周国蕊,钱苗苗,门姝慧,等.有机磷阻燃剂 TCIPP 对土壤生物的毒性效应与生态风险评估 [J]. 中国环境科学, 2025,45(10):5848-5857.
Zhou G R, Qian M M, Men S H, et al. Toxic effects and ecological risk assessment of the organophosphorus flame retardant TCIPP on soil organisms [J]. China Environmental Science, 2025,45(10):5848-5857.

有机磷阻燃剂 TCIPP 对土壤生物的毒性效应与生态风险评估

周国蕊[1],钱苗苗[2],门姝慧[1],高 富[2*],张依章[1**],闫振广[1] (1.中国环境科学研究院,环境基准标准与风险管控全国重点实验室,北京 100012；2.生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心,北京 100012)

摘要：磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCIPP)广泛存在于环境介质中,潜在生态风险值得关注,由于缺乏毒性数据等原因,我国尚未制定 TCIPP 的土壤安全阈值.本研究基于国际标准毒性测试方法,开展了 TCIPP 对 5 种陆生植物(大白菜、鸡毛菜、小麦、黄瓜、番茄)和 1 种无脊椎动物(赤子爱胜蚓)的毒性试验,并结合文献数据推导 TCIPP 的土壤预测无效应浓度值(PNEC)值,继而开展我国土壤中 TCIPP 的生态风险评估.结果表明,大白菜、鸡毛菜和番茄(根伸长和/或发芽率)对 TCIPP 的敏感性最高,无观察效应浓度值(NOEC)为 80mg/kg,小麦(发芽率)对 TCIPP 的敏感性最低,NOEC 为 320mg/kg;赤子爱胜蚓的生长 NOEC 值为 1mg/kg.基于物种敏感度分布法计算得出,TCIPP 的土壤 PNEC 值为 0.035mg/kg.我国不同地区土壤中 TCIPP 平均暴露水平范围为 0.01-444ng/g.TCIPP 的风险商(risk quotient, RQ)最高值为 12.57,其中,工业区土壤中 TCIPP 的生态风险较高,农田土壤的风险相对较低.

关键词：TCIPP；物种敏感度分布；预测无效应浓度；生态风险；土壤
中图分类号：X53 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)10-5848-10

Toxic effects and ecological risk assessment of the organophosphorus flame retardant TCIPP on soil organisms. ZHOU Guo-rui[1], QIAN Miao-miao[2], MEN Shu-hui[1], GAO Fu[2*], ZHANG Yi-zhang[1**], YAN Zhen-guang[1] (1.State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China；2.Technical Centre for Soil, Agriculture and Rural Ecology and Environment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China). *China Environmental Science*, 2025,45(10)：5848~5857

Abstract：Tris(2-chloroisopropyl) phosphate (TCIPP), a widely present organophosphate flame retardant, poses potential ecological risks due to its persistence and bioactivity in environmental media. However, in China, soil safety thresholds for TCIPP have not yet been established, primarily due to limited toxicity data. In this study, standard toxicity tests were conducted on five terrestrial plants (*Brassica pekinensis*, *Brassica rapa var. chinensis*, *Triticum aestivum*, *Cucumis sativus*, and *Solanum lycopersicum*) and one invertebrate species (*Eisenia fetida*), to evaluate the phytotoxic and ecotoxic effects of TCIPP. By combining our results with literature data, the predicted no-effect concentration (PNEC) of TCIPP in soil was derived, and an ecological risk assessment was conducted for TCIPP in Chinese soils. Results showed that *B. pekinensis*, *B. rapa var. chinensis*, and *S. lycopersicum* exhibited the highest sensitivity (root elongation and/or germination rate) to TCIPP with a no-observed-effect concentration (NOEC) of 80mg/kg, while wheat *T. aestivum* (germination rate) showed the least sensitivity with a NOEC of 320mg/kg. The growth NOEC for *E. fetida* was determined to be 1mg/kg. Using the species sensitivity distribution (SSD) method, the calculated PNEC value of TCIPP in soil was 0.035mg/kg. Environmental monitoring data revealed that TCIPP concentrations in soils across different regions of China ranged from 0.01 to 444ng/g. Risk quotient (RQ) analysis indicated that TCIPP poses a high ecological risk in industrial areas (maximum RQ = 12.57), whereas agricultural soil showed relatively low risk.

Key words：TCIPP；species sensitivity distribution；predicted no effect concentration；ecological risk；soil

有机磷酸酯(OPEs)属于一类人工合成的化学添加剂,作为多溴联苯醚(PBDEs)的重要替代物质,在全球的生产和使用急剧增加[1],被广泛应用于阻燃剂和增塑剂等各类商业产品中.据估计,全球 OPEs 的生产占阻燃剂的 20%以上[2].OPEs 依据其化学结构可分为卤代类、烷基类和芳烃类三大类别.其中,卤化的 OPEs 主要作为阻燃剂使用,而非卤化的主要作为增塑剂,作用类似于邻苯二甲酸酯[3-4].含氯代有机磷酸酯,如磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCIPP),主要用于电子设备、纺织品、家具和建筑材料等产品的阻

收稿日期：2025-02-26
基金项目：国家重点研发计划项目(2022YFC3703200)
* 责任作者, 工程师, gaofu@tcare-mee.cn; ** 研究员, zhangyz@craes.org.cn

燃添加剂[5].在含 OPEs 产品的生产、应用及废弃过程中,OPEs 会通过挥发作用、物理磨损以及淋溶进入并释放到自然环境中,对生物以及生态环境造成伤害[6].研究表明,氯代有机磷酸酯(Cl-OPEs)具有生殖毒性,能干扰甲状腺功能,同时产生免疫毒性以及潜在的神经毒性[7-8].

