

## 广西北部湾典型水产品中有机磷酸酯的生物富集特征和食用风险评估

康亚茹<sup>1,2,3</sup>, 张瑞杰<sup>1,2,3</sup>, 余克服<sup>1,2,3,4</sup>, 曾维斌<sup>1,2,3</sup>, 王瑞轩<sup>1,2,3</sup>

(1. 广西南海珊瑚礁研究重点实验室, 广西 南宁 530004; 2. 广西大学 珊瑚礁研究中心, 广西 南宁 530004; 3. 广西大学 海洋学院, 广西 南宁 530004; 4. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广东 广州 511458)

**摘要:** 为探究北部湾自然环境水产品中有机磷酸酯(OPEs)的富集特征和食用风险, 在夏季和冬季于北部湾近岸和河口区共采集了6种65个典型水产品, 采用气相色谱质谱联用仪测定了水产品中的11种常见OPEs的含量和组成特征。结果显示, 11种OPEs在冬季和夏季水产品中全部被检出, 且在冬季水产品中的浓度 $[(127\pm101)\text{ng/g dw}]$ 显著高于夏季 $[(38.5\pm28.6)\text{ng/g dw}]$ 。不同季节鱼类中 $\Sigma_{11}$ OPEs的污染水平低于底栖动物。水产品中OPEs的组成特征一致, 其中磷酸三(2-氯丙基)酯(TCIPPs)和磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)为主要检出物质。生物富集系数结果表明, 整体上北部湾水产品对氯代OPEs(Cl-OPEs)的富集潜力高于烷基OPEs(Alkyl-OPEs), 且磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCIPP)和磷酸三己酯(THP)在夏季和冬季部分水产品中具有明显富集性, 其中生物的代谢能力、食性和栖息环境是重要影响因素。食用风险评估显示, 不同年龄和不同性别人群通过食用北部湾自然环境水产品暴露于OPEs的健康风险熵值( $Q_h$ )均低于阈值1, 表明食用风险较低。本研究不仅丰富了对北部湾自然环境水产品中OPEs污染现状的认识, 也为该区域的生态环境保护 and 食品安全管理提供了重要的科学依据。

**关键词:** 有机磷酸酯; 水产品; 北部湾; 生物富集; 食用风险评估

**中图分类号:** S 912; X 592

**文献标志码:** A

新污染物是指在环境中新近被发现、尚未有相关管理规定和检测排放标准, 但是其进入环境后对人体健康和生态环境存在较大风险隐患的污染物<sup>[1]</sup>。有机磷酸三酯(Organophosphate esters, OPEs)是近些年受到广泛关注的新污染物之一, 因其持久性、生物累积性和毒性也被称为持久且可传输的有机污染物(PMOCs)<sup>[2-3]</sup>。OPEs是一类有机磷阻燃剂(Organophosphate flame retardants, OPFRs)和增塑剂, 作为溴系阻燃剂(Brominated flame retardants, BFRs)的主要替代品, 被广泛应用于塑料、纺织品、电子设备和建筑材料等领域<sup>[4]</sup>。

近年来, OPEs的产量和使用率快速增加<sup>[5]</sup>。据统计, 2016年至2022年间, 全球OPEs生产工

厂数量增加了5.2%, 反映出其市场需求和工业应用的快速扩展<sup>[6]</sup>。在中国, OPEs的产量从2007年的7万t增加至2020年的36.3万t<sup>[7]</sup>。OPEs已被报道在大气、海水、河水、湖水、沉积物、雨水和水生生物等各种环境介质中广泛分布<sup>[8-16]</sup>。

海岸带是陆地与海洋交汇区域, 蕴含着丰富的自然资源, 具有重要的经济和生态价值, 被誉为“黄金地带”。海岸带丰富的生物资源包括鱼类、贝类、甲壳类和藻类等水产品是海岸带生态系统食物供给服务的重要组成部分<sup>[17]</sup>。据统计, 鱼类、甲壳类和贝类是近岸海域主要捕捞水产品, 占比为91%<sup>[18]</sup>。然而, 随着人类对海岸带资源的不断开发和利用, 海洋污染和生态破坏等问题日益突出。近年来, 水产品中OPEs污染及其

收稿日期: 2025-01-19 修回日期: 2025-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(42090041); 广西科技基地和人才专项(桂科 AD25069075); 广西研究生教育创新计划资助项目(YCBZ2023032)

作者简介: 康亚茹(1995—), 女, 博士研究生, 研究方向为新污染物的海洋环境地球化学行为。E-mail: 2127402001@st.gxu.edu.cn

通信作者: 张瑞杰, E-mail: rjzhang@gxu.edu.cn

版权所有 ©《上海海洋大学学报》编辑部(CC BY-NC-ND 4.0)

Copyright © Editorial Office of Journal of Shanghai Ocean University (CC BY-NC-ND 4.0)

<http://www.shhydx.com>

健康风险评估受到国内外学者的普遍关注。研究表明,不同地区水产品中 OPEs 的污染水平存在明显差异。例如,华南沿海地区软体动物中 8 种 OPEs 的平均污染水平为[295 ng/g 干重质量(dw)],但 3 个年龄组(2~5 岁、6~18 岁和>18 岁)男性和女性通过食用水产品暴露的非致癌和致癌风险均较低<sup>[19]</sup>。在渤海莱州湾,39 种甲壳类、鱼类和软体动物中(11 种 OPEs)的总浓度为 2.04~28.6 ng/g dw,且 9 个年龄组人群(2~3 岁、3~4 岁、4~5 岁、5~6 岁、6~9 岁、9~12 岁、12~15 岁、15~18 岁和成年人)通过食用这些水产品的健康风险较低<sup>[15]</sup>。另外,在瑞典海岸蓝贻贝(*Mytilus edulis*)[16.23 ng/g 湿重质量(ww)]<sup>[20]</sup>、西班牙北部海岸贻贝(*Mytilus edulis* 和 *Mytilus galloprovincialis*)(16.30 ng/g ww)<sup>[21]</sup>和美国旧金山湾的双壳类(*Mytilus californianus*)(0.80 ng/g ww)<sup>[22]</sup>等水产品中,均发现 OPEs 广泛存在。然而,目前对于海岸带水产品中 OPEs 的研究仍然相对有限,一方面,研究区域和水产品种类覆盖有限;另一方面,针对摄食水产品而暴露于 OPEs 的食用风险评估研究较为匮乏。

北部湾位于南海西北部,是中国著名的半封闭海湾,被广东雷州半岛、海南岛、广西壮族自治区及越南三面环绕,面积为  $1.3 \times 10^5 \text{ km}^2$ ,接近渤海面积的两倍,平均水深 38 m,海岸线长 2 200 km。该区域属于热带季风气候,适宜各种生物繁殖生长,且陆上河流携带大量有机物及营养盐入海,使北部湾成为中国高生物量海域之一,也是我国著名四大渔场之一。周边居民主要从事海水养殖和海洋捕捞,金鲳鱼、鲈鱼、黄锡鲷、青蟹、对虾、牡蛎和带子螺等是重要的食用和经济水产品。然而,自 2008 年国家批准《广西北部湾经济区发展规划》后,工业化和城镇化的快速推进对北部湾海域带来了巨大的环境压力,海洋生态环境质量不容乐观<sup>[23]</sup>,水产品食用安全面临潜在风险。本团队曾对北部湾近岸河流、海水、沉积物和养殖场对虾、螃蟹和牡蛎中 OPEs 的污染特征和环境行为等生物地球化学过程展开调查和研究。结果表明,OPEs 在北部湾入海河流、近岸海域和养殖塘海水和沉积物中广泛分布,且养殖塘中虾、蟹和贝类体内 OPEs 的浓度与水体和沉积物相近,受人为活动干扰较大<sup>[11, 24-25]</sup>。相较于养殖区,自然水域生物多样性丰富,在生物富集和生物放

