨, 其中增塑剂占60%; 阻燃剂占15%以上。我国塑料添加剂的消费量占全球总消费量接近40%, 年消费量超过450万吨, 是全球最大的添加剂消费国。

## 塑料添加剂中的有毒有害物质种类及其功能分析

功能类别	含量	添加剂种类
塑化剂	10~70%	<ul style="list-style-type: none"> <li>苯甲酸酯类如DIHP, <b>DEHP</b>, DMEP, <b>DBP</b>, DPP, DEHA, DOA, DEP, <b>DiBP</b>, <b>TCEP</b>, DCHP, <b>BBP</b>, DHA, HAD, HOA</li> <li><b>短、中、长链氯化石蜡</b></li> </ul>
阻燃剂	0.7~25%	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>PBDEs</b>, <b>TBBPA</b>, <b>TCEP</b>, <b>TCPP</b>, <b>HBCDD</b>等</li> <li>氧化<b>锑</b>, 三水合氧化铝, 硼酸<b>锌</b>, 磷酸盐等</li> <li>含溴含磷多元醇, 卤代粉, 四氯酞酸苷, 二溴戊醇等</li> </ul>
抗氧化剂/稳定剂/ 紫外稳定剂	0.05~3%	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>BPA</b>, <b>NPs</b>, 辛基苯酚, TGICs, BHT, BHA, Irganox 1010, bisphenolics, TNPP, Irgafos 168等</li> <li><b>铅、镉化合物</b></li> </ul>
热稳定剂	0.5~3%	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>Pb</b>, <b>Sn</b>, Ba, <b>Cd</b>和<b>Zn</b>化合物</li> <li><b>烷基酚</b>的钡和钙盐</li> </ul>
滑动/润滑剂	0.1~3%	<ul style="list-style-type: none"> <li>脂肪酸酰胺(芥子酸酰胺, 油酰胺), 脂肪酸酯, 硬脂酸金属盐, 石蜡</li> </ul>
固化剂	0.1~2%	<ul style="list-style-type: none"> <li>二氨基二苯甲烷, 二氯二氨基二苯基甲烷, 胍, 三羟甲基氨基甲烷, 醛, TGICs</li> </ul>
色素	0.01~1%	<ul style="list-style-type: none"> <li>二醋酸<b>钴</b>, <b>镉</b>、<b>铬</b>、<b>铅</b>化合物, <b>偶氮类染料</b></li> </ul>
其他特效物质		<ul style="list-style-type: none"> <li><b>铝</b>和<b>铜</b>粉, 醋酸<b>铅</b>, 各种荧光剂, <b>石棉</b></li> </ul>

根据John N.Hahladakis et al, JHM, 2017重新整理, 红色部分是POPs公约/化学品法规限制物质或环境法规控制的污染物

# 历史问题：履行斯德哥尔摩公约中限制溴系阻燃剂的执行难点分析(2019.3)

The screenshot shows the Chemical Watch website interface. The main article is titled "EU flame retardants threshold still too high, say NGOs". The article text includes: "New limits a 'permission slip' to contaminate toys", "28 February 2019 / Alternatives assessment & substitution, Children's products, Europe, POPs", "A new concentration limit on toxic flame retardants such as decaBDE is a 'permission slip' to contaminate children's toys, according to some NGO.", "The new limit of 500 mg/kg for brominated flame retardants, known as BDEs, was agreed last week, when the EU Council of Ministers reached a provisional agreement with the European Parliament to update the Persistent Organic Pollutants (POPs) Regulation.", "The Health and Environment Alliance (HEAL), Arnika Association and the International POPs Elimination Network (Ipen) said that by endorsing this limit the European Parliament and Council 'accept leav[ing] our children at risk of contamination from persistent organic pollutants'.", "The new threshold is 'unintentional trace contaminant value' for the cumulative sum of all BDEs, including decaBDE, where they are present in mixtures and articles. This is half the level initially proposed in the parliament, but still significantly higher than the level NGOs campaigned for.", "The NGOs said a study they conducted last year found that 92% of laboratory tested consumer products, including plastic toys, purchased in 19 European countries are contaminated with BDEs. The flame retardants primarily come from recycled electronic waste.", "The chemicals are known to disrupt the thyroid function and cause neurological and attention deficits in children and are 'nothing to play with', the NGOs said.", "And the new rules conflict with obligations under the Stockholm Convention, which prohibits the recycling of articles containing decaBDE, said Joe DiGangi, Ipen's senior science and technical advisor. 'This sets the stage for a conflict at the upcoming Conference of the Parties.'", "Contamination through the recycling of BDEs also unintentionally introduces dioxins, another group of highly hazardous substances, into recycled plastic products, the NGOs said.", The right sidebar contains sections for "Most Read" (Echa publishes inventory of additives in plastics, REACH authorisation application rejected in EU first, UK companies consider REACH authorisation transfer ahead of Brexit, EU study demonstrates grouping and read-across for nanomaterials, California proposes naming nail products containing toluene a priority product), "Latest Jobs" (Regulatory Affairs Executive - Coventry UK, Environmental Fate Specialist - Colombes, France, Regulatory Affairs Professional - Aberdeen, Regulatory Affairs Specialist Residues - Essex, Global bodies & emerging markets reporter - Home-based or Bath office), and "Events". The bottom left has "Related Articles" (Council of Ministers and Parliament agree on EU POPs update, EU Council backs lower POPs limit on decaBDE flame retardants) and "Further Information:" (Press release).

目前废弃塑料的回收利用率大约是30%，再生塑料中的阻燃剂大量进入产品

欧盟颁布禁止儿童玩具中的有毒阻燃剂，并设定了浓度限值(permission slip)

欧洲议会上周通过履行POPs公约的措施，产品中溴系阻燃剂浓度限值是500mg/kg。

测试结果表明：由于使用了再生塑料，市场上92%的消费产品含溴系阻燃剂。

POP公约规定禁止含清单物质废弃物的重复使用，欧盟塑料相关法规显然违反了POP公约的要求。

POPs公约禁止溴系阻燃剂前，塑料中添加这类物质的含量是0.7~25%。这类难降解物质在再生塑料中的含量变化不大。此外，再生造粒温度通常在250~280°C，有可能生成新的POPs物质如二噁英和多环芳烃等。

## 塑料添加剂中的溴系阻燃剂种类及其含量分析

聚合物种类	阻燃剂种类	含量(%)	主要用途
聚苯乙烯泡沫塑料	HBCD	0.8~4	包装材料, <b>建筑保温材料</b> 等
耐冲击聚苯乙烯塑料	DecaBDE, 溴代聚苯乙烯	11~15	包装和 <b>一次性用品</b> 、仪器仪表、家用电器、玩具和娱乐用品等
环氧树脂 (双酚A型/溴化双酚A型/酚醛型)	TBBPA	0~0.1	防腐涂料, <b>罐头内涂层, 自来水管内涂层?</b>
聚酰胺	DecaBDE, 溴代聚苯乙烯	13~16	轴承、螺栓螺母、垫片、油管储油容器、 <b>食品包装膜</b> 等
聚烯烃	DecaBDE, 丙烯二溴苯乙烯	5~8	薄膜、管材、板材、各种成型制品、电线电缆等
聚氨酯(聚酯/聚醚)	--	--	合成革、泡沫塑料、涂料、粘合剂、橡胶(弹性体)和纤维等
聚对苯二甲酸二醇酯	溴代聚苯乙烯	8~11	涤纶、 <b>塑料瓶</b> 、电子器件、影像材料等
不饱和聚酯	TBBPA	13~18	汽车外壳, 透明瓦楞板等建筑材料, 卫生盥洗器皿、化工管道等
聚碳酸酯	溴代聚苯乙烯	4~6	太阳镜、洗澡盆、头盔、灯片、餐具、信号灯体及啤酒瓶等
苯乙烯共聚物	溴代聚苯乙烯	12~15	冷藏柜抽屉、搅拌器。真空吸尘器部件、加湿器部件等