TCIPP 是最常用和最典型的 Cl-OPEs,在环境中广泛存在且检出率较高,也是对生态环境和人类影响最大的 OPEs 之一[9-10].TCIPP 作为典型的有机磷阻燃剂,常用于建筑材料、塑料制品和电子设备中,其在中国土壤中的暴露情况已引起广泛关注.研究表明,TCIPP 在土壤中的污染特征与其环境行为密切相关.例如,在三峡库区农田和消落带土壤中, OPEs 的浓度范围为 52.1~1428ng/g[11],通过对全国土壤的调查结果发现烷基取代磷酸酯、氯代磷酸酯和芳基取代磷酸酯普遍存在于土壤样品中.Cl-OPEs,特别是 TCIPP,是土壤中发现的主要化学物质[12].同时他的生态毒性也值得关注,TCIPP 除具有神经毒性外[13],也能影响生物体各种生理代谢过程,包括蛋白质合成、生殖、能量代谢等[14],并对生物体内的酶活和基因表达等产生影响,长期暴露还会影响内分泌系统[15],对人体健康造成风险.随着 TCIPP 的广泛应用,其也通过各种途径进入土壤环境中并对土壤生物,如对植物和无脊椎动物产生危害,影响土壤生态系统.土壤无脊椎动物作为陆地生态系统的关键生物组分,构成了土壤食物网的核心功能群,其物种多样性、群落结构及生理活动与生态系统物质循环和能量流动密切相关.同时因其与污染物的直接接触特性,在污染生态学研究中被视为重要的生物指示类群.蚯蚓、蜗牛、跳虫、线虫[16-19]等典型土壤无脊椎动物都是土壤毒理学的代表性受试生物[20],其中,环节动物门的赤子爱胜蚓被国际标准化组织(ISO)和经济合作与发展组织(OECD)推荐为模式受试生物,且广泛分布于我国不同气候区的土壤中,对污染物胁迫具有高度敏感性.研究表明[21],TCIPP 染毒时,蚯蚓体腔细胞内 DNA 损伤程度随染毒浓度和时间的增加而增加,并使抗氧化酶系和 GST 活性降低.整体来说,尽管 TCIPP 在环境中的广泛检出已引发关注,但目前大多数研究仍是侧重于 TCIPP 对水生生物的毒性,而针对土壤关键物种(如蚯蚓、植物等)的毒性数据极为匮乏.尤其缺乏慢性暴露下 TCIPP 对土壤生物行为影响的研究.本文通过系统评估 TCIPP 对土壤模式生物的毒性作用,填补这一关键知识空白,为后续全面评估其生态风险提供依据.

土壤环境基准是评估污染物造成土壤环境风险的重要科学依据,我国土壤环境基准研究起步晚.2018 年,我国发布了《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)[22],规定了建设用地土壤中部分污染物的管控标准限值,但大多数污染物,如以 TCIPP 为代表的新污染物仍缺乏土壤环境基准和标准的研究,导致相关的环境风险管控缺乏科学依据.因此,探究 TCIPP 的土壤环境安全阈值,对于土壤或污染场地的科学化、精准化管理至关重要.

SSD 法是一种基于受试物种毒性实验数据的生态风险评估方法,可通过污染物对多物种的毒性效应的拟合曲线,量化其对生态系统的潜在危害阈值[23],确定环境基准或者 PNEC 值.SSD 方法科学原理清晰、预测精度高、生态场景适用性强,是土壤生态基准推导的主流方法,被广泛应用于土壤环境质量标准的制定及区域污染风险评估研究[24-25].本文通过开展 TCIPP 对代表性土壤生物的毒性试验,结合文献毒性数据,采用 SSD 方法,探讨提出 TCIPP 的土壤 PNEC 值.同时,采用商值法,对我国土壤中 TCIPP 暴露水平进行风险评估,为相关部门制定 TCIPP 的土壤污染管控标准和进行风险管理提供参考.

1　材料与方法

1.1　实验材料

TCIPP(CAS: 13674-84-5,纯度:98%,异构体混合物),购于上海麦克林公司.土壤动物赤子爱胜蚓(*Eisenia fetida*)购自江苏省句容蚯蚓养殖基地.供试大白菜(*Brassica pekinensis,* 十字花科)、鸡毛菜(*Brassica rapa var. chinensis,* 十字花科)、小麦(*Triticum aestivum*,禾本科)、黄瓜(*Cucumis sativus*,葫芦科)和番茄(*Solanum lycopersicum*,茄科)农作物种子购于江苏科美种业.所选物种为 OECD 208 推荐的物种,包含单子叶和双子叶植物亚纲的四科植物,是土壤生态系统中重要的初级生产者,对污染物

敏感,数据可比性高,且均为本土化物种,可反映污染物对不同类型植物的毒性效应.

1.2 实验设计

配制人工土壤,开展 TCIPP 对 5 种农作物种子的陆生植物生长毒性试验,以植物种子发芽和根伸长作为毒性终点,根伸长和发芽率是评估污染物植物毒性的敏感指标,其响应快速、操作简便且数据可靠.根伸长直接反映污染物对细胞分裂和生长的抑制,发芽率则体现其对早期生命阶段的胁迫.两者均为标准化测试常用终点,便于跨研究比较,且在生态风险评估中能有效预测污染物对植物种群建立的潜在影响,为早期预警提供关键依据.同时以体重抑制作为毒性终点,对 1 种无脊椎动物赤子爱胜蚓,依据标准毒性测试方法开展慢性毒性试验,采用 SPSS 20.0 中单因素方差分析(One-way ANOVA)检验各浓度组与空白组间毒性效应值的显著性差异.具体试验设计和步骤如下:

1.2.1 陆生植物生长试验 采用 OECD 208 陆生植物生长试验方法[26],人工基质的配制参照 OECD 人工土壤配置方法,即 70%石英砂、20%高岭土和 10%草炭(质量百分数),用碳酸钙将 pH 值调至(7.0±0.5).根据预实验结果,TCIPP 实验溶液浓度设置为 10,20,40,80,160,320mg/kg,称取适量 TCIPP 溶解于丙酮中充分溶解后均匀喷洒于供试土壤搅拌,保证 TCIPP 溶液充分混匀于土壤中,在通风橱内避光静置 2d 待丙酮完全挥发.为避免助溶剂的影响,设置空白和丙酮助溶为对照组.每个 TCIPP 浓度设 3 个平行,添加 TCIPP 后的土壤进行 1 周的老化,老化条件设定为:温度控制在 20~25°C,湿度维持在土壤持水量的 60%~80%,以确保污染物迁移转化.并定期翻动土壤或保持适度通气,避免厌氧环境干扰老化过程,使污染物在土壤颗粒中充分吸附、平衡,然后在每一玻璃烧杯中重复随机放置 15 粒种子,选择大小均一、无可见损坏的种子,以 2%过氧化氢溶液浸泡 15min,之后依次用自来水和去离子水清洗各 3 次,种子用去离子水浸种 6h 催芽,用滤纸拭干备用.设置实验光暗周期为 16h(光):8h(黑),温度(24.0±1.0)℃,相对湿度为 80%,土壤含水量调至 60.0%.当对照组种子发芽率达到 65%以上且根的长度至少 20mm 时,结束试验,测定每组种子根长.当胚根长度达 5mm 以上时,认为种子发芽,计入发芽数.计算不同浓度的 TCIPP 对根伸长的抑制率和种子发芽率.

