

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020121601

廖梓聪, 李会茹, 杨愿愿, 等. 有机磷酸酯 (OPEs) 的环境污染特征、毒性和分析方法研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(4): 1193-1215.

LIAO Zicong, LI Huiru, YANG Yuanyuan, et al. The pollution characteristics, toxicity and analytical methods of organophosphate esters (OPEs) in environments: A review[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (4): 1193-1215.

## 有机磷酸酯 (OPEs) 的环境污染特征、毒性和分析方法研究进展\*

廖梓聪<sup>1,2</sup> 李会茹<sup>1,2</sup> \*\* 杨愿愿<sup>1,2</sup> 胡立新<sup>1,2</sup> 应光国<sup>1,2</sup> \*\*

(1. 华南师范大学环境研究院, 广东省化学品污染与环境安全重点实验室&环境理论化学教育部重点实验室, 广州, 510006;  
2. 华南师范大学环境学院, 广州, 510006)

**摘要** 随着溴系阻燃剂在世界范围内被禁止, 其主要替代物有机磷酸酯 (OPEs) 在近年来的生产和使用量均呈现快速增长. 但作为塑料添加剂, OPEs 与材料间无化学键束缚, 极易在产品生命周期中释放进入环境. 目前, OPEs 作为一类新兴污染物, 已在全球各地的污水、自来水及其它各类环境介质和人体中广泛检出, 包括极地地区, 表现出长距离迁移能力, 因此, 其环境污染和毒性迅速受到国内外的广泛关注, 但目前对其环境行为和潜在风险尚不完全清楚. 本文对近 15 年来发表的相关文献进行了检索, 综述了 OPEs 在各类环境介质和人体中的污染特征和现状、迁移转化行为、毒性和分析方法的研究进展. 结果表明: OPEs 在全球环境中普遍存在, 可通过室内灰尘接触、呼吸、食物链传递等途径被生物体和人体吸收, 并表现出内分泌干扰、神经毒性、生殖发育毒性等多种毒性效应; OPEs 在生物体/人体中可被转化为低取代的二酯、单酯等代谢产物, 但目前对其代谢转化途径尚不明确. 鉴于 OPEs 生产使用历史悠久, 用途广泛且用量巨大, 污水处理去除效率有限, 其环境行为过程和机理以及由此导致的潜在生态和健康风险值得引起持续关注. 此外, OPEs 种类繁多, 化合物之间性质差异较大 ( $\lg K_{OW} = -0.65 - 9.49$ ), 目前报道中所采用的前处理及仪器分析方法均有所侧重, 缺乏统一全面的标准分析方法, 无法同步分析环境中可能存在的所有 OPEs 及其代谢转化产物, 不同实验室间的数据可比性也比较差, 如何建立 OPEs 及其代谢产物的全分析方法也是目前研究亟待解决的问题.

**关键词** 有机磷酸酯, 阻燃剂, 增塑剂, 新兴污染物, 色谱-质谱联用仪.

## The pollution characteristics, toxicity and analytical methods of organophosphate esters (OPEs) in environments: A review

LIAO Zicong<sup>1,2</sup> LI Huiru<sup>1,2</sup> \*\* YANG Yuanyuan<sup>1,2</sup> HU Lixin<sup>1,2</sup> YING Guangguo<sup>1,2</sup> \*\*

(1. SCNU Environmental Research Institute, Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety & MOE Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, South China Normal University, Guangzhou, 510006, China; 2. School of Environment, South China Normal University, Guangzhou, 510006, China)

**Abstract** As the major substitutes of brominated flame retardants which are being banned worldwide, organophosphate esters (OPEs) exhibit rapid rise both in production and use in recent years. However, as plastic additives, OPEs are not chemically bonded with the materials, and therefore are apt to release into the environment over the products' life cycle. Up to now, as a kind of

2020年12月16日收稿(Received: December 16, 2020).

\* 广东省科技计划项目(2019B030301008)和广东省自然科学基金(2022A1515011330)资助.

**Supported by** Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety (2019B030301008) and Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2022A1515011330).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 020-39311550, E-mail: huiru.li@m.scnu.edu.cn; E-mail: guangguo.ying@m.scnu.edu.cn

emerging pollutants, OPEs have been widely detected in waste water, tap water, other environmental media and human worldwide, including the polar regions, and demonstrated long-range transportability. Therefore, the environmental pollution and toxicity of OPEs rapidly attracted the global attention. However, their environmental behaviors and potential risks still remain unclear so far. In this paper, OPEs relevant literatures published in recent fifteen years were retrieved, and their pollution characteristics and status, migrations and transformation behaviors in various environments and human, as well as the toxicity and analysis methods were reviewed. The existing data show that OPEs are ubiquitous in global environments; They can be ingested by organism and human via dust contact, inhalation and food chain, and then demonstrate multiple biotoxicities, e.g. endocrine disrupting effects, neurotoxicity, reproductive and developmental effects, etc.; OPEs can be metabolized by organisms and human to phosphodiesteres and phosphomonoesters, whereas their metabolic pathways are still unclear. Considering that OPEs have long using history, versatility and great consumption, and demonstrate limited removal efficiency during sewage disposal, continuous attention should be paid to their environmental behaviors, processes and mechanisms, as well as their potential ecological and health risks. In addition, OPEs comprise quite a few congeners with distinctly different physico-chemical properties ( $\lg K_{OW} = -0.65 \sim 9.49$ ), while the existing sample pretreatment procedures and instrumental analysis methods are only applicable for a few or dozen OPE congeners. So far, the standard and comprehensive analysis method for all possible OPEs and their metabolites in environments is still unavailable. Moreover, data from different labs showed low comparability. How to establish a comprehensive co-analysis method for OPEs and their metabolites has become an important issue that must be solved.

**Keywords** organophosphate esters, flame retardant, plasticizer, emerging contaminant, chromatograph-mass spectrometer.

阻燃剂(flame retardant, FR)是降低聚合物可燃性的重要助剂,按使用方法分为添加型和反应型;前者通过机械混合方式加入,与聚合物无化学键约束,容易释放进入环境;后者则作为单体与聚合物发生化学反应,使聚合物本身含有阻燃成分.FRs按化学组成可分为卤系、磷系、氮系、金属和矿物质类等<sup>[1]</sup>,其中卤系FRs具有阻燃效果好、添加量少、对材料性能影响小等优势,一直处于市场领先地位,尤其是溴系阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs).但近年来大量研究表明,多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)、六溴环十二烷(hexabromocyclododecanes, HBCDs)等典型BFRs在环境中普遍存在,并表现出持久性、长距离迁移性、生物富集性和毒性,还可生成毒性更强的羟基/甲氧基代谢物以及溴代二噁英/呋喃,被先后列入斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)清单,在世界范围内逐步禁用.与此同时,其替代品的用量呈现显著增长,相应安全性和风险已成为环境领域新一轮的研究热点.

有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)主要通过凝聚相阻燃,烟和有毒/腐蚀气体生成量少,被认为是BFRs的理想替代品.近年来随着BFRs被逐步禁用,OPEs的全球用量持续攀升:2011年达50余万吨,2015年预估为68万吨<sup>[1]</sup>.我国的OPEs产量也预计以15%/年的速度持续增长,2007年为7万余吨<sup>[2]</sup>,2011年达10万吨<sup>[3]</sup>.但多数OPEs为添加型助剂,极易通过挥发、浸出、产品使用磨损等过程释放进入环境<sup>[4]</sup>.目前OPEs已在全球包括两极在内的空气、水体、土壤和生物体中广泛检出<sup>[5-10]</sup>,并表现出环境持久性、长距离迁移性和生物可利用性,其环境行为归趋和风险迅速引起国内外的广泛关注<sup>[11]</sup>.OPEs种类繁多且来源复杂,化合物之间性质差异大( $\lg K_{OW} = -0.65 \sim 9.49$ ),目前尚未有全面分析环境中可能存在的OPEs及代谢产物的标准方法.多数研究仅针对少数典型OPEs的污染水平和分布特征,对其环境行为的研究尚不够深入.本文检索了近15年的相关文献,综述了OPEs的污染现状及其环境行为、分析方法、毒性等的研究进展,并针对目前存在的问题提出今后的主要研究方向.

## 1 OPEs 的性质及用途(Properties and uses of OPEs)

目前报道的 OPEs 及代表性二酯的结构如图 1 所示. OPEs 由烷基、苯基或卤代烷基取代磷酸上的氢形成, 取代基不同, 其物化性质也存在很大差异.

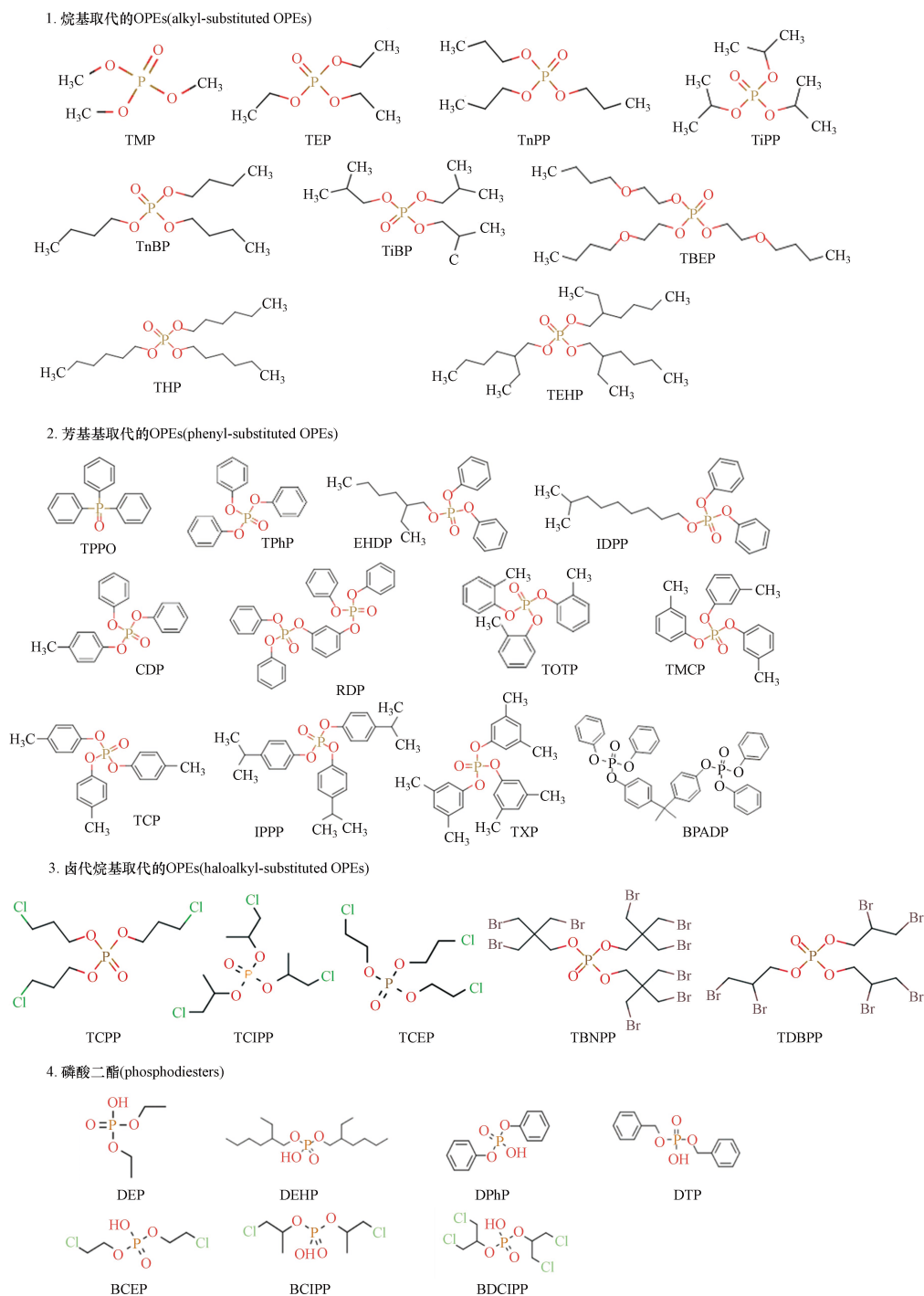


图 1 OPEs 及部分磷酸二酯的化学结构式

Fig.1 Chemical structures of OPEs and some phosphodiesters

表 1 列出了已报道 OPEs 的常用物化性质参数. 其中磷酸三甲酯 (trimethyl phosphate, TMP) 分子量最小 (140.075), 沸点最低 (197 °C), 极性和挥发性均最强 ( $\lg K_{OW} = -0.65$ , 25 °C 蒸气压为 55.5 Pa); 而磷酸三(2-乙基己基)酯 (tris(2-ethylhexyl)phosphate, TEHP) 则极难溶于水 ( $1.46 \times 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\lg K_{OW} = 9.49$ ), 且沸点较高 (449.7 °C), 不易挥发 (25 °C 蒸气压为  $6.07 \times 10^{-7} \text{ mm Hg}$ ).

表 1 OPEs 及部分磷酸二酯的化学信息和物化性质参数<sup>1</sup>

中文名	英文名	缩写	化学式	分子量	CAS	lg $K_{ow}$	沸点 <sup>2</sup> /°C	蒸气压 <sup>3</sup> /mm Hg	水溶解度 <sup>3</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )
Chinese name	English name	Abbreviation	Chemical formula	Chemical weight	CAS	lg $K_{ow}$	Boiling point	Vapor pressure	Solubility
磷酸三甲酯	Trimethyl phosphate	TMP	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> P	140.075	512-56-1	-0.65	197	0.415	3.00×10 <sup>5</sup>
磷酸三乙酯	Triethyl phosphate	TEP	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	182.155	78-40-0	0.8	215	0.165	1.12×10 <sup>4</sup>
三(2-氯乙基)磷酸酯	Tris(2-chloroethyl)phosphate	TCEP	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	285.490	115-96-8	1.44	347.4	3.91×10 <sup>-4</sup>	8.78×10 <sup>2</sup>
磷酸三异丙酯	Tri- <i>n</i> -propylphosphate	TnPP	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	224.234	513-08-6	1.87	281.64	0.0231	8.27×10 <sup>2</sup>
2,2-双(氯甲基)-1,3-丙二基双(2-氯乙基)磷酸酯	2,2-Bis(chloromethyl)-1,3-propanediyl bis(bis(2-chloroethyl)phosphate	V6	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>	582.990	38051-10-4	1.92	620.3	0.0±1.7	—
磷酸三异丙酯	Triisopropyl phosphate	TIPP	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	224.234	513-02-0	2.12	222.2	0.138	5.01×10 <sup>2</sup>
磷酸三(2-氯异丙基)酯	Tris(1-chloro-2-propanyl)phosphate	TCIPP	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	327.570	13674-84-5	2.59	358.5	5.64×10 <sup>-5</sup>	51.9
三苯基氧磷	Triphenylphosphine oxide	TPPO	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> OP	278.285	791-28-6	2.83	462.9	2.82×10 <sup>-7</sup>	62.8
磷酸三(氯丙基)酯	Tris(3-chloropropyl)phosphate	TCPP	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	327.570	26248-87-3	3.11	406.9	4.79×10 <sup>-6</sup>	18.8
磷酸三异丁酯	Triisobutyl phosphate	TIBP	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	266.314	126-71-6	3.60	205	1.28×10 <sup>-2</sup>	16.2
磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯	Tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate	TDCIPP	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P	430.905	13674-87-8	3.65	457.4	2.86×10 <sup>-7</sup>	1.50
磷酸三(2,3-二溴丙基)酯	Tris(2,3-dibromopropyl)phosphate	TDBPP	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Br <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	697.611	126-72-7	3.71	544.2	0.0±1.4	—
磷酸三(丁氧基乙基)酯	Tris(butoxyethyl)phosphate	TBEP	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>7</sub> P	398.472	78-51-3	3.75	413.9	1.23×10 <sup>-6</sup>	1.96
磷酸三(正)丁酯	Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	TnBP	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	266.314	126-73-8	4.00	326.73	3.49×10 <sup>-3</sup>	7.36
磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	TPhP	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	326.283	115-86-6	4.59	412.4	4.72×10 <sup>-7</sup>	1.03
磷酸甲酚二苯酯	Cresyl diphenyl phosphate	CDP	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> P	340.310	26444-49-5	5.25	405.9	1.04×10 <sup>-7</sup>	0.234
磷酸三邻甲苯酯	Tri- <i>o</i> -tolyl phosphate	TOTP	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	368.363	78-30-8	5.48	476.49	0.0±0.9	—
2-乙基己基二苯基磷酸酯	2-ethylhexyl diphenyl phosphate	EHDP	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	362.400	1241-94-7	5.73	421.2	3.34×10 <sup>-5</sup>	6.66×10 <sup>-2</sup>
间苯二酚双(二苯基)磷酸酯	Resorcinol bis(diphenyl)phosphate	RDP	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>	574.454	57583-54-7	5.97	587.1	0.0±1.6	—