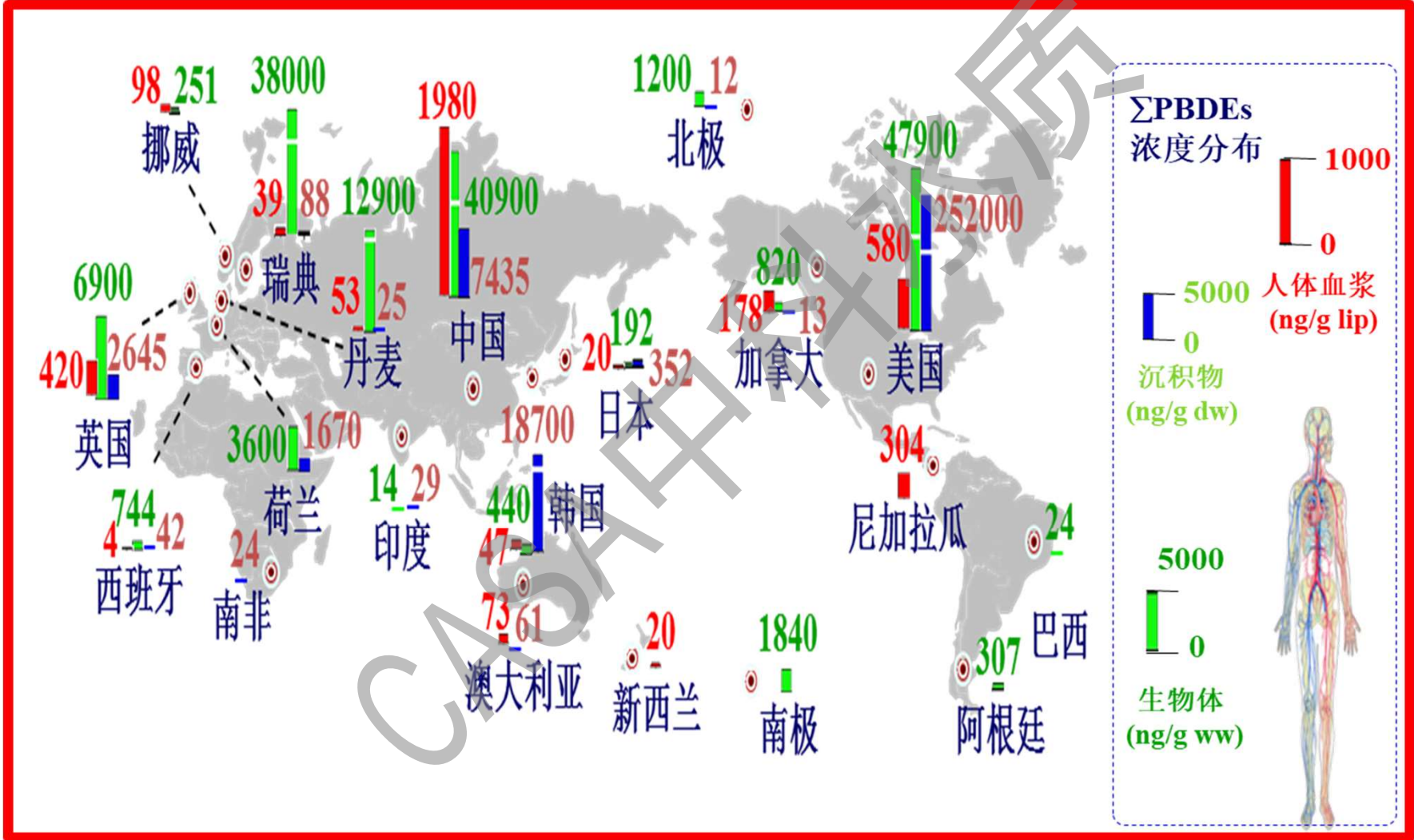
## 2018年欧盟关于物品(含塑料制品)中三种有机磷阻燃剂和四种苯甲酸酯物质的限制建议

Substance name <span style="float: right;">expand / collapse</span>	EC / List no	CAS no	Status	Expected date of submission	Submitter(s)	Details on the scope of restriction	Latest update
<p><b>tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP); tris(2-chloro-1-methylethyl) phosphate (TCPP); Reaction mass of tris(2-chloropropyl) phosphate and tris(2-chloro-1-methylethyl) phosphate and Phosphoric acid, bis(2-chloro-1-methylethyl) 2-chloropropyl ester and Phosphoric acid, 2-chloro-1-methylethyl bis(2-chloropropyl) ester (TCPP); Reaction products of phosphoryl trichloride and methyloxirane (TCPP); tris[2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl] phosphate (TDCP)</b></p> <p>Reaction mass of tris(2-chloropropyl) phosphate and tris(2-chloro-1-methylethyl) phosphate and Phosphoric acid, bis(2-chloro-1-methylethyl) 2-chloropropyl ester and Phosphoric acid, 2-chloro-1-methylethyl bis(2-chloropropyl) ester EC / List no: 911-815-4   CAS no: -</p> <p>Reaction products of phosphoryl trichloride and 2-methyloxirane EC / List no: 807-935-0   CAS no: 1244733-77-4</p> <p>Tris[2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl] phosphate EC / List no: 237-159-2   CAS no: 13674-87-8</p> <p>Tris(2-chloro-1-methylethyl) phosphate EC / List no: 237-158-7   CAS no: 13674-84-5</p> <p>Tris(2-chloroethyl) phosphate EC / List no: 204-118-5   CAS no: 115-96-8</p>	-	-	Intention	12/04/2019	ECHA	Restricting the placing on the market of childcare articles and residential upholstered furniture with PUR foams containing TCEP, TCPP and TDCP. A restriction may cover mattresses for adults and textiles as well.	21/12/2018
<p><b>Diisobutyl phthalate (DIBP); Dibutyl phthalate (DBP); Benzyl butyl phthalate (BBP); Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)</b></p>	-	-	Commission decided	01/04/2016	<ul style="list-style-type: none"> <li><span style="color: blue;">■</span> ECHA</li> <li><span style="color: blue;">■</span> Denmark</li> </ul>	Restriction under Article 69(2) on the four classified phthalates in articles. Depending on the outcome of the assessment, the scope of the restriction might be broad or targeted specifically to articles or article groups that are the main contributors to exposure of the general population.	20/12/2018

限制含有**TCEP、TCPP和TDCP**的聚氨酯制成儿童用品和住宅软垫家具进入市场，亦可包括成人床垫和纺织品。

第69(2)条对物品中**DIBP, DBP, BBP和DEHP**的限制范围可以扩大，如果这四类物质构成人群暴露的主要途径，则也可以专门针对某类物质采取限制措施。

全球人群血液和生物体内的PBDE含量分布规律(资料来源: ? )

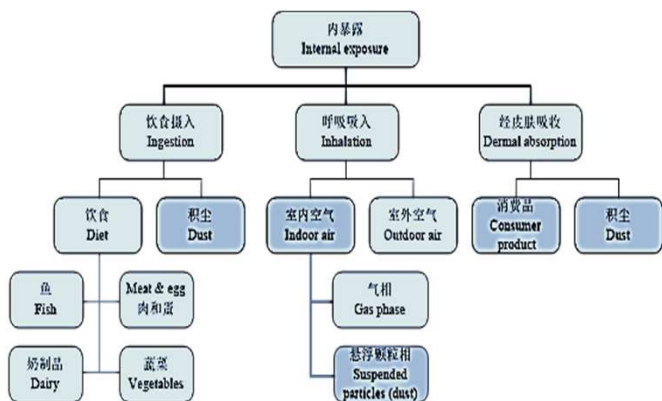


# 生态毒理学报：室内空气污染及溴系阻燃剂和邻苯二甲酸酯暴露风险

## 室内环境中持久性卤代有机污染物的人体暴露及潜在生殖健康影响

Effects of Halogenated Persistent Organic Pollutants (Hal-POPs) on Human Body and Potential Reproductive Health in Indoor Environment

投稿时间: 2017-09-05 修订日期: 2017-11-08



### 文章主要结论:

.....我国室内灰尘摄入和膳食是人体PBDEs暴露的主要来源, 其次为皮肤暴露, 呼吸吸入量相对较小。通过室内积尘吸入的PBDEs量是膳食摄入量的10~30倍、皮肤接触量的3倍.....

