

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20241110001 CSTR: 32062.14.AJE.1673-5897.20241110001

厉钟文, 李敏, 罗伟铿, 等. 华南地区城市内河水体、沉积物及鱼类中有机磷阻燃剂的污染特征及健康风险评估[J]. 生态毒理学报, 2025, 20(2): 171-188.

LI Z W, LI M, LUO W K, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of organophosphorus flame retardants in water, sediments, and fish from an urban inland river in South China[J]. Asian journal of ecotoxicology, 2025, 20(2): 171-188.

华南地区城市内河水体、沉积物及鱼类中有机磷阻燃剂的污染特征及健康风险评估

厉钟文^{1,2}, 李敏², 罗伟铿², 黄振魁^{1,2}, 许榕发², 王俊丽¹, 郑晶^{1,2,*}

1. 贵州医科大学公共卫生与健康学院, 环境污染与疾病监控教育部重点实验室, 贵阳 561113

2. 生态环境部华南环境科学研究所, 新污染物研究团队, 生态环境部环境污染健康风险评估重点实验室, 广州 510655

收稿日期: 2024-11-10 录用日期: 2024-12-20

摘要: 本研究采集了华南地区城市内河上下游不同点位水体、沉积物及配对的 21 份鱼体样本, 分析了 14 种有机磷阻燃剂 (organophosphorus flame retardants, OPFRs) 在环境和生物样本中的污染特征, 并探讨了鱼体中 OPFRs 的潜在来源及贡献, 进一步评估了水体及鱼体中 OPFRs 的人体暴露健康风险。结果显示 OPFRs 在水、沉积物及鱼体中的总浓度分别为 $0.92 \sim 356.76 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1\,023.18 \sim 33\,491.16 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计) 和 $14.34 \sim 723.71 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计), 中值浓度分别为 $52.60 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $11\,195.67 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计)、 $49.38 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干质量计)。其中水、沉积物和鱼的检出率为 100% 的化合物分别是磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三乙酯(TEP)和磷酸三(2-丁氧乙基)酯(TBOEP), 磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCIPP)、磷酸三丁酯(TNBP)和磷酸三(2-丁氧乙基)酯(TBOEP), 磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三苯酯(TPHP)、磷酸三丙酯(TIPRP)、磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三丁酯(TNBP)和磷酸三(2-丁氧乙基)酯(TBOEP)。在靠近人口密集的 HH 点位, 罗非鱼和鲮鱼体内污染物的浓度有着显著性差异, 另外, HH 点位和人口稀疏的 LTYC 点位的同种鱼类(罗非鱼)相比, 也存在显著性差异。通过主成分分析(principal component analysis, PCA)和正定矩阵因子分解(positive definite matrix factorization, PMF)模型对鱼中的 OPFRs 进行来源解析, 建筑材料、塑料制品以及电子产品在生产、消费或处置过程的污染排放对鱼 OPFRs 的贡献相对较高, 这可能与城市内河周边人类活动及相关产业分布密切相关。鱼体中 OPFRs 的生物富集潜力较低。水体和鱼中 OPFRs 的致癌及非致癌风险远低于安全阈值, 表明该地区居民对摄入水和鱼的健康风险较小, 但长期摄入导致的累积暴露所带来的潜在健康风险不容忽视。

关键词: 有机磷阻燃剂; 鱼; 污染特征; 来源解析; 暴露风险

文章编号: 1673-5897(2025)2-171-18 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Organophosphorus Flame Retardants in Water, Sediments, and Fish from An Urban Inland River in South China

LI Zhongwen^{1,2}, LI Min², LUO Weikeng², HUANG Zhenkui^{1,2}, XU Rongfa², WANG Junli¹, ZHENG Jing^{1,2,*}

1. The Key Laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control, Ministry of Education, School of Public Health,

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42377087); 国家自然科学基金青年基金资助项目(42307355); 广东省科技计划项目(2023B1212070031); 广州市科技计划项目(202206010054)

第一作者: 厉钟文(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境与健康, E-mail: 1362452052@qq.com

* **通信作者** (Corresponding author), E-mail: zhengjing@scies.org

Guizhou Medical University, Guiyang 561113, China

2. The Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, Ministry of Ecology and Environment, Research Group of Emerging Contaminants, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510655, China

Received 10 November 2024 accepted 20 December 2024

Abstract: In this study, water samples, sediment samples, and 21 paired fish samples were collected at multiple points in the upper and the lower reaches of urban inland rivers, South China. The pollution characteristics of 14 organophosphorus flame retardants (OPFRs) in the environmental samples and biological samples were evaluated, and the potential sources and the contributions of each OPFR in fish samples were investigated. Furthermore, the associated human exposure health risks of OPFRs in water and fish were assessed. The findings of this study showed that the total concentrations of OPFRs in water, sediment, and fish ranged from 0.92 to 356.76 ng·L⁻¹, 1 023.18 to 33 491.16 ng·g⁻¹(dry mass), and 14.34 to 723.71 ng·g⁻¹(dry mass), respectively. The median concentrations were 52.60 ng·L⁻¹, 11 195.67 ng·g⁻¹(dry mass), and 49.38 ng·g⁻¹(dry mass), respectively. The compounds with 100% detection frequencies were tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), triethyl phosphate (TEP) and tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP) in water, tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCIPP), tributyl phosphate (TNBP) and tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP) for sediment, and tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), triphenyl phosphate (TPHP), trisopropyl phosphate (TIPRP), triethyl phosphate (TEP), tributyl phosphate (TNBP) and tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP) for fish. A significant difference was observed in the concentrations of OPFRs between tilapia and dace in the HH site with dense population. Additionally, a significant difference was found in tilapia between the HH site and the LTYC site with sparse population. Principal component analysis (PCA) and positive definite matrix factorization (PMF) models were employed to identify the sources of OPFRs in fish. OPFRs in fish were largely attributed to the building materials, plastic products, and electronic products during their production, consumption, and disposal processes. This can be closely related to the human activities and the industrial activities along the urban inland river. The bioaccumulation potential of OPFRs in fish was relatively low. Both the carcinogenic and non-carcinogenic risks of OPFRs in water and fish were remarkably below the safety threshold. This suggested that the health risks of local residents associated with the ingestion of water and fish were minor. Nevertheless, the potential cumulative exposure health risks due to the long-term ingestion should not be neglected.

Keywords: organophosphorus flame retardants; fish; pollution characteristics; source analysis; exposure assessment

0 引言

有机磷阻燃剂(OPFRs)也称为有机磷酸酯(organophosphate, OPE)是目前使用最广泛的阻燃剂^[1],在过去的20年中生产量和消费量剧增,从1992年到2018年,全球的产量增长了近10万t;自2011年到2020年,OPFRs在中国的年消费量由10万t增长到了59.8万t^[2]。OPFRs常常以物理添加而非化学键合的形式存在于纺织、电子产品、建筑钢材、化工、家具、塑料、汽车零部件等各大行业的产品中^[3],因而在产品生产、运输、使用以及处理过程中容易通过磨损、浸出、挥发、渗透和溶解而迁移到环境中^[4]。迄今,OPFRs在空气^[5]、灰尘^[6]、地表水^[7]、地下水^[8-9]、沉积物^[10]、土壤^[11]、植物^[12]、动物^[13]以及人体

组织^[14]中均被广泛检出。越来越多的研究证实,OPFRs会对生物体产生各种毒性作用,包括内分泌干扰作用、生殖和发育毒性、遗传毒性、细胞毒性、致癌性和致突变性^[15-17]。因此,OPFRs在环境中的迁移、富集和最终归宿及其生态与健康风险引起了人们的特别关注^[16]。

近年来,随着城市化和工业化的快速发展,城市污水收集管网的不完善、污水处理设施未有针对性的处理工艺以及污水排放标准中尚未对OPFRs作出明确的监管条例,导致城市内河的污染加剧^[18]。这些OPFRs可以通过多种途径进入到水体,包括工业、生活废水的排放以及污水处理厂^[19]。太湖^[20]、珠江三角洲^[21]、北部湾^[22]等水体中均检出了高水平的

OPFRs。水环境中的 OPFRs 可迁移并在各种水生生物中蓄积^[23],包括斑马鱼(*Danio rerio*)^[24]和鲤鱼(*Cyprinus carpio*)^[25]等。在鱼类中蓄积的 OPFRs 不仅会影响到鱼类自身,还会通过食物链的传递,进入人体并造成健康危害^[26]。目前的研究都集中于海洋、沿海海域以及养殖场的水环境及鱼中 OPFRs 的分布和蓄积^[27-31],关于城市内河中水环境及鱼的 OPFRs 的研究较少。鉴于 OPFRs 在全国范围的广泛存在与毒性,有必要探索其在城市内河水环境及鱼体内的蓄积水平和组成特征,并评估人体暴露健康风险。

本研究以华南地区的广东省某城市北江一级、二级支流中的城市内河作为研究区域,研究水体、沉积物及鱼体中的 OPFRs 的蓄积水平和组成特征,分析 OPFRs 在鱼体中的富集情况,反映所研究地区的鱼中 OPFRs 的污染情况,最后评估 OPFRs 通过饮水及对鱼的摄入的人体暴露健康风险。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

仪器:AB SCIEX API 6500 三重四极杆质谱仪(AB SCIEX, 美国);Kinetex Biphenyl 100 A 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 2.6 μm) (Phenomenex, 美国);ZWY-110X30 水浴锅(智诚分析仪器制造,中国上海);N-EVAP112 氮吹仪 (Organomation, 美国);Vortex-Genie2(G560E/SI-0236)涡旋振荡器(Scientific Industries, 美国);SCIENTZ-12N/A 冷冻干燥机(SP Scientific, 美国);DL 6000B 低速离心机(湘仪离心机仪器有限公司, 中国);JA1003 分析天平(安亭电子仪器厂, 中国上海);KQ-500DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司, 中国);Milli-Q 超纯水系统(Merck, 德国)。

试剂与耗材:10 mL 和 15 mL 玻璃旋盖离心管(目盛付, 日本);巴斯德吸管(WitegLabortechnik GmbH, 德国);称量纸(上海伯奥生物科技, 中国);1.5 mL 棕色进样瓶(上海安谱实验科技, 中国);色谱纯甲醇(MeOH, 分析纯, 纯度 99.9%)、正己烷(HEX, 分析纯, 纯度 99.9%)、二氯甲烷(DCM, 分析纯, 纯度 99.9%)、乙酸乙酯(EtAC, 分析纯, 纯度 99.9%);硫酸镁(MgSO₄)、乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶吸附剂(PSA)、Z-Sep+吸附剂、反相硅胶色谱填料碳 18(C18)均购自上海安谱实验科技(中国)。

