

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20200114001

陈忠洋, 裴男才, 孙冰, 等. 有机磷系阻燃剂的环境分布及其在红树林系统中的行为[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(6): 89-100

Chen Z Y, Pei N C, Sun B, et al. Environmental distribution of organophosphorus flame retardants and their behavior in mangrove ecosystem [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(6): 89-100 (in Chinese)

有机磷系阻燃剂的环境分布及其在红树林系统中的行为

陈忠洋^{1,2}, 裴男才², 孙冰², 施招婉², 史欣², 王丹薇², 李志宏³, 孙毓鑫⁴,
李永¹, 李健容^{5,*}

1. 河南农业大学林学院, 郑州 450002

2. 中国林业科学研究院热带林业研究所, 广州 510520

3. 广东省龙眼洞林场, 广州 510520

4. 中国科学院南海海洋研究所, 广州 510301

5. 中国科学院华南植物园, 中国科学院植物资源保护与可持续利用重点实验室, 广州 510650

收稿日期: 2020-01-14

录用日期: 2020-04-22

摘要: 作为传统阻燃剂的替代品, 有机磷系阻燃剂(organophosphorus flame retardants, OPFRs)广泛应用于家具、电子、纺织及化工等行业。近年来, 随着产量与使用量急剧增加, 导致 OPFRs 在环境中不断释放, 已在各种环境介质中被普遍检出; 残留量与日俱增, 对生态环境和人体健康产生潜在危害。湿地生态系统位于陆地生态系统与水生生态系统的交界地带, 具有多种生态功能, 在保护生态环境、保持生物多样性以及发展经济社会方面具有不可替代的重要作用。红树林是湿地生态系统的一种重要类型, 在我国粤港澳大湾区分布范围广, 面积大。目前, 已在红树林中普遍检出有 OPFRs, 但对该地区 OPFRs 的污染状况研究较少。笔者综述了 OPFRs 在红树林环境介质(如水和沉积物)中的污染现状、其在环境介质与植物体内迁移转化途径, 分析了红树植物对 OPFRs 的吸收与富集。此外, 对未来的研究方向提出以下建议: (1) 加强对 OPFRs 在多元环境的暴露及在生物体内转化的研究; (2) 加大对 OPFRs 的环境效应和生态风险研究; (3) 完善对 OPFRs 的毒性数据和毒性机制研究。

关键词: 有机磷系阻燃剂; 红树林; 生态修复; 粤港澳大湾区; 环境污染

文章编号: 1673-5897(2020)6-089-12

中图分类号: X171.5

文献标识码: A

Environmental Distribution of Organophosphorus Flame Retardants and Their Behavior in Mangrove Ecosystem

Chen Zhongyang^{1,2}, Pei Nancai², Sun Bing², Shi Zhaowan², Shi Xin², Wang Danwei², Li Zhihong³,
Sun Yuxin⁴, Li Yong¹, Li Jianrong^{5,*}

1. College of Forestry, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China

2. Research Institute of Tropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Guangzhou 510520, China

3. Guangdong Longyandong Forest Farm, Guangzhou 510520, China

4. South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

5. CAS Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Sustainable Utilization, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China

基金项目: 中国林科院基本科研业务费专项资金项目(CAFYBB2019SZ003); 中国科学院植物资源保护与可持续利用重点实验室开放基金资助项目(PCU201903); 广东省林业发展及保护专项(2017-2018)

第一作者: 陈忠洋(1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为植物生态学, E-mail: CZY254533@163.com

*** 通讯作者(Corresponding author),** E-mail: lijianrong@scbg.ac.cn

Received 14 January 2020 accepted 22 April 2020

Abstract: Organophosphorus flame retardants (OPFRs), an alternative of traditional flame-retardant, are widely used in furniture, electronics, textile and chemical industries. With the rapid increase of yield and usage in recent years, OPFRs have been continuously released in the environment, and commonly found in various environmental media. The ever-increasing of amount of residues, will have a potential and huge harm to the ecological environment and the human health. Wetland ecosystems which are located in the junction of land ecosystems and aquatic ecosystems, have multiple ecological functions, and have an irreplaceable role in protecting the ecological environment, maintaining biodiversity and developing the economy and society. Moreover, mangrove, an important type of wetland ecosystem, is widely distributed in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area. So far, OPFRs have been commonly found in mangroves, but the pollution status of OPFRs in this area is seldom studied. Therefore, the pollution status of OPFRs in mangrove medium (e.g., water and sediment), and the migratory and transformational pathways of OPFRs in environmental media and plants will be summarized in this article. The absorption and accumulation of OPFRs by mangrove plants will also be analyzed. Above all, three proposals for the subsequent research on ecological remediation (e.g., mangrove plants) of OPFRs will be put forward: (1) strengthen the in-depth investigations on OPFRs exposure and explore the transformation mechanism in the environment or *in vivo*; (2) deeply detect the environmental effects and ecological risks of OPFRs; and (3) enrich datasets and toxic mechanisms of OPFRs.

Keywords: organophosphorus flame retardants; mangrove; ecological remediation; Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area; environmental pollution

阻燃剂(flame retardants, FRs)是一类能够阻止聚合物材料引燃或者抑制火焰传播的添加剂,按照组成成分分为有机阻燃剂和无机阻燃剂两大类。无机阻燃剂有氢氧化铝(aluminum trihydroxide, ATH)、氢氧化镁(magnesium hydroxide, MIH)和三氧化二锑(antimony trioxide, ATO)等;有机阻燃剂按组成元素分为有机氯系阻燃剂(organochlorine flame retardants, OCFRs)、有机溴系阻燃剂(organic bromine flame retardants, OBFrs)和有机磷系阻燃剂(organo-phosphorus flame retardants, OPFRs)等。随着工业化和城市化的快速发展,高分子材料被广泛应用,由此引发的火灾也给人们的生活和人身安全造成严重影响,阻燃剂的开发和应用受到人们关注。近年来,溴系阻燃剂因具有生物蓄积性、持久性和毒性在欧美等国被逐渐禁用,OPFRs 凭借优良的阻燃性能及低毒、少烟和低卤等特性成为其替代品,被广泛应用于纺织、塑料、橡胶、电子产品制造和家具等行业,使用量飞速增长,生产量逐年增加。据报道,2012 年全球 OPFRs 消费量为 55 万 t,2018 年全球 OPFRs 的消费量增加为 105 万 t^[1];其中,中国、北美和西欧是世界范围内消耗阻燃剂最多的国家和地区,约占全球消耗量的 60%^[2]。由于在生产和使用的过程中,

