

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240930007

引用格式: 孙维敏, 陈素传, 季琳琳, 等. 安徽省薄壳山核桃产地土壤和果实中有机磷阻燃剂污染特征及风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(6): 34-44.

SUN WM, CHEN SC, JI LL, et al. Pollution characteristics and risk assessment of organophosphate flame retardants in soil and nuts of *Carya illinoensis* production areas from Anhui Province [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(6): 34-44. (in Chinese with English abstract).

安徽省薄壳山核桃产地土壤和果实中有机磷 阻燃剂污染特征及风险评估

孙维敏¹, 陈素传¹, 季琳琳^{1*}, 韩文妍¹, 王陆军¹, 潘婷¹, 张俊佩²

(1. 安徽省林业科学研究院, 合肥 230088; 2. 中国林业科学研究院, 北京 100091)

摘要: **目的** 调查安徽省薄壳山核桃主产区产地土壤和果实中有机磷阻燃剂(organophosphorus flame retardants, OPFRs)的污染情况, 并对生态风险和人体健康风险进行评估。**方法** 采集薄壳山核桃产地土壤和果实样品各15份, 分析14种OPFRs的污染特征, 采用风险熵值法(risk quotient, RQ)对土壤进行生态风险评价, 利用健康风险评估模型对人体摄入果实进行健康风险评估。**结果** 薄壳山核桃产地土壤中OPFRs浓度范围为162.33~394.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为305.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 磷酸三辛酯[tris(2-ethylhexyl)phosphate, TEHP]检出浓度最高, 为52.62 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 果实中OPFRs浓度范围为127.57~310.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为223.93 $\mu\text{g}/\text{kg}$, TEHP检出浓度最高, 平均值为46.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。11种OPFRs生态风险值(risk quotient, RQ)范围为 3.50×10^{-5} ~0.47, 磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯[tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate, TDCIPP]、磷酸三苯酯(triphenyl phosphate, TPhP)、2-乙基己基二苯基磷酸酯(2-ethylhexyl diphenyl phosphate, EHDPP)的RQ值在0.1和1.0之间, 其余RQ值均小于0.1。薄壳山核桃果实人体摄入健康风险儿童和成人危险商数(hazard quotient, HQ)值均小于0.1, TBEP在儿童和成人中摄入风险较高, 成人HQ值略高于儿童。**结论** 安徽省薄壳山核桃部分产地土壤中OPFRs存在一定的生态风险, 果实中的OPFRs残留对人体健康风险可以忽略, 为新型污染物在薄壳山核桃产地土壤和果实中的安全评估提供了依据。

关键词: 薄壳山核桃; 土壤; 安徽省; 有机磷阻燃剂; 风险评估

Pollution characteristics and risk assessment of organophosphate flame retardants in soil and nuts of *Carya illinoensis* production areas from Anhui Province

SUN Wei-Min¹, CHEN Su-Chuan¹, JI Lin-Lin^{1*}, HAN Wen-Yan¹, WANG Lu-Jun¹, PAN Ting¹, ZHANG Jun-Pei²

(1. Anhui Academy of Forestry, Hefei 230088, China; 2. Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

收稿日期: 2024-09-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFD2200402)

第一作者: 孙维敏(1993—), 女, 硕士, 主要研究方向为经济林研究。E-mail: 2629913717@qq.com

*通信作者: 季琳琳(1981—), 女, 副研究员, 主要研究方向为经济林研究。E-mail: 287155166@qq.com

ABSTRACT: Objective To investigate the pollution of organophosphorus flame retardants (OPFRs) in soil and nuts in the primary *Carya illinoensis* production areas of Anhui Province, and evaluate the ecological risk and human health risk. **Methods** A total of 15 soil and nut samples were collected from the main production areas of *Carya illinoensis* in Anhui Province, and the pollution characteristics of 14 kinds of OPFRs were analyzed. The ecological risk of soil was evaluated using the risk quotient (RQ) method, and the human health risk of consuming nuts was assessed using a health risk assessment model. **Results** The concentration range of OPFRs in soil samples from *Carya illinoensis* production areas in Anhui Province was 162.33–394.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$, with an average of 305.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Tris(2-ethylhexyl)phosphate (TEHP) had the highest detection concentration, at 52.62 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The concentration range of OPFRs in nut samples was 127.57–310.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$, with an average of 223.93 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP) had the highest detection concentration, averaging 46.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The RQ values of 11 kinds of OPFRs ranged from 3.50×10^{-5} to 0.47, with tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCIPP), triphenyl phosphate (TPhP), and 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPP) having RQ values between 0.1 and 1.0. The remaining RQ values were all less than 0.1. The health risk assessment of human intake of pecan showed that the hazard quotient (HQ) values of children and adults were both less than 0.1, and the risk of intake of TBEP was higher in children and adults, with the HQ value of adults slightly higher than that of children. **Conclusion** There is a particular ecological risk of OPFRs in the soil of some production areas of *Carya illinoensis* in Anhui Province, and the residues of OPFRs in nuts can be ignored in terms of human health risk. This study provides a basis for the safety assessment of novel pollutants in the soil and nuts of *Carya illinoensis* production areas.

KEY WORDS: *Carya illinoensis*; soil; Anhui Province; organophosphate flame retardants; risk assessment

0 引言

阻燃剂是合成高分子材料的重要助剂,主要用于纺织、电子、建筑材料等,用来降低材料的可燃性,减缓或者中断材料的燃烧过程。传统溴代阻燃剂由于毒性强,具有持久性,逐渐被新型阻燃剂替代^[1]。有机磷阻燃剂(organophosphorus flame retardants, OPFRs)是一种常见的新型阻燃剂,由于阻燃效果好,价格便宜,因此被广泛应用。传统污染物重金属污染持久、隐蔽性强,过量能导致全身健康问题^[2-3],相较于传统污染物如重金属,有机污染物污染机制更复杂,所产生的危害更隐蔽、更持久。相关研究表明,有机污染物能够干扰人体内分泌系统,造成内分泌紊乱^[4],还可以通过食物链不断积累和富集^[5],对动植物以及整个生物群落造成危害,最终对人类健康产生威胁。

OPFRs在各种环境介质(大气、水体、沉积物、土壤)中均有检出,例如,天津市津南区、珠三角和渤海黄海海域大气中OPFRs平均检出浓度分别为5142^[6]、1773^[7]和150 pg/m^3 ^[8];南京城区、天津某电子垃圾拆解场区和北京城区大气颗粒物中OPFRs平均检出浓度分别为174.39^[9]、11500^[10]和17600 ng/g ^[11];广东北江中上游地表水、汉江武汉段地表水和青海省城区地表水中OPFRs检出质量浓度范围分别为85.8~993^[11]、21.2~365^[12]和21.8~543 ng/L ^[13];江苏某湖泊沉积物、广东贵屿某电子垃圾拆解地沉积物和广东北江清远段沉积物中OPFRs检出浓度范围分别为0.4~28.7^[14]、7.1~212000^[15]和3.3~51.5 ng/g ^[16];青藏高原表

