

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022060904

高慧娴, 刘宪斌, 田胜艳, 等. 有机磷酸酯在植物体内的吸收、积累、迁移与转化研究进展[J]. 环境化学, 2024, 43(1): 186-198.

GAO Huixian, LIU Xianbin, TIAN Shengyan, et al. Uptake, accumulation, translocation and transformation of organophosphate esters (OPEs) in plants: A review[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (1): 186-198.

有机磷酸酯在植物体内的吸收、积累、迁移与转化研究进展*

高慧娴¹ 刘宪斌¹ 田胜艳¹ 刘青^{1,2}**

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津, 300457; 2. 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 南开大学, 天津, 300350)

摘要 有机磷酸酯 (organophosphate esters, OPEs) 在各类环境介质中被频繁检出, 且对生态系统和人体健康存在潜在危害, 其环境归趋已成为环境科学领域的热点问题. 植物作为陆生食物链的重要环节, 也是污染物的重要存储体之一, 关于植物体吸收、积累 OPEs 及其在植物体内迁移转化的研究, 对明确 OPEs 的环境行为、评价其生态风险以及科学使用和管理具有重要意义. 本文就近年来关于 OPEs 在植物体内归趋的研究进行汇总, 综述了植物吸收 OPEs 的主要方式、积累以及 OPEs 在植物体内的迁移与转化行为及其影响因素, 并展望了未来研究趋势和发展方向. OPEs 主要通过被动扩散被根系吸收; 辛醇-水分配系数 (octanol-water partition coefficient, K_{ow}) 是影响植物吸收、积累和迁移 OPEs 的关键因素, 植物根系对 $\lg K_{ow}$ 值为 3.5—9.5 间的 OPEs 吸收速率更快; $\lg K_{ow} < 3$ 的 OPEs 更易通过植物木质部和韧皮部进行运输. OPEs 在植物中的吸收、积累和迁移还受植物根系的蛋白质、脂质含量以及蒸腾能力等生理状况的差异影响. OPEs 在植物体内会发生 I 相和 II 相代谢过程, 磷酸三酯水解成对应的磷酸二酯是 OPEs 在植物中的主要转化途径, 酸性磷酸酶是参与植物体内 OPEs 水解反应的关键性酶, 细胞色素 P450 酶和谷胱甘肽 S-转移酶也能有效促进 OPEs 在植物中的转化.

关键词 有机磷酸酯, 植物, 吸收, 积累, 迁移, 转化.

Uptake, accumulation, translocation and transformation of organophosphate esters (OPEs) in plants: A review

GAO Huixian¹ LIU Xianbin¹ TIAN Shengyan¹ LIU Qing^{1,2}**

(1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin, 300457, China;

2. Ministry of Education Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Nankai University, Tianjin, 300350, China)

Abstract The fate and environmental behavior of organophosphate esters (OPEs) have gained more attention because OPEs was detected frequently in variety of environmental media and have potential adverse effects on ecosystem and humans. Plants as the main part in terrestrial food chain is one of the most important sinks for pollutants in environment. The understanding of uptake, accumulation, translocation and transformation of OPEs in plants is critical to evaluate their ecological risk and manage their use scientifically. The uptake, accumulation and translocation of OPEs in plants and transformation pathways summarized based on recent researches in this paper. The prospective researches in the future was also proposed. OPEs absorbed by roots mainly through passive diffusion,

2022年6月9日收稿(Received: June 9, 2022).

* 中国博士后科学基金(2021M702454)和环境污染过程与基准教育部重点实验室开放课题(2021-2023)资助。

Supported by the China Postdoctoral Science Foundation (2021M702454) and Opening Foundation of Ministry of Education Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria(2021-2023).

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

which influenced by the octanol-water partition coefficient (K_{ow}). OPEs with $\lg K_{ow}$ values ranging from 3.5 to 9.5 could be absorbed more easily by root. OPEs with $\lg K_{ow} < 3$ could translocate more easily in the plant xylem and phloem. The physicochemical properties of OPEs, plant physiological characteristics and environmental factors could influence the uptake, accumulation and translocation of OPEs in plants. Hydrolysis was the primary transformation pathway of OPEs in plants. Acid phosphatase was the key enzyme involved in the hydrolysis of OPEs, and cytochrome P450 and glutathione S-transferase also effectively promoted the transformation of OPEs in plants.

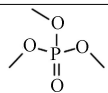
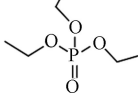
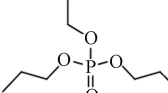
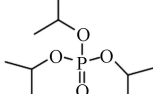
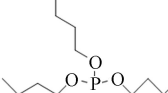
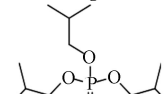
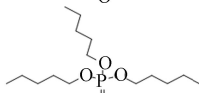
Keywords organophosphate esters, plants, uptake, accumulation, translocation, transformation.

随着溴代阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs)被列为持久性有机污染物被禁用或受管控^[1], 有机磷阻燃剂(organophosphate flame retardants, OPFRs)因其良好的阻燃性能作为 BFRs 的替代品产量逐年增加^[2-4]. 有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)是一类以磷酸基团为中心, 连接不同取代基的化合物, 是当前使用量较大的一类 OPFRs. 2013 年, 全球 OPEs 的年产量达到了 62 万吨, 占到阻燃剂总市场的 30%^[5]. OPEs 还可以作为增塑剂、消泡剂等广泛应用于电子产品、纺织、建筑材料和聚氨酯泡沫等商品生产中^[2].

根据取代基不同, OPEs 通常被分为烷基取代、芳香基取代和卤代烷基取代等 3 类, 其理化性质因其取代基不同而存在较大差异. 几类目前环境中常检测到的 OPEs 的理化性质见表 1. OPEs 作为一类添加型阻燃剂, 极易在其生产、使用中经挥发、浸出和机械磨损等过程释放到环境中^[2]. 目前, 已在水体^[6-7]、沉积物^[8]、灰尘^[9]、土壤^[10]等各类环境介质, 甚至在极地环境中检测到 OPEs^[11]. 研究发现, OPEs 可以被动物^[12-13]和植物^[14-16]吸收、积累, 对人体和水生生物具有内分泌干扰效应^[17], 发育^[18]、生殖^[19]和神经毒性^[20]等. OPEs 还影响植物光合作用^[21], 干扰植物脂质代谢^[22].

表 1 常见 OPEs 的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of OPEs

类别 Classification	CAS	中文名称 Chinese name	英文名及简称 Name and abbreviation	$\lg K_{ow}$	$S_w/(mg \cdot L^{-1})$ (25 °C)	$V_p/mm \text{ Hg}$ (25 °C)	分子结构 Structure
烷基OPEs	512-56-1	磷酸三甲酯	Trimethyl phosphate(TMP)	-0.65	5×10^5	0.415	
	78-40-0	磷酸三乙酯	Triethyl phosphate(TEP)	0.80	5×10^5	0.165	
	513-08-6	磷酸三丙酯	Tripropyl phosphate(TnPP)	1.87	16.22	0.0231	
	513-02-0	磷酸三异丙基酯	Triisopropyl phosphate(TiPP)	2.12	501.1	0.138	
	126-73-8	磷酸三丁酯	Tri- n -butyl phosphate(TnBP)	4.00	280	3.49×10^{-3}	
	126-71-6	磷酸三异丁酯	Tri- iso -butyl phosphate(TiBP)	3.60	16.22	0.0128	
	2528-38-3	磷酸三戊酯	tripentyl phosphate(TPTP)	5.29	0.3318	1.67×10^{-5}	