续表 1

中文名	英文名	缩写	化学式	分子量	CAS	lg $K_{OW}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	蒸气压/mm Hg	水溶解度 <sup>3</sup> /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Chinese name	English name	Abbreviation	Chemical formula	Chemical weight	CAS	lg $K_{OW}$	Boiling point	Vapor pressure	Solubility
磷酸三间甲苯酯	Tri- <i>m</i> -cresyl phosphate	TMCP	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$	368.363	563-04-2	6.34	441.7	$1.09\times 10^{-7}$	$1.84\times 10^{-2}$
磷酸三对甲苯酯	Tri- <i>p</i> -cresyl phosphate	TCP	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$	368.363	1330-78-5	6.34	476.49	$3.49\times 10^{-8}$	$1.84\times 10^{-2}$
磷酸三己基酯	Trihexyl phosphate	THP	$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{P}$	350.474	2528-39-4	6.76	354.1	$2.47\times 10^{-6}$	$1.03\times 10^{-2}$
磷酸异葵基二苯酯	Isodecyl diphenyl phosphate	IDPP	$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{P}$	390.453	29761-21-5	7.28	448.4	$4.72\times 10^{-8}$	$2.13\times 10^{-3}$
磷酸三(二甲苯)酯	Tris(3,5-xylene) phosphate	TXP	$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$	410.443	25155-23-1	7.98	490.8	$2.06\times 10^{-8}$	$4.00\times 10^{-4}$
磷酸三(三溴新戊基)酯	Tris(tribromo neopentyl) phosphate	TBNPP	$\text{C}_{15}\text{H}_2\text{Br}_3\text{O}_4\text{P}$	1018.458	19186-97-1	8.51	595.9	$0.0\pm 1.6$	—
双酚A双磷酸二苯酯	Bisphenol A diphenyl phosphate	BPADP	$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{P}_2$	692.630	5945-33-5	8.66	679.6	$0.0\pm 2.0$	—
异丙基化磷酸三苯酯	Tris( <i>p</i> -isopropylphenyl) phosphate	IPPP	$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{P}$	452.522	68937-41-7	9.07	489.7	$2.06\times 10^{-8}$	$2.59\times 10^{-5}$
磷酸三(2-乙基己基)酯	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP	$\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{P}$	434.633	78-42-2	9.49	449.67	$6.07\times 10^{-7}$	$1.46\times 10^{-5}$
磷酸二乙酯	Diethyl phosphate	DEP	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P}$	154.102	598-02-7	0.32	200.3	$1.84\times 10^{-3}$	$3.84\times 10^4$
磷酸双(2-氯乙基)酯	Bis(2-chloroethyl) phosphate	BCEP	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}$	222.992	3040-56-0	0.83	301.8	$4.42\times 10^{-6}$	$6.46\times 10^3$
磷酸双(2-氯丙基)酯	Bis(2-chloropropyl) phosphate	BCIPP	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}$	251.045	789440-10-4	0.91	316.2	$0.0\pm 1.4$	—
磷酸二(1,3-二氯-2-丙基)酯	Bis(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	BDCIPP	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{P}$	319.935	72236-72-7	2.18	396.9	$2.58\times 10^{-8}$	$1.30\times 10^2$
磷酸二丁酯	Dibutyl phosphate	DBP	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$	210.208	107-66-4	2.29	275.3	$1.82\times 10^{-5}$	$4.30\times 10^2$
磷酸二苄酯	Dibenzyl phosphate	DTP	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$	278.240	1623-08-1	2.76	427.6	$1.26\times 10^{-8}$	72.4
磷酸二苯酯	Diphenyl phosphat	DPhP	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P}$	250.187	838-85-7	2.88	377.7	$9.12\times 10^{-8}$	82.4
磷酸二(2-乙基己基)酯	Bis(2-ethylhexyl) phosphate	DEHP	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$	322.421	298-07-7	6.07	400.41	$1.80\times 10^{-7}$	$5.93\times 10^{-2}$

<sup>1</sup> 数据来自EPI计算和ACD/Labs计算; <sup>2</sup> 760mm Hg条件下数据; <sup>3</sup> 25  $^{\circ}\text{C}$ 条件下数据。Data were calculated via EPI Suite 4.0 and ACD/Labs; <sup>2</sup> Data at 760mm Hg; <sup>3</sup> Data at 25  $^{\circ}\text{C}$ .

根据取代基是否含有卤原子可将 OPEs 分为卤代 OPEs 和非卤代 OPEs。其中, 卤代烷基取代的 OPEs 主要用作阻燃剂, 如磷酸三(2-氯乙基)酯(tris(2-chloroethyl)phosphate, TCEP)、磷酸三(2-氯丙基)酯(tris(2-chloropropyl)phosphate, TCPP)、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯(tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate, TDCIPP)等。这些 OPEs 中的氯原子可使可燃气体失去 H<sup>+</sup>和 OH<sup>·</sup>自由基, 从而减缓燃烧速率, 阻止火势扩散, 常被用于聚氨酯泡沫等材料的阻燃。除卤代 OPEs 外, 一些烷基或苯基取代的非卤代 OPEs 也具有阻燃性能, 其被加热后可形成强脱水剂聚偏磷酸, 使得聚合物表面迅速脱水形成炭化层, 隔绝氧气和材料表面接触, 从而达到阻燃目的<sup>[12]</sup>。

除阻燃性能外, 烷/苯基取代的 OPEs 还表现出优良的增塑和润滑效果, 是常用的增塑剂、去泡剂、液压剂等, 被广泛用于建筑材料、电子电器、塑料、家装饰品、纺织品、地板蜡、油漆、涂料等行业。如磷酸三苯酯(triphenyl phosphate, TPhP)是不饱和聚酯树脂和聚氯乙烯常用的增塑剂<sup>[13]</sup>; 磷酸三丁氧乙酯(tris(butoxyethyl)phosphate, TBEP)、TPhP 和磷酸三正丁酯(tri-*n*-butyl phosphate, TnBP)可充当液压油、润滑液、转化液、机油等的极压剂和抗磨剂; TnBP 可用作去泡剂和核燃料萃取剂等。

## 2 OPEs 的污染现状(Pollution status of OPEs)

### 2.1 水体

水体是目前开展 OPEs 研究最多的环境介质。已有研究表明, 环境水体中的 OPEs 主要来源于工业/城市污水、垃圾渗滤液、干湿沉降、地表径流传输、城市保洁和雨水冲刷等<sup>[14-16]</sup>。多数 OPEs 水溶性较强(表 1), 地表水浓度在几 ng·L<sup>-1</sup> 到几 μg·L<sup>-1</sup> 之间, 在污水中浓度可达数十 μg·L<sup>-1</sup>, 在水体沉积物中的浓度一般为几到数百 ng·g<sup>-1</sup>, 污水处理厂活性污泥中的 OPEs 可高达数百 ng·g<sup>-1</sup> 到数百 μg·g<sup>-1</sup>。

#### 2.1.1 污水和活性污泥

污水中 OPEs 的浓度和组成与其用途用量、理化性质、样品类型和来源密切相关: 生活污水和工业污水中的优势 OPEs 略有不同, 不同地区/国家的样品数据及其中相同 OPEs 的污水-污泥分配比例均存在显著差异<sup>[17]</sup>。

现有研究表明, 生活污水中丰度较高的 OPEs 有 TBEP、TCPP、TCEP、TnBP 等, 浓度在几百 ng·L<sup>-1</sup> 到数十 μg·L<sup>-1</sup>。Pang 等<sup>[18]</sup>对河南 24 家污水处理厂(1 家纯工业污水, 其余为纯生活污水或混合污水)的样品进行了分析, 其中 OPEs 的总浓度在 38.6—508 ng·L<sup>-1</sup> 范围内, 以 TBEP、TCEP、TCPP 和 TnBP 为主。Gao 等<sup>[19]</sup>分析了 2008—2014 年北京 8 家污水处理厂(包括生活和工业污水)污泥中的 OPEs, 发现 TEHP、磷酸三对甲苯酯(tri-*p*-cresyl phosphate, TCP)和 TBEP 是优势污染物, 检出率 100%, 平均浓度分别为 232、137、90 ng·g<sup>-1</sup>, 此外, 强极性的 TMP 在污泥中的平均浓度也达到了 1.2 ng·g<sup>-1</sup>。Zeng 等<sup>[20]</sup>研究了珠三角一生活污水厂脱水污泥中的 OPEs, 发现 TnBP、TBEP 和 TPhP 的含量最高, 浓度分别为 7.1—804.9 ng·g<sup>-1</sup>、25.1—783.7 ng·g<sup>-1</sup> 和未检出(n.d.)—656.7 ng·g<sup>-1</sup>。

对于工业污水, 孙佳薇等<sup>[21]</sup>发现 TDCIPP 在电子厂和汽车部件厂污水进水中占绝对主导地位(>90%), 浓度在 73.76—222.65 μg·L<sup>-1</sup> 之间, 而 TnBP 和 TBEP 则是相应污泥中的主要成分, 浓度在 n.d.—300 μg·g<sup>-1</sup>。赵赛等<sup>[22]</sup>分析了合肥市电子电器、汽车部件、医药等污水处理厂进出水中的 OPEs, 其中 TCEP 和 TCPP 两种氯代 OPEs 在进水中占比达 79%, 浓度分别为 546.69 ng·L<sup>-1</sup> 和 324.42 ng·L<sup>-1</sup>, 而 TBEP、TEHP 和 TnBP 等烷基 OPEs 在进水中的比例只占 19%。同样是对电子电器厂污水的研究, Xu 等<sup>[23]</sup>的分析结果显示进水中 OPEs 的总浓度为 65.8—2842 ng·L<sup>-1</sup>, 氯代 OPEs 的丰度均较高, 这与其它研究相似, 但 TDCIPP 浓度仅为 7.6 ng·L<sup>-1</sup>。由此可见, 氯代 OPEs 是电子电器工业污水中的特征污染物, 这与其主要用作阻燃剂有关。Xu 等<sup>[23]</sup>还发现油漆涂料污水中 TPhP 的浓度最高, 纺织污水中 TnBP 的丰度最高, 而纸板纸箱污水中磷酸三(2-氯异丙基)酯(tris(1-chloro-2-propanyl)phosphate, TCIPP)和 TPhP 的浓度是所有污水样品中最高的, 分别为 638 ng·L<sup>-1</sup> 和 290 ng·L<sup>-1</sup>。

一般认为, 烷基和苯基取代的 OPEs 在常规污水处理过程中可被有效去除, 而氯代 OPEs 的去除率较低。但实际研究结果并非如此: 并非所有烷基/苯基取代 OPEs 都能被有效去除, 也并非所有氯代 OPEs 的去除率都偏低, OPEs 的去除率受污水处理工艺、pH 等因素影响。孙佳薇等<sup>[21]</sup>对比了 8 个污水处理厂(7 个为厌氧-缺氧-好氧(anaerobic-anoxic-oxic, A<sup>2</sup>/O)工艺, 1 个为氧化沟)进出水中 OPEs 的浓

度,发现多数污水厂对 TCEP、TCPP 和 TDCIPP 的去除率 $<50\%$ ,但其中 3 个采用 A<sup>2</sup>/O 工艺的污水厂对 TDCIPP 的去除率 $>87\%$ ,甚至可达 99%;此外 8 个污水厂对优势 TnBP 的去除率均不理想,其中 4 个去除率 $<65\%$ ;大部分污水厂对 TBEP 的去除率均 $>89\%$ ,但有 2 个污水厂的 TBEP 去除率很低,仅为 8% 和 44%,这两个污水厂对其它 OPEs 的去除率也偏低(8%—87%)。赵赛等<sup>[22]</sup>也发现,经过厌氧池、氧化沟等处理工艺后,大部分烷基和苯基取代 OPEs 的去除率可 $>70\%$ ,但 TnBP 的去除率只有 62%;氯代 OPEs 中 TCEP 的去除率为 29%,而 TCPP 和 TDCIPP 的出水浓度比进水浓度还高,作者推测可能是输水管道中存在氯代 OPEs 释放所致。Xu 等<sup>[23]</sup>的出水数据也表明,部分污水厂对 TnBP 的去除率不佳,但 TCIPP 的去除率却可达到 99%,而其它含氯 OPEs 的出水浓度高于进水浓度。由此可见,虽然同样是 A<sup>2</sup>/O 工艺,但不同污水厂对同种 OPEs 的去除率却存在很大差别,说明还有其它影响 OPEs 去除率的关键因有待于进一步深入研究。

国外污水厂的研究结果也呈现类似规律。Woudneh 等<sup>[24]</sup>研究了加拿大生活污水处理厂进出水中的 13 种 OPEs,发现进水中的 OPEs 以 TBEP、TnBP 和 TCEP 为主,浓度分别为 3293、747、598 ng·L<sup>-1</sup>,经过生化处理后浓度分别下降为 547、581、133 ng·L<sup>-1</sup>;对于氯代 OPEs,TCPP 的出水浓度大于进水浓度,TDCIPP 的进出水含量相同,这与赵赛等<sup>[22]</sup>的研究结果相似;此外污泥中 TBEP 的浓度最高(达 1069 ng·g<sup>-1</sup>,占总 OPEs 的 50% 以上),其次是 TCPP(196 ng·g<sup>-1</sup>)和 TnBP(174 ng·g<sup>-1</sup>)。Kim 等<sup>[25]</sup>发现美国纽约州一个生活污水厂样品中的 TBEP 浓度最高(69500 ng·L<sup>-1</sup>),其次为 TCIPP(14500 ng·L<sup>-1</sup>);3 种氯代 OPEs(TCIPP、TCEP 和 TDCIPP)和 2 种烷基 OPEs(TiBP 和 TnBP)在初级和次级出水中的去除率均为负值(即出水浓度高于进水浓度),作者认为这可能与污染物物化性质和微生物利用率低有关,但没有进一步解释。Schreder<sup>[15]</sup>也发现氯代 OPEs 去除率出现负值的现象。