1.2.2 陆生动物生长毒性实验 实验采用 OECD[27-28]方法,选用同一批次赤子爱胜蚓作为受试生物.试验前先将蚯蚓在人工土壤中培养驯化 7d,人工土壤的配制同陆生植物生长实验,各组分混合均匀后,加入去离子水调节含水量为 35%左右,在温度为 20±2℃的条件进行避光培养,驯化后挑选生殖环带明显且大小一致、质量在 300~400mg 的蚯蚓清肠.根据预实验结果,配制的 TCIPP 实验溶液浓度为 10,20,40,80,160mg/kg.设置空白和丙酮助溶剂为对照组,每个 TCIPP 浓度设 3 个平行,老化后在 1L 烧杯中重复随机放置 10 只蚯蚓进行毒性试验.以保鲜膜封口并扎孔后将烧杯放置于生物培养箱内培养,设置光暗比为 16h(光):8h(暗),相对湿度为 80%,照度为 650lx.整个实验持续 28d,结束后进行蚯蚓活体体重的称量,将试验结束后蚯蚓的平均质量与其在试验开始时的平均体质量进行比较,然后利用下列式(1)计算其生长抑制率,并记录蚯蚓死亡数及中毒症状,用探针等机械刺激头、尾部无反应的蚯蚓视为死亡.

$$I_n=(W_0-W)/W\times100\% \quad (1)$$

式中:I_n 是 n 浓度处理的蚯蚓生长抑制率,%;W_0 是试验开始时蚯蚓的体质量,g;W 是试验结束后蚯蚓的体质量,g.

1.3 文献数据搜集

从 USEPA ECOTOX 毒性数据库(http://cfpub.epa.gov/ecotox/)、Web of science 和中国知网等数据库中检索 TCIPP 的陆生生物毒性数据和公开发表的相关文献.以 TCIPP、毒性效应、陆生生物等为检索关键词,所选物种包括陆生植物、土壤无脊椎动物等代表性土壤物种.数据处理方法如下:(1)当一个物种的同一毒性终点有不同效应值时,取各毒性效应值的几何均值;(2)当一个物种的毒性数据有不同的毒性终点时,取最敏感毒性效应终点浓度值;(3)对于受试生物不同的生命阶段,优先选择最敏感生命期的试验数据;(4)对于不同的受试生物,按照毒性测试的相关国际和国家标准确定慢性试验的暴露时间,慢性毒性指标优先选择最 NOEC 数据和最低观察效应浓度(LOEC).

从 Web of science 和中国知网等数据库中检索

获取 TCIPP 的土壤环境暴露浓度,检索关键词为“磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCIPP 或 TCPP)”“土壤”和“中国”.此外,数据选择基于以下标准:①具有土壤污染物详细数据,包含采样具体位置、采样点数、平均值和范围;②土壤分析前应做相关预处理,如去除石块等杂质、搅拌均匀等;③研究过程中使用的检测和采样方法为标准方法;④样品取于中国城市土壤、农业土壤和工业区土壤等自然土壤,采样深度为0~20cm.

1.4　PNEC 值推导

采用 SSD 法推导 TCIPP 的土壤 PNEC 值[29],以慢性毒性数据 NOEC 和 LOEC 值构建 SSD 曲线[30],采用基于 log-normal 分布的 SSD 法(荷兰 RIVM ETX2.0 软件[31])计算 PNEC 值.PNEC 为 HC_5(对 5%物种产生危害的浓度)与评价因子的比值,计算方法见式(2):

$$PNEC=HC_5/AF \quad (2)$$

式中:AF 为评价因子,英国环境署[32]以及欧盟风险评价技术指导文件(TGD)[30]建议评价因子选取 1~5,参考环境基准推导的相关技术指南[33],当有效数据≤15 时,AF 一般取值为 3.

1.5　生态风险评估

根据 TGD 推荐的方法,采用风险商值法(RQs)评估 TCIPP 的土壤生态风险,RQ 的计算方法见式(3):

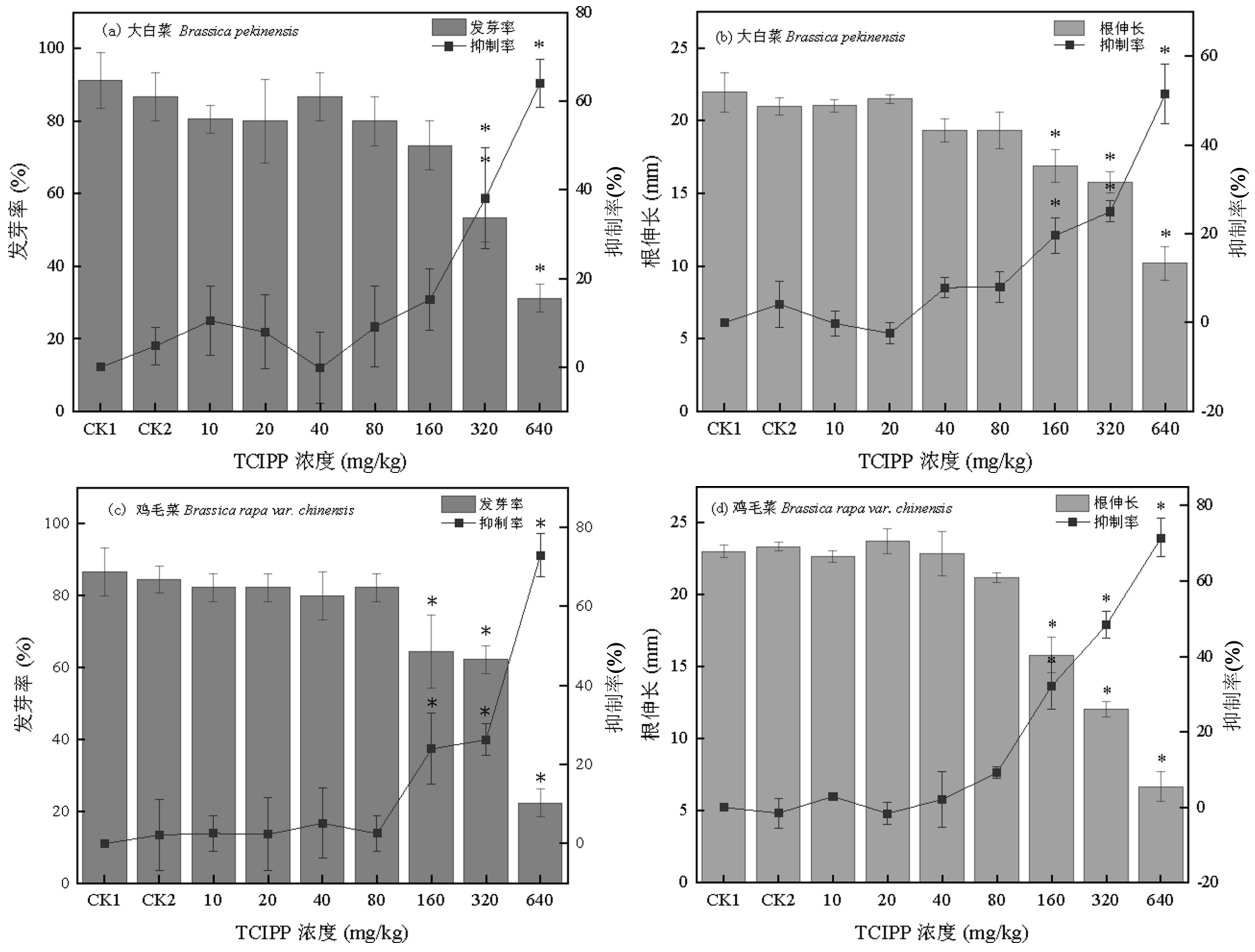
$$RQs=MEC/PNEC \quad (3)$$

式中:MEC 为环境暴露浓度;PNEC 为预测无效应浓度.根据计算结果评估潜在生态风险,0.01≤RQs<0.1、0.1≤RQs<1.0 和 RQs≥1.0 分别表示低、中和高风险.