## 中国室内和室外灰尘中邻苯二甲酸酯的分布和健康风险评估

Occurrence of Phthalate Esters in Indoor and Outdoor Dust in China: Distribution and Risk Assessment

投稿时间: 2015-11-30 修订日期: 2016-01-27

表 3 室内和室外灰尘中 PAEs 的浓度

Table 3 The concentrations of PAEs in indoor and outdoor dust samples in China

PAEs	浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$ ) Concentration/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}$ )						
	室内灰尘 Indoor dust			室外灰尘 Outdoor dust			
	范围 Range	均值 Mean	中值 Median	范围 Range	均值 Mean	中值 Median	
DMP	0.04~27.5	2.07	0.91	<0.01~28.2	1.39	0.40	
DEP	0.06~4.83	0.98	0.56	<0.01~14.3	0.44	0.09	
DiBP	1.76~369	62.1	31.5	<0.01~295	23.2	8.99	
DnBP	2.82~266	53.3	29.3	0.02~276	25.2	8.47	
DnHP	<0.01~1.47	0.10	0.05	<0.01~6.17	0.13	0.03	
BBP	<0.01~7.56	0.51	0.27	<0.01~2.43	0.20	0.11	
DEHP	3.07~4 012	470	273	0.02~1 220	159	35.7	
DCHP	<0.01~13.6	1.05	0.22	<0.01~3.95	0.20	0.12	
DnOP	<0.01~32.6	7.28	0.70	<0.01~24.6	1.37	0.30	
DnNP	<0.01~33.0	1.62	0.40	<0.01~187	4.84	0.10	
$\sum_{10}^{\text{PAEs}}$	9.60~4 130	599	400	0.102~1 430	216	68.6	

注:  $\sum_{10}^{\text{PAEs}}$  表示 10 种 PAEs 总量。

Note:  $\sum_{10}^{\text{PAEs}}$  represents the sum of all PAEs.

### 文章主要结论:

.....我国儿童每天通过灰尘摄入 DEHP 的总量为 1.20 ~ 8.32  $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{bw}/\text{d}$ , 估算灰尘中 DEHP 对儿童的致癌风险(R)为  $1.68 \times 10^{-5} \sim 1.16 \times 10^{-4}$ , 对儿童暴露风险要高于成人

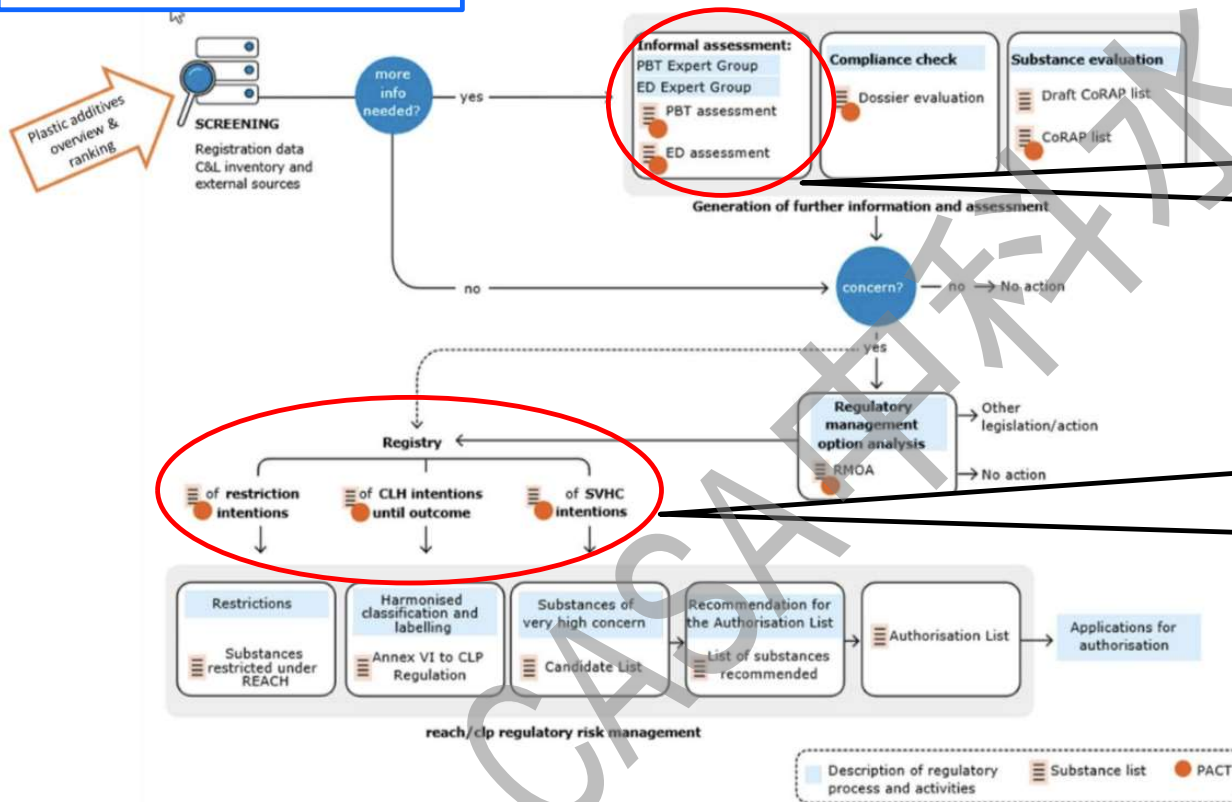
部分塑料制品及其添加剂在实际食物/模拟食物/环境的释放情况(J. N. Hahladakis等)

容器材质	释放物质	F/FS	使用条件	物质(迁移)释放情况
PS	苯乙烯	各种饮料	-10~100°C 1h~30d	受食品脂肪含量和保存温度影响, 热饮料的释放水平高于冷饮料, 在油中释放最快
PVC	DHA/HOA/ HAD/DEHA等	奶酪/橄榄油/ 火腿肉	5~40°C 1h~28d	释放与食物脂肪含量正相关, HAD在火腿中释放最快, DEHA释放与温度/时间有关
rPET	有毒重金属	5%醋酸或蒸 馏水	常温或微波炉 加热	实验条件下释放不显著, 包装醋酸的释放量高于蒸馏水
三聚氰胺甲醛(蜜 胺树脂)	原料	3%醋酸	微波炉加热	随使用时间增长, 使用寿命减少, 且微波炉加热引起的原料释放越来越显著
零售包装材料	HA, DBP, BHT, Irgafos 等	水或油	5~40°C 10d	在水中能够检出单体, 在油中能够检出Irganox 1010和Irganox 1330
塑料容器	酞酸酯, 双酚A 等	水或油	常温 20d~1y	在油中的释放显著大于水, 与玻璃容器比较, 塑料容器中释放的双酚A含量更高
LDPE	DPBD, 油酸酰胺, DBP等	鸡、牛肉、 水、FS等	室温 0.5h~20d	原料释放与温度和时间相关, 润滑剂100%释放, 亚磷酸酯/Ethanox在水中易释放
PVC/PVA/PE	酞酸酯/己二酸 等塑化剂	FS	模拟日常使用 条件	DiBP, DBP, DEHP释放量: 25~150μg/kg 水中DBP/DEHP 浓度: 10.13 /5.83 ng/mL 其他类型添加剂: 有限资料证明有释放
废弃/处理处置/再 生塑料	各种添加剂和 PoTS	环境介质		POPs, 重金属等通过废弃、再生和处理处置过程进入环境和人体, 并引入新的有毒物质, 如多环芳烃等

