

## 水中有机磷酸二酯分析技术研究进展

陈杰<sup>1</sup>, 刘明亮<sup>2</sup>, 武璐<sup>3</sup>, 徐峰<sup>4</sup>, 吕晶<sup>3</sup>, 陈林海<sup>4</sup>, 李伟<sup>4</sup>,  
符杰<sup>4,5\*</sup>, 傅建捷<sup>4</sup>

(1. 中国电建集团华东勘测设计研究院有限公司, 浙江 杭州 311122; 2. 杭州市生态环境科学研究院, 浙江 杭州 310014; 3. 浙江环境监测工程有限公司, 浙江 杭州 311100; 4. 国科大杭州高等研究院环境学院, 浙江 杭州 310024; 5. 自然资源部第二海洋研究所海洋生态系统动力学重点实验室, 浙江 杭州 310012)

**摘要:** 有机磷酸三酯(organophosphate triesters, tri-OPEs)是一类人工合成的磷酸衍生物,主要用作阻燃剂和增塑剂。由于大量生产和广泛使用,tri-OPEs 目前已成为水环境中重要的污染组分。有机磷酸二酯(organophosphate diesters, di-OPEs)与 tri-OPEs 紧密相关,除了 di-OPEs 本身生产和使用导致的排放,tri-OPEs 的转化也是环境中 di-OPEs 的重要来源。不同结构类型的 di-OPEs 存在较大的理化性质差异,导致在其检测分析方面存在提取效率低、色谱分离难、缺乏高灵敏定量分析方法等问题。最近,一些研究发现 di-OPEs 存在于工业/生活废水、地表水和饮用水中。一些 di-OPEs 在地表水和自来水中的浓度水平接近甚至高于对应的 tri-OPEs,且部分 di-OPEs 表现出比对应 tri-OPEs 相对更高的毒性,使得水环境中 di-OPEs 的存在引起了广泛的关注和担忧。本文首先基于水中 di-OPEs 的研究现状,系统概述了常见 di-OPEs 的物理化学性质及其潜在来源;其次总结了固相萃取技术(SPE)在水中 di-OPEs 提取、富集和净化中的应用,分析了当前技术的优势和不足;进一步整理了反相色谱、离子对试剂-反相色谱和亲水色谱分离技术在 di-OPEs 色谱分离检测中的应用特征;同时总结了液相色谱-三重四极杆质谱和液相色谱-高分辨质谱在 di-OPEs 定量检测方面的研究进展;最后,在水体样品高效采集和对水中 di-OPEs 高通量前处理方面,提出了发展基于分散固相萃取原理的水体新污染物新型采样和现场富集技术的展望;另外,在对 di-OPEs 及 tri-OPEs 未知转化产物的分析检测方面提出了使用液相色谱-高分辨质谱进行高通量筛查和高灵敏检测的展望。

**关键词:** 有机磷酸二酯;样品前处理;固相萃取;色谱分离;质谱检测

中图分类号:O658 文献标识码:A

## Advances in the development of analysis techniques for organophosphate diesters in water

CHEN Jie<sup>1</sup>, LIU Mingliang<sup>2</sup>, WU Lu<sup>3</sup>, XU Feng<sup>4</sup>, LYU Jing<sup>3</sup>, CHEN Linhai<sup>4</sup>,  
LI Wei<sup>4</sup>, FU Jie<sup>4,5\*</sup>, FU Jianjie<sup>4</sup>

(1. PowerChina Huadong Engineering Co., Ltd., Hangzhou 311122, China; 2. Hangzhou Institute of Ecological and Environmental Sciences, Hangzhou 310014, China; 3. Zhejiang Environmental Monitoring Engineering Co., Ltd., Hangzhou 311100, China; 4. School of Environment, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, China; 5. Key Laboratory of Marine Ecosystem Dynamics, Second Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China)

**Abstract:** Organophosphate triesters (tri-OPEs) are synthetic phosphate derivatives that are primarily used as flame retardants and plasticizers. Tri-OPEs have become significant aquatic contaminants owing to their large production volumes and wide range of applications. Organophosphate

收稿日期: 2025-02-21

\* 通讯联系人. Tel: (0571)86085087, E-mail: jiefu@ucas.ac.cn.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(22306040); 中国博士后科学基金面上项目(2023M744123); 国科大杭州高等研究院专项资金(2023HIAS-Y019).

**Foundation item:** Youth Fund of the National Natural Science Foundation of China (No. 22306040); China Postdoctoral Science Foundation (No. 2023M744123); the Research Funds of Hangzhou Institute for Advanced Study, UCAS (No. 2023HIAS-Y019).

diesters (di-OPEs) are closely related to tri-OPEs. Aside from emissions resulting from the production and usage of di-OPEs themselves, tri-OPEs can become transformed into di-OPEs, which also provides a significant source of this environmental contaminant. The physicochemical properties of a di-OPE depend significantly on its structure, which provides challenges for their detection and analysis, including low extraction efficiencies, chromatographic separation difficulties, and a lack of highly sensitive quantitative methods for their analysis. An increasing number of studies have found that di-OPEs are present in industrial/domestic wastewater, surface water, and drinking water, with some concentrations in surface water and tap water close to or even higher than those of the corresponding tri-OPEs. Additionally, certain di-OPEs are somewhat more toxic than the corresponding tri-OPEs; hence, awareness that di-OPEs are present in aquatic environments has raised widespread concern. This review first systematically outlines the physicochemical properties of common di-OPEs and their potential sources based on previous research into di-OPEs in water matrices. In addition, the use of solid phase extraction (SPE) technology to extract, enrich, and purify di-OPEs from water matrices is summarized, while the advantages and limitations of SPE methodologies are critically evaluated. Furthermore, the use and distinctive features of reverse-phase chromatography, ion-pair reverse-phase chromatography, and hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC) for the chromatographic separation of di-OPEs are comprehensively summarized and compared. At the same time, advances in the quantitative analysis of di-OPEs using liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry (LC-MS/MS) and liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry (LC-HRMS) are reviewed. Finally, in terms of efficient collection of water samples and high-throughput pretreatment of di-OPEs in water matrices, the prospect of developing novel sampling and on-site enrichment technologies for new pollutants in water matrices based on the principle of dispersed solid phase extraction is proposed. Additionally, the prospect of using liquid chromatography tandem high-resolution mass spectrometry for high-throughput screening and high-sensitivity detection of di-OPEs and unknown transformation products of tri-OPEs has been proposed.