2　结果与讨论

2.1　TCIPP 对土壤生物的毒性效应

本文测试了 TCIPP 对 5 种代表性作物(大白菜、鸡毛菜、番茄、黄瓜、小麦)种子萌发及根伸长的生态毒性效应.研究结果显示,TCIPP 暴露剂量与植物毒性效应呈现显著相关性(图 1).



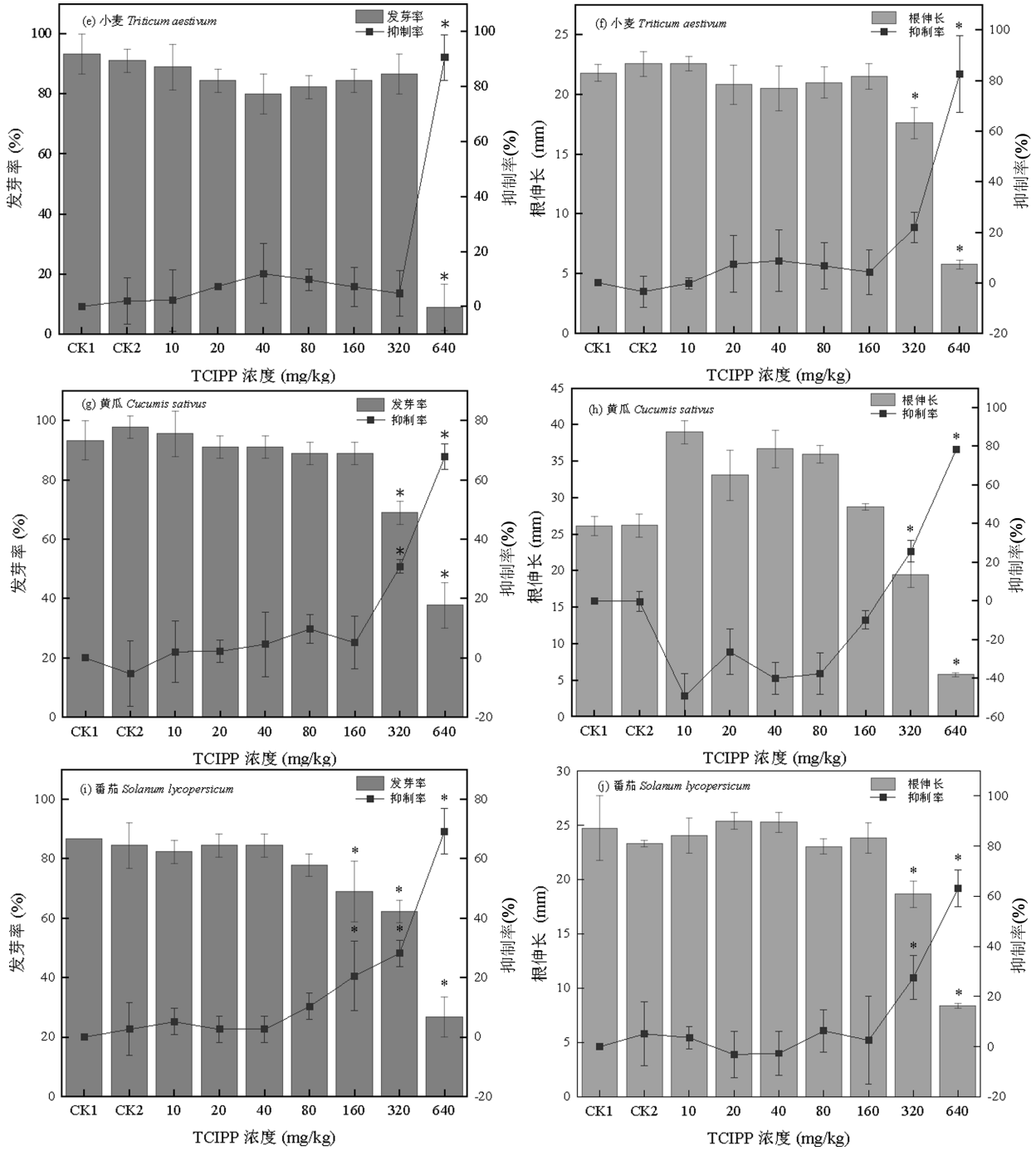


图 1 TCIPP 对大白菜、鸡毛菜、小麦、黄瓜和番茄发芽率和根伸长的影响

Fig.1 Effects of TCIPP on germination rate and root elongation of *Brassica pekinensis*, *Brassica rapa var. chinensis*, *Triticum aestivum*, *Cucumis sativus*, and *Solanum lycopersicum*

**P*<0.05

在低浓度暴露组(≤80mg/kg)中,各受试物种的发芽率和根伸长均未受到显著影响(*P*>0.05),然而当暴露浓度提升至 160mg/kg 及以上时,所有检测指标逐渐呈现显著抑制现象(*P*<0.05),且具有典型的剂量-效应关系.从物种敏感性差异来看,十字花科植物对 TCIPP 表现出更高敏感性,其中鸡毛菜的种子发芽率和根伸长 NOEC 均为 80mg/kg,显示出对 TCIPP 的高度敏感性.同科的大白菜虽在发芽率方面表现出较强耐受性(NOEC=160mg/kg),但其根伸长指标 NOEC 值同样为 80mg/kg,表明根系发育过程可能更易受有机磷阻燃剂的影响.而禾本科的小麦表现出最强的 TCIPP 耐受性,其发芽率 NOEC 值达到

320mg/kg,约为敏感物种的 4 倍.黄瓜与小麦在根伸长指标上具有相似抗性,两者 NOEC 值均为 160mg/kg.从毒性终点比较,除番茄外,其余物种根伸长的敏感性均显著高于发芽率(P<0.05).