### 2.1.2 地表水与沉积物

工业和生活污水排放已被证实是地表水体中 OPEs 的最主要来源<sup>[16]</sup>,由于不同地区的工业/污水处理程度、排放结构等存在差异,其地表水体中 OPEs 的污染浓度、种类、组成和空间分布也不尽相同,其中地表水中检出率较高的 OPEs 主要是难降解的氯代 OPEs、TBEP、TEP、TnBP 等,而沉积物中丰度较高的 OPEs 为亲脂性强的 TEHP 和 TPhP。

在我国,Wang 等<sup>[26]</sup>研究了环渤海地区 40 条河流水体中 11 种 OPEs 和三苯基氧膦(triphenylphosphine oxide, TPPO)的时空分布,发现 TCPP、TCEP、TDCPP 等氯代 OPEs 占 OPEs 总量的 69%—99%,说明华北地区生产/使用的 OPEs 以氯代 OPEs 为主,OPEs 合成中间体 TPPO 在样品中浓度也较高,为 0.7—5852 ng·L<sup>-1</sup>,应引起关注。陈玫宏等<sup>[27]</sup>发现,太湖水中的 OPEs 以 TEP 和 TCPP 为主,浓度分别为 120—1421 ng·L<sup>-1</sup> 和 12—287 ng·L<sup>-1</sup>,25 个水样中仅有 1 个样品检出了 TBEP;相应沉积物样品中的 OPEs 则以 TPhP(n.d.—54.7 ng·g<sup>-1</sup>)和 TEHP(4.4—377 ng·g<sup>-1</sup>)为主,TEP 和 TCPP 的浓度较低(n.d.—2.6 ng·g<sup>-1</sup>)。另有关于太湖的研究也得到类似结果<sup>[28]</sup>:TEP 和 TCPP 是水样中的优势 OPEs,浓度分别为 53—1400 ng·L<sup>-1</sup> 和 12—290 ng·L<sup>-1</sup>,TBEP 浓度仅为 n.d.—2.7 ng·L<sup>-1</sup>,沉积物中的 OPEs 以 TPhP 和 TEHP 为主,浓度分别为 n.d.—55 ng·g<sup>-1</sup> 和 4.4—380 ng·g<sup>-1</sup>。吴迪等<sup>[29]</sup>发现,成都锦江地表水中的优势 OPEs 为 TBEP,浓度为 27.68—10186.61 ng·L<sup>-1</sup>,相应沉积物中 TBEP 浓度(64.46—225.03 ng·g<sup>-1</sup>)远高于 TPhP(8.36—14.10 ng·g<sup>-1</sup>)和 TEHP(4.78—7.66 ng·g<sup>-1</sup>),说明当地的 TBEP 污染十分严重。

珠三角是我国改革开放先行地区,工业和经济发展迅速,汽车、电子电器、塑料等工业众多,其环境中的阻燃剂和增塑剂污染近年来受到大量关注<sup>[30-33]</sup>。2016 年刘静等<sup>[30]</sup>发现 TBEP(n.d.—200 ng·g<sup>-1</sup>)、TnBP(3.21—178 ng·g<sup>-1</sup>)、TCEP(3.54—75.4 ng·g<sup>-1</sup>)、TCPP(2.47—62.6 ng·g<sup>-1</sup>)和 TPhP(2.74—58 ng·g<sup>-1</sup>)是珠江广州段沉积物中的优势 OPEs。同年 Tan 等<sup>[31]</sup>也报道了这一结果,但部分化合物浓度与刘静<sup>[30]</sup>等的数据存在差异,这可能与采样点位置和采样季节不同有关。2018 年 Zeng 等<sup>[32]</sup>再次证实珠江广州段沉积物中的 OPE 以 TPhP、TBEP 和 TnBP 为主,浓度与两年前没有明显变化,同时作者发现珠江佛山段沉积物中的 TPhP 浓度达到 56.6—70.5 ng·g<sup>-1</sup>,远超珠三角其它河段,但其 TBEP 和 TnBP 的浓度相对较低,说明该城市生产/使用的 OPEs 主要是 TPhP。与沉积物不同的是,珠三角地表水中的 OPEs 以 TnBP(29.6—125 ng·L<sup>-1</sup>)、TCEP(21.2—102 ng·L<sup>-1</sup>)和 TCPP(32.3—215 ng·L<sup>-1</sup>)为主<sup>[33]</sup>,这与不同 OPEs 的物化性质和沉积物-水分配系数有关。上述研究表明,珠三角地区主要生产/使用的

OPEs 是 TBEP、TnBP、TCEP、TCPP、TPhP 等。

国际上对于地表水中的 OPEs 也有大量报道。Kim 等<sup>[34]</sup>调查了美国多个河流和湖泊中 14 种 OPEs 的污染水平和组成特征,发现 TBEP、TCEP、TCIPP 和 TDCIPP 为其主要污染物,其中 TBEP 的浓度最高达  $689 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均浓度在  $43.8\text{—}66.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,3 种氯代 OPEs 的浓度范围分别为 TCEP:  $14.6\text{—}17.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,TCIPP:  $59.4\text{—}74.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,TDCIPP:  $20.9\text{—}21.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,但样品中 TPhP 和 TnBP 的含量均较低。Wolschke 等<sup>[35]</sup>发现德国易北河水中的优势 OPEs 为 TEP、TDCIPP、TCIPP 和 TCEP,平均浓度依次为 168、155、126 和  $81 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,而 TnBP 的含量较低,TBEP 未检出。与我国的数据相比,欧美等区域地表水中的 OPEs 以氯代 OPEs 为主,但 TPhP 和 TnBP 的相对比例较低。这种组成差异应该与不同国家/地区的消费和产业结构有关,但截止目前尚未有各国生产使用 OPEs 种类用量的详细数据。

### 2.1.3 自来水

除污水和地表水外,OPEs 在世界各国多个城市的自来水中也被广泛检出。

Li 等<sup>[36]</sup>报道了我国 8 个城市自来水中 OPEs 的总浓度在  $85.1\text{—}325 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,以 TBEP、TPhP 和 TCPP 为主,浓度范围依次为  $19.5\text{—}81.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.57\text{—}14.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $1.33\text{—}16.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,而 TDCIPP、2-乙基己基二苯基磷酸酯(2-ethylhexyl diphenyl phosphate, EHDP)和 TEHP 仅在两个城市的自来水中检出。朱孔睿等<sup>[37]</sup>调查了我国 11 个城市自来水厂水源水中 OPEs 的污染情况,发现 TnBP、TEHP、TEP 和 TCPP 的浓度最高,平均值分别为 93.91、189.02、42.53、 $56.38 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;同时作者发现,在不同自来水处理工艺中,以硫酸铝为混凝剂时对 TDCIPP、TCP、TBEP 等 OPEs 的去除率可达 100%,投加臭氧对苯系 OPEs 的去除率比较明显,Calgon F300 活性炭对 OPEs 的吸附去除率可达 81.33%。

对美国纽约州 58 个自来水样品的调查结果表明<sup>[34]</sup>,TBEP 和 TCIPP 为优势 OPEs,检出率  $>90\%$ ,平均浓度分别为  $10.16 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $11.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;TnBP 的检出率仅 40%,但最高浓度达  $133 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,是所有检出 OPEs 中的最高浓度;TPhP 的检出率为 0。Cristale 等<sup>[38]</sup>发现西班牙一自来水厂进水中的 OPEs 以 TCEP、TCPP 和 TDCIPP 为主,浓度分别为 320、220、 $30 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,经过臭氧化/颗粒活性炭过滤后 TCEP 降为  $210 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,TCPP 降为  $30 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,而经过超滤/反渗透处理工艺后 TCEP 降为  $70 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,TCPP 降为  $20 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,认为后者对 OPEs 的去除率更优;此外采用臭氧化/颗粒活性炭工艺处理时,臭氧化后水中 TCEP 的浓度为  $110 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,但经过活性炭后浓度又升为  $210 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这一发现与一些污水处理厂的研究结果类似,说明自来水厂也可能存在类似管道引入 OPEs 的现象。

## 2.2 空气和灰尘

### 2.2.1 环境大气

OPEs 在国内外各地的环境大气中普遍存在,浓度在几十到几千  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  之间,电子垃圾拆解、工业活动等是大气中 OPEs 的主要污染来源<sup>[39-40]</sup>,TCIPP、TCP、TPhP、TnBP 等是各地大气中常见的优势 OPEs,但不同区域大气中 OPEs 的组成各异,城市地区主要受当地城市活动和工业结构的组成及迁移变化影响,偏远地区则受 OPEs 污染源变化及大气迁移转化过程影响<sup>[39]</sup>。此外,季节、温度和气候变化等均会影响大气中 OPEs 的浓度和组成<sup>[41-44]</sup>。

Zeng 等<sup>[39]</sup>研究了华南地区电子垃圾拆解厂(清远)、对照点(肇庆鼎湖山)、城市工业区和非工业区(广州等)大气  $\text{PM}_{2.5}$  中的 OPEs,发现电子垃圾拆解厂附近的 OPEs 浓度平均值达  $12625 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,以 TCIPP、TCP 和 TPhP 为主,远超对照点和城市样品数据,证实电子垃圾拆解可释放大量的 OPEs;电子垃圾拆解和城市工业活动均对对照点大气  $\text{PM}_{2.5}$  中的 OPEs 有明显贡献,但对照点 OPEs 的污染组成与电子垃圾拆解区和工业区并不完全相同,这可能是大气运输或大气反应损失所致。Wang 等<sup>[40]</sup>也报道了清远电子垃圾拆解厂和广州、佛山等城市大气  $\text{PM}_{2.5}$  中的 OPEs,与 Zeng 等<sup>[39]</sup>的结果不同,清远电子垃圾拆解厂大气  $\text{PM}_{2.5}$  中 OPEs 的浓度平均值( $4350 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )低于广州等城市(平均  $5815 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),且前者以 TPhP、TCIPP 和 TCP 为主,后者以 TCP、TCIPP 和 TnBP 为主。目前对于国外大气中的 OPEs 也有不少报道。2013 年 Salamova 等<sup>[45]</sup>报道了美国五大湖区芝加哥、克利夫兰等 5 个采样点大气中的 OPEs,其中,芝加哥大气中的 TCIPP 浓度最高,其次为 TBEP、TnBP 和 TCEP;克利夫兰空气中 OPEs 的污染水平和组成与芝加哥相近,这两个经济发达城市的苯基 OPEs 浓度显著高于其它地区。这种 OPEs 组成模式与我国存在较大差别,与国内外工业结构及生产/使用的优势 OPEs 不同有关。2020 年



该团队<sup>[46]</sup>再次采集和分析了相同采样点大气中的 OPEs,发现各 OPEs 的相对比例与 2013 年的结果类似,但总体浓度均有下降,5 个采样点中仍以芝加哥和克利夫兰的污染最为严重,但此前污染较低的两个采样点的 TCIPP 浓度呈现明显增加,其中 Point Petre 大气中的 TCIPP 浓度甚至超过了芝加哥,作者推测这可能与当地一些工业迁移趋势有关。

季节对大气中 OPEs 的浓度和组成有明显影响. Liang 等<sup>[41]</sup>发现天津市冬夏两季大气中总 OPEs 含量没有明显差异,但夏季大气中 TnBP 和 TCIPP 的含量明显高于冬季大气,而冬季大气中另外一些 OPEs(TnBP, TiBP, TCEP, TEHP)的含量则明显高于夏季大气. Li 等<sup>[42]</sup>的研究也得出了相似结论,作者发现我国渤海黄海一带大气中的 9 种 OPEs 以 TCPP、TCEP、TiBP 和 TnBP 为主,春夏秋冬季大气中 OPEs 总浓度的平均值分别为 220、190、210、200  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,没有明显季节变化,但其气相和颗粒相浓度表现出一定的季节变化:夏季气相中总 OPEs 及个别 OPEs 的浓度显著高于冬季样品,而冬季颗粒相中的 TPhP 和 TEHP 浓度显著高于夏季样品;作者认为颗粒相浓度并不能很好的反映当地大气中 OPEs 的季节变化,因为冬季气团大部分源于蒙古利亚和俄罗斯,而夏季气团则主要源于黄海;经初步估算,该区域 OPEs 的大气年沉降量为每年 12 吨。

OPEs 可随大气发生迁移. 房晓静等<sup>[47]</sup>提出 OPEs 的归宿主要包括大气迁移和沉降,气团来源是影响 OPEs 浓度分布的主要因素. Javier 等<sup>[48]</sup>报道了地中海和黑海附近大气中 14 种 OPEs 的总浓度在 400—6000  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  范围内,优势 OPEs 为 TCEP、TCPP、TiBP 和 TnBP,这一组成与 Li 等<sup>[42]</sup>的结果相似,但作者预计每年会有 13—260 吨 OPEs 通过大气沉降到该区域,高于 Li 等<sup>[42]</sup>的预测结果,作者解释这可能是因为样品采集点靠近污染源. Castro-Jiménez 等<sup>[49]</sup>发现浓度本应较高的 TCPP 在北非突尼斯沿海大气中的浓度远低于其他海洋大气,认为除区域排放模式差异外,较强的太阳辐射可能会加快大气中此类 OPEs 的降解. 对日本海、北太平洋、我国东海等<sup>[50-51]</sup>海域大气中的优势 OPEs 为 TCEP、TCPP 等氯代 OPEs,但 TDCIPP 浓度并不高,仅个别样品例外. Na 等<sup>[43]</sup>研究了大气中 OPEs 从西北太平洋到北冰洋的迁移规律,提出温度可能是 OPEs 长距离迁移的驱动因素. 侯超等<sup>[44]</sup>报道了 OPEs 在极地大气的迁移行为,同样提出温度可能是影响大气 OPEs 空间分布的驱动因素之一, TCEP 和 TCPP 的海气交换净通量由大气指向海水,说明氯代 OPEs 在极地发生了大气沉降现象,也侧面表明氯代 OPEs 正在逐步进入极地,需要引起关注;另外,作者认为科考站附近的人类活动是极地氯代 OPEs 的潜在来源之一. Wang 等<sup>[52]</sup>报道了南极中国长城站 2014—2018 年大气中 OPEs 的总浓度为 33.9—404  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,其中 TnBP 在颗粒相中占主导地位,TCIPP 和 TCEP 则是气相中的优势 OPEs,且其浓度在一年内增长了 1 倍,说明氯代 OPEs 正在持续进入南极地区;作者认为大气长距离迁移是南极大气中 OPEs 的主要来源,但 TnBP 的持久性和温度依赖性均较低,其通过大气迁移进入极地的过程仍需探究,作者猜想可能与 TnBP 能和颗粒相高效结合有关。

### 2.2.2 室内灰尘

如前所述, OPEs 被广泛用于电子产品、家具装饰品、纺织品等室内/车内易燃物品的阻燃和增塑,目前在中国<sup>[53-57]</sup>、美国<sup>[57-58]</sup>、挪威<sup>[59]</sup>、荷兰<sup>[60]</sup>、埃及<sup>[61]</sup>等多个国家的居民室内、工厂车间及汽车内灰尘中检出高浓度的 OPEs,最高可达几  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  甚至几百  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,电子垃圾拆解区室内灰尘中的 OPEs 浓度甚至超过了传统最优势的 BFRs<sup>[53]</sup>。

