

吕占禄,郑玲,朱婷婷,等.典型电子工业企业周边有机磷酸酯的环境污染特征及其人群健康风险评估[J].中国环境科学,2025,45(6):3460-3471.

Lü Z L, Zheng L, Zhu T T, et al. The pollution characteristics and population health risk assessment of organophosphorus esters around the typical electronic industry [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):3460-3471.

典型电子工业企业周边有机磷酸酯的环境污染特征及其人群健康风险评估

吕占禄^{1,2},郑玲¹,朱婷婷³,叶璞³,贵春燕^{1,4},罗斌⁴,郭凌川^{1*} (1.中国环境科学研究院,环境基准标准与风险管控全国重点实验室,国家环境保护化学品生态效应与风险评估重点实验室,北京 100012; 2.兰州大学大气科学学院,半干旱气候变化教育部重点实验室,甘肃兰州 730000; 3.深圳市环境科学研究院,国家环境保护饮用水水源地管理技术重点实验室,深圳市水环境中新型污染物检测与控制重点实验室,广东深圳 518001; 4.兰州大学公共卫生学院,劳动卫生与环境卫生学研究所,甘肃兰州 730000)

摘要:为探究有机磷酸酯(OPEs)在电子工业周边环境行为,采用超高效液相色谱-串联质谱联用仪(UPLC-MS/MS)测定深圳市典型电子行业企业周边环境土壤、大气和废水样品中 18 种 OPEs 的浓度水平,使用相关性分析和主成分分析解析其污染来源,并评估不同年龄段人群的健康风险水平.结果表明各环境介质中 18 种 OPEs 的检出率在 40.9%~100.0%之间,在 34 个土壤样品、21 个大气样品和 30 个废水样品中 Σ 18OPEs 的均值分别为 283ng/g(12.2~857ng/g)、 4.48×10^5 pg/m³(3.12×10^3 ~ 2.95×10^6 pg/m³)和 1.11×10^6 ng/L(5.39×10^5 ~ 2.73×10^6 ng/L),三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯(AO168=O)、三(4-叔丁基苯基)磷酸酯(T4tBPP)、磷酸三(2-氯丙基)酯(TCPP)和双酚 A 双(二苯基磷酸酯)(BPADP)是各介质中主要的 OPEs;相关性和主成分分析结果表明,电子行业企业周边环境中 OPEs 污染主要受工业生产排放和交通排放的影响.不同年龄段人群经多种途径暴露于土壤和大气中 OPEs 的非致癌和致癌健康风险处于可接受水平,但 OPEs 长期累积暴露的健康风险依然不容忽视.

关键词:有机磷酸酯; 电子工业; 污染特征; 来源分析; 健康风险评估

中图分类号: X503.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)06-3460-12

The pollution characteristics and population health risk assessment of organophosphorus esters around the typical electronic industry. LÜ Zhan-lu^{1,2}, ZHENG Ling¹, ZHU Ting-ting³, YE Pu³, GUI Chun-yan^{1,4}, LUO Bin⁴, GUO Ling-Chuan^{1*} (1.State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, State Environmental Protection Key Laboratory of Ecological Effect and Risk Assessment of Chemicals, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2.Key Laboratory of Semi-Arid Climate Change of Ministry of Education, College of Atmospheric Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 3.State Environmental Protection Key Laboratory of Drinking Water Source Management and Technology, Shenzhen Key Laboratory of Emerging Contaminants Detection and Control in Water Environment, Guangdong Engineering Research Center of Low Energy Sewage Treatment, Shenzhen Academy of Environmental Sciences, Shenzhen 518001, China; 4.Institute of Occupational Health and Environmental Health, School of Public Health, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China). *China Environmental Science*, 2025,45(6): 3460~3471

Abstract: To investigate the environmental behavior of organophosphate esters (OPEs) in the surroundings of the electronics industry, an ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was used to determine the concentration levels of 18 OPEs in soil, atmospheric, and wastewater samples, which were collected from surrounding areas of typical electronic industry enterprises in Shenzhen. Correlation analysis and principal component analysis (PCA) were applied to identify pollution sources, and the health risk levels of people of different age groups were evaluated. The results indicated that the detection rates of 18 OPEs in various environmental media were found to range between 40.9% and 100.0%. In 34 soil samples, 21 atmospheric samples, and 30 wastewater samples, the mean concentrations of Σ 18 OPEs were determined to be 283ng/g (12.2~857ng/g), 4.48×10^5 pg/m³(3.12×10^3 ~ 2.95×10^6 pg/m³), and 1.11×10^6 ng/L (5.39×10^5 ~ 2.73×10^6 ng/L), respectively. Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate (AO168=O), tris(4-tert-butylphenyl) phosphate (T4tBPP), tris(2-chloropropyl) phosphate (TCPP), and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) (BPADP) were identified as the predominant OPEs across all media. The correlation and principal component analysis (PCA) results demonstrated that OPE contamination in the vicinity of electronic industry enterprises was

收稿时间: 2024-10-09

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2023YSKY-35)

* 责任作者, 副研究员, glcbzbs@126.com

predominantly influenced by industrial production emissions and traffic-related discharges. Non-carcinogenic and carcinogenic health risks associated with multi-pathway exposure to OPEs in soil and atmospheric media across different age groups were found to remain within acceptable thresholds; however, the health risks posed by long-term cumulative OPE exposure were identified as requiring sustained scientific attention.

Key words: organophosphorus esters; electronics industry; pollution characteristics; source analysis; health risk assessment

有机磷酸酯(OPEs)作为传统溴系阻燃剂的替代产品,通过物理混合的方式被广泛添加到电子设备、纺织品、塑料材料、乳胶漆、地板蜡和胶水等产品中,还被用作增塑剂和消泡剂^[1-2],在产品生产和使用过程中 OPEs 极易通过磨损、浸出、溶解和挥发等多种方式释放进入周边环境^[3-4]。目前,OPEs 作为备受国际社会关注的新污染物,已在环境空气(室内/室外)^[5-6]、水体(饮用水/地表水)^[7-8]、灰尘(室内/车内)^[9-10]、土壤(底泥/淤泥)^[11-12]、食物^[13-14]和人体生物样品(头发/血清)^[15-16]等介质中广泛检出。由于 OPEs 具有心脏、神经、生殖、内分泌干扰和致癌等毒性^[17-19],OPEs 环境暴露严重威胁着生物体和人类健康。

电子工业作为国家战略性新兴产业,在电子产品的生产和使用、危废处理等工序是 OPEs 排放的重要来源,排放的 OPEs 具有局部浓度高、排放量大、组分复杂、不同工艺产生的组成与浓度差异大等特点^[20]。目前,众多学者对电子工业 OPEs 排放开展了研究,在中国华南地区^[21]和越南^[22]电子垃圾拆解区、广东清远^[23]和加拿大^[24]废弃电器和电子设备室内粉尘,以及中国华南地区^[25]电子垃圾清运园区周边土壤、大气、灰尘、血清和人类头发中 OPEs 的健康风险均不可忽视。

目前,尚未有对电子工业厂区周边多介质中 OPEs 的污染特征和人体健康影响开展深入研究。因此,本文选取深圳市正常运行且废气和废水排放量较大的电子工业企业作为研究对象,采集环境土壤、废水和空气样品,测定 18 种 OPEs 组分的含量,分析比较环境介质中 OPEs 的污染特征,识别行业特征 OPEs,评估周边居民暴露的健康风险,为我国 OPEs 控制、治理及相关行业标准的制修订提供参考,也有助于制定保护公共健康的风险防控策略。

1 材料与方法

1.1 点位布点与样品采集

本文选择深圳市电子工业企业相对集中的宝

安区、龙岗区和龙华区典型的电子工业企业作为研究对象,采集企业周边 50~100m 范围以内的 0~20cm 表层土壤、厂区楼顶的大气以及经过厂区废水处理设施处置后的废水,共采集 85 个环境样品,包括土壤样品 34 个、大气样品 21 个和废水样品 30 个(图 1)。样品采集严格参照相关技术规范^[26-28]进行。

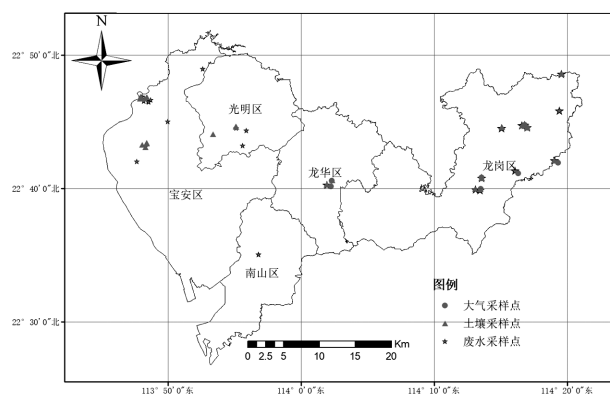


图 1 电子工业厂区周边土壤、大气和废水样品采集示意图

Fig.1 Sampling sites of soil, atmosphere and wastewater around the electronic industry