TCIPP 在生物体内积累会对其生长、繁殖产生毒性效应.本研究以赤子爱胜蚓为研究对象,进行陆生生物生长实验,且在前期的预实验中发现,当蚯蚓被引入高剂量暴露组时,其自然趋避行为完全消失,个体蜷缩呈螺旋状,体表环肌持续性收缩,伴随大量粘液分泌.暴露 24h 后,超过 80%的个体丧失运动能力,表皮出现黄色脓疱.图 2 为 TCIPP 对赤子爱胜蚓生长抑制的影响,当土壤中 TCIPP 暴露浓度达到 2mg/kg 时,即能显著抑制赤子爱胜蚓的体重增长(P<0.05),其生长抑制 NOEC 低至 1mg/kg,而当暴露组浓度≥8mg/kg 时,TCIPP 对蚯蚓的体重抑制率达到了 20%以上,说明 TCIPP 对蚯蚓的生长抑制明显.相对于植物来说,土壤动物对 TCIPP 更为敏感,这也与一般情况下土壤动物比植物对污染物质的敏感性更高的共识一致[34].

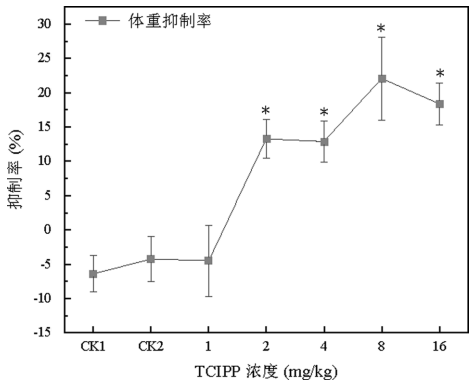


图 2　TCIPP 对赤子爱胜蚓生长抑制的影响

Fig.2　Effect of TCIPP on growth inhibition of *Eisenia fetida*

*: P<0.05

2.2　PNEC 值推导

表 1　TCIPP 对土壤生物的生态毒理学效应

Table 1　Ecotoxicological effects of TCIPP on soil organisms

分类	科	物种名称	拉丁名	测试终点	NOEC(mg/kg)	LOEC(mg/kg)	数据来源
动物	正蚓科	赤子爱胜蚓	*Eisenia fetida*	体重	1	2	本研究
植物	禾本科	小麦	*Triticum aestivum*	根伸长	160	320	本研究
				发芽	320	640	本研究
	葫芦科	黄瓜	*Cucumis sativus*	根伸长	160	320	本研究
				发芽	160	320	本研究
	十字花科	大白菜	*Brassica pekinensis*	根伸长	80	160	本研究
				发芽	160	320	本研究
	十字花科	鸡毛菜	*Brassica rapa var. chinensis*	根伸长	80	160	本研究
				发芽	80	160	本研究
	茄科	番茄	*Solanum lycopersicum*	根伸长	160	320	本研究
				发芽	80	160	本研究
	禾本科	黑麦草	*Lolium perenne*	生物量	—	0.1	[37]
	十字花科	油菜	*Brassia Campestris*	根伸长	1	—	[38]
				鲜重	0.5	1	
	菊科	生菜	*L.Sativa*	发芽	17	—	[36]

注: " — " 表示该数据文献中未出现.

TCIPP 的 PNEC 值推导采用 SSD 方法,结合了发表的文献毒性数据以及本研究测试获取的毒性数据构建 SSD 曲线[30].筛选出的 TCIPP 对土壤生物毒性 NOEC 和 LOEC 值,包括生菜、黑麦草和油菜 3 个物种,结合本研究测试实验所得数据,共获得 TCIPP 对 9 种土壤生物的 5 个毒性终点的慢性毒性数据(表 1),其中赤子爱胜蚓为无脊椎动物的代表,大白菜、鸡毛菜、小麦、黄瓜、番茄、生菜、油菜、黑麦草等为陆生植物代表,毒性效应值的范围为 0.1~320mg/kg,最小值为黑麦草的生物量效应 (0.1mg/kg), 最大值为小麦发芽率指标 (320mg/kg),充分反映了不同物种和毒性终点的敏感性差异.通过 Kolmogorov−Smirnov 检验分析,数据均符合对数正态分布(P>0.05).采用基于 log−normal 函数的荷兰 RIVM ETX2.0 软件[31],利用表 1 中的生物毒性数据,推导土壤中 TCIPP 的 HC_5 值为 0.106mg/kg(图 3),取 AF 值为 3,则 PNEC 值为 0.035mg/kg.

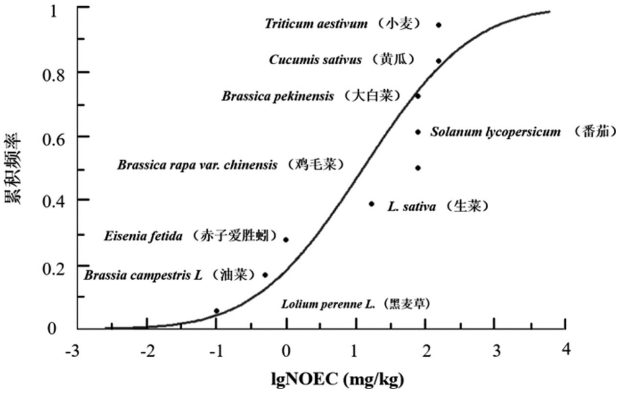


图 3 TCIPP 对土壤生物的物种敏感性分布曲线

Fig.3 Species sensitivity distribution (SSD) curve of of TCIPP for soil organisms

以保护土壤生物为目的的基准值在不同的国家也被称为土壤生态安全阈值、土壤生态筛选值[35]等.美国采用相对简单的影响因子法,利用 TCIPP 对油菜的 NOEC 值(17mg/kg),取 AF 为 10,计算得到 TCIPP 的 PNEC 为 1.7mg/kg[36],高于本研究所推导的 TCIPP 的 PNEC 值,对比而言,美国推导时仅使用单一物种的数据,本研究采用的 SSD 法基于多个物种数据进行推导,计算结果具有更高的确定性.

2.3 生态风险评估

我国土壤中 TCIPP 的暴露数据来源于文献检索,所得数据包括我国 34 个地区(表 2).由表 2 可见,TCIPP 在我国土壤中的暴露水平具有一定差异性,平均暴露水平范围是 0.01~444ng/g,土壤类型包括农田、商业区、公园、工业区、居民区等.其中天津某工业区平均暴露水平最高,为 444ng/g[39],最低值出现在宁夏农田,为 0.01ng/g[40].整体上,工业发达以及人口密度高的地区 TCIPP 暴露水平高,这些地区 TCIPP 需求大、用量多,可能导致 TCIPP 通过工业排放、产品降解等途径持续进入环境,污染周边土壤.