He 等<sup>[53]</sup>于 2015 年采集并分析了清远电子垃圾拆解厂车间、拆解厂附近及广州市居民室内灰尘中的 OPEs,发现电子垃圾拆解车间灰尘中的 OPEs 浓度显著高于其它地区,其中磷酸三对甲苯酯(tri-*p*-cresyl phosphate, TCP)浓度最高(范围 0.52—46.6  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均值 15.3  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),其次为 TCIPP(平均浓度 7.18  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )和 TPhP(6.7  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),其余 OPEs 浓度和的平均值为 300  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;广州室内灰尘中的 OPEs 则以 TCEP 为主(平均浓度 5.18  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),其次是 TDCIPP、TCPP、TnBP、TCP、EHDP 等,平均浓度在 0.71—1.26  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  之间. Christia 等<sup>[54]</sup>2017 年采集了 10 个广州家庭的室内灰尘样品并进行 OPEs 分析,同样发现 TCIPP、TCEP 和 EHDP 是其中的优势 OPEs,平均浓度分别为 797、493、204  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,TCIPP 和 TCEP 的最高浓度分别达到 6137  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和 3809  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . 这两篇报道均表明氯代 OPEs 是广州市室内灰尘中的优势 OPEs,浓度在几百—几千  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  之间. Du 等<sup>[56]</sup>于 2020 年也报道了清远电子垃圾拆解车间灰尘中的优势 OPEs 为 TCIPP、TPhP 和 TCP 的同分异构体磷酸三邻甲苯酯(Tri-*o*-totyl phosphate,

TOTP), 浓度范围(平均值)分别为 0.48—24.6 (4.84)  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、0.69—8.42 (2.17)  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  和 0.13—13.4 (1.77)  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 但与 He 等<sup>[53]</sup>2015 年的数据相比, 这些优势 OPEs 的浓度有所下降, 这可能与当地对粗放式电子垃圾拆解行业的管理和规范有关. Tan 等<sup>[57]</sup> 分析并比较了广州和美国卡本代尔室内灰尘中的 OPEs 和磷酸二酯, 发现后者的 OPEs 浓度明显高于广州, 其中 TBEP 和 TCIPP 的浓度差异最为明显 (卡本代尔: 19500  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和 5600  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 广州: 408  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和 695  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 说明两地室内产品中所使用的 OPEs 存在较大差异; 两地样品中多数磷酸二酯的浓度没有明显差别, 但磷酸二苯酯 (diphenyl phosphate, DPhP) 的浓度差异显著, 最高达 20 倍, 具体原因尚不清楚.

Du 等<sup>[56]</sup> 和 Tan 等<sup>[57]</sup> 分别计算了广州和清远地区不同人群通过室内灰尘接触对 OPEs 和磷酸二酯的日摄入量, 其中广州成年人为 16.1 和 4.1, 儿童为 502 和 129<sup>[56]</sup>; 清远非电子垃圾拆解工人为 11.2 和 2.7, 而电子垃圾拆解厂工人为 48.5 和 60.6. 可见电子垃圾拆解工人对灰尘中 OPEs 的暴露水平显著高于普通城市居民, 同等条件下儿童的暴露风险远高于成人.

OPEs 在车用塑料和织物中的大量使用使得车内微环境中的 OPEs 污染也受到不少研究人员的关注. 荷兰一项研究<sup>[60]</sup> 发现汽车座位附近 8 个灰尘样品中的 TBEP 平均浓度为 42  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , TDCIPP 的平均浓度高达 110  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 研究人员推测电子仪表、皮革纺织品等汽车用品可能是车内灰尘中 OPEs 的污染来源. Fang 等<sup>[58]</sup> 发现美国车内灰尘中的 2,2-双(氯甲基)-1,3-丙二基双(2-氯乙基)磷酸酯 (2,2-bis(chloromethyl)-1,3-propanediyl bis(bis(2-chloroethyl)phosphate, V6) 和 TCEP 浓度分别为 103  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和 1080  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 远高于其在居民室内灰尘中的浓度, 且 V6 和 TCEP 的浓度显著相关.

### 2.3 土壤

土壤中的 OPEs 近年来也受到了广泛关注<sup>[62-71]</sup>, 其污染浓度在几  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  到上千  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  之间, 其中人类活动密集场所污染相对严重. TBEP、TEHP、TPhP、TCP 和氯代 OPEs 是土壤中常报道的优势 OPEs, 但国内外不同地区的差别较大, 与各地的产业结构有关.

在国内, 温佳欣<sup>[62]</sup> 于 2010 年报道了广州市土壤中 OPEs 的总浓度在 31.7—503.0  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  之间; 相比于烷基和苯基取代的 OPEs, 氯代 OPEs 如 TCPP 和 TDCIPP 的浓度较高, 分别为 n.d.—13.7  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和 n.d.—214  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 为主要污染物; 工业区、垃圾转运站和交通主干道土壤中的 OPEs 污染较为严重. 2017 年 Cui 等<sup>[63]</sup> 对广州市土壤的报道与温佳欣<sup>[62]</sup> 的结果相近, TBEP(42.8%±15.4%)、TCP(17.2%±11.9%)、TnBP(10.9%±6.85%)和 TCEP(9.70%±9.56%)为主要污染物, 城市道路绿化带和人类活动密集场所土壤中 OPEs 污染相对严重. 印红玲等<sup>[64]</sup> 于 2014 年报道了成都市土壤中的 OPEs, 其中 TBEP 为优势污染物, 占 OPEs 总浓度的 52%—92%, 其次是 TCEP 和 TnBP, 但 TEHP、TPhP 和其他氯代 OPEs 的含量极低. 2018 年 He 等<sup>[65]</sup> 研究了我国 89 个城市住宅土壤中的 OPEs, 发现住宅土壤中的 OPEs 浓度与点源土壤相比偏低, 说明前者受 OPEs 污染的程度较小; 在这些土壤样品中, TCIPP 为主要污染物, 其次为 TBEP、TCEP 和 TPhP; 空间分布结果表明环渤海、长三角和山西省土壤中的 OPEs 污染程度较高. 2019 年 Wang 等<sup>[66]</sup> 调查了全国范围土壤中的 OPEs, 发现北京(126  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )、上海(388  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )和广州(430  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )城市土壤中的 OPEs 污染最为严重, 氯代 OPEs 是主要污染物, 占总 OPEs 浓度的 74% 以上. Wan 等<sup>[70]</sup> 研究了河北省塑料回收厂及附近农场土壤样品中的 OPEs, 前者浓度为 38—1250  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 后者的 OPEs 含量和组成前者显著相关, 均以 TBEP 和 TCEP 为主, 两者在过半数样品中的浓度比例>50%, 说明塑料废物回收过程中的 OPEs 污染释放是其周边土壤中 OPEs 的主要污染源. Pang 等<sup>[71]</sup> 研究了 4 种不同类型土壤对 OPEs 的吸附情况, 发现土壤中的有机碳含量会影响 OPEs 在土壤上的吸附动态平衡过程, 随着土壤中溶解有机碳浓度的增加, OPEs 的平衡浓度持续下降, 当前者浓度为 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时可使土壤中 OPEs 的毒性降低 53%—60%.

在国外, 2010 年 Elke<sup>[67]</sup> 报道了德国 8 种土壤样品的 OPEs, 其中 TCEP 的浓度为 n.d.—18.2  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , TCPP 为 0.59—8.33  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , TBEP 为定量限(LOQ)—13  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 作者认为研究选取的采样点不受河水灌溉或污水污泥扩散影响, 由此推断相应土壤中的 OPEs 污染与大气沉降过程有关. Kurt-Katakus 等<sup>[68]</sup> 于 2017 年采集并分析了土耳其布尔萨 8 个采样点的土壤样品, OPEs 总浓度在 38—468  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  之间, 其中 6 个样品中的 OPEs 以烷基 OPEs 为主, 剩余 2 个样品则以氯代 OPEs 为主, 从郊区到城市和工业区, 烷基 OPEs 对样品中总 OPEs 的贡献比例降低, 而氯代 OPEs 的贡献率则上升; 作者通过比较土壤和

空气中 OPEs 的含量, 推测空气中的 OPEs 可能有部分来自于土壤. 尼泊尔加德满都<sup>[69]</sup> 土壤样品中的 OPEs 以 TCP (17—25300 ng·g<sup>-1</sup>)、TCIPP (11.2—991 ng·g<sup>-1</sup>) 和 TEHP (8.52—858 ng·g<sup>-1</sup>) 为主, 其余 OPEs 的浓度平均值在 18.7—37.9 ng·g<sup>-1</sup> 之间; 其较高的 OPEs 污染浓度可能与消费材料的终端使用、交通排放及采样点靠近工业区等有关; 此外, 作者还发现 OPEs 总浓度与土壤中的总有机碳和黑炭含量存在中度正相关, 表明土壤有机碳与 OPEs 的污染分布有一定关联.

## 2.4 生物体

虽然研究相对有限, 但 OPEs 在生物体内的频繁检出已经证实其具有一定的生物可利用性, 但不同 OPEs 在不同物种中的生物富集特征存在很大差异.

Santin 等<sup>[72]</sup> 在西班牙 3 种鱼体内检测到部分 OPEs, 其中 TEHP 和 TBEP 含量较高, 分别达 326 ng·g<sup>-1</sup> 和 296 ng·g<sup>-1</sup>, 但同类鱼之间 OPEs 的浓度没有明显的关联. 索莉莉等<sup>[73]</sup> 在我国南昌市淡水鱼、带鱼、虾、青蛙、泥鳅、黄鳝等生物样本中发现了较高水平的 TiBP、TnBP 和 TCPP, 其浓度范围分别为 1.04—1.77 ng·g<sup>-1</sup>、0.92—1.68 ng·g<sup>-1</sup> 和 23.7—30.9 ng·g<sup>-1</sup>. Bekele 等<sup>[74]</sup> 系统研究了 OPEs 在我国莱州湾海洋食物网中的生物积累与迁移, 各生物体中 OPEs 的总浓度在 21.1—3510 ng·g<sup>-1</sup> 之间, 生物累积因子随化合物亲脂性增强而上升, 不同 OPEs 的营养放大因子在 1.06—2.52 之间, 均大于 1, 说明其在海洋生物中有生物富集放大潜力. Greaves 等<sup>[75]</sup> 发现美国大洋区雌海鸥的蛋 (蛋黄和蛋清) 及脂肪、肌肉、肝、脑红细胞、血清等不同部位中的 OPEs 浓度和组成均存在很大差异, 其中肝脏血清和脑红细胞中未检出 OPEs, 但脂肪中的 OPEs 最高达到 32.3 ng·g<sup>-1</sup>; TBEP 在蛋清中的丰度达到 66%, 但在蛋黄中仅为 13%. 但 2011—2013 年加拿大的一项研究<sup>[76]</sup> 发现 OPEs 在海鸥蛋中的检出率 < 16%. Fernie 等<sup>[77]</sup> 给圈养的美国红隼喂食剂量为 22 ng·g<sup>-1</sup> 的 OPEs (包含 TBEP、TCEP、TCIPP 和 TDCIPP), 但 21 d 后在其肾和肝脏中并未检测到 OPEs, 说明红隼对 OPEs 的代谢很快, 但作者发现红隼的多个内分泌指标受到了影响.

除可被动物吸收富集外, OPEs 还可被植体吸收转移. Liu 等<sup>[78]</sup> 研究了 OPEs 在几种植物中的积累和转移规律, 发现植物根系的蛋白质含量越高, 对 OPEs 的吸收越快, 脂肪含量越高则对 OPEs 的积累量越高, 而 lg  $K_{OW}$  值会影响 OPEs 在植物体内的迁移效率, lg  $K_{OW}$  值越低亲水性越强的 OPEs 越容易从根部迁移到芽部, 从而导致人体摄入 OPEs 风险的上升.

## 2.5 人体样品

人类也可通过呼吸、日常生活中对灰尘的手口接触、饮食等<sup>[57, 79]</sup> 途径摄入 OPEs. 近年来 OPEs 在人体尿液、指甲、头发、母乳等样品中频频检出, 且被证实可代谢成磷酸二酯等产物, 其中一些 OPEs (如 TPhP、TnBP、EHDP 等) 和磷酸二酯可作为 OPEs 人体暴露的标志物<sup>[80]</sup>.

目前在人体尿液中检出的磷酸二酯包括磷酸二乙酯 (diethyl phosphate, DEP)、磷酸双 (2-氯乙基) 酯 (bis (2-chloroethyl) phosphate, BCEP)、磷酸双 (2-氯丙基) 酯 (bis (2-chloropropyl) phosphate, BCPP)、DPhP、磷酸二丁酯 (dibutyl phosphate, DBP)、磷酸二苄酯 (dibenzyl phosphate, DTP)、磷酸二 (1,3-二氯-2-丙基) 酯 (bis (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate, BDCPP) 等 (基本信息见表 1 和图 1). Li 等<sup>[81]</sup> 发现人体尿液中的 BCEP 浓度最高达到 3.88  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , DBP 最高浓度为 2.53  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 去掉异常高值后 BCEP 和 DBP 的浓度分别为 n.d.—0.84  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和 n.d.—0.93  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cequier 等<sup>[82]</sup> 报道了 42 对母子组合尿样中 DPhP 的平均浓度分别为 1.1  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和 0.57  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , BDCIPP 的平均浓度分别为 0.13  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和 0.20  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , BCEP 和 DBP 均未检出. Craig 等<sup>[83]</sup> 对比了美国美甲从业者上班前后尿液中的磷酸二酯浓度, 发现后者与前者相比显著增加, 表明美甲行业的工作环境会增加人体对 OPEs 的暴露风险. Hoffman 等<sup>[84]</sup> 总结并发现了 2002—2015 年间美国居民尿液样品中的磷酸二酯浓度呈现显著上升趋势, 最高浓度是 2002 年数据的 16 倍之多, 侧面反映出人体对 OPEs 的暴露风险越来越高. Liu 等<sup>[85]</sup> 在人体手/脚指甲和头发样品中也检测到了 OPEs, 其中头发中 TPhP、TDCIPP 和 TCIPP 的检出率分别为 98%、90% 和 88%, 以 TCIPP 和 TDCIPP 为主, 平均浓度分别为 530 ng·g<sup>-1</sup> 和 390 ng·g<sup>-1</sup>, TPhP 的平均浓度为 280 ng·g<sup>-1</sup>; 而手脚指甲中的 OPEs 以 TPhP 为主, 浓度平均值分别为 700 ng·g<sup>-1</sup> 和 1980 ng·g<sup>-1</sup>, 检出率 74%, 远高于氯代 OPEs (平均浓度 140—320 ng·g<sup>-1</sup>, 平均检出率 < 50%); 但作者在人体血清中未检测到 OPEs.