**Key words:** organophosphate diester; sample pre-treatment; solid phase extraction (SPE); chromatographic separation; mass spectrometry detection

有机磷酸三酯 (organophosphate triesters, tri-OPEs) 是一类人工合成的添加剂, 其核心骨架为磷酸基团, 侧链通常为芳基或烷基, 并根据侧链是否含卤原子, 分为卤代型和非卤代型<sup>[1]</sup>。Tri-OPEs 因具有良好的阻燃和增塑性能, 主要作为阻燃剂和增塑剂被广泛添加于纺织品、塑料、电子元器件等产品中<sup>[2]</sup>。近年来, 多溴二苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 和六溴环十二烷 (hexabromocyclododecane, HBCD) 等传统溴代

阻燃剂因具有持久性、生物富集性和毒性相继受到斯德哥尔摩公约的管控或禁用, tri-OPEs 全球产量从 2001 年的 18.6 万吨增加到 2018 年的 100 万吨<sup>[3-5]</sup>。目前, tri-OPEs 已广泛存在于包括三极 (南、北极和青藏高原) 地区在内的全球各类环境介质、生物体和人体中<sup>[1,6-11]</sup>, 并被证明具有致癌性、发育和神经毒性及内分泌干扰效应<sup>[12,13]</sup>。

水体通常被认为是有机污染物重要的汇, 尤其对于有机磷酸酯等水溶性较高的新污染物。由于

引用本文: 陈杰, 刘明亮, 武璐, 徐峰, 吕晶, 陈林海, 李伟, 符杰, 傅建捷. 水中有机磷酸二酯分析技术研究进展. 色谱, 2025, 43 (9): 987-995.

CHEN Jie, LIU Mingliang, WU Lu, XU Feng, LYU Jing, CHEN Linhai, LI Wei, FU Jie, FU Jianjie. Advances in the development of analysis techniques for organophosphate diesters in water. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43 (9): 987-995.

tri-OPEs 长期、大量使用,其已广泛存在于工业/生活废水、雨水、地表水和饮用水中,并成为其中重要的污染组分<sup>[14,15]</sup>。广泛存在于水体中的 tri-OPEs 可通过水解、光解、微生物或生物降解等途径转化为相应的有机磷酸二酯(organophosphate diesters, di-OPEs)<sup>[16,17]</sup>。除了 tri-OPEs 的转化,一定规模的工业生产和使用导致的排放,也是环境中 di-OPEs 的重要来源<sup>[17,18]</sup>。目前少量研究发现 di-OPEs 同样存在于工业/生活废水、地表水和饮用水中<sup>[19-21]</sup>。值得注意的是,di-OPEs 在珠三角地区地表水和自来水中的浓度水平接近或高于对应 tri-OPEs<sup>[19]</sup>。毒理学研究表明 di-OPEs 会对动物和人类造成不利影响,如扰乱内分泌系统、造成发育毒性、改变基因表达<sup>[17,22]</sup>。更为重要的是,一些研究表明,部分 di-OPEs 的毒性可能高于对应的母体 tri-OPEs。例如,双(2-氯丙基)磷酸酯(BCIPP)、双(1,3-二氯异丙基)磷酸酯(BDCIPP)和二苯基磷酸酯(DPhP)的雌激素干扰和盐皮质激素干扰潜力高于其对应的母体 tri-OPEs<sup>[22]</sup>。与三(2-氯丙基)磷酸酯(TCIPP)相比,BCIPP 在干扰水生和陆生动物内分泌受体方面的毒性分别增加了 1.3 倍和 8.0 倍<sup>[23]</sup>。因此 di-OPEs 在水中的污染情况十分值得

关注。本文对当前水体中常见 di-OPEs 的理化性质、潜在来源、前处理(提取、富集和净化)和检测分析的研究进展及当前研究存在的不足进行了系统的梳理和总结,并对未来研究方向提出了展望。

## 1 有机磷酸二酯的理化性质

Di-OPEs 因侧链取代基不同(如烷基型、卤代型和芳基型),其理化性质预计差异较大,然而目前关于 di-OPEs 理化性质参数的研究数据十分缺乏。本工作使用有机物结构-活性估算软件 EPI Suite (V4.11) 对 di-OPEs 的亨利定律常数(Henry's law constant, 25 °C)、溶解度(solubility, 25 °C)、辛醇-水分配系数(octanol-water partition coefficient,  $K_{ow}$ )、有机碳-水分配系数(organic carbon-water partition coefficient,  $K_{oc}$ )、生物富集因子(bioconcentration factors, BCFs)等理化性质参数进行了预测(见表 1)。

由表 1 可以看出,在 25 °C 下,di-OPEs 的亨利定律常数预测值范围为  $4.3 \times 10^{-8} \sim 4.1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ ,处于较低水平,表明 di-OPEs 不易从水相中挥发到大气中,而更倾向于赋存于水环境中。在 25 °C 中性条件下,di-OPEs 的预测溶解度范围为

表 1 常见 di-OPEs 的理化性质  
Table 1 Physical and chemical properties of common organophosphate diesters (di-OPEs)