OPFRs 主要通过物理手段加入外源材料而非与材料存在化学键结合,加上大多数 OPFRs 具有半挥发性,使其极易通过挥发、磨损和浸出等方式进入环境,使其广泛分布在土壤、沉积物、水体和大气等多种环境介质中,残留量与日俱增,对生态环境和人体健康潜在危害巨大,受到广泛关注^[3]。环境中常见的 OPFRs 名称与理化性质如表 1 所示。

目前,在红树林沉积物中普遍检出 OPFRs,其对环境造成的影响已经成为研究热点。本文对 OPFRs 在红树林生态系统的环境介质(水和沉积物)中的污染现状及生态风险,以及不同红树植物对其的吸附作用进行初步分析与评述,尝试为红树林湿地生态系统的保护与进一步研究提供科学依据。

1 OPFRs 在红树林中的污染特征 (Pollution characteristics of OPFRs in mangroves)

湿地生态系统位于陆地生态系统与水生生态系统的交界地带,是介于陆地生态系统与水生生态系统间的过渡生态系统,被人们称为“地球之肾”、物种贮存库和气候调节器等^[4]。因湿地生态系统独特的自然环境与地理位置,使其蕴育了丰富的自然资源;湿地生态系统具有多种生态功能,在保护生态环境、保持生物多样性以及发展经济社会中,具有不可

替代的重要作用。目前,中国拥有湿地面积 6 600 多万 hm^2 , 约占世界湿地面积的 10%, 包括浅海滩涂、珊瑚礁、河口水域、三角洲和红树林等湿地生态系统, 主要分布于我国沿海的 11 个省(市、区)和我国港澳台地区^[5]。红树林(mangrove)是中国湿地生态系统的一种重要类型, 存在于陆地与海洋交界的滩涂地带, 是陆地向海洋过渡的特殊生态系统, 具有重要的社会经济价值和生态服务功能^[6]。红树林生长在热带与亚热带海岸潮间带, 受周期性潮水浸淹, 以红树植物为主体的木本生物群落; 组成物种包括乔木、灌木红树与伴生植物^[7]。目前, 全世界的红树植物共有 16 科 24 属 84 种, 分布于南北纬 32° 之间的海岸, 大致分为印度洋及西太平洋海岸的东方群系和美洲西印度群岛及西非海岸的西方群系两大群系^[8]。我国共有红树植物 22 科 26 属 38 种, 其中, 真红树植物 13 科 15 属 27 种, 半红树植物 9 科 11 属 11 种; 伴生植物 19 科 23 种, 主要分布在中国的海南、广东、广西、台湾、福建、浙江及港澳地区^[9]。红树林湿地功能一直受到高度重视, 但由于沿海地区工业化和城市化的飞速发展, 它们经常受到人类活动造成的复合化学污染。红树林沉积物以其独特的有机碳含量高、碎屑丰富等特性被认为是各种污

染物的重要储存库。然而, 目前关于有机磷系阻燃剂(OPFRs)在红树林湿地的分布情况研究甚少^[10]。

1.1 OPFRs 在沉积物中的分布

沉积物中 OPFRs 的浓度在不同地区差异较大(表 2)^[11-22]。近年来, 随着有机磷阻燃剂用量的增长, 沉积物中 OPFRs 的污染程度显著升高^[12]。比如, 在日本, 固体废物海洋填埋场沉积物中也检测到较高浓度的 OPFRs, OPFRs 的浓度范围为 $4 \sim 10\,900 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$ ^[13]; 在西班牙境内的纳瓦拉河、加西利亚河和阿斯图里亚斯河, 沉积物样品中检测出了总浓度为 $3.8 \sim 824 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 OPFRs, 主要成分包括磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCPP)、磷酸-2-乙基己基二苯基酯(EHDPP)、磷酸三甲苯酯(TCrP)和磷酸三酯(TEHP), 浓度分别为 4.5365 、 $15 \sim 63$ 、 $6.7 \sim 84$ 、 $2.8 \sim 290 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[14]。在我国, 近年来也开展了系列沉积物中 OPFRs 的调查研究: 在台湾近海, 沉积物中 OPFRs 的总浓度为 $1.0 \sim 13 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$, 磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCP)、TCPP 和磷酸三苯酯(TPhP)为主要组分^[15]; 在江苏太湖, 沉积物中 OPFRs 总浓度为 $3.4 \sim 14 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$, 磷酸三正丁酯(TnBP)、TCEP、TCPP、TDCP、TPhP 和磷酸三(丁氧基乙基)酯(TBEP)

表 1 环境介质中常见有机磷系阻燃剂 (OPFRs) 名称及理化性质
Table 1 The names of common organophosphorus flame retardants (OPFRs) and physicochemical properties in environmental media

中文名 Chinese name	英文名 English name	简称 Abbreviations	辛醇/水分配系数 ($\log K_{ow}$) Octanol-water partition coefficient ($\log K_{ow}$)	土壤吸附系数 ($\log K_{oc}$) Soil adsorption coefficient ($\log K_{oc}$)	生物富集系数 (BCF) Bioaccumulation factor (BCF)
磷酸三乙酯	Triethyl phosphate	TEP	0.80	1.68	3.88
磷酸三甲苯酯	Tricresyl phosphate	TCrP	5.11	—	—
磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	TPhP	4.59	3.72	113.00
磷酸三丁氧乙酯	Tris (2-butoxyethyl) phosphate	TBEP	3.75	5.67	—
磷酸三丁酯	Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	TnBP	4.00	3.28	1.03×10^3
磷酸三(2-氯异丙基)酯	Tris (1-chloro-2-propyl) phosphate	TCPP	2.59	2.71	42.40
磷酸三氯乙酯	Tris (2-chloroethyl) phosphate	TCEP	1.44	2.48	1.37
磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯	Tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	TDCP	3.80	—	—
磷酸三异丙酯	Triisopropyl phosphate	TiPP	2.12	3.91	1.42
磷酸三丙酯	Tri- <i>n</i> -propylphosphate	TnPP	-0.05	1.00	3.16
磷酸三异辛酯	Tris (2-ethylhexyl) phosphate	TEHP	9.49	6.87	1.0×10^6
磷酸-2-乙基己基二苯基酯	2-Ethylhexyldiphenyl phosphate	EHDPP	5.73	4.20	—

注: 数据来自网络公开数据库(<http://www.chemspider.com>); —表示数据未获取。

Note: The data comes from the website database (<http://www.chemspider.com>); — means the data is not available.

