



专论与综述

有机磷酸酯阻燃剂/增塑剂的生物降解及其机制研究进展

谷雷严 罗庆* 吴中平

沈阳大学 区域污染环境生态修复教育部重点实验室 辽宁 沈阳 110044

摘要: 有机磷酸酯(Organophosphate Esters, OPEs)阻燃剂/塑化剂对人类有潜在的健康风险并且广泛分布在各种环境介质中,为应对 OPEs 带来的挑战,绿色、高效的生物降解方式成为了当前的研究热点。文章目的是叙述目前已知的 OPEs 的生物降解过程及机制,主要围绕 TBP、TPHP 这 2 种热点 OPEs 来描述生物降解途径及其中间产物。综合来看,生物降解 OPEs 的主要途径是通过水解作用、羟基化作用或者甲氧基化作用来实现的,在降解过程中细胞色素 P450 起关键作用,最终多数降解菌能够将 OPEs 矿化为无机磷酸盐及其他小分子化合物,能够实现对环境的无害化。

关键词: 有机磷酸酯, 生物降解, 降解途径, 降解机制

Research progress on biodegradation process and mechanism of organophosphate esters flame retardants/plasticizers

GU Leiyang LUO Qing* WU Zhongping

Key Laboratory of Eco-Restoration of Regional Contaminated Environment, Ministry of Education; Shenyang University, Shenyang, Liaoning 110044, China

Abstract: Organophosphate esters (OPEs) flame retardants/plasticizers have potential adverse effects on human health and are widely detected in various environmental media. To effectively control the pollution of OPEs, green and efficient biodegradation methods have become the research hotspot. The purpose of this paper is to elucidate the biodegradation process and mechanism of OPEs, mainly focusing on the biodegradation pathways and intermediate products of TBP and TPHP. In general, hydrolysis, hydroxylation, and methoxylation are the major biodegradation pathways of OPEs. Cytochrome P450 plays a key role in the process of degradation. Most of the degradation bacteria can mineralize OPEs into inorganic phosphates and other small molecular compounds which are harmless to the environment.

Keywords: organophosphate esters, biodegradation, degradation pathway, degradation mechanism

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (41807384); China Postdoctoral Science Foundation (2018M630304); Natural Science Foundation of Liaoning Province (20170520384)

*Corresponding author: E-mail: luqingyt@126.com

Received: 26-07-2020; **Accepted:** 17-12-2020; **Published online:** 26-02-2021

基金项目: 国家自然科学基金(41807384); 中国博士后科学基金项目(2018M630304); 辽宁省自然科学基金重点项目(20170520384)

*通信作者: E-mail: luqingyt@126.com

收稿日期: 2020-07-26; **接受日期:** 2020-12-17; **网络首发日期:** 2021-02-26

近年来溴化阻燃剂表现出较高的生物积累性、内分泌干扰和神经毒性而使其使用受到严格的限制^[1],此后有机磷酸酯(Organophosphate Esters, OPEs)阻燃剂替代溴化阻燃剂广泛应用于各行业之中。除此之外,由于取代基不同而导致的结构不同,OPEs还普遍用作塑化剂和消泡剂,其大量应用势必导致环境中OPEs含量的激增,已有文献表明土壤、水体、室内空气和悬浮颗粒物中存在一定浓度的有机磷酸酯类化合物,并且室内灰尘中有机磷酸酯类的浓度水平超过了溴代阻燃剂^[2-5]。在之前的研究中,本课题组评估了沈阳市不同土地利用类型土壤中OPEs的污染水平,13种OPEs在土壤中均被检出,而且整体污染程度要高于目前已有研究的除广州市外的其他城市,这表明OPEs已广泛存在于沈阳市的土壤环境中^[6]。

OPEs还因其具有的生物毒性而受到关注,表现在神经毒性、基因毒性、生殖毒性等方面^[7-10],对人类健康有着潜在风险。本课题组研究了辽河表层沉积物中13种OPEs的生态风险,其中磷酸二苯异辛酯(Ethylhexyl Diphenyl Phosphate, EHDPP)的风险指数(Risk Quotient, RQ)为0.075接近0.1,同时,磷酸三丁酯(Tributyl Phosphate, TBP)和磷酸三(1,3-二氯丙基)酯[Tri(1,3-Dichloropropyl)Phosphate, TDCPP]的RQ也相对较高且有部分样品已经高于0.1,除此以外有5个样品的RQ最大值已经达到了0.70,这些结果都说明了OPEs的生态风险已经初步显露^[11]。