Compound	Abbreviation	$M_r$	$H/(\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol})$	$S/(\text{mg/L})$	$\log K_{ow}$	$\log K_{oc}$	BCF/(L/kg)
Dimethylphosphate	DMP	126.1	$7.9 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^5$	-0.7	0.7	3.2
Diethyl phosphate	DEP	154.1	$1.4 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^4$	0.3	1.2	3.2
Dipropyl phosphate	DPrP	182.2	$2.5 \times 10^{-4}$	$4.1 \times 10^3$	1.3	1.8	0.5
Diisobutyl phosphate	DiBP	210.2	$4.3 \times 10^{-4}$	574.3	2.1	2.2	1.8
Dibutyl phosphate	DnBP	210.2	$4.3 \times 10^{-4}$	430.1	2.3	2.3	2.3
Bis(2-chloroethyl) hydrogen phosphate	BCEP	223.0	$1.7 \times 10^{-5}$	$6.5 \times 10^3$	0.8	1.5	3.2
Diphenyl phosphate	DPHP	250.2	$1.1 \times 10^{-5}$	82.4	2.9	2.3	5.5
Bis-(1-chloro-2-propyl) phosphate	BCIPP	251.1	$3.0 \times 10^{-5}$	878.8	1.7	2.0	0.9
Dibenzyl phosphate	DBzP	278.3	$5.1 \times 10^{-7}$	72.4	2.8	2.2	4.6
Di- <i>o</i> -tolyl phosphate	DoCP	278.3	$1.3 \times 10^{-5}$	6.7	4.0	2.9	29.0
Di- <i>m</i> -tolyl phosphate	DmCP	278.3	$1.3 \times 10^{-5}$	6.7	4.0	2.9	29.0
Di- <i>p</i> -tolyl phosphate	DpCP	278.3	$1.3 \times 10^{-5}$	6.7	4.0	2.9	29.0
Phosphoric acid, (1-methylethyl) phenyl phenyl ester	ip-PPP	292.3	$2.1 \times 10^{-5}$	2.7	4.3	3.1	50.2
Bis(2-butoxyethyl) phosphate	BBOEP	298.3	$1.0 \times 10^{-7}$	410.1	1.7	1.8	1.0
Bis(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	BDCIPP	319.9	$3.7 \times 10^{-6}$	130	2.2	2.2	1.9
Bis(2-ethylhexyl) phosphate	BEHP	322.4	$4.1 \times 10^{-3}$	$5.9 \times 10^{-2}$	6.1	4.4	29.7
Bis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl)phosphate	B2,4DtBPP	474.6	$4.7 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-6}$	10.5	6.5	37.7

$M_r$ : relative molecular mass;  $H$ : Henry's law constant (25 °C);  $S$ : solubility (25 °C);  $K_{ow}$ : octanol-water partition coefficient;  $K_{oc}$ : organic carbon-water partition coefficient; BCF: bioconcentration factor.

$1.1 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^5$  mg/L, 其中 DMP ( $3.5 \times 10^5$  mg/L) 和 DEP ( $3.8 \times 10^4$  mg/L) 极易溶于水, 而 B2,4DtBPP ( $1.1 \times 10^{-6}$  mg/L) 和 BEHP ( $5.9 \times 10^{-2}$  mg/L) 极难溶于水。线性回归分析表明, di-OPEs 的溶解度  $S$  与其相对分子质量 (relative molecular mass,  $M_r$ ) 之间存在显著的负相关 (图 1a)。通常, 支链烷基中不含卤素原子或者醚键的 di-OPEs 的预测溶解度随着  $M_r$  的增加而降低, 即水溶性随着  $M_r$  的增加而减弱; 而支链烷基中含卤素原子 (如 Cl 或 Br) 或醚键的 di-OPEs 的预测溶解度比  $M_r$  相似的其他 di-OPEs 的预测溶解度高, 表明卤原子或醚键的存在较大地提高了 di-OPEs 的水溶性。

线性回归分析表明, di-OPEs 的预测  $\log K_{ow}$  和  $\log K_{oc}$  与其  $M_r$  之间存在显著的正相关 (图 1b 和图 1c), 其中 DMP 的  $\log K_{ow}$  和  $\log K_{oc}$  值仅分别为 -0.7 和 0.7, 而 B2,4DtBPP 的  $\log K_{ow}$  和  $\log K_{oc}$  值分别高达 10.5 和 6.5 (表 1)。通常, 支链烷基中不含卤素原子或者醚键的 di-OPEs 的预测  $\log K_{ow}$  和  $\log K_{oc}$  随着  $M_r$  的增加而增加, 即亲脂性或有有机碳吸附亲和力和力随着  $M_r$  的增加而增强; 而支链烷基中含卤素原子 (如 Cl 或 Br) 或者醚键的 di-OPEs 的预测  $\log K_{ow}$  和  $\log K_{oc}$  比  $M_r$  相似的其他 di-OPEs 的预测  $\log K_{ow}$  和  $\log K_{oc}$  低, 表明卤素原子或醚键的存在较大地降低了 di-OPEs 的疏水性。

根据《斯德哥尔摩公约》, BCF 值超过 5 000 L/kg 的化学品被认为具有生物富集潜力<sup>[1,24]</sup>。经预测, di-OPEs 的 BCFs 值范围为 0.5 ~ 50.2 L/kg 湿重 (wet weight, ww), 远低于 5 000 L/kg, 表明其生物富集潜力较低。相关研究表明, 与 tri-OPEs 相比, di-OPEs 表现出更强的酸性 ( $pK_a \leq 1$ )<sup>[25,26]</sup>, 使其在环境条件下通常以阴离子的解离状态存在, 从而具有较强的亲水性和较弱的亲脂性, 进而导致其生物富集潜力较低<sup>[25,27]</sup>。从结构方面来看, 含有卤素原子 (如 Cl 或 Br) 或者醚键的 di-OPEs 比  $M_r$  相似的其他 di-OPEs 的预测 BCFs 值低, 表明卤素原子和醚键的存在进一步降低了 di-OPEs 的生物富集潜力。

由此可见, 除亨利定律常数外, 不同类型 di-OPEs 的估计物理化学性质 (溶解度、疏水性、生物富集等) 差异很大, 这些差异的形成主要与 di-OPEs 的  $M_r$  和化学结构有关。