母乳是母体中污染物向子代传递的重要途径. Kim 等<sup>[86]</sup> 采集并分析了越南、日本、菲律宾等国不

同年龄、身高、体重母亲的母乳样品,发现日本和菲律宾样品中的 OPEs 组成相似,以 TPhP、TBEP 和 TCEP 为主,但三者菲律宾母乳中的浓度(n.d.—140 ng·g<sup>-1</sup>、n.d.—206 ng·g<sup>-1</sup>、n.d.—512 ng·g<sup>-1</sup>)显著高于日本(n.d.—15 ng·g<sup>-1</sup>、n.d.—127 ng·g<sup>-1</sup>、n.d.—20 ng·g<sup>-1</sup>);越南母乳样品中的 OPEs 组成与日本和菲律宾的样品存在较大差异,以 TPhP(平均值 4.9 ng·g<sup>-1</sup>)和 TnBP(平均值 2.0 ng·g<sup>-1</sup>)为主, TBEP 和 TCEP 的平均浓度均低于检出限,作者认为这种差异反映了各个国家 OPEs 的使用情况。

### 3 迁移转化行为(Migration and transformation behavior)

OPEs 进入环境后可通过大气迁移、干湿沉降、土壤渗透等途径在介质间迁移,并在迁移过程中发生水解/光解、微生物降解<sup>[87]</sup>、生物体/人体代谢等转化行为。

#### 3.1 水解/光解

Fang 等<sup>[88]</sup>研究了 TDCIPP、TCEP、TCPP、TBEP、TEP 等的水解过程,发现大多数 OPEs 在中性条件下不易水解,但在碱性条件下(pH=9—12)水解速度显著加快;pH=12 时 TEP 的水解速率最快,其次是 TBEP、TCPP、TCEP 和 TDCIPP,其中 TCPP 和 TBEP 差距不大,金属氧化物的存在可加速 OPEs 水解. Su 等<sup>[89]</sup>比较了不同 pH 下 16 种 OPEs 的水解情况,发现 pH=13 时,除 TnBP 和 TEHP 外的 OPEs 均有水解,速率为烷基 OPEs>氯代 OPEs>芳基 OPEs,当 pH 值调低为 11、9 和 7 时大部分 OPEs 不水解. 一般的水处理工艺如活性炭、厌氧好氧等可基本去除非氯代 OPEs,但氯代 OPEs 在现有污水处理工艺中的去除效率低<sup>[21-22,90]</sup>,通过调节 pH 以加快 OPEs 水解可能是提升氯代 OPEs 去除率的方法之一。

Cristale 等<sup>[91]</sup>研究了 9 种 OPEs 在河水和腐殖质中的光降解,发现除 TCEP 外的其他 OPEs 均有显著降解,其中苯基 OPEs 的光解速率大于烷基和氯代 OPEs,腐殖质会降低其光解效率;OPEs 降解的主要机制不是阳光直射,而是光照使 OPEs 显示光敏特性,然后通过活性氧促进其降解. Sun 等<sup>[92]</sup>对比了水环境中 TCP 在直接光照和加入 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Fe<sup>3+</sup>、腐殖酸等条件下的光降解特征,发现 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 Fe<sup>3+</sup>可促进其光解,而腐殖酸则抑制其光解。

#### 3.2 微生物降解

Kulkarni 等<sup>[93]</sup>在污染土壤中分离出 *Klebsiella pneumoniae* S3 用于降解 TnBP,该菌可在 48 h 内将 1 g·L<sup>-1</sup> 的 TnBP 降解为 DBP,并且对 TnBP 的耐受性高达 17 g·L<sup>-1</sup>. Liu 等<sup>[94]</sup>筛选出 *Sphingomonas* sp. 来降解 TnBP,通过产物鉴定表明降解产物包括 DBP 和磷酸一丁酯,TnBP 降解为 DBP 时发生了 P—O 键断裂. 卫昆等<sup>[95]</sup>利用短芽孢杆菌(*Brevibacillus brevis*)降解 TPhP,发现其降解效率与投菌量、温度和 pH 有关;当投菌量为 2 g·L<sup>-1</sup>,温度为 30 °C, pH=7 时 TPhP 的降解率可达 92.1%,且降解产物毒性低于母体,作者由此认为生物强化是一种原位修复 TPhP 污染水体的潜在方法. Jurgens 等<sup>[96]</sup>研究了 20 mg·L<sup>-1</sup> 的 TPhP、双酚 A 磷酸二苯酯(PBDPP)和间苯二酚双(二苯基)磷酸酯(BPA-BDPP)在活性污泥中的矿化反应和初级生物降解,发现 TPhP 和 PBDPP 的半衰期分别为 2.8 d 和 <1 d,但 BPA-BDPP 在 56 d 后仍基本无降解. Liu 等<sup>[97]</sup>利用 *Brevibacillus brevis* 来降解磷酸三间甲苯酯(tri-m-cresyl phosphate, TMCP)、TCP 和 TOTP,投菌量 2 g·L<sup>-1</sup> 时三者 5 d 内的降解率分别为 82.91%、93.91% 和 53.92%,在降解过程中该菌吸收 K<sup>+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、MG<sup>2+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,并释放 Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>.

与非氯代 OPEs 相比,氯代 OPEs 不易被微生物降解,但 Takahashi 等<sup>[98]</sup>以 TCEP 和 TDCIPP 为唯一磷源,在好氧条件下分离出可降解这两种氯代 OPEs 的两种菌株(TCM1 和 TDK1),但 TCM1 降解 TCEP 和 TDCIPP 时会产生有毒副产物. 该团队在后续研究中又筛选出了 *Xanthobacter autotrophicus* Strain GJ10,与 TCM1 协同降解 TCEP 生成无毒产物,再用 TCM1 降解 TDCIPP 产生的有毒副产物作为唯一磷源,筛选出 *Arthrobacter* sp. Strain PY1,与 TCM1 协同降解 TDCIPP 使过程无毒化<sup>[99-100]</sup>.

#### 3.3 生物体/人体代谢

根据已有报道,OPEs 在生物体/人体中的代谢产物包括羟基化磷酸三酯、磷酸二酯、羟基化磷酸二酯及羟基化后与葡萄糖醛酸的结合物等<sup>[101]</sup>.

Reemtsma 等<sup>[102]</sup>认为 OPEs 的 C—O 键容易在酶的攻击下生成二酯,二酯的 C—O 键也可在酶的进一步攻击下转化为单酯. 汪国威等<sup>[103]</sup>发现斑马鱼的肝脏和肠道是 OPEs 的重要代谢器官,脑、卵和肌肉不能代谢 OPEs;烷基 OPEs 的每条支链尤其是支链尾端的碳是另一个进攻活性位点,氧化这些位置

易产生羟基化代谢产物. 杜仲坤等<sup>[104]</sup>分别将斑马鱼肝脏暴露于一定浓度的 OPEs 中, 发现 9 种 OPEs 可导致其葡萄糖含量升高, 琥珀酸、胆碱、乙酰肉碱、谷氨酸和谷氨酰胺浓度降低, 说明 OPEs 可抑制斑马鱼肝脏中糖、脂、氨基酸的代谢供能过程, 其中氯代 OPEs 对肝脏糖代谢的影响更加显著, 而苯基 OPEs 对氨基酸和脂肪酸代谢的影响更为显著. Van 等<sup>[105]</sup>在斑马鱼肝脏中发现了 OPEs 的羟基化代谢产物, 认为 OPEs 在斑马鱼体中经历了氧化代谢, 且细胞色素 P450 是主导该代谢的主要酶系. 此外, 人体肝脏微粒<sup>[106]</sup>和禽类肝脏细胞<sup>[107]</sup>均可在体外将 TBEP、TDCIPP、TPhP 等 OPEs 转化成各自的磷酸二酯和羟基化产物, 说明 OPEs 在生物体/人体中可能存在相似的代谢过程.

### 3.4 迁移行为

如前所述, 氯代 OPEs 已在偏远/两极地区的环境中广泛检出, 如各大洋空气<sup>[6]</sup>、北极空气<sup>[7-8, 50]</sup>、北极土壤<sup>[108]</sup>、北极海洋沉积物<sup>[9]</sup>和海水等<sup>[10]</sup>, TnBP 也在南极大气颗粒物中大量检出<sup>[52]</sup>, 说明这些 OPEs 有一定的环境稳定性和持久性, 可通过大气长距离迁移至偏远地区, 温度可能是此迁移的重要驱动因素<sup>[43-44]</sup>. 此外, 大气中的 OPEs 可通过沉降进入土壤, 是一些地区土壤中 OPEs 的重要来源, 同样土壤中的 OPEs 挥发也是部分地区空气中 OPEs 的来源<sup>[67-68]</sup>.

## 4 毒性 (Toxicity)

目前对于 OPEs 的毒性已有不少研究<sup>[109]</sup>. 但主要集中在氯代 OPEs 上<sup>[110-120]</sup>, TCEP、TCPP 和 TDCIPP 已被证明具有致癌性、内分泌毒性、神经毒性、生殖发育毒性等, 但其它非氯代 OPEs 的毒性数据相对较少, 对苯基取代的 OPEs<sup>[121-123]</sup>(如 TPhP、EHDP 等)的毒性有一定报道, 对烷基取代 OPEs 的毒性研究则集中在 TnBP 上<sup>[124-125]</sup>.

### 4.1 生殖发育毒性

目前的数据证实, 氯代 OPEs 对鱼、鸡、蚯蚓等均可产生生殖发育毒性. Farhat 等<sup>[114]</sup>通过鸡蛋对 TDCIPP 和 TCPP 的暴露实验发现, TCPP 能明显影响孵化成功率, 浓度为  $51600 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  时会减小小鸡脚蹼长度, TDCIPP 可使小鸡头喙长度减小、胚胎质量下降、胆囊变小等. 斑马鱼暴露实验显示<sup>[115]</sup>, TDCIPP 可致雌鱼体长变短重量下降, 高浓度 ( $6300 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 21 d) 暴露可使雌鱼产卵量显著下降. 斑马鱼早期胚胎的暴露研究证实<sup>[116]</sup>, TDCIPP 可使其胚胎内组织和器官发育异常, 从而改变胚胎的正常发育轨迹. Zhu 等<sup>[117]</sup>研究了 TDCIPP 暴露对土壤中蚯蚓的影响, 发现经过 28 d  $5000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  的 TDCIPP 暴露后, 蚯蚓体重明显减轻, 并观察到表皮和精囊受损, 出生数量减少 25%, 说明 TDCIPP 对蚯蚓产生了明显的生殖毒性.

### 4.2 神经毒性

多种 OPEs 被证实具有神经毒性<sup>[126]</sup>. Ta 等<sup>[127]</sup>将 PC12 细胞暴露在不同浓度的 TDCIPP 和 TCEP 中, 3 d 后观察到细胞神经突触变短且数量减少. Dishaw 等<sup>[118]</sup>发现等摩尔浓度下 TDCIPP 的神经毒性  $\geq$  毒死蜱, 且可抑制 DNA 合成, 此外 TDCIPP、TCEP、TCPP、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯 (tris(2,3-dibromopropyl) phosphate, TDBPP) 等 OPEs 均可减少细胞数量并影响神经分化. 除氯代 OPEs 外, 苯基取代 OPEs 也可引起神经毒性. Hong 等<sup>[121]</sup>在鱼类暴露研究中发现, TPhP 暴露 28 d 可显著提高鱼类血脑屏障渗透性, 激活其神经炎症反应, 并降低鱼脑中相关 mRNA 水平.

### 4.3 内分泌毒性

OPEs 的内分泌干扰效应也已得到证实. Li 等<sup>[122]</sup>在鱼暴露实验中发现, EHDP 可抑制鱼体中雄激素受体活性, 浓度为  $37.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时抑制率已达 50%; 经过 100 d 暴露后, 雌雄同体鱼的数量显著上升. 另外有研究发现, 室内灰尘中的 TDCIPP 水平与男性甲状腺激素和催乳素水平的降低有关<sup>[119]</sup>.

### 4.4 基因及细胞毒性

Yan 等<sup>[124]</sup>通过 3 种不同浓度 OPEs 对淡水蛤蜊的 30 d 暴露实验发现, TnBP 和 TDCIPP 可引起蛤蜊细胞凋亡, 并表现出基因毒性, 且毒性与浓度呈显著正相关; 相同浓度下 TDCIPP 的基因毒性大于 TnBP. 还有文献指出<sup>[123]</sup>, 苯基取代的 TPhP 和 TCP、氯代的 TCPP 和 TCEP 等 OPEs 也具有细胞毒性, 可引起细胞凋亡, 毒性强度为  $\text{TPhP} > \text{TCP} > \text{TCPP} > \text{TCEP}$ , 即苯基 OPEs 的细胞毒性  $>$  氯代 OPEs, 作者认为

这可能是因为暴露实验只进行了 24—48 h, 还需要开展慢性暴露实验去确定各 OPEs 的长期暴露毒性。此外, TPhP 可通过干扰斑马鱼的转录调节因子表达引起心脏毒性<sup>[128]</sup>。Su 等<sup>[129]</sup>研究了 TPhP 及其一级代谢产物 DPhP 对鸡肝细胞的细胞和基因毒性, 发现经 36 h 暴露后, TPhP 剂量大于  $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  即可产生细胞毒性, 但 DPhP 剂量达到  $1000 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  也未表现出细胞毒性; 但同样是  $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的暴露浓度, DPhP 改变了 27 个基因中的 9 个, 而 TPhP 仅改变了 4 个, 这表明虽然 DPhP 的细胞毒性不明显, 但存在潜在的基因毒性。

## 5 环境中 OPEs 的分析方法(Analysis methods of environmental OPEs)

随着环境中的 OPEs 越来越受到关注, 目前已经发展出针对各类环境样品中 OPEs 的前处理和仪器分析方法<sup>[130]</sup>。

### 5.1 前处理

#### 5.1.1 液体样品

一般来说, 水样等液体样品中的 OPEs 可通过液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)<sup>[131]</sup>、固相萃取(solid-phase extraction, SPE)<sup>[132-133]</sup>、固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)<sup>[134]</sup>、膜辅助萃取(membrane-assisted solvent extraction, MASE)<sup>[135]</sup>、分散液液微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)<sup>[136]</sup>等进行提取/富集。

其中, LLE 受水样基质影响较小, 样品可不经过滤直接萃取, 普适性强, 但有机溶剂用量大, 对极性较高 OPEs 的萃取效率不理想, 且自动化程度低, 操作繁琐费时。SPME 处理水样时无需过滤, 有机溶液用量少甚至可不用, 萃取后可直接在气相色谱-质谱联用仪(gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS)中解吸进样, 方便快捷, 但 SPME 对于弱极性和难挥发 OPEs 的回收率并不理想。SPE 是通过不同固相填料, 选择性吸附通过水样中的待测组分, 在提取的同时实现待测组分的分离和富集, 操作简便快速, 有机溶剂用量少, 是目前痕量污染物分析使用最多的水样前处理方法。常用的 SPE 小柱有 SAX(强阴离子交换柱)、WAX(弱阴离子交换柱)、C18、HLB(亲水亲油平衡柱)等。SAX 和 WAX 柱较少用于 OPEs, C18 柱对弱/非极性的待测组分选择性较强, HLB 柱适用范围最广, 极性非极性都可用, 适合极性(亲脂性)跨度比较大的 OPEs( $\lg K_{\text{OW}}=-0.65-9.49$ ), 是目前液态样品中 OPEs 前处理选择最多的 SPE 柱<sup>[23, 25, 28, 33-34, 132-133]</sup>。常用 HLB 柱的容量有 150、200、500 mg, 使用时可根据样品提取量、受污染程度、基质复杂程度等选择。