此外,本课题组还分析了沈阳城市土壤中OPEs的健康风险,将13种OPEs分为致癌性和非致癌性2种,并且分别通过致癌风险(Carcinogenic Risk, CR)和危险系数(Hazard Quotient, HQ)定量描述OPEs对成年人和儿童的影响,虽然结果显示OPEs尚不能够对人体造成不利影响^[12],但是我国作为制造业大国,对OPEs用量必然是不断提高的,其对人体潜在的健康影响便需要被重视起来,因此探究如何去除环境中的OPEs具有极其重要的意义。

目前,降解环境中的OPEs主要通过高级氧化降解和生物降解2种方式。

光催化氧化^[13-14]这一高级氧化技术虽然能较快处理污染物但其应用仍然受到一定程度的限制,例如紫外光的吸收范围窄导致光能利用率低、透光度不佳降低光催化效率、催化剂多为纳米颗粒回收困难等,同时光降解技术因部分OPEs缺少发色团不能直接吸收光能而不具普遍适用性。除光催化技术外,也有关于芬顿试剂氧化降解OPEs的研究,芬顿试剂对TBP降解率可以达到80%以上,但对其反应过程中的中间产物降解效果较差,难以进一步矿化^[15]。生物降解对环境友好,在适宜的条件下能够将OPEs降解为小分子物质,通常不会产生二次污染,同时具有高效且造价低的优点,因而一直是行业内关注的热点,例如生物降解多环芳烃、抗生素等。

1 生物降解研究进展

当前已发现了多种生物降解菌,然而对OPEs的生物降解研究主要集中在TBP和磷酸三苯酯(Triphenyl Phosphate, TPHP)这2种化合物,其他化合物虽也有研究但相对较少。

近年来对TBP降解菌的研究已经相当丰富,其是目前OPEs中被研究得最多的一种。Thomas等^[16]在1997年首次确认TBP可以作为唯一的碳磷源供微生物使用。但是其筛选的降解菌具有不稳定性,在单个菌株经过8次继代培养之后,会逐渐丧失降解TBP的能力。Nanchaiah等^[17]利用鞘脂菌属(*Sphingobium* sp.)降解TBP表现出较高的降解效率[0.25 $\mu\text{mol}/(\text{mL}\cdot\text{h})$]。Ahire等^[18]筛选的22个菌株中有15个菌株在含有TBP的最小培养基中长势良好($OD_{600}>0.5$),同时进一步证实了产碱杆菌对有机磷的降解能力以及普罗维登斯菌(*Providencia* sp.)能够有效降解TBP。肺炎克雷伯菌(*Klebsiella pneumoniae* sp.)在葡萄糖和磷酸盐含量较低的情况下能够以一种协同代谢的方式对TBP进行生物转化,但是不能利用TBP作为主要的碳源

或磷源, 对 TBP 的最高耐受浓度是 17.0 g/L, 对中间产物 DBP 也表现出良好的耐受性^[19]。维他命对鞘氨醇单胞菌株生长和 TBP 的降解并无影响^[20]。

Yang 等^[21]于中国广东一个电子拆解场成功筛选出短时间内能够快速降解 TPHP 并且能在较大 pH 范围内应用的细菌群 GYY, 并对所筛选菌落的菌类组成和 TPHP 降解产物进行分析, 降解速率和接种量之间并无线性关系, 最大降解率为 92.2% (30 °C); 同时发现高浓度的 TPHP 可能会抑制酶的活性或者菌落生长, 维他命对于降解效率并无影响。卫昆^[22]筛选出以 TPHP 作碳源和能源的高效降解菌种短短芽孢杆菌(*Brevibacillus brevis*), 并指出降解效率与投菌量、温度以及体系 pH 值有关, 最佳降解率为 92.1% (投菌量 2 g/L, 温度 30 °C, pH 值 7.0); 该菌对较高浓度的 TPHP 也能有效降解, 但是达到 50 mg/L 的时候就可以观察到细胞形态被破坏从而影响了降解速率, 同时观察到体系 pH 随着降解过程的进行会降低, 表明 *B. brevis* 在降解 TPHP 和自身代谢的过程中可能分泌了有机酸, 这为之后分析 TPHP 的降解产物提供了一个方向。表 1 列出了目前已有的 TBP 和 TPHP 降解菌。