1.2 样品前处理及分析

1.2.1 土壤样前处理 土壤样品(10.0g)经冷冻干燥后,用二氯甲烷索氏提取 24h。提取前,在每个样品中加入已知量的 5.0 μ L(200.0ng/ μ L)TCEP-d₁₂ 作为替代标准品。提取液经旋转蒸发器(Heidolph 4000,德国)吹干,用 0.5mL 的正己烷复溶后,由固相萃取柱(Supelclean Envi Florisil,1.0g,6.0mL,SUPELCO,美国)萃取。固相萃取柱预先用 6.0mL 乙酸乙酯、6.0mL 正己烷/二氯甲烷(8:2,V/V)和 10.0mL 正己烷活化。用 6.0mL 正己烷:二氯甲烷(8:2,V/V)淋洗固相萃取柱后,用 20.0mL 乙酸乙酯洗脱目标物,氮吹至干。目标物用 200.0 μ L 异辛烷复溶待测。

1.2.2 大气样前处理 大气滤膜样品用正己烷和丙酮的混合物(1:1)索氏提取 48h。提取前,加入替代标准品(TPP-d₂₁, TNBP-d₂₇ 和 TCIPP-d₁₈)。提取液浓

缩至 1.0mL 后,用固相萃取柱(Supelclean ENVI-Florisisil, 3.0mL, 0.5kg)萃取.固相萃取柱预先用 5.0mL 己烷和 5.0mL 的己烷:二氯甲烷(1:1,V/V)淋洗,用 8.0mL 乙酸乙酯洗脱目标物,氮吹近干.目标物用 300 μ L 异辛烷复溶,加入内标(TCEP-d₁₂)待测.

1.2.3 废水样前处理 废水样品按照文献[29-30]中描述的方法制备.1L 水样通过玻璃纤维过滤器(GF/F,孔径:0.7 μ m,Whatman,美国)过滤,然后加入 10ng 的氘化的替代标准(同大气),用固相萃取柱(Oasis HLB,200mg,6mL,Waters,美国)进行固相萃取.固相萃取柱预先 4mL 乙酸乙酯、4mL 甲醇和 4mL 纯水活化,流速为 4mL/min.水样通过后,用 6mL 乙酸乙酯以 1mL/min 的流速洗脱,氮吹近干.目标物用 100 μ L 异辛烷复溶,加入将加入内标(TCEP-d₁₂)待测.

1.2.4 上机检测 OPEs 分析均由气相色谱/单四极杆串联质谱(Agilent 7890A-7000A)中进行,采用 DB5-MS 毛细管柱(30m \times 0.25mm 和 0.25 μ m 膜厚度).传输线和离子源的温度分别保持在 280 $^{\circ}$ C 和 230 $^{\circ}$ C.柱温箱温度从 60 $^{\circ}$ C 开始,持续 1min,以 30 $^{\circ}$ C/min 的速率增加至 220 $^{\circ}$ C(保持 0min),然后以 5 $^{\circ}$ C/min 的速率(保持 15min)增加至 300 $^{\circ}$ C^[31].共检测 18 种国内外研究重点关注的 OPEs,包括 IDDPP、BEHPP、TCEP、T4IPPP、TCPP、BPADP、TDCPP、RDP、V6、CDP、RDT905、TPhP、TBP、2IPDPDP、TCrP、4tBPDPP、T4tBPP、AO168=O.其中非卤化 OPEs 11 种,卤化 OPEs 7 种,各 OPEs 定量下限和检出率具体见表 1.

1.3 质量控制与质量保证

现场空白、程序空白和平行样品作为质量控制措施.每批 10 个样品中分别分析 1 个程序空白和 1 个溶剂空白,每个取样程序同时处理 3 个现场空白.实验室质控采用加标回收、重复测试和设置最低检测限值的方式,同时设置实验检测空白.样品中目标 OPEs 的浓度通过减去同一批空白样品的浓度进行校正.本次检测的加标回收率在 79.3%~106.6%之间(表 1).在分析过程中,进行每日校准,在相对误差在 $\pm 10.0\%$ 内的每 10 个样品插入中间浓度校准.另外,每 10 个样品分析 1 个平行样品;平行样品的相对标准偏差控制在 $\pm 8.0\%$ 以内.每种 OPEs 的定量下限计算为标准品的 3 倍信噪比.

表 1 各环境介质中 OPEs 的定量下限、检出率和加标回收率
Table 1 Minimum detection limit, detection rate and spiked recovery rate of OPEs in various environmental media

OPEs	定量下限 (μ g/L)	检出率(%)			加标回收率 (%)	
		土壤	大气	废水		
IDDPP	0.006	100.0	100.0	100.0	79.6~92.0	
BEHPP	0.019	94.1	100.0	60.0	91.6~101.9	
TCEP	0.067	97.1	95.5	100.0	87.6~105.9	
T4IPPP	0.019	97.1	90.9	26.7	83.2~103.1	
卤化 OPEs	TCPP	0.028	100.0	100.0	100.0	89.4~100.6
BPADP	0.009	100.0	100.0	96.7	95.1~106.9	
TDCPP	0.081	73.5	100.0	83.3	85.9~97.7	
RDP	0.020	100.0	95.5	90.0	88.5~104.6	
V6	0.011	61.8	40.9	80.0	89.8~106.6	
CDP	0.052	85.3	86.4	53.3	88.8~106.6	
RDT905	0.017	58.8	95.5	100.0	84.9~102.7	
非卤化 OPEs	TPhP	0.110	97.1	100.0	90.0	97.1~103.9
TBP	0.084	88.2	95.5	93.3	89.1~105.3	
2IPDPDP	0.034	88.2	81.8	60.0	88.3~103.7	
TCrP	0.015	94.1	100.0	63.3	95.1~100.9	
4tBPDPP	0.030	79.4	86.4	70.0	88.8~103.2	
T4tBPP	0.069	76.5	63.6	43.3	96.0~103.1	
AO168=O	0.029	100.0	100.0	100.0	98.4~102.7	

注:IDDPP:磷酸异癸基二苯酯;BEHPP:二(2-乙基己基)磷酸酯;TCEP:三(2-氯乙基)磷酸酯;T4IPPP:三(3-异丙基苯基)磷酸酯;TCPP:磷酸三(2-氯丙基)酯;BPADP:双酚A双(二苯基磷酸酯);TDCPP:三(1,3-二氯-2-丙基)磷酸酯;RDP:间苯二酚四苯基二磷酸酯;V6:阻燃剂 V6;CDP:磷酸甲苯二苯酯;RDT905:氯代烷基多聚磷酸酯;TPhP:磷酸三苯酯;TBP:磷酸三丁酯;2IPDPDP:磷酸异丙基苯二苯酯;TCrP:磷酸三甲苯酯;4tBPDPP:4-叔丁基苯基磷酸酯;T4tBPP:三(4-叔丁基苯基)磷酸酯;AO168=O:三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯.

1.4 分析与评价

1.4.1 统计分析 采用 SPSS 26.0、R 4.1.2 和 Graphpad Prism 8.0.2 等软件对数据进行统计分析与图的绘制.采用 Pearman 相关系数分析各环境介质中 18 种 OPEs 组分之间的相关性;采用因子分析主成分,检验水准为 $\alpha=0.05$.

1.4.2 健康风险评估 本文采用美国环保署健康风险评估“四步法”模型和相关技术指南^[32],评估不同年龄段人群(0~<3 岁婴幼儿、3~<6 岁儿童、6~17 岁青少年、成人、男性和女性)经手口摄入、皮肤接触和呼吸吸入土壤中 OPEs,经呼吸吸入和皮肤接触大气中 OPEs 造成的综合潜在健康风险.暴露参数参考《中国人群暴露参数手册(成人卷)》《中国人群暴露参数手册(儿童卷)0~5 岁》和《中国人群暴露参数手册(儿童卷)6~17 岁》及国际权威组织或机构的推荐值.TCEP、TDCPP、TPhP 和 TCrP 的参考剂量(RfD)综合国内外文献分析筛选确定^[33-34].使用 Oracle Crystal Ball 中蒙

特卡洛模型对 OPEs 健康风险进行定量的不确定性分析^[35].OPEs 不同暴露途径的相关毒性参数见表 2.