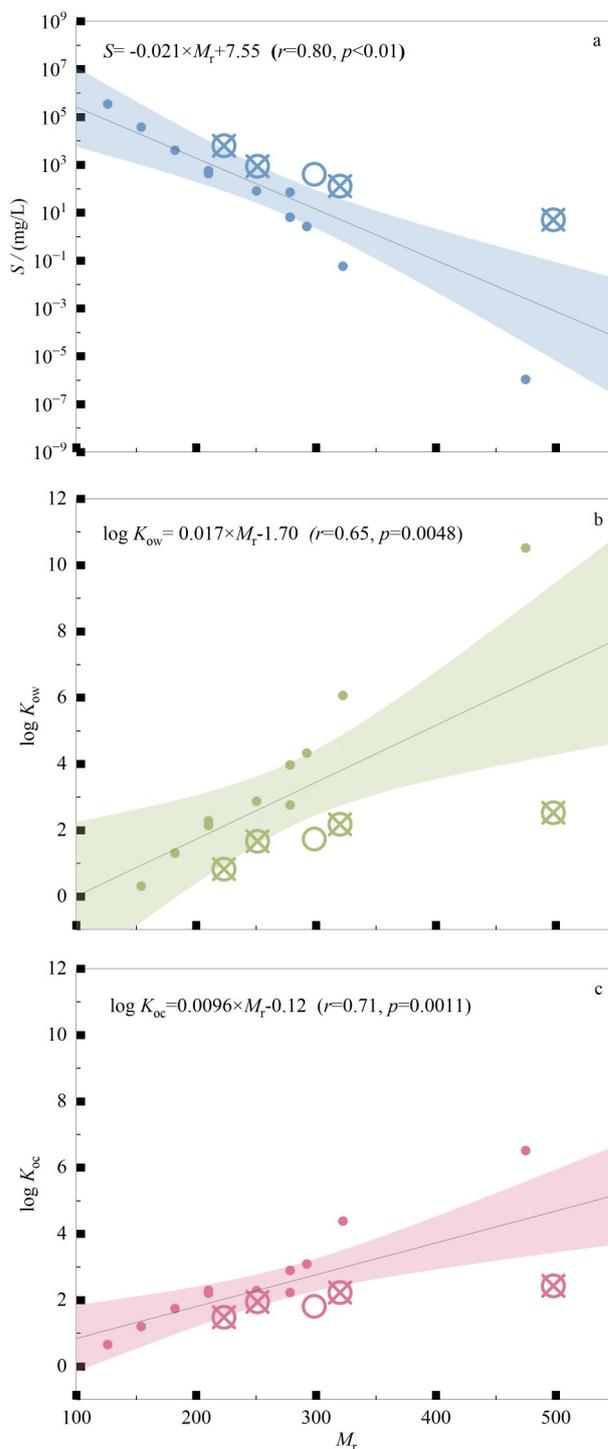


图 1 Di-OPEs 理化性质参数的理论预测值与  $M_r$  的关系  
Fig. 1 Relationships between theoretical predictions of physical and chemical properties of di-OPEs and  $M_r$

a. correlation between solubility and  $M_r$ ; b. correlation between  $\log K_{ow}$  and  $M_r$ ; c. correlation between  $\log K_{oc}$  and  $M_r$ .

The shaded area represents the confidence interval, the solid circles represent di-OPEs, the hollow circles represent di-OPEs containing ether bonds, the shaded circles represent di-OPEs containing halogen atoms.

## 2 Di-OPEs 的来源

### 2.1 Di-OPEs 的生产应用

Di-OPEs 在阻燃、增塑、润滑、萃取、农药、医药、溶剂和表面活性剂等领域均有应用<sup>[16-18]</sup>。关于 di-OPEs 工业生产使用情况的报道可以追溯到 20 世纪 90 年代<sup>[7,8]</sup>,如 1992 年 BEHP 的全球消费量约为 1 000 吨,DnBP 在西欧地区的消费量为 200 ~ 350 吨。最近 Liu 等<sup>[17]</sup>对全球 di-OPEs 生产厂家进行了全面的调查研究,并统计了各类 di-OPEs 的年产量情况,di-OPEs 的全球年产量约为 1.7 万吨,其中 DnBP、BEHP 和 DPhP 是年产量排名前三的单体,分别为 9 047、5 420 和 2 409 吨,与 tri-OPEs 超 100 万吨的全球产量(2018 年)相比,di-OPEs 的全球产量相差甚远。

### 2.2 Tri-OPEs 的转化

最近一些研究发现,一些环境介质中 di-OPEs 的浓度水平接近甚至超过了其对应的母体 tri-OPEs<sup>[3,19,28]</sup>,表明环境中的 di-OPEs 除了来源于其生产和使用外,还存在其他潜在的重要来源,如 tri-OPEs 的转化。Tri-OPEs 的主要降解转化途径包括水解、光化学降解和生物转化<sup>[16,17]</sup>。

研究表明 tri-OPEs 的水解具有 pH 依赖性,即当 pH 小于 11 时,大多数 tri-OPEs 不会发生明显的降解,但当 pH 升至 13 时,大多数 tri-OPEs 发生明显降解<sup>[25,29]</sup>;另外随着 pH 值的增加,tri-OPEs 的水解稳定性表现出结构特异性,即烷基型 tri-OPEs 的水解稳定性 > 氯代型 tri-OPEs > 芳基型 tri-OPEs<sup>[29]</sup>。除 pH 值可影响 tri-OPEs 水解外,一些催化剂(如 Fe(OH)<sub>3</sub> 和 Ru(OH)<sub>3</sub>)、矿物质(如铁、铝等(氢)氧化物)或特殊化合物(如二硫化物)的存在也会影响或者促进一些 tri-OPEs 的水解,可使其水解半衰期降至 10 天以下<sup>[30-32]</sup>。此外,天然水环境中存在的羟基自由基(·OH)等活性氧成分,也会促进 tri-OPEs 的转化<sup>[33]</sup>。实验室模拟研究表明·OH 可通过攻击 tri-OPEs 中的磷原子从而引发酯键断裂形成脱烷基化产物,如 di-OPEs<sup>[23,34]</sup>。天然水体中存在的·OH 引发的光化学反应可使得一些 tri-OPEs 的半衰期降低至 0.5 天<sup>[33]</sup>。值得注意的是,与天然水体相比,污水处理或自来水处理的化学氧化过程中羟基自由基等活性氧含量更高,可加剧 tri-OPEs 的化学转化。据报道,自来水处理高级氧化过程(AOPs)中的·OH 浓度(10<sup>-11</sup> ~ 10<sup>-9</sup> mol/L)比