1.2 标准品

OPFRs 目标化合物标准品(≥99% 以上)均购自

美国 AccuStandard 公司;目标化合物的基本信息详细信息见表 1。

1.3 样本采集

本研究选择位于华南地区的广东省某城市的 3 条河流,如图 1 所示,同时也是北江的一级和二级支流,而北江作为珠三角的重要饮用水来源,具备饮用、灌溉、供水以及航运等功能,其中饮用、灌溉和供水是人体暴露的主要来源。因此,选择北江的一级和二级支流作为研究对象具有重要的研究意义。

2023 年 10 月,于华南地区某市的城市内河的 6 个点位采集到水样、沉积物各一份,以及共 21 条鱼(罗非 11 条、鲮鱼 6 条、鲤鱼 2 条、巴西鲷 1 条),点位包括上游点位 2 个(LSH 和 LL)、污水处理厂排放口下游 1 个(HH)、城镇居民区生活污水排放口下游 3 个(LTYC、QSC、HZ)。用 1 L 棕色玻璃瓶采集水样并加入 50 mL 甲醇和稀硝酸,沉积物用锡箔袋进行密封包装尽快送往实验室处理;鱼类用密封袋封存在带有冰袋的保温箱内,尽快送入实验室解剖鱼体肌肉,解剖前记录体长、质量信息、解剖后记录质量,做好标记。鱼样置于-20 ℃ 以下预冻 24 h,再进入冻干机 72 h。将已经冻干的样品用粉碎机打碎之后研磨成粉。

1.4 样品前处理

鱼的前处理方法在 LIU 等^[32]的方法基础上进行改进。具体步骤如下:称取 0.5 g 磨粉后的鱼样肌肉置于离心管中,加入 10 μL OPFRs 的同位素内标混合液(*d*₁₅-TPHP、*d*₁₂-TCEP、*d*₁₈-TCIPP、*d*₁₅-TDCIPP, 2 000 ng·mL⁻¹)及 3 mL 甲醇、正己烷、乙酸乙酯的混合溶液(*V*: *V*: *V*=1:1:1),涡旋 10 min,超声 10 min(100 Hz)、离心 5 min(4 000 r·min⁻¹),上清液转移至 15 mL 玻璃离心管,以上萃取步骤重复 2 次合并萃取液。使用吸附剂混合物(500 mg MgSO₄, 150 mg PSA, 150 mg C18, 200 mg Z-Sep+)进行分散固相萃取净化,涡旋 10 min,离心 5 min(4 000 r·min⁻¹),取上清液,加入 3 mL 甲醇、正己烷、乙酸乙酯的混合溶液(*V*: *V*: *V*=1:1:1),涡旋后离心 5 min,转移上清液,以上萃取步骤重复 2 次合并上清液。将上清液氮吹浓缩至近干,用甲醇复溶至 200 μL,冷冻随后采用 LC-MS/MS 进行检测。此外,水和沉积物样本的前处理过程,在 ZHANG 等^[33]的研究基础上进行修改。不同的是,水的每个前处理样本是 1 L,沉积物的每个样本 0.5 g 进行前处理。

表 1 目标化合物及内标标准品信息
Table 1 The information on target chemicals and internal standards

中文全称 Full name in Chinese	英文全称 Full name in English	简称 Abbreviation	CAS 号 CAS No.	分子量 Molecular weight	分子式 Molecular formula	辛醇水 分配系数 $\log K_{ow}$	有机碳 吸附系数 $\log K_{oc}$	水溶性($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Water solubility ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
有机磷阻燃剂 Organophosphorus flame retardants								
磷酸三乙酯	Triethyl phosphate	TEP	78-40-0	182.1	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$	0.89	1.68	5.00×10^5
磷酸三丁酯	Tributyl phosphate	TNBP	126-73-8	266.1	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$	3.82	3.37	280
磷酸三(2-氯乙基)酯	Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	115-96-8	285.5	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$	1.6	2.49	7.00×10^3
磷酸三丙酯	Trisopropyl phosphate	TIPRP	513-02-0	224.2	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$	2.1	2.61	501
磷酸三(2-氯丙基)酯	Tris(1-chloro-2-propyl) phosphate	TCIPP	13674-84-5	327.2	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$	2.9	3.11	1.60×10^3
磷酸三(2-氧乙基)酯	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	TBOEP	78-51-3	398.5	$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_7\text{P}$	3.75	5.67	1.20×10^3
磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯	Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	TDCIPP	13674-87-8	430.9	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_6\text{O}_4\text{P}$	3.7	3.97	1.5
磷酸三(2-乙基己基)酯	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP	78-42-2	434.6	$\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{P}$	9.49	6.36	0.6
磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	TPHP	115-86-6	326.3	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$	4.7	3.72	1.9
磷酸三甲苯酯	Tricresyl phosphate	TCP	1330-78-5	368.4	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$	5.11	4.35	0.36
磷酸异癸基二苯酯	Iso-decyl diphenyl phosphate	iDDPHP	29761-21-5	390.45	$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{P}$	7.3	4.8	0.75
双酚 A 双(二苯基磷酸酯)	Bisphenol-A bis (diphenyl phosphate)	BDP	5945-33-5	692.63	$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{P}_2$		5.72	0.41
2,2-双氧甲基-3-亚甲基-双[双(2-氯乙基)磷酸酯]	2,2-bis(chloromethyl)trimethylenebis (bis(2-chloroethyl)phosphate)	V6	38051-10-4	582.99	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{O}_8\text{P}_2$		3.09	2.1
间苯二酚四苯基二磷酸酯	Tetraphenyl resorcinol diphosp	RDP	57583-54-7	574.45	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2$		4.54	4
内标化合物 Internal standard compound								
d_{15} -磷酸三苯酯	d_{15} -Triphenyl phosphate	d_{15} -TPHP	1173020-30-8	341	$\text{C}_{18}\text{D}_{15}\text{O}_4\text{P}$			
d_{12} -三(2-氯乙基磷酸)酯	d_{12} -Tris(2-chloroethyl) phosphate	d_{12} -TCEP	1173020-30-8	285	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$			
d_{18} -三(2-氯丙基磷酸)酯	d_{18} -Tris(2-chloropropyl) phosphate	d_{18} -TCIPP	1447569-78-9	328	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$			
d_{15} -三(1,3-二氯-2-丙基磷酸)酯	d_{15} -Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	d_{15} -TDCIPP	1447569-77-8	446	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_6\text{O}_4\text{P}$			

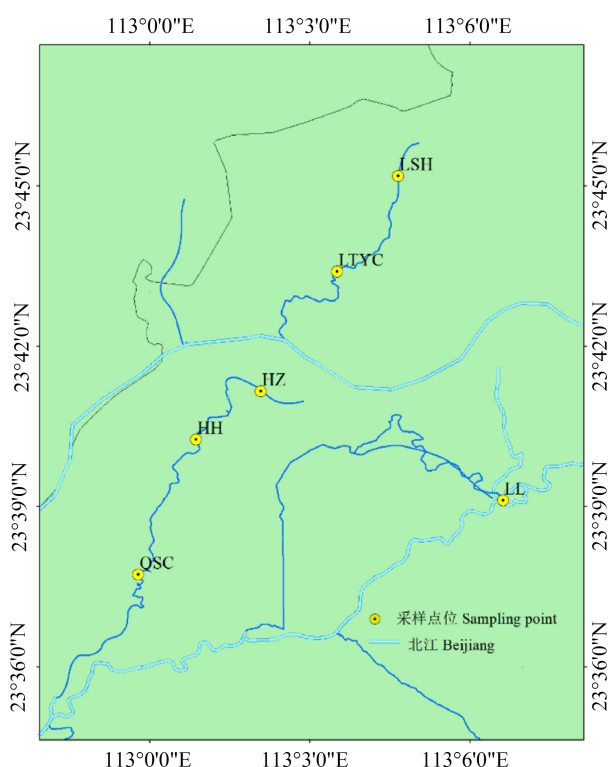


图1 采样点位图(审图号:GS (2016) 2556 号)

Fig. 1 Distribution of sampling point
(Review No. GS (2016) 2556)

1.5 仪器分析

采用 ABSCIEXQTRAP 6500 LC-MS/MS 系统进行分析,扫描模式采用电喷雾电离源(electrospray ionization, ESI)及 MRM 模式。使用色谱柱 Kinetex-Bipheny 100A(2.1 mm×100 mm, 2.6 μm)、Poroshell 120EC-C18(4.6 mm×100 mm, 2.7 μm)对 OPFRs 化合物进行分离。流动相为 0.01 mol·L⁻¹ 的乙酸铵溶液(A)和纯度 99.9% 的甲醇溶液(B),总洗脱时间 20 min,流速为 250 μL·min⁻¹,进样量 5 μL,柱温 40 ℃,梯度洗脱程序为:0 ~ 0.1 min, 35% B; 0.1 ~ 9 min, 35% ~ 95% B; 9 ~ 13 min, 95% ~ 100% B; 14 min, 100% B; 14 ~ 5 min, 100% ~ 35% B; 15 ~ 20 min, 35% B,化合物质谱信息详见课题组前期建立的方法^[34]。

1.6 质量控制和保证

使用程序空白、低加标基质和高加标基质进行质量控制。对于方法质量控制,每 20 个样品注入标准溶液。对于仪器质量控制,每 10 个样品注入程序空白,以评估潜在的污染。将样本中检测到的目标化学物质的平均水平减去程序空白,各目标化合物

采用不少于 6 个点的校正曲线进行定量,标准曲线回归方程相关性系数 $r \geq 0.99$,低加标基质($n=6$)的平均回收率范围为 74.13% ~ 117.73%,高加标基质($n=6$)的平均回收率范围为 78.71% ~ 114.27%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) < 16%。定量限(LOQ)为空白的平均值乘以空白样品中检测到的每种分析物标准偏差的 3 倍,对于在空白样本中未检测到的分析物,LOQ 为 10($S/N=10$)的信噪比^[35]。

1.7 统计分析

使用 Origin 2022(Origin Lab, 2022)进行数据作图、SPSS 26 (SPSS, Inc., USA) 进行统计分析, Spearman 秩相关分析进行化合物浓度的相关性分析,采用 Mann-Whitney U 检验和 Kruskal-Wallis 秩和检验分别对不同种类的鱼和不同点位的鱼中 OPFRs 的浓度的差异进行显著性检验。PCA 分析、PMF 模型探讨鱼中 OPFRs 的相关性分析,并探讨其可能来源。统计学双侧检验 $P < 0.05$ 时,认为差异具有统计学意义。