表 2 OPEs 不同暴露途径的相关毒性参数
Table 2 Toxicity parameters related to different exposure pathways of OPEs

OPEs	CAS 号	致癌等级*	RfD[mg/(kg·d)]			SF[kg·d/mg]			来源	
			经口暴露	经皮暴露	吸入暴露	经口暴露	经皮暴露	吸入暴露		
IDDPP	29761-21-5	—	0.50	0.20	0.16				EPA	
BEHPP	298-07-7	—	0.05	0.02	0.13				EPA	
TCEP	51805-45-9	可能对人类致癌	0.007	0.007	0.007	0.020	0.020	0.020	[59]	
T4IPPP	68937-41-7	—	0.50	0.20	0.20				EPA	
TCPP	13674-84-5	—	0.01	0.13	0.70				EPA	
卤化 OPEs	BPADP	5945-33-5	—	0.20	0.20				EPA	
	TDCPP	13674-87-8	已知人类致癌物	0.02	0.46	0.52	0.031	0.031	0.031	[60]
	RDP	57583-54-7	—	0.50	0.20	0.49				EPA
	V6	38051-10-4	—	0.20	0.20	0.17				EPA
	CDP	26444-49-5	—	0.14	0.14	0.14				EPA
	RDT905	52186-00-2	—	—	—	—	—	—	—	—
非卤化 OPEs	TPHP	115-86-6	—	0.07	0.07	0.07				[61]
	TBP	126-73-8	—	0.3	1.0	2.8				EPA
	2IPDPP	64532-94-1	—	1.0	0.5	—				EPA
	TCrP	1330-78-5	—	0.013	0.013	0.013				[62]
	4tBPDPP	981-40-8	—	1.58	0.79	1.58				EPA
	T4tBPP	78-33-1	—	—	—	—				—
	AO168=O	31570-04-4	—	0.6	0.2	0.2				EPA

注:CAS:化学物质权威的识别号码;*:癌症危害等级由国际癌症研究机构(IARC)确定;RfD:参考剂量;SF:致癌斜率因子。“—”:尚未查询到相关参数值.

2 结果与讨论

2.1 不同介质中 OPEs 的浓度

18 种 OPEs 组分在电子工业厂区周边环境土壤、大气和废水中广泛存在,各介质中均有不同浓度的检出.土壤、大气和废水中 OPEs 各组分的检出率范围分别是 58.8%~100.0%、40.9%~100.0% 和 58.8%~100.0%;各介质中 \sum_{18} OPEs 的浓度水平有差异,且具有统计学意义(KWH 统计量=68.7, $P<0.001$) (表 3).

34 个土壤样品中 \sum_{18} OPEs 浓度范围为 12.2~857ng/g(均值 283ng/g 和中值 252ng/g),浓度中位数最高的前三种卤化 OPEs 分别为 BPADP、TCPP 和 TCEP,其中位数分别为 5.29ng/g(3.10×10^{-1} ~212ng/g)、3.72ng/g(1.30×10^{-1} ~83.1ng/g)和 3.20ng/g (n.d.~10.8ng/g);前三种非卤化 OPEs 分别为 AO168=O、T4tBPP 和 TPHP,其中位数分别为 90.7ng/g (9.30~298ng/g)、56.6ng/g(n.d.~397ng/g)和 1.06ng/g (n.d.~68.1ng/g).与国内外其他地区相比(表 4),本文中 \sum_{18} OPEs 浓度水平高于中国广州公园^[36]和农田土壤样品^[36];与越南电子废物回收区土壤^[37]、中国华南

地区电子垃圾拆解厂周边地表土壤^[12]等浓度中位数水平接近,表明电子产品制造及拆除活动中阻燃剂、增塑剂等有机溶剂的使用及排放使得周边土壤中 OPEs 的累积^[12].本文 \sum_{18} OPEs 浓度远远低于中国华南地区电子垃圾拆解厂区土壤样品^[12]、中国广东省清远市电子废物处理车间室内粉尘样品^[23]、加拿大废弃电器和电子设备室内粉尘样品等^[24],说明电子垃圾拆解活动相比其他制造过程更易释放 OPEs.虽然农业区蔬菜样品 OPEs 浓度^[38]低于本文企业周边土壤 OPEs 浓度,但有研究表明农作物吸收和积累是将污染物转移到食物链中的重要步骤^[39].同时,本文区属于工业区、居民区和农业种植区纵横交错区域,当地农作物中的 OPEs 污染与随之造成的健康风险仍需引起关注.

21 个大气样品中 \sum_{18} OPEs 浓度范围为 3.12×10^3 ~ 2.95×10^6 pg/m³(均值 4.48×10^5 pg/m³和中值 2.87×10^5 pg/m³),浓度最高的前 3 种卤化 OPEs 分别为 TCPP、TCEP 和 BPADP,其中位数分别为 1.79×10^4 pg/m³($47.4 \sim 6.42 \times 10^5$ pg/m³)、 3.33×10^3 pg/m³(n.d.~ 1.36×10^6 pg/m³)和 710 pg/m³($51.4 \sim 2.97 \times 10^4$ pg/m³);前 3 种非卤化 OPEs 分别为 AO168=O、T4tBPP 和 TPHP,

其中位数分别为 $1.06 \times 10^5 \text{pg/m}^3$ ($2.85 \times 10^3 \sim 2.04 \times 10^6 \text{pg/m}^3$)、 $6.51 \times 10^4 \text{pg/m}^3$ (n.d.~ $5.48 \times 10^5 \text{pg/m}^3$) 和 $2.62 \times 10^3 \text{pg/m}^3$ ($42.7 \sim 5.02 \times 10^4 \text{pg/m}^3$)。与国内外其他地区相比(表 4),本文中 $\sum_{18} \text{OPEs}$ 浓度水平高于中国京津冀地区城市大气^[40]和中国华东地区大气^[41];比中国华南地区电子垃圾清运园区大气样品(中位数 $1.30 \times 10^8 \text{pg/m}^3$)低 3 个数量级,但高于电子垃圾清运园

区周边地区大气样品(中位数 $7.40 \times 10^4 \text{pg/m}^3$)^[42]。而与南海永兴岛偏远地区的大气样品(中位数 330pg/m^3)^[43]相比,本文中 OPEs 浓度远高于偏远地区。Suhring 等^[44]通过监测加拿大和北极空气样品发现 OPEs 具有远程大气输送的潜力。Zhang 等^[43,45]也认为正是由于 OPEs 可以进行远程大气输送,使得中国南海永兴岛 OPEs 检测结果呈现季节性变化。

表 3 电子工业厂区周边土壤、大气和废水中 OPEs 含量

Table 3 Concentration of the OPEs in soil, atmosphere and wastewater around the electronic industry

OPEs	土壤 OPEs(<i>n</i> =34)(ng/g)			大气 OPEs(<i>n</i> =21)(pg/m ³)			废水 OPEs(<i>n</i> =30)(ng/L)			
	平均数	中位数	范围	平均数	中位数	范围	平均数	中位数	范围	
IDDDPP	2.60×10^{-1}	8.00×10^{-2}	$1.00 \times 10^{-2} \sim 2.95$	184.0	103.0	$4.20 \sim 2.13 \times 10^3$	475.0	421.0	$73.3 \sim 1.31 \times 10^3$	
BEHPP	4.70×10^{-1}	1.00×10^{-1}	n.d.~6.81	317.0	98.8	$2.70 \sim 3.12 \times 10^3$	437.0	366.0	n.d.~ 2.32×10^3	
TCEP	2.93	3.20	n.d.~10.8	1.31×10^4	3.33×10^3	n.d.~ 1.36×10^5	7.06×10^4	5.14×10^4	$1.13 \times 10^4 \sim 3.34 \times 10^5$	
T4IPPP	1.03	3.50×10^{-1}	n.d.~7.84	323.0	115.0	n.d.~ 3.77×10^3	144	1.00×10^{-2}	n.d.~ 1.25×10^3	
TCPP	6.20	3.72	$1.30 \times 10^{-1} \sim 83.1$	7.64×10^4	1.79×10^4	$47.4 \sim 6.42 \times 10^5$	1.67×10^5	1.13×10^5	$2.08 \times 10^4 \sim 6.30 \times 10^5$	
卤化 OPEs	BPADP	29.9	5.29	$3.10 \times 10^{-1} \sim 212$	3.45×10^3	710.0	$51.4 \sim 2.97 \times 10^4$	2.94×10^3	400.0	n.d.~ 2.67×10^4
	TDCPP	3.00×10^{-1}	1.40×10^{-1}	n.d.~2.31	4.79×10^3	587.0	$61.8 \sim 6.71 \times 10^4$	6.24×10^3	3.88×10^3	n.d.~ 2.67×10^4
	RDP	8.69	2.90×10^{-1}	$3.00 \times 10^{-2} \sim 97.1$	472.0	74.9	n.d.~ 3.37×10^3	685.0	314.0	n.d.~ 8.40×10^3
	V6	4.00×10^{-2}	1.00×10^{-2}	n.d.~ 3.00×10^{-1}	125.0	1.00×10^{-2}	n.d.~ 2.47×10^3	2.99×10^3	1.10×10^3	n.d.~ 2.70×10^4
	CDP	4.10×10^{-1}	2.60×10^{-1}	n.d.~2.57	2.32×10^3	226.0	n.d.~ 1.85×10^4	1.97×10^3	1.34×10^3	n.d.~ 9.67×10^3
	RDT905	3.00×10^{-2}	1.00×10^{-2}	n.d.~ 3.10×10^{-1}	339.0	50.2	n.d.~ 5.31×10^3	5.17×10^3	4.47×10^3	$79.6 \sim 3.44 \times 10^4$
	\sum_{11} 卤化 OPEs	50.3	18.4	1.02~317	1.02×10^5	2.83×10^4	$196 \sim 8.42 \times 10^5$	2.58×10^5	2.01×10^5	$7.87 \times 10^4 \sim 8.67 \times 10^5$
	TPhP	7.34	1.06	n.d.~68.1	1.02×10^4	2.62×10^3	$42.7 \sim 5.02 \times 10^4$	8.70×10^3	5.05×10^3	n.d.~ 3.13×10^4
	TBP	1.60×10^{-1}	9.00×10^{-2}	n.d.~1.89	3.37×10^3	232.0	n.d.~ 6.10×10^4	8.37×10^4	5.84×10^3	n.d.~ 2.14×10^6
	2IPDPP	7.30×10^{-1}	8.00×10^{-2}	n.d.~16.3	375.0	89.8	n.d.~ 5.35×10^3	338.0	183.0	n.d.~ 1.79×10^3
非卤化 OPEs	TCrP	5.58	9.00×10^{-2}	n.d.~183	241.0	84.5	$2.50 \sim 1.59 \times 10^3$	135.0	81.9	n.d.~704
	4tBPDPP	2.10×10^{-1}	3.00×10^{-2}	n.d.~2.57	168.0	49.7	n.d.~911	2.42×10^3	202.0	n.d.~ 4.30×10^4
	T4BPP	113.0	56.6	n.d.~397	1.14×10^5	6.51×10^4	n.d.~ 5.48×10^5	2.32×10^5	3.00×10^{-2}	n.d.~ 6.12×10^5
	AO168=O	107.0	90.7	9.30~298	2.18×10^5	1.06×10^5	$2.85 \times 10^3 \sim 2.04 \times 10^6$	5.22×10^5	5.06×10^5	$3.18 \times 10^5 \sim 6.95 \times 10^5$
	\sum_7 非卤化 OPEs	233.0	158.0	9.85~833	3.47×10^5	2.29×10^5	$2.93 \times 10^3 \sim 2.11 \times 10^6$	8.49×10^5	6.00×10^5	$3.27 \times 10^5 \sim 2.62 \times 10^6$
总计	$\sum_{18} \text{OPEs}$	283.0	252.0	12.2~857	4.48×10^5	2.87×10^5	$3.12 \times 10^3 \sim 2.95 \times 10^6$	1.11×10^6	1.12×10^6	$5.39 \times 10^5 \sim 2.73 \times 10^6$

