

刘星, 万正瑞, 杜伟, 等. 液相色谱-串联四极杆质谱法测定海水和海底泥中的有机磷酸酯类阻燃剂[J]. 环境化学, 2020, 39(10): 2947-2951.

LIU Xing, WAN Zhengrui, DU Wei, et al. Determination of organophosphate ester flame retardants in seawater and sediments by liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(10): 2947-2951.

液相色谱-串联四极杆质谱法测定海水和海底泥中的有机磷酸酯类阻燃剂*

刘星^{1,2} 万正瑞³ 杜伟³ 孙禾琳^{1,2} 王卫平^{1,2**} 吴翠玲³ 姚子伟^{1,2}

(1. 国家海洋环境监测中心, 大连, 116023; 2. 国家环境保护近岸海域生态环境重点实验室, 大连, 116023;
3. 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京, 100102)

摘要 本文建立了基于液相色谱串联四极杆质谱联用技术同时测定海水和海底泥中26种常见有机磷酸酯类(OPEs)阻燃剂的方法. 海水中的OPEs经过极性修饰的聚合物反相固相萃取 Bond Elut PPL 柱富集和净化, 采用同位素稀释法进行定量. 在0.5—100 ng·L⁻¹浓度范围内, 大部分OPEs的线性响应良好, 回归系数大于0.99. 海水中OPEs检测方法检出限在0.0003—26.0 ng·L⁻¹, 3个添加水平下添加回收率和相对标准偏差分别在51.8%—123.0%和0.7%—13.6%之间; 海底泥中OPEs方法检出限在0.0001—0.02 μg·kg⁻¹之间, 添加回收率和相对标准偏差分别在52.1%—118.1%和1.5%—12.0%之间, 结果表明, 该方法灵敏、准确、可靠, 可以满足环境海水与海底泥样品中痕量OPEs的检测要求.

关键词 有机磷酸酯(OPEs), 阻燃剂, 极性修饰, 反相固相萃取, 液相色谱串联质谱法, 海水, 海底泥.

Determination of organophosphate ester flame retardants in seawater and sediments by liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry

LIU Xing^{1,2} WAN Zhengrui³ DU Wei³ SUN Helin^{1,2} WANG Weiping^{1,2**}
WU Cuiling³ YAO Ziwei^{1,2}

(1. National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian, 116023, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Coastal Ecosystem, Dalian, 116023, China; 3. Agilent Technologies (China) Co., Ltd., Beijing, 100102, China)

Abstract: A method was developed for the simultaneous determination of 26 common organophosphate esters (OPEs) flame retardants in seawater and sediments by liquid chromatography tandem quadrupole mass spectrometry. The OPEs in seawater were enriched and purified by the polar-modified polymer reversed-phase solid phase extraction, Bond Elut PPL column, and quantified by the isotope dilution method. The method delivered excellent linearity for most OPEs over the range of 0.5—100 ng·L⁻¹, with linear regression coefficients higher than 0.99. The detection limits of OPEs in seawater ranged from 0.0003 ng·L⁻¹ to 26.0 ng·L⁻¹, and the recoveries ranged from 51.8% to 123.0% at low, medium and high spiked levels with relative standard deviations (RSDs) within 0.7 to 13.6%, respectively. The detection limits of OPEs in sediments ranged from 0.0001 μg·kg⁻¹ to 0.02 μg·kg⁻¹, and the recoveries ranged from 52.1% to 118.1% respectively with RSDs within 1.5% to 12.0%. The results show that the method is sensitive, accurate and reliable, and can meet the requirements for the determination of trace OPEs in environmental seawater and sediments samples.

Keywords: organophosphate esters (OPEs), flame retardant, polar modification, reverse-phase solid phase extraction, liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry, seawater, sediments.

有机磷酸酯(Organophosphate esters, OPEs)常作为阻燃剂、增塑剂添加在塑料制品、纺织品、电子设备、建筑材料以及家具装饰材料等中. 目前常用的OPEs类阻燃剂超过20种^[1-2]. 近年来, 卤系阻燃剂由于对环境的严重危害而逐步限制使用, OPEs类阻燃剂的用量在逐年增加, 其对生态环境和人类健康的影响日益受到人们的关注. 有研究表明, OPEs具有

* 国家自然科学基金(21777035, 41676097)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21777035, 41676097).