综合来看, 对生物降解 OPEs 的研究已经广泛

开展, 各研究中的生物降解效率在适宜的条件下普遍较高, 说明生物降解 OPEs 有巨大的应用前景, 温度、pH、污染物初始浓度是影响降解效率的主要因素, 多数 OPEs 降解菌在 30 °C、pH 为 7.0 的条件下有着良好的降解效率, 污染物浓度的限制因为菌种不同所以存在较大差异。在实际应用中各影响因素较难控制, 这或许成为了限制 OPEs 降解菌应用的主要原因。

2 降解路径及中间产物

OPEs 可以通过 2 个阶段的生物转化作用, 代谢生成更亲水、更容易被清除的代谢产物^[27]。Nancharaiah 等^[17]在好氧生物膜实验中研究了 TBP 降解的可能路径和中间产物, 观察到了 TBP 的水解产物——无机磷酸盐含量的增加; TBP 的微生物降解过程可分为水解和降解 2 个阶段, 水解阶段是磷酸酯酶介导的一个重要步骤, 限制了磷酸酯酶的总体降解率, 所涉及的酶机制及其底物也决定特异性中间体如磷酸二丁酯(Dibutyl Phosphate, DBP)和磷酸单丁酯(Monobutyl Phosphate, MBP)的形成, 同时存在交替降解途径, TBP 的水解产物正丁醇可被快速生物降解, 而 TBP 生物降解的中间体磷酸二丁酯仅被部分降解。

表 1 已有的有机磷酸酯降解菌
Table 1 Existing OPEs degrading bacteria

有机磷酸酯 OPEs	降解菌 Bacteria	浓度 Concentration	降解率 Degradation rate (%)	降解时间 Time (d)	参考文献 References
TPHP	GYE 菌群	3.0 μmol/L	92.20	5	[21]
	<i>Roseobacter</i> strain YS-57	0.5 mg/L	99.00	3	[23]
	<i>Sphingomonas</i> sp. strain TDK1	—	100.00	—	[24]
	<i>Sphingobium</i> sp. strain TCM1	—	100.00	—	[24]
	<i>Brevibacillus brevis</i>	3.0 μmol/L	92.10	5	[25]
	<i>Sphingopyxis</i> sp. YC-JH3	50.0 mg/L	96.20	7	[26]
	<i>Rhodococcus</i> sp. YC-JH2	50.0 mg/L	37.36	7	[26]
TBP	<i>Sphingobium</i> sp. RSMS	—	80.00	—	[20]
	<i>Roseobacter</i> sp. YS-57	—	100.00	14	[23]

注: —: 文中未明确说明
Note: —: Not mentioned in the text

Liu 等^[20]认为 TBP 最终可以转化为无机磷酸盐, 指出 TBP 降解主要的 2 个副产物: DBP 和 MBP, 通过去除丁基侧链, TBP 可以转化为 DBP 和正丁醇。DBP 进一步转化, 失去丁基侧链后产生 MBP 和正丁醇, 最后一个丁基侧链断裂后生成磷酸基团, 同时应用有机单体同位素分析 (Compound Specific Isotope Analysis, CSIA) 技术指出了 P-O 键可能是从 TBP 转移到 DBP 上的, 因此提出了丁基的酯键逐步断裂的想法。Rangu 等^[28]也有着同样的看法, 认为 TBP 的矿化是由磷酸酯酶介导的, 其中三酯酶、二酯酶和单酯酶依次作用于 TBP、释放中间体 DBP 和 MBP, 释放最终产物丁醇和磷酸盐。TBP 的降解路径如图 1 所示。