为主要成分^[16-17];在广东东江,表层沉积物中 OPFRs 总浓度为 $1.5 \sim 86.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$, TCPP、TPhP、TCEP 和 TDCP 为主要成分^[18], OPFRs 浓度远高于中国太湖和中国台湾近海沉积物中的 OPFRs 含量,低于日本固体废物处置场沉积物中 OPFRs 浓度;在我国珠三角地区,发现 TCEP 和 TBEP 是沉积物中的主要化合物^[19]。

1.2 OPFRs 在水体中的分布

水体是环境中覆盖面最广,对人类影响较大的一类环境介质,也是环境中 OPFRs 的重要聚集场所之一,其污染情况一直是人们关注的热点。近年来,国内外学者已经对部分国家和地区的天然水环境(河流、湖泊和地下水等)和人为水环境(污水和饮用水等)中 OPFRs 的残留状况进行了调查,Sheldon 和 Hites^[23]从 1976 年 8 月到 1977 年 3 月,通过收集德拉韦尔河的水样并检测其中的 OPFRs 含量,首次发现水环境中存在有机磷阻燃剂,包括 TBEP、磷酸三丁酯(TBP)和 TPhP。此后随着 OPFRs 剂量的增加、检测方法的发展和检测限值的降低,OPFRs 在水中越来越多被检出。目前,无论是在人工水环境(污水和饮用水等)还是自然水环境(河流、湖泊和地下水等)都能检测出 OPFRs 的存在,其中,浓度较高的有 6 种,分别是 TCPP、TDCP、TCEP、TBEP、TPhP 和 TnBP^[24],这需要政府、学界和民众更多的关注。

1.2.1 污水

现有研究普遍认为污水是地表水环境中 OPFRs 的主要来源,因此,污水处理过程中 OPFRs 的浓度状况引起了人们的高度关注^[25]。在不同国家和

地区,污水中 OPFRs 的组成各异^[26-27],但污水中检出浓度较高的 OPFRs 均为 TCPP、TBEP 和 TCEP^[28]。Loos 等^[29]从欧洲 90 个污水处理厂(sewage treatment)采集的污水样品中检测出 7 种 OPFRs,其中,TCPP、TBEP 和 TCEP 的浓度分别为 620 、 190 和 $71 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,与奥地利(580 、 130 和 $74 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)相似。梁杭等^[30]调查了中国北京污水处理厂中 OPFRs 的含量,结果表明,污水处理厂入水、出水中都能检测出高浓度 OPFRs,污水处理厂出水中的 OPFRs 总浓度在 $1\,000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上;TCEP 在进水口和出水口分别为 $408 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $179 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,TBEP 分别为 $254 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $600 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与其他国家相比,OPFRs 的浓度较高,TCPP 的浓度较低,分别为 $431 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $225 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外,孙佳薇等^[31]对中国苏州某污水处理厂的水样进行了检测,发现 7 种 OPFRs,其中(1,3-二氯-2-丙基)磷酸三酯(TDCPP)的浓度最高,浓度为 $218 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。不同国家和地区污水中 OPFRs 浓度如表 3 所示^[27-28,32-33]。

1.2.2 饮用水

饮用水对人类健康影响巨大,饮用水中的 OPFRs 残留与污染状况也引起国内外学者的广泛关注。近年来,研究发现饮用水中 OPFRs 的浓度远远低于地表水和污水中 OPFRs 的浓度。在巴基斯坦,通过对工业区、农村和背景区域的饮用水 OPFRs 浓度检测,发现背景区域的 OPFRs 浓度范围为 $\text{ND} \sim 0.08 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,农村地区 OPFRs 浓度范围为 $\text{ND} \sim 12.06 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,工业区 OPFRs 浓度范围为 $\text{ND} \sim 71.05 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[34]。由于阻燃剂可能会从废水中渗出并与附

表 2 部分国家和地区沉积物中 OFPRs 的浓度

Table 2 Concentration of OFPRs in sediments in selected countries and regions

(ng·g ⁻¹ dw)			
样品类型 Sample types	研究位置 Location	浓度范围 Concentration range	参考文献 References
沉积物 Sediment	西班牙纳瓦拉河 Navarra River, Spain	4.9 ~ 53	[14]
沉积物 Sediment	西班牙加西利亚河 Casilla River, Spain	3.8 ~ 292	[14]
沉积物 Sediment	西班牙阿斯图里亚斯河 Asturias River, Spain	153 ~ 824	[14]
沉积物 Sediment	中国台湾近海 Offshore, Taiwan, China	1.0 ~ 13	[15]
沉积物 Sediment	中国太湖 Taihu Lake, China	3.4 ~ 14	[16-17]
沉积物 Sediment	中国东江 Dongjiang River, China	1.5 ~ 86.2	[18]
沉积物 Sediment	奥地利河流 River, Austria	2.4 ~ 1 940	[20]
沉积物 Sediment	日本废物处理站近海 Waste treatment station offshore, Japan	1.3 ~ 1 800	[13]
沉积物 Sediment	挪威河流 River, Norway	486 ~ 2 250	[21]
沉积物 Sediment	德国河流 River, Germany	63 ~ 1 969	[22]

近的饮用水混合,因而带来一定潜在健康风险。在韩国,通过对饮用水样品中 OPFRs 浓度检测,发现纯水、瓶装水和自来水中的 OPFRs 总浓度分别为 101、104 和 34.9 ng·L⁻¹^[35]。在我国浙江杭州和衢州,对不同类型饮用水样品检测发现自来水 OPFRs 平均浓度为 192 ng·L⁻¹,显著高于纯净水平均浓度 (59 ng·L⁻¹) 和瓶装水平均浓度 (4.0 ng·L⁻¹),且 TBEP、TPP 和 TCPP 是 OPFRs 的主要成分^[36]。中国和美国饮用水中 OPFRs 浓度如表 4 所示^[37-38]。

1.2.3 地表水

OPFRs 在地表水(河流、湖泊、降雨、地表径流和生活污水等)普遍检出。由于 TCEP 和 TCPP 的辛醇/水分配系数(logK_{ow})值较低,因而,在水体中经常检出,且为主要成分。研究发现英国的亚耳河表层水中 OPFRs 浓度最高,浓度范围是 113 ~ 26 300 ng·L⁻¹,主要成分为 TCPP、TCEP 和 TDCP^[14]。德国、奥地利、西班牙、意大利、美国和日本的地表水中,OPFRs 的浓度范围是 76 ~ 2 230 ng·L⁻¹,主要成分为 TBEP、TCPP、TCEP、TDCP 和 TnBP^[39]。我国自来水中 OPFRs 浓度范围为 123 ~ 338 ng·L⁻¹,略高于美