ECHA评估塑料添加剂环境和健康危害及开展风险管理的工作流程(2018)



筛查：登记、分类和其他数据



评估层面的2个专家委员组：PBT和ED评估组。

关注

ECHA对塑料添加剂的风险管理主要采用：标签(Annex VI)、高关注(Annex XIV)、限制(Annex XVII)。

目前化学品风险管理需求数据的缺口巨大。2019年ECHA和成员国确定了在欧盟市场上注册的约1,300种化学品为“高优先级”，需要对这些物质进一步获取数据或评估。

## 2018年ECHA塑料添加剂评估项目中的高用量塑料添加剂10类418种

Function	No of additives (one function per additive)	Under regulatory scrutiny (%)
Antioxidants	26	65
Antistatics	16	43
Flame retardants	40	67
Nucleating Agents	5	20
Plasticisers	66	54
Pigments	127	30
Heat stabilisers	27	66
UV Stabilisers	16	62
Other stabilisers	23	45
Other functions	72	12
Total number of substances	418	41

- 对塑料添加剂健康和环境风险中的暴露研究包括其在水、空气、皮肤和消化道中的释放能力预测，模型参数包括添加剂的释放能力取决于物质本身的性质(如分子量)、在塑料材料中的浓度、在聚合物基体中的扩散速率、物品本身的尺寸(如表面积)、物品使用方式和物品的使用条件(如温度)；
- 物品中的化学物质登记按照>2%/>1t/a规则，按SVHC规则(Annex XIV)，一旦列入SVHC，则按照>0.1%/>1 t/a规则。

# 内分泌干扰物：OECD评估化学物质内分泌干扰效应方法指南(GD 150, 2018)

Assay name	CF Level	Mode of action which may produce a response							
		E	A	S	T	JH	Ec	R	
OECD TG 493: PBTG for Human Recombinant Estrogen Receptor (hER) In Vitro Assays to Detect Chemicals with ER Binding Affinity	2	■							
OECD TG 455: PBTG for Stably Transfected Transactivation In Vitro Assays to Detect Estrogen Receptor Agonists and Antagonists	2	■							
OECD TG 458: Stably Transfected Human Androgen Receptor Transcriptional Activation Assay for Detection of Androgenic Agonist and Antagonist Activity of Chemicals	2		■						
OECD TG 456: H295R Steroidogenesis Assay	2		■	■					
AR Binding Assay (US EPA OPPTS 890.1150)	2		■						
Aromatase Assay (US EPA OPPTS 890.1200)	2		■						
OECD TG 440: Uterotrophic Bioassay in Rodents	3		■						
OECD TG 441: Hershberger Bioassay in Rats	3		■						
OECD TG 229: Fish Short-Term Reproduction Assay	3		■						
OECD TG 230: 21-Day Fish Assay	3		■						
OECD TG 231: Amphibian Metamorphosis Assay	3		■						
OECD GD 148: Androgenised Female Stickleback Screen	3		■						
EASZY Assay: Detection of Substances Acting through Estrogen Receptors using Transgenic cyp19a1b GFP Zebrafish Embryos	3		■						
JMASA: Juvenile Medaka Anti-Androgen Screening Assay	3		■						
XETA: Xenopus Embryonic Thyroid Signalling Assay	3		■						
RADAR: Rapid Androgen Disruption Adverse Outcome Reporter Assay	3		■						
SJHASA: Short-Term Juvenile Hormone Activity Screening Assay Using Daphnia magna	3		■						
OECD TG 407: Repeated Dose 28-Day Oral Toxicity Study in Rodents	4		■						
OECD TG 408: Repeated Dose 90-Day Oral Toxicity Study	4		■						
OECD TG 451-3: Combined Chronic Toxicity/Carcinogenicity Studies	4		■						
OECD TG 421 and 422: Combined 28-Day Reproductive Screening Tests	4		■						
OECD TG 414: Prenatal Developmental Toxicity Study	4		■						
OECD TG 426: Developmental Neurotoxicity Study	4		■						
OECD TG 410: Repeated Dose Dermal Toxicity, 21/28-Day Study	4		■						
OECD TG 411: Subchronic Dermal Toxicity, 90-Day Study	4		■						
OECD TG 412: 28-Day (Subacute) Inhalation Toxicity Study	4		■						
OECD TG 413: Subchronic Inhalation Toxicity, 90-Day Study	4		■						
TG 409: Repeated Dose 90-Day Oral Toxicity Study in Non-Rodents	4		■						
Pubertal Development and Thyroid Function Assay in Peripubertal Male Rats (US EPA OPPTS 890.1500)	4		■						
Pubertal Development and Thyroid Function Assay in Peripubertal female Rats (US EPA OPPTS 890.1450)	4		■						
OECD TG 210: Fish Early Life Stage Toxicity Test	4		■						
OECD TG 234: Fish Sexual Development Test	4		■						
OECD TG 241: Larval Amphibian Growth and Development Assay	4		■						
OECD TG 206: Avian Reproduction Test	4		■						
OECD TG 242: Potamopyrgus antipodarum Reproduction Test	4		■						
OECD TG 243: Lymnaea stagnalis Reproduction Test	4		■						
OECD TG 218-219: Chironomid Toxicity Test	4		■						
OECD TG 211: Daphnia Reproduction Test (with male induction)	4		■						
OECD GD 201: New Guidance Document on Harpacticoid Copepod Development and Reproduction Test with Amphiascus	4		■						
OECD TG 416: Two-Generation Reproduction Toxicity Study	5		■						
OECD TG 443: Extended One-Generation Reproductive Toxicity Study	5		■						
OECD TG 240: Medaka Extended One-Generation Reproductive Toxicity Study	5		■						
FLCTT: Fish Life Cycle Toxicity Test (US EPA OPPTS 850.1500)	5		■						
ZEOGRT: Zebrafish Extended One-Generation Reproduction Test	5		■						
ATGT: Avian Two-Generation Toxicity Test in the Japanese Quail (US EPA OCSPR 890.2100/740.c-15-003)	5		■						
OECD TG 233: Sediment Water Chronomid Life Cycle Toxicity Test	5		■						
DMGT: Daphnia Multigeneration Test for Assessment of EDCs	5		■						

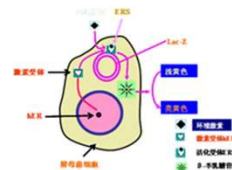
根据作用机制划分的测试类型:

- E: 雌激素介导的生物学响应
- A: 雄激素介导的生物学响应
- S: 类固醇通路介导的生物学响应
- T: 甲状腺激素介导的生物学响应
- JH: 幼体荷尔蒙干扰(如性分化过程)
- Ec: 蜕皮激素介导的生物学响应
- R: 维甲酸介导的生物学响应