表 2 不同地区土壤中 TCIPP 暴露水平比较

Table 2 Comparison of TCIPP exposure levels in soils different regions

序号	地区	中位值(ng/g)	平均值(ng/g)	范围(ng/g)	类型	采样时间	来源
1	安徽	0.13	0.51	n.d.~3.4	农田	2019~2020	[40]
2	北京	0.45	1.04	0.2~3.45	农田	2019~2020	[40]
3	重庆	—	1.51±0.21	—	大学	2020	[41]
4	重庆	—	4.76±1.98	—	风景区	2020	[41]
5	重庆	—	17.6	—	工业区	2017	[42]
6	重庆	—	7.82	—	公园	2017	[42]
7	重庆	—	4.29±1.40	—	老居民区	2020	[41]
8	重庆	0.43	0.42	n.d.~0.86	农田	2019~2020	[40]
9	重庆	—	6.20±5.60	—	商业区	2020	[41]
10	重庆	—	9.08	—	商业区	2017	[42]
11	重庆	1.3	3.3	n.d.~17.2	多类型	2016	[43]
12	重庆	—	7.27±3.64	—	新住宅区	2020	[41]
13	重庆	—	7.34	—	居民区	2017	[42]
14	大连	5.43	6.44	2.24~24.1	农田	2019	[44]
15	黑龙江、河南、湖北、广西	3.59	4.42	0.95~16.4	农田	2018~2019	[45]
16	福建	1.12	1.23	n.d.~3.03	农田	2019~2020	[40]
17	甘肃	n.d.	0.17	n.d.~0.95	农田	2019~2020	[40]
18	广东	1.22	1.53	0.25~5.02	农田	2019~2020	[40]
19	广西	0.52	0.78	n.d.~1.86	农田	2019~2020	[40]
20	广州	0.2	0.1	n.d.~1	农田	2011	[46]
21	广州	3	6	1~16	商业区	2011	[46]
22	广州	1	2	n.d.~14	居民区	2011	[46]
23	贵州	0.2	0.78	n.d.~5.09	农田	2019~2020	[40]
24	海南	0.46	0.49	0.08~1.14	农田	2019~2020	[40]
25	河北	0.03	0.16	n.d.~0.6	农田	2019~2020	[40]
26	黑龙江	n.d.	0.41	n.d.~2.89	农田	2019~2020	[40]
27	河南	0.58	0.9	0.07~5.33	农田	2019~2020	[40]
28	湖北	0.74	1.57	0.33~5.65	农田	2019~2020	[40]
29	湖南	0.33	2.45	n.d.~24	农田	2019~2020	[40]

续表 2

序号	地区	中位值(ng/g)	平均值(ng/g)	范围(ng/g)	类型	采样时间	来源
30	内蒙古	0.14	0.47	n.d.~1.78	农田	2019~2020	[40]
31	江苏	0.86	1.44	n.d.~4.43	农田	2019~2020	[40]
32	江西	0.71	0.79	0.04~2.04	农田	2019~2020	[40]
33	吉林	0.94	1.52	n.d.~7.77	农田	2019~2020	[40]
34	吉林	0.136	1.04	<LOD~4.64	城市	2019	[47]
35	吉林	57	111	3.25~434	工业区	2019	[47]
36	吉林	<LOD	0.197	<LOD~1.63	农田	2019	[47]
37	辽宁	n.d.	0.38	n.d.~3.90	多类型	2020	[48]
38	辽宁	0.79	7	n.d.~49.57	多类型	2021	[48]
39	辽宁	0.55	0.69	n.d.~1.73	农田	2019~2020	[40]
40	宁波	—	29.6±41.8	4.02~280	多类型	2018	[49]
41	宁夏	0.07	0.01	n.d.~0.07	农田	2019~2020	[40]
42	宁夏	0.06	0.48	n.d.~1.91	农田	2019~2020	[40]
43	青藏高原	—	22	13.8~30.1	高原	2019	[50]
44	陕西	0.15	0.78	n.d.~5.48	农田	2019~2020	[40]
45	山东	0.82	0.12	n.d.~1.08	农田	2019~2020	[40]
46	上海	n.d.	12.31	n.d.~69.97	多类型	2020.8	[48]
47	山西	0.03	0.16	n.d.~0.79	农田	2019~2020	[40]
48	沈阳	15.3	29.4	1.3~209.3	城市	2017.9	[51]
49	四川	4.06	3.45	n.d.~8.61	农田	2020.8	[48]
50	四川	n.d.	0.38	n.d.~3.90	农田	2021.1	[48]
51	四川	1	1.04	n.d.~2.79	农田	2019~2020	[40]
52	天津	8.58	8.86	MLD~16.8	农田	2017	[39]
53	天津	378	444	34.9~1370	工业区	2017	[39]
54	天津	29.1	55.7	5.39~176	工业区	2017	[39]
55	天津	0.31	0.54	n.d.~2.85	农田	2019~2020	[40]
56	西藏	0.62	0.65	n.d.~1.37	农田	2019~2020	[40]
57	新疆	0.18	0.02	n.d.~0.18	农田	2019~2020	[40]
58	云南	0.25	0.52	n.d.~3.47	农田	2019~2020	[40]
59	浙江	0.2	0.24	n.d.~0.79	农田	2019~2020	[40]

注: " — " 表示该数据文献中未出现, " n.d. " 表示未检出.

生态风险评估表明,各地区 TCIPP 的风险商值范围为 2.83×10^{-4}~12.57(图 4),TCIPP 的土壤生态风险区域差异性明显,其中天津和吉林某工业区 RQ 值分别为 12.57 和 3.14,风险突出,显示了工业源污染对周边土壤生态系统的潜在威胁.另外,上海、重庆、浙江及东北等 16 个典型点位呈现中度风险特征(0.1≤RQ<1),其空间分布和城市化进程呈现出相关性.剩余 67.8%地区点位风险商低于 0.1,主要分布于农田生态系统,生态风险较低,对陆生生物的毒性效应处于可接受水平.本研究使用的暴露数据时间跨度较大,空间覆盖不全,部分地区数据缺失,缺少大尺度和全国范围的系统性调查,风险评估结论存在一定的不确定性.且由于样本数量有所差异,且每个采样地的土地使用情况不一致,因此在生态风险评估中,有些 OPEs 的风险程度可能被高估,需要进一步研究验证.未来研究需开展全国范围内系统性土壤调查,以增强数据的时空代表性和可比性,从而提升有机磷酸酯暴露风险评估的准确性.