** 通讯联系人, Tel: 0411-84783511; E-mail: wpwang@nmemc.org.cn

Corresponding author, Tel: 0411-84783511; E-mail: wpwang@nmemc.org.cn

致癌性、神经毒性和生殖毒性^[3-4].OPEs 已经普遍存在于环境水体、底泥、土壤和生物体内中,但在海水和海底泥中的检测和对海洋环境和生态的影响并不多见.因此,亟需建立一种简单、全面、高效、可用于海水和海底泥中 OPEs 检测的方法,以评价 OPEs 对海洋环境的污染状况.

OPEs 的检测方法主要有气相色谱法(GC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)、液相色谱-质谱法(LC-MS)等^[2,5-6].其中液相色谱串联四极杆质谱法(LC-MS/MS)具有高灵敏和高选择性,适用于复杂海水和底泥中分子量较大、不易挥发的 OPEs 的分析检测.本文建立了基于固相萃取技术结合液相色谱串联四极杆质谱同时检测海水和海底泥中 26 种 OPEs 的分析方法,本方法简单、准确、基质干扰较少,回收率高,完全能满足对海洋环境中 OPEs 分析检测的要求.

1 实验部分 (Environmental section)

1.1 仪器、试剂与样品

液质联用仪(1290 Infinity II UHPLC-Ultivo QQQ, 美国 Agilent 公司); Vac Elut 20 位固相萃取装置(美国 Agilent 公司)和 3K-15 离心机(美国 Sigma 公司);氮吹仪(普立泰科公司);涡旋混匀器(德国 IKA 公司);Milli-Q 超纯水装置(美国 Millipore 公司);标准品各 OPEs 及同位素标准品(美国 AccuStandard 公司, $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 甲苯溶剂或异辛烷溶剂),配置工作液时,准确吸取一定量标准储备液,氮气缓慢吹扫至干,重新用甲醇定容后使用.

实验用甲醇、甲酸为色谱纯(美国 Fisher 公司);实验用水为经 Milli-Q 系统净化的超纯水(电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega$);Bond Elut PPL 反相聚合物固相萃取柱(200 mg/3 mL), Bond Elut Plexa(200 mg/3 mL), Bond Elut C18(500 mg, 6 mL)(美国 Agilent 公司), Qasis HLB(美国 Waters 公司).实验用海水和底泥取样后,海水放入容器,于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱冷藏,底泥样品经烘干后粉碎过筛放入容器中备用.

1.2 样品前处理

海水样品准确量取 500 mL,静置沉降后取上层清液,加入浓度为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 混合内标液 $10 \mu\text{L}$, 50 mL 甲醇混合均匀,待过柱. Bond Elut PPL 柱使用前用 3 mL 乙酸乙酯淋洗,打开固相萃取装置抽 3 min 至干,然后用 3 mL 甲醇和 3 mL 水依次活化小柱,小柱上方用适配器连接 Bond Elut 60 mL 储液管上水样,保持流速 $5\text{--}8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 上样结束后用 10 mL 10% 甲醇水淋洗,抽干小柱 3 min,然后用 6 mL 乙酸乙酯洗脱,收集全部洗脱液,氮吹近干,用甲醇定容至 1 mL,进 LC-MS/MS 检测.

对于海底泥样品,准确称取 $(5.0\pm 0.05) \text{ g}$ 样品,加入浓度为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 混合内标液 $10 \mu\text{L}$, 涡旋均匀.再加入 10 mL 乙腈涡旋 1 min,超声提取 10 min, $8000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min 取上清液于 50 mL 空离心管中,再加入 10 mL 乙腈重复提取 1 次,合并乙腈提取液, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 氮吹浓缩至 2 mL,加入 8 mL 水,涡旋均匀,过 PPL 柱,控制流速 $1\text{--}2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 其它操作与海水前处理操作相同.