1.8 生物蓄积潜力

生物富集因子(bioconcentration factor, BCF)表示化学物质在生物体内的浓度相对于其在周围环境介质中的浓度的富集程度。它反映了生物通过各种途径(如呼吸、摄食、皮肤吸收等)从环境中摄取化学物质,并在体内蓄积的能力。主要为水对浮游生物或鱼类的生物富集因子(BAF)和沉积物对无脊椎动物的生物富集因子(BSAF)使用以下公式计算^[36]。

$$BAF = c_{\text{fish}} / c_{\text{water}} \quad (1)$$

$$BSAF = c_{\text{fish}} / c_{\text{sediment}} \quad (2)$$

式中: c_{fish} 是鱼中的 OPFRs 浓度($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$), c_{water} 和 c_{sediment} 分别是水($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)和沉积物样品中的 OPFRs 浓度($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$),通过以上公式进行计算之后,再进行对数转换,最终, $\log BAF$ 和 $\log BSAF \geq 3.7$ 被认为是高蓄积潜力。

1.9 人体暴露健康风险评估

采用美国环境保护局(US EPA)^[37]提出的健康风险评估模型,对水中的目标化合物进行健康风险调查。采用以下公式计算水中 OPFRs 的日暴露量(ADD)^[38]:

$$ADD = (c \times IR \times EF \times ED) / (BW \times AT) \quad (3)$$

式中: c 为水中各 OPFRs 的浓度, $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$; IR 为水中的摄取率, $\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$; BW 为平均体质量, kg ; 参考《中国人群暴露参数手册》,成人平均体质量为 60 kg , 而 12.31 kg 和 41.35 kg 分别用于儿童和青少年; EF 为

暴露频率, $d \cdot a^{-1}$; ED 为暴露持续时间, a ; AT 为平均暴露时间, d 。

假设 OPFRs 从所摄入的水和鱼中吸收率为 100%, 使用以下公式计算 3 个不同年龄组(2~5 岁、6~17 岁和>18 岁)的人类对于 OPFRs 的估计每日摄入量(EDI, $ng \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$)。

$$EDI = (c \times PR \times EF \times ED) / (BW \times AT) \quad (4)$$

式中: c 是鱼肌肉组织中的 OPFRs 浓度($ng \cdot g^{-1}$), PR 是特定年龄组的平均每日鱼类摄入量($g \cdot d^{-1}$)。

为了评估不同年龄段居民通过水和食用鱼类 OPFRs 带来的潜在健康风险, 根据 US EPA 指南计算了非致癌暴露风险, 每种 OPFRs 的危险商(HQ)计算如下:

$$HQ_{水} = ADD/RfD; HQ_{鱼} = EDI/RfD \quad (5)$$

式中: RfD 是 OPFRs 的口服参考剂量($ng \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$), 详细值参考 LI 等^[39]的研究, 如果 $HQ < 0.1$, 则表明风险较低; 如果 $0.1 \leq HQ < 1$, 则表示中等风险。但是, 如果 $HQ \geq 1$, 则表示风险较高。

致癌风险(CR)计算公式如下:

$$CR_{水} = ADD \times SFO; CR_{鱼} = EDI \times SFO \quad (6)$$

式中: CR 通过水和鱼摄入 OPFRs 对人群造成的致癌风险, SFO 为致癌斜率因子, 单位为 $ng \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, CR 用于评估与暴露于致癌物或潜在致癌物相关的癌症风险。 $CR \leq 1 \times 10^{-6}$ 表示癌症风险可忽略; $1 \times 10^{-6} < CR < 1 \times 10^{-4}$ 提示有潜在癌症风险; $CR \geq 1 \times 10^{-4}$ 为高潜在风险。

2 结果与讨论

2.1 水和沉积物中的浓度和分布

城市内河水和沉积物中的 OPFRs 的检出和浓度见表 2。水和沉积物中的 Σ_{14} OPFRs 的浓度分别为 $0.92 \sim 356.76 ng \cdot L^{-1}$ (中值 $52.6 ng \cdot L^{-1}$ 、均值 $102.59 ng \cdot L^{-1}$) 和 $1\ 023.18 \sim 33\ 491.16 ng \cdot g^{-1}$ (以干质量计)(中值 $11\ 195.67 ng \cdot g^{-1}$ (以干质量计)、均值 $12\ 994.13 ng \cdot g^{-1}$ (以干质量计))。本研究水中 Σ_{14} OPFRs 的浓度与我国珠江^[40]、黄河^[41]、大连^[42] 的浓度水平相近; 低于我国华北地区^[43]、希腊塞萨洛尼基^[44]、韩国石花湖^[45]、瑞典东海岸河口^[46]; 高于印度 Ravi 河^[47] (表 3)。沉积物中的浓度水平低于电子垃圾拆解地区的中国贵屿^[1] 和汕头^[7], 但高于中国广州^[48]、珠江口^[49] 和珠江三角洲^[50]、辽江口^[51] 以及英国西米德兰兹^[52]、南非 The Sundays Estuary 和 Swartkops^[53]、印度 Ravi 河^[47], 本研究结果与大部分

国家和地区相比处于较高的水平。但低于越南的 Lu 河、Set 河、Kim Nguu 河、Nhue 河、Red 河以及 To Lich 河等 6 条城市河流(范围 $ND \sim 3\ 471 ng \cdot L^{-1}$, 均值 $1\ 412.2 ng \cdot L^{-1}$)^[18] 及中国北京^[54] (范围 $3.24 \sim 10\ 945 ng \cdot L^{-1}$, 均值 $945 ng \cdot L^{-1}$) 城市河流的水平, 2 个地区的主要化合物为 TCIPP。相较而言, 中国北部湾^[55] 的 OPFRs 浓度(范围 $34.2 \sim 809 ng \cdot L^{-1}$, 均值 $113 ng \cdot L^{-1}$) 低于越南河内市和中国北京, 与之不同的是主要化合物为 TNBP。中国北京和越南河内市主要受到周边地区的工业和生活废水的影响, 导致城市内河中 OPFRs 的污染水平高于本研究, 且两地区人口稠密, 消费量和使用率较高, 河流中 OPFRs 浓度越高。中国北部湾靠近沿海地区, 海洋环流也会输送污染物, 影响其内河污染物浓度与组成。总体而言, 本研究的水体中 OPFRs 的浓度与大部分地区相比处于较低水平; 相反, 沉积物中 OPFRs 的浓度处于较高的水平。由于中国是全球最大制造基地, 华南地区经济发达、人口众多, 各行业对 OPFRs 需求量与消费量均较高; 同时, 本研究中的 3 条河流流速缓慢、河道较窄且曲折, 使 OPFRs 易在沉积物中富集^[7], 对水生生物和水环境造成持续危害, 所以我们应持续关注沉积物中 OPFRs 对水生生物以及水环境的暴露和污染。

在水体中和沉积物中 14 种 OPFRs 均有检出。水体中主要组成单体为 TEHP (49.5%), 其次是 TCEP (14.55%) 和 TCIPP (14.18%)。TCEP 和 TCIPP 在大部分地区包括中国珠江^[40]、中国大连^[42]、中国华北^[43]、韩国石花湖^[45] 和印度 Ravi 河^[47] 等地区的水体中的检出率和贡献率都是处于较高水平。除了被广泛应用于塑料^[46]、地板蜡中的消泡剂、增塑剂以及阻燃剂, 作为卤代磷系阻燃剂的 TCEP 和 TCIPP, 由于其具有较低的 $\log K_{ow}$ 和 $\log K_{oc}$ 以及较高的水溶性也是两者大量存在于水中的重要因素。在沉积物中主要组成单体为 TPHP (31.86%), 其次是 BDP (21.38%), 可能是由于两者都具有较高的 $\log K_{ow}$ 和 $\log K_{oc}$ 以及较低的水溶性, 使得它们更容易吸附在沉积物中, 但这只是其中一个重要因素。如表 3 所示, 本研究与同为华南地区的广州^[48] 和珠江三角洲^[50] 主要组成单体均为 TPHP, TPHP 常作为物理添加剂被用于各种电子设备中的增塑剂和阻燃剂。而华南地区作为中国最大的电子设备生产基地, 大部分与 OPFRs 相关且电子设备生产量庞大^[18,56]。OPFRs 作为添加剂不与材料化学键合, 因此很容易

在生产、加工电子产品的过程中排放到环境中,华南地区又是电子垃圾回收量较大的地区,最终导致 TPHP 成为 OPFRs 最主要的组成单体。TPP 是汕头^[7]的主要化合物,它被记录为非法电子废物回收产生的指示性污染物之一,因为它普遍用于电缆(主要是聚氯乙烯 PVC),与当地的电子垃圾和塑料回收产业相关。TNBP 在我国辽江口^[51]和印度 Ravi

河^[47]被检出为主要 OPFRs,被确认为来源于工业和车辆污染排放。总之,每个国家和地区在沉积物中检测的 OPFRs 的浓度和组成有异同,可归因于这些国家或地区的生产和使用模式不同^[57]。

2.2 不同点位的污染特征

HZ、HH、QSC、LSH、LTYC、LL 共 6 个点位中, HZ、LSH、LL 作为 3 条河的最上游的背景点除了 HZ

表 2 水体和沉积物中 OPFRs 的浓度
Table 2 Concentration of OPFRs in water bodies and sediments

介质 Media		采样点浓度值 Concentration at each sampling point						中值 Median	检出率/% Detection rate/%
		HZ	HH	QSC	LSH	LTYC	LL		
水体/(ng·L ⁻¹) Water/(ng·L ⁻¹)	TCEP	6.75	60.98	0.55	10.15	19.68	0.31	8.45	100
	TCIPP	8.77	57.86	ND	7.27	21.62	ND	8.02	66.67
	TDCIPP	2.78	38.80	ND	8.92	22.20	ND	5.85	66.67
	TCP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	33.33
	TPHP	ND	1.47	ND	ND	4.16	ND	ND	33.33
	TIPRP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	TEP	3.81	27.88	0.22	3.62	18.38	0.96	3.71	100
	TNBP	4.39	1.86	ND	1.24	5.58	ND	1.55	66.67
	TBOEP	0.49	8.49	0.13	2.23	8.93	0.03	1.36	100
	TEHP	26.12	1.70	ND	8.37	255.48	ND	5.03	66.67
	iDDPHP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	RDP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	BDP	9.99	ND	ND	ND	ND	ND	ND	16.67
	V6	0.29	2.29	0.03	ND	0.74	0.02	0.16	83.33
	Σ ₁₄ OPFRs	63.40	201.32	0.92	41.80	356.76	1.33	52.60	
沉积物/(ng·g ⁻¹) (以干质量计) Sediment/(ng·g ⁻¹) (dry mass)	TCEP	1 105.60	1 140.27	ND	1 638.78	ND	ND	552.80	50
	TCIPP	2 066.50	ND	976.18	ND	758.00	ND	379.00	50
	TDCIPP	1 019.18	2 802.86	612.83	686.60	1 140.00	864.35	941.77	100
	TCP	309.59	ND	150.83	ND	ND	ND	ND	33.33
	TPHP	3 127.27	6 023.17	6 001.65	ND	1 109.75	ND	2 118.51	66.67
	TIPRP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	TEP	214.45	60.42	342.37	ND	ND	ND	30.21	50
	TNBP	143.21	260.16	131.85	142.57	152.75	132.77	142.89	100
	TBOEP	396.51	152.30	270.20	100.24	48.75	26.06	126.27	100
	TEHP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	iDDPHP	18 798.01	2 976.88	2 763.71	ND	ND	ND	1 381.85	50
	RDP	2 996.01	2 294.27	986.41	ND	237.25	ND	611.83	66.67
	BDP	3 314.82	1 136.52	5 580.61	674.22	2 098.00	ND	1 617.26	83.33
	V6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Σ ₁₄ OPFRs	33 491.16	16 846.85	17 816.65	3 242.41	5 544.50	1 023.18	11 195.67	

注:ND 表示未检出。
Note: ND means not detected.