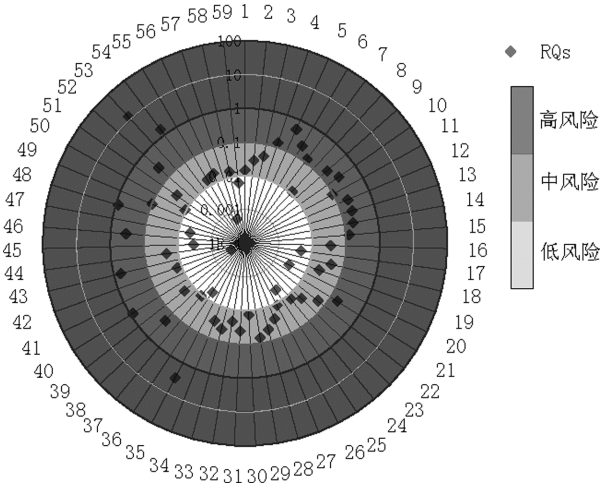


图 4　不同地区土壤中 TCIPP 的生态风险水平比较

Fig.4　Comparison of ecological risk level of TCIPP in soil from different regions

3 结论

3.1 本研究获得了 TCIPP 对大白菜、鸡毛菜、小麦、黄瓜、番茄和赤子爱胜蚓不同测试终点的毒性效应值,结果显示不同物种对 TCIPP 的敏感性存在显著差异(NOEC:1~320mg/kg).其中,赤子爱胜蚓最为敏感(NOEC=1mg/kg).其次是大白菜和鸡毛菜的根伸长以及番茄的发芽率(NOEC=80mg/kg).而小麦发芽率表现出最强的耐受性,其 NOEC 值高达 320mg/kg.

3.2 使用 SSD 方法计算获得 TCIPP 的土壤 PNEC 值为 0.035mg/kg,基于此 PNEC 值对我国不同地区土壤 TCIPP 的生态风险进行评估,结果表明,我国土壤 TCIPP 的生态风险呈现显著的空间异质性,RQs 范围为 2.83×10^{-4}~12.57,大部分地区的农田土壤生态风险较低,但经济发达地区土壤具有较明显的生态风险,需引起重视并加强监管.

参考文献:

[1] 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.

[2] 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.

[3] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments [J]. Chemosphere, 2003,53(9):1137-1146.

[4] Zhang Y, Guo C, Sun S, et al. Cigarette filters-A neglected source of phthalate exposure to humans [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2025,12(2):137-143.

[5] 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.

[6] Van Den Eede N, Dirtu A C, Neels H, et al. Analytical developments and preliminary assessment of human exposure to organophosphate flame retardants from indoor dust [J]. Environment International, 2011, 37(2):454-461.

[7] Canbaz D, Logiantara A, Van ree R, et al. Immunotoxicity of organophosphate flame retardants TPHP and TDCIPP on murine dendritic cells *in vitro* [J]. Chemosphere, 2017,177:56-64.

[8] Godfrey A, Hooser B, Abdelmoneim A, et al. Thyroid disrupting effects of halogenated and next generation chemicals on the swim bladder development of zebrafish [J]. Aquatic Toxicology, 2017,193:228-235.

[9] 钟鸣宇.有机磷酸酯在黄渤海的环境分布及磷酸三(氯丙基)酯对紫贻贝(*Mytilus galloprovincialis*)的毒理效应 [D]. 烟台:中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所), 2018.
Zhong M Y. Environmental distribution of organophosphate esters in the Bohai and Yellow Seas and the toxicological effects of tris-(chloropropyl) phosphate on mussel (*Mytilus galloprovincialis*) [D]. Yantai: University of Chinese Academy of Sciences(Yantai Institute of Coastal Zone Research), 2018.

[10] 张洛红,朱 钰,李宗睿,等.有机磷酸酯污染现状及其生物富集和生物转化研究进展 [J]. 环境化学, 2021,40(8):2355-2370.
Zhang L H, Zhu Y, Li Z R, et al. Pollution status, bioaccumulation and biotransformation of organophosphate esters: A review. [J]. Environmental Chemistry, 2021,40(8):2355-2370.

[11] 何明靖,杨 婷,杨志豪,等.有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征 [J]. 环境科学, 2017,38(12):5256-5261.
He M J, Yan T, Yang Z H, et al. Occurrence of organophosphate esters in soils of the Three Gorges Reservoir [J]. Environmental Science, 2017,38(12):5256-5261.

[12] Wang Y, Yao Y, Li W, et al. A nationwide survey of 19organophosphate esters in soils from China: Spatial distribution and hazard assessment [J]. Science of the Total Environment, 2019,671:528-535.

[13] 王程强,钱 波,陆艳玫,等.阻燃剂 TCPP 暴露对小鼠的神经毒理作用观察及相关机制研究 [J]. 中国比较医学杂志, 2019,29(3):1-6.
Wang C Q, Qian B, Lu Y M, et al. Neurotoxicity effects and mechanism of flame retardant TCPP exposure on of mice [J]. China Journal of Comparative Medicine, 2019,29(3):1-6.

[14] Zhong M, Wu H, Li F, et al. Proteomic analysis revealed gender-specific responses of mussels (*Mytilus galloprovincialis*) to trichloropropyl phosphate (TCPP) exposure [J]. Environmental Pollution, 2020,267.

[15] 皮天星,蔡磊明,蒋金花,等.新型阻燃剂 TCPP 对斑马鱼的毒性研究 [J]. 生态毒理学报, 2016,11(2):247-256.
Pi T X, Cai L M, Jiang J H, et al. Toxicity effects of a new flame retardant tris(2-chloroisopropyl) phosphate to zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016,11(2):247-256.

[16] 王晓南,刘征涛,王婉华,等.重金属铬(Ⅵ)的生态毒性及其土壤环境基准 [J]. 环境科学, 2014,35(8):3155-3161.
Wang X N, Liu Z T, Wang W H, et al. Ecotoxicological effect and soil environmental criteria of the heavy metal Chromium(Ⅵ) [J]. Environmental Science, 2014,35(8):3155-3161.

[17] 陈丽红,刘征涛,方 征,等.老化土壤中铅对赤子爱胜蚓生长及繁殖的影响 [J]. 环境科学, 2014,35(4):1486-1490.
Chen L H, Liu Z T, Fang T, et al. Effects of lead on the growth and reproduction of *Eisenia fetida* with aged soils [J]. Environmental Science, 2014,35(4):1486-1490.

[18] Xu J, Ke X, Krogh P H, et al. Evaluation of growth and reproduction as indicators of soil metal toxicity to the *Collembolan*, *Sinella curviseta* [J]. Insect Science, 2009,16(1):57-63.

[19] 郝 伟,姜 勇,李 琪,等.重金属铅、镉对矮小拟丽突线虫(Acrobeloides nanus)的亚急性毒性作用 [J]. 生态毒理学报, 2008, (2):139-143.
Hao W, Jiang Y, Li Q, et al. Subacute toxic effects of lead and cadmium on the nematode acrobeloidesnanus [J]. Asian Journal ofEcotoxicology, 2008,(2):139-143.

[20] 王航洁,俞伟东.陆生无脊椎动物监测土壤重金属污染 [J]. 北方环境, 2011,23(5):119-120.
Wang H J, Yu W D. The Research progress of terrestrial invertebrates monitoring soil heavy metal pollution [J]. Northern Environment, 2011,23(5):119-120.