1.3 液质分析条件

实验采用 Zorbax SB-Aq 色谱柱($2.1 \text{ mm}\times 150 \text{ mm}$, $1.8 \mu\text{m}$, 美国 Agilent 公司),柱温 $40\text{ }^\circ\text{C}$,进样体积 $2.0 \mu\text{L}$.流动相 A 为 0.1% 甲酸水溶液;B 为甲醇;流速为 $0.30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.梯度洗脱程序如下:0—10 min, B 相从 50% 线性升到 62%;10—12 min, B 相线性升到 70%;12—22 min, B 相线性升到 75%;22—27 min, B 相线性升到 100%,维持 5 min.连续分析时平衡时间为 5 min.色谱柱流出液经由喷射流电喷雾离子源转入到质谱中.质谱采集采用正离子多反应监测(MRM)模式.离子源参数如下:干燥气温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$;干燥气流速 $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;雾化器压力 30 psi;鞘流气温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$;鞘流气流速 $11 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;毛细管电压 3000 V.各 OPEs 及同位素内标的 MRM 采集参数见表 1.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 质谱与色谱条件的优化

在正离子模式下进行质谱扫描得到目标化合物的 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 母离子,分别优化毛细管碎裂电压和碰撞电压,最终选择离子强度最高和次高的碎片离子分别用于化合物的定量和定性确认,优化后的各参数见表 1.由于有 TPpP/TiPP, TnBP/TiBP 和 *o*-TCP/*m*-TCP/*p*-TCP 的 3 对同分异构体的存在,选取了 Zorbax Eclipse plus C18、Poroshell EC-C18、Zorbax SB-Aq 等色谱柱、水/甲醇和水/乙腈两种流动相体系分别考察体系的分离效果,最终选择 Zorbax SB-Aq 色谱柱和 0.1% 甲酸水溶液/甲醇体系进行分离,经梯度优化后,色谱图如图 1 所示,各组同分异构体基本实现基线分离.对于海水和生物样品等复杂基质,当目标化合物流出色谱柱后,采用纯甲醇继续冲洗 5 min,尽可能使残留基质流出色谱柱.

2.2 海水样品提取净化条件的优化

目标化合物包含从较强极性、分子较小的 TMP,到非极性较强的多种 OPEs,化合物性质差别较大,考虑海水中的基质干扰物主要为盐类,另海水中痕量目标分析物分析要达到一定检测限,需要对 OPEs 进行一定的富集.传统的液液萃取的方法费时且主要依靠手工操作,因此考虑使用反相固相萃取柱进行萃取和富集.方法评价了不同的聚合物反相固相萃取柱, Bond Elut PPL、Plexa 200 mg, 3 mL, 以及硅胶基体反相柱 Bond Elut C18 500 mg, 6 mL 固相萃取产品, 10 mL 水加入一定量的代表性 OPEs 标准品,参考文献[8]采用甲醇:乙腈(50:50, V/V)进行洗脱,考察 OPEs 的回收率来选择合适的固

相萃取小柱.综合考虑整体 OPEs 化合物的回收率结果可以看出,Bond Elut PPL 对多数化合物都具有较好的回收率,但仍需优化洗脱条件来改善几种 OPEs 的回收率结果.

表 1 各 OPEs 及同位素内标的 MRM 采集参数

Table 1 Parameter of MS/MS operated in MRM mode for OPEs and their isotope internal standards analysis

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能量/V	碎裂电压/V
双酚 A 双(磷酸二苯酯)(BADP)	693.2	327.1 / 367.1	34 / 38	225
双(2,3-二溴丙基)磷酸酯(BDP)	498.7	298.8/98.9	6/17	170
磷酸甲苯二苯酯(CDP)	341.1	152.1/90.9	42/42	175
2-乙基己基二苯基磷酸酯(EHDPP)	363.2	251.1/76.9	6/50	50
磷酸异癸基二苯酯(IDP)	391.2	251.1/76.9	6/50	90
2,2-双氯甲基-三亚甲基-双[双(2-氯乙基)磷酸酯](PXC)	580.9	358.9/235	18/34	155
磷酸三丁氧乙酯(TBEP)	399.2	299.2/199.1	9/12	110
磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)	285	98.8/62.9	26/30	100
磷酸三甲苯酯(TCP(<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -))	369.1	165.1/90.9	50/42	175
三(氯异丙基)磷酸酯(TCPP)	327	251/98.8	2/22	65
磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯(TDCP)	430.9	209/98.8	14/34	145
磷酸三(2-乙基己基)酯(TEHP)	435.4	113.1/98.8	5/17	100
磷酸三乙酯(TEP)	183.1	98.8/80.9	18/42	60
三(2-异丙基苯基)磷酸(TiPPP)	453.2	369.1/327.1	22/34	155
磷酸三甲酯(TMP)	141	109/78.9	14/22	90
磷酸三丁酯(TnBP) / 磷酸三异丁酯(TiBP)	267.2	211.1/98.8	2/14	55
磷酸三正戊酯(TPeP)	309.2	239.2/98.8	6/18	85
磷酸三苯酯(TPP)	327.1	152.1/76.9	46/50	150
三苯基氧化膦(TPPO)	279.1	201.1/76.8	26/50	160
磷酸三丙酯(TPrP) / 磷酸三异丙酯(TiPP)	225.1	183.1/98.8	2/14	65
三(三溴新戊基)磷酸酯(TTBNP)	1018.4	144.9/65.2	44/92	180
1-丙醇,2,3-二溴-磷酸(TZ3P)	699.6	99/299.3	54/14	120
TBEP-D27	426.2	317.2	10	125
TPrP-D21	246.1	101.9	22	65
TEHP-D51	486.7	101.9	36	65
TEP-D15	198.1	101.9	22	75
TMP-D9	150.1	115	18	110
TnBP-D27	294.2	101.9	18	85