国的 3.02 ~ 366 ng·L⁻¹^[40]。目前在多个国家的河流水中都检测出 OPFRs^[41],研究发现河流中 OPFRs 的浓度差异较小,其他地表水浓度差异较大。不同国家和地区地表水中 OPFRs 浓度如表 5 所示^[33,41-45]。

1.2.4 海水

OPFRs 主要通过河流的搬运作用进入到海水环境中,因而,海水中 OPFRs 浓度较高,目前已在海水中检出多种 OPFRs。Bollmann 等^[44]在 2012 年对西地中海河口处海水检测发现海水中 OPFRs 浓度较高,其中,磷酸三异丁酯(TiBP)、TnBP 和 TCEP 浓度均值分别为 152、117 和 70.2 ng·L⁻¹。此外对中国青岛、连云港、厦门附近的黄海、东海海域的海水样本研究发现,TCEP、TCPP、TDCPP 和磷酸三(2,3-二溴丙基)酯(TDBPP)均被检出,且 4 种物质浓度的平均值分别为 134.44、196.70、84.12 和 109.28 ng·L⁻¹^[45],表明海水样品中 TCEP 为最主要成分,浓度最高,其次是 TDCPP 和 TDBPP,浓度较高。同时,研究表明,连云港是 OPFRs 污染最严重的区域,OPFRs 的平均浓度为 738.4 ng·L⁻¹,高于厦门(227.7 ng·L⁻¹)和青岛(129.5 ng·L⁻¹)^[46]。

表 3 不同国家污水处理厂进水和出水中 OPFRs 的浓度
Table 3 OPFRs concentration in influent and effluent of sewage treatment in different countries

国家 Country	水 Water	OPFRs 种类 OPFRs types						(ng·L ⁻¹)
		TBP	TPhP	TBEP	TDCP	TCEP	TCPP	参考文献 References
瑞典 Sweden	进水 Influent	6 600 ~ 52 000	76 ~ 290	5 200 ~ 35 000	210 ~ 450	90 ~ 1 000	1 100 ~ 18 000	[28]
	出水 Effluent	360 ~ 6 100	41 ~ 1 303	100 ~ 30 000	130 ~ 340	350 ~ 890	1 500 ~ 24 000	
德国 Germany	进水 Influent	360 ~ 1 200	81 ~ 130	3 700 ~ 4 000	100 ~ 110	350 ~ 890	1 500 ~ 24 000	[32]
	出水 Effluent	100 ~ 520	20 ~ 70	81 ~ 440	130 ~ 150	350 ~ 370	820 ~ 3 000	
挪威 Norway	进水 Influent	—	3 100 ~ 14 000	—	630 ~ 820	—	—	[27]
	出水 Effluent	—	1 700 ~ 3 500	—	86 ~ 740	—	—	
澳大利亚 Australia	出水 Effluent	146 ~ 292	0 ~ 26	794 ~ 967	81 ~ 387	67 ~ 391	560 ~ 733	[33]

注: TBP 表示磷酸三丁酯;其余 OPERs 种类缩写释义参见表 1;—表示数据未获取。
Note: TBP stands for tributyl phosphate; abbreviations of the remaining OPERs types refer to Table 1; — means the data is not available.

表 4 中国和美国饮用水中 OPFRs 的浓度比较
Table 4 OPFRs concentrations of drinking water in China and the United States

国家 Country	OPFRs 种类 OPFRs types						(ng·L ⁻¹)
	TBEP	TCEP	TCPP	TDCPP	TnBP	TPhP	参考文献 References
中国 China	2.41 ~ 152	12.5	14.4 ~ 83.2	<1	7.48	19.8 ~ 84.1	[37]
美国 the United States	357	95	—	—	48	49	[38]

注: TDCPP 表示磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯;其余 OPERs 种类缩写释义参见表 1;—表示数据未获取。
Note: TDCPP stands for tris (2,3-dichloropropyl) phosphate; abbreviations of the remaining OPERs types refer to Table 1;— means the data is not available.

1.2.5 不同水体中 OPFRs 浓度

研究发现,水体中 OPFRs 主要成分为 TCPP、TCEP、TDCP、TnBP、TPhP 和 TBEP,在不同水体中浓度差异较大,污水中 OPFRs 浓度最大,其中 TBEP 浓度最高,入水口浓度为 $35\ 000\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$;饮用水中 OPFRs 浓度最小,其中 TCEP 浓度最低,仅为 $485\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$;而地表水、地下水和海水中 OPFRs 浓度差别较小,水体中检出的 OPFRs 浓度极值如表 6 所示^[22,39,44,46-48]。

1.3 大湾区 OPFRs 污染现状

粤港澳大湾区是中国开放程度最高、经济活力最强的区域之一,是继纽约湾区、旧金山湾区和东京湾区之后的世界第四大湾区,包括中国的广州、深圳、珠海、佛山、中山、东莞、肇庆、江门、惠州 9 市和香港、澳门特别行政区,总面积约 $65\ 000\ \text{km}^2$ ^[49],总人口数超过 7 000 万。近年来随着人口总量的不断增加和城市化的飞速发展,粤港澳大湾区的湿地生

态环境遭受严重损害。生长在亚热带及热带的海岸潮间带的红树林,是粤港澳大湾区湿地生态的重要组成部分,随着制造业的大力发展,化学品大量使用,OPFRs 大量残留在环境中,并最终汇集到河口、海湾等区域,对红树林造成巨大破坏^[50]。对华南珠江口红树林湿地中沉积物 OPFRs 检测发现珠海、深圳和广州 3 市红树林沉积物中 OPFRs 浓度分别是 $13.2\sim 33.7$ 、 $17.5\sim 377.1$ 和 $25.4\sim 106.8\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\ \text{dw}$,深圳市和广州市 OPFRs 浓度明显高于珠海市,三地 OPFRs 的主要组分均是 TCEP 和 TCPP^[51]。