层土壤、东北地区表层土壤和长三角农田土壤中OPFRs检出浓度范围分别为1.35~126^[17]、19.1~180^[18]和79.2~697 ng/g ^[19]。并且OPFRs在各种动植物体内也普遍检出,特别是一些食品中,例如谷物^[20]、蔬菜^[5]、水果^[21]、肉类^[22]、奶制品^[23]、禽蛋^[24]、水产品^[25]和海产品^[26]等,这些研究表明OPFRs在环境介质和食物中普遍存在。安徽省是我国薄壳山核桃主产区,然而目前关于薄壳山核桃产地土壤中OPFRs的研究鲜见报道,果实中OPFRs的污染情况和人体摄入健康风险均未知。因此有必要研究薄壳山核桃产地土壤和果实中OPFRs的污染现状,评估OPFRs污染对种植土壤的生态风险和人体摄入健康风险。

本研究分析了14种OPFRs在薄壳山核桃产地土壤和坚果中的含量,并评估了OPFRs对土壤的生态风险以及人体摄入的健康风险,为OPFRs在林业方面的研究提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 样品采集

安徽省薄壳山核桃果实和土壤样品10~11月份于果实成熟期采集,样品采集点主要分布于薄壳山核桃主产区,包括滁州市、合肥市、阜阳市、安庆市8个薄壳山核桃种植公司,共采集到果实和土壤样品各15份。果实样品采取随机采样法,选取盛果期果树,在树冠东南西北4个方位以及上中下3个层次采取果实,随机选取5~10个果树样品混匀,样品约为1 kg。样品采回后,带回实验室阴干至水

分小于 8%，手工破壳，粉碎后装于自封袋中，-20 °C 保存待测。

土壤样品和果实同时采集，按照随机采样法在果实样品对应的果树下东南西北 4 个方位采集表层土壤，深度约为 0~20 cm，每个土壤样品由 5~10 个样品混匀，去除表层土壤中的枯枝落叶和土壤中动植物残骸及石块，样品混匀约为 1 kg。样品带回实验室后阴干，研磨后过 100 目筛保存待测。

1.2 仪器与试剂

GC-MS 7890N-5977A 气相色谱-质谱联用仪、HP-5MS 气相色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国安捷伦公司); 3-18ks 高速离心机(德国达姆施塔特默克集团); NBI-12A 氮吹仪(上海精其仪器有限公司); SN-Vortex-2 漩涡仪(天津市晟科思科技发展有限公司); RD0GP0500 超纯水仪(上海乐枫生物科技有限公司); XPR205DU/AC 电子天平[精度 0.1 mg, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]。

14 种 OPFRs 标准品(质量浓度为 100 mg/L, 上海安谱实验科技公司); 正己烷、二氯甲烷、乙腈、乙酸乙酯(色谱纯, 美国默克公司); 氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.3 样品前处理

土壤样品前处理参考文献^[19]中报道的方法。准确称取土壤样品 6 g 至 20 mL 玻璃瓶中，加入 20 mL 二氯甲烷和正己烷混合液(体积比为 1:1)，拧紧瓶盖，漩涡 1 min，使得土壤和提取液充分混匀。将混匀后的土壤混合液在超声仪中超声 40 min，静置 10 min，4000 r/min 离心 10 min，取上清液 15 mL 于事先准备好的 40 mL 玻璃瓶中。在土壤中继续加入 20 mL 二氯甲烷和正己烷混合液(体积比为 1:1)，重复上述提取操作，合并两次提取液，将提取液氮吹至约 3 mL。采用 Florisil 固相萃取小柱(600 mg)进行净化，净化步骤如下：加 5 mL 二氯甲烷和正己烷混合液(体积比为 1:1)活化固相萃取小柱，然后将氮吹后的提取液匀速滴加到固相萃取小柱，弃去流出液，加 10 mL 乙酸乙酯洗脱目标物并收集洗脱液，洗脱液氮吹至近干，加 1 mL 正己烷溶解，过 0.22 μm 有机滤膜，过滤后样品保存于 2 mL 色谱进样瓶中，置于 4 °C 冰箱待测。

薄壳山核桃果仁前处理方法参考文献^[26]中的方法，具体操作如下：称取均质后的 20 g 薄壳山核桃果仁样品与 50 mL 乙腈混合，混合物经均质机高速混合 2 min，超声 60 min，过滤，滤液中加入 10 g 氯化钠后充分混匀，取上清液 25 mL 于 100 mL 圆底烧瓶中，在旋转真空蒸发仪中蒸发至近干(温度 40 °C)。加入 2 mL 正己烷充分溶解圆底烧瓶中目标物，并采用 florisil 固相萃取柱净化(事先用体积比为 1:1 的 5 mL 正己烷和二氯甲烷活化固相萃取柱)，将圆底烧瓶中 2 mL 正己烷相加入固相萃取柱，用 5 mL 正

己烷和二氯甲烷混合液(体积比 1:1)洗脱固相萃取柱，收集洗脱液并在旋转真空蒸发仪中蒸发至近干(温度 40 °C)，用正己烷定容至 2 mL，转移至 2 mL 色谱进样瓶中，保存于 4 °C 冰箱待测。

1.4 仪器分析

GC-MS 采用选择监测离子模式(single ion monitoring, SIM)分析 14 种 OPFRs，具体参数如下：色谱柱温箱初始温度为 50 °C，10 °C/min 升温至 200 °C，保持 5 min，15 °C/min 升温至 300 °C，后运行 2 min。高纯氦气为载气，柱流量为 1 mL/min，进样量为 1 μL，进样口温度为 250 °C，采用不分流进样。离子源、四极杆和传输线温度分别为 230、150 和 280 °C。具体方法参数见表 1。

1.5 生态风险评价

生态风险评价根据风险熵值法(risk quotient, RQ)^[19]对土壤 OPFRs 的生态污染风险进行评估，计算公式(1)~(3)如下。

$$RQ = C_{\text{soil}} / PNEC_{\text{soil}} \quad (1)$$

$$PNEC_{\text{soil}} = f_{\text{oc}} \times K_{\text{oc}} \times PNEC_{\text{aqua}} \quad (2)$$

$$f_{\text{oc}} = S_{\text{om}} / 1.724 \quad (3)$$

式中：RQ 代表生态风险熵值； C_{soil} 为土壤中 OPFRs 浓度(soil concentration)，μg/kg； $PNEC_{\text{soil}}$ 为土壤预测无效应浓度(predicted no effect concentration in soil)，μg/kg； f_{oc} 表示土壤有机碳含量(organic carbon mass content)，取值为 0.02； K_{oc} 表示有机碳分配系数(organic carbon coefficient)； $PNEC_{\text{aqua}}$ 表示水溶液预测无效应浓度(predicted no effect concentration in aquatic organisms)，ng/L； S_{om} 表示土壤有机质含量(soil organic matter)。RQ 值大于或等于 1，表示生态风险高；RQ 值介于 0.1 到 1 之间，表示生态风险中等；RQ 值小于 0.1，表示生态风险低或者无风险。