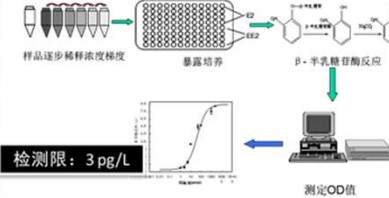
生态中心水生毒理组开发的体外测试方法

重组核受体双杂交酵母测试技术: 利用质粒转染技术构建重组了不同激素受体基因的双杂交酵母, 可以识别水中与能够与受体相互作用的污染物。

- 雌激素受体
- 雄激素受体
- 孕激素受体
- 甲状腺激素受体
- 维甲酸受体
- 雌激素相关受体
- 孕烷X受体



高通量检测技术的



重组基因酵母的试



OECD于2018年颁布的指南文件针对7类ED路径, 包括5个层级47个标准化测试方法

Light stabilisers	Heat stabilisers	Other stabilisers	Antioxidants	Nucleating agents	Pigments agents	Antistatic	Flame retardants	Other functions	Plasticisers
-------------------	------------------	-------------------	--------------	-------------------	-----------------	------------	------------------	-----------------	--------------

## ECHA评估案例分析：磷酸三苯酯(TPP)的评估进程

EC number	CAS number	Substance name	Other function in plastic	Polymer type	Typical concentration (%)
201-067-0	77-90-7	Tributyl-O-Acetyl citrate		PUR; PVC (soft)	10.0 - 35.0
201-070-7	77-93-0	Triethyl citrate		PUR; PVC (soft)	10.0 - 35.0
201-071-2	77-94-1	Tributyl citrate		PUR; PVC (soft)	10.0 - 35.0
201-557-4	84-74-2	Dibutyl phthalate		PUR; PVC (soft)	10.0 - 35.0
201-877-4	89-04-3	Trioctyl benzene-1,2,4-tricarboxylate		n.a.	n.a.
202-319-2	94-28-0	2,2'-ethylenedioxydiethyl bis(2-ethylhexanoate)		PVC (soft)	n.a.
203-051-9	102-76-1	Triacetin			10
203-090-1	103-23-1	Bis(2-ethylhexyl) sebacate			10.0 - 35.0
203-350-4	105-99-7	Dibutyl adipate			10.0 - 35.0
203-431-4	106-79-6	Dimethyl sebacate			10.0 - 35.0
203-672-5	109-43-3	Dibutyl sebacate			10.0 - 35.0
203-757-7	110-33-8	Dihexyl adipate		PUR; PVC (soft)	10.0 - 35.0
204-112-2	115-86-6	Triphenyl phosphate	flame retardant	ABS	2
204-211-0	117-81-7	Di-2-ethylhexyl phthalate		PUR; PVC (soft); ABS; (E)PS	2.0 - 35.0
204-407-6	120-55-8	Oxydiethylene dibenzoate		PVC (soft)	n.a.
204-558-8	122-62-3	Decanedioic acid, 1,10-bis(2-ethylhexyl) ester		PUR; PVC (soft)	10.0 - 35.0
205-016-3	131-17-9	Di-allyl phthalate		PUR; PVC (soft)	10.0 - 35.0
205-465-5	141-17-3	bis(2-(2-butoxyethoxy)ethyl) adipate		n.a.	n.a.
217-803-9	1962-75-0	Di-n-butyl terephthalate		PUR; PVC (soft)	10.0 - 35.0
222-020-0	3319-31-1	Tris(2-ethylhexyl) benzene-1,2,4-tricarboxylate		PVC (soft)	35
222-823-6	3622-84-2	N-butylbenzenesulphonamide; N-butylbenzenesulfonamide		PUR; PA	10.0 - 15.0
224-081-9	4196-89-8	1,3-Propanediol, 2,2-dimethyl-, 1,3-dibenzoate		PUR; PVC (soft)	10.0 - 35.0
229-176-9	6422-86-2	Bis(2-ethylhexyl) terephthalate		n.a.	n.a.
232-391-0	8013-07-8	Soybean oil, epoxidized		n.a.	n.a.
232-401-3	8016-11-3	Linseed oil, epoxidized		PUR; PVC (soft)	10.0 - 35.0
237-067-2	13598-37-3	Zinc bis(dihydrogen phosphate)		n.a.	n.a.
239-937-7	15834-04-5	2,2-bis[[[1-oxopentyl]oxy]methyl]propane-1,3-diyl divalerate		PUR; PVC (soft)	10.0 - 35.0
241-029-0	16958-92-2	Bis(tridecyl) adipate		PUR; PVC (soft)	10.0 - 35.0
246-771-9	25265-77-4	Isobutyric acid, monoester with 2,2,4-trimethylpentane-1,3-diol		PVC (soft)	n.a.

已有磷酸三苯酯(TPP)分类信息:  
H400(水生急性高毒)  
H411(水生慢性有毒)

## Substance evaluation draft decisions for registrants' comments (CoRAP 2017 batch, 22 substances)

### Substances (16) with draft decisions

	Member State	EC number	CAS number	Substance name	Draft decision
1	DE			ammonium 2,2,3 trifluor-3-(1,1,2,2,3,3-hexafluoro-3-	Yes
2	DE	215-222-5		Zinc oxide	Yes
3	UK	204-112-2	115-86-6	Triphenyl phosphate	Yes
4	DE	700-323-3	908020-52-0	Ammonium difluoro[1,1,2,2-tetrafluoro-2-(pentafluoroethoxy)ethoxy]acetate	Yes

2017年列入CoRAP清单并得出初步结论

### Endocrine Disruptor Expert Group was hosted by ECHA on 15-16 November 2017

MS	EC#	SUBSTANCE NAME	ALT NAME	SESSION	CoRAP YEAR
BE	202-532-0	2,4-di-tert-butylphenol	2,4-DTBP	open	2017
BE	201-250-5			open	2014
FR	204-881-4			open	2016
SE	201-545-9			open	2017
SE	201-289-8	2-[4-tert-butylbenzylidene]phenylidene	Lysmeral	open	2012
UK,FR	204-112-2	triphenyl phosphate	TPP	open	2017

2017年列入EDEG清单并开放征求意见

### CoRAP list by ECHA renewed in 2019

Year	year of evaluation has changed	Member State	EC Number	CAS Number	Substance Public Name	Initial grounds of concern (*)	Contact details	Source	Legal basis (44 or 45)	Disseminated total tonnage band
2017		Italy	264-120-7	63393-96-4	quaternary ammonium compounds, tri-CB-1D-alkylmethyl, chlorides	suspected PBT/vPvB, wide dispersive use, exposure to environment, high ECR	Institute of Health, 299 Viale Regina Elena, 00161, ROMA; e-mail: leonello.attias(at)iss.it; phone: +390649902061	already in CoRAP	44(2)	100 - 1,000
2017		Lithuan								
2017		United Kingdom	204-112-2	115-86-6	triphenyl phosphate	potential endocrine disruptor, wide dispersive use, consumer use, high (aggregated) tonnage	UK REACH CA HSE, CRD, Redgrave Court, Bootle, UK L20 7HS UKREACHCA@hse.gov.uk	already in CoRAP	44(2)	1,000 - 10,000

2019年CoRAP初步结论：潜在内分泌干扰物

### ED evaluation by EDEG

Substance name	EC / List no	CAS no	Authority	Outcome	Follow-up	Latest update
Oligomerisation and alkylation reaction products of 2-phenylpropene and phenol	700-960-7	68512-30-1	Denmark	Under development under SEV	No suggestion yet	20/01/2019
Thiram	205-286-2	137-26-8	Sweden	not ED	None	24/10/2018
1-(2-(allyloxy)-2-(2,4-dichlorophenyl)ethyl)-1H-imidazole	252-615-0	35554-44-0	Germany	Under development	No suggestion yet	01/10/2018
Phenol, dodecyl-, branched	310-154-3	121158-88	Germany	Under development under SEV	No suggestion yet	10/04/2018
4,4'-isopropylidenediphenol Bisphenol A; BPA	204-260-8	118-96-9	France	Under development	No suggestion yet	09/11/2017
Homosalate	204-260-8	118-96-9	France	Under development	No suggestion yet	09/11/2017
Triphenyl phosphate	204-112-2	115-86-6	United Kingdom	Under development under SEV	No suggestion yet	09/11/2017