大的作用下,自然环境中的水产品暴露浓度和风险可能增加<sup>[26]</sup>。然而,目前关于北部湾海岸带自然环境典型水产品中 OPEs 的富集特征研究较少,且食用这些典型水产品的风险未有相关报道。因此,本研究选取北部湾近岸海域及河口广泛分布的典型水产品罗非鱼、青蟹、花蟹、对虾和牡蛎为对象,分析其中 OPEs 的富集特征,并评估其食用风险。罗非鱼、青蟹、花蟹、对虾和牡蛎在北部湾近岸海域广泛分布,并且是主要的经济种类,资源丰富、人类食用量较高,是研究该区域自然环境典型水产品中 OPEs 富集特征以及食用风险的典型代表<sup>[27]</sup>。本研究可为人体健康和生态环境保护提供科学依据,同时为海岸带生态环境保护和新污染物防控提供重要参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

于 2017 年 8 月(夏季)和 2017 年 12 月(冬季)在茅尾海和钦州湾近岸海域及河口区域共采集了 65 个样品,采样区域见图 1。夏季共采集 5 种 43 个样品,包括罗非鱼、金鲳鱼、青蟹、对虾和牡蛎;冬季共采集 5 种 22 个样品,包括罗非鱼、青蟹、花蟹、对虾和牡蛎。样品采集后,测定并记录其长度、宽度和质量等生物参数,并进行物种鉴定。水产品样品详细信息见表 1。样品用锡箔纸包裹后密封于聚乙烯袋中,并置于  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  冰柜中保存直至分析。

### 1.2 目标物标准品、化学试剂与药品

11 种目标 OPEs 根据其取代基的不同,主要分为 3 类。第一类为氯代有机磷酸酯(Cl-OPEs),包括磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCIPPs,3 种异构体的混合物)和磷酸三(1,3-二氯-2-异丙基)酯(TDCIPP)。第二类为烷基有机磷酸酯(Alkyl-OPEs),包括磷酸三异丁基(TiBP)、磷酸三正丁基(TnBP)、磷酸三(2-丁氧乙基)酯(TBOEP)、磷酸三戊酯(TPTP)、磷酸三己基酯(THP)、磷酸三异辛酯(TEHP)。第三类为芳香基有机磷酸酯(Aryl-OPEs),包括磷酸三苯酯(TPHP)和磷酸三甲苯酯(TMPPs,3 种异构体的混合物)。各化合物的理化性质见表 2。回收率指示剂标样 TnBP-d27 和 TPHP-d15 以及内标六甲基苯(HMB,Hexamethylbenzene)均购自 Accustandards (USA)公司。

本研究使用的有机溶剂均为色谱级 (HPLC),包括甲醇、二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯和丙酮,均购自上海安谱实验室技术有限公司 (CNW)。超纯水由 Milli-Q 水净化系统 (Millipore, Bedford, Massachusetts, USA) 制备。固相萃取柱 [Envi-Florisil 柱 (500 mg, 3 mL)] 购自 SUPELCO。

表 1 北部湾典型水产品的基本信息  
Tab. 1 Basic information of typical aquatic products from the Beibu Gulf

物种名称 Species name		数量 Number	长度 Length/cm	宽度 Width/cm	含水率 Moisture content/%	食性 Feeding habits
夏季 Summer						
鱼类 Fish	尼罗罗非鱼 <i>Oreochromis niloticus</i>	5	26.50±4.65	11.00±1.47	74.80±7.39	杂食性, 主要以浮游动物和草食性动物为主
	金鲳鱼 <i>Trachinotus ovatus</i>	5	26.80±1.30	11.40±0.82	71.30±1.52	肉食性, 主要以小鱼、小虾和其他小型海洋生物为食
底栖生物 Benthic organisms	青蟹 <i>Portunus trituberculatus</i>	16	12.00±1.90	4.81±2.68	81.60±4.09	杂食性, 以贝类、小鱼、虾蟹等为食
	对虾 <i>Penaeus vannamei</i>	6	10.20±2.72	3.86±0.74	81.50±4.58	
	牡蛎 <i>Crassostrea gigas</i>	11	14.50±1.88	5.45±0.92	83.00±2.43	滤食性, 以浮游植物、浮游动物为食
冬季 Winter						
鱼类 Fish	尼罗罗非鱼 <i>Oreochromis niloticus</i>	3	23.80±7.15	9.67±2.52	76.90±5.98	杂食性, 主要以浮游动物和草食性动物为主
	青蟹 <i>Portunus trituberculatus</i>	4	9.63±0.75	7.38±0.48	81.10±4.83	杂食性, 以浮游生物、底栖生物为食, 也会摄取一些植物性食物
底栖生物 Benthic organisms	花蟹 <i>Portunus pelagicus</i>	6	12.10±1.46	6.60±0.94	75.50±5.71	
	对虾 <i>Penaeus vannamei</i>	4	10.20±2.32	1.45±0.44	80.50±8.11	滤食性, 主要以浮游植物、浮游动物为食
	牡蛎 <i>Crassostrea gigas</i>	5	11.80±5.40	7.49±3.89	82.80±10.30	

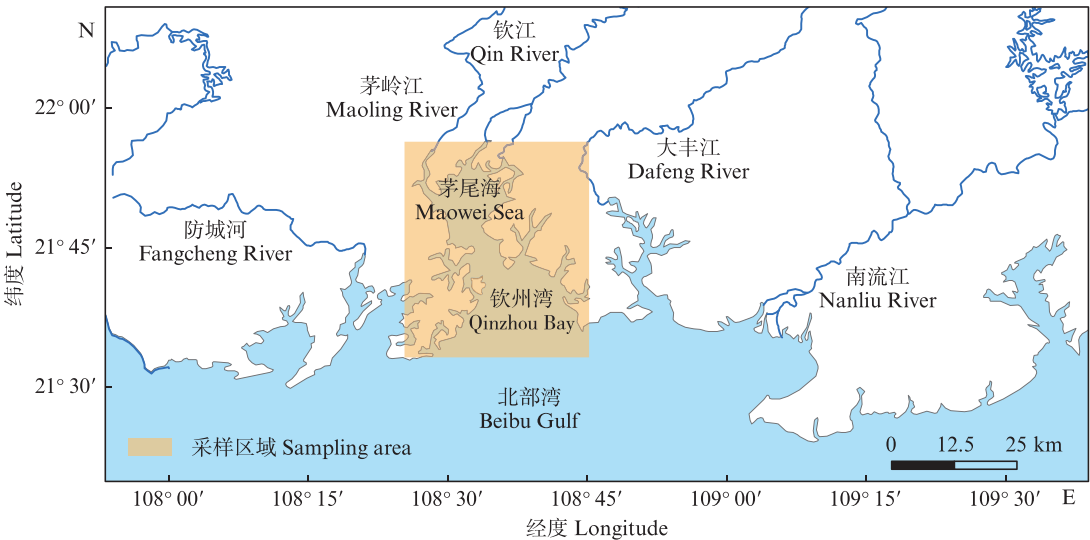


图 1 北部湾典型水产品的采样区域  
Fig. 1 The sampling area of aquatic products in the Beibu Gulf

表2 11种OPEs的理化性质  
Tab. 2 Physicochemical properties of 11 OPEs

化合物 Compounds	英文全称 (简称) Full title in English (abbreviation)	CAS 号	分子式 Molecular formula	分子量* Molecular weight/ (g/mol)	水溶性* Water solubility/ (g/L)	Log K <sub>ow</sub> *
磷酸三(2-氯乙基)酯	Tris(2-chloroethyl) Phosphate (TCEP)	115-96-8	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	285.49	7	1.44
磷酸三(1-氯-2-丙基)酯	Tris(2-chloroisopropyl) Phosphate (TCIPPs)	13674-84-5	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	327.57	1.2	2.59
磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯	Tri(1,3-dichloro-2-isopropyl) Phosphate (TDCIPP)	13674-87-8	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P	430.91	7 × 10 <sup>-3</sup>	3.65
磷酸三异丁酯	Tri-iso-butyl phosphate (TiBP)	126-71-6	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	266.31	6 × 10 <sup>-4</sup>	3.60
磷酸三正丁酯	Tri-n-butyl phosphate (TnBP)	126-73-8	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	266.31	0.28	4.00
磷酸三戊酯	Tripentyl phosphate (TPTP)	2528-38-3	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> O <sub>4</sub> P	308.40	3.3 × 10 <sup>-4</sup>	5.29
磷酸三己酯	Trihexyl phosphate (THP)	2528-39-4	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>4</sub> P	350.48	1 × 10 <sup>-5</sup>	6.76
磷酸三(丁氧基乙基)酯	Tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP)	78-51-3	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>7</sub> P	398.48	1.1	3.75
磷酸三异辛酯	Tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP)	78-42-2	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> O <sub>4</sub> P	434.65	6 × 10 <sup>-4</sup>	9.49
磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate (TPHP)	115-86-6	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	285.49	1.9 × 10 <sup>-3</sup>	4.59
磷酸三甲苯酯	Tris(methylphenyl) phosphate (TMPPs)	1330-78-5	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	368.36	3.6 × 10 <sup>-4</sup>	5.11

注: \*数据来自 US. EPA<sup>[29]</sup>; K<sub>ow</sub> 为辛醇-水分配系数。

Notes: \*data from US. EPA<sup>[29]</sup>; K<sub>ow</sub> means octanol-water partition coefficient.