1.6 人体摄入健康风险评估

食用含有 OPFRs 的薄壳山核桃果实可能会对人体健康产生威胁，人体摄入健康风险根据相关参考文献^[20]进行评估，计算公式(4)~(5)如下。

$$HQ = EDI / RfD \quad (4)$$

$$EDI = C_i \times CF_i / BW \quad (5)$$

式中：HQ 表示 OPFRs 人体摄入危险商数(hazard quotient, HQ)；EDI 为 OPFRs 每日摄入量(every day intake)，g/(kg·day)；RfD 为口服 OPFRs 暴露剂量值(reference dose)，g/(kg·day)； C_i 表示果实中 OPFRs 浓度水平(concentration)，μg/kg； CF_i 表示每天消耗果实质量(daily consumption)，g/day，根据中国居民膳食指南(2022)^[27]推荐量，成年人为 35 g，儿童为 10 g；BW 为体重(body weight)，kg，成人 60 kg，儿童 25 kg。HQ 值大于或等于 1，表示 OPFRs 人体摄入健康风险为高风险；HQ 值在 0.1 和 1.0 之间，表示 OPFRs 摄入风险为中风险；HQ 值小于 0.1，表示 OPFRs 人体摄入健康风险为低风险或者无风险。

表1 14种OPFRs的CAS号、定量限、检出限和回收率
Table 1 CAS number, limits of quantification, limits of detection and recovery rates of 14 kinds of OPFRs

类型	全称	简写	CAS号	定性/定量离子	定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率/%
烷烃类 (Alkyl-OPFRs)	磷酸三(丁氧基乙基)酯 (tributoxyethyl phosphate)	TBEP	78-51-3	199/299	1.0	0.3	86.7
	磷酸三辛酯 [tris(2-ethylhexyl) phosphate]	TEHP	78-42-2	113/211	1.5	0.5	89.5
	磷酸三乙酯 (triethyl phosphate)	TEP	78-40-0	155/117	1.5	0.5	81.7
	磷酸三丙酯 (tripropyl phosphate)	TPrP	513-08-6	183/141	1.5	0.4	114.2
	磷酸三丁酯 (tri-n-butyl phosphate)	TnBP	126-73-8	155/211	1.5	0.5	92.6
	磷酸三甲酯 (trimethyl phosphate)	TMP	512-56-1	368/165	1.5	0.4	93.1
	磷酸三(2-氯乙基)酯 [tris(2-chloroethyl) phosphate]	TCEP	115-96-8	249/251	1.5	0.5	83.5
氯代类 (Cl-OPFRs)	磷酸三(2-氯丙基)酯 [Tris(2-chloroisopropyl) phosphate]	TCPP	13674-84-5	277/279	1.5	0.5	92.6
	磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯 [tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate]	TDCIPP	13674-87-8	379/381	1.5	0.5	102.4
	磷酸三苯酯 (triphenyl phosphate)	TPhP	115-86-6	326/170	2.0	0.6	94.6
芳香烃类 (Aryl-OPFRs)	2-乙基己基二苯基磷酸酯 (2-ethylhexyl diphenyl phosphate)	EHDPP	1241-94-7	251/362	1.5	0.5	92.8
	磷酸三邻甲苯酯 (tri-o-cresyl phosphate)	ToCP	78-30-8	165/367	1.5	0.5	89.5
	三对甲苯基磷酸酯 (tri-p-cresyl phosphate)	TpCP	78-32-0	165/367	1.5	0.5	93.5
	三甲苯磷酸酯 (tri-m-cresyl phosphate)	TmCP	563-04-2	165/367	1.5	0.5	94.6

1.7 数据处理

采用 Microsoft Excel 2019 软件进行数据处理, 采用 Origin 2022 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 土壤和果实中 OPFRs 浓度分析

安徽省薄壳山核桃主产区产地土壤和果实中 14 种 OPFRs 检出浓度如表 2 所示。土壤中 Σ OPFRs 浓度范围为 162.33~394.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 305.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 检出浓度烷烃类 (Alkyl-OPFRs) > 氯代类 (Cl-OPFRs) > 芳香烃类 (Aryl-OPFRs), 浓度范围分别为 80.78~219.77、22.15~133.26 和 10.42~105.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值分别为 166.88、69.44 和 69.51 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。除 TEP 外, 其余 13 种 OPFRs 在土壤中均有检出, 其中 3 种烷烃类检出浓度较高, 分别为 TBEP、TEHP、TMP, 平均检出浓度分别为 51.76、52.62 和 44.47 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

安徽省薄壳山核桃果实中 Σ OPFRs 浓度范围为 127.57~310.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 223.93 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 均小于土壤

中 Σ OPFRs 的含量。薄壳山核桃果实中检出浓度烷烃类 (Alkyl-OPFRs) > 氯代类 (Cl-OPFRs) > 芳香烃类 (Aryl-OPFRs), 与土壤中检出规律一致, 浓度范围分别为 48.12~180.11、27.37~137.37 和 20.20~94.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值分别为 98.54、69.50 和 55.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 低于土壤中 OPFRs 含量。14 种 OPFRs 在果实中均有检出, 其中烷烃类 TEP 检出浓度最低, TEHP 检出浓度最高, 平均值为 46.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 与土壤中检出规律一致。

2.2 土壤和果实中 OPFRs 组成分析

安徽省薄壳山核桃主产区土壤中 14 种 OPFRs 组成如图 1 所示。从平均值和中位值来看, 土壤中 3 种 OPFRs 组成排序为: 烷烃类 > 芳香烃类 > 氯代类。烷烃类 OPFRs 中, TBEP 和 TEHP 是检出浓度最高的单体, 浓度分别为 51.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 52.62 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 占检出浓度的平均值均为 17%。TCPP 和 ToCP 分别是氯代类和芳香烃类 OPFRs 中主要的检出单体, 检出平均浓度分别是 30.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 32.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 占检出浓度的平均值分别为 10% 和 11%。从整体分析, TBEP、TEHP 和 TMP 是检出浓度占比最高的 3 种化合物, 均为烷烃类, 平均占比分别为 17%、17% 和 15%, 与土壤中 OPFRs 单体浓度含量大小排序一致。

表 2 土壤和果实中 OPFRs 检出浓度
Table 2 Concentration ranges of OPFRs in soil and nuts

OPFRs	土壤			果实		
	浓度范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出率/%	浓度范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出率/%
TBEP	15.90~79.27	51.76	100.00	ND~34.65	7.77	93.33
TEHP	26.70~75.80	52.62	100.00	16.31~90.00	46.82	100.00
TEP	ND	ND	0.00	ND~7.32	2.14	13.33
TPrP	ND~7.45	5.46	86.67	ND~9.26	5.68	86.67
TnBP	3.61~17.70	11.06	100.00	8.14~15.02	11.06	100.00
TMP	ND~80.00	44.47	80.00	ND~72.07	25.08	86.67
Alkyl-OPFRs	80.78~219.77	166.88	100.00	48.12~180.11	98.54	100.00
TCEP	2.31~29.11	16.76	100.00	5.21~46.12	17.06	100.00
TCPP	16.01~47.87	30.24	100.00	13.82~74.33	33.35	100.00
TDCIPP	ND~81.33	22.44	93.33	5.84~73.68	19.10	100.00
Cl-OPFRs	22.15~133.26	69.44	100.00	27.37~137.37	69.50	100.00
TPhP	ND~11.24	7.88	93.33	ND~6.54	5.08	73.33
EHDPP	2.14~31.33	12.38	100.00	ND~26.00	6.07	73.33
ToCP	2.87~60.33	32.78	100.00	6.88~75.04	28.31	100.00
TpCP	ND~16.15	8.90	86.67	ND~12.82	6.96	93.33
TmCP	ND~11.41	7.56	93.33	ND~53.59	9.46	73.33
Aryl-OPFRs	10.42~105.25	69.51	100.00	20.20~94.59	55.89	100.00
Σ OPFRs	162.33~394.48	305.83	100.00	127.57~310.81	223.93	100.00