续表 1

类别 Classification	CAS	中文名称 Chinese name	英文名及简称 Name and abbreviation	$\lg K_{ow}$	$S_w/(mg \cdot L^{-1})$ (25 °C)	$V_p/mm \text{ Hg}$ (25 °C)	分子结构 Structure
烷基OPEs	78-42-2	磷酸三(-2-乙基己基)酯	Tris(2-ethylhexyl) phosphate(TEHP)	9.49	0.6	6.07×10^{-7}	
	78-51-3	磷酸三(丁氧基乙基)酯	Tris(2-butoxyethyl) phosphate(TBOEP)	3.75	1 100	1.23×10^{-6}	
芳香基OPEs	115-86-6	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate(TPhP)	4.59	1.9	4.72×10^{-7}	
	78-32-0	磷酸三对甲苯酯	Tri- <i>p</i> -cresyl phosphate(TpCrP)	6.34	0.3	3.49×10^{-8}	
	563-04-2	磷酸三间甲苯酯	Tri- <i>m</i> -cresyl phosphate(TmCrP)	6.34	0.01837	1.09×10^{-7}	
	78-30-8	磷酸三邻甲苯酯	Tri- <i>o</i> -cresyl phosphate(ToCrP)	5.11	0.36	0.0121	
	1241-94-7	磷酸二苯基异辛酯	2-Ethylhexyl diphenyl phosphate(EHDPP)	5.73	1.9	3.34×10^{-5}	
57583-54-7	间苯二酚四苯基二磷酸酯	Tetraphenyl resorcinol-bis(diphenylphosphate)(RDP)	7.41	1.113×10^{-4}	2.06×10^{-8}		
卤代烷基OPEs	126-72-7	磷酸三(2,3-二溴丙基)酯	Tris(2,3-dibromopropyl) phosphate(TDBPP)	4.29	8	8.76×10^{-8}	
	115-96-8	磷酸三(2-氯乙基)酯	Tris(2-chloroethyl) phosphate(TCEP)	1.44	7 000	3.91×10^{-4}	
	13674-84-5	磷酸三(2-氯丙基)酯	Tris(2-chloroisopropyl) phosphate(TCPP)	2.59	1 200	5.64×10^{-5}	
	13674-87-8	磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯	Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate(TDCPP)	3.65	7	2.86×10^{-7}	
	38051-10-4	2,2-双氯甲基-三亚甲基-双[双(2-氯乙基)磷酸酯]	2,2-bis(chloromethyl) trimethylene bis(bis(2-chloroethyl) phosphate)(V6)	3.31	0.312	2.06×10^{-8}	

注: S_w 表示水中的溶解度; V_p 表示饱和蒸汽压; $\lg K_{ow}$ 、 S_w 和 V_p 由 US EPA EPI Suite™ (2018, version 4.11, USA) 计算得到。

Note: S_w , Water solubility; V_p , Vapor pressure; The data are compiled from US EPA EPI Suite™ (2018, version 4.11, USA).

土壤是 OPEs 赋存的一个重要“汇”,例如,在某塑料制品废弃物处理厂周边农田土壤中 OPEs 的总浓度高达 $1250 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ [14]。植物作为初级生产者陆地食物链的重要组成部分[23],也是有机污染物的重要存储体,植物对 OPEs 吸收、积累和迁移是了解其随食物链传递潜力的基础。OPEs 在植物体内的归趋如图 1A 所示,通常包括吸收、分布、积累、代谢和分泌等过程。土壤和大气中的 OPEs 可以被植物根系

和叶片吸收并迁移至其他组织^[14],还可以在植物体内发生代谢转化,其转化产物的毒性可能较母体化合物更高^[24],最后大部分 OPEs 及其转化产物会积累在植物的不同组织中或少量被根系向外部环境中分泌^[25].因此,探明植物根系对 OPEs 吸收、积累、迁移以及 OPEs 在植物体内的转化为今后 OPEs 的环境归趋、健康风险评价等研究起到一定指导作用,还可为被 OPEs 污染区域的植物修复提供理论基础.本文重点综述了 OPEs 的植物根系吸收过程及其在植物组织器官归趋,系统分析和整理了影响 OPEs 在植物中归趋的因素,阐明了 OPEs 的转化过程及机制,并对目前仍存在的问题及未来的研究关注方向进行总结和展望.

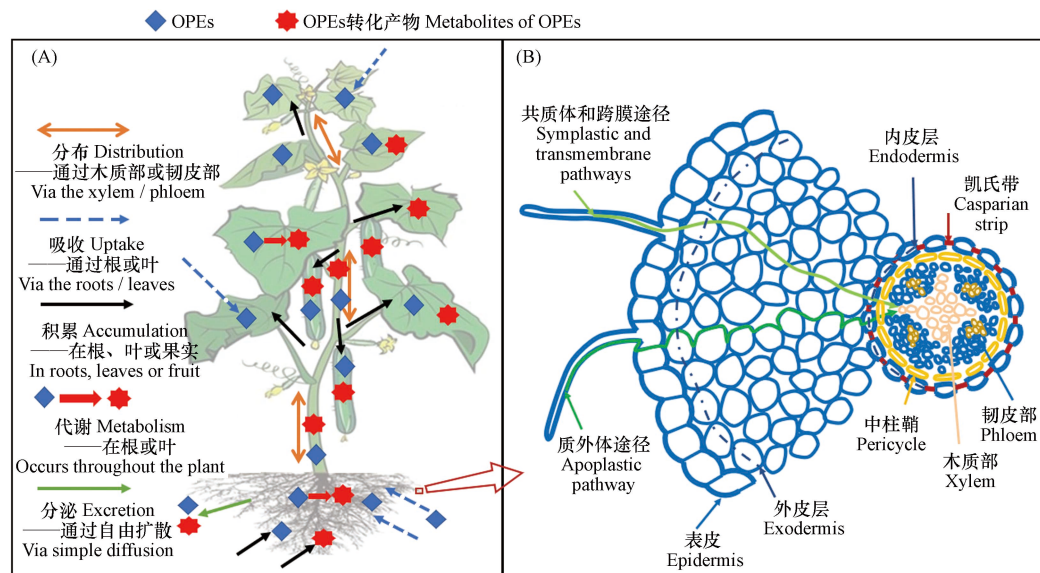


图 1 OPEs 在植物体中的归趋(A)及根系吸收途径(B)
Fig.1 Fate (A) and root uptake pathway (B) of OPEs in plant

1 植物根系对 OPEs 的吸收与积累(Root uptake and accumulation of OPEs in plants)

1.1 植物根系对 OPEs 的吸收

环境中的有机污染物主要通过两种途径进入植物组织:(1)根部吸收:有机污染物从根系表面经过横向运输穿过根系的表皮和皮层进入中柱部分到达根系内部,接着污染物随蒸腾流通过木质部向上迁移至茎、叶等组织^[26-27];(2)叶片吸收:饱和和蒸气压较大的有机污染物挥发至大气中,伴随干湿沉降到叶片表面,经扩散进入叶片内部;或直接以气态形式通过气孔吸收进入植物体^[28-29].其中,根系吸收是植物摄入污染物的重要途径.成熟的植物根部通常由表皮、外皮层、内皮层和中柱鞘构成.土壤孔隙水中的有机物首先经扩散作用吸附在根表皮,随后分别经质外体途径(物质沿细胞壁通过细胞间隙的运输)、共质体途径(物质通过胞间连丝的运输)及跨膜运输进入根系皮层^[30](图 1B).