### 1.3 样品预处理

所有生物样品在处理前先进行解冻,解冻后用超纯水冲洗样品表面以去除肉眼可见的杂质。利用解剖工具去除鱼类和底栖生物的皮和壳,获取肌肉样品。整个解剖过程在干净的锡箔纸上进行,以避免引入污染。所得肌肉样品冷冻干燥后研磨成粉末,并用锡箔纸包裹,储存于-20℃冰箱直至进一步处理和分析。

目标化合物的提取参考课题组既有方法<sup>[29]</sup>。具体步骤如下:精确称取每份生物组织样品 1.00 g,用滤纸包裹后放入索氏提取器中。取 120 mL [V(正己烷):V(丙酮)]=1:1 的混合提取液,置于 150 mL 圆底烧瓶中,加入回收率指示剂 TnBP-d27 和 TPHP-d15 各 20 ng,在 65℃恒温水浴中抽提 48 h。萃取液经过旋转蒸发浓缩至近干,加入正己烷置换原溶剂,重复 3 次后浓缩并转移到 4 mL 棕色玻璃瓶中,氮吹浓缩至 1 mL。随后使用 Envi-Florisil 固相萃取柱(500 mg, 3 mL, SUPELCO)进一步纯化目标化合物。柱子在使用前分别用 6 mL 乙酸乙酯,6 mL [V(二氯甲烷):V(正己烷)]=1:1 混合溶液和 6 mL 正己烷活化。为了分离其他持久性有机污染物(POPs)和目标 OPEs,先用约 15 mL [V(二氯甲烷):V(正己烷)]=8:2 的混合溶液洗脱 SPE 柱,得到 POPs 组分,再

用相同体积的乙酸乙酯进行洗脱,得到 OPEs 组分。将含有 OPEs 的第二组分液氮吹浓缩至 0.5 mL,最后加入 200 ng 六甲基苯(HMB)标准品,进行后续仪器分析。

### 1.4 仪器分析

利用安捷伦 7890B 气相色谱串联 7000C 三重四极杆质谱仪(GC-MS/MS)对样品进行分析测试<sup>[30]</sup>。色谱柱为 HP-5MS 石英弹性毛细管柱(30 m × 250 μm, 0.25 μm, Agilent Technologies Inc)。载气为氦气,流速为 1.5 mL/min。进样口温度设为 250℃,进样体积为 1 μL,采用不分流进样模式。色谱升温程序如下:初始温度设定为 90℃并保持 1 min,以 16℃/min 的速度增加至 170℃;随后以 5℃/min 的速度升温至 200℃,再以 10℃/min 的速度升温至 250℃并保持 2 min;最后以 10℃/min 的速度升温至 300℃并保持 9 min。离子源温度为 230℃,离子源为电子轰击源(EI),质谱采用多反应监测(MRM)模式进行数据采集。

### 1.5 质量控制与质量保证(QA/QC)

整个实验过程严格遵循 QA/QC 程序,设置了实验室流程空白、回收率指示剂、平行样和分析仪器检出限来进行质量控制。采用内标法定量分析目标 OPEs 浓度。标准曲线由 7 个点(1~200 ng/mL)构建,相关系数均大于 0.99。检测过



程中,每 10 个样品中加入实验室流程空白和 20 ng/mL 标准溶液来检测本底干扰,确保仪器稳定性。回收率指示剂 TnBP-d27 和 TPHP-d15 的回收率分别为(89.5±9.5)%和(83.4±8.1)%。样品中 OPEs 的浓度未经回收率指示剂校正,经扣除空白平均浓度后作为样品最终浓度。方法检出限(MDL)和定量限(MQL)分别定义为 3 倍和 10 倍信噪比所对应的浓度。11 种 OPEs 的 MDL 和 MQL 浓度见表 3。此外,为去除背景污染,实验过程中使用到的玻璃器皿,如平底烧瓶、烧杯、索氏抽提器上的提取管、棕色样品瓶和滴管等,均提前用 RBS 洗液 20 °C 超声清洗,随后用自来水和超纯水依次冲洗、烘干,并于 450 °C 下锻烧 6 h。所有样品和玻璃器皿使用前均用铝箔覆盖,以避免室内灰尘污染。解剖工具(如解剖刀、刀片、镊子和剪刀等)均为不锈钢材质,使用前分别用丙酮、甲醇和正己烷依次超声萃取 5 min。用于包裹粉末状生物样品的滤纸,在使用前分别用甲醇和二氯甲烷索氏抽提 48 h,并在干燥器中干燥后恒温保存。

### 1.6 生物富集分析

生物富集因子(Bioaccumulation factors (BAFs, L/Kg))用于分析 OPEs 在水生生物中的生物富集潜力,其计算公式如下<sup>[31]</sup>:

$$F_B = \frac{C_T}{C_W} \times 1000 \quad (1)$$

式中: $F_B$  为生物富集因子 BAFs;  $C_T$  为生物中 OPEs 的浓度, ng/g ww;  $C_W$  为海水中 OPEs 的浓度, ng/L。本研究中,海水中 OPEs 的浓度取自本团队同时期在生物样本采样周围海域和河流中的监测数据<sup>[24]</sup>。生物组织中 OPEs 的湿重浓度根据不同物种组织含水率转换而来(表 1)。根据欧洲化学品管理局的生物富集评估标准,  $F_B \geq 5000$  L/kg ( $\log F_B \geq 3.7$ ) 表示化合物具有“生物富集性”,  $2000$  L/kg  $\leq F_B < 5000$  L/kg ( $3.3 \leq \log F_B < 3.7$ ) 表示化合物具有“潜在生物富集性”<sup>[32]</sup>。

### 1.7 食用风险评估

本研究首先估算了 3 个不同年龄组(2~5、6~17 岁和 >18 岁)人群通过水产品摄入 OPEs 的每日

摄入量 [ $I_d$ , ng/(kg·d)]<sup>[25, 33]</sup>, 计算公式如下:

$$I_d = \sum_{i=1}^n C_i \times D_i / W_b \quad (2)$$

式中: $C_i$  为生物中 OPEs 的浓度, ng/g, 取夏季和冬季所有生物中 OPEs 的 95% 水平浓度代表高风险浓度;  $D_i$  为水产品的每日摄入量, g/day, 参考自华南沿海地区的膳食调查研究<sup>[34]</sup>;  $W_b$  为人体质量, kg, 成年男性和女性分别为 65.6 kg 和 56.5 kg, 青年男性和女性分别为 41.7 kg 和 39.0 kg, 男性儿童和女性儿童分别为 16.8 kg 和 16.0 kg<sup>[35]</sup>。

本研究根据美国环境保护署的评价标准, 采用风险熵值( $Q_h$ )来评估水产品中 OPEs 的食用风险, 计算公式如下:

$$Q_h = I_d / D_r \quad (3)$$

其中: $D_r$  为 OPEs 的口服参考剂量, ng/(kg·d), 参考自其他文献<sup>[36-40]</sup>。当  $Q_h \geq 1$  时, 表示食用北部湾水产品暴露于 OPEs 的健康风险较高, 反之, 则表示不存在健康风险。将每种 OPEs 的  $Q_h$  相加即为 OPEs 的累积危险指数( $I_h$ )<sup>[41]</sup>:

$$I_h = \sum Q_h \quad (4)$$

### 1.8 统计分析与图表绘制

首先采用 Shapiro-Wilk 检验数据的正态性。当数据服从正态分布时, 组间差异和相关性分别采用独立样本  $t$  检验和 Pearson 相关性检验, 否则采用非参数检验和 Spearman 秩相关检验。  $P < 0.05$  表示差异性相关性显著,  $P < 0.01$  表示差异性相关性极显著。数据分析和图表绘制主要用 Microsoft Office 2016、Origin 2024b 和 Arcgis 10.2 等软件进行处理。