天然水中(10<sup>-17</sup> ~ 10<sup>-15</sup> mol/L)高 4 ~ 8 个数量级,其可使 tri-OPEs 的半衰期进一步降低至 0.04 ~ 19.7 s 内<sup>[33]</sup>。最近,在我国珠江三角洲地区的自来水中检测到 7 种 di-OPEs,Σ<sub>7</sub>di-OPEs 中位浓度为 120 ng/L,高于 Σ<sub>10</sub>tri-OPEs 的中位浓度(70 ng/L),Liang 等<sup>[19]</sup>认为自来水中 tri-OPEs 的转化是 di-OPEs 的重要来源。在大气中,tri-OPEs 很容易与·OH 发生光化学反应,其半衰期通常短于 15.3 h<sup>[35]</sup>。最近,Liu 等<sup>[23]</sup>研究发现 di-OPEs 广泛存在于全球大气中,其全球分布特征与其对应母体 tri-OPEs 一致,并且夏季 di-OPEs/tri-OPEs 比值(表示转化率)比冬季高 6 倍,表明光化学反应是大气中 di-OPEs 的重要来源。本团队前期在北极海洋沉积物和冰川前沿沉积物中也检测到 di-OPEs 的存在,两种沉积物中均以具有光降解性较强的 tri-OPEs 对应的 di-OPEs 占主导,如烷基 di-OPEs (75%)和芳基 di-OPEs (58%),另外冰川前沿沉积物中 di-OPEs/tri-OPEs 的平均物质的量比(14)显著高于海洋沉积物的平均物质的量比(2.2),提示冰川前沿沉积物可能比海洋沉积物发生了更强的光降解<sup>[3]</sup>。

Tri-OPEs 的生物转化报道涵盖了微生物、植物、动物和人类等体内或体外研究。就微生物而言,鞘氨醇单胞菌和假单胞菌与活性污泥中 TiBP 的降解有关<sup>[36]</sup>;鞘氨醇单胞菌、诺卡氏菌和链霉菌是缺氧土壤中 TnBP 降解的重要微生物<sup>[37]</sup>;伯克霍尔德菌和根瘤菌在降解沉积物中 TCEP 中扮演重要角色<sup>[38]</sup>;在这些研究中 di-OPEs 均是对应 tri-OPEs 的主要转化产物,如 DiBP、DnBP 和 BCEP。小麦和水稻作为模式植物常被用于研究 tri-OPEs 的植物吸收、转运和转化<sup>[39-41]</sup>,这些研究中共检测到 40 余种代谢产物,包括脱烷基、氧化脱氯、羟基化、甲氧基化、谷胱甘肽和葡萄糖醛酸解偶联产物,直接脱烷基形成的 di-OPEs 是最主要的转化产物。此外,体内暴露和体外代谢研究表明包括鱼类、环斑海豹、北极熊和鸟类等多种动物以及人类均可将 tri-OPEs 转化为 di-OPEs<sup>[42-46]</sup>。一些实测研究表明 di-OPEs 广泛存在于人体尿液中,并指出 di-OPEs 可作为人体暴露于 tri-OPEs 的生物标志物<sup>[47,48]</sup>。

## 3 水体中 di-OPEs 前处理技术

水体样品主要包括污水处理厂处理后外排废水(以下简称废水)、雨水、地表水(湖水、河水)和饮用水(瓶装水、桶装水和自来水),前处理步骤主要

包括过滤、提取、富集和净化。针对废水、雨水和地表水,提取前需用玻璃纤维过滤器<sup>[19-21,49]</sup>或硝化纤维滤纸<sup>[50]</sup>去除潜在的颗粒物。水样中 di-OPEs 的提取、富集和净化,通常基于固相萃取方法(solid phase extraction, SPE)进行(表 2)<sup>[18-21,49-57]</sup>。Oasis HLB 是研究报道中最常用的固相萃取小柱,其填料同时包含亲脂性二乙烯苯和亲水性 *N*-乙烯基吡咯烷酮(二者按一定比例聚合而成),是一种亲水亲脂平衡、水可浸润的、可用于酸性、中性和碱性化合物的通用型吸附剂。一些研究使用 Oasis HLB 对水样中 2~8 种 di-OPEs 进行了提取、富集和净化,洗脱时通常使用甲醇作为洗脱液,这些研究涉及的 di-OPEs 加标回收率范围通常为 60%~137%(表 2),但在少数研究中部分 di-OPEs 的加标回收率范围较低,如 DEP(25%~28%)<sup>[20]</sup>和 DnBP(21%~30%)<sup>[21]</sup>。除了 Oasis HLB,一些研究者探索了其他类型的固相萃取小柱对水样中 di-OPEs 的提取效果。Liang 等<sup>[19]</sup>基于 Oasis WAX 固相萃取小柱开发了水样中 7 种 di-OPEs 的提取和净化方法,其中洗脱液为 10 mL 含 5% 氨水的甲醇溶液,其方法回收率范围为 62%~73%。García-López 等<sup>[49]</sup>基于 Oasis MAX 开发了水样中 3 种 di-OPEs 的提取和净化方法,其中洗脱液为 10 mL 超纯水,其方法回收率范围为 78%~105%。与 tri-OPEs 类似,di-OPEs 的不同结构导致其理化性质变化范围较大,单一类型的固相萃取小柱通常很难全面有效提取水样中不同结构类型的 di-OPEs。一些研究者尝试开发了固相萃取小柱结合离子对试剂方法或不同类型固相萃取小柱多元串联的方法以改善单一固相萃取小柱难以全面有效提取水样中 di-OPEs 的不足。Quintana 等<sup>[18]</sup>优选出 Lichrolut RP18 固相萃取小柱结合三正丁胺(TrBA)离子对试剂的方法对水样中的 di-OPEs 进行提取、富集和净化,以甲醇作为洗脱液,该方法对于水样中 8 种 di-OPEs 的加标回收率范围为 71%~112%。Hu 等<sup>[57]</sup>开发了 Oasis HLB 与 Septra ZT-WCX、Septra ZT-WAX 和 Isolute ENVI+ 联用的复合固相萃取方法对河水中 9 种 di-OPEs 进行提取、富集和净化,依次使用 6 mL 含 0.5% 氨水的甲醇/乙酸乙酯(50:50, v/v), 3 mL 含 1.7% 甲酸的甲醇/乙酸乙酯(50:50, v/v)和 2 mL 甲醇进行洗脱,方法回收率范围为 73.6%~111%。

#### 4 色谱分离与检测技术

Di-OPEs 在越来越多的环境介质中被检出,其在地表水和饮用水中的广泛存在可能对人体健康带来潜在危害。因此当前对开发水样中 di-OPEs 快速、高灵敏和高选择性的检测分析方法的需求越来越大。