2019年EDEG评估报告：尚无明确建议

- 根据ECHA登记信息，三苯基磷酸酯(TPP)主要用于ABS树脂生产，含量为2%。
- 2016年，中国大陆ABS生产企业共计11家，ABS产量约为338.3万t，TPP使用量6.7万吨。

## 欧盟WFD中有毒污染物候选清单的产生流程

第一层级类别的候选清单来自REACH已经评估过的现存物质、农药和杀生剂。这些物质一旦被评估对水体或通过水体产生风险就必须作为候选物质(The 1<sup>st</sup> tier category deals with risk assessments for existing substances evaluated under REACH, pesticides and biocides. Those substances must be considered as candidate priority substances when the risk assessment identifies a risk to or *via* aquatic environment)

第二层级类别的候选清单需要考虑其他法规性文件中涉及到的物质，或其他来源的被评估物质。如果这些物质在以生态毒性和人类毒性为靶标的评估中发现通过水体产生风险，就应该列入候选清单(The 2<sup>nd</sup> tier category is based on substances have to be considered as candidate priority substances under other pieces of legislation or substances evaluated on a voluntary basis, if risks have been identified by targeted assessments focusing on ecotoxicity and human toxicity *via* the aquatic environment)

第三层级类别的候选清单涉及在简单评估中发现对水体或通过水体产生的潜在影响需要高度关注的物质。这一类别包括了任何对水体或通过水体疑是具有风险的物质(The 3<sup>rd</sup> tier category addresses those substances for which a simplified assessment has indicated a potential high level of concern to or *via* the aquatic environment. Any substance for which risk to or *via* the aquatic environment is suspected could virtually belong to this category)

优先控制污染物(HS)和优先控制有害污染物(PHS)获得方式:  
基于监测数据的筛查和排序(Monitoring-Based Prioritization)

## 2015-2017年重点流域筛查得到的120种有毒工业化学污染物 及其主要用途(环境部水司科研任务)

TCEP  
 TCPP  
 TDCPP  
 TPP

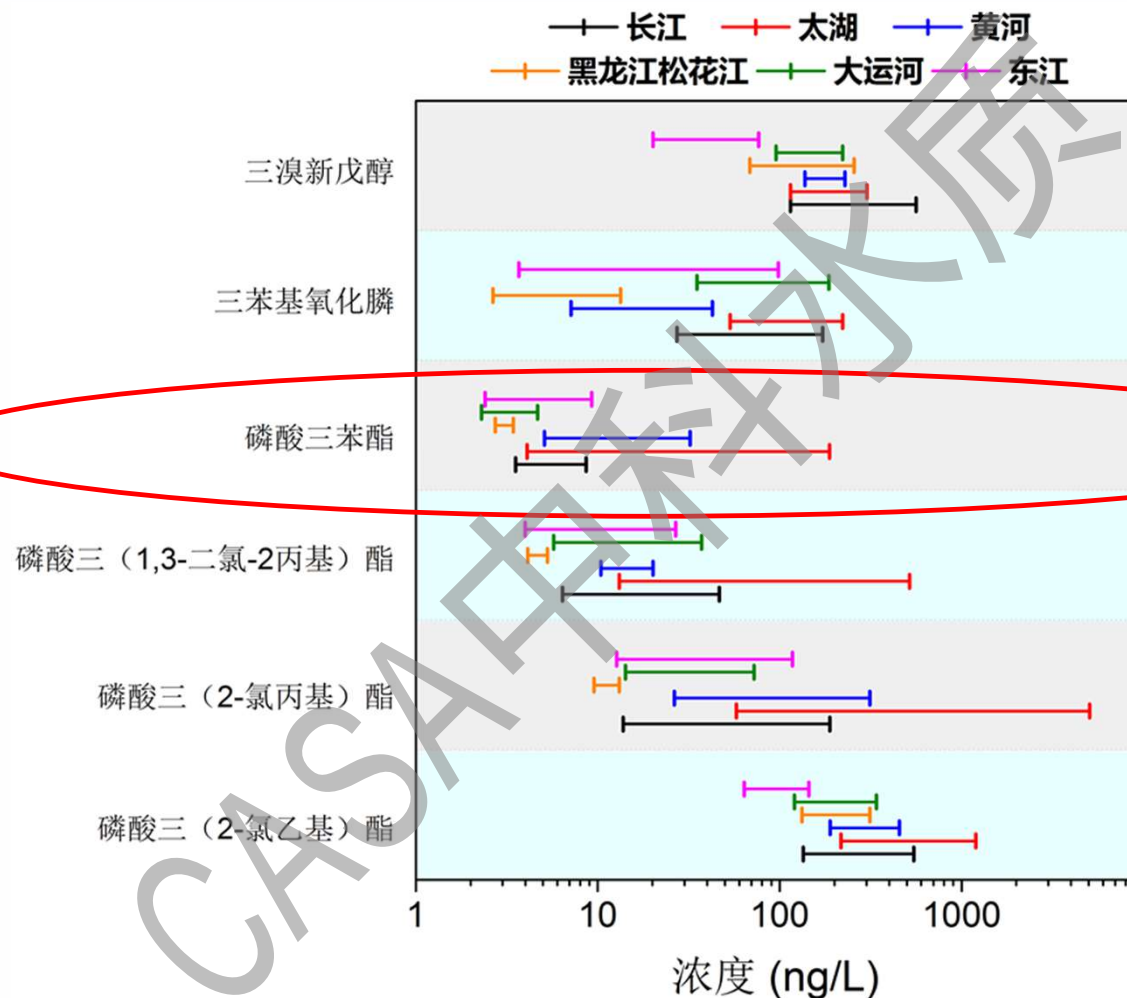
中文名	工业用途	农业用途	医药、生活及其他
磷酸三(2-氯乙基)酯			
磷酸三(2-氯丙基)酯			
磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯			
三苯基磷酸酯			
三苯基氧化膦			
1,2,3-三氯			
1,4-二氯苯			
印满			
乙酰苯			
硝基苯			
异佛尔酮			
1,2,4-三氯苯			
4-氯硝基苯			
联苯			
三溴新戊醇			
联苯胺			
磷酸三丁酯			
苯甲酸丁酯			
环己酮			
丙苯			
二异丙基二硫醚			
2-苯基-2-丙醇			
2-氯苯胺			
水杨酸甲酯			
2-羟基苯并噁唑			
1,3,5-三甲基苯			
1,2,3-三氯苯			
2,4-二氯苯胺			
邻甲苯磺酰胺			
3,4-二氯苯胺			
对甲苯磺酰胺			
2,4,6-三氯苯胺			
2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑			
2,6-二氯苯胺			
3,5-二氯苯胺			
苯并三氮唑			
苯磺酰胺			
4-甲基-2-硝基苯胺			
2-氨基-4-甲基苯并噁唑			
氯硝胺			
二苯基甲醇			
2-氯-4-硝基苯胺			
六甲基磷酰三胺			
2-苯甲酰苯甲酸甲酯			
茴香脑			
4-氨基-2,6-二甲氧基嘧啶			
4,4'-二氯二苯甲酮			
2-甲氧基-4-硝基苯胺			