TPHP 通过磷酸酯键的水解作用转化为磷酸二苯酯(Diphenyl Phosphate, DPHP), 而 DPHP 能够被进一步去除^[29]。然而在大多数体外和体内的生物转化研究中, 很少检测到单苯基磷酸或羟基化 DPHP 作为产物。这可能是由于底物(阴离子)磷酸二酯无法进入酶的活性位点^[30]。已有研究表明 TPHP 的降解过程主要包括了水解作用和羟基化作用, 通过不断地水解和羟基化作用 TPHP 首先转化为单羟基 TPHP 和 DPHP, DPHP 在生物加氧酶的作用下生成单羟基磷酸二苯酯(OH-DPHP), 后进一步转化为磷酸单苯酯(Phenylphosphoric Acid, PHP); DPHP 和 OH-DPHP 也可以进一步分解产生对苯二甲酸(Terephthalic Acid)、1,2-对苯二酚(1,2-Dihydroxybenzene)和富马酸^[25,31]。另外 TPHP 降解的甲氧基化途径在 Yang 等^[21]的研究中被首

次提出, 其指出产物 DPHP 和 PHP 是通过磷酸盐和苯环之间的酯键断裂形成的, 整个降解过程中 TPHP 通过水解途径转化为产物 DPHP 和 PHP, TPHP 通过羟基化产生产物单羟基 TPHP, 在甲基转移酶的作用下 OH-TPHP 可进一步转化为二苯基甲基磷酸酯(Diphenyl Cresyl Phosphate); 另外, 还会通过甲氧基化反应将 DPHP 转化为磷酸二苯甲酯(Diphenyl Methyl Phosphate)。

目前来看, OPEs 的生物降解由于菌种的不同其降解产生的中间产物也不尽相同, 但最终多数可以转变为无机磷酸盐, 目前已知的途径包括水解途径、羟基化途径和甲氧基化途径或是三者联合作用, 生物降解后的主要中间产物相同, OPEs 及其中间产物在这个过程中被降解, 进而转变为亲水性更强的物质, 磷酸酯键的断裂使有机磷酸酯最终转变为无机磷酸盐, 从而实现了 OPEs 的矿化。

3 酶的作用

已有文献表明在黄杆菌属和小型假单胞菌中发现了质粒携带的对硫磷水解酶活性, 质粒的丢失导致对硫磷降解能力的丧失^[32]。Kulkarni 等^[19]的研究中 TBP 为底物时磷酸酶活性显著增加。TBP 的酶解作用在暴露细胞中更为明显, 而未暴露细胞的活性几乎可以忽略, 这清楚地表明了该酶的诱导作用。

细胞色素 P450 酶(Cytochrome P450, CYP450)是一类含高铁血红素的多功能氧化酶, 广泛分布于细菌、真菌和动物等生物体内。已有研究表明微生

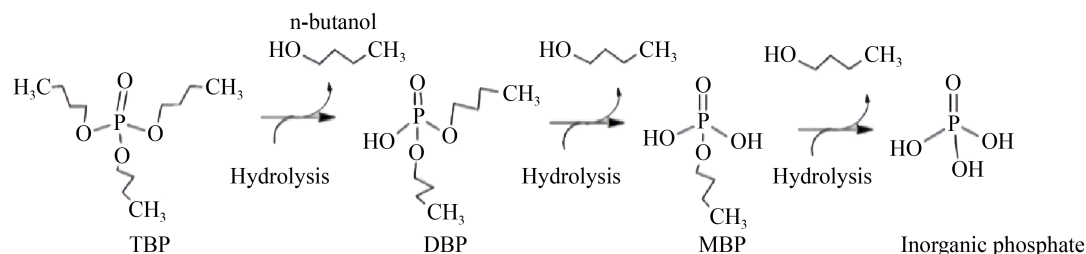


图 1 TBP 降解路径

Figure 1 Degradation pathway of TBP

物胞内的 P450 酶在抗生素、农药、多环芳烃^[33-34]等多种有机污染物的降解过程中具有重要的作用, 有多个研究表明细胞色素 P450 参与 OPEs 的生物降解中, 广泛参与到 OPEs 的水解过程, 在生物降解 OPEs 的过程中起着极其重要的作用。例如短芽孢杆菌的水解生物降解过程, 其中 CYP450 在 TPHP 降解为 DPHP 和 PHP 过程中起重要作用。例如 Wei 等^[25]向能够降解 TPHP 的短芽孢杆菌 (*Brevibacillus brevis*) 体系中加入 Pb 抑制 CYP450 的活性, 观察到随着 Pb 的不断加入体系中 TPHP 的降解速率随之下降, 进一步采用逆转录-定量 PCR 技术(RT-qPCR)分析 Pb 诱导基因表达水平从而得出了 Pb 对 TPHP 降解的抑制作用与 CYP 基因下调有关。