2 OPFRs 的生物毒性效应与转化途径 (Biological toxicity effects and transformation pathways of OPFRs)

2.1 OPFRs 的生物毒性效应

OPFRs 凭借着优良的阻燃和增塑特性,生产量和使用量飞速增加,由于 OPFRs 主要通过物理添加

表 5 不同国家和地区地表水中 OPFRs 的浓度

Table 5 OPFRs concentrations of surface water in different countries and regions

采样点 Sampling site	样品类型 Sample types	OPFRs 种类 OPFRs types						($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
		TnBP	TDCP	TPhP	TBEP	TCEP	TCPP	参考文献 References
中国长江 Yangtze River, China	河水 River	16.8	—	4.2	—	86.6	22.6	[41]
中国珠江 Pearl River, China	河水 River	102.8	35.4	22.6	178.5	127.7	137.5	[42]
中国太湖 Tai Lake, China	河水 River	15	20	5.4	52	88	286	[43]
德国莱茵河 Rhine, Germany	河水 River	6 ~ 28	—	1 ~ 28	54	12 ~ 25	5 ~ 160	[44]
德国城市雨水 Urban rain, Germany	雨水 Rain water	57	13	—	77	77	880	[45]
澳大利亚河流 Three Rivers, Australia	河水 River	20 ~ 110	nd ~ 19	nd ~ 10	24 ~ 500	13 ~ 130	33 ~ 170	[33]

注:OPFRs 种类缩写释义参见表 1;—表示数据未获取。

Note: Abbreviations of OPFRs types refer to Table 1; — means the data is not available.

表 6 不同水体中检出的 OPFRs 浓度

Table 6 The concentrations of OPFRs detected in different water bodies

OPFRs 种类 OPFRs types	污水进水 Sewage influent	污水出水 Sewage effluent	地表水 Surface water	地下水 Ground water	饮用水 Drinking water	海水 Sea	河流 River	降雨 Rainfall	($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
									参考文献 References
TCPP	18 000	24 000	26 050	379	5 791	1 795	82	170.2	[39]
TCEP	1 000	890	3 700	688	485	318	99	617.9	[46]
TDCP	820	740	145	20	532	250	377.9	—	[47]
TnBP	52 000	6 100	960	83	1 679	213	100	—	[22]
TPhP	14 000	3 500	—	830	—	85	—	33 ~ 170	[44]
TBEP	35 000	30 000	200	652	1 616	94	350	6	[48]

注:OPFRs 种类缩写释义参见表 1;—表示数据未获取。

Note: Abbreviations of OPFRs types refer to Table 1; — means the data is not available.

加入材料而并非与材料进行化学键结合,极易通过挥发、磨损和浸出等方式进入环境,导致 OPFRs 在环境中广泛存在。近年来,研究发现 OPFRs 不仅能够引起生物体的神经毒性、生殖与发育毒性、肝脏毒性、基因毒性与致突变性和内分泌干扰性,而且可以在不同介质中进行迁移转化,对生态环境和人体健康造成潜在危害。目前关于 OPFRs 的生物毒性效应研究如表 7 所示^[37,52-57]。

2.2 有机磷阻燃剂在红树林环境中的转化途径

毒理学研究表明,多种 OPFRs 能在水体、空气和土壤等各种红树林环境介质中迁移,对生态环境和人体健康的潜在威胁较大;在环境中主要是通过物理转化、化学转化和生物转化 3 种途径去除。物

理转化过程主要是沉淀等,化学转化过程主要是酸化水解和化学氧化等,而生物转化过程主要是微生物降解等^[58]。目前针对物理转化和化学转化过程的研究较多,而生物转化过程的研究则较少。

OPFRs 分子结构的不同、氧化剂的差异、阴阳离子的浓度和 pH 值的高低是影响其降解速率的主要因素^[59]。在红树林环境中,主要有以下 3 个方面的转化方式。(1)光解作用。由于部分 OPFRs 侧链烷基缺乏发色团,没有吸收波峰的能力,不能直接光分解,因而使用 H₂O₂、TiO₂、过硫酸盐和腐殖酸等氧化剂在 UV 下对污染物进行降解^[60]。OPFRs 阻燃剂分子结构的不同,降解速率也不同,且降解速率表现出一定的规律^[61],即烷烃的降解速率高于含氯烷烃,与

表 7 OPFRs 的生物毒性效应
Table 7 A summary of OPFRs biological toxicity

毒性 Toxicity	效应 Effects	OPFRs 种类 OPFRs types	参考文献 References
急性毒性 Acute toxicity	引起生物体内细胞氧化应激, 诱导 DNA 损伤和细胞死亡 Cause cellular oxidative stress of organisms, induce DNA damage and cell death	TCPP、TCEP、TDCPP、TnBP、TEHP、 EHDPP、TBOEP、TPhP、TCP、TOCP	[52-53]
生殖与发育毒性 Reproductive and developmental toxicity	使鱼类繁殖力下降,降低胚胎存活率及孵化率 Decrease fish fertility, survival rate and hatching rate of embryos	TDCPP、TDBPP、TCIPP、 TBOEP、TPhP、TCP	[54]
神经毒性 Neurotoxicity	对多种与神经相关的受体产生抑制 Suppress multiple receptors relevant to neurons	TCEP、TDCPP、TCIPP、TOCP、 TPhP、TCP、TIPPP	[55]
脏器毒性 Visceral toxicity	引起肝脏细胞氧化应激, 导致活性氧过量生成,对 DNA 造成损伤 Cause cellular oxidative stress of liver, generate excessive reactive oxygen, result in DNA damage	TDCPP、TDBPP、BDBPP、 TPhP、TIPPP、CDP	[56]
基因毒性与致突变性 Genotoxicity and mutagenicity	导致大型溞基因改变, 降低四膜虫个体数目及基因表达 Cause gene changes of <i>Daphnia magna</i> , decrease individuals and gene expression of <i>Tetrahymena thermophila</i>	TCPP、TCEP、TDCIPP、TDBPP、TCIPP、 TEP、TnBP、TBOEP、TPhP	[57]
内分泌干扰性 Endocrine disruptors	提高动物体内内源激素水平,造成内分泌紊乱 Increase endogenous hormone levels on animals, cause endocrine disorder	TCPP、TCEP、TDCPP、TCIPP、TnBP、 TEHP、TBOEP、TPhP、TCP	[37]

注:TBOEP 表示磷酸三(2-丁氧基)乙酯;TCP 表示磷酸三甲酚酯;TOCP 表示磷酸三甲苯基酯;TDBPP 表示磷酸三(2,3-二溴丙基)酯;TCIPP 表示磷酸三(2-氯异丙基)酯;TIPPP 表示磷酸三异丙苯基酯;BDBPP 表示磷酸二(2,3-二溴丙基)酯;CDP 表示磷酸甲苯二苯酯;TDCIPP 表示磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯;其余 OPFRs 种类缩写释义参见表 1。
Note: TBOEP stands for tris (2-butoxyethyl) phosphate; TCP stands for tricresyl phosphate; TOCP stands for tri-*o*-cresyl phosphate; TDBPP stands for tris (2,3-dibromopropyl) phosphate; TCIPP stands for tris (1-chloro-2-propyl) phosphate; TIPPP stands for tri (4-isopropylphenyl) phosphate; BDBPP stands for bis (2,3-dibromopropyl) phosphate; CDP stands for cresyl diphenyl phosphate; TDCIPP stands for tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate; Abbreviations of the remaining OPFRs types refer to Table 1.