根系对 OPEs 的吸收也可在蒸腾作用或与蛋白结合等过程驱动下通过质外体或共质体途径被根系吸收^[25,31-32].在进入共质体之前,OPEs 必须经跨细胞膜运输进入细胞.物质的跨膜运输可分为被动运输(不耗能)和主动运输(耗能)过程.其中被动运输又包括自由扩散和协助扩散.前者由物质的浓度梯度驱动,后者主要由通道和载体蛋白协助吸收(图 2A).目前的研究发现 OPEs 主要通过被动运输方式被草莓(*Fragaria ananassa*)根系细胞吸收^[25],并且除自由扩散外,不同取代基 OPEs 的促进扩散过程存在明显差异^[31],其中 TCEP(氯代烷基 OPEs)是由水通道蛋白介导的促进扩散,TnBP(烷基取代 OPEs)可通过阴离子通道扩散进入根系细胞,而 TPhP(苯环取代 OPEs)既可通过水通道,又可通过阴离子通道被植物根系吸收.

植物根系对 OPEs 吸收受其自身的理化性质、植物生理学特性以及环境条件等众多因素的共同调控.表 2 列出了不同种类的植物根系在不同培养体系中对 OPEs 的吸收情况,统计发现 OPEs 的理化性质是决定其在植物根部吸收的关键因素.OPEs 因其分子结构和取代基不同,造成其正辛醇-水分配系

数(octanol-water partition coefficient, K_{ow})差异较大, 导致其在植物中的吸收特征差异较大. 研究表明, 植物根系对 OPEs 的吸收速率常数与其 $\lg K_{ow}$ 呈显著正相关($P < 0.05$)^[32], 表明疏水性强的 OPEs ($\lg K_{ow} = 3.5—9.5$)比亲水性强的 OPEs($\lg K_{ow} = 1—3$)在植物根系的吸收速率更快^[33-34].

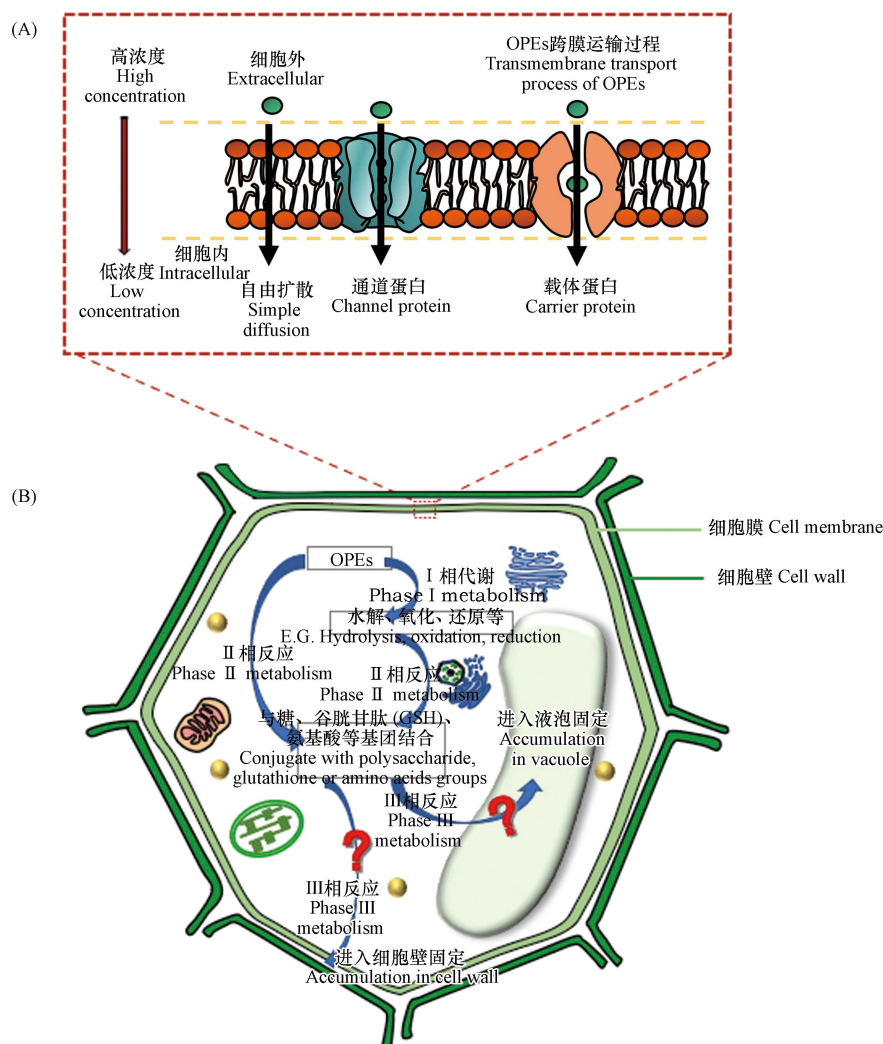


图 2 OPEs 在植物体内的跨膜运输和转化过程

图中“?”表示 OPEs 在植物中的 III 相反应还未被发现.

“?” shows that phase III metabolisms of OPEs in plants has not been discovered.

Fig.2 Membrane transport and transformation processes of OPEs in plants

除 OPEs 自身结构和理化性质外, 植物种类和生理学特性(包括脂肪、蛋白质、多糖和水等)、蒸腾强度都会影响植物对有机污染物的吸收. 不同种类植物其生理学特性的差异是决定 OPEs 被根系吸收的重要因素. 尤其是植物根系生理学特性的差异会影响植物根系对 OPEs 的吸收速率^[32]. 植物根系的蛋白质和植物蒸腾量对 OPEs 吸收的影响最大. 植物根系一般通过两种机制来吸收 OPEs: 其一, 较亲水的 OPEs 主要通过蒸腾作用被植物根系吸收, 植物的蒸腾量越大, 其根系吸收这类 OPEs 的速率越快, 如 TCP 和 TBOEP 等 OPEs 的根系吸收速率常数与植物的蒸腾量呈显著正相关($P < 0.05$)^[32]; 其二, 对于疏水性较强的 OPEs, 可以通过与植物根系和质外体中的蛋白质尤其是非特异性脂质转移蛋白(non-specific lipid transfer proteins, nsLTPs)结合^[35], 进而携带着 OPEs 进入根部并在根部脂肪中(膜和储存脂质)进行分配, 最终使 OPEs 积累在植物根部^[32]. 植物的质外体中含有包含 nsLTPs 在内的大量蛋白质, 已有研究通过分子对接证明, OPEs 与小麦 TaLTP1.1 蛋白的结合能与 $\lg K_{ow}$ 呈显著的负相关($P < 0.005$)^[35], 小麦根系中的非特异性转运蛋白 TaLTP1.1 可以与较强疏水性的 OPEs 结合, 因此强疏水性 OPEs(如 TPhP 和 TEHP)在小麦根部吸收速率较快.