Berne 等^[35]则具体指出一种 P450 细胞色素 CYP201A2 (酶)在沼泽红假单胞菌 CGA009^[36]降解 TBP 的过程中的关键作用, 其实验结果表明降解 TBP 需要氧气、还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸和黄素单核苷酸, 并涉及一种与膜有微弱关联的酶, 为了进一步研究细胞色素 P450 调节剂的作用, 将 CYP450 抑制剂 CO 或咪康唑直接添加到培养基或提取物中, 微生物降解 TBP 的能力分别降低了 90%和 38%。另一方面加入阿特拉津(能够激活 P450 细胞色素的合成)后 TBP 的降解速率提高了 21%。降解菌有 7 个基因注释为假定的 CYP450, 重点研究由 *rpa0421* 基因编码的 CYP201A2。在无细胞提取物测试中, 沼泽红霉素 *rpa0421* 的降解活性显著降低(特别是在薄附膜蛋白部分), 并通过向样品中添加纯化的 CYP201A2 后降解活性完全恢复。

另外, 有学者从菌株 *Sphingomonas* sp. TDK1 和 *Sphingobium* sp. TCM1 中纯化出 2 个磷酸三酯酶 Sm-PTE 和 Sb-PTE, 它们能够高效将 TPHP 水解为 DPHP, 对 TBP 也有一定的活性^[37]。

4 总结

鉴于之前对沈阳城市土壤及辽河表层沉积物

OPEs 的污染水平和生态风险分析, 对 OPEs 的生物降解研究应当被提上日程, 然而目前对 OPEs 的生物降解过程和机制的研究集中于 TBP 和 TPHP 这 2 种污染物, 对其他 OPEs 污染物的研究仍十分匮乏。已有的研究显示 TBP 和 TPHP 生物降解过程中主要的中间产物已经十分清晰, 分别为 DBP、MBP 和 DPHP、PHP, 菌种的不同导致降解途径上会有差别, 水解、羟基化是降解的主要途径, 甲氧基化途径虽然有提及但是相关文献较少。通过酶的作用, 多数降解菌最终将有机磷酸酯矿化为无机磷酸盐, CYP450 被数次提到, 添加抑制剂后降解速率大幅下降, 这表明其在生物降解过程中起着至关重要的作用, 因此在其他 OPEs 的生物降解研究中, 可以优先考虑 CYP450 在整个降解过程所起的作用。

REFERENCES

- [1] Darnerud PO. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife[J]. *Environment International*, 2003, 29(6): 841-853
- [2] Li D, Zhang SH, Zhang Q, Wang B, Pu YQ, Zhao X, Li H, Song NH, Guo RX. Occurrence and risk assessment of organophosphate esters in source water of the Nanjing section of the Yangtze River[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 205-212 (in Chinese)
李栋, 张圣虎, 张芹, 王博, 卜元卿, 赵欣, 李辉, 宋宁慧, 郭瑞昕. 长江南京段水源水中有机磷酸酯的污染特征与风险评估[J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 205-212
- [3] Zhuang Y. Distribution and sources apportionment of organophosphorus ester flame retardants in water and sediments from Taihu lake and surrounding rivers[D]. Nanjing: Master's Thesis of Nanjing University, 2015 (in Chinese)
庄园. 有机磷酸酯阻燃剂在太湖及其周边河流水体中的分布和源解析[D]. 南京: 南京大学硕士学位论文, 2015
- [4] Tan HL, Chen D, Peng CF, Liu XT, Wu Y, Li X, Du R, Wang B, Guo Y, Zeng EY. Novel and traditional organophosphate esters in house dust from South China: association with hand wipes and exposure estimation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19): 11017-11026
- [5] He CT, Zheng J, Qiao L, Chen SJ, Yang JZ, Yuan JG, Yang ZY, Mai BX. Occurrence of organophosphorus flame retardants in indoor dust in multiple microenvironments of Southern China and implications for human exposure[J].