表 3 部分国家和地区的水和沉积物中 OPFRs 的分布情况

Table 3 Distribution of OPFRs in water and sediment in some countries and regions

介质 Media	研究地点 Study location	浓度范围 Concentration range	中值/均值 Median/Average	主要单体 Major compound	参考文献 Reference
水体($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) Water($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	中国北江流域 Beijiang River basin, China	0.92 ~ 356.76	52.6/102.59	TEHP、TCEP、TCIPP	本研究 This study
	中国珠江 Pearl River, China	103 ~ 186	158/无此数据 No data	TCEP、TCIPP、TPHP	[40]
	中国黄河 Huanghe River, China	35.6 ~ 469	109/132	TCEP、TEP	[41]
	中国大连 Dalian, China	48.3 ~ 681	无此数据 No data/167	TCIPP、TCEP	[42]
	瑞典东海岸 East coast, Sweden	ND ~ 170	17/31	TDCIPP、TEHP	[46]
	希腊塞萨洛尼基 Thessaloniki, Greece	377 ~ 30 560	1 822/5 323	TBOEP、TPHP、TNBP、TCIPP	[44]
	韩国石花湖 Shihwa Lake, Korea	28.3 ~ 16 000	无此数据 No data/2 344	TCEP、TBOEP、TCIPP、TEP	[45]
	中国北江流域 Beijiang River basin, China	1 023.18 ~ 33 491.16	11 195.67/12 994.13	TPHP、BDP	本研究 This study
	中国贵屿 Guiyu, China	6 010 ~ 2 120 000	1 030/无此数据 No data	TPP	[1]
	中国汕头 Shantou, China	91.3 ~ 2 190 000	2 530/无此数据 No data	TPP、TCP	[7]
沉积物($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (以干质量计) Sediment($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (dry mass)	中国广州 Guangzhou, China	17 ~ 4 400	330/无此数据 No data	TPHP、TCIPP	[48]
	中国珠江口 Pearl River Estuary, China	58 ~ 322	无此数据 No data/104	TIBP、TPP	[49]
	中国珠江三角洲 Pearl River Delta, China	8.3 ~ 470	48/无此数据 No data	TPHP、TCIPP、TEHP、TCEP	[50]
	中国辽江口 Liaojiang River Estuary, China	19.5 ~ 67	无此数据 No data/30.6	TIBP、TNBP、TCIPP	[51]
	韩国石花湖 Shihwa Lake, Korea	2.99 ~ 3 800	无此数据 No data/1 200	TBOEP、TCIPP、TDCIPP	[45]
	南非 The Sundays Estuary 和 Swartkops The Sundays Estuary and Swartkops, South Africa	0.61 ~ 119	无此数据 No data/9.56	TPP、TCIPP	[53]

注:ND 表示未检出。
Note: ND means not detected.

外都比其他点位的 OPFRs 的浓度低,虽然 HZ 在最上游但周围都是人类活动密集的城市居民区,而 OPFRs 作为有机化合物本就在人类生产和生活中广泛应用^[58],使得 HZ 的 OPFRs 浓度较高;点位 QSC 虽位于下游,但其 OPFRs 的浓度较低,可能是由于其位置远离人口密集区域,且河道曲线、缓流这些水利特征在一定程度上会导致 OPFRs 趋于在沿程被吸附在沉积物中,更少地在下游富集^[59]。

2.3 鱼中 OPFRs 的污染水平和组成特征

城市内河中鱼的 OPFRs 的检出和浓度见表 4, 14 种目标化合物除了 TCP 外,其他 13 种均有检出。检出率>50% 的有 11 种化合物包括: TCEP、TPHP、TIPRP、TEP、TNBP、TBOEP、TCPP、TEHP、iDDPHP、RDP 和 V6。其中 TCEP、TPHP、TIPRP、TEP、TNBP、TBOEP 的检出率均为 100%。

鱼中 $\sum_{14}$ OPFRs 的浓度为 14.34 ~ 723.71 ng·g⁻¹ (以干质量计),中值浓度为 49.38 ng·g⁻¹ (以干质量计),均值为 94.08 ng·g⁻¹ (以干质量计)。与国内外不同国家和地区相比,高于地中海^[29]、越南河内市^[18]、中国莱州湾^[60]、中国珠江口^[49],但比中国北京^[61]、西班牙 Llobregat 河^[62]的淡水鱼的浓度低一个数量级。在鱼体中检出的 13 种化合物中,TEHP 为主要的化合物,占比为 44.6%,其次为 TDCIPP,占比为 30.79% (图 2),与现有研究不完全相同,其中地中海^[29]地区的鱼类中 TEP 的占比是最高的,同地区不同地点 SALA 等^[31]的研究中 TDCIPP 是最高的。在我国,长江^[63]中鱼类的主要 OPFRs 是 TDCIPP、太

湖^[64]中主要是 TCIPP,南海^[65]中则是 TBOEP 和 TCIPP,这些观察到的浓度及组成的差异可归因于化合物不同的物理化学性质,以及所研究地点的污染来源和水平。鱼体中 OPFRs 的主要来源于水体中的 OPFRs,而本研究的水中的主要 OPFRs 也是 TEHP (49.5%),且由于 TEHP 具有很高的 $\log K_{ow}$ (9.49) 和 $\log K_{oc}$ (6.357) 以及较低的水溶性 (0.6 mg·L⁻¹) 使得它更容易在鱼体中富集^[58]。

通过比较 HH 点位不同种类的鱼中总 OPFRs 的浓度差异,发现罗非鱼和鲮鱼之间存在显著性差异 ($P<0.05$),这种差异可能是由于他们的饮食不同引起的,罗非鱼为杂食性鱼类,在自然环境下,它们摄食水中的藻类,还会捕食小型水生昆虫和一些小型的软体动物,如螺类、贝类等;另外也会摄食部分植物碎屑和有机颗粒等。而鲮鱼本身主要以浮游植物为食,这与地中海^[29]地区的研究相似。捕食能力和摄食偏好可能是导致鱼类 OPFRs 摄入的一些差异,但鱼体内 OPFRs 的蓄积不只是来自食物摄入,还来自水和沉积物^[20]。通过比较不同点位 HH 和 LTYC 的罗非鱼中 OPFRs 浓度的差异,发现 2 个点位之间存在显著性差异,HH 点位显著高于 LTYC 点位的鱼中 OPFRs 的浓度,HH 点位本就属于污水处理厂下游点位,污水处理厂的污水来源主要是人口密度高的城市地区,且处理污水的量较高和对于处理 OPFRs 的设施的不完善,可能导致 HH 周围的鱼体中 OPFRs 的浓度高于 LTYC 点位的鱼中 OPFRs 的浓度。