注: ND 表示未检出。

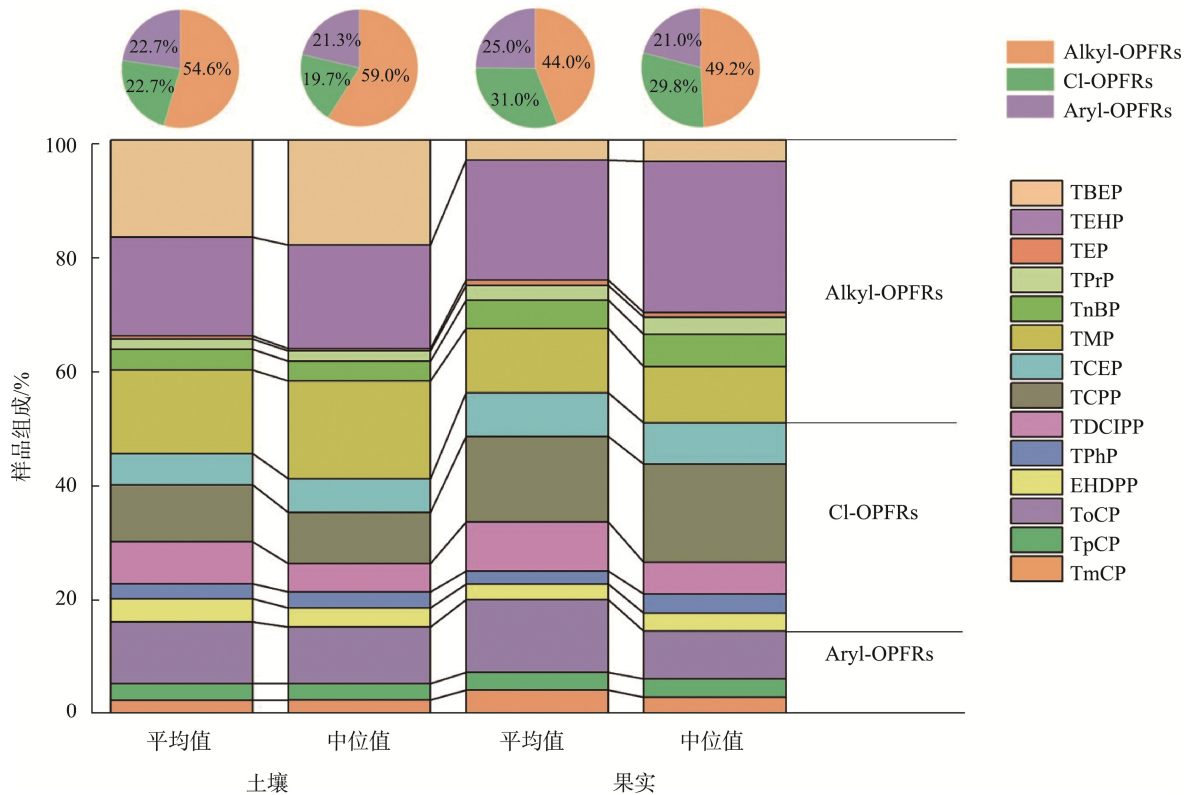


图 1 土壤和果实中 OPFRs 浓度百分比柱状堆积图
Fig.1 Histogram of OPFRs concentration percentage in soil and nuts

如图 1 所示, 薄壳山核桃果实中 OPFRs 组成烷烃类 (Alkyl-OPFRs)>氯代类(Cl-OPFRs)>芳香烃类(Aryl-OPFRs), 烷烃类中, TEHP 是检出浓度最高的单体, 检出浓度平均值为 46.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 占检出浓度的平均值为 21%。TCPP 和 ToCP 分别是芳香烃类和氯代类 OPFRs 中主要的检出单体, 检出平均浓度分别是 33.35 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 28.31 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 分别占检出浓度的 15%和 13%。所有检出 OPFRs 中, TEHP、TCPP 和 ToCP 是占比最高的 3 种化合物, 平均占比分别为 21%、15%和 13%。

2.3 土壤和果实中 OPFRs 相关性分析

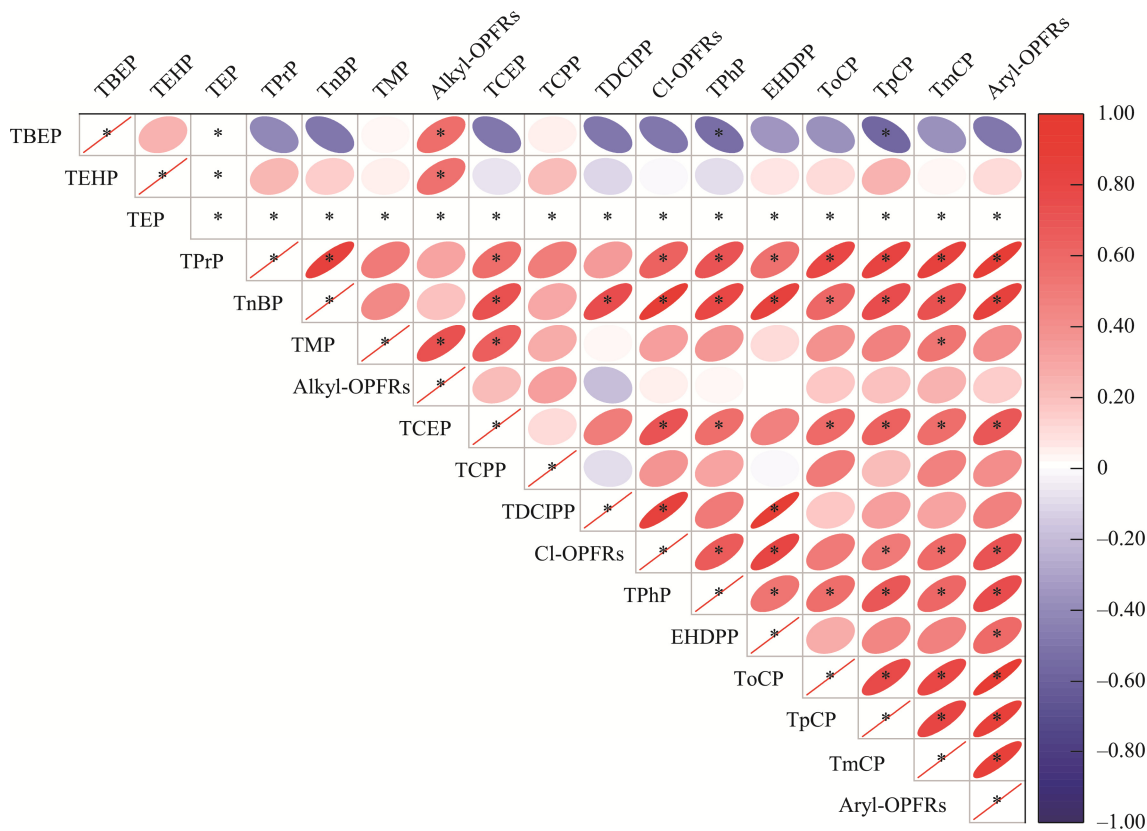
采用斯皮尔曼相关性分析来研究土壤和果实中 OPFRs 可能的污染来源。土壤中 14 种 OPFRs 相关性分析如图 2 所示。TPrP 分别与 TnBP ($R^2=0.85, P\leq 0.05$)、TmCP ($R^2=0.85, P\leq 0.05$)、EHDPP 分别与 TnBP ($R^2=0.85, P\leq 0.05$)、TDCIPP ($R^2=0.92, P\leq 0.05$)呈显著正相关, 表明土壤中这些化合物可能具有相同的来源。TBEP 分别与 TPhP ($R^2=-0.53, P\leq 0.05$)、TpCP ($R^2=-0.56, P\leq 0.05$)呈显著负相关, 表明土壤中这些化合物可能具有不同的来源。