表 2 不同因素对植物根系吸收和积累 OPEs 的影响
Table 2 Effects of different factors on uptake and accumulation of OPEs in plant roots

影响因素 Factor	生长环境 Growth medium	培养时间 Cultivation time	变量 Parameter	化合物 Compound	植物种类 Plant species	结论 Conclusion	参考文献 Reference
$\lg K_{ow}$	水培	240 h	1.44—4.59	TCEP、TnBP和TPhP	小麦		[31]
	水培	240 h	1.44—5.73	TCEP、TCPP、 TDCPP、TiBP、 TnBP、TBEP、TPhP和 EHDP	小麦	OPEs的 $\lg K_{ow}$ 越高植物根系对其的吸收速率越快。 $\lg K_{ow} < 2$ 的亲水OPEs主要在细胞液中富集, $\lg K_{ow} > 4$ 的OPEs主要富集在细胞壁及脂肪含量高的细胞器中。	[35]
	水培	48 h	2.59—9.49	TCPP、TBOEP、 TPhP和TEHP	小麦、胡萝卜、生菜和绿豆		[32]
OPEs理化性质	自然环境土壤	—	1.44—5.73	TCEP、TCPP、TiBP、 TnBP、TBEP、TPhP、 TCP和EHDP	小麦		[14]
	自然环境土壤	—	氯代烷基、烷基和芳香基	18种OPEs	盐地碱蓬	随着时间的延长,氯代烷基OPEs在植物中的积累量高于烷基和芳香基OPEs。	[40]
取代基种类	土培	72 d	ER-OPEs和OC-OPEs	12种OPEs	胡萝卜、西葫芦、大豆、生菜、西红柿和玉米	ER-OPEs的富电子结构和植物根表电荷之间的非共价相互作用使ER-OPEs更容易被植物根部吸收。	[37]
链长及取代基数量	水培	10 d	氯代烷基、烷基、芳香基	14种OPEs	小麦	OPEs在根系的积累随链长和取代基数量的增加而增加。	[34]
植物生理特性	水培	48 h	根: 5.46—15.9 茎叶: 10.7—15.4	TPhP和TEHP	胡萝卜、绿豆、生菜和小麦 生菜、绿豆、胡萝卜和小麦		[32]
	水培	240 h	—	TCEP、TCPP、 TDCPP、TiBP、 TnBP、TBEP、TPhP和 EHDP	小麦	蒸腾作用越强的植物其根系对亲水OPEs的吸收速率越快,而疏水OPEs则更易与植物根中的蛋白质结合被根系吸收,并最终富集在脂质中。	[35]
	水培	48 h	0.23—2.29	TCPP和TBOEP	生菜、小麦、绿豆和胡萝卜		[32]
	水培	48 h	根: 25.9—191 茎叶: 36.8—51.2	TCPP、TBOEP、 TPhP和TEHP	小麦、生菜、胡萝卜和绿豆 小麦、生菜、胡萝卜和绿豆		[32]
TOC	再生水浇灌的土壤	—	0.4%—6%	TCEP、TCPP和 TDCPP	生菜和草莓	土壤TOC含量的增加导致OPEs生物可利用度降低	[25]
环境条件	土培	72 d	Cu离子浓度: 0—1600 mg·kg ⁻¹ 赤红壤pH: 4.47 暗棕壤pH: 6.12	12种不同取代基的 OPEs	胡萝卜、西葫芦、大豆、生菜、西红柿和玉米	酸性土壤导致土壤有效态重金属含量增加,植物根系受损,进而促进植物根部对OPEs的吸收。	[37]

环境条件的变化也会影响植物根系对 OPEs 的吸收, 土壤中的有机污染物需要从土壤颗粒中解吸在孔隙水中溶解才能被植物所吸收, 土壤有机质是土壤中有有机物的重要吸附剂之一, 其控制有机污染物在土壤-植物系统中的吸附和吸收过程. 因此, 土壤中有机质含量的差异会影响 OPEs 在土壤中的分布, 从而改变其在植物中积累特征^[36]. 研究发现, 在溶解性有机碳含量较高的暗棕壤中生长的植物, 其根系对 OPEs 的吸收能力明显强于生长于赤红壤中的植物^[37]. 此外, 在受重金属污染土壤中, 土壤 pH 值越低越有利于溶解性有机碳与重金属结合形成更多有效态重金属, 导致植物根系受损、细胞膜渗透性增加, 最终促进植物根系对 OPEs 的吸收^[37-38].

1.2 植物根系对 OPEs 的积累

有机物污染物被植物根系吸收进入外皮层后, 一部分亲水性强的物质会随蒸腾流进入内皮层, 随后进入维管组织中, 经木质部迁移至植物茎叶中, 而亲脂性强的物质被根中有机组分(如脂质、蛋白质和多糖等)吸附固定并在根中积累^[39]. 常用根系的富集因子(root concentration factors, RCFs)表示有机污染物在植物根中的积累能力. 研究发现, OPEs 的 RCFs 与其 $\lg K_{ow}$ 呈显著正相关($P < 0.05$)^[14, 31-32, 34-35]. 例如, 当 OPEs 在植物根系达到富集平衡时, 疏水性强的 TEHP($\lg K_{ow} = 9.49$)的 RCF 值在不同植物中均最高^[32]. 然而, 随着暴露时间延长, 在植物根系中富集的卤代 OPEs 所占比例升高. 研究发现, 莱州湾湿地的盐地碱蓬(*Suaeda salsa* (L.) Pall.)中卤代 OPEs, 如 TCEP 和 TCPP, 平均含量达到了 1.38—16.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重(dry weight, dw), 占 OPEs 富集总量的 52.3%, 而烷基和芳基取代的 OPEs 比例只有 39.4% 和 21.6%^[40]. 由于相比烷基和芳基取代 OPEs, 氯代 OPEs 在植物中难以发生生物转化^[35, 41]. 研究发现, 氯代 OPEs 在根系的 \lg RCF 随氯原子数量的增加而增加^[34]. 如小麦对 3 种氯代 OPEs 吸收实验发现, 小麦根系对 TDCPP(含 6 个氯原子)的 \lg RCF 值为 2.18, 对 TCPP 和 TCEP(均含有 3 个氯原子)的 \lg RCF 值分别为 1.97 和 1.82.

也有研究将 OPEs 分为直链取代基(open-chain, OC)和环状取代基(electron-ring, ER)两类, ER-OPEs 的富电子结构对其在土壤中生物有效性和迁移性起着重要作用, 磷酸基团由芳基或环状的烷基包围, 这些结构可以作为电子供体形成富电子云, 促使这种结构的 OPEs 与植物根表面电荷相互作用, 促进其在根表面的吸附^[37]. 因此植物根部中 ER-OPEs 含量相对较高, 占根部总 OPEs 的 64%—89%, 而地上部 ER-OPEs(250—4300 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和 OC-OPEs(240—4900 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)的含量比较相近, 对比这两类 OPEs 的 RCF 发现, ER-OPEs 的 RCFs 值(0.36—3.2)均高于 OC-OPEs 的 RCFs(0.042—0.26), 说明 ER-OPEs 更容易被植物根部吸收^[37]. 当 OPEs 进入根系后, 不同植物生理特性的不同导致了 OPEs 积累情况的不同. 对比 OPEs 在 4 种植物的积累情况, 发现小麦根系的脂肪含量最低导致 OPEs 在其中的积累量最少^[32]. 进入细胞后, 亲水性较强的 TCEP($\lg K_{ow} = 1.63$)主要分布于细胞液中, 而疏水性强的 TPhP($\lg K_{ow} = 4.7$)则主要分配在细胞壁和脂质含量较高的细胞器中^[31], 说明除脂肪外, 植物中的多糖成分也会影响 OPEs 在植物中的积累. 细胞壁中的多糖可以和芳基 OPEs 结合, 减少其在植物中的跨膜运输^[42], 导致芳基 OPEs(如 TPhP)在植物细胞壁中的积累量相比于细胞器中的积累量更高^[31], 因此, 植物细胞壁也是疏水性 OPEs 在根系积累的另一重要场所. 植物自身生长情况也会影响 OPEs 的积累, 植物对 OPEs 的积累能力会随着其生长逐渐增强, 到达完熟期的植物(如水稻和玉米)对 OPEs 的积累量最高^[43-44], 植物的生物量的增加可能是其积累能力增加的原因.