## 2 结果

### 2.1 浓度水平

OPEs 在北部湾典型水产品中的浓度水平和组成特征详见表 3 和图 2。11 种 OPEs 在所有水产品中均有检出, 检出率为 26%~100%, 表明 OPEs 在北部湾水产品中普遍存在。水产品中 11 种 OPEs 的总浓度 ( $\sum_{11}$  OPEs) 范围为 7.28~363 ng/g dw, 平均值为 (68.9±74.9) ng/g dw, 在全球范围内处于较低水平(表 4)。

表3 北部湾典型水产品中OPEs的含量和检出限  
Tab. 3 Concentrations and detection limits of OPEs in typical aquatic products from the Beibu Gulf

OPEs	夏季 Summer( <i>n</i> =43)			冬季 Winter( <i>n</i> =22)			所有水产品 All		MDL <sup>a</sup> / (ng/g dw)	MQL <sup>a</sup> / (ng/g dw)
	检出率 DFs/%	范围 Range	均值±标准差 Mean±SD	检出率 DFs/%	范围 Range	均值±标准差 Mean±SD	检出率 DFs/%	均值±标准差 Mean±SD		
TCEP	100	1.21~38.20	8.86±9.30	100	0.95~156.00	24.90±36.20	100	14.20±23.30	1.12	3.73
TCIPPs	100	5.61~67.60	22.30±14.70	100	2.92~172.00	51.90±43.60	100	32.50±31.00	0.63	2.11
TDCIPP	98	nd~13.00	1.74±2.74	100	0.08~301.00	27.60±65.20	99	10.70±39.40	0.61	2.03
TEHP	19	nd~3.25	0.22±0.65	100	0.19~3.45	1.44±0.83	49	0.69±0.96	0.10	0.35
TiBP	7	nd~0.78	0.02±0.12	87	nd~2.60	0.94±0.83	37	0.34±0.65	0.05	0.17
TnBP	63	nd~18.90	0.70±2.88	52	nd~2.88	0.57±0.86	59	0.64±2.34	0.24	0.81
TPTP	33	nd~17.00	1.22±3.58	17	nd~2.93	0.28±0.75	26	0.87±2.90	0.34	1.15
THP	100	0.02~13.90	0.82±2.07	100	0.05~180.00	8.03±37.39	100	3.24±21.80	0.11	0.37
TBOEP	63	nd~2.84	0.94±1.01	100	5.33~6.44	5.56±0.30	76	2.64±2.38	3.06	10.20
TPHP	7	nd~30.10	1.35±6.09	100	0.17~19.50	2.02±4.13	41	1.56±5.38	0.19	0.64
TMPPs	16	nd~5.31	0.27±1.11	100	0.05~33.60	4.00±6.88	47	1.57±4.41	2.42	8.06
Cl-OPEs		6.97~104.00	32.90±22.00		7.90~344.00	104.00±92.40		57.40±65.30		
Alkyl-OPEs		0.02~39.30	3.93±6.84		5.65~188.00	16.80±37.30		8.41±22.90		
Aryl-OPEs		nd~30.30	1.62±6.20		0.30~53.20	6.02±10.80		3.13±8.18		
Σ <sub>11</sub> OPEs		7.28~149.00	38.50±28.60		13.90~363.00	127.00±101.00		68.90±74.90		

注: MDL<sup>a</sup>和MQL<sup>a</sup>分别代表方法检出限和方法定量限;nd代表无检出,即低于方法检出限。

Notes: MDL<sup>a</sup> and MQL<sup>a</sup> represent the method detection limit and method quantification limit, respectively; nd represents no detection, i.e., below the MDL.

OPEs在夏季水产品中的检出率(7%~100%)普遍低于冬季(17%~100%)。冬季水产品中Σ<sub>11</sub>OPEs [(127±101) ng/g dw]显著高于夏季[(38.5±28.6) ng/g dw] (*t*检验, *P*<0.05),除了TnBP和TPTP外,其他OPEs的平均含量在冬季水产品中均高于夏季(表3)。为排除物种组成差异的影响,对不同季节中相同物种进行了比较,结果同样发现Σ<sub>11</sub>OPEs在冬季高于夏季,如罗非鱼(冬季50.7 ng/g dw>夏季34.0 ng/g dw),青蟹(冬季102 ng/g dw>夏季39.9 ng/g dw),对虾(冬季86.6 ng/g dw>夏季47.9 ng/g dw),牡蛎(冬季182 ng/g dw>夏季40.8 ng/g dw)。这一季节分布特征与LIU等<sup>[11,24]</sup>在北部湾海岸带入海河流和海水中发现的规律不一致,但是与沉积物一致,可能是因为OPEs在生物介质和非生物介质中分布的影响因素不同所致<sup>[30]</sup>。

在同一季节的不同物种中,鱼类里Σ<sub>11</sub>OPEs的污染水平通常低于底栖大型无脊椎动物(图2)。在夏季鱼类中,Σ<sub>11</sub>OPEs的平均浓度依次为罗非鱼[(34.0±31.0) ng/g dw]>金鲳鱼[(22.0±19.5) ng/g dw](非参数检验, *P*>0.05)。对于大型

无脊椎动物,夏季样品中Σ<sub>11</sub>OPEs的浓度相近(39.4~47.9 ng/g dw),而冬季牡蛎中的浓度(182 ng/g dw)则明显高于对虾、青蟹、花蟹(86.6、102和159 ng/g dw)(ANOVA, *P*>0.05)(图2)。

## 2.2 组成特征

OPEs的同系物组成模式显示,Cl-OPEs是北部湾水产品中的主要检出同系物,其次为Alkyl-OPEs和Aryl-OPEs,对Σ<sub>11</sub>OPEs的贡献分别为83.3%、12.2%和4.54%(图2)。对于单体OPEs,Cl-OPEs包括TCIPPs(47.1%)、TCEP(20.7%)和TDCIPP(15.5%)亦是水产品中的主要组成物质。北部湾自然环境水产品中OPEs组成特征与北部湾海水养殖区虾、蟹和牡蛎中的组成特征一致<sup>[25]</sup>。Cl-OPEs在水产品中占主导地位的现象与其较高的生产量、历史使用量、较强的抗光解能力和降解能力密切相关<sup>[47]</sup>。FU等<sup>[47]</sup>指出,极地地区生物中Cl-OPEs在生物体内浓度较高,原因包括(1)周围环境中Cl-OPEs的高丰度;(2)Cl-OPEs相比非氯代OPEs的生物转化率较低。由于其较高的水溶性,Cl-OPEs已被认为对水生生物构成长期威胁<sup>[4]</sup>。

表 4 全球近岸海域水产品中 OPEs 污染水平比较  
Tab. 4 Global comparison of OPEs concentrations in aquatic products in nearshore aquatic products

研究区域 Research Area	水产品(样品量) Aquatic products	OPEs 总浓度 ΣOPEs/(ng/g)	主要检出化合物 Main detected compounds	参考文献 References
北部湾 Beibu Gulf	鱼 Fish( <i>n</i> =17)	34.4 <sup>a</sup> , 8.62 <sup>b</sup>	TCIPPs、TCEP 和 TDCIPP	本研究 This study
	虾 Shrimp( <i>n</i> =12)	64.5 <sup>a</sup> , 35.0 <sup>b</sup>		
	蟹 Crab( <i>n</i> =27)	81.3 <sup>a</sup> , 34.5 <sup>b</sup>		
	牡蛎 Oyster( <i>n</i> =13)	86.2 <sup>a</sup> , 34.2 <sup>b</sup>		
涠洲岛 Weizhou Island	牡蛎 Oyster( <i>n</i> =3)	309 <sup>a</sup>	TCIPPs 和 TBOEP	[45]
	蟹 Crab( <i>n</i> =2)	225 <sup>a</sup>		
	鱼 Fish( <i>n</i> =34)	58.2 <sup>a</sup>		
莱州湾 Laizhou Bay	鱼 Fish( <i>n</i> =6)	26.9 <sup>a</sup>	TEHP、TBOEP 和 TPHP	[46]
北部湾海产养殖区 Beibu Gulf aquaculture area	牡蛎 Oyster( <i>n</i> =4)	8.9 <sup>b</sup>	TCIPPs 和 TCEP	[26]
	蟹 Crab( <i>n</i> =7)	20.4 <sup>b</sup>		
	虾 Shrimp( <i>n</i> =8)	12.5 <sup>b</sup>		
红海湾 Red Bay	鱼 Fish( <i>n</i> =12)	55.8 <sup>a</sup>	TCEP、TBOEP、TCIPPs、TPHP 和 TnBP	[47]
越南沿海 Coastal areas of Vietnam	银鲳鱼 <i>Pampus argenteus</i> ( <i>n</i> =172)	16.4 <sup>a</sup>	TEHP、TBOEP、TCEP 和 TDCIPP	[48]
朝鲜沿海 Coastal areas of North Korea	双壳贝类 Bivalve mollusks( <i>n</i> =50)	40.9 <sup>a</sup>	TCIPPs 和 TBOEP	[49]