土壤和果实中 OPFRs 浓度相关性分析如图 3 所示。TCEP 与 TDCIPP ($R^2=0.75, P\leq 0.05$)、TPrP 与 TnBP ($R^2=0.67, P\leq 0.05$)、ToCP 与 TpCP ($R^2=0.61, P\leq 0.05$)呈显

著正相关, 推测果实中这几种污染物可能主要来源于土壤。TPrP 与 TEP ($R^2=-0.55, P\leq 0.05$)呈显著负相关, 表明果实中的这几种污染物除了来源于土壤之外, 还可能来源于其他途径。

2.4 土壤中 OPFRs 生态风险评估

薄壳山核桃种植土壤生态风险评估如表 3 所示。除 ToCP、TpCP、TmCP 未获得相关毒理学数据外, 其余 11 种 OPFRs 计算了生态风险。从均值上看, 11 种 OPFRs 的 RQ 值范围为 3.50×10^{-5} ~0.47, RQ 值在 0.1 和 1.0 之间的有 3 种, 分别为 TDCIPP、TPhP、EHDPP, 表示为中等生态风险; 其余 8 种 OPFRs 的 RQ 值在 0.1 以下, 表示生态风险为低风险。从 RQ 值分布范围上看, TDCIPP 的 RQ 值在 2.70×10^{-2} ~1.46 之间, 生态风险从低风险到高风险之间; TPhP 生态风险从 0.12~0.67, 生态风险范围为中风险; EHDPP 生态风险从 0.04~0.64, 生态风险从低风险到中风险; 其余 8 种 OPFRs 的 RQ 值均小于 0.1, 生态风险为低风险。综合得出, 烷烃类均为低风险, 芳香烃类中 TPhP、EHDPP 和氯代类 TDCIPP 为中风险。当 $RQ<0.1$, 也即低风险或者无风险, 从毒理学角度分析, 低风险意味着 OPFRs 污染对生态环境造成的影响几乎可以忽略不计, 对生物多样性的影响微乎其微。当 RQ 为中风险时($0.1<RQ<1$), 土壤中 OPFRs 污染会造成一定的



注: *表示显著差异, $P<0.05$ 。下同。

图 2 土壤中 OPFRs 相关性分析

Fig.2 Correlation analysis of OPFRs in soil

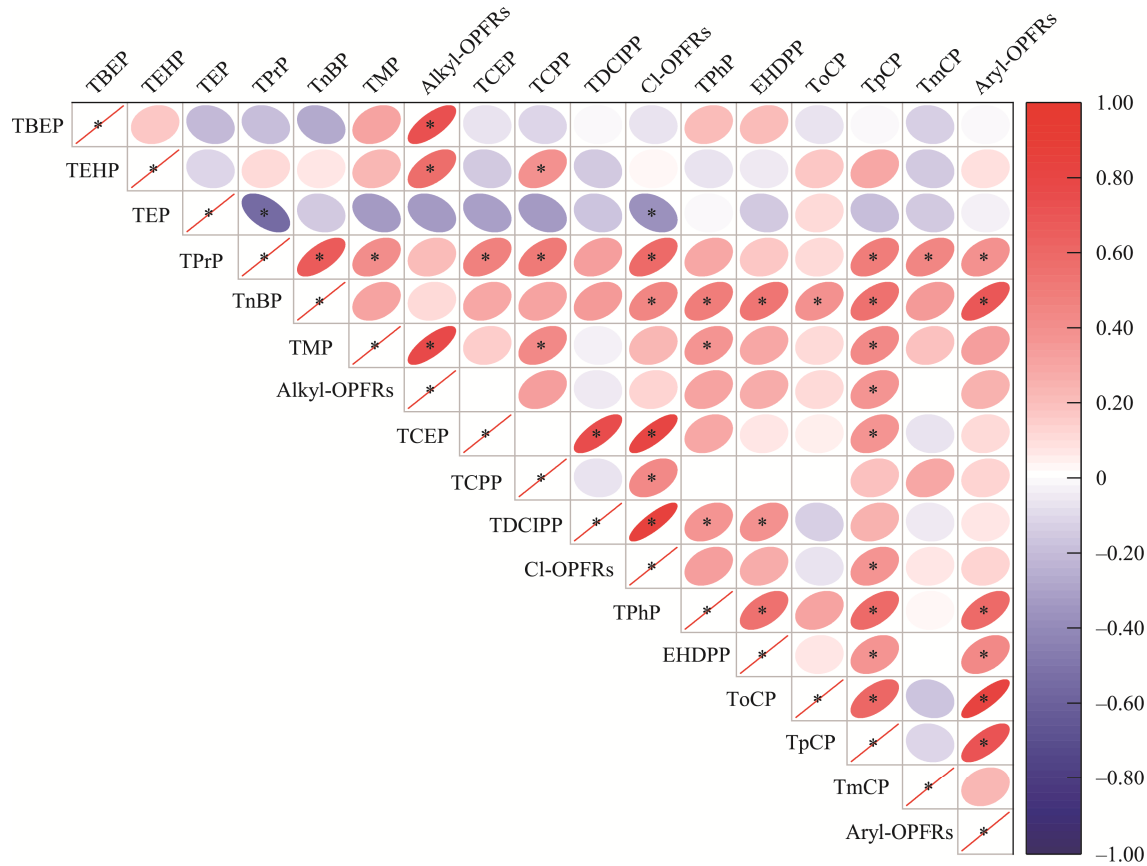


图 3 土壤和果实中 OPFRs 相关性分析
Fig.3 Correlation analysis of OPFRs in soil and nuts

表 3 土壤生态风险评价
Table 3 Ecological risk assessment of soils

OPFRs	有机碳分配系数 (log K_{oc})	PNEC _{aqua} /(ng/L)	PNEC _{soil} /(μ g/kg)	RQ	
				范围	平均值
TBEP	4.83	13000 ^a	17578.16	$9.00 \times 10^{-4} \sim 4.51 \times 10^{-3}$	2.94×10^{-3}
TEHP	6.87	10000 ^a	1482620.50	$1.80 \times 10^{-5} \sim 5.10 \times 10^{-5}$	3.50×10^{-5}
TEP	1.68	1600000 ^a	1531.62	9.80×10^{-4}	9.80×10^{-4}
TPrP	2.83	252000 ^b	3407.46	$4.40 \times 10^{-4} \sim 2.19 \times 10^{-3}$	1.60×10^{-3}
TnBP	3.28	66000 ^a	2515.21	$1.44 \times 10^{-3} \sim 7.04 \times 10^{-3}$	4.40×10^{-3}
TMP	4.36	7010000 ^b	3211796.40	$4.70 \times 10^{-7} \sim 2.50 \times 10^{-5}$	1.40×10^{-5}
TCEP	2.48	330000 ^b	1993.17	$1.16 \times 10^{-3} \sim 1.46 \times 10^{-2}$	8.41×10^{-3}
TCPP	2.71	120000 ^a	1230.87	$1.30 \times 10^{-2} \sim 3.89 \times 10^{-2}$	2.46×10^{-2}
TDCIPP	2.35	12400 ^a	55.52	$2.70 \times 10^{-2} \sim 1.46$	0.40
TPhP	3.72	160 ^a	16.79	0.12~0.67	0.47
EHDPP	4.21	150 ^a	48.65	0.04~0.64	0.25
ToCP	NA	NA	NA	NA	NA
TpCP	NA	NA	NA	NA	NA
TmCP	NA	NA	NA	NA	NA
Σ OPFRs	/	/	/	0.24~2.82	1.17