土壤中 OPEs 在植物根系的积累还与土壤总有机碳(total organic carbon, TOC)含量密切相关. OPEs 在植物根系的 RCF 与土壤 TOC 含量呈负相关^[37, 45-46]. 无论是亲水性 OPEs(如 TCEP 和 TCPP)还是疏水性 OPEs(如 TDCPP、EHDPP 和 TPhP 等)在植物中的 RCF 均随土壤中 TOC 含量增加而降低^[25], 这是由于随 OPEs 疏水性的增加, 其与土壤 TOC 的亲合力较强, 越容易被土壤吸附, 进而导致疏水性强的 OPEs 难以从土壤中解吸进而降低其生物可利用性^[45].

2 OPEs 在植物中的迁移(Translocation of OPEs in plants)

OPEs 在植物中会发生与其他有机物相同的传输过程, 即通过木质部和韧皮部迁移至其他组织中^[27, 47-48]. 一方面, OPEs 由木质部迁移至地上部^[32, 35, 49]; 另一方面, OPEs 经韧皮部发生从“源”到“汇”运输^[50-52], 茎叶中经韧皮部转运的 OPEs 最终积累在植物的根部和果实中^[25, 30](图 1A). OPEs 在进入维管

组织前需要通过凯氏带, 凯氏带在质外体(表皮的细胞外空间)和维管组织之间起疏水屏障的作用, 仅由质外体途径吸收的物质必须穿过至少一个脂质双分子层才能进入木质部或韧皮部(图 1B). OPEs 被植物根系吸收后, 经由木质部的转运过程是地上部 OPEs 的主要来源^[32]. 一般认为 $\lg K_{ow} = 1-3$ 的非离子型化合物更容易通过凯氏带, 经在木质部向上迁移能力最强^[47], 这对 OPEs 同样适用, 亲水性较强的 OPEs(如 TCEP、TCPP、TnBP、TBOEP 等)在被根吸收后容易随蒸腾流经木质部运输至地上部^[14, 32, 34]. 此外, TCEP 和 TCPP 等亲水 OPEs 被发现在果实(如草莓)中检测到, 表明其也可以经韧皮部运输^[53]. 分根实验也同样证明亲水性较强的 OPEs(如 TCPP 和 TBOEP 等)可通过韧皮部发生迁移^[32, 52].

目前大量研究发现, OPEs 在植物中的木质部迁移能力与其疏水性有关^[14, 32, 34, 54]. 研究中常用迁移系数(translocation factor, TF)表征化学物质在木质部的迁移能力, TF 是化学物质在植物地上部的浓度与在植物根部浓度的比, 其数值越大表明化学物质经植物木质部向植物地上部转运能力越强. OPEs 的 $\lg K_{ow}$ 与 TF 值呈显著负相关性($P < 0.005$)^[14, 32, 49, 52], 表明亲水性 OPEs 比疏水性 OPEs 有更强的向地上部迁移能力^[14, 35, 54-55]. 因此 TCEP 和 TnBP 等亲水性强的 OPEs 在木质部的迁移能力更强且更容易积累在植物地上部; 而 $\lg K_{ow} > 4.5$ 的 OPEs(如 TPhP、TCrP 等)会吸附在根表皮上, 或与皮层细胞壁多糖及脂质等结合, 导致其纵向运输的阻力增加难以迁移^[56]. 同样, OPEs 在韧皮部的迁移能力随其 $\lg K_{ow}$ 的降低而增加: $\lg K_{ow} < 3$ 的 TCPP、TCEP 和少量 TBOEP 可以通过韧皮部迁移^[32, 52], 而 $\lg K_{ow} > 4.5$ 的 TPhP 和 TEHP 极难通过韧皮部从植物地上部运输回根部^[32].

OPEs 在植物体内的迁移还受植物生理特性影响. 蒸腾作用被认为是亲水 OPEs 向上运输的主要动力^[57], 且植物的蒸腾能力越强, 其根系中 OPEs 向地上部的运输速率越快. 亲水性强的 OPEs(如 TCPP 等)其地上部吸收速率常数与植物的蒸腾量呈显著正相关($P < 0.05$)^[32], 表明蒸腾能力更强的植物(如胡萝卜等)相比于蒸腾能力弱的植物(如生菜等)能更有效地将较亲水 OPEs 从根部运输至地上部. 一些疏水性 OPEs 如 TPhP 和 TEHP 也能部分迁移至地上部分, 一方面是由于根尖的凯氏带尚未发育完全, 或某些植物(如萝卜(*Raphanus sativus* L.)^[58]和胡萝卜^[59]等)的下胚轴缺乏凯氏带^[60], 使得少量疏水 OPEs 可以进入中柱鞘, 经木质部转运^[61], 因此 TEHP 在萝卜中的 TF 值相比于其他植物要高得多^[54]; 另一方面, 木质部汁液中含有多种蛋白质^[62], 这些蛋白质可能有助于疏水 OPEs 从根向地上部转运.

3 OPEs 在植物中的转化(Transformation of OPEs in plants)

OPEs 已被证实可以在动物^[63-64]和人^[65-66]的体内发生转化, 在植物中也不例外^[33, 52]. 研究发现植物中的酶体系和补脱氧核糖核酸序列(cDNA)与动物肝脏中的相似, 对外源有机污染物也具有相似的代谢作用和代谢途径^[67]. 因此, 研究人员提出了“绿色肝脏”的概念, 把植物作为降解有机污染物的重要场所^[68]. 外源有机物在植物中代谢一般可以分为 3 个阶段, 即 I 相代谢、II 相代谢和 III 相代谢. I 相代谢一般包括水解、氧化还原等过程, 将羟基、羧基等极性基团引入有机污染物中使其极性更强; II 相代谢主要是有机污染物与生物体内小分子, 包括糖、谷胱甘肽(glutathione, GSH)、氨基酸、硫酸等基团结合, 其结合产物亲水性增强^[65]; III 相代谢主要是将 II 相代谢产物通过转运蛋白运输至液泡中或质外体^[69-70], 使其进入在植物液泡中积累, 或与细胞壁的纤维素、木质素等结合固定在细胞壁中, 从而降低其毒性, 避免干扰植物的其他正常生理生化过程^[71]. 已有研究表明, OPEs 可以通过 I 相代谢和 II 相代谢在植物体发生转化^[31, 33, 35, 52](图 2B).

水解反应和氧化反应是参与 OPEs 在植物中 I 相代谢的重要转化过程(图 3), 其中 OPEs 在植物中水解生成对应的磷酸二酯是其在植物中的主要转化过程^[31, 33, 35]. 研究发现, 不同取代基 OPEs 在 24 h 内快速水解为对应的二酯, 随后很少一部分磷酸二酯进一步水解为单酯^[33](图 3). 在 OPEs 的水解反应中, 酸性磷酸酶(acid phosphatase, ACP)是催化 OPEs 水解的关键性酶^[33]. 尤其是在外部环境缺磷的条件下, 植物产生和向外分泌的大量的 ACP 会加速植物体内或暴露溶液中 OPEs 的水解^[33]. 另外, 由于不同取代基 OPEs 与酶的结合亲和性以及结合方式的不同, 会造成 OPEs 水解速率的差异. 通过大量实验结合密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算证明, 与芳基 OPEs 和烷基 OPEs 相比, 氯代烷基 OPEs(如 TDCPP)在植物体内较难发生水解, 其水解速率最慢^[31, 33, 35, 52].