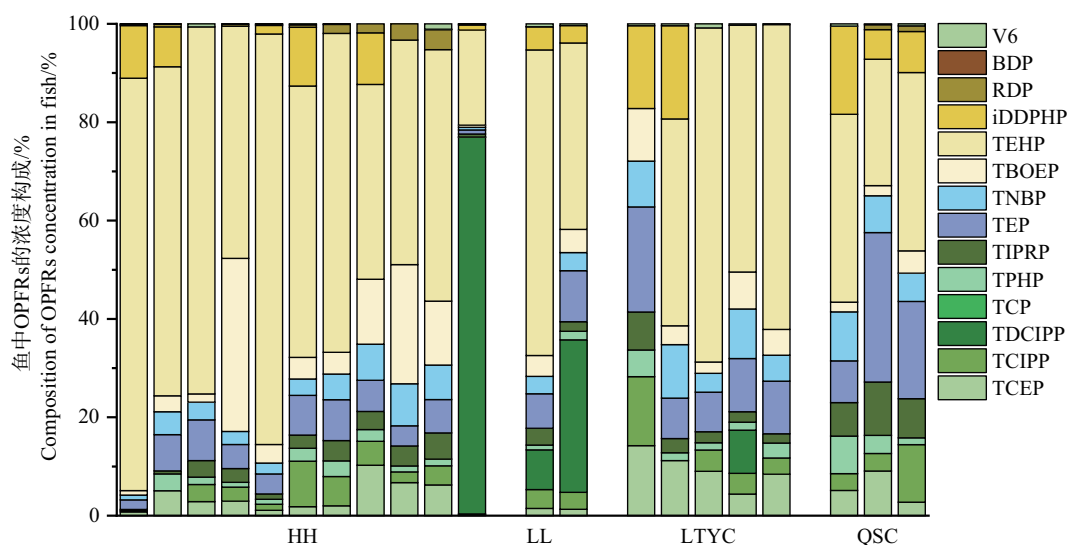


图2 鱼中 OPFRs 的同系物组成

Fig. 2 Composition of OPFRs in fish

表4 鱼中OPFRs的浓度
Table 4 Concentration of OPFRs in fish

点位 Point	种类 Species	(ng·g ⁻¹) (以干质量计 Based on dry mass)													
		TCEP	TCIPP	TDCIPP	TCP	TPHP	TIPRP	TEP	TNBP	TBOEP	TEHP	iDDPHP	RDP	BDP	V6
HH	罗非1 Tilapia 1	1.79	ND	ND	ND	0.63	0.59	4.61	2.31	2.13	198.76	25.38	ND	0.60	0.21
	罗非2 Tilapia 2	3.15	ND	ND	ND	2.12	0.39	4.57	2.89	2.01	41.52	5.03	0.36	0.02	ND
	罗非3 Tilapia 3	1.15	1.40	ND	ND	0.60	1.35	3.34	1.45	0.67	30.00	ND	ND	ND	0.25
	罗非4 Tilapia 4	2.00	1.96	ND	ND	0.66	1.90	3.33	1.80	23.94	32.11	ND	0.27	ND	0.06
	罗非5 Tilapia 5	1.41	1.63	ND	ND	1.31	1.40	5.32	2.86	4.93	108.67	2.25	0.31	ND	0.12
	鲮鱼1 Dace 1	0.94	4.73	ND	ND	1.34	1.37	4.12	1.71	2.24	28.18	6.09	0.26	ND	0.10
	鲮鱼2 Dace 2	0.80	2.36	ND	ND	1.27	1.64	3.30	2.07	1.76	25.75	ND	0.72	ND	0.05
	鲮鱼3 Dace 3	3.04	1.44	ND	ND	0.71	1.09	1.88	2.18	3.93	11.76	3.11	0.54	ND	ND
	鲮鱼4 Dace 4	2.57	0.83	ND	ND	0.47	1.55	1.57	3.27	9.27	17.47	ND	1.26	ND	ND
	鲮鱼5 Dace 5	2.28	1.42	ND	ND	0.49	1.95	2.48	2.56	4.75	18.65	ND	1.49	0.03	0.40
LL	巴西鲷 Brazil fish	1.33	1.30	554.27	ND	0.27	4.47	6.03	3.81	3.16	139.88	7.58	1.29	ND	0.32
	罗非1 Tilapia 1	1.15	3.03	6.39	ND	0.75	2.70	5.56	2.79	3.34	49.03	3.72	ND	ND	0.47
	罗非2 Tilapia 2	1.83	4.83	43.46	ND	2.45	2.70	14.57	5.17	6.59	53.14	4.95	ND	ND	0.51
LTYC	罗非1 Tilapia 1	2.05	2.02	ND	ND	0.78	1.12	3.08	1.34	1.54	0.00	2.42	ND	ND	0.06
	罗非2 Tilapia 2	1.61	0.00	ND	ND	0.23	0.41	1.18	1.56	0.55	6.03	2.72	ND	ND	0.06
	罗非3 Tilapia 3	2.50	1.20	ND	ND	0.41	0.62	2.24	1.06	0.64	18.86	ND	ND	ND	0.23
	罗非4 Tilapia 4	2.10	2.02	4.22	ND	0.78	1.01	5.20	4.82	3.61	24.08	ND	ND	ND	0.14
	罗非5 Tilapia 5	4.17	1.62	ND	ND	1.50	0.94	5.28	2.61	2.60	30.59	ND	ND	ND	0.08
QSC	鲢鱼1 Carp 1	2.78	1.84	ND	ND	4.12	3.68	4.58	5.39	1.06	20.63	9.68	ND	ND	0.26
	鲢鱼2 Carp 2	6.27	2.47	ND	ND	2.55	7.50	21.03	5.18	1.41	17.78	4.17	0.69	ND	0.12
	鳊鱼 Dace	0.63	2.69	ND	ND	0.32	1.83	4.54	1.32	1.04	8.32	1.92	0.27	ND	0.09
检出率/% Detection rate/%		100	85.71	19.05	ND	100	100	100	100	100	95.24	61.90	52.08	19.05	85.71

注:ND 表示未检出。
Note: ND means not detected.

2.4 鱼中 OPFRs 的来源解析

OPFRs 的应用较为广泛,而不同的化合物主要应用场景也各有差异:TCIPP 主要用作纺织品、服装、地板蜡、家具泡沫、座椅和床上用品中的消泡剂、增塑剂以及阻燃剂,由于目前污水处理厂无针对性的处理工艺因此无法被完全去除,是 OPFRs 进入河流的重要来源^[66],而 V6 因其物化性质更加稳定,主要用作 TCIPP 的替代品^[67]。TPHP 广泛用于视频显示器和电子设备中;TEHP 则是聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)、塑料、胶水、醋酸纤维素中最常用的 OPFRs 之一^[68-70]。TEP 主要用于建筑材料,例如绝缘硬质泡沫和天花板建筑材料的阻燃剂;TNBP 作为增塑剂与不饱和树脂一起加入到发动机油和液压油中^[71]。iDDPHP 则主要以阻燃剂的形式存在于家电和电路板中^[72]。OPFRs 已用于人们的生活各个领域^[58],如地板蜡、家具、电器主要与家居有关;塑料和胶水也应用于各种领域,文具、玩具都有它的存在;液压油和汽车润滑剂会在修理和清洗汽车的过程中成为污水进入到地下管道;绝缘硬质泡沫和天花板建筑材料也是装修和建筑不可缺少的。总之,这些介质都会使 OPFRs 在生产、运输以及使用的过程中通过浸出、挥发的形式直接或间接到河流中。

对鱼中的 OPFRs 检出率大于 50% 的化合物进行 Spearman 秩相关分析和 PCA 分析,探讨鱼中 OPFRs 的可能来源。如图 3 所示,通过设定检验系数(Kaiser-Meyer-Olkin)>0.5, Batlet<0.05,共提取了 3 个主成分(PC1 ~ PC3)。鱼中的 OPFRs 的 3 个主成分对总方差累积贡献率为 63.7%,PC1 解释了 31.9%

的总方差,其中 TPHP、TEP、TNBP 的载荷在 0.4 以上,且相互之间存在显著的正相关关系($r = 0.52 \sim 0.62, P \leq 0.05$),如图 4 所示,可能其主要来源于电子设备、电缆、液压油以及建筑材料在生产、消费或处置过程的污染排放。PC2 解释了总方差的 18%,其中 TEHP 和 iDDPHP 的载荷在 0.6 以上,且两者之间也是存在正相关关系($r = 0.32$),其可能来源于 PVC 管材、电器和电路板在生产周期中各环节污染排放。PC3 的方差贡献率为 13.8%,主要是 TCIPP(0.64)和 V6(0.43),两者之间的相关关系为 0.25,主要来源于塑料制品和地板蜡在生产 and 加工过程的污染排放。

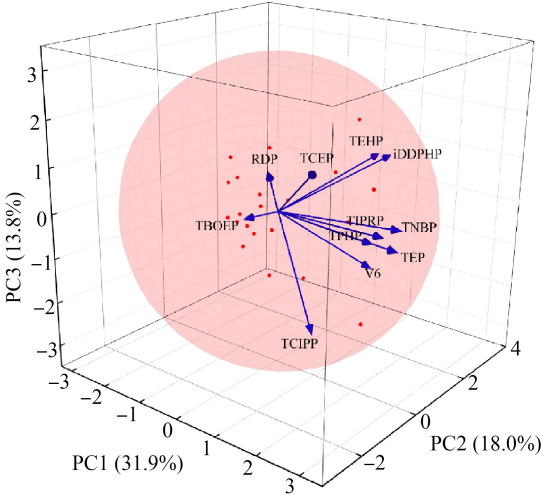


图 3 PCA 模型对鱼中 OPFRs 的源解析结果
Fig. 3 Source analysis results of OPFRs in fish by PCA model

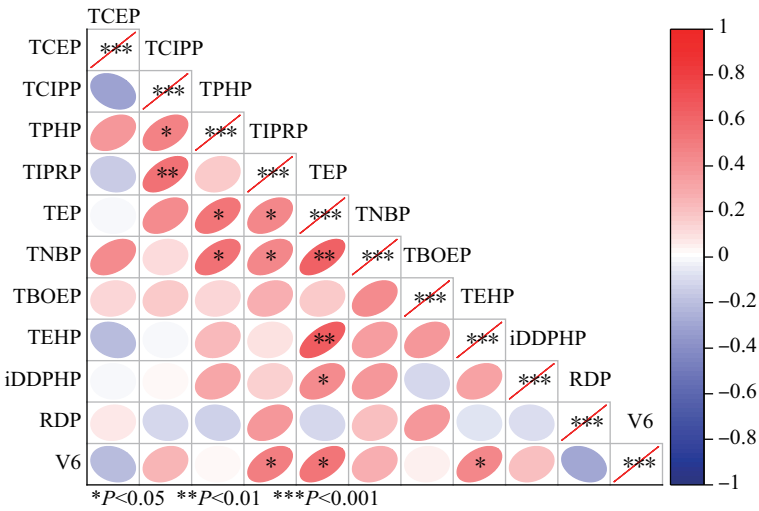


图 4 鱼中 OPFRs 单体之间的 Spearman 秩相关分析结果
Fig. 4 Spearman rank correlation analysis of OPFRs in fish

对鱼中检出率大于 50% 的化合物进一步采用 PMF(positive matrix factorization)分析,PMF 模型是一种受体模型,自 1990 年以来就被广泛用于分析各种污染物的潜在来源。模型假设物种数据受到源排放的线性组合的影响,这些线性组合作为因子贡献分布,主要目的是解决测得的物质浓度和来源分布之间的化学质量平衡^[73]。在 PMF 模型中引入了浓度和不确定度 2 个数据集,确定鱼体中 OPFRs 的潜在来源。最终采用 4 个主成分分别对鱼体中的 OPFRs 的来源进行解释,如图 5 所示,PMF 因子 1 ~ 4 具有较好的相关系数($r^2=0.40 \sim 0.98$),也具有较好的信噪比($S/N=5.24 \sim 10$)。PMF 和 PCA 的解析结果具有相似性,但也存在一定的差异。因子 1 中载荷较高的是 RDP(91.80%),作为新兴有机磷阻燃剂(emerging organophosphorus flame retardants, eOPFRs)之一,主要是来源于电器和电子设备的阻燃剂^[74-75]。因子 2 中 TEHP(78.08%)、V6(64.43%)、iDDPHP(60.83%)占主导,与上述 PCA 模型分析得到的 PC2 结果相似,与 PVC 管材、废旧电器和电路

板相关。因子 3 的主要化合物为 TPHP(50.23%)、TIPRP(65.93%)、TEP(38.76),与 PC1 的结果相似,来源于电缆、液压油和建筑材料在制造和产出过程的污染排放。因子 4 则是 TBOEP(67.57%)和 TCIPP(49.15%),与 PC3 相对应,但与 PC3 略微不同的是,除了有塑料制品和地板蜡的污染来源之外,部分还有消泡剂和地板抛光剂的贡献^[62]。

综合 PCA 和 PMF 模型对鱼体肌肉中 OPFRs 进行源解析的结果,塑料制品、电子产品以及建筑材料对城市内河鱼中 OPFRs 的贡献相对较高,可能是由于内河主要流经城市建成区,居民生活、商业活动以及房地产建筑作业较为活跃。

2.5 鱼中 OPFRs 的生物蓄积潜力

本研究计算了鱼肌肉组织中 OPFRs 的对数 BAF 和 BSAF,鱼肌肉中 log BAF 的范围为 0.03 ~ 2.29,log BSAF 计算出的值只有 HH 点位的巴西鲷的 TDCIPP 有一个实际值为 0.03,其他点位均为负数,表明沉积物中的 OPFRs 对鱼不存在生物蓄积潜力。TEHP 的平均蓄积能力最高(平均 log BAF=1.36),这