注: NA 表示未获得; K_{oc} 表示土壤吸收系数; a 来自于文献[1]; b 来自于文献[28]。/为未有此数据,下同。

表 4 人体摄入健康风险评估
Table 4 Health risk assessment of human ingestion

OPFRs	RfD /[ng/(kg·day)]	EDI/[ng/(kg·day)]		HQ	
		儿童	成人	儿童	成人
TBEP	1500 ^a	3.11	4.53	2.07×10 ⁻³	3.02×10 ⁻³
TEHP	100000 ^a	18.73	27.31	1.90×10 ⁻⁴	2.70×10 ⁻⁴
TEP	125000 ^a	0.86	1.25	6.80×10 ⁻⁶	1.00×10 ⁻⁵
TPrP	NA	2.27	3.31	/	/
TnBP	10000 ^a	4.42	6.45	4.40×10 ⁻⁴	6.50×10 ⁻⁴
TMP	NA	10.03	14.63	/	/
TCEP	7000 ^a	6.82	9.95	9.74×10 ⁻⁴	1.42×10 ⁻³
TCPP	10000 ^a	13.34	19.45	1.33×10 ⁻³	1.95×10 ⁻³
TDCIPP	20000 ^a	7.64	11.14	3.80×10 ⁻⁴	5.60×10 ⁻⁴
TPhP	70000 ^a	2.03	2.96	2.90×10 ⁻⁵	4.20×10 ⁻⁵
EHDPP	15000 ^a	2.43	3.54	1.60×10 ⁻⁴	2.40×10 ⁻⁴
ToCP	NA	11.32	16.52	/	/
TpCP	NA	2.78	4.06	/	/
TmCP	NA	3.79	5.52	/	/
ΣOPFRs	/	/	/	5.59×10 ⁻³	8.15×10 ⁻³

注: NA 表示未获得; a 来自于文献[20]。

生态风险, 这主要是 OPFRs 污染会导致动植物体内细胞信号传导异常, 从而影响正常的生命活动, 例如能量代谢异常, 物质合成和转运受阻、免疫力下降、部分细胞凋亡等, 并且影响土壤中微生物群落结构, 最终对污染区域的生态系统产生不利影响^[29]。由于 OPFRs 具有疏水性和化学性质稳定性, 其进入生物体后容易富集在脂肪含量较高的组织或器官中, 并且在食物链中进行富集, 这意味着越是食物链顶端的消费者, 体内富集的 OPFRs 浓度越高, 由此产生的风险越高。

2.5 果实中 OPFRs 健康风险评估

薄壳山核桃果实中人体每日 OPFRs 摄入量(EDI)和人体摄入健康风险评估(HQ)如表 4 所示。TEHP 每日摄入量最高, 儿童和成人分别为 18.73 ng/(kg·day)、27.31 ng/(kg·day), 其次是 TCPP, 儿童和成人每日摄入量分别为 13.34 ng/(kg·day)、19.45 ng/(kg·day)。除去 TPrP、TMP、ToCP、TpCP、TmCP 人体摄入健康风险评估数据无法获得, TBEP 在儿童和成人摄入风险较高, 分别为 2.07×10⁻³、3.02×10⁻³; TCPP 人体摄入健康风险次之, 儿童和成人分别为 1.33×10⁻³和 1.95×10⁻³。TEHP 相较于 TBEP 每日摄入量较高而 HQ 值较小, 主要是由于 TBEP 口服暴露剂量值(RfD)较小, 从而导致 TBEP 人体健康风险评估值较高。综合比较, 成人 EDI 和 HQ 均高于儿童, 但总体 HQ 值均小于 0.1, 为低风险, 说明安徽省薄壳山核桃人体摄入健康风险较低。

3 讨论

本研究土壤 OPFRs 检出平均浓度为 305.83 μg/kg, 与国内外其他土壤相比, 高于成都市主城区土壤 99.9 ng/g^[30]、浙江省土壤 24.87 ng/g^[31]、青藏高原表层土壤 12.6 ng/g^[17]、中国水稻田土壤 64.74 μg/kg^[20]; 低于重庆市街道灰尘 794 ng/g^[32]、中国电子垃圾回收地区表层土壤 829 ng/g^[10]; 与长三角农田土壤 209.61 μg/kg^[19]、中国农田土壤 230 ng/g^[33] 检出浓度接近。人类活动是导致 OPFRs 污染最主要的原因, 例如电子垃圾拆解区域周边农田土壤中 OPFRs 检出浓度显著高于其它农田土壤^[10], 城市土壤中检出浓度高于农村土壤^[34], 这主要是因为电子产品中含有大量 OPFRs, 拆解过程中 OPFRs 释放到周边土壤中, 造成土壤中 OPFRs 浓度显著高于其他地区, 而城市中由于人口密集和工商业活动集中, 各种污染物排放强度大, 导致城市土壤中 OPFRs 检出浓度普遍高于农村土壤。此外, 季节也会影响土壤中 OPFRs 浓度, 例如夏季高于秋季^[35], 这主要是因为夏季温度高于秋季, 温度越高, 污染物迁移扩散速率越快, 土壤是 OPFRs 的汇, 夏季迁移扩散至土壤中 OPFRs 的含量高于其他季节。果实中 OPFRs 检出平均浓度为 223.93 μg/kg, 高于中国茶叶 17.6 ng/g^[36]、太湖鱼类 1.91 ng/g^[25] 检出浓度; 低于莱州湾虾体内(477.8 μg/kg)检出浓度^[26]和北江中上游沉积物 346.46 ng/g^[11] 检出浓度。此外, 不同的样品前处理方法也会导致检测有差异, 例如采用索氏提取法可以尽可能将目标污染物从土壤中提取^[37], 但该方法需要消耗大量

提取溶剂,并且需要长时间提取(一般需要 24 h);加速溶剂萃取法相比于索氏提取法,具有较高的提取效率,但该方法对实验设备要求较高^[18];而采用固液萃取方法具有效率高、设备要求低的优点,但可能存在对土壤中目标物提取不彻底的问题,造成检测误差。中国西部某大型城市土壤中,烷烃类为主要污染物^[37],与本研究结果相一致。尼泊尔土壤 OPFRs 中 TMPP 占比最高,为 35%~49%,其次是 TCIPP^[38];青藏高原表层土壤中主要污染单体是 TNBP 与 TCEP^[17];中国三峡大坝地区土壤中 TMPP 和 EHDPP 占比最高,占 Σ OPFRs 的 90%^[39];中国 4 省农田土壤中 TEHP 浓度最高为 143 ng/g,占 Σ OPFRs 的 63%^[33];中国居民住宅地土壤和中国电子回收地区灰尘和土壤中 TCIPP 含量最高^[10,40]。以上研究与本研究 OPFRs 单体在土壤中占比不同,表明不同区域、不同类型土壤中 OPFRs 单体占比会有一些的差异。