[21] 刘 斌.磷酸三(2-氯丙基)酯和镉复合作用对蚯蚓的毒性研究 [D]. 泰安:山东农业大学, 2021.
Liu B. Toxicity of tris (2-chloropropyl) phosphate and cadmium on earthworms [D]. Tai An: Shandong Agricultural University, 2021.

[22] GB 36600—2018 中华人民共和国生态环境部.土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行) [S].
GB 36600—2018 Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of development land [S].

[23] Zhou X, Qu M, Chen L, et al. The application of species sensitivity distribution (SSD) method in environmental risk assessment of pesticide [J]. Agrochemicals, 2017,56(11):786−90.

[24] Yang B, Yang H, Zhang C, et al. SSD Model selection method based on machine learning algorithm [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021:012082.

[25] Huang X, Li X, Zheng L, et al. Comprehensive assessment of health and ecological risk of cadmium in agricultural soils across China: A tiered framework [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,465.

[26] OECD. Guideline for testing of chemicals, NO. 208: Seeding emergence and seeding growth Test [S].

[27] OECD. Guidelines for the testing of chemicals, No. 207: Earthworm, acute toxicity tests [S].

[28] OECD. Guidelines for the Testing of Chemicals, No. 222: Earthworm Reproduction Test (*Eisenia fetida/andrei*) [S].

[29] 胡习邦,关晓彤,谢紫霞,等.农用地土壤中邻苯二甲酸二乙基已基酯的污染现状及生态风险评估 [J]. 生态环境学报, 2023,32(12): 2083−2093.
Hu X B, Guan X T, Xie Z X, et al. Pollution status and ecological risk assessment of diethylhexyl phthalate in agricultural soil [J]. Ecology and Environmental Sciences, 32(12):2083−2093.

[30] Technical guidance document (TGD) on risk assessment of chemical substances (2nd edition) [R]. European Commission, European Chemical Bureau, Joint Research Centre, 2003.

[31] Vanvlaardingen Pla, Traastp, Wintersenam, et al. ETX2.0, a program to calculate hazardous concentrations and fraction affected,based on normally distributed toxicity data [R]. Bilthoven, B A: National Institute for Public Health and the Environment, 2004.

[32] Environment Agency(EA). Derivation and use of soil screening values for assessing ecological risk(Science Report share id26) [R]. Bristol: Environment Agency, 2017.

[33] HJ 831—2022 淡水水生生物水质基准推导技术指南 [S].
HJ 831—2022 Technical guideline for deriving water quality criteria for freshwater organisms [S].

[34] 施时迪,白 义,马勇军.重金属污染对土壤动物的毒性效应研究进展 [J]. 中国农学通报, 2010,26(14):288−293.
Shi S D, Bai Y, Ma Y J. Research advances in heavy metal toxicity Effect to Soil Animals [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2010,26(14):288−293.

[35] Epa U. Ecological soil screening levels for lead [R]. Washington,D C: Office of Solid Waste and Emergency Response, 2005.

[36] European Commission. Identification and evaluation of data on flame retardants in consumer products. [R]. Belgium: European Commission Health & Consumers DG, 2011.

[37] 吴中平.氯代有机磷酸酯污染土壤的植物−微生物联合修复 [D]. 沈阳:沈阳大学, 2022.
Wu Z P. Combined phyto−microbial remediation of chlorinated organophosphate contaminated soils [D]. Shen Yang: Shenyang University, 2022.

[38] 单 岳.土壤中有机磷酸酯的植物吸收积累规律研究 [D]. 沈阳:沈阳大学, 2020.
Shan Y. Study on plant absorption and accumulation of organophosphates in soil [D]. Shen Yang: Shenyang University, 2020.

[39] Wang Y, Sun H W, Zhu H K, et al. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants (OPFRs) in soil and outdoor settled dust from a multi−waste recycling area in China [J]. Science of the Total Environment, 2018,625:1056−1064.

[40] Han B, Chen L, Li Y, et al. Spatial distribution and risk assessment of 11organophosphate flame retardants in soils from different regions of agricultural farmlands in China's mainland [J]. Science of the Total Environment, 2022,842.

[41] Wang C, Yuan R Y, Wei S Q, et al. Occurrence, correlation, and partitioning of organophosphate esters in soil and tree bark from a megacity, Western China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023,30(2):4359−4371.

[42] 杨志豪,何明靖,杨 婷,等.有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源 [J]. 环境科学, 2018,39(11):5135−5141.
Yang Z H, He M J, Yang T, et al. Occurrence and distribution of the organophosphate esters in soils of mixed land use area in Chongqing City [J]. Environmental Science, 2018,39(11):5135−5141.

[43] He M J, Yang T, Yang Z H, et al. Occurrence and distribution of organophosphate esters in surface soil and street dust from Chongqing, China: Implications for human exposure [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2017,73(3):349−361.

[44] Wang Y, Zhang Z H, Bao M J, et al. Characteristics and risk assessment of organophosphate esters and phthalates in soils and vegetation from Dalian, northeast China [J]. Environmental Pollution, 2021,284.

[45] Zhang Q, Wang Y X, Jiang X X, et al. Spatial occurrence and composition profile of organophosphate esters (OPEs) in farmland soils from different regions of China: Implications for human exposure [J]. Environmental Pollution, 2021,276.

[46] Cui K Y, Wen J X, 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.

[47] Sun Y L, Zhu H K. A pilot study of organophosphate esters in surface soils collected from Jinan City, China: implications for risk assessments [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(3):3344−3353.

[48] 朱 彤.我国典型地区村镇水土环境中有机磷酸酯的污染特征、来源解析及生态风险 [D]. 重庆:重庆大学, 2022.
Zhu T. Occurrence, source and ecological risks of organophosphate esters in the water and soil environment of villages in typical regions of China [D]. Chong Qing: Chongqing University, 2022.

[49] Tang J, Sun J, Ke Z, et al. Organophosphate esters in surface soils from a heavily urbanized region of Eastern China: Occurrence, distribution, and ecological risk assessment [J]. Environmental Pollution, 2021,291.

[50] 刘丽娅,印红玲,蹇林洁,等.青藏高原东缘冻土中有机磷酸酯的污染特征 [J]. 环境科学, 2021,42(7):3549−3554.
Liu L Y, Yin H L, Jian L J, et al. Pollution characteristics of organophosphate esters in frozen soil on the eastern edge of Qinghai−Tibet Plateau [J]. Environmental Science, 2021,42(7):3549−3554.

[51] Luo Q, Gu L Y, Shan Y, et al. Human health risk assessment of organophosphate esters in urban topsoils of Shenyang, China [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2020,29(4):2731−2742.

作者简介：周国蕊(1998−),女,河南巩义人,中国环境科学研究院硕士研究生,主要从事污染场地生态风险评估方法研究.发表论文 1 篇. zhougr2024@163.com.