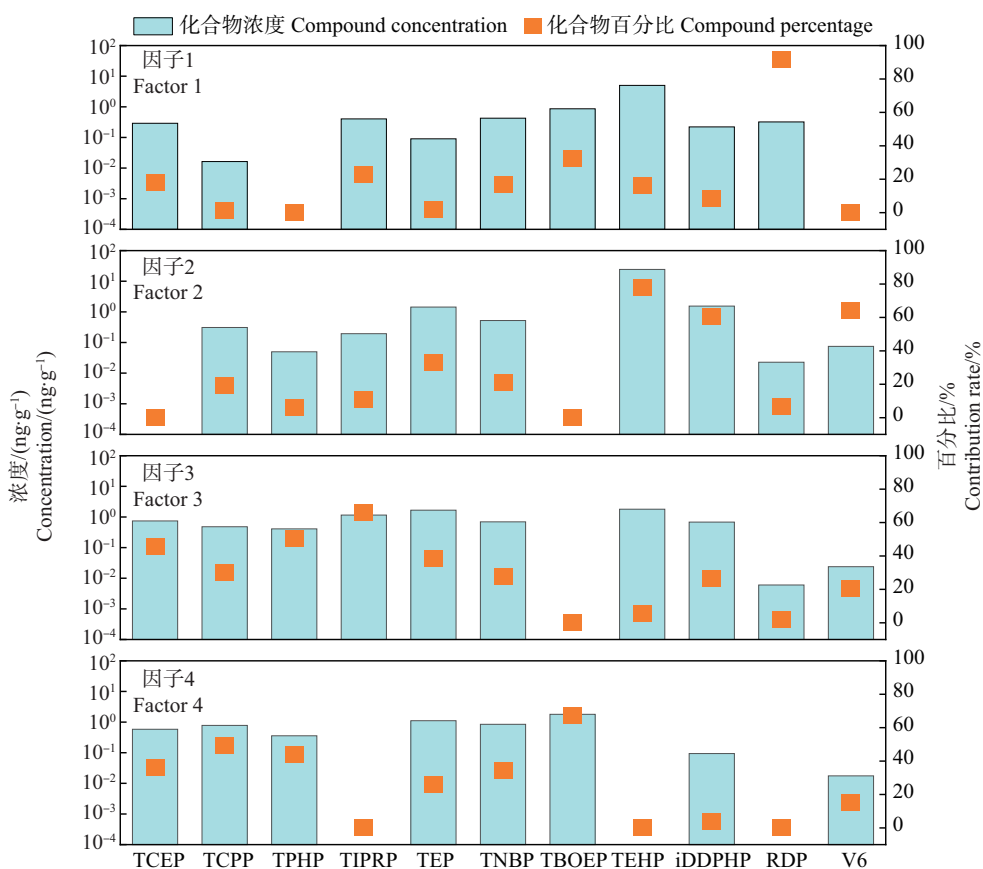


图 5 PMF 模型对鱼体中 OPFRs 的源解析结果

Fig. 5 Source analysis of OPFRs in fish based on the result of PMF

与它较高的 $\log K_{ow}$ 和 $\log K_{oc}$ 以及较低的水溶性有关,但所有 OPFRs 单体的 $\log BAF$ 均未超过 3.7,说明没有高生物蓄积潜力。HOU 等^[61]的研究亦是如此($\log BAF = 1.4 \sim 3.3$)。北部湾地区^[76]的鱼中 OPFRs 的生物蓄积潜力除 TPHP 之外,其他单体的生物蓄积潜力同样低于 3.7。每种 OPFRs 对鱼的肌肉的亲合力不同,BEKELE 等^[60]将 17 种 OPFRs 的 $\log BAF$ 和 $\log K_{ow}$ 进行线性回归研究,结果 $\log BAF$ 与 $\log K_{ow}$ 有显著性正相关。另外有研究表明^[20],肝脏和肾脏的生物蓄积潜力高于肌肉,使得 OPFRs 比肌肉更容易在肝脏和肾脏中蓄积,且鱼的代谢过程也会使鱼类的生物蓄积能力降低^[77]。

2.6 人体暴露健康风险评估

本研究计算了 3 个不同年龄组的(2~5 岁、6~18 岁和>18 岁)的 OPFRs 的 EDI 和 ADD(第 50 个百分位),不同年龄阶段的水中 OPFRs 的 ADD 值为 $0.62 \sim 1.24 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$,鱼中 OPFRs 的 EDI 值为 $17.81 \sim 26.37 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$,在这些年龄阶段当中,儿童的摄入量是最高的,其次是青少年和成人。水中暴露于 TEHP 的摄入量是最高的,其次是 TCEP、TCIPP;鱼中暴露于 TDCPP 的摄入量是最高的,其次是 TEHP。基于现有的毒理学数据,本研究进一步评估了 TCEP、TCPP、TDCCP、TPHP、TEP、TNBP、TBOEP、TEHP 共 8 种 OPFRs 的对人体的非致癌风险,结果如图 6 所示。不同年龄段人群暴露于水中 OPFRs 的总 HQ 的范围为 $6.38 \times 10^{-5} \sim 8.01 \times 10^{-4}$,而鱼中计算出的总 HQ 比水的高出一个数量级,范围为 $1.89 \times 10^{-4} \sim 1.61 \times 10^{-2}$ 。不同的化合物对比,在男性和女性所有年龄段居民中,水的 TCEP 和 TCIPP 构成相对较高的风险,而鱼的 TDCPP 和 TEHP 构成相对较高的风险,但单个 OPFRs 的 HQ 仍然远低于 0.1 的安全阈值,这表明相关的 OPFRs 的摄入风险很小,但不可忽视。相比之下,青少年和成人的总 HQ 水平相当,但儿童略高于两者,这表明儿童比青少年和成年人面临更高的 OPFRs 摄入风险。这可能是由于儿童相较于成人更为活泼,在环境污染物接触方面面临更高风险。从行为模式来看,儿童在室内外环境中的活动更为频繁且多样,他们常在地面爬行、四处触摸各类物体,这极大增加了其接触环境介质中污染物的可能性。同时,儿童的自我保护意识与认知能力处于发展阶段,对环境中潜在危害缺乏足够辨别与防范能力,手部与口部的接触行为较为频繁,易使沾染于手部的污染物经口摄入体内。

更为关键的是,儿童身体机能处于发育进程中,免疫系统尚未健全,解毒和代谢功能相对较弱,相较于成人,相同剂量的污染物对儿童的健康影响更为显著^[78]。

由于缺乏其他单体的 SFO 值,本研究只评估了 TCEP、TDCCP、TNBP 和 TEHP 这 4 种 OPFRs 的致癌风险,结果如图 7 所示。水和鱼中的 OPFRs 的总致癌风险分别为 $7.30 \times 10^{-8} \sim 1.23 \times 10^{-7}$ 和 $1.81 \times 10^{-7} \sim 9.44 \times 10^{-6}$,水中的 OPFRs 的致癌风险值无论是总体还是单个化合物都远远低于 1×10^{-6} ,因而致癌风险可忽视;鱼中 OPFRs 大部分单体也低于 1×10^{-6} 。与非致癌风险相同,儿童的致癌风险高于成年人和青少年,因而我们需要更加注意防控儿童的 OPFRs 日常摄入风险。且有研究表明 OPFRs 有毒性累加效应^[79],因而我们可能低估了基于确定值的健康风险。

3 结论

本研究对华南地区城市内河的水体、沉积物及鱼类中的 14 种 OPFRs 开展了探究。结果显示,沉积物中 OPFRs 浓度在国内外不同国家和地区处于较高水平,鱼体中 OPFRs 浓度与其他地区相比处于相当水平,而水体中 OPFRs 浓度处于较低水平。在同系物组成上,水体中主要单体为 TEHP、TCEP 和 TCIPP,沉积物中主要为 TPHP 和 BDP,鱼体中主要是 TEHP、TDCIPP,这可能归因于不同单体在 $\log K_{ow}$ 、 $\log K_{oc}$ 及水溶性等物化特性方面的差异,进而影响其不同环境介质及鱼体中的迁移、转化与累积。PCA 和 PMF 模型的源解析结果表明,塑料制品、电子产品及建筑材料可能在生产、消费或处置过程的污染排放,对鱼体中 TEHP、TDCIPP 的贡献占比较高,这与城市内河周边人类活动及相关产业分布密切相关。从生物富集潜力来看,OPFRs 在鱼体内的 BAF 和 BSAF 均低于 3.7,表明 OPFRs 在鱼体内不存在高富集潜力。尽管计算得出水体及鱼体中 OPFRs 的致癌与非致癌风险多数低于安全阈值,但鉴于 OPFRs 在环境中的吸附与生物富集过程具有持续性,且当前缺乏其他单体的毒理学数据,长期摄入导致的累积暴露所带来的潜在健康风险不容忽视,尤其对于儿童群体,因其生理机能尚处发育阶段、自我保护意识较弱以及行为模式更易导致高暴露等因素,所面临的 OPFRs 潜在的健康风险相对更高。

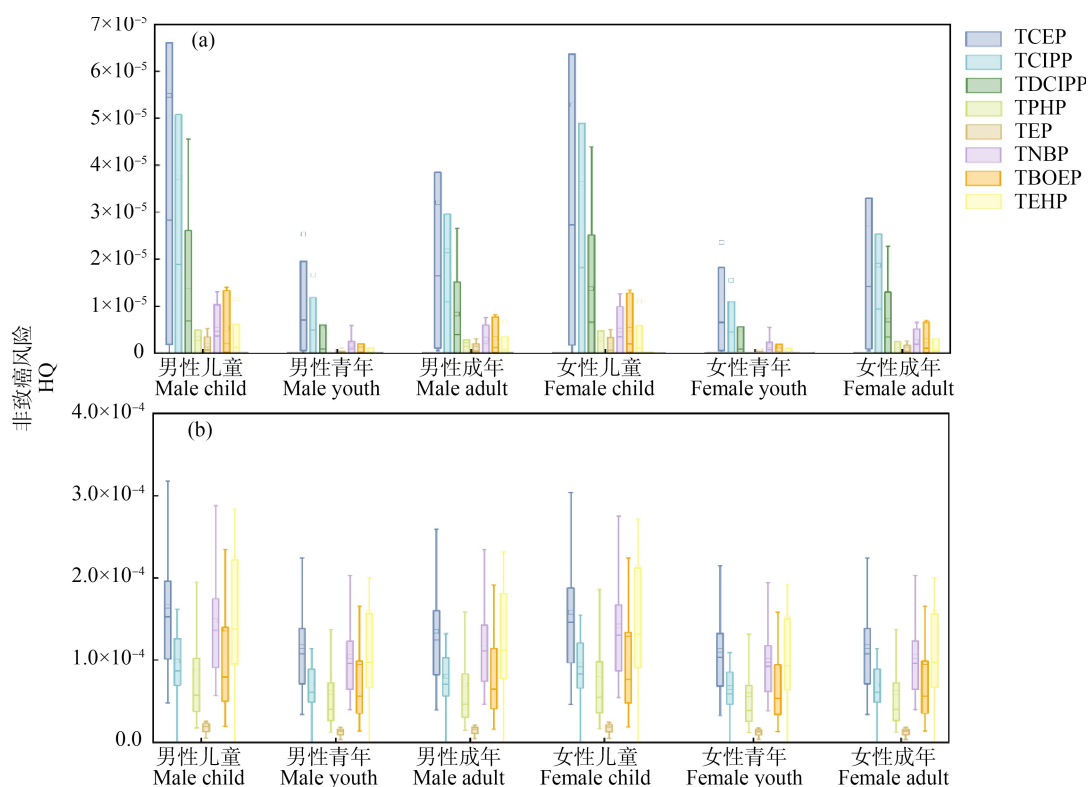


图6 不同年龄段人群暴露于水和鱼中 OPFRs 的非致癌风险 (HQ)