TEHP 和 TBEP 是薄壳山核桃土壤中污染浓度最高的两类单体,TEHP 主要用作聚氯乙烯塑料管中,TBEP 主要用作聚氯乙烯增塑剂、橡胶制品以及地板抛光剂^[41],农田中 OPFRs 主要来源于塑料地膜使用^[42]。水稻中 OPFRs 主要来源于大气沉降,通过降水渗入土壤,最后被水稻吸收^[35];中国西藏高海拔地区土壤 EHDPP 为主要污染物,推测建筑材料和大气沉降是主要来源^[41]。本研究中采集的薄壳山核桃林地主要位于城郊,推测薄壳山核桃土壤中 OPFRs 来源有大气沉降,结合上文分析,大气沉降主要来源有城市中塑料制品、造纸、建筑装潢等。

本研究中,烷烃类 RQ 值均小于 0.1 为低风险,芳香烃类中 TPhP、EHDPP 和氯代类 TDCIPP 风险熵值在 0.1~1.0 之间为中风险。与国内外其他研究相比,中国电子垃圾回收地区表层土壤中 TMPP (RQ 值: 68.5)、TPhP (RQ 值: 2.33)、TCEP (RQ 值: 1.42) RQ 值大于 1,存在高风险,TCIPP (RQ 值: 0.81)、TDCIPP (RQ 值: 0.55)、EHDPP (RQ 值: 0.14) 风险熵值在 0.1 到 1 之间^[10],存在中风险,表明电子垃圾回收地区的 OPFRs 存在的生态风险高于本研究。电子垃圾回收地区的河流中主要污染单体是 TCPP 和 TPhP,生态风险在中风险和高风险之间,其余单体 RQ 值小于 0.1 为低风险,生态风险略高于本研究,表明电子回收地区河流存在一定的污染风险^[15]。中国西藏高海拔地区土壤 EHDPP 存在中等生态风险(RQ=0.30~0.83),其余 OPFRs 单体为低风险^[41];中国大陆地区农田土壤除 TEHP 存在中风险,其余单体 RQ 值均小于 0.1,均为低风险,以上研究与薄壳山核桃种植土壤生态风险得出结果相似。

太湖鱼类 EDI 儿童略高于成人,可能由于成人鱼类摄入量与体重的比例(0.71)略低于儿童(0.82)有关^[25];成人摄入米饭健康风险高于儿童,可能是由于成人摄入更多的大米造成的^[5];本研究中成人果实摄入量与体重的比例略大于儿童,可能导致成人摄入 OPFRs 的健康风险高于儿童。

中国水稻中 OPFRs 人体健康风险评估为低风险^[20];中国居民住宅地土壤中 OPFRs 对居民的身体健康风险可以忽略^[40];电子拆解厂周边大气 OPFRs 非致癌风险可以忽略,并且随着时间的推移而减少^[43];以上研究与本研究中人体摄入薄壳山核桃整体风险为低风险一致。

为全面了解薄壳山核桃产地土壤和果实中污染物污染特征和分布规律,应扩大污染监测范围(污染区域和污染物种类),增加土壤和果实样本量分析,深入研究产地土壤和果实中污染物来源,明确土壤污染对果实安全品质的影响,持续监测果实中污染物浓度和人体摄入健康风险,为薄壳山核桃种植选址和种植管理提供参考依据。

4 结论

对安徽省薄壳山核桃土壤和果实中 14 种 OPFRs 检测发现,土壤中 Σ OPFRs 浓度范围为 162.33~394.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均值为 305.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$,3 种烷烃类检出浓度最高,分别为 TBEP、TEHP、TMP,平均检出浓度分别为 51.76、52.62 和 44.47 $\mu\text{g}/\text{kg}$;果实中 Σ OPFRs 浓度范围为 127.57~310.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均值为 223.93 $\mu\text{g}/\text{kg}$,TEHP 检出浓度最高,平均值为 46.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。土壤中组成占比最多的为 TBEP、TEHP、TMP,与土壤中 OPFRs 单体浓度含量大小排序一致;果实中组成占比最多的为 TEHP、TCPP、以及 ToCP。相关性分析表明,土壤和果实中 TPrP 与 TEP 含量具有显著负相关,TPrP 与 TnBP、TCEP 与 TDCIPP、ToCP 和 TpCP 具有相同来源。薄壳山核桃种植土壤生态风险评价(RQ)结果表明,TPhP、EHDPP 和 TDCIPP 为中风险,其余生态风险为低风险。薄壳山核桃果实人体摄入健康风险评估 HQ 值均小于 0.1,为低风险,表明安徽省薄壳山核桃人体摄入健康风险处于较低水平。

参考文献

- [1] 白云松,付青,涂响,等.北江中上游流域阻燃剂污染特征和风险评估[J].环境科学研究,2023,36(4):704-714.
- BAI YS, FU Q, TU X, *et al.* Pollution characteristics and risk assessment of flame retardants in middle and upper reaches of Beijiang river basin [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2023, 36(4): 704-714.
- [2] 李丽梅,李红艳,陶勇达,等.黄骅市冬枣和果园土壤中重金属元素分析与膳食暴露风险评估[J].食品安全质量检测学报,2022,13(17):5671-5678.
- LI LM, LI HY, TAO YD, *et al.* Risk assessment of dietary exposure and analysis of heavy metals in orchards soil and *Ziziphus jujuba* Mill. cv. 'Dongzao' fruit in Huanghua City [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(17): 5671-5678.
- [3] 吴梅,陈祝军,陈蓉,等.茶叶、袋装茶以及茶粉中 15 种金属及类金属含量及健康风险评估[J].食品安全质量检测学报,2024,15(16):98-106.
- WU M, CHEN ZJ, CHEN R, *et al.* Content of 15 kinds of metal and