注:<sup>a</sup> OPEs 浓度以单位干质量表示, ng/g dw;<sup>b</sup> OPEs 浓度以单位湿质量表示, ng/g ww。  
Notes: <sup>a</sup>OPEs concentration is expressed in units of dry mass, ng/g dw; <sup>b</sup> OPEs concentration is expressed in units of wet mass, ng/g ww.

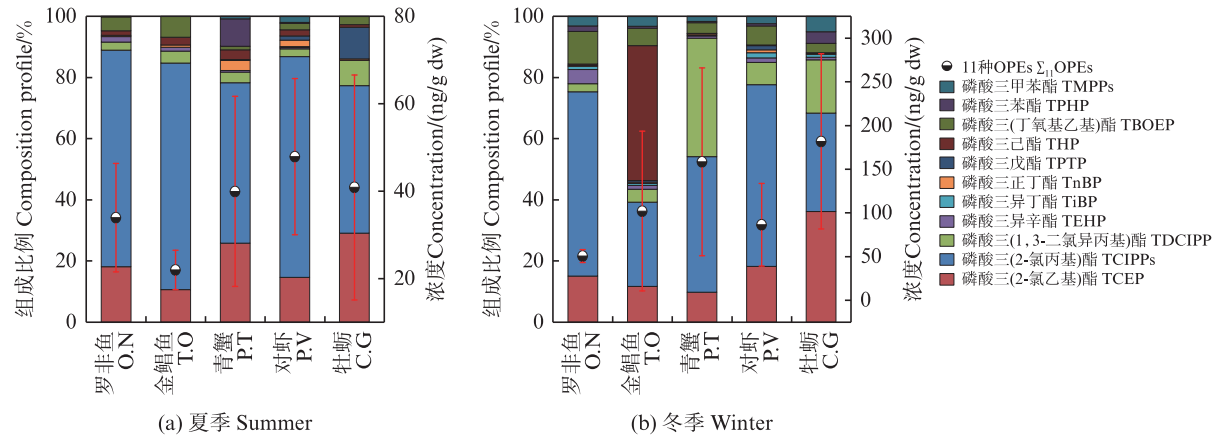


图 2 北部湾夏季和冬季典型水产品中 OPEs 的组成特征及 Σ<sub>11</sub>OPEs 的含量  
Fig. 2 Composition profiles of OPEs and concentration of Σ<sub>11</sub>OPEs in aquatic products from the Beibu Gulf during summer and winter

尽管不同季节和物种之间 OPEs 总含量存在差异,但其组成特征整体相似。在夏季,TCIPPs 在所有水产品中的含量均明显高于其他 OPEs,且对 Σ<sub>11</sub>OPEs 的贡献为 24.8%~85.8% [平均值: (64.0±18.5)%]。在冬季,TCIPPs 在罗非鱼和对虾中的含量最高,其对 Σ<sub>11</sub>OPEs 的贡献达到 49.0%~70.5%,平均为 (59.9±6.1)%。然而,青蟹

中 THP 的含量最高,其次为 TCIPPs,分别对 Σ<sub>11</sub>OPEs 的贡献为 44.1% 和 27.5%。对虾中 TCEP 的含量则明显高于 TCIPPs,而牡蛎中 TCEP 略高于 TCIPPs。

2.3 生物富集特征

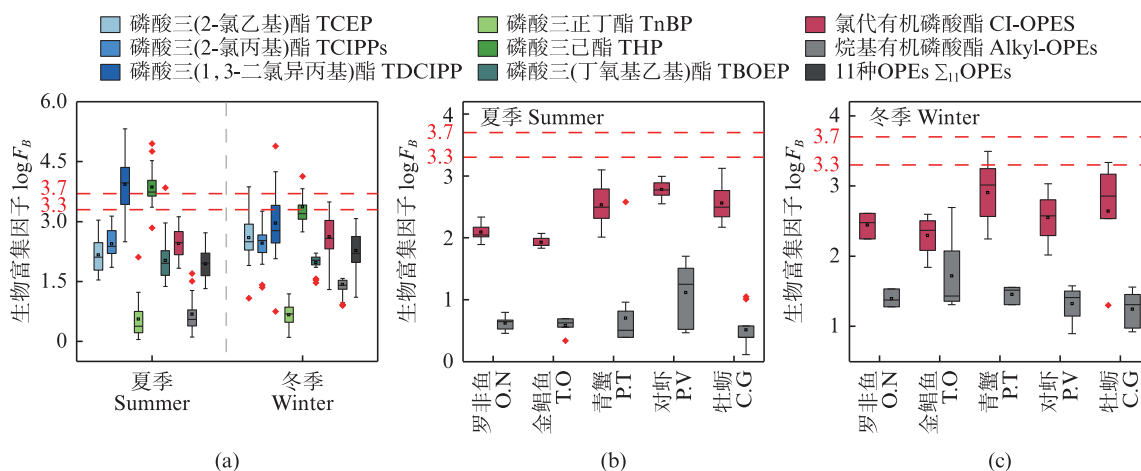
探究 OPEs 在生物中的富集特征是评估其潜在生态风险的基础。本研究基于生物富集因子

( $F_b$ )来评估夏季和冬季检出率均超过50%的6种OPEs (TCEP、TCIPPs、TDCIPP、TnBP、THP、TBOEP)在北部湾典型水产品中的生物富集潜力,计算公式详见1.6节<sup>[31]</sup>。

如图3所示,单体OPEs在夏季和冬季水产品中的 $\log F_b$ 值分别为0.05~5.83和0.10~6.11。在夏季,33.2%的水产品 $\log F_b$ 值大于3.3,而在冬季,约15.2%的水产品 $\log F_b$ 值大于3.3,表明北部湾大多数水产品对OPEs不具备生物富集性。如图3a所示,夏季TDCIPP和THP在水产品中的平均 $\log F_b$ 值分别为 $3.93 \pm 0.66$ 和 $3.86 \pm 0.52$ ,在58.1%的样品中的 $\log F_b$ 值大于3.7,表现出明显的生物富集性。在冬季,仅有THP的平均 $\log F_b$ 值大于3.3,且17.4%的水产品中 $\log F_b$ 值大于3.7,表明北

部湾水产品在冬季对THP表现出明显的生物富集潜力。如图3b和3c所示,同一季节,不同种类水产品对Cl-OPEs和Alkyl-OPEs表现出一致的富集趋势,且水产品对Cl-OPEs的富集潜力显著高于Alkyl-OPEs( $t$ 检验, $P < 0.01$ )。

化合物的正辛醇-水分配系数( $K_{ow}$ )是衡量有机污染物在水相和有机相(如生物组织和土壤有机质等)之间分配能力的关键参数。研究表明, $K_{ow}$ 介于1~7之间的OPEs具有生物富集潜力<sup>[25,48-49]</sup>,而在珠江三角洲、五大湖、廉州湾和北部湾等鱼类中, $K_{ow}$ 与 $F_b$ 之间并不存在显著相关性<sup>[26,50-51]</sup>,这表明生物代谢转化、食性、栖息地、生物参数(如含水率)和生长状态等因素均可能在OPEs的生物积累过程中发挥重要作用<sup>[30,52]</sup>。



O. N. T. O. P. T. P. V 和 C. G 分别代表罗非鱼、金鲳鱼、青蟹、对虾和牡蛎。

O. N. T. O. P. T. P. V. and C. G represent *Oreochromis niloticus*, *Trachinotus ovatus*, *Portunus trituberculatus*, *Penaeus vannamei*, and *Crassostrea gigas*, respectively.