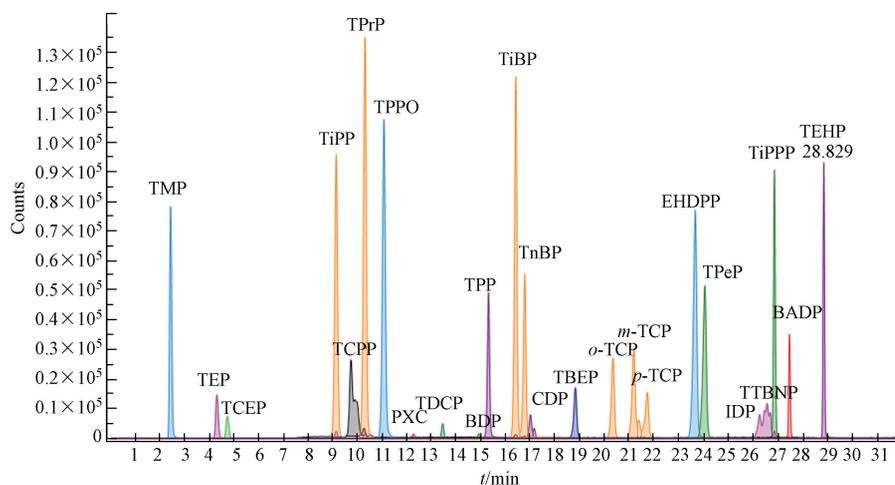


图 1 OPEs 标准样品($10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的提取 MRM 色谱图

Fig.1 The MRM chromatography of OPEs standard ($10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in LC-MS/MS analysis

考虑低回收化合物的强的非极性特性以及参考应用文献[7]继续尝试不同的上样溶剂和洗脱溶剂来优化 PPL 对 OPEs 的保留和洗脱.洗脱溶剂尝试使用丙酮-乙酸乙酯(1:1)、正己烷-二氯甲烷(1:1)、乙腈-甲醇(1:1),乙腈、5%氯化乙腈、乙酸乙酯作为洗脱溶剂 5 mL 进行洗脱从而选出合适的洗脱溶剂,再进一步优化洗脱体积,确定乙酸乙酯 6 mL 时可保证 OPEs 化合物的回收率结果.上样溶剂采用超纯水作为评价基质,分别在 500 mL 水样中加入为 25、50、75、100 mL 甲醇过 PPL 柱时,发现 500 mL 水中加入 50 mL 甲醇时,非极性较强的 OPEs 绝对回收率得到较大程度改善,甲醇含量过高时,多种化合物在 500 mL 上样体积条件下均会有不同程度的穿漏现象,此时部分极性较强的 OPEs 回收率极低.综合考虑选择 500 mL 水中加入 50 mL 甲醇混合后上样(甲醇含量约为 10%).