- Chemosphere, 2015, 133: 47-52
- [6] Luo Q, Shan Y, Muhammad A, Wang SY, Sun LN, Wang H. Levels, distribution, and sources of organophosphate flame retardants and plasticizers in urban soils of Shenyang, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(31): 31752-31761
- [7] Brommer S, Harrad S, Van Den Eede N, Covaci A. Concentrations of organophosphate esters and brominated flame retardants in German indoor dust samples[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(9): 2482-2487
- [8] Föllmann W, Wober J. Investigation of cytotoxic, genotoxic, mutagenic, and estrogenic effects of the flame retardants tris-(2-chloroethyl)-phosphate (TCEP) and tris-(2-chloropropyl)-phosphate (TCPP) *in vitro*[J]. Toxicology Letters, 2006, 161(2): 124-134
- [9] Fang H, Tong WD, Branham WS, Moland CL, Dial SL, Hong HX, Xie Q, Perkins R, Owens W, Sheehan DM. Study of 202 natural, synthetic, and environmental chemicals for binding to the androgen receptor[J]. Chemical Research in Toxicology, 2003, 16(10): 1338-1358
- [10] Meeker JD, Stapleton HM. House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters[J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(3): 318-323
- [11] Luo Q, Gu LY, Wu ZP, Shan Y, Wang H, Sun LN. Distribution, source apportionment and ecological risks of organophosphate esters in surface sediments from the Liao River, Northeast China[J]. Chemosphere, 2020, 250: 126297
- [12] Luo Q, Gu LY, Shan Y, Wang H, Sun LN. Human health risk assessment of organophosphate esters in urban topsoils of Shenyang, China[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2020, 29(4): 2731-2742
- [13] Reemtsma T, Weiss S, Mueller J, Petrovic M, González S, Barcelo D, Ventura F, Knepper TP. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a European perspective[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(17): 5451-5458
- [14] Liu Q. Photocatalytic degradation of chlorinated phosphate flame retardants in TiO₂ aqueous solution[D]. Nanjing: Master's Thesis of Nanjing University, 2013 (in Chinese)
刘青. TiO₂ 光催化降解水体中氯代有机磷酸酯类阻燃剂研究[D]. 南京: 南京大学硕士学位论文, 2013
- [15] Liu ZF, Ding B, Liu ZZ, Zhan SJ, Zhuo WS, Chen JC. A dynamical study on oxidation degradation of OPEs in water by fenton's reagent[J]. Journal of Subtropical Resources and Environment, 2016, 11(1): 1-8 (in Chinese)
刘祖发, 丁波, 刘珍珍, 詹绍君, 卓文珊, 陈记臣. Fenton 试剂氧化降解水体有机磷酸酯的动力学研究[J]. 亚热带资源与环境学报, 2016, 11(1): 1-8
- [16] Thomas RAP, Morby AP, MacAskie LE. The biodegradation of tributyl phosphate by naturally occurring microbial isolates[J]. FEMS Microbiology Letters, 1997, 155(2): 155-159
- [17] Nancharaiiah YV, Kiran Kumar Reddy G, Krishna Mohan TV, Venugopalan VP. Biodegradation of tributyl phosphate, an organophosphate triester, by aerobic granular biofilms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283: 705-711
- [18] Ahire KC, Kapadnis BP, Kulkarni GJ, Shouche YS, Deopurkar RL. Biodegradation of tributyl phosphate by novel bacteria isolated from enrichment cultures[J]. Biodegradation, 2012, 23(1): 165-176
- [19] Kulkarni SV, Markad VL, Melo JS, D'Souza SF, Kodam KM. Biodegradation of tributyl phosphate using *Klebsiella pneumoniae* sp. S3[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014, 98(2): 919-929
- [20] Liu J, Lin H, Dong YB, Li B. Elucidating the biodegradation mechanism of tributyl phosphate (TBP) by *Sphingomonas* sp. isolated from TBP-contaminated mine tailings[J]. Environmental Pollution, 2019, 250: 284-291
- [21] Yang Y, Yin H, Peng H, Lu GN, Dang Z. Biodegradation of triphenyl phosphate using an efficient bacterial consortium GYY: degradation characteristics, metabolic pathway and 16S rRNA genes analysis[J]. Science of the Total Environment, 2020, 713: 136598
- [22] Wei K. Biodegradation mechanism of triphenyl phosphate and toxicity of its metabolites[D]. Guangzhou: Doctoral Dissertation of South China University of Technology, 2018 (in Chinese)
卫昆. 磷酸三苯酯的微生物降解机制及其降解产物毒性研究[D]. 广州: 华南理工大学博士学位论文, 2018
- [23] Kawagoshi Y, Nakamura S, Nishio T, Fukunaga I. Isolation of aryl-phosphate ester-degrading bacterium from leachate of a sea-based waste disposal site[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2004, 98(6): 464-469
- [24] Abe K, Yoshida S, Suzuki Y, Mori J, Doi Y, Takahashi S, Kera Y. Haloalkylphosphorus hydrolases purified from *Sphingomonas* sp. strain TDK1 and *Sphingobium* sp. strain TCM1[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2014, 80(18): 5866-5873
- [25] Wei K, Yin H, Peng H, Lu GN, Dang Z. Bioremediation of triphenyl phosphate by *Brevibacillus brevis*: degradation characteristics and role of cytochrome P450 monooxygenase[J]. Science of the Total Environment, 2018, 627: 1389-1395
- [26] Wang JH, Khokhar I, Ren C, Li XJ, Wang JY, Fan SH, Jia Y, Yan YC. Characterization and 16S metagenomic analysis of organophosphorus flame retardants degrading consortia[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 380: 120881
- [27] Hou R, Xu YP, Wang ZJ. Review of OPFRs in animals and humans: absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research[J]. Chemosphere, 2016, 153: 78-90
- [28] Rangu SS, Muralidharan B, Tripathi SC, Apte SK. Tributyl