采用 HLB 小柱净化前需要对样品辅以过滤、离心等步骤, 或采用其它分离方法, 将其中的不溶物/颗粒与溶解相分离。Cequier 等<sup>[82]</sup>将尿液样品从  $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  放置至常温后取 1.5 mL, 在  $18210 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心力下离心 4 min, 取上清液加入内标后直接仪器分析其中的磷酸二酯, 没有净化过程。同样是检测尿液中的磷酸二酯, Li 等<sup>[81]</sup>先将样品解冻后离心, 然后采用 WAX 柱进行净化。Kim 等<sup>[86]</sup>取 10 mL 母乳样品冷冻干燥, 然后加入无水硫酸钠混合均匀, 采用正己烷和丙酮混合溶剂加速萃取, 将提取液用正己烷定容至 10 mL 获得待测液。

#### 5.1.2 固体样品

固体样品包括污泥、土壤、沉积物、大气颗粒相、生物样品(体液除外)等, 提取前一般需要进行冷冻干燥。此外多数固态样品有机质含量高, 可能存在比较强的基质效应, 其提取液多数需要经过净化才能进行仪器分析。

固体样品的提取方法主要有加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)<sup>[21, 75]</sup>、超声辅助萃取(ultrasound-assisted extraction, UAE)<sup>[72-73, 137]</sup>、微波辅助萃取(microwave-assisted extraction, MAE)<sup>[90]</sup>、振荡萃取<sup>[132]</sup>和索氏提取。索氏提取是固体样品中有机物提取的传统方法, 简单易行, 但耗时耗力且有机溶剂用量大, 现已少有应用。ASE 法通过高温高压增强溶剂对固体样品中待测组分的溶解和萃取能力, 具有萃取时间短、效率高、有机溶剂用量少、自动化程度高等优点, 但该方法不适于热敏性化合物, 同时会增加提取液中的干扰基质, 对净化步骤要求较高。UAE 法通过超声波的震动、粉碎、搅拌、加热等作用提高溶剂渗透力, 从而使待测组分快速进入溶剂, 还可破坏生物样品的细胞壁, 提高其提取

效率, 但该方法一般需要多次提取操作以保证萃取效率. MAE 法通过微波加热均匀、内外同步升温来提高溶剂对待测组分的萃取效率, 可大大缩短萃取时间, 但其仅适于极性萃取溶剂. 振荡萃取是通过机械运动使溶剂和样品充分混合从而提取待测组分的方法, 可通过外部加热提高萃取速度和效率, 但方法耗时较长, 且需多次提取.

固体样品提取液常用净化方法是层析柱法, 通过柱填料的选择性吸附和洗脱对样品中的待测组分进行富集、分离和净化. 常用的吸附填料有: (1) 无机材料, 如硅胶、氧化铝、硅酸镁 (Florisil)、活性炭等; (2) 以硅胶为基质的键合材料, 如 C18、C8、SAX 柱等; (3) 高分子聚合物, 如各类聚苯乙烯-二乙烯苯吸附剂, 包括凝胶渗透柱、HLB 柱、WAX 柱等的填料. 层析柱可自行装填 (主要是无机材料), 也可采用商用 SPE 小柱, 后者是 OPEs 分离净化的常用方法, 其操作过程与水样的前处理方法类似, 可用小柱类型包括 HLB 柱、C18 柱、硅胶柱、氧化铝柱等, 可根据实际样品处理需求, 灵活选用其中的一种或多种进行串联. Moller 等<sup>[138]</sup>将旋转蒸发后的样品提取物通过 2.5 g 10% 水失活的硅胶柱进行净化, 先用 20 mL 正己烷洗脱去除非极性烷烃类杂质, 再用丙酮/二氯甲烷混合溶剂洗脱 OPEs. 印红玲等也采用类似方法<sup>[64]</sup>, 选用氧化铝/硅胶复合柱对样品进行净化, 上样后先用正己烷洗脱去杂, 再用乙酸乙酯/丙酮洗脱出 OPEs. Kurt-Karakus 等<sup>[68]</sup>、Cao 等<sup>[139]</sup>和 Yadav 等<sup>[69]</sup>均采用 Florisil 小柱对样品中的 OPEs 进行分离净化. HLB 柱也常被用于固体样品提取液的净化<sup>[25, 28, 31-32]</sup>. 除 SPE 外, 也有一些研究采用 SPME 净化富集样品中的 OPEs. Elke 等<sup>[67]</sup>将吹干后的样品提取物重新用 1 mL 甲醇和 13 mL 水溶解, 过 0.2  $\mu\text{m}$  滤膜后采用 SPME 净化富集其中的 OPEs.

空气样品一般通过主动或被动采样器将空气的颗粒相和/或气相收集到事先准备好的滤膜和吸附材料中<sup>[42, 48]</sup>, 其前处理按照固体样品的前处理方法进行.

## 5.2 仪器分析

在已有研究报道中, OPEs 可用气相色谱-氮磷检测器 (gas chromatograph-nitrogen and phosphorus detector, GC-NPD)<sup>[136, 140]</sup>、GC-MS<sup>[32, 53, 133, 141-142]</sup>、液相色谱-双质谱联用仪 (liquid chromatograph-tandem mass spectrometer, LC-MS/MS)<sup>[27, 37, 73, 143]</sup> 等仪器进行检测. 与 GC-MS 相比, GC-NPD 对含磷化合物选择性更好, 灵敏度更高, 但 NPD 检测器无法定性, 且使用过程中铂珠易损耗, 导致检测结果稳定性下降, 需定期更换, 在 OPEs 分析中的应用十分有限. GC-MS 和 LC-MS/MS 是目前 OPEs 仪器分析的主流方法.

### 5.2.1 GC-MS

目前多数研究采用电子轰击离子源 (electron impact, EI)-GC-MS 对 OPEs 进行分析, 其中 GC 毛细管柱具有分离同分异构体的优势, MS 定性能力强大且 EI 源有丰富的标准谱库, 使得该方法具有基质干扰效应小、灵敏度高、选择性和鉴定能力强、分离度好等优点, 在典型 OPEs 的分析上应用较多. Brandsma 等<sup>[60]</sup>比较了 GC-MS 和 LC-MS/MS 对室内和汽车内灰尘中 10 种 OPEs 的检测结果, 发现 GC-MS 对其中 7 种 OPEs 的回收率在 82%—112% 之间, 但对 TEHP 和 TCP 的回收率分别为 140% 和 155%, TBEP 的回收率则只有 65%; LC-MS/MS 对其中 6 种 OPEs 的回收率达到 79%—101%, 但其余 4 种 OPEs (TDCIPP、TBEP、EHDP 和 TCP) 的离子抑制信号超过 50%, 所以作者最终选择 GC-MS 作为 OPEs 的仪器检测方法.

GC-MS 适用于非/弱极性、易挥发并具有一定热稳定性的有机物, 对于一些极性较强 OPEs 的分析效果并不理想, 如强极性的低取代 OPEs、磷酸二酯等. 一些新型 OPEs, 如间苯二酚双(二苯基)磷酸酯 (resorcinol bis(diphenyl) phosphate, RDP)、V6、双酚 A 双磷酸二苯酯 (bisphenol A diphenyl phosphate, BPADP) 等具有分子量大 (574.45—692.63)、沸点高 (587.1—679.6  $^{\circ}\text{C}$ )、难挥发等特点, 在 GC-MS 上的响应也较差, 检出限高. 此外, 有研究表明, 磷酸甲酚二苯酯 (cresyl diphenyl phosphate, CDP)、异丙基化磷酸三苯酯 (tris(*p*-isopropylphenyl) phosphate, IPPP) 等苯基 OPEs 在 GC 柱上会因高温而分解成为 TPhP, 从而导致测样结果不准确<sup>[72]</sup>. 上述种种情况均限制了 GC-MS 在 OPEs 分析上的应用.

### 5.2.2 LC-MS/MS

采用 LC-MS/MS 法分析 OPEs 时, 多数研究选用电喷雾离子源 (electron spray ionization, ESI) 和多反应离子监测 (multi-reaction monitoring, MRM) 模式. ESI 源适用范围宽, 对分子量大、不易挥发的

OPEs(如 RDP、V6、BPADP 等)也有较好的电离效果;MRM 模式选择性和抗干扰能力强,灵敏度高,当水样中 OPEs 浓度较高时可直接将样品过滤后上机测试,无需再用有机溶剂提取转移.此外,LC-MS/MS 还可通过灵活调节离子化模式来测定不同极性的 OPEs 及相关化合物,如 ESI<sup>+</sup>模式主要测定 OPEs 原型化合物,ESI 模式可测定磷酸二酯.但 LC-MS/MS 也有一定的局限性:LC 色谱柱在分离 OPEs 同分异构体上效果不太理想;复杂样品分析时存在严重的基质干扰效应,导致结果出现偏差.例如与地表水样相比,污水样品在用 LC-MS/MS 分析 OPEs 时灵敏度会大幅降低,检出限提高至前者的 2—10 倍,甚至上百倍<sup>[25]</sup>.

综上所述,环境样品中 OPEs 的分析方法目前主要存在两个问题<sup>[144-145]</sup>:

(1)基质和背景干扰,除基质效应外,OPEs 及其相关塑料制品的广泛使用使得 OPEs 在实验室环境中无处不在,甚至仪器组件中也含有 OPEs,从而使得实验过程极易引入背景干扰;

(2)缺乏统一分析方法,不同实验室间的数据可比性差,准确度有待提高.

## 6 结论与展望(Conclusion and Perspectives)

已有的研究已证实,OPEs 种类繁多,用途广泛,在各类环境介质中普遍存在,并表现出持久性、长距离迁移性、生物可利用性和毒性,但目前国内外对其环境行为归趋和风险的研究尚未全面展开,仍存在以下问题:

(1)缺乏对环境中 OPEs 及代谢产物统一全面的分析方法.OPEs 同系物和异构体众多,且物化性质差异很大,主流的 OPEs 仪器分析手段 GC-MS 和 LC-MS/MS 各有优点和缺陷.如何同步分析和表征复杂样品中可能存在的全部 OPEs 及其转化产物对环境分析化学家来说是很大的挑战.

(2)目前对环境中 OPEs 的研究主要集中在水体、沉积物、污水污泥、灰尘等介质,对于土壤、生物体/人体中的 OPEs 研究相对较少,尤其对其在生物体和人体中代谢产物和机理的研究十分有限,无法准确把握 OPEs 在环境中的迁移转化行为、归趋、影响因素、毒性和健康/生态风险.

(3)目前的研究主要集中于 OPEs 的污染水平,对于其污染来源、不同污染源 OPEs 的组成特征及来源追溯的研究极为有限.

(4)已有研究中的 OPEs 种类相对有限,主要集中在 3 种氯代 OPEs 和几种常见的烷基/苯基取代 OPEs 上,对其它 OPEs 及代谢产物,以及近年来新兴的 RDP、BPADP、V6 等的研究有待进一步展开.

(5)目前对 OPEs 的毒性研究主要集中在氯代 OPEs 上,对非氯代 OPEs 以及 OPEs 代谢产物的毒性研究相对有限.

作为一类新兴污染物,OPEs 不仅在环境中普遍存在,而且被证实具有内分泌干扰效应、生殖发育毒性、神经毒性甚至致癌性,其污染和风险已引起国内外环境领域研究学者的广泛关注,可以预见,随着研究方法和技术手段的不断发展进步,关于 OPEs 及其转化产物的污染和生态/健康风险研究将会全面展开.结合 OPEs 目前的研究现状和存在的问题,今后相关的研究应集中在:

(1)建立环境样品中 OPEs 及其转化产物全分析的标准方法和质控体系,为研究环境中可能存在的所有 OPEs 及其代谢物提供方法和技术支撑,同时提高不同实验室研究数据间的可比性.

(2)探讨 OPEs 不同污染源的排放成分谱和污染排放特征,辨识和追溯不同环境介质中 OPEs 的污染来源和环境行为,深入研究 OPEs 在各类环境介质以及生物体/人体间的迁移转化行为和规律.

(3)系统开展 OPEs 及其代谢产物的毒性研究,为准确评估其潜在生态和健康风险提供科学依据.

## 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 ] 王晓伟,刘景富,阴永光.有机磷酸酯阻燃剂污染现状与研究进展 [J]. *化学进展*, 2010, 22(10): 1983-1992.  
WANG X W, LIU J F, YIN Y G. The pollution status and research progress on organophosphate ester flame retardants [J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(10): 1983-1992(in Chinese).
- [ 3 ] 欧育湘.我国有机磷阻燃剂产业的分析与展望 [J]. *化工进展*, 2011, 30(1): 210-215.  
OU Y X. Developments of organic phosphorus flame retardant industry in China. [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*,