当前,GC-MS 和 LC-MS 是检测新污染物的常用技术<sup>[58-61]</sup>。大多数 di-OPEs 是非挥发性和强极性的化合物,而 GC 或 GC-MS 适用于分析易挥发、弱极性的污染物组分<sup>[62]</sup>,因此 di-OPEs 通常需衍生化后方可通过 GC-火焰光度检测器和 GC-MS 检测<sup>[18]</sup>,这严重影响了 GC 分析 di-OPEs 的普适性。与 GC 相比,LC 更适用于分析热不稳定、不易挥发和极性强的污染物组分,而且 LC-MS/MS 技术无需进行相转移即可直接检测水样中的污染物<sup>[62]</sup>,但也会存在化合物色谱分离困难和基质效应等不足。近年来,LC-MS/MS 被越来越多地应用于 di-OPEs 的检测分析,表 2 总结了水样中 di-OPEs 的 LC-MS/MS 分析的详细信息。

已有研究中用于 di-OPEs 色谱分离的色谱柱包含基于反相分离模式的 C18 色谱柱(如 UPLC BEH C18、Eclipse Plus C18、Luna C18 和 XSelect HSS T3)、苯基柱(Luna phenyl-hexy 和 pursuit XRs 3 diphenyl)和基于混合模式固定相(Acclaim Mixed-Mode HILIC-1)的亲水色谱柱(表 2)。Yuan 等<sup>[54]</sup>比较研究了 Waters ACQUITY UPLC BEH C18、岛津 Shim-pack GISS-HP C18 和 ACQUITY UPLC HSS T3(一种低覆盖度 C18 固定相,兼容 100% 水性流动相)等 3 种色谱柱对于 7 种 di-OPEs 的分离情况,结果表明 HSS T3 对于强极性 di-OPEs 的色谱保留更好,灵敏度更高。Di-OPEs 中的游离磷酸呈现强极性和酸性,这使其难以在传统的 C18 色谱柱中通过反相分离模式进行很好的色谱保留<sup>[18]</sup>,尤其是卤代型和低  $M_r$  烷基型 di-OPEs。三正丁胺作为一种离子对试剂,已被证明可在反相色谱分离条件下促进 LC-MS 测定高酸性芳香族磺酸盐<sup>[63]</sup>,因为它促进了酸性分析物的色谱保留,并且具有足够的挥发性,能够与电喷雾电离 MS 耦合。Quintana 等<sup>[18]</sup>使用 Luna Phenyl-Hexyl 色谱柱,在流动相中添加 1 mmol/L 的 TrBA 可以很好地分离并测定水中 8 种 di-OPEs。由于反相色谱对于极性和水溶性化合物的分离局限性,亲水作用色谱(hydrophilic interaction liquid chromatography, HILIC)技术作为一种新型分

表 2 水中 di-OPEs 的前处理和检测分析技术  
**Table 2 Pre-treatment and detection analysis techniques for di-OPEs in water**

Matrices	Target compounds	Extraction/purification		Chromatographic column	Detection method	MDL/ (ng/L)	Recovery/%	Ref.
		SPE column	Eluent					
Drinking water (bottled, barreled, and tap water), lake and river water	DnBP, BBOEP, BEHP, BCEP, BCIPP, BDCIPP, DPhP	Oasis WAX	10 mL MeOH containing 5% NH <sub>4</sub> OH	XSelect® HSS T3	LC-MS/MS (ESI)	0.50–1.00	62.0–73.0	[19]
Surface water (lake)	DEP, DnBP, BCIPP, BDCIPP, DPhP	Oasis HLB	4 mL MeOH×2	Eclipse Plus C18	LC-MS/MS (ESI)	0.04–0.20	68.0–84.0; (DEP: 25.0–28.0)	[20]
Wastewater, river water, tap water	DnBP, BDCIPP, DPhP	Oasis HLB	4 mL acetonitrile×2	Waters BEH C18	LC-MS/MS (ESI)	0.01–0.14	61.0–69.0; (DnBP: 21.0–30.0)	[21]
Surface water, tap water	DnBP, BDCIPP, DPhP	Oasis HLB	10 mL MeOH/water (1:99, v/v) +10 mL MeOH	Pursuit XRs 3 Diphenyl	LC-MS/MS (ESI)	0.60–1.30	60.0–135	[51]
Ultrapure water, river water and urban wastewater	DnBP, BEHP, DPhP	Oasis MAX	3 mL MeOH containing 20 mmol/L TBAHS	Phenomenex Luna C18	LC-MS/MS (ESI)	0.30–1.00	78.0–105	[49]
Wastewater	BDCIPP, DPhP	Oasis HLB	3 mL MeOH×3	Betasil C18	LC-MS/MS (ESI)	1.00	110; 92.3	[50]
Municipal wastewater	DnBP, DiBP, DBzP, BBOEP, BEHP, BCEP, BCIPP, DPhP	LichrolutRP18 with ion pair extraction	2 mL MeOH×2	Luna Phenyl-Hexyl	LC-MS/MS (ESI)	7.00–14.0	71.0–112	[18]
Stormwater and sewage effluent water	DnBP, BBOEP, BEHP, DPhP	Oasis HLB	12 mL MeOH	Agilent Eclipse Plus C18	LC-MS/MS (ESI)	0.05	60.0–137	[52]
Drinking water (bottled and tap water)	DnBP, BBOEP, BEHP, BCIPP, BDCIPP, DPhP, DoCP	Oasis HLB	5 mL MeOH	ACQUITY UPLC BEH C18	LC-MS/MS (ESI)	0.01–0.08	74.7–107	[53, 54]
Wastewater and river water	BCEP, DnBP, DPhP	Oasis HLB	3 mL MeOH×3	Hypersil GOLD™ C18	LC-Q-Orbitrap MS	0.05–12.0	NA	[55]
Purified water and tap water	BCIPP, BDCIPP, DEP, BBOEP, DnBP, BEHP, DPhP, DoCP	Oasis HLB	5 mL MeOH×2	Thermo Acclaim Mixed-Mode HILIC-1	LC-MS/MS (ESI)	0.60–28.5	80.8–116	[56]
River water	DnBP, BCEP, DPhP, 4OH-DPhP, DoCP, BBOEP, BDCIPP, BEHP, BDtBPP	Oasis HLB+Septra ZT-WCX+ Septra ZT-WAX+Isolute ENVI+	6 mL MeOH/EA (50:50, v/v) containing 0.5% ammonia+3 mL MeOH/EA (50:50, v/v) containing 1.7% FA+ 2 mL MeOH	Waters BEH C18	LC-Q-Orbitrap MS	0.04–0.30	73.6–111	[57]

MDL: method detection limit; ACN: acetonitrile; MeOH: methanol; TBAHS: tetrabutylammonium hydrogen sulphate; EA: ethyl acetate; FA: formic acid.