- phosphate biodegradation to butanol and phosphate and utilization by a novel bacterial isolate, *Sphingobium* sp. strain RSMS[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, 98(5): 2289-2296
- [29] Jurgens SS, Helmus R, Waaijers SL, Uittenbogaard D, Dunnebier D, Vleugel M, Kraak MHS, De Voogt P, Parsons JR. Mineralisation and primary biodegradation of aromatic organophosphorus flame retardants in activated sludge[J]. *Chemosphere*, 2014, 111: 238-242
- [30] Fu ZQ, Chen JW, Wang Y, Hong HX, Xie HB. Quantum chemical simulations revealed the toxicokinetic mechanisms of organic phosphorus flame retardants catalyzed by P450 enzymes[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 2018, 36(4): 272-291
- [31] Hou R, Luo XS, Liu CC, Zhou LH, Wen JL, Yuan Y. Enhanced degradation of triphenyl phosphate (TPHP) in bioelectrochemical systems: kinetics, pathway and degradation mechanisms[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 113040
- [32] Mulbry WW, Karns JS. Parathion hydrolase specified by the *Flavobacterium opd* gene: relationship between the gene and protein[J]. *Journal of Bacteriology*, 1989, 171(12): 6740-6746
- [33] Mao P, Qiao DJ, Ma XR. Cytochrome P450 and iatrology[J]. *Chinese Journal of Antibiotics*, 2011, 36(2): 93-101 (in Chinese)
- 毛萍, 乔定君, 马欣荣. 细胞色素 P450 和医学[J]. *中国抗生素杂志*, 2011, 36(2): 93-101
- [34] Syed K, Doddapaneni H, Subramanian V, Lam YW, Yadav JS. Genome-to-function characterization of novel fungal P450 monooxygenases oxidizing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2010, 399(4): 492-497
- [35] Berne C, Pignol D, Lavergne J, Garcia D. CYP201A2, a cytochrome P450 from *Rhodopseudomonas palustris*, plays a key role in the biodegradation of tributyl phosphate[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2007, 77(1): 135-144
- [36] Berne C, Allainmat B, Garcia D. Tributyl phosphate degradation by *Rhodopseudomonas palustris* and other photosynthetic bacteria[J]. *Biotechnology Letters*, 2005, 27(8): 561-566
- [37] Xiang DF, Bigley AN, Ren ZJ, Xue HR, Hull KG, Romo D, Raushel FM. Interrogation of the substrate profile and catalytic properties of the phosphotriesterase from *Sphingobium* sp. strain TCM1: an enzyme capable of hydrolyzing organophosphate flame retardants and plasticizers[J]. *Biochemistry*, 2015, 54(51): 7539-7549