图3 OPEs单体和同系物在北部湾夏季和冬季典型水产品中的生物富集因子( $\log F_b$ )

Fig. 3 The  $\log F_b$  of OPEs in the typical aquatic products from the Beibu Gulf

将各OPEs的 $\log K_{ow}$ 值和 $\log F_b$ 值进行相关性分析,结果显示夏季和冬季水产品中OPEs的 $\log F_b$ 值与 $\log K_{ow}$ 均呈不显著正相关( $P > 0.05$ ),说明 $K_{ow}$ 值不是影响OPEs在北部湾水产品中富集的主要因素。值得注意的是,TnBP在夏季水产品中冬季水产品中的 $\log F_b$ 均较低(图4),这可能与生物对化合物的降解代谢能力的差异性有关。研究指出,Cl-OPEs在水产品中通常比Alkyl-OPEs更难转化<sup>[53-54]</sup>,且TnBP在鱼肝微粒体中温育140 min后可被快速耗竭,内在清除率达到 $3.1 \mu\text{L}/(\text{min} \cdot \text{mg})$ 蛋白质<sup>[55]</sup>,因此,TnBP在生物中

的快速降解可能是阻碍其在北部湾水产品中显著富集的重要因素。此外,本研究发现,底栖生物(虾、蟹和牡蛎)中 $\Sigma_{11}$ OPEs的 $\log F_b$ 值在夏季和冬季均高于鱼类中的 $\log F_b$ 值,且夏季呈显著差异( $t$ 检验, $P < 0.05$ ),这可能与生物的食性和栖息环境有关<sup>[56-57]</sup>。鱼类以肉食为主,食性单一,而底栖动物食性则为杂食性,食物来源多样,可能在一定程度上增加其对OPEs的暴露。此外,鱼类主要栖息于中上层,而底栖生物栖息于底层,除暴露于水体中OPEs的风险外,还可能会增加其暴露于沉积物中OPEs的风险。



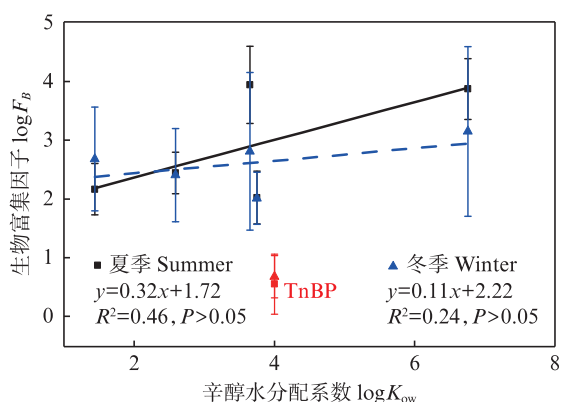


图4 北部湾典型水产品中OPEs的 $\log K_{ow}$ 与 $\log F_b$ 之间的相关性

Fig. 4 The relationships between  $\log K_{ow}$  and  $\log F_b$  of individual OPEs in typical aquatic products from the Beibu Gulf

## 2.4 食用风险评估

基于前述公式(1.7节),本研究对3个年龄组(2~5岁,6~18岁和>18岁)男性和女性因摄食北部湾水产品而暴露于OPEs的每日摄入量( $I_d$ )进行了评估。3个年龄组的 $\Sigma_{11}$ OPEs的 $I_d$ 值汇总于表5,范围为17.75~26.48 ng/(kg·d)。其中,青年(6~18岁)的EDI值最高,其次是儿童(2~5岁)和成人(>18岁)。在性别差异方面,男儿童和男青年的 $I_d$ 值均高于女性,而成年男性的 $I_d$ 值则略低于女性(表5)。对于单体OPEs,不同人群通过摄

食水产品而摄入OPEs总量贡献无差异,总体上TCIPPs和TCEP的摄入量相对较高(图5a),占OPEs总摄入量的73.8%。对于不同种类水产品,鱼类和牡蛎对不同人群 $I_d$ 值的贡献最高,二者之和占男儿童、女儿童、男青年、女青年、成年男子和成年女子OPEs总摄入量的比例分别为80.1%、82.4%、78.7%、80.9%、84.2%和83.7%(图5b),总体而言,儿童和成年人群因摄食鱼类和牡蛎而暴露于OPEs的 $I_d$ 值高于青年。

OPEs的暴露风险指数如图6所示。因缺乏 $D_r$ 值,TiBP、TPTP和THP的风险熵值( $Q_h$ )未作计算。北部湾水产品中OPEs对所有人群的 $Q_h$ 值为 $5.60 \times 10^{-6} \sim 8.43 \times 10^{-4}$ ,其中3种Cl-OPEs的风险相对高于非氯代OPEs,表明Cl-OPEs的食用风险较高。总体上,单体OPEs的 $Q_h$ 值和8种OPEs的 $I_h$ 值远远低于安全阈值1.0,表明所有年龄段人群当前通过食用北部湾水产品而暴露于OPEs的风险很低。然而,随着OPEs使用量的持续增加,其在环境介质和水产品中的残留水平可能呈现上升趋势。由于大多数OPEs具有较高的水溶性,且易于与蛋白质结合<sup>[58]</sup>,而北部湾水产品通常富含高蛋白,因此未来需持续关注该区域水产品(尤其是经济种类)中OPEs的残留水平及其潜在的膳食暴露风险。

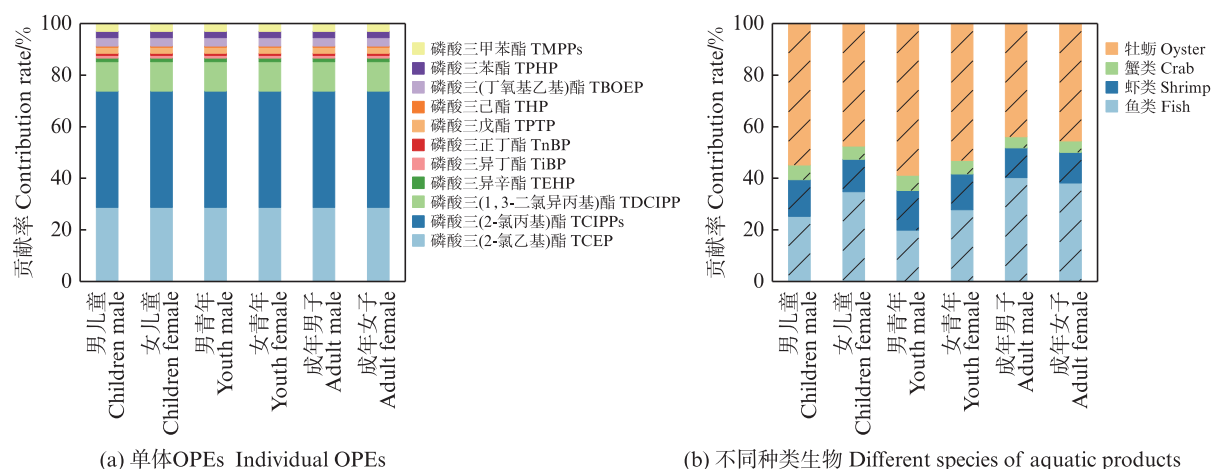


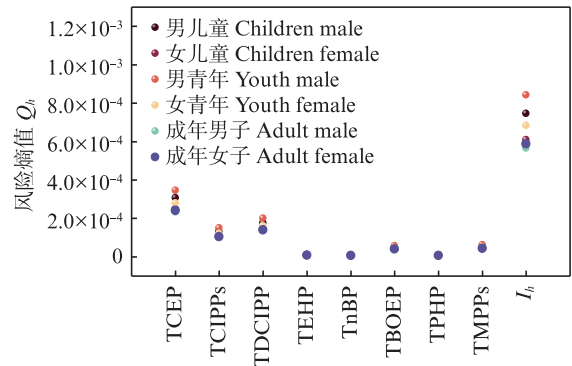
图5 单体OPEs和不同种类生物对不同年龄人群通过食用北部湾典型水产品对OPEs的每日摄入量的贡献率