苯并噁唑			
2-氨基乙酰胺			
a-四氢萘酮			
二苯醚			
1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)三酮			
偶氮二异丁腈			
2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶			
2-巯乙酮			
二苯甲酮			
3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛			
二苯砷			
磷酸三乙酯			
1-氯-3-硝基苯			
对茴香醛			
4-乙氧基苯甲酸乙酯			
N-丁基苯磺酰胺			
4-氯苯胺			
苯二甲酰亚胺			
乙酸丁酯			
N-甲基甲酰胺			
己内酰胺			
2,5-二氯苯胺			
1,3,5-三氯苯			
2-氯二苯甲酮			
1-羟基环己基苯基甲酮			
2-氨基-6-甲基苯并噁唑			
环己基异硫氰酸酯			
N,N-二丁基甲酰胺			
2,4-二氯苯甲酰胺			
苯甲酸乙基己酯			
三苯基硫磷			
2-甲硫基吡啶			
1-(2,6-二氯苯基)乙醇			
1,2-二苯氧基乙烷			
4,4'-二氯二苯基甲醇			
4-(甲磺酰基)苯胺			
苯甲酸异丁酯			
硫代磷酸三甲酯			
2,6-二氯苯甲酰胺			

生态环境研究中心水生态毒理研究组 王东红

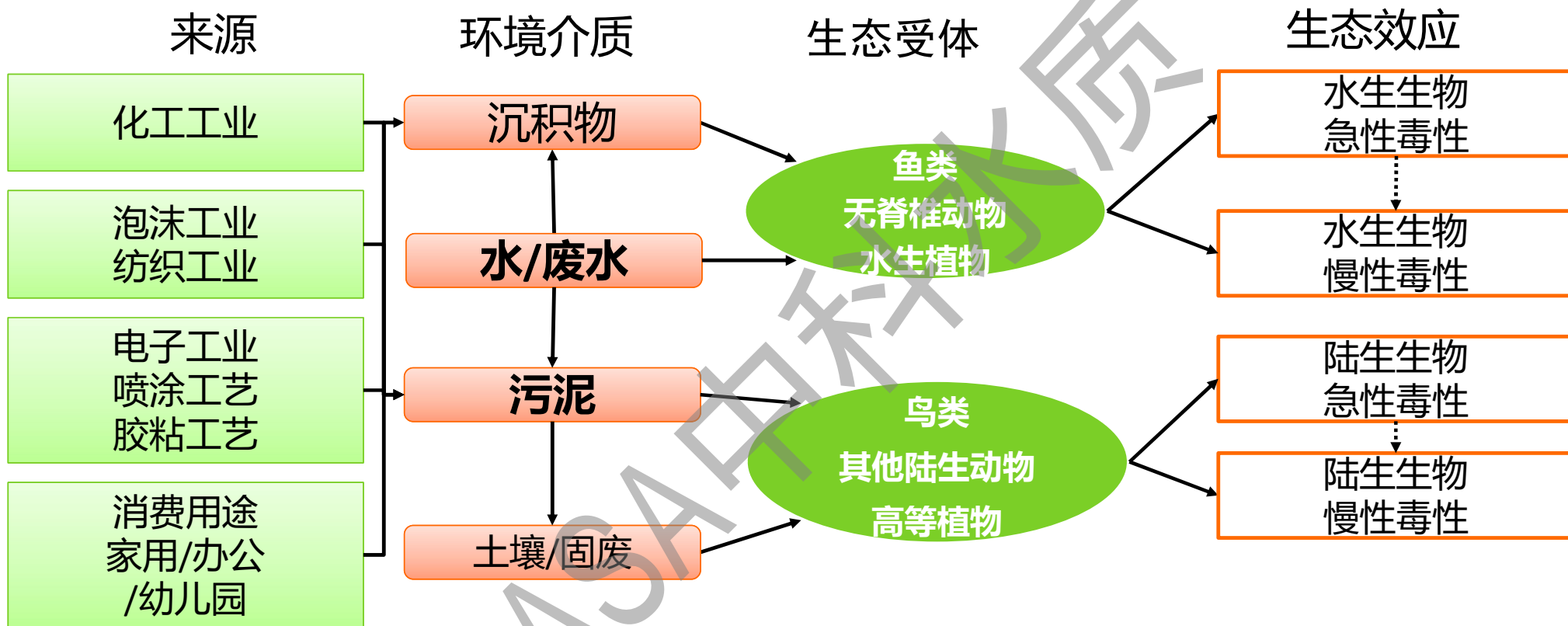
# 中国重点流域工业化学品的污染状态分析(环境部水司, 2017)

TPP  
TDCPP  
TCPP  
TCEP



将磷酸三苯酯列入优先控制污染物清单尚需要发展监测方法、排放标准、水质标准和社会经济分析数据

# TCEP生态风险评估概念模型



- 水生生物效应物种敏感度：水生植物>鱼类、无脊椎动物；慢性数据不足
- 陆生生物效应物种敏感度：高等植物>节肢动物>蚯蚓；
- 鸟类研究：案例稀少，慢性数据不足。

## TCEP在中国不同类型水体中的浓度水平 (均值/中值)



数据来源: Ding et al., 2015 ; Hou et al., 2017; Hu et al., 2014; Liu et al., 2018; Park et al., 2018; Peng et al., 2018; Shi et al., 2016; Wang et al., 2014

# TCEP在中国空气、土壤和生物体中的浓度水平 (均值/中值)



$\sim 10^3 \text{ ng/m}^3$



$\sim 10^2 \text{ ng/g dw}$



$\sim 10^2 / \sim 10^3 \text{ ng/g lw}$

# 中国TCEP 生态风险初步评估(初步结论：尚可接受的生态风险)

## TCEP水生生态风险

$$RQ_{LB} = MEC_{P50}/PNEC_{aqua} = 0.096/53 = 0.002$$

$$RQ_{UB} = MEC_{P99}/PNEC_{aqua} = 2.195/53 = 0.04$$

## TCEP陆生生态风险

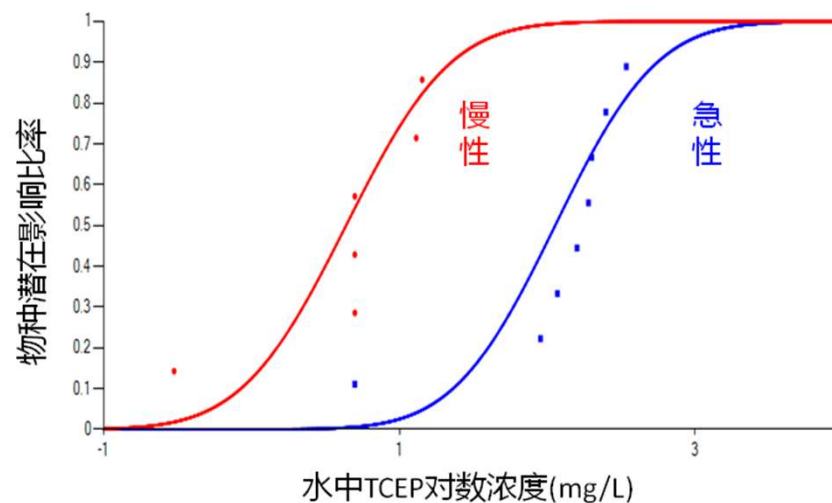
$$RQ_{LB} = MEC_{P50}/PNEC_{soil} = 0.007/0.386 = 0.02$$