30 个废水样品中 $\sum_{18} \text{OPEs}$ 浓度范围为 $5.39 \times 10^5 \sim 2.73 \times 10^6 \text{ng/L}$ (均值 $1.11 \times 10^6 \text{ng/L}$ 和中值 $1.12 \times 10^6 \text{ng/L}$), 浓度最高的前三种卤化 OPEs 分别为 TCPP、TCEP 和 RDT905, 其中位数分别为 $1.13 \times 10^5 \text{ng/L}$ ($2.08 \times 10^4 \sim 6.30 \times 10^5 \text{ng/L}$)、 $5.14 \times 10^4 \text{ng/L}$ ($1.13 \times 10^4 \sim 3.34 \times 10^5 \text{ng/L}$) 和 $4.47 \times 10^3 \text{ng/L}$ ($79.6 \sim 3.44 \times 10^4 \text{ng/L}$); 前 3 种非卤化 OPEs 分别为 AO168=O、TBP 和 TPhP, 其中位数分别为 $5.06 \times 10^5 \text{ng/L}$ ($3.18 \times 10^5 \sim 6.95 \times 10^5 \text{ng/L}$)、 $5.84 \times 10^3 \text{ng/L}$ (n.d.~ $2.14 \times 10^6 \text{ng/L}$) 和 $5.05 \times 10^3 \text{ng/L}$ (n.d.~ $3.13 \times 10^4 \text{ng/L}$)。与国内外其他地区相比(表 4),本文中 $\sum_{18} \text{OPEs}$ 浓度水平远远高于中国珠江三角洲地区污水处理厂采集的出水样品(范围 $65.8 \sim 2.84 \times 10^3 \text{ng/L}$)^[46]和中国广西壮族自治区南宁市灌溉水(均值 110ng/L)、雨水

样品(均值 84.0ng/L)^[47]。前人在瑞典和德国的研究已发现污水处理厂是生活水域中 OPEs 的来源,流出的废水通常含有较高水平的 OPEs,且卤化的 OPEs 不易被污泥去除或降解^[48-49]。此外有研究表明,在最常检出的 OPEs 中,TCPP 被归类为不易生物降解,而 TBP 等物质在水环境中的半衰期为几天^[50],在废水中发现更高水平的 TCPP 与本文一致。同时有证据证明烷基磷酸盐的生物降解潜力随着其链长的增加而降低,其持久性随着其苯基取代基的数量和大小而增加^[51],氯化 OPEs 比烷基和芳基磷酸盐更耐降解^[50],在本文中 AO168=O 在非卤化 OPEs 组分中显示出更高的浓度水平,卤代 OPEs 对人群造成的潜在持久性的健康危害需要重点关注。

表 4 国内外环境土壤、大气和废水中总 OPEs 污染水平

Table 4 Total OPEs pollution levels in soil, air and wastewater both domestically and internationally

样品类型	地区	采样区域	样品量(个)	均值	中位数
土壤样品 (ng/g)	本文	电子工业厂区周边	34	283	252
	中国广州 ^[52]	公园土壤	11	87.0	75.0
		稻田/菜地土壤	13	120.0	110.0
	越南 ^[37]	电子废物回收区土壤	10	620.0	110.0
	中国华南地区 ^[12]	电子垃圾拆解厂区土壤	24	—	1.20×10 ⁴
		电子垃圾拆解厂周边地表土壤	83	—	256.0
	中国广东省清远市 ^[23]	电子废物处理车间室内粉尘	11	—	1.82×10 ³
	加拿大 ^[24]	废弃电器和电子设备室内粉尘	24	—	1.10×10 ⁵
中国重庆 ^[38]	农业区蔬菜	7	31.4	17.7	
大气样品 (pg/m ³)	本文	电子工业厂区周边	21	4.48×10 ⁵	2.87×10 ⁵
	中国京津冀地区 ^[40]	天津城市地区	56	2.18×10 ³	1.59×10 ³
		北京城市地区	56	1.16×10 ³	987.0
		石家庄城市地区	56	1.50×10 ³	1.41×10 ³
	中国华南地区 ^[42]	电子垃圾清运园区	18	—	1.30×10 ⁸
		电子垃圾清运园区周边地区	18	—	7.40×10 ⁴
	中国华东地区 ^[41]	宝山区大	55	1.94×10 ⁴	1.66×10 ⁴
		徐家汇区	61	6.60×10 ³	4.40×10 ³
南海永兴岛 ^[43]	永兴岛	100	3.80×10 ⁻¹	330.0	
废水样品 (ng/L)	本文	电子工业厂区	30	1.11×10 ⁶	1.12×10 ⁶
	中国珠江三角洲地区 ^[46]	污水处理厂采集的出水样品	—	—	—
	中国广西壮族自治区南宁 ^[47]	灌溉水	—	110.0	—
雨水		—	84.0	—	

2.2 不同介质中 OPEs 的组成

电子工业厂区周边土壤、大气和废水中 18 种 OPEs 组分的占比有所差别(图 2)。土壤中相对丰度最高的 3 种依次是 T4tBPP、AO168=O 和 BPADP, 分别占 \sum_{18} OPEs 的 39.9%、37.8%和 10.6%;大气中 AO168=O(48.7%)、T4tBPP(25.4%)和 TCPP(17.1%)相对丰度最高,废水中 AO168=O(47.0%)、T4tBPP(20.9%)和 TCPP(15.0%)在样品中相对丰度最高。可见,AO168=O 在土壤、大气和废水中占比均较高,平

均占比达到 44.5%,可作为电子工业厂区周边环境介质中特征 OPEs 污染物.AO168=O 是 AO168 的主要氧化产物,而这种氧化生成的有机磷酸酯在工业应用上没有或者仅有极少的应用,被认为是新型 OPEs.Liu 等^[53]在室内灰尘里发现了高水平的 AO168=O,认为该新型 OPEs 是前人研究中可能被忽视的 OPEs 的来源.新型 OPEs 在环境介质中的高浓度和高检出率使其成为 OPEs 类污染物研究的新焦点。