Fig. 6 Non-carcinogenic risks (HQ) of OPFRs in water and fish for different age groups

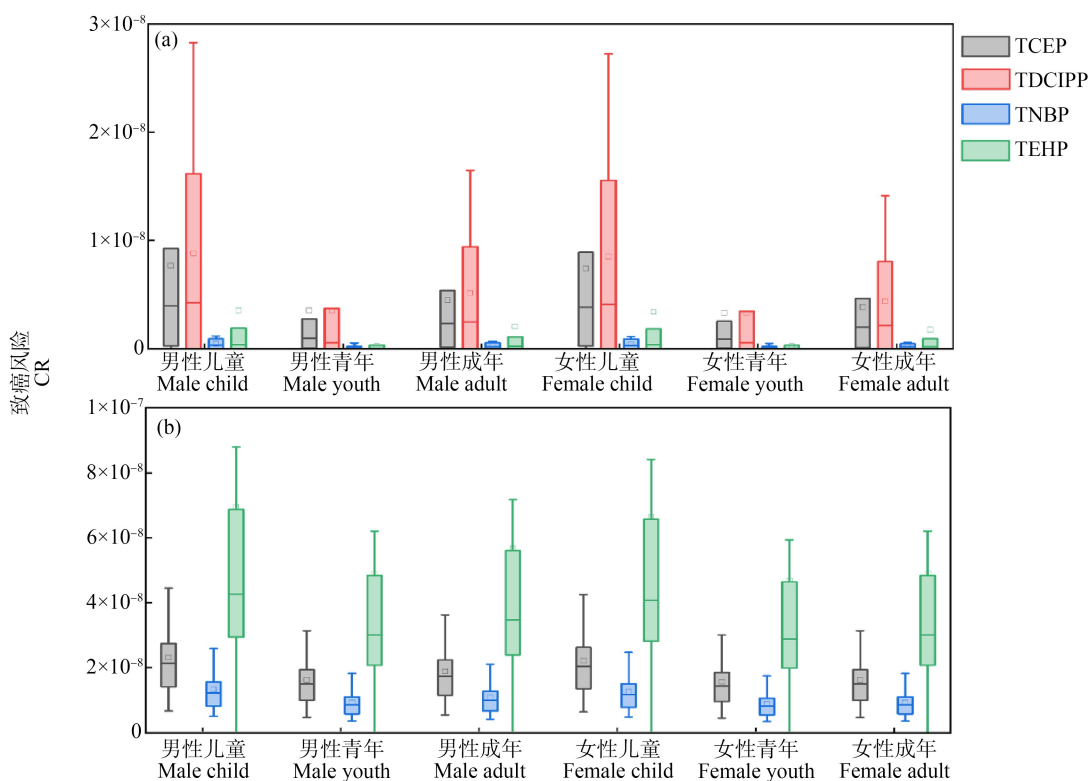


图7 不同年龄段人群暴露于水(a)和鱼(b)中 OPFRs 的致癌风险

Fig. 7 Carcinogenic risks of OPFRs in water (a) and fish (b) for different age groups

通信作者简介:郑晶(1986—),男,博士,研究员,主要研究方向环境污染物的健康效应机制。

4 参考文献

- [1] LI H R, LA GUARDIA M J, LIU H H, et al. Brominated and organophosphate flame retardants along a sediment transect encompassing the Guiyu, China e-waste recycling zone[J]. *Science of the total environment*, 2019, 646: 58-67.
- [2] LAO Z L, LI H R, LIAO Z C, et al. Spatiotemporal transitions of organophosphate esters (OPEs) and brominated flame retardants (BFRs) in sediments from the Pearl River Delta, China[J]. *Science of the total environment*, 2023, 855: 158807.
- [3] DOU M S, WANG L J. A review on organophosphate esters: physiochemical properties, applications, and toxicities as well as occurrence and human exposure in dust environment[J]. *Journal of environmental management*, 2023, 325: 116601.
- [4] YAO C, YANG H P, LI Y. A review on organophosphate flame retardants in the environment: occurrence, accumulation, metabolism and toxicity[J]. *Science of the total environment*, 2021, 795: 148837.
- [5] HUO C Y, LIU L Y, HUNG H, et al. Accumulations and equilibrium conditions of organophosphate esters (OPEs) in the indoor window film and the estimation of concentrations in air[J]. *Science of the total environment*, 2022, 848: 157724.
- [6] PEI J J, DONG X Y, ZHANG J. Levels, profiles and human exposure of organophosphate esters (OPEs) in dust from subway stations[J]. *Building and environment*, 2024, 262: 111762.
- [7] LIU Y S, LI H R, LAO Z L, et al. Organophosphate esters (OPEs) in a heavily polluted river in South China: occurrence, spatiotemporal trends, sources, and phase distribution[J]. *Environmental pollution*, 2023, 336: 122492.
- [8] HUANG J N, LI J H, MENG W K, et al. A critical review on organophosphate esters in drinking water: analysis, occurrence, sources, and human health risk assessment [J]. *Science of the total environment*, 2024, 913: 169663.
- [9] HUANG J N, GAO Z Q, HU G J, et al. Non-target screening and risk assessment of organophosphate esters (OPEs) in drinking water resource water, surface water, groundwater, and seawater[J]. *Environment international*, 2022, 168: 107443.
- [10] FAN Q Y, HUANG S E, GUO J X, et al. Spatiotemporal distribution and transport flux of organophosphate esters in the sediment of the Yangtze River[J]. *Journal of hazardous materials*, 2024, 477: 135312.
- [11] CHEN Y, XIAN H, ZHU C C, et al. The transport and distribution of novel brominated flame retardants (NB-FRs) and organophosphate esters (OPEs) in soils and moss along mountain valleys in the Himalayas[J]. *Journal of hazardous materials*, 2024, 465: 133044.
- [12] WANG Y, JIANG Y Y, XU Y, et al. Effects of uptake pathways on the accumulation, translocation, and metabolism of OPEs in rice: an emphasis on foliar uptake[J]. *Science of the total environment*, 2024, 918: 170562.
- [13] LIN J N, DING X S, GU J Z, et al. Organophosphate esters (OPEs) pollution characteristics, bioaccumulation and human consumption implication in wild marine organisms from the Yellow River Estuary, China[J]. *Marine pollution bulletin*, 2024, 206: 116708.
- [14] SOUSA S, REDE D, CRUZ FERNANDES V, et al. Accumulation of organophosphorus pollutants in adipose tissue of obese women-metabolic alterations [J]. *Environmental research*, 2023, 239: 117337.
- [15] LI J L, DAI L L, FENG Y, et al. Multigenerational effects and mutagenicity of three flame retardants on germ cells in *Caenorhabditis elegans*[J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2024, 269: 115815.
- [16] YANG Y, CHEN P, MA S T, et al. A critical review of human internal exposure and the health risks of organophosphate ester flame retardants and their metabolites[J]. *Critical reviews in environmental science and technology*, 2022, 52(9): 1528-1560.
- [17] YU Y Y, HUANG J H, JIN L, et al. Translocation and metabolism of tricresyl phosphate in rice and microbiome system: isomer-specific processes and overlooked metabolites[J]. *Environment international*, 2023, 172: 107793.
- [18] TRUONG D A, TRINH H T, LE G T, et al. Occurrence and ecological risk assessment of organophosphate esters in surface water from rivers and lakes in urban Hanoi, Vietnam[J]. *Chemosphere*, 2023, 331: 138805.
- [19] GU L Y, HU B Y, FU Y L, et al. Occurrence and risk assessment of organophosphate esters in global aquatic products[J]. *Water research*, 2023, 240: 120083.
- [20] WANG X L, ZHONG W J, XIAO B W, et al. Bioavailability and biomagnification of organophosphate esters in the food web of Taihu Lake, China: impacts of chemical properties and metabolism[J]. *Environment international*, 2019, 125: 25-32.
- [21] HUANG Q Y, HOU R, LIN L, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of organophosphate flame retardants and