离模式由 Alpert 于 1990 年提出<sup>[64]</sup>。Acclaim Mixed-Mode HILIC-1 是一款具有混合模式固定相的色谱柱,其表面键合了疏水性的烷基链,末端连接了二醇基团,

其中疏水性烷基链提供反相分配作用,促进弱极性化合物的保留,而末端的二醇基团则提供亲水相互作用,促进强极性化合物的保留。Fu 等<sup>[56]</sup>最近探索使用了

Acclaim Mixed-Mode HILIC-1 色谱柱对水中 8 种 di-OPEs(包括 2 种氯代型 di-OPEs 和低  $M_r$  的烷基型 di-OPEs)和 1 种 mono-OPEs 进行检测分析,获得了较好的分离度和灵敏度,方法检出限范围为 0.6~28.5 ng/L。

在质谱检测方面,di-OPEs 分析大多通过液相色谱-三重四极杆质谱在电喷雾电离源负离子(ESI<sup>-</sup>)模式下进行,以选择反应监测模式(SRM)或多反应监测模式(MRM)采集化合物的一级和二级质谱信息(表 2)。SRM/MRM 技术选择相应 di-OPE 单体的母离子( $MS^1$ )进行碰撞诱导解离形成对应的子离子( $MS^2$ ),根据形成的特定离子对( $MS^1/MS^2$ )进行质谱信号的采集,可以消除其他化合物离子的干扰,进而实现待测 di-OPEs 的特异性、高灵敏检测分析<sup>[3,56,65]</sup>,已有研究使用 LC-MS/MS 方法检测水样中的 di-OPEs,检出限可低至 0.01 ng/L。随着高分辨质谱技术的快速发展与普及,一些研究者也使用液相色谱-四极杆-离子轨道阱高分辨质谱对水样中的 di-OPEs 进行了检测分析,其质谱检测在电喷雾电离源正/负离子同时扫描模式下进行,以选择离子监测(SIM)模式采集化合物的一级质谱信息(表 2)。由于高分辨质谱的高质量分辨率和高质量准确度,通过 di-OPEs 的一级前级离子的精确质量数即可实现精准的定性与定量分析,已有研究对 3~9 种 di-OPEs 进行了检测分析,方法检出限可低至 0.04 ng/L<sup>[55,57]</sup>。

## 5 结论与展望

现有研究初步形成了以固相萃取小柱对水体中 di-OPEs 进行提取、富集和净化的前处理方法,以液相色谱-质谱对其进行高灵敏检测的分析方法。由于地表水和饮用水中 di-OPEs 的浓度通常处于较低水平(如 ng/L),现有 di-OPEs 研究通常需采集大量水样(1~4 L)储存于棕色玻璃采样瓶中,经长途运输回实验室冷藏保存,并于 48 h 内完成前处理,水样的采集、运输和储存需要消耗大量人力与资源。因此亟需开发水体新污染物新型采样和现场富集技术,以提高效率并降低成本。此外,由于不同结构类型的 di-OPEs 的理化性质差异较大,单一类型的固相萃取小柱难以全面高效提取水中多组分 di-OPEs;并且一些 di-OPEs 在水中呈现较强的酸性和极性,传统基于反相色谱分离原理的 C18 色谱柱难以很好地分离分析水中多组分 di-OPEs。针对提取效率低的问题,一些研究者探索开发了多

级串联的复合固相萃取和离子对试剂偶联的固相萃取等前处理方法,可以有效提高水中多组分 di-OPEs 的提取效率。未来对于水样中 di-OPEs 的前处理也可以尝试基于分散固相萃取技术,优选不同作用原理的吸附剂进行组合,从而实现水中 di-OPEs 的高效广谱萃取。针对色谱分离不足的问题,一些研究者尝试了离子对试剂偶联的反相色谱和基于混合模式固定相的亲水作用色谱对多组分 di-OPEs 的色谱分离,获得了较好的分离和检测效果。一些研究者还使用液相色谱-四极杆-离子轨道阱高分辨质谱(LC-Q-Orbitrap HRMS)开发了痕量分析方法实现水中 di-OPEs 的高灵敏测定。未来,随着高分辨质谱技术的发展,其在保证高质量分辨率和高质量准确度的前提下,将进一步提高扫描速度,从而提高分析灵敏度,通过一级的选择离子监测扫描和精确质量数,可以很好地降低基质干扰,实现痕量 di-OPEs 的精准检测。

## 参考文献:

- [1] Fu J, Fu K, Chen Y, et al. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(15): 10192
- [2] Fu J, Fu K, Gao K, et al. *J Hazard Mater*, 2020, 396: 122742
- [3] Fu J, Fu K H, Hu B Y, et al. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(5): 1919
- [4] Zhu H K, Al-Bazi M M, Kumosani T A, et al. *Environ Sci Technol*, 2020, 7(6): 415
- [5] Gu L Y, Hu B Y, Fu Y L, et al. *Water Res*, 2023, 240: 120083
- [6] Xie Z Y, Wang P, Wang X, et al. *Nat Rev Earth Environ*, 2022, 3(5): 309
- [7] Hou M M, Shi Y L, Cai Y Q. *Chinese Journal of Chromatography*, 2021, 39(1): 69  
侯敏敏, 史亚利, 蔡亚岐. 色谱, 2021, 39(1): 69
- [8] Yang J S, Zhang Q H, Su L Q. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(12): 1369  
杨吉双, 张庆合, 苏立强. 色谱, 2020, 38(12): 1369
- [9] Cheng X L, Wu Z X, Chen J, et al. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(12): 3939  
程新良, 吴志旭, 陈杰, 等. 环境化学, 2024, 43(12): 3939
- [10] Lai X F, Feng A H, Xing Y N, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2015, 33(11): 1186  
赖晓芳, 冯岸红, 幸苑娜, 等. 色谱, 2015, 33(11): 1186
- [11] Tang Y, Wen S, Cao W C, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2025, 43(4): 309  
唐艳, 闻胜, 曹文成, 等. 色谱, 2025, 43(4): 309
- [12] Wei G L, Li D Q, Zhuo M N, et al. *Environ Pollut*, 2015, 196: 29
- [13] van der Veen I, de Boer J. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119
- [14] Guo J H, Romanak K, Westenbroek S, et al. *Environ Sci*