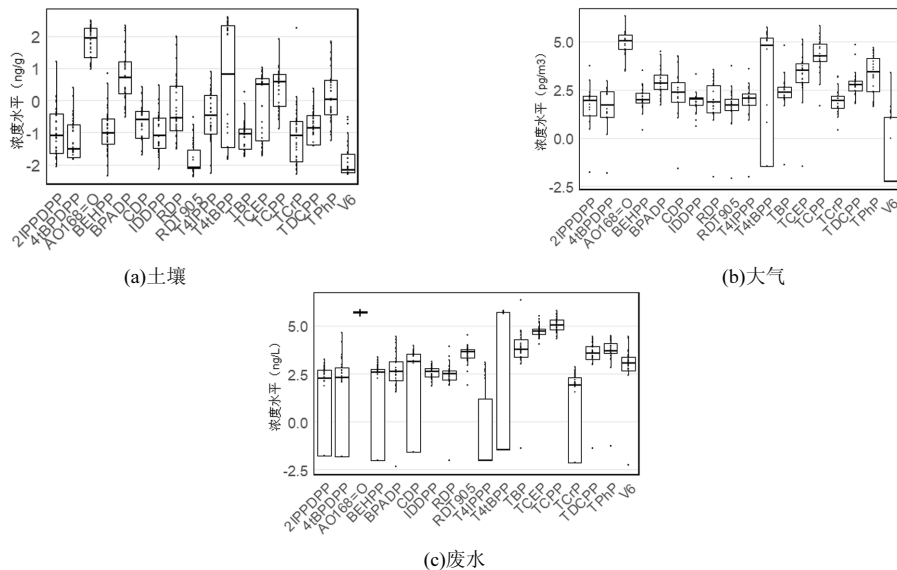


图 2 电子工业厂区周边土壤、大气和废水中 OPEs 组分浓度水平箱式图(经对数转换)

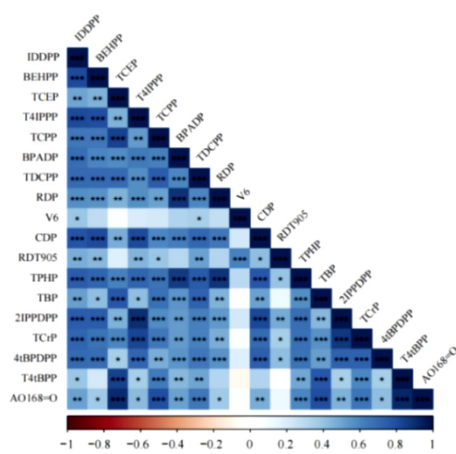
Fig.2 Box plot of OPE component concentration levels in soil, atmosphere, and wastewater around the electronic industry (logarithmic conversion)

箱式图方框的上下缘表示不同环境介质 OPEs 水平的第 75 和第 25 百分位数,方框的水平线表示中位数,黑点代表异常值

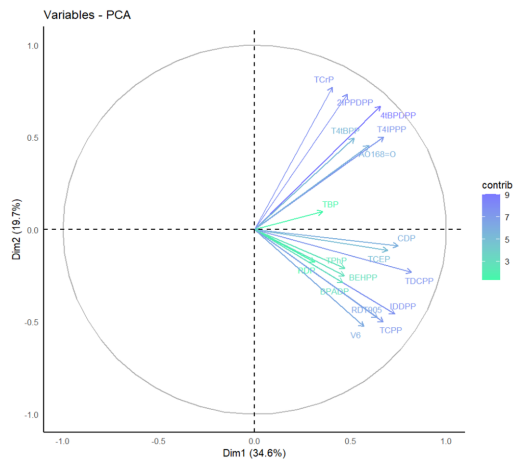
2.3 OPEs 来源分析

2.3.1 土壤 OPEs 来源分析 土壤中 OPEs 组分之

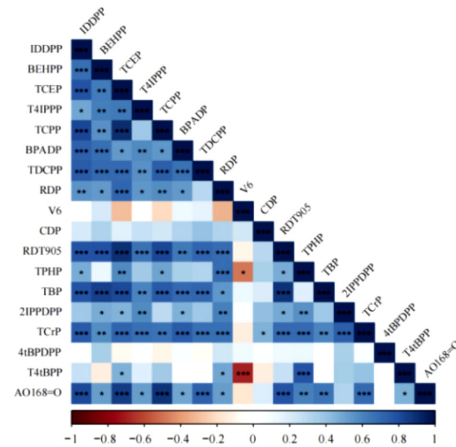
间的 Pearson 相关分析和主成分分析结果如图 3(a)和(b)所示.



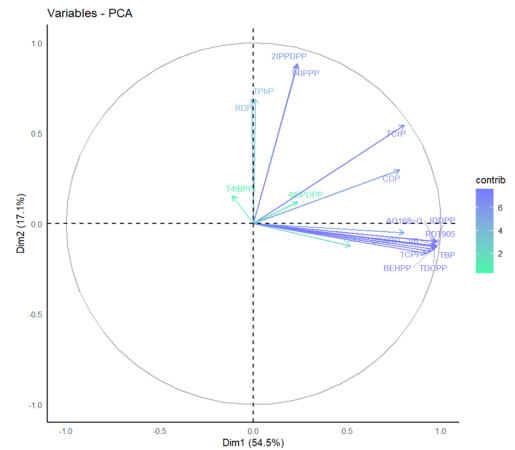
(a)土壤 OPEs 相关性分析



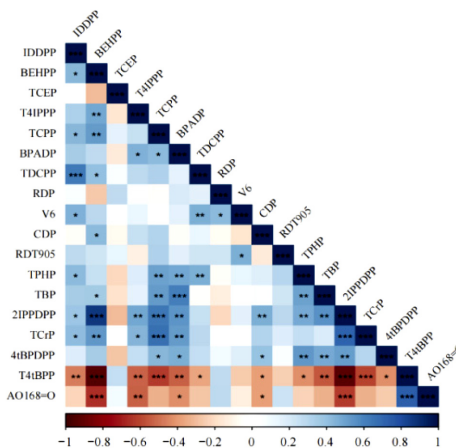
(b)土壤 OPEs 主成分分析



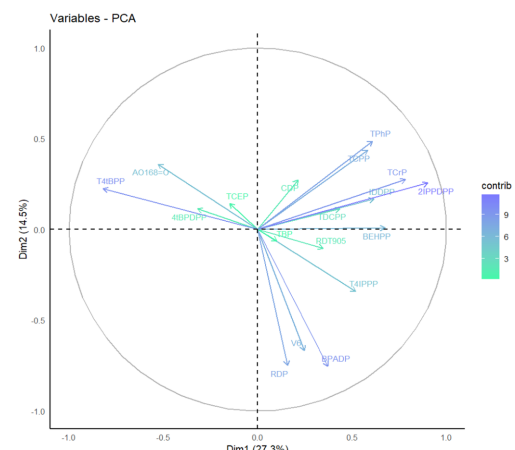
(c)大气 OPEs 相关性分析



(d)大气 OPEs 主成分分析



(e)废水 OPEs 相关性分析



(f)废水 OPEs 主成分分析

图 3 土壤、大气和废水中 OPEs 的相关性分析图和主成分因子载荷

Fig.3 Correlation analysis chart and principal component factor loading chart of OPEs in soil, atmosphere, and wastewater

大多数 OPEs 之间存在着较强的正相关关系.影响

土壤中 OPEs 分布的主成分有 2 个,贡献了 54.3%的

OPEs 来源.PC1(34.6%)中 T4IPPP、T4tBPP、4tBPDPP 和 AO168=O 具有较高的载荷.2IPPDPP、4tBPDPP、AO168 作为抗氧化剂常被用于塑料外壳、塑料包装袋、聚丙烯(PP)薄膜等塑料制品中^[54],而 AO168=O 是 AO168 的主要氧化产物,会在加工、挤压、储存和阳光照射之后产生^[55].PC1 代表了电子产品生产活动中阻燃剂、增塑剂和抗氧化剂等有机溶剂产生的副产物经大气沉降并长期在土壤中累积.PC2(19.7%)中 TDCPP、CDP、IDDPP、TCEP、RDT905、V6 和 TCPP 具有较高的载荷.TDCPP 主要用作增塑剂、油漆和消泡剂等.TCIPP 和 TCEP 是聚氨酯泡沫中主要的 OPEs^[56],PC2 可认为是在塑料制品的生产和应用过程中产生的物质.

2.3.2 大气 OPEs 来源分析 大气中 OPEs 组分之间的 Pearson 相关分析和主成分分析结果如图 3(c)和(d)所示.部分 OPEs 之间存在较强相关关系.影响大气中 OPEs 分布的主成分有 2 个,贡献了 70.3%的 OPEs 来源.PC1(52.2%)中 BEHPP、T4IPPP、TCPP、TDCPP、V6、RDT905、TBP 和 AO168=O 具有较高的载荷.研究显示目前一些商业 OPEs 混合物可能含有多种 OPEs 作为杂质或副产物,导致高度相关的发生^[57].TBP、TCPP 等多种 OPEs 组分作为抗氧化剂和抗磨剂,常被添加到润滑剂和液压油中,较容易通过挥发作用释放至大气^[58].PC1 代表了工业生产或使用机溶剂副产物的排放.PC2(18.1%)中 IDDPP、2IPPDPP、TPhP、RDP 具有较高的载荷.TPhP 被广泛应用于飞机发动机和车辆发动机,特别是重型建筑机械和卡车中使用的柴油发动机^[47],已被建议作为柴油车的排放指标^[59].PC2 代表交通排放.