Fig. 5 Contribution rates of individual OPEs, and different species of aquatic products to estimated daily intake ( $I_d$ ) by various age groups in different populations of the Beibu Gulf

表 5 北部湾不同年龄人群通过食用水产品对 OPEs 的每日摄入量( $I_d$ )和口服参考剂量( $D_r$ )  
Tab. 5 Estimated daily intake ( $I_d$ ) and oral reference dose ( $D_r$ ) of OPEs from aquatic products across different age groups in the Beibu Gulf

OPEs	儿童 Children(2~5 岁)		青年 Youth(6~18 岁)		成人 Adults(>18 岁)		参考剂量 Reference dose <sup>[38-42]</sup>
	男 Male	女 Female	男 Male	女 Female	男 Male	女 Female	
TCEP	6.75	5.50	7.61	6.18	5.11	5.30	22 000
TCIPPs	10.57	8.62	11.93	9.68	8.01	8.31	80 000
TDCIPP	2.66	2.17	3.00	2.43	2.01	2.09	15 000
TEHP	0.35	0.29	0.40	0.32	0.27	0.28	35 000
TiBP	0.24	0.19	0.27	0.22	0.18	0.19	na
TnBP	0.18	0.14	0.20	0.16	0.13	0.14	24 000
TPTP	0.55	0.44	0.62	0.50	0.41	0.43	na
THP	0.12	0.10	0.14	0.11	0.09	0.10	na
TBOEP	0.75	0.62	0.85	0.69	0.57	0.59	15 000
TPHP	0.57	0.47	0.65	0.53	0.43	0.45	70 000
TMPPs	0.71	0.58	0.81	0.65	0.54	0.56	13 000
$\Sigma_{11}$ OPEs	23.45	19.12	26.48	21.47	17.75	18.44	

注:na 表示没有查询到参考剂量。  
Notes: na indicates that no reference dose was found.



TCEP. 磷酸三(2-氯乙基)酯; TCIPPs. 磷酸三(2-氯丙基)酯; TDCIPP. 磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯; TEHP. 磷酸三异辛酯; TnBP. 磷酸三正丁酯; TBOEP. 磷酸三(丁氧基乙基)酯; TPHP. 磷酸三苯酯; TMPPs. 磷酸三甲苯酯;  $I_h$ . 累积危险指数。  
TCEP. Tris (2-chloroethyl) Phosphate; TCIPPs. Tris (2-chloroisopropyl) Phosphate; TDCIPP. Tri (1, 3-dichloro-2-isopropyl) Phosphate (TDCIPP); TEHP. Tris (2-ethylhexyl) phosphate; TnBP. Tri-n-butyl phosphate; TBOEP. Tris (2-butoxyethyl) phosphate; TPHP. Triphenyl phosphate; TMPPs. Tris(methylphenyl) phosphate;  $I_h$ . Hazard index.

图 6 不同人群通过摄食北部湾典型水产品而暴露于 OPEs 的风险熵值( $Q_h$ )  
Fig. 6 Hazard quotients ( $Q_h$ ) for different populations exposed to OPEs through the ingestion of typical aquatic products from the Beibu Gulf

3 结论

(1)OPEs 在北部湾自然环境水产品中普遍存在,浓度处于全球较低水平。整体上,OPEs 在冬季水产品中的浓度显著高于夏季。在不同季

节,两种鱼类中 OPEs 的浓度均普遍低于底栖水产品。Cl-OPEs 是水产品中的主要组成物质。

(2)Cl-OPEs 在水产品中的富集潜力普遍高于 Alkyl-OPEs。对于单体 OPEs,除 TDCIPP 和 THP 之外,大部分 OPEs 在水产品中不具有生物富集性。水产品对 OPEs 的代谢能力、食性和栖息环境是影响 OPEs 在北部湾水产品中富集的重要因素。

(3)本研究调查时期,不同年龄和性别的人群通过食用北部湾典型水产品而暴露于 OPEs 的健康风险值较低,但随着 OPEs 污染的增加,未来仍需持续关注北部湾水产品中 OPEs 的残留水平和膳食暴露风险。

(4)为保障水产品安全,建议政府等相关部门将 OPEs 纳入北部湾重点监测污染物清单,定期对不同水产品进行抽检。同时,可通过公众科普等方式引导消费者优化膳食结构,以预防潜在健康风险。

作者声明本文无利益冲突。

参考文献:

[1] 王亚韡,张秋瑞,于南洋,等. 新污染物[J]. 化学进展, 2024, 36(11): 1607-1784.  
WANG Y W, ZHANG Q R, YU N Y, et al. Emerging pollutants[J]. Progress in Chemistry, 2024, 36 (11) : 1607-1784.

- [2] SAUVÉ S, DESROSIERS M. A review of what is an emerging contaminant [J]. *Chemistry Central Journal*, 2014, 8(1): 15.
- [3] SÜHRING R, DIAMOND M L, BERNSTEIN S, et al. Organophosphate esters in the Canadian Arctic Ocean [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55 (1): 304-312.
- [4] VAN DER VEEN I, DE BOER J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [5] BLUM A, BEHL M, BIRNBAUM L S, et al. Organophosphate ester flame retardants: are they a regrettable substitution for polybrominated diphenyl ethers? [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(11): 638-649.
- [6] HUANG J N, YE L J, FANG M L, et al. Industrial production of organophosphate flame retardants (OPFRs): big knowledge gaps need to be filled? [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2022, 108(5): 809-818.
- [7] 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.
- [8] ZHANG R J, XIE S L, LI J, et al. Occurrence, distribution, and sources of organophosphate esters (OPEs) in the air of the Indo-China Peninsula based on a passive air monitoring network [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 929: 172762.
- [9] XIE C M, QIU N, XIE J L, et al. Organophosphate esters in seawater and sediments from the low-latitude tropical sea [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 907: 167930.
- [10] ZHANG L, NI L F, WANG H, et al. Higher ecological risks and lower bioremediation potentials identified for emerging OPEs than legacy PCBs in the Beibu Gulf, China [J]. *Environmental Research*, 2023, 231: 116244.
- [11] LIU F, ZHANG R J, LI H L, et al. Distribution and adsorption-desorption of organophosphate esters from land to sea in the sediments of the Beibu Gulf, South China Sea: impact of seagoing river input [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 917: 170359.
- [12] XIE J Q, ZHANG G X, CHEN C C, et al. Tracing organophosphate ester pollutants in hadal trenches — distribution, possible origins, and transport mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58 (9): 4392-4403.
- [13] 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.
- [14] XIE Z H, ZHANG X Y, XIE Y Q, et al. Bioaccumulation and potential endocrine disruption risk of legacy and emerging organophosphate esters in Cetaceans from the Northern South China Sea [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(9): 4368-4380.
- [15] LIAN M S, WANG J, WANG Z X, et al. Occurrence, bioaccumulation and trophodynamics of organophosphate esters in the marine biota web of Laizhou Bay, Bohai Sea [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 469: 134035.
- [16] CASAS G, MARTINEZ-VARELA A, VILA-COSTA M, et al. Rain amplification of persistent organic pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55 (19): 12961-12972.
- [17] 刘玉斌. 中国海岸带典型生态系统服务价值评估研究 [D]. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2021.
- LIU Y B. Evaluation of typical ecosystem service value in China's coastal zone [D]. Yantai: Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, 2021.
- [18] MI L J, XIE Z Y, ZHANG L L, et al. Organophosphate esters in air and seawater of the South China Sea: spatial distribution, transport, and air - sea exchange [J]. *Environment & Health*, 2023, 1(3): 191-202.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] CASTRO V, MONTES R, QUINTANA J B, et al. Determination of 18 organophosphorus flame retardants/plasticizers in mussel samples by matrix solid-phase dispersion combined to liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2020, 208: 120470.
- [22] SUTTON R, CHEN D, SUN J, et al. Characterization of brominated, chlorinated, and phosphate flame retardants in San Francisco Bay, an urban estuary [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 652: 212-223.
- [23] 黄喜寿, 陈志明, 庞少静, 等. 广西北部湾近岸海域环境问题与对策 [J]. *大众科技*, 2018, 20(9): 29-32.
- HUANG X S, CHEN Z M, PANG S J, et al. Environmental problems and countermeasures in the coastal waters of Beibu Gulf of Guangxi [J]. *Popular*