- metalloid in tea, tea bag and tea powder and their health risk assessment [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(16): 98–106.
- [4] HU WX, GAO P, WANG L, *et al.* Endocrine disrupting toxicity of aryl organophosphate esters and mode of action [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 53(1): 1–18.
- [5] WANG Y, ZHANG ZH, BAO MJ, *et al.* Characteristics and risk assessment of organophosphate esters and phthalates in soils and vegetation from Dalian, Northeast China [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 284: 117532–117538.
- [6] 薛倩倩, 魏扬, 田瑛泽, 等. 2019—2020年天津市津南区多环芳烃和有机磷阻燃剂气固分配特征及健康风险评估[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(1): 30–39.
- XUE QQ, WEI Y, TIAN YZ, *et al.* Characteristics, gas-particle partitioning, and health risks of PM_{2.5}-bound PAHs and OPEs from 2019 to 2020 in Jinnan district, Tianjin [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(1): 30–39.
- [7] ZENG XY, HU QP, ZHANG JW, *et al.* Regional distribution of atmospheric organophosphate tri-/diesters in the Pearl River Delta: Possible emission, photo-degradation, and atmospheric transportation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(11): 4415–4423.
- [8] LI J, TANG J, MI W, *et al.* Spatial distribution and seasonal variation of organophosphate esters in air above the Bohai and Yellow Seas, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(1): 89–97.
- [9] CHEN YQ, ZHANG Q, LUO TW, *et al.* Occurrence, distribution and health risk assessment of organophosphate esters in outdoor dust in Nanjing, China: Urban vs. rural areas [J]. *Chemosphere*, 2019, 231: 41–50.
- [10] WANG Y, SUN HW, ZHU HK, *et al.* Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants (OPFRs) in soil and outdoor settled dust from a multi-waste recycling area in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 625: 1056–1064.
- [11] CAO ZG, XU FC, COVACI A, *et al.* Distribution patterns of brominated, chlorinated, and phosphorus flame retardants with particle size in indoor and outdoor dust and implications for human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8839–8846.
- [12] HUANG QZ, MAO X, PAN F, *et al.* Organophosphate esters in source, finished, and tap water in Wuhan, China [J]. *Chemosphere*, 2023, 325: 138288.
- [13] YANG JT, LUO Y, CHEN M, *et al.* Occurrence, spatial distribution, and potential risks of organic micropollutants in urban surface waters from Qinghai, northwest China [J]. *Chemosphere*, 2023, 318: 137819.
- [14] XING LQ, ZHANG Q, SUN X, *et al.* Occurrence, distribution and risk assessment of organophosphate esters in surface water and sediment from a shallow Freshwater Lake, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 636: 632–640.
- [15] LI HR, GUARDIA MJL, LIU HH, *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.
- [16] 卢燕. 北江清远段多氯代烃和有机磷阻燃剂的污染特征研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2021.
- LU Y. Study on the contamination profiles of polychlorohydrocarbons and organophosphorus flame retardants in the Qingyuan Section of Beijiang River [D]. Gangzhou: Guangdong University of Technology, 2021.
- [17] ZHANG ZH, XU Y, WANG Y, *et al.* Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants in the typical soil profiles of the Tibetan Plateau, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 807: 150519–150525.
- [18] WANG Y, YAO YM, LI WH, *et al.* A nationwide survey of 19 organophosphate esters in soils from China: Spatial distribution and hazard assessment [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 671: 528–535.
- [19] HAN YX, ZHAO JT, LI ZH, *et al.* Distribution, traceability, and risk assessment of organophosphate flame retardants in agricultural soils along the Yangtze River Delta in China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31(28): 41013–41024.
- [20] LI M, FEI JM, ZHANG ZH, *et al.* Organophosphate esters in Chinese rice: Occurrence, distribution, and human exposure risks [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 862: 160915.
- [21] JEONG ES, HAN TG, KIM JH, *et al.* Occurrence of organophosphate flame retardants in agricultural products from Korean markets [J]. *Food Control*, 2025, 168: 110924.
- [22] WANG X, WANG WY, ZHU QQ, *et al.* Organophosphate esters in foodstuffs from multiple provinces in China: Possible sources during food processing and implications for human exposure [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70: 8609–8618.
- [23] GBADAMOSJ MR, ABDALLAH MAE, HARRAD S. Organophosphate esters in UK diet; exposure and risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 849: 158368.
- [24] LI JH, ZHAO LM, LETCHER RJ, *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.
- [25] YAN Y, LUO MQ, QI ZH, *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.
- [26] HE WY, DING JQ, LIU WN, *et al.* Occurrence, bioaccumulation and trophic transfer of organophosphate esters in marine food webs: Evidence from three bays in Bohai Sea, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 861: 160658.
- [27] 中国营养学会. 中国居民膳食指南(2022)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2022.
- Chinese Nutrition Society. *The Chinese dietary guidelines (2022)* [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2022.
- [28] 张璐涛. 黄东海典型区域新污染物有机磷阻燃剂的污染特征及生态风险研究[D]. 济南: 山东大学, 2023.

- ZHANG LT. Pollution characteristics and ecological risks of emerging pollutant organophosphorus flame retardants in typical areas of the Yellow Sea and East China Sea [D]. Jinan: Shandong University, 2023.
- [29] KHANI L, MARTIN L, PULASKI L. Cellular and physiological mechanisms of halogenated and organophosphorus flame retardant toxicity [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 897: 165272.
- [30] 印红玲, 李世平, 叶芝祥, 等. 成都市土壤中有机磷阻燃剂的污染特征及来源分析[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(2): 606–613.
- YIN HL, LI SP, YE ZX, *et al.* Pollution characteristics and sources of OPEs in the soil of Chengdu City [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(2): 606–613.
- [31] 李欣红. 浙江省土壤 OPFRs 及 PAHs 污染特征与风险研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2019.
- LI XH. OPFRs and PAHs in soils of Zhejiang Province, China: Levels, distribution, sources, and risks assessment [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2019.
- [32] HE MJ, YANG T, YANG ZH, *et al.* Occurrence and distribution of organophosphate esters in surface soil and street dust from Chongqing, China: Implications for human exposure [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, 73(3): 349–361.
- [33] ZHANG Q, WANG YX, JIANG XX, *et al.* Spatial occurrence and composition profile of organophosphate esters (OPEs) in farmland soils from different regions of China: Implications for human exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 276: 116729.
- [34] CHEN MH, JIA SM, YANG PF, *et al.* Health risk assessment of organophosphate flame retardants in soil across China based on Monte Carlo Simulation [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2023, 85(2): 129–139.
- [35] ZHANG ZG, LIN GL, LIN T, *et al.* Occurrence, behavior, and fate of organophosphate esters (OPEs) in subtropical paddy field environment: A case study in Nanning City of South China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115675.
- [36] WANG X, DONG SJ, ZHU QQ, *et al.* Nationwide investigation on organophosphate flame retardants in tea from China: Migration from packaging materials and implications for global risk assessment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(33): 14786–14796.
- [37] WANG C, YUAN RY, WEI SQ, *et al.* Occurrence, correlation, and partitioning of organophosphate esters in soil and tree bark from a megacity, Western China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 32(2): 4359–4371.
- [38] YADAV IC, DEVI NL, LI J, *et al.* Organophosphate ester flame retardants in Nepalese soil: Spatial distribution, source apportionment and air-soil exchange assessment [J]. *Chemosphere* 2018, 190: 114–123.
- [39] HE MJ, YANG T, YANG ZH, *et al.* Current state, distribution, and sources of phthalate esters and organophosphate esters in soils of the three gorges reservoir region, China [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2018, 74(3): 502–513.
- [40] HE JH, LI JF, MA LY, *et al.* Large-scale distribution of organophosphate esters (flame retardants and plasticizers) in soil from residential area across China: Implications for current level [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697: 133997–134007.
- [41] YOU J, CHEN ZM, HOU XY, *et al.* Occurrence, potential sources and risks of organophosphate esters in the high-elevation region, Tibet, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 151348.
- [42] HAN BJ, CHEN LY, LI YJ, *et al.* Spatial distribution and risk assessment of 11 organophosphate flame retardants in soils from different regions of agricultural farmlands in mainland China [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 842: 156806.
- [43] YUE CC, MA ST, LIU RR, *et al.* Pollution profiles and human health risk assessment of atmospheric organophosphorus esters in an e-waste dismantling park and its surrounding area [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806(3): 151206.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)