2.3.3 废水 OPEs 来源分析 废水中 OPEs 组分含量之间的 Pearson 相关分析和主成分分析结果如图 3(e)和(f)所示.大多数 OPEs 之间存在较强的相关关系.影响废水中 OPEs 分布的主成分有 2 个,贡献了 44.1%的 OPEs 来源.PC1(28.8%)中 T4tBPP、AO168=O 具有较高的载荷.AO168=O 是 AO168 的主要氧化产物,AO168 是目前使用最广泛的 OPEs,广泛用于除氯化塑料以外的所有塑料制品的生产^[53].PC1 代表了电子工业中生产或使用塑料制品的排放.PC2 (15.3%)中 TPhP、TCPP、TCrP、2IPPDPP、CDP 具有较高的载荷.TPhP 可以作为电子废物分解过程的

指标^[42].PC2 代表电子拆解过程的排放.

2.4 OPEs 的人群健康风险评估

2.4.1 非致癌健康风险 不同年龄段人群经多种途径暴露于土壤和大气中 OPEs 的非致癌健康风险以综合危害商(HQ_总)定量表征(图 4).0~<3 岁婴幼儿、3~<6 岁儿童、6~17 岁青少年、成人暴露于 \sum_{16} OPEs 的 HQ_总均值分别为 4.98×10^{-3} ($6.88 \times 10^{-6} \sim 4.42 \times 10^{-2}$)、 4.35×10^{-3} ($5.90 \times 10^{-6} \sim 3.86 \times 10^{-2}$)、 3.28×10^{-3} ($4.46 \times 10^{-6} \sim 2.91 \times 10^{-2}$)、 5.39×10^{-4} ($7.58 \times 10^{-7} \sim 4.72 \times 10^{-3}$),其中,男性和女性暴露于 \sum_{16} OPEs 的 HQ_总均值分别为 5.31×10^{-4} ($7.46 \times 10^{-7} \sim 4.70 \times 10^{-3}$) 和 5.43×10^{-4} ($7.65 \times 10^{-7} \sim 4.83 \times 10^{-3}$),HQ_总值均小于 1.0,提示不同年龄段人群经多种途径暴露于土壤和大气中 OPEs 的非致癌健康风险处于可接受水平.结果显示不同年龄段人群的 HQ_总存在较大差异,HQ_总从高到低分别是 0~3 岁婴幼儿、3~6 岁儿童、6~17 岁青少年、成人.成人性别存在差异,女性 HQ 值略高于男性.暴露于大气 OPEs 的 HQ_总比土壤 OPEs 高 2~3 个数量级,卤化 OPEs 的 HQ_总均值高于非卤化 OPEs 的 HQ_总均值.在 OPEs 各组分中 TCPP 的非致癌健康风险最高,TCEP 的非致癌健康风险也明显高于其他组分.

2.4.2 致癌健康风险 不同年龄段人群经多种途径暴露于土壤和大气中 OPEs 的致癌健康风险以综合风险值(CR_总)定量表征(图 5).0~<3 岁婴幼儿、3~<6 岁儿童、6~17 岁青少年、成人暴露于 \sum_2 OPEs 的 CR_总均值分别为 1.57×10^{-8} ($7.39 \times 10^{-11} \sim 1.83 \times 10^{-7}$)、 1.37×10^{-8} ($6.42 \times 10^{-11} \sim 1.60 \times 10^{-7}$)、 1.03×10^{-8} ($4.84 \times 10^{-11} \sim 1.20 \times 10^{-7}$)和 6.88×10^{-9} ($3.24 \times 10^{-11} \sim 8.00 \times 10^{-8}$),其中,男性和女性暴露于 \sum_2 OPEs 的 CR_总均值分别为 6.78×10^{-9} ($3.19 \times 10^{-11} \sim 7.89 \times 10^{-8}$) 和 6.92×10^{-9} ($3.26 \times 10^{-11} \sim 8.05 \times 10^{-8}$).CR_总值均小于 1.0×10^{-6} ,提示不同年龄段人群经多种途径暴露于土壤和大气中 OPEs 的致癌健康风险处于可接受水平.结果显示土壤和大气 OPEs 污染导致不同年龄段人群的致癌健康风险存在较大差异,致癌健康风险从高到低分别是 0~<3 岁婴幼儿、3~<6 岁儿童、6~17 岁青少年、成人.成人性别存在差异,女性致癌健康风险略高于男性.暴露于大气 OPEs 的致癌健康风险比土壤 OPEs 高 2~3 个数量级,TCEP 的致癌健康风险高于 TDCPP 的致癌健康风险.

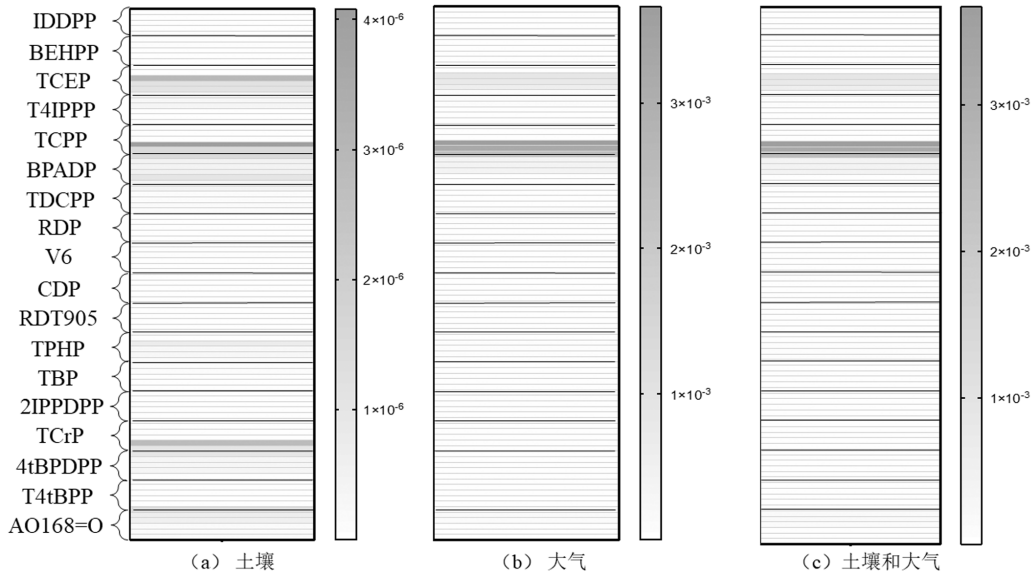


图 4 人群暴露于土壤和大气各 OPEs 组分的危害商值热图(以均值计)

Fig.4 Hazard quotient heat map of population exposure to soil and atmospheric OPEs

图(a)、(b)和(c)内有 16 个中条带(代表各 OPEs 组分,除 RDT905 和 T4tBPP 外),每个中条带内有 6 个小条带,每行从上至下分别代表 0~3 岁婴儿、3~6 岁儿童、6~17 岁青少年、成人、男性、女性

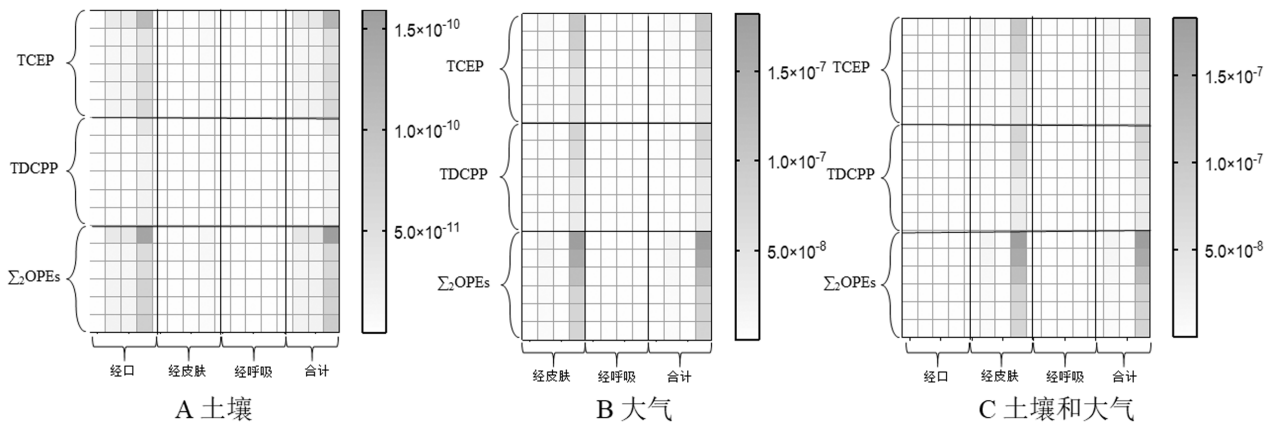


图 5 人群暴露于土壤和大气 OPEs 的致癌健康风险热图(以均值计)

Fig.5 Heat map of carcinogenic health risks of population exposure to soil and atmospheric OPEs

图(A)和(C)内有 3×4 个中格,图(B)内有 3×3 个中格,每个中格内有 6×4 个小格,每行从上至下分别代表 0~3 岁婴儿、3~6 岁儿童、6~17 岁青少年、成人、男性、女性;每列从左至右分别代表 LADD 最小值、LADD 均值、LADD 中位数、LADD 最大值

2.5 不确定分析

进一步分析 OPEs 健康风险评估的不确定性和敏感性^[35].通过蒙特卡洛模拟成人暴露于土壤和大气 OPEs 的综合 HQ_总和 CR_总的概率分布(图 6).结果显示,成人暴露于 OPEs 的综合 HQ_总值远低于 1.0,综合 CR_总值远低于 1.0×10⁻⁶,表明暴露于 OPEs 的非致癌和致癌健康风险均较低,但脆弱人群的 OPEs 暴露风险情况仍需注

意防控.