- Science & Technology, 2018, 20(9): 29-32.
- [24] 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.
- [25] ZHANG R J, YU K F, LI A, et al. Occurrence, phase distribution, and bioaccumulation of organophosphate esters (OPEs) in mariculture farms of the Beibu Gulf, China: A health risk assessment through seafood consumption [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114426.
- [26] ZHANG L, YANG X, LOW W V, et al. Fugacity- and biotransformation-based mechanistic insights into the trophic transfer of organophosphate flame retardants in a subtropical coastal food web from the Northern Beibu Gulf of China[J]. *Water Research*, 2024, 261: 122043.
- [27] 陈德慰, 苏键, 颜栋美, 等. 广西北部湾常见水产品中甜菜碱含量测定及呈味效果评价[J]. *现代食品科技*, 2011, 27(4): 468-472.
- CHEN D W, SU J, YAN D M, et al. Determination and taste evaluation of betaine present in common aquatic products from Beibu Gulf in Guangxi[J]. *Modern Food Science and Technology*. 2011, 27(4): 468-472.
- [28] BOLLMANN U E, MöLLER A, XIE Z Y, et al. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in coastal and marine surface waters[J]. *Water Research*, 2012, 46(2): 531-538.
- [29] 曾维斌. 北部湾海水养殖区有机磷酸酯污染特征及海产品食用风险[D]. 南宁: 广西大学, 2019.
- ZENG W B. Occurrence of organophosphorus esters and risk assessment of seafood in mariculture areas of the Beibu Gulf[D]. Nanning: Guangxi University, 2019.
- [30] KANG Y R, ZHANG R J, YU K F, et al. Organophosphate esters (OPEs) in a coral reef food web of the Xisha Islands, South China Sea: occurrence, trophodynamic, and exposure risk [J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137652.
- [31] ZHANG R J, KANG Y R, YU K F, et al. Occurrence, distribution, and fate of polychlorinated biphenyls (PCBs) in multiple coral reef regions from the South China Sea: a case study in spring-summer[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 777: 146106.
- [32] ARNOT J A, GOBAS F A P C. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms[J]. *Environmental Reviews*, 2006, 14(4): 257-297.
- [33] LABUNSKA I, ABDALLAH M A E, EULAERS I, et al. Human dietary intake of organohalogen contaminants at e-waste recycling sites in Eastern China [J]. *Environment International*, 2015, 74: 209-220.
- [34] GUO J Y, WU F C, SHEN R L, et al. Dietary intake and potential health risk of DDTs and PBDEs via seafood consumption in South China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2010, 73(7): 1812-1819.
- [35] 杨晓光, 李艳平, 马冠生, 等. 中国2002年居民身高和体重水平及近10年变化趋势分析[J]. *中华流行病学杂志*, 2005, 26(7): 489-493.
- YANG X G, LI Y P, MA G S, et al. Study on weight and height of the Chinese people and the differences between 1992 and 2002 [J]. *Chinese Journal of Epidemiology*, 2005, 26(7): 489-493.
- [36] ALI N, VAN DEN EEDE N, DIRTU A C, et al. Assessment of human exposure to indoor organic contaminants via dust ingestion in Pakistan [J]. *Indoor Air*, 2012, 22(3): 200-211.
- [37] 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.
- [38] HE C T, ZHENG J, QIAO L, et al. Occurrence of organophosphorus flame retardants in indoor dust in multiple microenvironments of southern China and implications for human exposure [J]. *Chemosphere*, 2015, 133: 47-52.
- [39] LEE S, JEONG W, KANNAN K, et al. Occurrence and exposure assessment of organophosphate flame retardants (OPFRs) through the consumption of drinking water in Korea[J]. *Water Research*, 2016, 103: 182-188.
- [40] TAJIMA S, ARAKI A, KAWAI T, et al. Detection and intake assessment of organophosphate flame retardants in house dust in Japanese dwellings[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 478: 190-199.
- [41] DING J J, DENG T Q, XU M M, et al. Residuals of organophosphate esters in foodstuffs and implication for human exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 986-991.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 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 Ocean University, 2024, 39(1): 83-91.
- [45] TRAN-LAM T T, PHAM P T, BUI M Q, et al. Organophosphate esters and their metabolites in silver pomfret (*Pampus argenteus*) of the Vietnamese coastal areas: spatial-temporal distribution and exposure risk[J]. Chemosphere, 2024, 362: 142724.
- [46] CHOI W, LEE S, LEE H K, et al. Organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment and bivalves along the Korean coast: occurrence, geographical distribution, and a potential for bioaccumulation [J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 156: 111275.
- [47] FU J, FU K H, CHEN Y, et al. Long-range transport, trophic transfer, and ecological risks of organophosphate esters in remote areas [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(15): 10192-10209.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] GUO J H, 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.
- [52] 姜菁秋, 许宜平, 赵高峰. 新污染物有机磷酸酯生物地球化学过程的研究进展 [J]. 环境化学, 2023, 42(8): 2525-2538.
- JIANG J Q, XU Y P, ZHAO G F. Research progress on biogeochemical process of emerging contaminants organophosphate esters [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(8): 2525-2538.
- [53] LIU Q, WANG X L, ZHOU J, et al. Phosphorus deficiency promoted hydrolysis of organophosphate esters in plants: mechanisms and transformation Pathways [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(14): 9895-9904.
- [54] WAN W N, HUANG H L, LV J T, et al. Uptake, translocation, and biotransformation of organophosphorus esters in wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(23): 13649-13658.
- [55] HOU R, HUANG C, RAO K F, et al. Characterized *in vitro* metabolism kinetics of Alkyl organophosphate esters in fish liver and intestinal microsomes [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(5): 3202-3210.
- [56] BOM F C, SÁ F. Concentration of microplastics in bivalves of the environment: a systematic review [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2021, 193(12): 846.
- [57] 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.
- [58] WANG Z M, ZHANG W, HU X J, et al. Organophosphate esters inhibit enzymatic proteolysis through non-covalent interactions [J]. Environment International, 2025, 195: 109256.

## Accumulation and dietary risk assessment of organophosphate esters in typical aquatic products of the Beibu Gulf

KANG Yaru<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Ruijie<sup>1,2,3</sup>, YU Kefu<sup>1,2,3,4</sup>, ZENG Weibin<sup>1,2,3</sup>, WANG Ruixuan<sup>1,2,3</sup>

(1. *Guangxi Laboratory on the Study of Coral Reefs in the South China Sea, Nanning 530004, Guangxi, China*; 2. *Coral Reef Research Center of China, Nanning 530004, Guangxi, China*; 3. *School of Marine Sciences, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China*; 4. *Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou), Guangzhou 511458, Guangdong, China*)

**Abstract:** This study aims to investigate the bioaccumulation characteristics and dietary risks of organophosphate esters (OPEs) in aquatic products from the natural environment of the Beibu Gulf. A total of 65 samples from six species were collected from nearshore and estuarine areas during summer and winter. The concentrations of OPEs were quantified using gas chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS). The results revealed the presence of 11 OPEs in aquatic products, with concentrations significantly higher in winter [ $(127 \pm 101)$  ng/g dw] compared to summer [ $(38.5 \pm 28.6)$  ng/g dw]. Fish exhibited lower concentration of OPEs than benthic organisms across both seasons. Seasonal compositional patterns were consistent, dominated by tris(2-chloroisopropyl) phosphates (TCIPPs) and tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP). Chlorinated OPEs (Cl-OPEs) exhibited higher bioaccumulation potential than Alkyl-OPEs, with tris(1,3-dichloroisopropyl) phosphate (TDCIPP) and trihexyl phosphate (THP) obviously bioaccumulated in all aquatic products. Key factors influencing bioaccumulation included metabolic capacity, feeding habits, and habitat conditions. Dietary risk assessment showed hazard quotients ( $Q_h$ ) below 1 for all age and gender groups, indicating low dietary risk. This study advances the understanding of OPEs contamination in the Beibu Gulf aquatic products and provides a scientific basis for ecological protection and food safety management.

**Key words:** organophosphate esters; aquatic products; Beibu Gulf; bioaccumulation; dietary risk assessment