水解时的规律相似。(2)水解作用。芳基类 OPFRs 稳定性差,容易降解;含氯烷烃类 OPFRs 稳定性高于芳基类 OPFRs,降解较慢;烷基类 OPFRs 稳定性强,难以降解。分子量增大,OPFRs 的 $\log K_{ow}$ 相应增大,但水溶解度和蒸汽压等会相应减小,即难溶于水也难挥发^[62]。随着 pH 的升高,OPFRs 的降解顺序为芳基类>含氯烷烃类>烷基类^[63]。(3)微生物降解。芳基类 OPFRs 在好氧条件下能快速降解,如 TCP 在河水中 5 d 内就会被生物快速降解,TPhP 在河流和沉积物中的半衰期为 3~12 d^[64]。烷基类 OPFRs 包括 TnBP 和 TiBP 能通过生物降解得到一定程度消除,而 TEHP 难以生物降解^[65]。含氯类 OPFRs (TCPP、TCEP 和 TDCP)在污水处理过程中不能被生物降解;非氯类 OPFRs 降解率在 55%~89%之间^[66]。

2.3 红树植物对 OPFRs 的吸收途径

红树林生态系统中普遍检测到 OPFRs,其含量低于生物影响阈值最低值,不会对水生动物和红树植物产生明显毒性,但 OPFRs 难以降解且在环境中长期存在,对红树林生态系统和人体健康存在潜在威胁^[67]。红树植物根系吸收 OPFRs 通过 2 种机制进行:对于疏水性较低的化合物,主要通过蒸腾作用吸收;对于疏水性更强的 OPFRs,通过与红树植物根系中的蛋白质结合来吸收^[68]。OPFRs 可以从受污染的土壤和沉积物中转移到植物体内,并通过食物链进入人体,进而对人体健康造成潜在危害^[69]。然而,OPFRs 可与非特异性脂质转运蛋白结合,通过木质部和韧皮部运输到植物的地上部分,在红树植物中可食部位积累后被鸟类等动物取食,通过食物链作用可能会对人体健康产生负面反馈作用。对成年斑马鱼吸收转运 OPFRs 的过程研究发现,脂质在动物体 OPFRs 的积累中起关键作用,但蛋白质和脂质在植物吸收转运 OPFRs 过程中的具体作用不清楚^[70]。

3 研究展望 (Summary and prospects)

目前,国内外有关 OPFRs 的研究取得了较好的进展,但也存在许多不足或者研究深度不够,建议后续研究重点关注以下方面。

3.1 OPFRs 的多元环境暴露与生物体转化研究

目前研究多集中于测量 OPFRs 在常规环境中暴露的含量及分布,对于 OPFRs 在更为多元的环境中尤其是在地下水、海水、沉积物和生物体等环境中的残留与污染等方面的数据报道较少,应加强对 OPFRs 在多元环境中的暴露研究。OPFRs 可以在

不同环境介质中迁移转化,且能通过食物链进入人体,对生态环境与人体健康造成影响^[70]。然而,对其在环境中及生物体内转化机制研究较少,OPFRs 在环境中或者生物体内的转化机制不明确,其物理降解、化学降解及微生物降解的条件、过程和机理鲜有研究,以后应加强关于 OPFRs 在环境中及生物体内转化机制研究。

3.2 OPFRs 的环境效应与生态风险研究

OPFRs 具备很好的阻燃效果,因而已经被广泛应用于各个行业,但它的大量使用造成了 OPFRs 在环境中的蓄积日益明显,对人类健康及生态环境造成巨大的潜在危害。已有研究表明,OPFRs 能够对生物体产生神经毒性、生殖与发育毒性、肝脏毒性、基因毒性与致突变性和内分泌干扰性。然而,OPFRs 对不同动植物及人体的具体影响不明确,导致的环境效应和生态风险不清晰,需对 OPFRs 的环境效应和生态风险进行更为详细的研究。

3.3 OPFRs 的详细毒性数据与毒理分析研究

OPFRs 可引起神经、生殖和基因等方面毒性,可致畸形、患癌等负面作用^[45]。目前 OPFRs 在多数环境介质中尚未达到足以产生明显毒性效应的水平,但由于大多数 OPFRs 具有挥发性且极难在环境中降解以及较高的生物富集系数,表明 OPFRs 的危害应该引起人们的关注与重视。目前,关于 OPFRs 在不同环境介质中的毒性数据和效应已有一定研究,但其详细毒性数据和致毒机制研究不够完整,毒理分析不够完善。今后可结合 OPFRs 在多介质环境的迁移转化深入研究,进而寻找高效、快速、无害方法去除环境中 OPFRs 污染。

通讯作者简介:李健容(1983—),女,硕士,工程师,主要研究方向为森林生态学。

参考文献 (References):

- [1] 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)
- [2] 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 Engi-