对于成人暴露于 OPEs 非致癌健康风险的敏感度,大气 OPEs 浓度(35.21%)和暴露期(23.53%)是增加综合 HQ_总值的最主要因素,而 RfD 值(-25.92%)作用相反.对于成人暴露于 OPEs 致癌健康风险的敏感度,暴露期(28.77%)和大气 OPEs 浓度(14.45%)是增加综合 CR_总值的最主要因素,而致癌效应平均时间(-25.92%)作用相反.

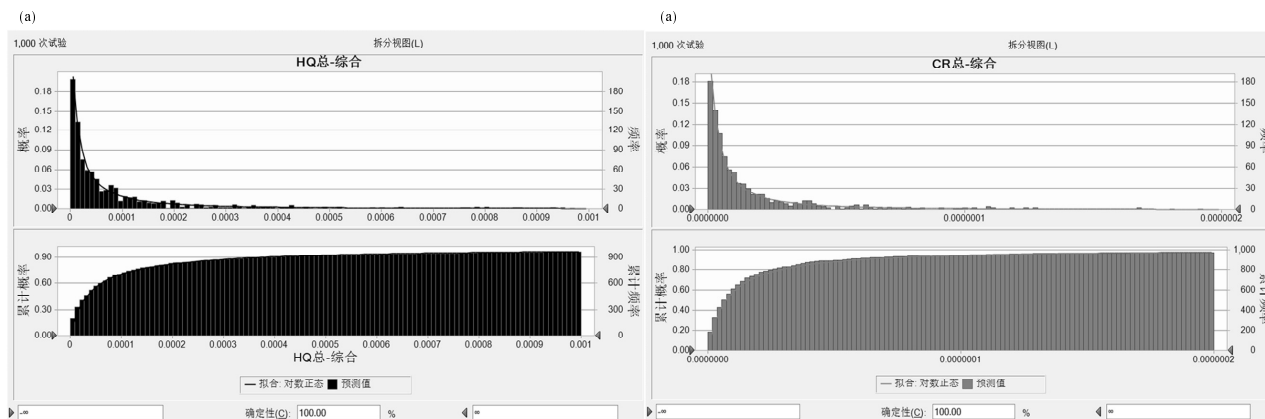


图6 蒙特卡洛模拟成人暴露于土壤和大气 OPEs 的综合 HQ 总和 CR 总

Fig.6 Monte Carlo simulation of the comprehensive HQ and CR of adult exposure to soil and atmospheric OPEs

3 结论

3.1 电子工业企业周边环境土壤、大气和废水中广泛检出 OPEs, AO168=O、T4tBPP、TCPP、和 BPADP 是主要组分, AO168=O 可作为电子工业特征 OPEs 污染物。

3.2 电子工业企业周边环境介质中 OPEs 主要来源于工业生产和交通排放。

3.3 不同年龄段人群(0~3 岁婴幼儿、3~6 岁儿童、6~17 岁青少年、成人、男性和女性)经手口摄入、皮肤接触和呼吸吸入途径暴露土壤和大气中 OPEs 的非致癌和致癌健康风险处于人群可接受水平, 但 OPEs 长期累积暴露的健康风险依然不容忽视。

3.4 成人暴露于土壤和大气 OPEs 总的非致癌和致癌风险的不确定性均在可接受水平。

参考文献:

- [1] Du J, Li H, Xu S, et al. A review of organophosphorus flame retardants (OPFRs): occurrence, bioaccumulation, toxicity, and organism exposure [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019,26(22):22126-22136.
- [2] 高蕴语,董靖,代然,等.洞庭湖水和沉积物中有机磷酸酯的分布特征及风险评估 [J]. *环境科学*, 2024,45(7):3919-3929.
Gao Y Y, Dong J, Dai R, et al. Distribution characteristics and risk assessment of organophosphates in water and sediment in Dongting Lake [J]. *Environmental Science*, 2024,45(7):3919-3929.
- [3] 李敏.基于人发的我国主要城市居民毒害污染物暴露特征 [D]. 广州:中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2023.
Li M. Exposure Characteristics of toxic pollutants in residents in China based on human hair analysis[D]. Guangzhou: University of the Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences), 2023.
- [4] Guo J, Venier M, Salamova A, et al. Bioaccumulation of dechloranes, organophosphate esters, and other flame retardants in Great Lakes fish [J]. *Science of the Total Environment*, 2017,583:1-9.
- [5] Wong F, De Wit C A, Newton S R. Concentrations and variability of organophosphate esters, halogenated flame retardants, and polybrominated diphenyl ethers in indoor and outdoor air in Stockholm, Sweden [J]. *Environ. Pollut.*, 2018,240:514-522.
- [6] Cao D, Lv K, Gao W, et al. Presence and human exposure assessment of organophosphate flame retardants (OPEs) in indoor dust and air in Beijing, China [J]. *Ecotoxicological and Environmental Safety*, 2019,169:383-391.
- [7] Kim U J, Kannan K. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants/plasticizers in surface waters, tap water, and rainwater: implications for human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(10):5625-5633.
- [8] Zhang Z, Shao H, Wu M, et al. Occurrence, distribution, and potential sources of organophosphate esters in Urban and rural surface water in Shanghai, China [J]. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2019,77(1):115-126.
- [9] Tran L K, He C, Phuc D H, et al. Monitoring the levels of brominated and organophosphate flame retardants in passenger cars: Utilisation of car air filters as active samplers [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020,91:142-150.
- [10] Shoeb T, Webster G M, Hassan Y, et al. Organophosphate esters in house dust: A comparative study between Canada, Turkey and Egypt [J]. *Science of The Total Environment*, 2019,650:193-201.
- [11] Wang Y, Yao Y, Li W, et al. A nationwide survey of 19organophosphate esters in soils from China: Spatial distribution and hazard assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,671:528-535.
- [12] Ge X, Ma S, Zhang X, et al. Halogenated and organophosphorous flame retardants in surface soils from an e-waste dismantling park and its surrounding area: Distributions, sources, and human health risks [J]. *Environment International*, 2020,139:105741.
- [13] Wang Y, Kannan K. Concentrations and dietary exposure to organophosphate esters in foodstuffs from albany, New York, United States [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018,66(51):