- their metabolites in the estuarine food web of the Pearl River, China [J]. *Environmental science & technology*, 2023, 57(9): 3549-3561.
- [22] DING Y, HAN M W, WU Z Q, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of organophosphate esters in tropical marine food web, South China Sea[J]. *Environment international*, 2020, 143: 105919.
- [23] XIE Z Y, WANG P, WANG X, et al. Organophosphate ester pollution in the oceans[J]. *Nature reviews earth & environment*, 2022, 3(5): 309-322.
- [24] WANG G F, DONG Q C, BAI Y Y, et al. Oxidative stress induces mitotic arrest by inhibiting Aurora A-involved mitotic spindle formation [J]. *Free radical biology and medicine*, 2017, 103: 177-187.
- [25] BEKELE T G, ZHAO H X, WANG Y, et al. Measurement and prediction of bioconcentration factors of organophosphate flame retardants in common carp (*Cyprinus carpio*)[J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2018, 166: 270-276.
- [26] LI J H, ZHAO L M, LETCHER R J, et al. A review on organophosphate ester (OPE) flame retardants and plasticizers in foodstuffs: levels, distribution, human dietary exposure, and future directions[J]. *Environment international*, 2019, 127: 35-51.
- [27] WANG W J, QING X, WANG J, et al. Bioaccumulation and potential risk of organophosphate flame retardants in coral reef fish from the Nansha Islands, South China Sea [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132125.
- [28] TRAN-LAM T T, PHAM P T, BUI M Q, et al. Organophosphate esters and their metabolites in marine fish from Vietnam: analytical method development and validation [J]. *Journal of food composition and analysis*, 2024, 131: 106266.
- [29] DETTOTO C, MACCANTELLI A, BARBIERI M V, et al. Plasticizers levels in four fish species from the Ligurian Sea and Central Adriatic Sea (Mediterranean Sea) and potential risk for human consumption[J]. *Science of the total environment*, 2024, 954: 176442.
- [30] BORRULL S, BORRULL F, POCURULL E, et al. Comparison of the presence of high production volume chemicals in farmed and wild fish highly consumed in Catalonia and their risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2024, 365: 143364.
- [31] SALA B, GIMÉNEZ J, FERNÁNDEZ-ARRIBAS J, et al. Organophosphate ester plasticizers in edible fish from the Mediterranean Sea: marine pollution and human exposure [J]. *Environmental pollution*, 2022, 292: 118377.
- [32] LIU Y E, LUO X J, HUANG L Q, et al. Organophosphorus flame retardants in fish from rivers in the Pearl River Delta, South China[J]. *Science of the total environment*, 2019, 663: 125-132.
- [33] ZHANG L, LU L, ZHU W J, et al. Organophosphorus flame retardants (OPFRs) in the seawater and sediments of the Qinzhou Bay, Northern Beibu Gulf: occurrence, distribution, and ecological risks[J]. *Marine pollution bulletin*, 2021, 168: 112368.
- [34] 罗镇南, 秦瑞欣, 张释义, 等. 头发中多种新型有机污染物检测方法的建立[J]. *环境化学*, 2023, 42(5): 1509-1523.
- LUO Z N, QIN R X, ZHANG S Y, et al. Development of novel methods for detection of organic pollutants in hair [J]. *Environmental chemistry*, 2023, 42(5): 1509-1523.
- [35] TANG B, CHRISTIA C, MALARVANNAN G, et al. Legacy and emerging organophosphorus flame retardants and plasticizers in indoor microenvironments from Guangzhou, South China[J]. *Environment international*, 2020, 143: 105972.
- [36] PROSSER R S, MAHON K, SIBLEY P K, et al. Bioaccumulation of perfluorinated carboxylates and sulfonates and polychlorinated biphenyls in laboratory-cultured *Hexagenia* spp., *Lumbriculus variegatus* and *Pimephales promelas* from field-collected sediments[J]. *Science of the total environment*, 2016, 543: 715-726.
- [37] LI J F, HE J H, LI Y N, et al. Assessing the threats of organophosphate esters (flame retardants and plasticizers) to drinking water safety based on USEPA oral reference dose (RfD) and oral cancer slope factor (SFO)[J]. *Water research*, 2019, 154: 84-93.
- [38] DING J J, SHEN X L, LIU W P, et al. Occurrence and risk assessment of organophosphate esters in drinking water from Eastern China[J]. *Science of the total environment*, 2015, 538: 959-965.
- [39] LI J F, ZHANG Z Z, MA L Y, et al. Implementation of USEPA RfD and SFO for improved risk assessment of organophosphate esters (organophosphate flame retardants and plasticizers)[J]. *Environment international*, 2018, 114: 21-26.
- [40] XIE J L, PEI N C, SUN Y X, et al. Bioaccumulation and translocation of organophosphate esters in a mangrove nature reserve from the Pearl River Estuary, South China[J]. *Journal of hazardous materials*, 2022, 427: 127909.
- [41] HAN J, TIAN J, FENG J L, et al. Spatiotemporal distribution and mass loading of organophosphate flame retardants (OPFRs) in the Yellow River of China (Henan seg-

- ment[J]. *Environmental pollution*, 2021, 290: 118000.
- [42] WANG Y, WU X W, ZHANG Q N, et al. Occurrence, distribution, and air-water exchange of organophosphorus flame retardants in a typical coastal area of China[J]. *Chemosphere*, 2018, 211: 335-344.
- [43] 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.
- [44] PANTELAKI I, VOUTSA D. Organophosphate esters in inland and coastal waters in northern Greece[J]. *Science of the total environment*, 2021, 800: 149544.
- [45] LEE S, CHO H J, CHOI W, et al. Organophosphate flame retardants (OPFRs) in water and sediment: occurrence, distribution, and hotspots of contamination of Lake Shihwa, Korea[J]. *Marine pollution bulletin*, 2018, 130: 105-112.
- [46] GUSTAVSSON J, WIBERG K, RIBELI E, et al. Screening of organic flame retardants in Swedish river water[J]. *Science of the total environment*, 2018, 625: 1046-1055.
- [47] NASEEM S, TABINDA A B, BAQAR M, et al. Occurrence, spatial distribution and ecological risk assessment of organophosphate esters in surface water and sediments from the Ravi River and its tributaries[J]. *Science of the total environment*, 2024, 948: 174828.
- [48] LIANG C, PENG B, WEI G L, et al. Organophosphate diesters in urban river sediment from South China: call for more research on their occurrence and fate in field environment[J]. *ACS ES&T water*, 2021, 1(4): 871-880.
- [49] PINTADO-HERRERA M G, WANG C C, LU J, et al. Distribution, mass inventories, and ecological risk assessment of legacy and emerging contaminants in sediments from the Pearl River Estuary in China[J]. *Journal of hazardous materials*, 2017, 323: 128-138.
- [50] TAN X X, LUO X J, ZHENG X B, et al. Distribution of organophosphorus flame retardants in sediments from the Pearl River Delta in South China[J]. *Science of the total environment*, 2016, 544: 77-84.
- [51] LUO Q, WU Z P, WANG C C, et al. Seasonal variation, source identification, and risk assessment of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in surficial sediments from Liao River estuary wetland, China[J]. *Marine pollution bulletin*, 2021, 173: 112947.
- [52] ONOJA S, ABDALLAH M A, HARRAD S. Concentrations, spatial and seasonal variations of organophosphate esters in UK freshwater sediment[J]. *Emerging contaminants*, 2023, 9(3): 100243.
- [53] OLISAH C, RUBIDGE G, HUMAN L R D, et al. Investigation of alkyl, aryl, and chlorinated OPFRs in sediments from estuarine systems: seasonal variation, spatial distribution and ecological risks assessment[J]. *Environmental research*, 2024, 250: 118465.
- [54] SHI Y L, GAO L H, LI W H, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of organophosphate flame retardants and plasticizers in urban surface water in Beijing, China[J]. *Environmental pollution*, 2016, 209: 1-10.
- [55] LIU F, WEI C S, ZHANG R J, et al. Occurrence, distribution, source identification, and risk assessment of organophosphate esters in the coastal waters of Beibu Gulf, South China Sea: impacts of riverine discharge and fishery[J]. *Journal of hazardous materials*, 2022, 436: 129214.
- [56] WU H C, YU M L, HUANG J H, et al. Pollution characteristics and risk assessment of organophosphate esters in mollusks along the coast of South China[J]. *Marine pollution bulletin*, 2025, 210: 117317.
- [57] PANTELAKI I, VOUTSA D. 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.
- [58] LI S H, ZHU F F, ZHANG D R, et al. Seasonal concentration variation and potential influencing factors of organophosphorus flame retardants in a wastewater treatment plant[J]. *Environmental research*, 2021, 199: 111318.
- [59] LUO Q, GU L Y, WU Z P, et al. Distribution, source apportionment and ecological risks of organophosphate esters in surface sediments from the Liao River, Northeast China[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126297.
- [60] BEKELE T G, ZHAO H X, WANG Q Z. Tissue distribution and bioaccumulation of organophosphate esters in wild marine fish from Laizhou Bay, North China: implications of human exposure *via* fish consumption[J]. *Journal of hazardous materials*, 2021, 401: 123410.
- [61] HOU R, LIU C, GAO X Z, et al. Accumulation and distribution of organophosphate flame retardants (PFRs) and their di-alkyl phosphates (DAPs) metabolites in different freshwater fish from locations around Beijing, China[J]. *Environmental pollution*, 2017, 229: 548-556.
- [62] SANTÍN G, ELJARRAT E, BARCELÓ D. Simultaneous determination of 16 organophosphorus flame retardants and plasticizers in fish by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of chromatography A*, 2016, 1441: 34-43.
- [63] QIN H Y, BU D P, ZHANG Z H, et al. Organophospho-

- rus flame retardants in fish from the middle reaches of the Yangtze River: tissue distribution, age-dependent accumulation and ecological risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2024, 354: 141663.
- [64] YANG Y, LUO M Q, QI Z H, et al. Temporal trends and health risks of organophosphorus flame retardants in fishes in Taihu Lake from 2013 to 2018 [J]. *Environmental pollution*, 2023, 317: 120733.
- [65] WANG W J, QING X, WANG J, et al. Bioaccumulation and potential risk of organophosphate flame retardants in coral reef fish from the Nansha Islands, South China Sea [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132125.
- [66] QIAO Y, FENG C L, JIN X W, et al. Concentration levels and ecological risk assessment of typical organophosphate esters in representative surface waters of a megacity [J]. *Environmental research*, 2024, 251: 118614.
- [67] TAN H L, CHEN D, PENG C F, et al. 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.
- [68] 熊仕茂. 电子废物拆解工人头发中四种有机阻燃剂的暴露水平与累积特征研究 [D]. 贵阳: 贵州医科大学, 2021: 169.
- [69] 刘云浪. 典型工业区有机磷酸酯的环境暴露特征及对斑马鱼胚胎代谢影响研究 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2022: 70.
- [70] 李旭. 室内外灰尘中 PAEs 和 OPEs 的污染特征及健康风险评价 [D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2021: 24.
- [71] 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.
- [72] LUO W W, LIU Y X, YANG X M, et al. Prenatal exposure to emerging and traditional organophosphate flame retardants: regional comparison, transplacental transfer, and birth outcomes [J]. *Environmental pollution*, 2023, 336: 122463.
- [73] CHEN H L, WU D D, WANG Q, et al. The predominant sources of heavy metals in different types of fugitive dust determined by principal component analysis (PCA) and positive matrix factorization (PMF) modeling in southeast Hubei: a typical mining and metallurgy area in Central China [J]. *International journal of environmental research and public health*, 2022, 19(20): 13227.
- [74] VAN DER VEEN I, DE BOER J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J]. *Chemosphere*, 2012, 88 (10): 1119-1153.
- [75] BALLESTEROS-GÓMEZ A, ARAGÓN Á, VAN DEN EEDE N, et al. Impurities of resorcinol bis(diphenyl phosphate) in plastics and dust collected on electric/electronic material [J]. *Environmental science & technology*, 2016, 50 (4): 1934-1940.
- [76] ZHANG L, YAN C, MA J X, et al. Organophosphate esters in edible marine fish: tissue-specific distribution, species-specific bioaccumulation, and human exposure [J]. *Environmental pollution*, 2024, 345: 123560.
- [77] TANG B, POMA G, BASTIAENSEN M, et al. Bioconcentration and biotransformation of organophosphorus flame retardants (PFRs) in common carp (*Cyprinus carpio*) [J]. *Environment international*, 2019, 126: 512-522.
- [78] ZHENG K Y, ZENG Z J, TIAN Q W, et al. Epidemiological evidence for the effect of environmental heavy metal exposure on the immune system in children [J]. *Science of the total environment*, 2023, 868: 161691.
- [79] CRISTALE J, GARCÍA VÁZQUEZ A, BARATA C, et al. Priority and emerging flame retardants in rivers: occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment [J]. *Environment international*, 2013, 59: 232-243. ◆