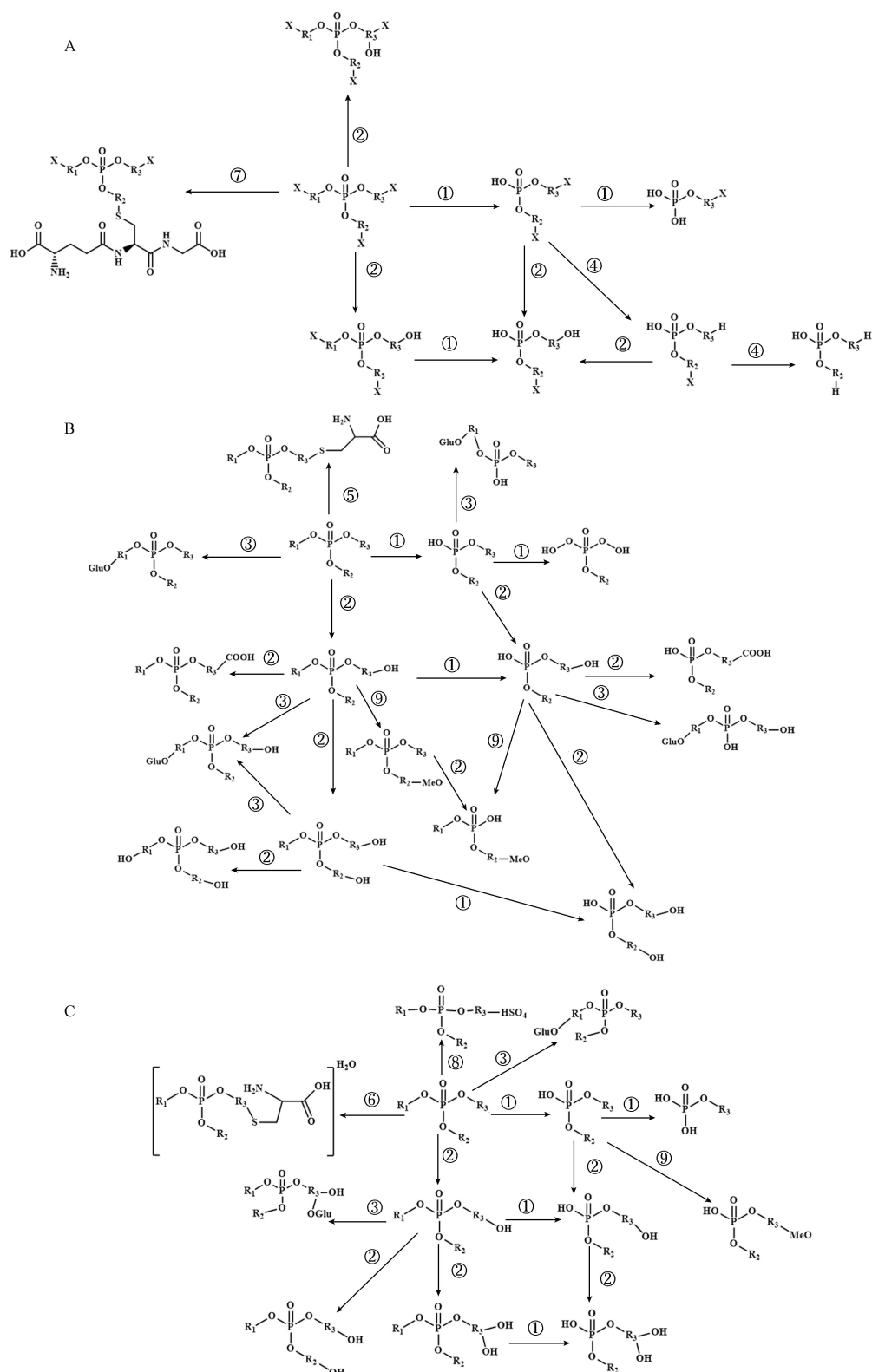


图3 OPEs在植物体内可能的转化路径。

(A)表示卤代OPEs的转化路径;(B)表示非卤代烷基的转化路径;(C)表示非卤代芳基的转化路径。①表示水解作用;②表示氧化作用;③表示葡萄糖醛酸结合;④表示还原作用;⑤表示半胱氨酸结合;⑥表示半胱氨酸结合后水合;⑦表示GSH结合;⑧表示硫酸取代;⑨表示甲氧基化^[33, 35]

Fig.3 Possible biotransformation pathways of halogenated OPEs

(A), non-halogenated alkyl OPEs (B), and non-halogenated aryl OPEs (C) in plant tissues. ①–⑨ represent hydrolysis, oxidation, glucuronic acid conjugation, reduction, cysteine conjugation, hydration of cysteine conjugation, GSH conjugation, sulfate conjugation, and methoxylation, respectively^[33, 35]

此外, 氧化反应也是 OPEs 在植物中重要转化途径(图 3), 细胞色素 P450 酶(cytochrome P450, CYP450)通过多种生物合成反应和解毒过程, 在促进植物生长发育和保护植物免受逆境胁迫方面起重要作用^[72]. OPEs 的生物转化过程中, CYP450 的主要作用是氧化 OPEs 中的碳原子生成羟基化产物^[73], 生成的羟基化产物还可能被进一步氧化生成羧基化产物^[33]. 通过 OPEs 与小麦 CYP71C6v1 的分子对接也证实小麦中的 CYP450 酶是催化非氯代 OPEs 转化的主要酶^[35]. 在氧化反应过程中, 非氯代 OPEs(如 TBOEP、TPhP、TiBP 和 EHDPP 等)更容易在植物体内被代谢和转化. 与氯代 OPEs 相比, 非氯代 OPEs 与 CYP71C6v1 的结合能绝对值更大, 且随 OPEs 的 $\lg K_{ow}$ 增大, 与 CYP71C6v1 结合能力越强^[35], 表明疏水性强的 OPEs 更容易与 CYP71C6v1 的空腔对接并和活性位点结合, 进一步证明了非氯代 OPEs 更容易被 CYP450 催化代谢, 进而生成更多的 I 相代谢产物^[33, 35]. 研究还发现, 除了水解反应和氧化反应外, 烷基 OPEs(如 TBOEP)还可在植物中发生脱烷基化反应^[35], 氯代 OPEs 也被证实可在植物体内发生还原脱氯过程, 其转化产物已被检测到^[33].

与人类或动物体相似, OPEs 在植物体中也可发生 II 相代谢过程, 但是, OPEs 因其取代基不同, 其 II 相结合产物也有较大差异(图 3). 研究发现, 氯代 OPEs 与小麦谷胱甘肽 S-转移酶(glutathione S-transferases, GSTs)中的 TaGST4-4 负电结合能更强^[35], 表明 GSTs 是 II 相代谢过程催化氯代 OPEs 转化的主要酶, 因此 GSH 结合态产物是氯代 OPEs 在植物中的主要 II 相代谢产物^[33, 35]. 而非氯代 OPEs 则与其他生物小分子结合, 生成包括甲氧基结合态产物、葡萄糖醛酸结合态产物、硫酸结合态产物、半胱氨酸结合态产物等更多结合态产物^[33, 35].

与动物不同的是, 一般认为, III 相代谢是植物所特有的. 目前, 在植物中已经发现了一些特定转运蛋白, 他们能主动将结合态的外源污染物进行跨膜转运^[74]. 已有研究^[75]发现植物 ABC 转运蛋白可以将 GSH 结合的药物运输进入液泡中积累; MRP(multidrug resistance associated protein)蛋白(一种 ABC 转运体)能将 GSH 结合的 DNP 等有机物运输至液泡中^[75]. 但是, 有关 OPEs 的 III 相代谢过程尚不清楚, 需要进一步研究.