- 13525-13532.
- [14] Zhao L, Jian K, Su H, et al. Organophosphate esters (OPEs) in Chinese foodstuffs: Dietary intake estimation via a market basket method, and suspect screening using high-resolution mass spectrometry [J]. *Environment International*, 2019,128:343-352.
- [15] Qiao L, Zheng X B, Zheng J, et al. Legacy and currently used organic contaminants in human hair and hand wipes of female E-Waste dismantling workers and workplace dust in South China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(5):2820-2829.
- [16] Gao D, Yang J, Bekele T G, et al. Organophosphate esters in human serum in Bohai Bay, North China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020,27(3):2721-2729.
- [17] Pantelaki I, Voutsas D. Occurrence, analysis and risk assessment of organophosphate esters (OPEs) in biota: A review [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020,160(2):111547.
- [18] Liu Y, Li Y, Dong S, et al. The risk and impact of organophosphate esters on the development of female-specific cancers: Comparative analysis of patients with benign and malignant tumors [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,404(Pt B):124020.
- [19] Bekele T G, Zhao H, Wang Q. 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*, 2020,401:123410.
- [20] 孟棒棒,张志宏,崔长颢,等.电子元件制造行业典型危险废物产生节点及处置建议 [J]. *环境污染与防治*, 2022,44(4):535-540.
Meng B B, Zhang Z H, Cui C H, et al. Disposal suggestion and generation node of typical hazardous waste in electronic component manufacturing industry [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2022,44(4):535-540.
- [21] Matsukami H, Tue N M, Suzuki G, et al. Flame retardant emission from e-waste recycling operation in northern Vietnam: environmental occurrence of emerging organophosphorus esters used as alternatives for PBDEs [J]. *Science of the Total Environment*, 2015,514:492-499.
- [22] Zhou Y, Li Z, Zhu Y, et al. Legacy and alternative flame retardants in indoor dust from e-waste industrial parks and adjacent residential houses in South China: Variations, sources, and health implications [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,845:157307.
- [23] Stubbings W A, Nguyen L V, Romanak K, et al. Flame retardants and plasticizers in a Canadian waste electrical and electronic equipment (WEEE) dismantling facility [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,675:594-603.
- [24] Wang X, He Y, Lin L, et al. Application of fully automatic hollow fiber liquid phase microextraction to assess the distribution of organophosphate esters in the Pearl River Estuaries [J]. *Science of the Total Environment*, 2014,263(9):470-471.
- [25] HJ 1019-2019 地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则 [S].
HJ 1019-2019 Technical guideline for site soil and groundwater sampling of volatile organic compounds [S].
- [26] HJ 194-2017 环境空气质量手工监测技术规范 [S].
HJ 194-2017 Technical specifications on manual methods for ambient air quality monitoring [S].
- [27] HJ/T 91-2002 地表水和污水监测技术规范 [S].
HJ/T 91-2002 Technical specifications requirements for monitoring of surface water and waste water [S].
- [28] Xing R, Zhang P, Zheng N, et al. Organophosphate esters in the seawater of the Bohai Sea: Environmental occurrence, sources and ecological risks [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023,191:114883.
- [29] Qi Y, Liu X, Wang Z, et al. Comparison of receptor models for source identification of organophosphate esters in major inflow rivers to the Bohai Sea, China [J]. *Environmental Pollution*, 2020,265:114970.
- [30] Wang T, Ding N, Wang T, et al. Organophosphorus esters (OPEs) in PM_{2.5} in urban and e-waste recycling regions in southern China: concentrations, sources, and emissions [J]. *Environmental Research*, 2018,167:437-444.
- [31] WS/T 777-2021 化学物质环境健康风险评估技术指南 [S].
WS/T 777-2021 Technical guide for environmental health risk assessment of chemical exposure [S].
- [32] 杨彦,温馨,彭明国,等.电子垃圾拆解区多溴联苯污染特征及健康风险 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(12):4781-4789.
Yang Y, Wen X, Peng M G et al. Characteristics and risk assessment of polybrominated biphenyls from electronic waste dismantling places [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(12):4781-4789.
- [33] 杜艳君,莫杨,李涪涪.环境健康风险评估方法 第四讲 暴露评估(续三) [J]. *环境与健康杂志*, 2015,32(6):556-559.
Du Y J, Mo Y, Li T T. Environmental health risk assessment methods, Lecture 4: Exposure Assessment (Continued 3) [J]. *Journal of Environment and Health*, 2015,32(6):556-559.
- [34] 孙庆华,杜宗豪,杜艳君,等.环境健康风险评估方法 第五讲 风险特征(续四) [J]. *环境与健康杂志*, 2015,32(7):640-642.
Sun Q H, Du Z H, Du Y J, et al. Environmental health risk assessment methods, Lecture 5: Risk Characteristics (Continued 4). *Journal of Environment and Health*, 2015,32(7):640-642.
- [35] Cui K Y, Wen J X, Zeng F, et al. Occurrence and distribution of organophosphate esters in urban soils of the subtropical city, Guangzhou, China [J]. *Chemosphere*, 2017,175:514-520.
- [36] Matsukami H, Tue N M, Suzuki G, et al. Flame retardant emission from e-waste recycling operation in northern Vietnam: environmental occurrence of emerging organophosphorus esters used as alternatives for PBDEs [J]. *Science of the Total Environment*, 2015,514:492-499.
- [37] He M J, Lu J F, Wei S Q. Organophosphate esters in biota, water, and air from an agricultural area of Chongqing, western China: Concentrations, composition profiles, partition and human exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2019,244:388-397.
- [38] Wan W N, Zhang S Z, Huang H L, et al. Occurrence and distribution of organophosphorus esters in soils and wheat plants in a plastic waste treatment area in China [J]. *Environmental Pollution*, 2016,214:349-353.
- [39] Zhang W W, Wang P, Li Y M, et al. Spatial and temporal distribution of organophosphate esters in the atmosphere of the Beijing-Tianjin-Hebei region, China [J]. *Environmental Pollution*, 2019,244:182-189.
- [40] Ren G, Chen Z, Feng J, et al. Organophosphate esters in total suspended particulates of an urban city in East China [J]. *Chemosphere*, 2016,164:75-83.
- [41] Yue C, Ma S, Liu R, 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*, 2022,806:151206.
- [42] Zhang L, Xu W, Mi W, et al. Atmospheric deposition, seasonal variation, and long-range transport of organophosphate esters on Yongxing Island, South China Sea [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,806:150673.
- [43] Sührling R, Diamond M L, Scheringer M, et al. Organophosphate esters in Canadian Arctic Air: Occurrence, Levels and Trends [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(14):7409-7415.
- [44] 王涛,张虹,王耀强,等.农田土壤中有机磷酸酯的污染状况及健康风险研究进展 [J]. *化学试剂*, 2022,44(7):1044-1053.
Wang T, Zhang H, Wang Y Q, et al. Pollution situation and health risk assessment of organophosphate esters in farmland soil: A review [J]. *Chemical Reagents*, 2022,44(7):1044-1053.
- [45] Xu L, Hu Q P, Liu J, et al. Occurrence of organophosphate esters and their diesters degradation products in industrial wastewater treatment plants in China: Implication for the usage and potential degradation during production processing [J]. *Environmental Pollution*, 2019,250:559-566.
- [46] Zhang Z, Lin G, 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.
- [47] Meyer J, Bester K. Organophosphate flame retardants and plasticizers in wastewater treatment plants [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2004,6:599-605.
- [48] Bester K. Comparison of TCP concentrations in sludge and wastewater in a typical German sewage treatment plant - Comparison of sewage sludge from 20 plants [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005,7:509-513.
- [49] Sundkvist A M, Olofsson U, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010,12(4):943-951.
- [50] Gledhill W E, Kaley R G, Adams W, et al. An environmental safety assessment of butyl benzyl phthalate [J]. *Environmental Science & Technology*, 1980,14(3):301-305.
- [51] Cui K, Wen J, Zeng F, et al. Occurrence and distribution of organophosphate esters in urban soils of the subtropical city, Guangzhou, China [J]. *Chemosphere*, 2017,175:514-520.
- [52] Liu R, Mabury S A. Organophosphite antioxidants in indoor dust represent an indirect source of organophosphate esters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(4):1805-1811.
- [53] Zhou R, Geng J, Jiang J, et al. Occurrence and migration of organophosphite and organophosphate esters into food simulants from single-use food packaging in China [J]. *Environmental Pollution*, 2023,330(Aug):121782.1-121782.
- [54] Yang Y, Hu C, Zhong H, et al. Effects of Ultraviolet (UV) on degradation of irgafos 168 and migration of its degradation products from polypropylene films [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016,acs.jafc.6b03018.
- [55] Brommer S, Harrad S, Eede N V D, et al. Concentrations of organophosphate esters and brominated flame retardants in German indoor dust samples [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(9):2482-2487.
- [56] Huang Y, Tan H, Li L, et al. A broad range of organophosphate tri- and di-esters in house dust from Adelaide, South Australia: Concentrations, compositions, and human exposure risks [J]. *Environment International*, 2020,142:105872.
- [57] 张成诺,钟琴,栾博文,等.太湖水体和沉积物中有机磷酸酯的时空分布和风险评估 [J]. *环境科学*, 2024,45(1):140-150.
Zhang C N, Zhong Q, Luan B W, et al. Spatiotemporal occurrence of organophosphate esters in the surface water and sediment of Taihu Lake and relevant risk assessment [J]. *Environmental Science*, 2024, 45(1):140-150.
- [58] Fabianska M J, Kozielska B, Konieczynski J, et al. Occurrence of organic phosphates in particulate matter of the vehicle exhausts and outdoor environment - A case study [J]. *Environmental Pollution*, 2019,244:351-360.
- [59] 周亦辰,李雪,陶可,等.道路积尘和土壤中有有机磷酸酯分布特征、健康风险及源解析研究 [J]. *环境科学学报*, 2024,44(1):352-365.
Zhou Y C, Li X, Tao K, et al. Distribution characteristics, health risks, and source apportionment of organophosphate esters in road dust and soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024,44(1):352-365.
- [60] Chen Y, Zhang Q, Luo T, 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.
- [61] 曾以梅,刘奇,柯常亮,等.红海湾海域水产品中有机磷酸酯(OPEs)类阻燃剂污染分析及健康风险评估 [J]. *大连海洋大学学报*, 2024, 39(1):83-91.
Zeng Y M, Liu Q, Ke C L, et al. Occurrence and health risk assessment of organophosphate ester flame retardants in fishery products from Honghai Bay [J]. *Journal of Dalian Fisheries University*, 2024,39(1):83-91.
- [62] Gu L, Hu B, Fu Y, et al. Occurrence and risk assessment of organophosphate esters in global aquatic products [J]. *Water Research*, 2023,240:120083.

作者简介：吕占禄(1985-),男,青海民和人,高级工程师,硕士,主要研究方向为环境健康风险调查与评估.发表论文 30 余篇.lv.zhanlu@craes.org.cn.