- neering Progress, 2011, 30(1): 210-215 (in Chinese)
- [3] 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)
- [4] 钱逸凡, 刘道平, 楼毅, 等. 我国湿地生态状况评价研究进展[J]. 生态学报, 2019, 39(9): 3372-3382
Qian Y F, Liu D P, Lou Y, et al. A review of wetland ecological status evaluation in China[J]. Acta Ecologica Sinica, 2019, 39(9): 3372-3382 (in Chinese)
- [5] 何玉花, 张东水, 邱炳文, 等. 中国红树林与典型区红树林群落重心迁移特征及共性关系[J]. 生态学杂志, 2019, 38(8): 2326-2336
He Y H, Zhang D S, Qiu B W, et al. Gravity transfer characteristics and common relationships of mangroves in China and mangrove communities in typical area[J]. Chinese Journal of Ecology, 2019, 38(8): 2326-2336 (in Chinese)
- [6] 林鹏. 中国红树林研究进展[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2001, 40(2): 592-603
Lin P. A review on the mangrove research in China[J]. Journal of Xiamen University: Natural Science, 2001, 40(2): 592-603 (in Chinese)
- [7] 廖宝文, 张乔民. 中国红树林的分布、面积和树种组成[J]. 湿地科学, 2014, 12(4): 435-440
Liao B W, Zhang Q M. Area, distribution and species composition of mangroves in China[J]. Wetland Science, 2014, 12(4): 435-440 (in Chinese)
- [8] 杨盛昌, 陆文勋, 邹祯, 等. 中国红树林湿地: 分布、种类组成及其保护[J]. 亚热带植物科学, 2017, 46(4): 301-310
Yang S C, Lu W X, Zou Z, et al. Mangrove wetlands: Distribution, species composition and protection in China [J]. Subtropical Plant Science, 2017, 46(4): 301-310 (in Chinese)
- [9] 李晓菊, 靖元孝, 陈桂珠, 等. 红树林湿地系统污染生态及其净化效果的研究概况[J]. 湿地科学, 2005, 3(4): 315-320
Li X J, Jing Y X, Chen G Z, et al. Advances on pollution ecology and purification effect of mangrove wetland system[J]. Wetland Science, 2005, 3(4): 315-320 (in Chinese)
- [10] 甘加俊. 红树林湿地生态系统价值及保护探讨[J]. 绿色科技, 2019(12): 46-47
- [11] 杨丰科, 任姗, 孟彩云. 含磷阻燃剂的应用研究进展[J]. 应用化工, 2010, 39(3): 424-426, 431
Yang F K, Ren S, Meng C Y. Research progress on phosphorus fire retardant[J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39(3): 424-426, 431 (in Chinese)
- [12] Ren G F, Chu X D, Zhang J, et al. Organophosphate esters in the water, sediments, surface soils, and tree bark surrounding a manufacturing plant in North China[J]. Environmental Pollution, 2019, 246: 374-380
- [13] Kawagoshi Y, Fukunaga I, Itoh H. Distribution of organophosphoric acid triesters between water and sediment at a sea-based solid waste disposal site[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 1999, 1(1): 53-61
- [14] Cristale J, García Vázquez 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
- [15] Chung H W, Ding W H. Determination of organophosphate flame retardants in sediments by microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry with electron impact and chemical ionization[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395(7): 2325-2334
- [16] Cao S X, Zeng X Y, Song H, et al. Levels and distributions of organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment from Taihu Lake, China [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2012, 31(7): 1478-1484
- [17] 庄园. 有机磷酸酯阻燃剂在太湖及其周边河流水体中的分布和源解析[D]. 南京: 南京大学, 2015: 1-78
Zhuang Y. Distribution and sources apportionment of organophosphorus ester flame retardants in water and sediments from Taihu lake and surrounding rivers[D]. Nanjing: Nanjing University, 2015: 1-78 (in Chinese)
- [18] 阮伟, 谭晓欣, 罗孝俊, 等. 东江表层沉积物中的有机磷系阻燃剂[J]. 中国环境科学, 2014, 34(9): 2394-2400
Ruan W, Tan X X, Luo X J, et al. Organophosphorus flame retardants in surface sediments from Dongjiang River [J]. China Environmental Science, 2014, 34(9): 2394-2400 (in Chinese)
- [19] Hu Y X, Pei N C, Sun Y X, et al. Halogenated flame retardants in mangrove sediments from the Pearl River Estuary, South China: Comparison with historical data and correlation with microbial community [J]. Chemosphere, 2019, 227: 315-322
- [20] Martínez-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(1-3): 290-299
- [21] Li J, Yu N Y, Zhang B B, et al. Occurrence of organophosphate flame retardants in drinking water from China

- [J]. *Water Research*, 2014, 54: 53-61
- [22] Giulivo M, Capri E, Kalogianni E, et al. Occurrence of halogenated and organophosphate flame retardants in sediment and fish samples from three European river basins [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 586: 782-791
- [23] Sheldon L S, Hites R A. Organic compounds in the Delaware River [J]. *Environmental Science & Technology*, 1978, 12(10): 1188-1194
- [24] Wen X, Shen M, Han H, et al. Exposure level, toxicity effects and health risk assessment of organophosphorus flame retardants in water environment [J]. *Agricultural Science & Technology*, 2018, 19(6): 31-42
- [25] 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)
- [26] Bester K. Comparison of TCPP concentrations in sludge and wastewater in a typical German sewage treatment plant—Comparison of sewage sludge from 20 plants[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(5): 509
- [27] Hao C Y, Helm P A, Morse D, et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry direct injection analysis of organophosphorus flame retardants in Ontario surface water and wastewater effluent[J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 288-295
- [28] Rodil R, Quintana J B, Concha-Graña E, et al. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain)[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(10): 1040-1049
- [29] Loos R, Carvalho R, António D C, et al. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents[J]. *Water Research*, 2013, 47(17): 6475-6487
- [30] 梁杭, 牛宇敏, 刘景富. 超高效液相色谱-串联质谱法测定污水中14种有机磷酸酯阻燃剂[J]. *环境化学*, 2014, 33(10): 1681-1685
- Liang K, Niu Y M, Liu J F. Determination of 14 organophosphate ester flame retardants in wastewater by UPLC-MS/MS[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(10): 1681-1685 (in Chinese)
- [31] 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)
- [32] Fries E, Puttmann W. Occurrence of organophosphate esters in surface water and ground water in Germany [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, 3(6): 621-626
- [33] Bester K. Fate of triclosan and triclosan-methyl in sewage treatment plants and surface waters[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, 49(1): 9-17
- [34] Khan M U, Li J, Zhang G, et al. First insight into the levels and distribution of flame retardants in potable water in Pakistan: An underestimated problem with an associated health risk diagnosis[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 565: 346-359
- [35] Lee S, Jeong W, Kannan K, et al. Occurrence and exposure assessment of organophosphate flame retardants (OPFRs) through the consumption of drinking water in Korea [J]. *Water Research*, 2016, 103: 182-188
- [36] Ding J J, Shen X L, Liu W P, et al. Occurrence and risk assessment of organophosphate esters in drinking water from Eastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 538: 959-965
- [37] Li F, Yang X H, Li X H, et al. Determination and prediction of the binding interaction between organophosphate flame retardants and p53[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2014, 27(11): 1918-1925
- [38] Stackelberg P E, Gibbs J, Furlong E T, et al. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 377(2-3): 255-272
- [39] Wei G L, Li D Q, Zhuo M N, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 196: 29-46
- [40] Shi Y L, Gao L H, Li W H, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of organophosphate flame retardants and plasticizers in urban surface water in Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 209: 1-10
- [41] Hu M Y, Li J, Zhang B B, et al. Regional distribution of halogenated organophosphate flame retardants in seawater samples from three coastal cities in China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 86(1-2): 569-574
- [42] 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 distribu-