4 结论与展望(Conclusions and prospects)

目前, 国内外针对环境介质-植物中 OPEs 的吸收积累、迁移及代谢行为的研究还处于起步阶段, 目前的研究可得到以下 3 点结论: (1) OPEs 可被植物根系吸收, 并经木质部和韧皮部在植物体内进行迁移; (2) OPEs 理化性质($\lg K_{ow}$ 、分子结构等)、植物生理学特性(脂肪、蛋白质含量和蒸腾作用强度等)和环境条件(培养介质的性质、共存物质的影响等)是影响植物根系对 OPEs 的吸收、积累和迁移的重要因素; (3) OPEs 也会在植物体内酶(ACP、CYP450、GST 等)催化下发生水解、氧化、还原及结合等转化, 最终造成 OPEs 及其代谢产物会在植物体内积累. 但目前仍然有如下问题需要深入研究: (1) 大量研究关注 OPEs 的根系吸收过程, 而 OPEs 通过叶片的吸收途径也不容忽视, 因此有必要研究不同理化性质 OPEs 的叶片吸收途径(气孔、角质层等)和机理; (2) 目前尚未发现 OPEs 的 III 相代谢过程, 因此有必要研究 OPEs 及其转化产物在 III 相代谢过程中的转运体和最终富集场所(液泡或细胞壁); (3) 不同环境条件(温度、pH、有机质含量、营养条件等)会影响植物的生长及生理变化, 进而影响植物对污染物的吸收、迁移和转化. 因此研究不同环境条件下 OPEs 在植物中的行为和过程, 将有助于对解释实际环境中 OPEs 的环境行为提供新思路. 以筛选出吸收、富集能力强并将 OPEs 降解为低毒化合物的植物物种, 为 OPEs 的植物修复提供理论与技术支持.

参考文献 (References)

- [1] ALAEE M, ARIAS P, SJÖDIN A, et al. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release [J]. *Environment International*, 2003, 29(6): 683-689.
- [2] VAN DER VEEN I, DE BOER J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [3] REEMTSMA T, QUINTANA J B, RODIL R, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27(9): 727-737.
- [4] 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.
- [5] SÜHRING R, DIAMOND M L, SCHERINGER M, et al. Organophosphate esters in Canadian arctic air: Occurrence, levels and trends [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7409-7415.
- [6] 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.
- [7] WANG R M, TANG J H, XIE Z Y, et al. Occurrence and spatial distribution of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in 40 rivers draining into the Bohai Sea, north China [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 198: 172-178.
- [8] CAO D D, GUO J H, WANG Y W, et al. Organophosphate esters in sediment of the Great Lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(3): 1441-1449.
- [9] ALI N, EQANI S, ISMAIL I M I, et al. Brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust of Jeddah, Kingdom of Saudi Arabia: Implications for human exposure [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 569/570: 269-277.
- [10] 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.
- [11] HALLANGER I G, SAGERUP K, EVENSET A, et al. Organophosphorous flame retardants in biota from Svalbard, Norway [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 101(1): 442-447.
- [12] CHOO G, CHO H S, PARK K, et al. Tissue-specific distribution and bioaccumulation potential of organophosphate flame retardants in crucian carp [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239: 161-168.
- [13] 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.
- [14] WAN W N, ZHANG S Z, HUANG H L, et al. Occurrence and distribution of organophosphorus esters in soils and wheat plants in a plastic waste treatment area in China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 214: 349-353.
- [15] 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.
- [16] LI W H, WANG Y, KANNAN K. Occurrence, distribution and human exposure to 20 organophosphate esters in air, soil, pine needles, river water, and dust samples collected around an airport in New York state, United States [J]. *Environment International*, 2019, 131: 105054.
- [17] GREAVES A K, LETCHER R J. A review of organophosphate esters in the environment from biological effects to distribution and fate [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, 98(1): 2-7.
- [18] FU J, HAN J, ZHOU B S, et al. Toxicogenomic responses of zebrafish embryos/larvae to tris(1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP) reveal possible molecular mechanisms of developmental toxicity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(18): 10574-10582.
- [19] HUANG Y Y, LIU J, YU L Q, et al. Gonadal impairment and parental transfer of tris (2-butoxyethyl) phosphate in zebrafish after long-term exposure to environmentally relevant concentrations [J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 449-457.
- [20] SUN L W, XU W B, PENG T, et al. Developmental exposure of zebrafish larvae to organophosphate flame retardants causes neurotoxicity [J]. *Neurotoxicology and Teratology*, 2016, 55: 16-22.
- [21] ZHANG K M, SHEN Y, ZHOU X Q, et al. Photosynthetic electron-transfer reactions in the gametophyte of *Pteris multifida* reveal the presence of allelopathic interference from the invasive plant species *Bidens pilosa* [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2016, 158: 81-88.
- [22] LIU Q, LIU M L, WU S H, et al. Metabolomics reveals antioxidant stress responses of wheat (*Triticum aestivum* L.) exposed to chlorinated organophosphate esters [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(24): 6520-6529.
- [23] VAN RIJN P C J, VAN HOUTEN Y M, SABELIS M W. How plants benefit from providing food to predators even when it is also edible to herbivores [J]. *Ecology*, 2002, 83(10): 2664-2679.
- [24] KOJIMA H, TAKEUCHI S, VAN DEN EEDE N, et al. Effects of primary metabolites of organophosphate flame retardants on transcriptional activity via human nuclear receptors [J]. *Toxicology Letters*, 2016, 245: 31-39.
- [25] HYLAND K C, BLAINE A C, DICKENSON E R V, et al. Accumulation of contaminants of emerging concern in food crops—part 1: Edible strawberries and lettuce grown in reclaimed water [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2015, 34(10): 2213-2221.
- [26] RYAN J A, BELL R M, DAVIDSON J M, et al. Plant uptake of non-ionic organic chemicals from soils [J]. *Chemosphere*, 1988, 17(12): 2299-2323.
- [27] SU Y H, LIU T, LIANG Y C. Transport via xylem of trichloroethylene in wheat, corn, and tomato seedlings [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1-3): 472-476.
- [28] ENDO H, TORII K U. Stomatal development and perspectives toward agricultural improvement [J]. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 2019, 11(5): a034660.