- 2011, 30(1): 210-215(in Chinese).
- [ 4 ] ANNELI MARKLUND S, ULRIKA O, PETER H. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, 12(4): 943-951.
- [ 5 ] 高小中, 许宜平, 王子健. 有机磷酸酯阻燃剂的环境暴露与迁移转化研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(2): 56-68.  
GAO X Z, XU Y P, WANG Z J. Progress in environment exposure, transport and transform of organophosphorus flame retardants. [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(2): 56-68(in Chinese).
- [ 6 ] CASTRO-JIMENEZ J, GONZALEZ-GAYA B, PIZARRO M, et al. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the global oceanic atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(23): 12831-12839.
- [ 7 ] SALAMOVA A, HERMANSON M H, HITES R A. Organophosphate and halogenated flame retardants in atmospheric particles from a European Arctic site [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(11): 6133-6140.
- [ 8 ] SUHRING 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.
- [ 9 ] MA Y, XIE Z, LOHMANN R, et al. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in ocean sediments from the North Pacific to the Arctic Ocean [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(7): 3809-3815.
- [ 10 ] LI J, XIE Z, MI W, et al. Organophosphate esters in air, snow, and seawater in the North Atlantic and the Arctic [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 6887-6896.
- [ 11 ] 王艺璇, 段玉双, 耿存珍. 有机磷酸酯在水环境中的残留及生态风险评估 [J]. *环境与健康杂志*, 2015, 32(10): 935-939.  
WANG Y X, DUAN Y S, GENG C Z. Occurrence of organophosphate ester in aquatic environment and ecological risk assessment. [J]. *Journal of Environment and Health*, 2015, 32(10): 935-939(in Chinese).
- [ 12 ] 刘佳. 有机磷酸酯阻燃剂污染现状及降解过程研究进展 [J]. *应用化工*, 2018, 47(12): 2705-2710, 2714.  
LIU J. Review of contamination status and degradation processes of organophosphate ester (OPE) flame retardants [J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(12): 2705-2710, 2714(in Chinese).
- [ 13 ] 王雪松, 李志娟, 李青山, 等. 磷系阻燃剂的应用与展望 [J]. *化工时刊*, 2001(6): 1-5.  
WANG X S, LI Z J, LI Q S, et al. Application and prospect of phosphorus flame retardant [J]. *Chemical Industry Times*, 2001(6): 1-5(in Chinese).
- [ 14 ] ANDRESEN J A, GRUNDMANN A, BESTER K. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 332(1-3): 155-166.
- [ 15 ] SCHREDER E D, LA GUARDIA M J. Flame retardant transfers from U. S. households (dust and laundry wastewater) to the aquatic environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(19): 11575-11583.
- [ 16 ] CRISTALE J, GARCIA VAZQUEZ A, BARATA C, et al. Priority and emerging flame retardants in rivers: occurrence in water and sediment, daphnia magna toxicity and risk assessment [J]. *Environment International*, 2013, 59: 232-243.
- [ 17 ] 李成辉, 张冬蕊, 李胜红, 等. 污水处理厂中有机磷酸酯的研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2019, 14(6): 32-46.  
LI C H, ZHANG D R, LI S H, et al. A review on the occurrence of organophosphate esters in wastewater treatment plants [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2019, 14(6): 32-46(in Chinese).
- [ 18 ] PANG L, YUAN Y, HE H, et al. Occurrence, distribution, and potential affecting factors of organophosphate flame retardants in sewage sludge of wastewater treatment plants in Henan Province, Central China [J]. *Chemosphere*, 2016, 152: 245-251.
- [ 19 ] GAO L, SHI Y, LI W, et al. Occurrence and distribution of organophosphate triesters and diesters in sludge from sewage treatment plants of Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 544: 143-149.
- [ 20 ] ZENG X, HE L, CAO S, et al. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants/plasticizers in wastewater treatment plant sludges from the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(8): 1720-1725.
- [ 21 ] 孙佳薇, 丁炜楠, 张占恩, 等. 污水处理厂中有机磷阻燃剂的污染特征 [J]. *环境科学*, 2018, 39(5): 2230-2238.  
SUN J W, DING W N, ZHANG Z E, et al. Pollution characteristics of organophosphorus flame retardants in a wastewater treatment plant [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(5): 2230-2238(in Chinese).
- [ 22 ] 赵赛, 刘世龙, 张华, 等. 污水处理工艺对有机磷酸酯的去除效果 [J]. *中国给水排水*, 2018, 34(5): 88-91.  
ZHAO S, LIU S L, ZHANG H, et al. Removal efficiency of organophosphate esters in wastewater treatment processes [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(5): 88-91(in Chinese).
- [ 23 ] XU L, HU Q, LIU J, et al. Occurrence of organophosphate esters and their diesters degradation products in industrial wastewater treatment plants in China: Implication for the usage and potential degradation during production processing [J]. *Environment Pollution*, 2019, 250: 559-566.
- [ 24 ] WOUNDNEH M B, BENSKIN J P, WANG J H, et al. Quantitative determination of 13 organophosphorous flame retardants and plasticizers in a wastewater treatment system by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1400(26): 149-155.
- [ 25 ] KIM U J, OH J K, KANNAN K. Occurrence, removal, and environmental emission of organophosphate flame retardants/plasticizers

- in a wastewater treatment plant in New York State [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(14): 7872-7880.
- [ 26 ] WANG R, TANG J, XIE Z, et al. Occurrence and spatial distribution of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in 40 rivers draining into the Bohai Sea, north China [J]. *Environment Pollution*, 2015, 198: 172-178.
- [ 27 ] 陈玫宏, 徐怀洲, 宋宁慧, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水体和沉积物中12种有机磷酸酯类化合物 [J]. *分析化学*, 2017, 45(7): 987-995.  
CHEN M H, XU H Z, SONG N H, et al. Simultaneous determination of 12 kinds of organophosphates in water and sediment by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(7): 987-995(in Chinese).
- [ 28 ] LIU Y, SONG N, GUO R, et al. Occurrence and partitioning behavior of organophosphate esters in surface water and sediment of a shallow Chinese freshwater lake (Taihu Lake): Implication for eco-toxicity risk [J]. *Chemosphere*, 2018, 202: 255-263.
- [ 29 ] 吴迪, 印红玲, 李世平, 等. 成都市锦江表层水和沉积物中有机磷酸酯的污染特征 [J]. *环境科学*, 2019, 40(3): 1245-1251.  
WU D, YIN H L, LI S P, et al. Pollution characteristics of OPEs in the surface water and sediment of the Jinjiang River in Chengdu City [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(3): 1245-1251(in Chinese).
- [ 30 ] 刘静, 何丽雄, 曾祥英, 等. 珠江主干和东江河流表层沉积物中有机磷酸酯阻燃剂/增塑剂分布 [J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 436-443.  
LIU J, HE L X, ZENG X Y, et al. Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants/plasticizer in surface sediments from the Pearl River and Dongjiang River [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(2): 436-443(in Chinese).
- [ 31 ] TAN X X, LUO X J, ZHENG X B, et al. Distribution of organophosphorus flame retardants in sediments from the Pearl River Delta in South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 544: 77-84.
- [ 32 ] ZENG X, XU L, LIU J, et al. Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants/plasticizers and synthetic musks in sediments from source water in the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2018, 37(4): 975-982.
- [ 33 ] SHI Y, ZHANG Y, DU Y, et al. Occurrence, composition and biological risk of organophosphate esters (OPEs) in water of the Pearl River Estuary, South China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(13): 14852-14862.
- [ 34 ] KIM U J, KANNAN K. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants/plasticizers in surface waters, tap water, and rainwater: Implications for human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(10): 5625-5633.
- [ 35 ] WOLSCHKE H, SUHRING R, XIE Z, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in the aquatic environment: A case study of the Elbe River, Germany [J]. *Environment Pollution*, 2015, 206: 488-493.
- [ 36 ] LI J, YU N, ZHANG B, et al. Occurrence of organophosphate flame retardants in drinking water from China [J]. *Water Research*, 2014, 54: 53-61.
- [ 37 ] 朱孔睿. 水中有机磷酸酯阻燃剂分析方法的建立及在不同饮用水处理工艺中的去除研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.  
ZHU K R. Establishment of analytical method for organophosphate flame retardant in water and its removal in different drinking water treatment processes[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017 (in Chinese).
- [ 38 ] CRISTALE J, QUINTANA J, CHALER R, et al. Gas chromatography/mass spectrometry comprehensive analysis of organophosphorus, brominated flame retardants, by-products and formulation intermediates in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1241: 1-12.
- [ 39 ] ZENG Y, DING N, WANG T, et al. Organophosphate esters (OPEs) in fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in urban, e-waste, and background regions of south China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121583.
- [ 40 ] WANG T, DING N, WANG T, et al. Organophosphorus esters (OPEs) in PM<sub>2.5</sub> in urban and e-waste recycling regions in southern China: Concentrations, sources, and emissions [J]. *Environmental Research*, 2018, 167: 437-444.
- [ 41 ] LIANG Y, WANG H, YANG Q, et al. Spatial distribution and seasonal variations of atmospheric organophosphate esters (OPEs) in Tianjin, China based on gridded field observations [J]. *Environment Pollution*, 2020, 263: 114460.
- [ 42 ] LI J, TANG J, MI W, et al. Spatial distribution and seasonal variation of organophosphate esters in air above the Bohai and Yellow Seas, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(1): 89-97.
- [ 43 ] NA G, HOU C, LI R, et al. Occurrence, distribution, air-seawater exchange and atmospheric deposition of organophosphate esters (OPEs) from the Northwestern Pacific to the Arctic Ocean [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 157: 111243.
- [ 44 ] 侯超. 极地大气有机磷酸酯介质分配机制研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020.  
HOU C. Research on the medium partitioning mechanism of atmospheric organophosphate esters in polar regions[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020(in Chinese).
- [ 45 ] SALAMOVA A, MA Y, VENIER M, et al. High levels of organophosphate flame retardants in the Great Lakes atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2013, 1(1): 8-14.
- [ 46 ] WU Y, VENIER M, SALAMOVA A. Spatiotemporal variations and partitioning behavior of organophosphate esters in the Great Lakes atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(9): 5400-5408.
- [ 47 ] 房晓静, 杨圣文, 张洪海, 等. 海洋及其上空大气中有机磷酸酯的研究进展 [J]. *海洋科学*, 2020, 44(9): 154-165.

- FANG X J, YANG S W, ZHANG H H, et al. Review of organophosphate esters in oceans and atmospheres [J]. *Marine Sciences*, 2020, 44(9): 154-165(in Chinese).
- [ 48 ] CASTRO-JIMENEZ J, BERROJALBIZ N, PIZARRO M, et al. Organophosphate ester (OPE) flame retardants and plasticizers in the open Mediterranean and Black Seas atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(6): 3203-3209.
- [ 49 ] CASTRO-JIMÉNEZ J, SEMPÉRÉ R. Atmospheric particle-bound organophosphate ester flame retardants and plasticizers in a North African Mediterranean coastal city (Bizerte, Tunisia) [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 383-393.
- [ 50 ] MOLLER A, STURM R, XIE Z, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in airborne particles over the Northern Pacific and Indian Ocean toward the Polar Regions: Evidence for global occurrence [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(6): 3127-3134.
- [ 51 ] CHENG W, XIE Z, BLAIS J M, et al. Organophosphorus esters in the oceans and possible relation with ocean gyres [J]. *Environment Pollution*, 2013, 180: 159-164.
- [ 52 ] WANG C, WANG P, ZHAO J, et al. Atmospheric organophosphate esters in the Western Antarctic Peninsula over 2014-2018: Occurrence, temporal trend and source implication [J]. *Environment Pollution*, 2020, 267: 115428.
- [ 53 ] 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 [J]. *Chemosphere*, 2015, 133: 47-52.
- [ 54 ] CHRISTIA C, TANG B, YIN S S, et al. Simultaneous determination of legacy and emerging organophosphorus flame retardants and plasticizers in indoor dust using liquid and gas chromatography-tandem mass spectrometry: method development, validation, and application [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411(26): 7015-7025.
- [ 55 ] WANG L, JIA Y, KANG Q, et al. Nontarget discovery of 11 aryl organophosphate triesters in house dust using high-resolution mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(18): 11376-11385.
- [ 56 ] DU B, SHEN M, CHEN H, et al. Beyond traditional organophosphate triesters: Prevalence of emerging organophosphate triesters and organophosphate diesters in indoor dust from a mega e-waste recycling industrial park in south China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 12001.
- [ 57 ] TAN H, YANG L, YU Y, et al. Co-existence of organophosphate di- and tri-esters in house dust from south China and midwestern United States: Implications for human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 4784-4793.
- [ 58 ] FANG M, WEBSTER T F, GOODEN D, et al. Investigating a novel flame retardant known as V6: Measurements in baby products, house dust, and car dust [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9): 4449-4454.
- [ 59 ] 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 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(12): 6827-6835.
- [ 60 ] BRANDSMA S H, DE BOER J, VAN VELZEN M J, et al. Organophosphorus flame retardants (PFRs) and plasticizers in house and car dust and the influence of electronic equipment [J]. *Chemosphere*, 2014, 116: 3-9.
- [ 61 ] ABDALLAH M A, COVACI A. Organophosphate flame retardants in indoor dust from Egypt: implications for human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(9): 4782-4789.
- [ 62 ] 温家欣. 有机磷酸酯阻燃剂的分离分析技术及其应用研究[D]. 广州: 中山大学, 2010.  
WEN J X. Separation and analysis of organophosphate flame retardant and its application[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2010.
- [ 63 ] CUI K, WEN J, ZENG F, et al. Occurrence and distribution of organophosphate esters in urban soils of the subtropical city, Guangzhou, China [J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 514-520.
- [ 64 ] 印红玲, 李世平, 叶芝祥, 等. 成都市土壤中有机磷阻燃剂的污染特征及来源分析 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(2): 606-613.  
YIN H L, LI S P, YE Z X, et al. Pollution characteristics and sources of OPEs in the soil of Chengdu City [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(2): 606-613(in Chinese).
- [ 65 ] HE J, LI J, MA L, et al. Large-scale distribution of organophosphate esters (flame retardants and plasticizers) in soil from residential area across China: Implications for current level [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697: 133997.
- [ 66 ] WANG Y, YAO Y, LI W, et al. A nationwide survey of 19 organophosphate esters in soils from China: Spatial distribution and hazard assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 528-535.
- [ 67 ] ELKE F, IVANA M. Pollution of soils with organophosphorus flame retardants and plasticizers [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(10): 2692-2694.
- [ 68 ] KURT-KARAKUS P, ALEGRIA H, BIRGUL A, et al. Organophosphate ester (OPEs) flame retardants and plasticizers in air and soil from a highly industrialized city in Turkey [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 625: 555-565.
- [ 69 ] YADAV I C, DEVI N L, LI J, et al. Concentration and spatial distribution of organophosphate esters in the soil-sediment profile of Kathmandu Valley, Nepal: Implication for risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 613-614: 502-512.
- [ 70 ] WAN W, ZHANG S, HUANG H, et al. Occurrence and distribution of organophosphorus esters in soils and wheat plants in a plastic waste treatment area in China [J]. *Environment Pollution*, 2016, 214: 349-353.

- [ 71 ] PANG L, LIU J, YIN Y, et al. Evaluating the sorption of organophosphate esters to different sourced humic acids and its effects on the toxicity to *Daphnia magna* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(12): 2755-2761.
- [ 72 ] SANTIN G, ELJARRAT E, BARCELO D. Simultaneous determination of 16 organophosphorus flame retardants and plasticizers in fish by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1441: 34-43.
- [ 73 ] 索莉莉, 朱群英, 胡美华. 超声辅助萃取-液相色谱-串联质谱法同时检测水产品中11种有机磷酸酯类阻燃剂 [J]. *食品工业科技*, 2018, 39(6): 210-216.
- SUO L L, ZHU Q Y, HU M H, et al. Simultaneous determination of 11 organophosphate esters in aquatic product by ultrasound-assisted extraction coupled with LC-MS/MS [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(6): 210-216(in Chinese).
- [ 74 ] BEKELE T G, ZHAO H, WANG Q, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of emerging organophosphate flame retardants in the marine food webs of Laizhou Bay, north China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(22): 13417-13426.
- [ 75 ] GREAVES A K, LETCHER R J. Comparative body compartment composition and in ovo transfer of organophosphate flame retardants in North American Great Lakes herring gulls [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(14): 7942-7950.
- [ 76 ] LU Z, MARTIN P A, BURGESS N M, et al. Volatile methylsiloxanes and organophosphate esters in the eggs of European starlings (*Sturnus vulgaris*) and congeneric gull species from locations across Canada [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(17): 9836-9845.
- [ 77 ] FERNIE K J, PALACE V, PETERS L E, et al. Investigating endocrine and physiological parameters of captive American kestrels exposed by diet to selected organophosphate flame retardants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(12): 7448-7455.
- [ 78 ] LIU Q, WANG X, YANG R, et al. Uptake kinetics, accumulation, and long-distance transport of organophosphate esters in plants: Impacts of chemical and plant properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 4940-4947.
- [ 79 ] TAN H, CHEN D, PENG C, et al. Novel and Traditional organophosphate esters in house dust from South China: Association with hand wipes and exposure estimation [J]. *Environmental Science & Technology*. 2018, 52(19): 11017-11026.
- [ 80 ] 符元证, 史亚利, 逯晓波, 等. 有机磷酸酯阻燃剂暴露的毒性效应及生物标志物研究进展 [J]. *中华预防医学杂志*, 2020, 54(10): 1152-1160.
- FU Y Z, SHI Y L, LI X B, et al. Research progress on toxic effects and biomarkers of organophosphate ester flame retardant exposure [J]. *Chinese Journal of Preventive Medicine*, 2020, 54(10): 1152-1160(in Chinese).
- [ 81 ] LI P, ZENG X Y, CUI J T, et al. Determination of seven urinary metabolites of organophosphate esters using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(11): 1648-1654.
- [ 82 ] CEQUIER E, MARCE R M, BECHER G, et al. A high-throughput method for determination of metabolites of organophosphate flame retardants in urine by ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 845: 98-104.
- [ 83 ] CRAIG J A, CEBALLOS D M, FRUH V, et al. Exposure of nail salon workers to phthalates, di(2-ethylhexyl) terephthalate, and organophosphate esters: A pilot study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(24): 14630-14637.
- [ 84 ] HOFFMAN K, BUTT C M, WEBSTER T F, et al. Temporal trends in exposure to organophosphate flame retardants in the United States [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(3): 112-118.
- [ 85 ] LIU L Y, HE K, HITES R A, et al. Hair and nails as noninvasive biomarkers of human exposure to brominated and organophosphate flame retardants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(6): 3065-3073.
- [ 86 ] KIM J W, ISOBE T, MUTO M, et al. Organophosphorus flame retardants (PFRs) in human breast milk from several Asian countries [J]. *Chemosphere*, 2014, 116: 91-97.
- [ 87 ] 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).
- [ 88 ] FANG Y, KIM E, STRATHMANN T J. Mineral- and base-catalyzed hydrolysis of organophosphate flame retardants: Potential major fate-controlling sink in soil and aquatic environments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 1997.
- [ 89 ] SU G, LETCHER R J, YU H. Organophosphate flame retardants and plasticizers in aqueous solution: pH-dependent hydrolysis, kinetics, and pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(15): 8103-8111.
- [ 90 ] 庞龙, 张肖静, 庞榕, 等. 城市污水处理工艺对有机磷酸酯类化合物的去除 [J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 44(3): 98-103.
- PANG L, ZHANG X J, PANG R, et al. Removal of organophosphate esters in municipal wastewater treatment process [J]. *Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition)*, 2016, 44(3): 98-103(in Chinese).
- [ 91 ] CRISTALE J, DANTAS R F, DE LUCA A, et al. Role of oxygen and DOM in sunlight induced photodegradation of organophosphorus flame retardants in river water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323: 242-249.
- [ 92 ] SUN S, JIANG J, ZHAO H, et al. Photochemical reaction of tricresyl phosphate (TCP) in aqueous solution: Influencing factors and photolysis products [J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 124971.