- tion 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)
- [43] 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
- [44] Bollmann U E, Möller A, Xie Z Y, et al. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in coastal and marine surface waters[J]. Water Research, 2012, 46(2): 531-538
- [45] 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)
- [46] Wang X W, He Y Q, Lin L, et al. Application of fully automatic hollow fiber liquid phase microextraction to assess the distribution of organophosphate esters in the Pearl River Estuaries[J]. Science of the Total Environment, 2014, 470-471: 263-269
- [47] 王诗雨, 罗庆, 孙丽娜, 等. 环境中有机磷酸酯阻燃剂/增塑剂的污染现状及分析方法研究进展[J]. 环境工程, 2018, 36: 349-352
Wang S Y, Luo Q, Sun L N, et al. Research progress on pollution status and analytical methods of organophosphate flame retardant/plasticizer in environment [J]. Environmental Engineering, 2018, 36: 349-352 (in Chinese)
- [48] 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)
- [49] 张虹鸥, 王洋, 叶玉瑶, 等. 粤港澳区域联动发展的关键科学问题与重点议题[J]. 地理科学进展, 2018, 37(12): 1587-1596
Zhang H O, Wang Y, Ye Y Y, et al. Key scientific issues and important topics in the joint development of the Guangdong-Hong Kong-Macao region[J]. Progress in Geography, 2018, 37(12): 1587-1596 (in Chinese)
- [50] 谭晓欣. 珠江三角洲沉积物和水生生物中有机磷系阻燃剂的分布特征[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016: 1-71
- Tan X X. Distribution of organophosphorus flame retardants in sediments and aquatic organisms from the Pearl River Delta[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016: 1-71 (in Chinese)
- [51] Hu Y X, Sun Y X, Li X, et al. Organophosphorus flame retardants in mangrove sediments from the Pearl River Estuary, South China[J]. Chemosphere, 2017, 181: 433-439
- [52] 顾杰, 吴江, 王宏烨, 等. 有机磷酸酯对斑马鱼的早期神经毒性作用研究[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(5): 152-158
Gu J, Wu J, Wang H Y, et al. Neurotoxicity of organophosphate esters on the early life stages of zebrafish[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(5): 152-158 (in Chinese)
- [53] 姜丹, 周建国, 李娜, 等. 有机磷酸酯对青海弧菌 Q67 毒性的构效关系[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(1): 71-80
Jiang D, Zhou J G, Li N, et al. Quantitative structure-activity relationships between acute toxicity of organophosphates and *Vibrioqinghaiensis* sp.-Q67[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(1): 71-80 (in Chinese)
- [54] Wang G W, Shi H H, Du Z K, et al. Bioaccumulation mechanism of organophosphate esters in adult zebrafish (*Danio rerio*)[J]. Environmental Pollution, 2017, 229: 177-187
- [55] Noyes P D, Haggard D E, Gonnerman G D, et al. Advanced morphological-behavioral test platform reveals neurodevelopmental defects in embryonic zebrafish exposed to comprehensive suite of halogenated and organophosphate flame retardants [J]. Toxicological Sciences, 2015, 145(1): 177-195
- [56] Krivoshiev B V, Dardenne F, Blust R, et al. Elucidating toxicological mechanisms of current flame retardants using a bacterial gene profiling assay [J]. Toxicology in Vitro, 2015, 29(8): 2124-2132
- [57] Giraudo M, Douville M, Houde M. Chronic toxicity evaluation of the flame retardant tris (2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP) using *Daphnia magna* transcriptomic response[J]. Chemosphere, 2015, 132: 159-165
- [58] 周启星, 赵梦阳, 来子阳, 等. 有机磷阻燃剂的环境暴露与动物毒性效应[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(5): 1-11
Zhou Q X, Zhao M Y, Lai Z Y, et al. Researching progress in toxic effects of organophosphorus flame retardants released into the environment[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(5): 1-11(in Chinese)
- [59] 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)
- [60] Yuan X J, Lacorte S, Cristale J, et al. Removal of organophosphate esters from municipal secondary effluent by ozone and UV/H₂O₂ treatments[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 156: 1028-1034
- [61] Watts M J, Linden K G. Advanced oxidation kinetics of aqueous trialkyl phosphate flame retardants and plasticizers[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(8): 2937-2942
- [62] Hou R, Xu Y P, Wang Z J. Review of OPFRs in animals and humans: Absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research [J]. Chemosphere, 2016, 153: 78-90
- [63] 刘佳. 有机磷酸酯类阻燃剂化学氧化及微生物降解过程的机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019: 1-128
- Liu J. Mechanisms study on characterizing chemical oxidation and biodegradation of organophosphorus ester flame retardants [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019: 1-128 (in Chinese)
- [64] 刘慧杰. 红树林湿地微生物对典型有机物污染的响应及其在生物修复中的作用研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2008: 1-264
- [65] 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)
- [66] Zhang Z W, Pei N C, Sun Y X, et al. Halogenated organic pollutants in sediments and organisms from mangrove wetlands of the Jiulong River Estuary, South China [J]. Environmental Research, 2019, 171: 145-152
- [67] Liu Q, Wang X L, Yang R Y, 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
- [68] 耿存珍, 段玉双, 王艺璇, 等. 有机磷系阻燃剂的全球污染现状[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 124-133
- Geng C Z, Duan Y S, Wang Y X, et al. Pollution status on organophosphorus flame retardants at the global scale [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 124-133 (in Chinese)
- [69] 季麟, 高宇, 田英. 有机磷阻燃剂生产使用及我国相关环境污染研究现状[J]. 环境与职业医学, 2017, 34(3): 271-279
- Ji L, Gao Y, Tian Y. Review on production, application, and environmental pollution of organophosphate flame retardants in China [J]. Journal of Environmental & Occupational Medicine, 2017, 34(3): 271-279 (in Chinese)
- [70] Wan W N, Huang H L, Lv J, et al. Uptake, translocation, and biotransformation of organophosphorus esters in wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(23): 13649-13658 ◆