- [29] MOECKEL C, THOMAS G O, BARBER J L, et al. Uptake and storage of PCBs by plant cuticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(1): 100-105.
- [30] MILLER E L, NASON S L, KARTHIKEYAN K G, et al. Root uptake of pharmaceuticals and personal care product ingredients [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 525-541.
- [31] GONG X Y, WANG Y, PU J, et al. The environment behavior of organophosphate esters (OPEs) and di-esters in wheat (*Triticum aestivum* L.): Uptake mechanism, *in vivo* hydrolysis and subcellular distribution [J]. *Environment International*, 2020, 135: 105405.
- [32] 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.
- [33] LIU Q, WANG X L, ZHOU J, et al. Phosphorus deficiency promoted hydrolysis of organophosphate esters in plants: Mechanisms and transformation pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(14): 9895-9904.
- [34] WANG Q Z, ZHAO H X, XU L, et al. Uptake and translocation of organophosphate flame retardants (OPFRs) by hydroponically grown wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 174: 683-689.
- [35] WAN W N, HUANG H L, LV J T, et al. Uptake, translocation, and biotransformation of organophosphorus esters in wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 13649-13658.
- [36] SWEETMAN A J, VALLE M D, PREVEDOUROS K, et al. The role of soil organic carbon in the global cycling of persistent organic pollutants (POPs): Interpreting and modelling field data [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(7): 959-972.
- [37] 胡蓓蓓. 有机磷酸酯(OPEs)在土壤-植物系统中的吸收、转运和迁移行为研究[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2021: 58-96.
- HU B B. Studies on the uptake, transformation and migration of organophosphorus esters(OPEs) in the soil-plant systems[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2021: 58-96 (in Chinese).
- [38] DENG S Q, KE T, WU Y F, et al. Heavy metal exposure alters the uptake behavior of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by pak choi (*Brassica chinensis* L.) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13457-13468.
- [39] CAMPANELLAAND B, PAUL R. Presence, in the rhizosphere and leaf extracts of zucchini (*Cucurbita pepo* L.) and melon (*Cucumis melo* L.), of molecules capable of increasing the apparent aqueous solubility of hydrophobic pollutants [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2000, 2(2): 145-158.
- [40] WANG Q Z, ZHAO H X, BEKELE T G, et al. Organophosphate esters (OPEs) in wetland soil and *Suaeda salsa* from intertidal Laizhou Bay, North China: Levels, distribution, and soil-plant transfer model [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 764: 142891.
- [41] WANG G W, CHEN H Y, DU Z K, et al. *In vivo* metabolism of organophosphate flame retardants and distribution of their main metabolites in adult zebrafish [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 590-591: 50-59.
- [42] CHEN L, ZHANG S Z, HUANG H L, et al. Partitioning of phenanthrene by root cell walls and cell wall fractions of wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(24): 9136-9141.
- [43] 樊芸. 两种植物生命周期内对疏水性有机污染物的吸收及累积[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2021: 75-107.
- FAN Y. Uptake and accumulation of hydrophobic organic contaminants into two plants during the whole life[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2021: 75-107 (in Chinese).
- [44] 鲍美君. 典型农田有机磷酸酯和邻苯二甲酸酯的污染特征、植物富集和生态风险[D]. 大连: 大连理工大学, 2021: 42-59.
- BAO M J. Characterization, bioconcentration and ecological risk assessment of organophosphate esters and phthalates in farmlands[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021: 42-59 (in Chinese).
- [45] CRISTALE J, ÁLVAREZ-MARTÍN A, RODRIGUEZ-CRUZ S, et al. Sorption and desorption of organophosphate esters with different hydrophobicity by soils [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(36): 27870-27878.
- [46] ZHONG M Y, WU H F, MI W Y, et al. Occurrences and distribution characteristics of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the sediments of the Bohai and Yellow Seas, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 1305-1311.
- [47] COLLINS C, FRYER M, GROSSO A. Plant uptake of non ionic organic chemicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1): 45-52.
- [48] DEVINE M D, BESTMAN H D, VANDEN BORN W H. Uptake and accumulation of the herbicides chlorsulfuron and clopyralid in excised pea root tissue [J]. *Plant Physiology*, 1987, 85(1): 82-86.
- [49] HYLAND K C, BLAINE A C, HIGGINS C P. Accumulation of contaminants of emerging concern in food crops-part 2: Plant distribution [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2015, 34(10): 2222-2230.
- [50] THOMPSON M V. Phloem: the long and the short of it [J]. *Trends in Plant Science*, 2006, 11(1): 26-32.
- [51] TURGEON R. The puzzle of phloem pressure [J]. *Plant Physiology*, 2010, 154(2): 578-581.
- [52] 张佃健. 水稻对典型有机磷酸酯的吸收、迁移及转化研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021: 29-45.
- ZHANG L J. Uptake, translocation, and biotransformation of organophosphate esters in rice(*Oryza sativa* L.)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021: 29-45 (in Chinese).

- [53] EGGEN T, HEIMSTAD E S, STUANES A O, et al. Uptake and translocation of organophosphates and other emerging contaminants in food and forage crops [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(7): 4520-4531.
- [54] HU B B, JIANG L F, ZHENG Q, et al. Uptake and translocation of organophosphate esters by plants: Impacts of chemical structure, plant cultivar and copper [J]. *Environment International*, 2021, 155: 106591.
- [55] LIU T, LU S Y, WANG R W, et al. Behavior of selected organophosphate flame retardants (OPFRs) and their influence on rhizospheric microorganisms after short-term exposure in integrated vertical-flow constructed wetlands (IVCWs) [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 710: 136403.
- [56] WILD E, DENT J, THOMAS G O, et al. Direct observation of organic contaminant uptake, storage, and metabolism within plant roots [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(10): 3695-3702.
- [57] BURKEN J G, SCHNOOR J L. Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(21): 3379-3385.
- [58] BLAINE A C, RICH C D, SEDLACKO E M, et al. Perfluoroalkyl acid distribution in various plant compartments of edible crops grown in biosolids-amended soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(14): 7858-7865.
- [59] BIZKARGUENAGA E, ZABALETA I, MIJANGOS L, et al. Uptake of perfluorooctanoic acid, perfluorooctane sulfonate and perfluorooctane sulfonamide by carrot and lettuce from compost amended soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 571: 444-451.
- [60] SUGA S, MURAI M, KUWAGATA T, et al. Differences in aquaporin levels among cell types of radish and measurement of osmotic water permeability of individual protoplasts [J]. *Plant and Cell Physiology*, 2003, 44(3): 277-286.
- [61] WANG Z Y, XIE X Y, ZHAO J, et al. Xylem- and phloem-based transport of CuO nanoparticles in maize (*Zea mays* L.) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(8): 4434-4441.
- [62] BUHTZ A, KOLASA A, ARLT K, et al. Xylem sap protein composition is conserved among different plant species [J]. *Planta*, 2004, 219(4): 610-618.
- [63] SU G Y, 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.
- [64] WANG G W, DU Z K, CHEN H Y, et al. Tissue-specific accumulation, depuration, and transformation of triphenyl phosphate (TPHP) in adult zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(24): 13555-13564.
- [65] 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.
- [66] DODSON R E, VAN DEN EEDE N, COVACI A, et al. Urinary biomonitoring of phosphate flame retardants: Levels in California adults and recommendations for future studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 13625-13633.
- [67] 侯兴旺, 刘稷燕, 江桂斌. 典型卤代有机污染物在植物体内的代谢过程 [J]. *中国科学:化学*, 2018, 48(10): 1236-1246.
HOU X W, LIU J Y, JIANG G B. Metabolism of typical halogenated organic pollutants in plants [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2018, 48(10): 1236-1246 (in Chinese).
- [68] SANDERMANN H Jr. Higher plant metabolism of xenobiotics: The 'green liver' concept [J]. *Pharmacogenetics*, 1994, 4(5): 225-241.
- [69] COLEMAN J, BLAKE-KALFF M, DAVIES E. Detoxification of xenobiotics by plants: Chemical modification and vacuolar compartmentation [J]. *Trends in Plant Science*, 1997, 2(4): 144-151.
- [70] COLE D J. Detoxification and activation of agrochemicals in plants [J]. *Pesticide Science*, 1994, 42(3): 209-222.
- [71] REA P A. Plant ATP-binding cassette transporters [J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2007, 58: 347-375.
- [72] XU J, WANG X Y, GUO W Z. The cytochrome P450 superfamily: Key players in plant development and defense [J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2015, 14(9): 1673-1686.
- [73] BALLESTEROS-GÓMEZ A, ERRATICO C A, VAN DEN EEDE N, et al. *In vitro* metabolism of 2-ethylhexyldiphenyl phosphate (EHDPHP) by human liver microsomes [J]. *Toxicology Letters*, 2015, 232(1): 203-212.
- [74] WINK M. Annual plant reviews volume 40: biochemistry of plant secondary metabolism[M]. Second Edition. Oxford: WILEY-BLACKWELL, 2010: 1-19.
- [75] LU Y P, LI Z S, REA P A. AtMRP1 gene of *Arabidopsis* encodes a glutathione S-conjugate pump: Isolation and functional definition of a plant ATP-binding cassette transporter gene [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1997, 94(15): 8243-8248.