2.3 海底泥样品提取净化条件的优化

海底泥样品参考海水的固相萃取方案,5 g 底泥样品用乙腈作为提取溶剂,分别优化了 10 mL 乙腈单次提取和重复两次提取,实验结果发现两次提取方案可以保证更高的回收率结果,因此方法最终选择 20 mL 乙腈分两次进行提取.由于海底泥的最终上柱体积为 10 mL,远小于海水的上样体积,重新对上样条件进行优化,提取后氮气吹扫浓缩近干,分别加入 0.5、1、1.5、2 mL 乙腈,涡旋超声溶解后,再分别加入 9.5、9.0、8.5、8.0 mL 水,涡旋混合均匀载入 PPL 柱,6 mL 乙酸乙酯洗脱,优化最佳的上样条件.方法最终选择 20%乙腈水相作为上样溶剂.

2.4 校正曲线与方法的检出限

采用同位素稀释法进行定量,在 0.5—100 ng·L⁻¹ 的浓度范围内考察各 OPEs 的线性范围,大部分 OPEs 的线性良好,回归系数均达到 0.99.PXC、TDCP、BDP、TPP、TnBP、CDP 和 TBEP 由于灵敏度的原因,定量下限高于 0.5 ng·L⁻¹,具体的线性范围和回归系数详见表 2.以最低空白添加浓度(水样 5.0 ng·L⁻¹,海底泥 0.50 μg·kg⁻¹)下的色谱图外推至信噪比为 3 时对应的浓度,得到海水中 OPEs 方法检出限低至 ng·L⁻¹ 水平,底泥中低至 ng·kg⁻¹ 水平.

表 2 OPEs 的线性关系及检出限

Table 2 The linear correlation coefficient and LOD of OPEs

化合物	保留时间/min	线性范围/ (ng·L ⁻¹)	R ²	方法检出限	
				水/(ng·L ⁻¹)	海底泥/(μg·kg ⁻¹)
TMP	2.43	0.5—100	0.9972	1.76	0.010
TEP	4.31	0.5—100	0.9999	0.11	0.006
TCEP	4.73	0.5—100	0.9983	0.14	0.004
TiPP	9.11	0.5—100	0.9997	0.06	0.020
TCPP	9.71	1.0—100	0.9988	0.05	0.020
TPrP	10.27	0.5—100	0.9994	0.07	0.005
TPPO	11.03	0.5—100	0.9993	0.04	0.010
PXC	12.28	5.0—100	0.9996	0.04	0.008
TDCP	13.51	1.0—100	0.9990	2.03	0.010
BDP	14.91	5.0—100	0.9997	0.03	0.001
TZ3P	14.94	1.0—100	0.9988	0.13	0.003
TPP	15.23	1.0—100	0.9969	0.37	0.001
TiBP	16.36	5.0—100	0.9997	0.04	0.006
TnBP	16.72	1—100	0.9999	0.04	0.006
CDP	16.92	1—100	0.9998	0.38	0.011
TBEP	18.74	1—100	0.9990	0.06	0.003
<i>o</i> -TCP	20.30	0.5—100	0.9982	1.03	0.004
<i>m</i> -TCP	21.07	0.5—100	0.9971	1.38	0.004
<i>p</i> -TCP	21.60	0.5—100	0.9988	26.00	0.020
EHDPP	23.59	0.1—50	0.9979	0.02	0.001
TPEP	24.02	0.5—100	0.9991	0.08	0.003
IDP	26.36	0.5—100	0.9984	0.14	0.013
TTBNP	26.65	5.0—100	0.9988	0.18	0.004
TiPPP	26.82	0.5—100	0.9961	0.0003	0.0001
BADP	27.44	0.5—100	0.9983	0.003	0.0001
TEHP	28.83	0.1—10	0.9987	0.083	0.003

2.5 方法的准确度和精密度

实验分别选择纯净水和石英砂作为基质来评价方法的准确度和精密度.而海水则用于净化效果的考察.综合考虑各种化合物在 LC-MS/MS 仪器上的检测灵敏度,选择 20、50、100 ng·L⁻¹ 的 3 个添加水平,平均回收率水基质中 3 个不同的添加水平下,每个添加水平做 3 个重复,OPEs 各化合物的回收率结果均在 52.1%—118.1%之间,相对标准偏差均小于 12.0%.对于海底泥样品,3 个添加水平分别为 1、4、10 μg·kg⁻¹,OPEs 各化合物的回收率均在 52.1%—118.1%之间,相对标准偏差均小于 12.0%.