- [ 93 ] KULKARNI S V, MARKAD V L, MELO J S, et al. Biodegradation of tributyl phosphate using *Klebsiella pneumoniae* sp. S3 [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 98(2): 919-929.
- [ 94 ] LIU J, LIN H, DONG Y, et al. Elucidating the biodegradation mechanism of tributyl phosphate (TBP) by *Sphingomonas* sp. isolated from TBP-contaminated mine tailings [J]. *Environment Pollution*, 2019, 250: 284-291.
- [ 95 ] 卫昆. 磷酸三苯酯的微生物降解机制及其降解产物毒性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.  
WEI K. Biodegradation mechanism of triphenyl phosphate and toxicity of its metabolites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018(in Chinese).
- [ 96 ] JURGENS S S, HELMUS R, WAAIJERS S L, et al. Mineralisation and primary biodegradation of aromatic organophosphorus flame retardants in activated sludge [J]. *Chemosphere*, 2014, 111: 238-242.
- [ 97 ] LIU Y, YIN H, WEI K, et al. Biodegradation of tricresyl phosphate isomers by *Brevibacillus brevis*: Degradation pathway and metabolic mechanism [J]. *Chemosphere*, 2019, 232: 195-203.
- [ 98 ] SHOUJI T, IKUKO S, ISAO K, et al. Isolation and identification of persistent chlorinated organophosphorus flame retardant-degrading bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2010, 76(15): 5292-5296.
- [ 99 ] TAKAHASHI S, MIURA K, ABE K, et al. Complete detoxification of tris(2-chloroethyl) phosphate by two bacterial strains: *Sphingobium* sp. strain TCM1 and *Xanthobacter autotrophicus* strain GJ10 [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2012, 114(3): 306-311.
- [ 100 ] TAKAHASHI S, OBANA Y, OKADA S, et al. Complete detoxification of tris(1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate by mixed two bacteria, *Sphingobium* sp. strain TCM1 and *Arthrobacter* sp. strain PY1 [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2012, 113(1): 79-83.
- [ 101 ] HOU R, XU Y, WANG Z. Review of OPFRs in animals and humans: Absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research [J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 78-90.
- [ 102 ] REEMTSMA T, LINGOTT J, ROEGLER S. Determination of 14 monoalkyl phosphates, dialkyl phosphates and dialkyl thiophosphates by LC-MS/MS in human urinary samples [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(10): 1990-1993.
- [ 103 ] 汪国威. 有机磷酸酯阻燃剂在鱼体内的富集、分布和代谢及其机制[D]. 南京: 南京大学, 2017.  
WANG G W. Accumulation, distribution and transformation of organophosphate flame retardants in fish and their underlying mechanism[D]. Nanjing: Nanjing University, 2017(in Chinese).
- [ 104 ] 杜仲坤. 常用有机磷酸酯阻燃剂对斑马鱼发育及肝脏代谢的影响[D]. 南京: 南京大学, 2016.  
DU Z K. Effects of organophosphate flame retardants on zebrafish embryo development and liver metabolism[D]. Nanjing: Nanjing University, 2016(in Chinese).
- [ 105 ] VAN DEN EEDE N, ERRATICO C, EXARCHOU V, et al. In vitro biotransformation of tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP) in human liver and serum [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2015, 284(2): 246-253.
- [ 106 ] VAN DEN EEDE N, MAHO W, ERRATICO C, et al. First insights in the metabolism of phosphate flame retardants and plasticizers using human liver fractions [J]. *Toxicology Letters*, 2013, 223(1): 9-15.
- [ 107 ] GREAVES A K, SU G, LETCHER R J. Environmentally relevant organophosphate triesters in herring gulls: In vitro biotransformation and kinetics and diester metabolite formation using a hepatic microsomal assay [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2016, 308: 59-65.
- [ 108 ] HAN X, HAO Y, LI Y, et al. Occurrence and distribution of organophosphate esters in the air and soils of Ny-Alesund and London Island, Svalbard, Arctic[J]. *Environment Pollution*, 2020, 263(Pt A): 114495.
- [ 109 ] 徐怀洲, 王智志, 张圣虎, 等. 有机磷酸酯类阻燃剂毒性效应研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(3): 19-30.  
XU H Z, WANG Z Z, ZHANG S H, et al. Research progress on toxicity effects of organophosphate flame retardants [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(3): 19-30(in Chinese).
- [ 110 ] HOFFMAN K, DANIELS J L, STAPLETON H M. Urinary metabolites of organophosphate flame retardants and their variability in pregnant women [J]. *Environment International*, 2014, 63: 169-172.
- [ 111 ] LI J, ZHAO L, LETCHER R J, et al. A review on organophosphate Ester (OPE) flame retardants and plasticizers in foodstuffs: Levels, distribution, human dietary exposure, and future directions [J]. *Environment International*, 2019, 127: 35-51.
- [ 112 ] YANG J, ZHAO Y, LI M, et al. A review of a class of emerging contaminants: the classification, distribution, intensity of consumption, synthesis routes, environmental effects and expectation of pollution abatement to organophosphate flame retardants (OPFRs) [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(12): 2874.
- [ 113 ] 单岳, 王诗雨, 谷雷严, 等. 有机磷酸酯暴露水平与毒性效应的研究进展 [J]. *环境科学与管理*, 2019, 44(6): 15-18.  
SHAN Y, WANG S Y, GU L Y, et al. Research progress on exposure levels and toxic effects of organophosphates [J]. *Environmental Science and Management*, 2019, 44(6): 15-18(in Chinese).
- [ 114 ] FARHAT A, CRUMP D, CHIU S, et al. In Ovo effects of two organophosphate flame retardants-TCPP and TDCPP-on pipping success, development, mRNA expression, and thyroid hormone levels in chicken embryos [J]. *Toxicological Sciences*, 2013, 134(1):

- 92-102.
- [115] ZHU Y, MA X, SU G, et al. Environmentally relevant concentrations of the flame retardant tris(1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate inhibit growth of female zebrafish and decrease fecundity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24): 14579-14587.
- [116] DASGUPTA S, CHENG V, VLIET S M F, et al. Tris(1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate exposure during the early-blastula stage alters the normal trajectory of zebrafish embryogenesis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(18): 10820-10828.
- [117] ZHU Y, ZHANG J, LIU Y, et al. Environmentally relevant concentrations of the flame retardant tris(1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate inhibit the growth and reproduction of earthworms in soil [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(5): 277-282.
- [118] DISHAW L V, POWERS C M, RYDE I T, et al. Is the penta BDE replacement, tris (1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP), a developmental neurotoxicant? Studies in PC12 cells [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2011, 256(3): 281-289.
- [119] MEEKER J D, STAPLETON H M. House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(3): 318-323.
- [120] 李素珍, 付卫强, 冯承莲. 有机磷酸酯阻燃剂的环境暴露、环境行为和毒性效应研究进展 [J]. *环境工程*, 2018, 36(9): 180-184,35.  
LI S Z, FU W Q, FENG C L. Research progress in environmental exposure, behaviour and toxic effect of organophosphorus flame retardants [J]. *Environmental Engineering*, 2018, 36(9): 180-184,35 (in Chinese).
- [121] HONG X, CHEN R, HOU R, et al. Triphenyl phosphate (TPHP)-induced neurotoxicity in adult male Chinese rare minnows (*Gobiocypris rarus*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(20): 11895-11903.
- [122] LI Y, KANG Q, CHEN R, et al. 2-Ethylhexyl diphenyl phosphate and its hydroxylated metabolites are anti-androgenic and cause adverse reproductive outcomes in male Japanese Medaka (*Oryzias latipes*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(14): 8919-8925.
- [123] YU X, YIN H, PENG H, et al. OPFRs and BFRs induced A549 cell apoptosis by caspase-dependent mitochondrial pathway [J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 693-702.
- [124] YAN S, WANG Q, YANG L, et al. Comparison of the toxicity effects of tris(1, 3-dichloro-2-propyl)phosphate (TDCIPP) with tributyl phosphate (TNBP) reveals the mechanism of the apoptosis pathway in Asian freshwater clams (*Corbicula fluminea*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(11): 6850-6858.
- [125] 杨扬. 有机磷酸酯(OPEs)对赤子爱胜蚓的毒性效应及机制研究[D]. 南京: 南京大学, 2018.  
YANG Y. Ecotoxicity effect and mechanism of organophosphorus esters(OPEs) on earthworm *Eisenia fetida*[D]. Nanjing: Nanjing University, 2018.
- [126] 顾杰, 顾爱华, 石利利, 等. 有机磷酸酯环境分布及神经毒性研究进展 [J]. *环境与健康杂志*, 2018, 35(3): 277-281.  
GU J, GU A H, SHI L L, et al. Environmental distribution and neurotoxicity of organic phosphate: A review of recent studies [J]. *Journal of Environment and Health*, 2018, 35(3): 277-281 (in Chinese).
- [127] TAN, LI C, FANG Y, et al. Toxicity of TDCPP and TCEP on PC12 cell: Changes in CAMKII, GAP43, tubulin and NF-H gene and protein levels [J]. *Toxicology Letters*, 2014, 227(3): 164-171.
- [128] DU Z, WANG G, GAO S, et al. Aryl organophosphate flame retardants induced cardiotoxicity during zebrafish embryogenesis: By disturbing expression of the transcriptional regulators [J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 161: 25-32.
- [129] SU G, CRUMP D, LETCHER R J, et al. Rapid in vitro metabolism of the flame retardant triphenyl phosphate and effects on cytotoxicity and mRNA expression in chicken embryonic hepatocytes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(22): 13511-13519.
- [130] 闫振飞, 廖伟, 冯承莲, 等. 典型有机磷酸酯阻燃剂分析方法研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(1): 94-108.  
YAN Z F, LIAO W, FENG C L, et al. Research progress on analysis methods of typical organophosphate esters (OPEs) flame retardants [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(1): 94-108 (in Chinese).
- [131] MARTINEZ-CARBALLO E, GONZÁLEZ-BARREIRO C, SITKA A, et al. Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of Austria [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 388(1): 290-299.
- [132] 高立红. 北京市城市环境有机磷酸酯污染水平和分布特征研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.  
GAO L H. Study on pollution level and distribution characteristics of organophosphate esters in urban environment of Beijing[D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2016 (in Chinese).
- [133] 严小菊. 典型有机磷酸酯阻燃剂在太湖水体和底泥中存在水平和分布特征[D]. 南京: 南京大学, 2013.  
YAN X J. The level and distribution of typical organophosphate flame retardants in water and sediment of Taihu Lake[D]. Nanjing: Nanjing University, 2013 (in Chinese).
- [134] RODRIGUEZ I, CALVO F, QUINTANA J B, et al. Suitability of solid-phase microextraction for the determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1108(2): 158-165.
- [135] QUINTANA J B, REEMTSMA T. Potential of membrane-assisted solvent extraction for the determination of phosphoric acid triesters in wastewater samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of*

- Chromatography A, 2006, 1124(1): 22-28.
- [136] GARCÍA-LÓPEZ M, RODRÍGUEZ I, CELA R. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for organophosphorus flame retardants and plasticizers determination in water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1166(1-2): 9-15.
- [137] CRISTALE J, LACORTE S. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1305(1): 267-275.
- [138] MOLLER A, XIE Z, CABA A, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in the atmosphere of the North Sea [J]. *Environment Pollution*, 2011, 159(12): 3660-3665.
- [139] CAO D, GUO J, WANG Y, et al. Organophosphate esters in sediment of the Great Lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(3): 1441-1449.
- [140] GARCÍA-LÓPEZ M, RODRÍGUEZ I, CELA R. Evaluation of liquid-liquid microextraction using polypropylene microporous membranes for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in water samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 625(2): 145-153.
- [141] 何丽雄, 曹曙霞, 曾祥英, 等. 固相萃取/气相色谱-质谱联用技术快速测定水中有机磷酸酯阻燃剂与增塑剂 [J]. *分析测试学报*, 2013, 32(4): 437-441.
- HE L X, CAO S X, ZENG X Y, et al. Determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in water using solid phase extraction coupled with GC-MS [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2013, 32(4): 437-441 (in Chinese).
- [142] 秦宏兵, 范苓, 顾海东. 固相萃取-气相色谱/质谱法测定水中6种有机磷酸酯类阻燃剂和增塑剂 [J]. *分析科学学报*, 2014, 30(2): 259-262.
- QIN H B, FAN L, GU H D. Determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in environmental water by solid phase extraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Science*, 2014, 30(2): 259-262 (in Chinese).
- [143] MARKLUND A, ANDERSSON B, HAGLUND P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7423.
- [144] BRANDSMA S H, DE BOER J, LEONARDS P E G, et al. Organophosphorus flame-retardant and plasticizer analysis, including recommendations from the first worldwide interlaboratory study [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 43: 217-228.
- [145] STUBBINGS W A, RIDDELL N, CHITTIM B, et al. Challenges in the analyses of organophosphate esters [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(7): 292-297.