$$RQ_{UB} = MEC_{P99}/PNEC_{soil} = 0.086/0.386 = 0.22$$

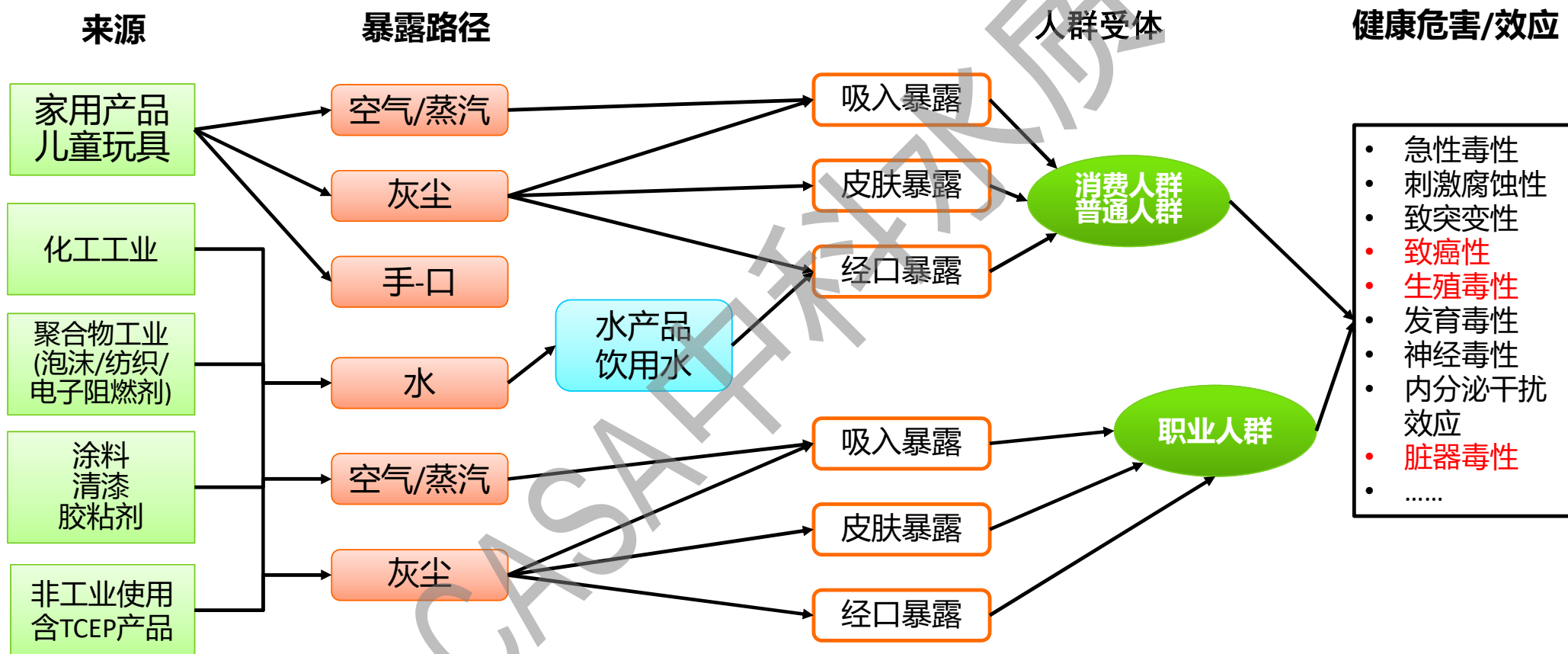
TCEP在中国不同介质的不同分位数环境浓度

介质	单位	均值	P25	P50	P75	P95	P99
地表水	μg/L	0.246	0.047	0.096	0.297	0.684	2.195
污水	μg/L	1.140	0.272	0.544	1.938	3.124	3.473
饮用水	μg/L	0.047	0.003	0.013	0.052	0.216	0.244
海水	μg/L	0.022	0.005	0.008	0.011	0.056	0.466
土壤	μg/kg	16.1	4.5	7.0	15.3	56.7	85.7
空气	μg/m <sup>3</sup>	1.38	0.15	0.99	2.23	3.25	3.45
灰尘	μg/kg	365	7.3	247	508	1,100	1,180

TCEP对水生生物效应的SSD(基于31门7科可获取数据)



# TCEP健康风险评估概念模型



## 职业人群暴露：不同暴露场景-途径组合下TCEP的健康风险表征系数(RCRs)

毒性终点	暴露途径	场景1	场景2	场景3a	场景3b
急性毒性	吸入	59.49	59.49	8.60	59.49
	皮肤	35.83	35.83	6.02	17.92
	综合	2.31	2.31	0.39	1.17
RDT肾脏毒性	吸入	0.93	0.93	0.13	0.93
	皮肤	0.03	0.03	0.00	0.01
	综合	0.03	0.03	0.00	0.01
致癌性	吸入	0.19	0.19	0.03	0.19
	皮肤	0.01	0.01	0.00	0.00
	综合	0.01	0.01	0.00	0.00
生殖毒性	吸入	13.61	13.61	1.97	13.61
	皮肤	0.39	0.39	0.07	0.19
	综合	0.38	0.38	0.06	0.19

**暴露场景与暴露剂量估算均来自欧盟研究数据**

场景1：TECP的生产过程

场景2：使用TCEP原料生产聚合物和聚合物制剂 (环境温度下)

场景3：使用含有TCEP成分的油漆、清漆、胶水、粘合剂和阻燃涂料等

暴露场景3a：在喷涂油漆、粘合剂和其他制剂期间，可以形成液滴气溶胶

暴露场景3b：无气溶胶形成的活动

**\* 红色字体表示RCR<1，即达到关注的风险水平**

## 人群暴露：普通人群和儿童暴露下TCEP的健康风险表征系数(RCRs)

毒性终点	暴露途径	成人	1-3岁儿童	0-3月婴儿
RDT肾脏毒性	呼吸	168	82	
	皮肤	29	11	
	经口	6,349	2,658	0.50
致癌性	呼吸	34	16	
	皮肤	6	2	
	经口	1,270	532	0.10
生殖毒性	呼吸	2,451	1,190	
	皮肤	427	167	
	经口	92,593	38,760	7.25

- 日常容易接触到的家居饰品(例如汽车装饰和某些室内装潢材料等)释放TCEP，可能对消费人群造成潜在致癌风险，应列入评估清单；
- 婴儿由于吮吸玩具摄入TCEP的高暴露剂量，其肾脏毒性和致癌性健康风险水平都小于1，生殖毒性健康风险水平也接近1，应列入高度关注清单或采取限制措施(SNUR=玩具)。

- 📄 急性暴露：无急性暴露引起的健康风险；
- 📄 呼吸暴露：所有年龄组人群的暴露剂量<毒性阈值，风险表征系数>1，低风险；
- 📄 皮肤接触：通过皮肤接触暴露的日均摄入剂量较高，皮肤暴露的潜在致癌风险水平接近1。经口暴露：灰尘摄入+饮水+膳食的累积暴露剂量下，一般人群和1~3岁儿童的低风险。

# 感谢聆听，欢迎批评指正

敬请关注生态毒理组的研究工作进展：

Paper download at: [www.researchgate.net/profile/zijian\\_wang3](http://www.researchgate.net/profile/zijian_wang3)

- 柳叶刀污染和健康委员会的 2017 年报告指出：化学污染是造成全球疾病负担的重要因素，而且“几乎一定被低估了”；
- 世卫组织在 2018年估计，本可通过健全管理和减少环境中的化学品来预防的疾病负担在 2016 年造成大了约 160 万人死亡，以及约 4500 万 残疾调整寿命年数损失。这些数据可能被低估了；
- 你现在所使用的塑料制品(如一次性餐具、塑料袋、家具、儿童玩具等)很可能含有多种有毒添加剂、使用再生塑料制造的物品中含有POPs物质。由于缺少严格的风险管理法规和塑料再生分类利用规则，因此你可能已经暴露于大量有毒物质，并导致多种潜在的健康问题....