2.6 实际样品分析

使用本方法对某海域的海水样品和底泥样品进行检测,检测结果见表 3.可以看出,某海域 OPEs 污染物主要为 TEP、TCEP、TPPO、TnBP、IDP 和 TiBP 等.

表 3 某区域海水和底泥样品 OPEs 污染物含量测定(海水 ng·L⁻¹,底泥 μg·kg⁻¹)

Table 3 Contents of OPEs in sea water(ng·L⁻¹) and sea sediment(μg·kg⁻¹)

检出化合物	海水样品 1	海水样品 2	海水样品 3	海底泥样品 1	海底泥样品 2	海底泥样品 3
TEP	2.2	103.8	707.4	ND	ND	ND
TCEP	64.4	99.4	281.4	2.9	7.0	1.4
TCPP	12.5	6.4	71.1	2.1	1.1	1.1
TPPO	8.9	10.2	151.0	0.2	0.3	0.2
TPP	ND	2.8	5.2	ND	ND	ND
TDCEP	ND	ND	8.8	0.2	0.1	0.3
TBED	1.2	4.4	60.4	0.1	0.03	0.3
BATP	1.5	ND	11.4	0.3	0.5	0.2
TEHP	0.7	ND	ND	1.2	ND	3.6
TnBP	ND	12.4	105.4	1.9	0.05	0.3
EHDPP	ND	5.2	2.4	ND	0.05	ND
TTBNP	ND	4.8	ND	ND	0.05	ND
IDP	ND	ND	7.6	0.3	0.1	0.2
TiBP	12.0	ND	ND	ND	0.05	ND

注:ND 为未检出

3 结论(Conclusion)

本文采用液相色谱串联四极杆质谱法结合同位素稀释法同时测定海水与海底泥中 26 种常见有机磷酸酯类阻燃剂.该方法可有效富集并去除复杂样品中的基质干扰,灵敏度高,线性范围宽,回收率和精密度均满足准确定量要求,可用于海水和海底泥中痕量 OPEs 的分析.

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.
LI S Z, FU W Q, FENG C L. Research progress in environmental exposure, behavior and toxic effects of organophosphorus flame retardants [J]. Environmental Engineering, 2018, 36 (9): 180-184 (in Chinese).
- [2] WANG X, ZHU Q Q, YAN X T, et al. A review of organophosphate flame retardants and plasticizers in the environment: Analysis, occurrence and risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2020, 731: 139071.
- [3] 单岳,王诗雨,谷雷严,等.有机磷酸酯暴露水平与毒性效应的研究进展[J].环境科学与管理,2019,44(6):15-18.
YUE S, WANG S Y, GU L Y, et al. Research progress on exposure level and toxic effects of organophosphates [J]. Environmental Science and Management, 2019, 44 (6): 15-18 (in Chinese).
- [4] 顾杰,顾爱华,石利利,等.有机磷酸酯环境分布及神经毒性研究进展[J].环境与健康杂志,2018,35(3):277-281.
GU J, GU A H, SHI L L, et al. Environmental distribution and neurotoxicity of organic phosphate: A review of recent studies [J]. Journal of Environment and Health, 2018, 35 (3): 277-281 (in Chinese).
- [5] 郭佳佳,姚帮本,祝红蕾.有机磷酸酯类阻燃剂检测方法研究进展[J].安徽化工,2018,44(6):3-5.
GUO J J, YAO B B, ZHU H L. Analysis methods research progress on organophosphate ester flame retardants [J]. Anhui Chemical Industry, 2018, 44 (6): 3-5 (in Chinese).
- [6] IOANNA P, DIMITRA V. Organophosphate flame retardants (OPFRs): A review on analytical methods and occurrence in wastewater and aquatic environment [J]. Science of the Total Environment, 2019, 649: 247-263.
- [7] JULIA R, ELISABETH K. Determination of organophosphates in Lake Water [C]. Si-02094 Agilent AN.
- [8] ZHANG R J, YU K F, LI A, et al. Occurrence, phase distribution, and bioaccumulation of organophosphate esters (OPEs) in mariculture farms of the Beibu Gulf, China: A health risk assessment through seafood consumption [J]. Environmental Pollution, 2020, 263: 114426.