- Technol, 2017, 51(17): 9960
- [15] Khan M U, Li J, Zhang G, et al. *Sci Total Environ*, 2016, 565: 346
- [16] Liang C, Zeng M X, Yuan X Z, et al. *Sci Total Environ*, 2024, 906: 167656
- [17] Liu Y X, Gong S, Ye L J, et al. *Environ Int*, 2021, 155: 106691
- [18] Quintana J B, Rodil R, Reemtsma T. *Anal Chem*, 2006, 78(5): 1644
- [19] Liang C, Mo X J, Xie J F, et al. *Environ Pollut*, 2022, 313: 120150
- [20] Xu L, Zhang B A, Hu Q P, et al. *Environ Pollut*, 2021, 282: 117031
- [21] Li Y, Yao C, Zheng Q X, et al. *Environ Pollut*, 2020, 259: 113810
- [22] Zhang Q, Yu C, Fu L L, et al. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(7): 4465
- [23] Liu Q F, Li L, Zhang X M, et al. *Nature*, 2021, 600(7889): 456
- [24] Jonker M T O. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(1): 110
- [25] Reemtsma T, Quintana J B, Rodil R, et al. *TrAC-Trends Anal Chem*, 2008, 27(9): 727
- [26] Stevens R, van Es D S, Bezemer R, et al. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91(4): 832
- [27] Fukushima M, Kawai S, Yamaguchi Y. *Water Sci Technol*, 1992, 25(11): 271
- [28] Li X M, Zhao N N, Fu J, et al. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(19): 12130
- [29] Su G Y, Letcher R J, Yu H X. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(15): 8103
- [30] Zhou L, Chin B, Simonian A L. *Sensors*, 2020, 20(8): 2317
- [31] Fang Y D, Kim E, Strathmann T J. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(4): 1997
- [32] Saint-Hilaire D, Ismail K Z, Jans U. *Chemosphere*, 2011, 83(7): 941
- [33] Li C, Wei G L, Chen J W, et al. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(5): 2790
- [34] Yu X L, Yin H, Ye J S, et al. *Chem Eng J*, 2019, 374: 263
- [35] Zhang X M, Sühring R, Serodio D, et al. *Chemosphere*, 2016, 144: 2401
- [36] Yao C, Li Y, Li J, et al. *J Hazard Mater*, 2023, 460: 132380
- [37] Wang G G, Li M J, Ji Y L, et al. *Environ Pollut*, 2025, 366: 125482
- [38] Zhou X Y, Liang Y, Ren G F, et al. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(9): 5489
- [39] Wan W N, Huang H L, Lv J T, et al. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(23): 13649
- [40] Yu Y Y, Yu X L, Zhang D Q, et al. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(4): 1776
- [41] Gong X Y, Wang Y, Pu J, et al. *Environ Int*, 2020, 135: 105405
- [42] Hou R, Huang C, Rao K F, et al. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(5): 3202
- [43] Strobel A, Letcher R J, Willmore W G, et al. *Environ Sci Technol Lett*, 2018, 5(4): 214
- [44] Yang R Y, Ye Y X, Chen Y, et al. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(1): 451
- [45] Wang G W, Du Z K, Chen H Y, et al. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(24): 13555
- [46] Van den Eede N, Tomy G, Tao F, et al. *Chemosphere*, 2016, 144: 1299
- [47] Guo Y, Liang C, Zeng M X, et al. *Sci Total Environ*, 2022, 848: 157669
- [48] Wang X, Zhu Q Q, Liao C Y, et al. *J Hazard Mater*, 2021, 418: 126279
- [49] García-López M, Rodríguez I, Cela R. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(9): 1476
- [50] Kim U J, Oh J K, Kannan K. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(14): 7872
- [51] Zhang X L, Bi Y H, Fu M H, et al. *Environ Geochem Health*, 2023, 45(5): 2401
- [52] Lao J Y, Xu S P, Zhang K, et al. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(31): 11656
- [53] Yuan R, Tong J, Ding W B, et al. *Journal of Hygiene Research*, 2024, 53(5): 811  
袁蕊, 佟晶, 丁文波, 等. *卫生研究*, 2024, 53(05): 811
- [54] Yuan R, Cui X, Tong J, et al. *Journal of Hygiene Research*, 2024, 53(1): 109  
袁蕊, 崔霞, 佟晶, 等. *卫生研究*, 2024, 53(01): 109
- [55] Fu L F, Bin L Y, Cui J, et al. *Sci Total Environ*, 2020, 722: 137895
- [56] Fu J, Fu J J, Zhang A Q, et al. *China Patent*, 115598263B, 2023-04-18  
符杰, 傅建捷, 张爱茜, 等. *中国专利*, 115598263B, 2023-04-18
- [57] Hu J R, Liu Y, Lyu Y, et al. *ACS EST Water*, 2024, 5(1): 413
- [58] Ruan T, Li P Y, Wang H T, et al. *Chem Rev*, 2023, 123(17): 10584
- [59] Stubbings W A, Riddell N, Chittim B, et al. *Environ Sci Technol Lett*, 2017, 4(7): 292
- [60] Richardson S D, Manasfi T. *Anal Chem*, 2024, 96(20): 8184
- [61] Wang Y W, Zhang Q R, Yu N Y, et al. *Progress in Chemistry*, 2024, 36(11): 1607  
王亚韡, 张秋瑞, 于南洋, 等. *化学进展*, 2024, 36(11): 1607
- [62] Yan Z F, Liao W, Feng C L, et al. *Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(1): 94  
闫振飞, 廖伟, 冯承莲, 等. *生态毒理学报*, 2020, 15(1): 94
- [63] Storm T, Reemtsma T, Jekel M. *J Chromatogr A*, 1999, 854(1/2): 175
- [64] Liu Z. [PhD Dissertation]. Wuhan: Wuhan University, 2012  
刘昭. [博士学位论文]. 武汉: 武汉大学, 2012
- [65] Hu W, Wang H J, Kang X J. *Journal of Xinjiang Medical University*, 2021, 44(6): 731  
胡雯, 王红娟, 康晓静. *新疆医科大学学报*, 2021, 44(6): 731