

海水和海洋沉积物中有机磷酸酯的研究进展

梁桂珠^{1,2}, 张玉凤^{1,2,3}, 刘 鹰^{1,2}, 程学文^{2,4}, 张 韬^{1,2}, 刘志强^{1,2}, 杨 萌⁵,
江 盈^{1,2}, 刘佳琪^{1,2}

(1. 大连海洋大学海洋科技与环境学院, 辽宁 大连 116023; 2. 设施渔业教育部重点实验室(大连海洋大学), 辽宁 大连 116023; 3. 国家环境保护近岸海域生态环境重点实验室, 辽宁 大连 116023; 4. 大连海洋大学水产与生命学院, 辽宁 大连 116023; 5. 大连市环境监测中心, 辽宁 大连 116023)

摘要: 有机磷酸酯(OPEs)已广泛应用于阻燃剂和增塑剂,但由于其具有较高毒性、难降解和远距离迁移等特点,从而引发的一系列海洋环境问题也逐渐受到关注。本文基于国内外海水和沉积物中OPEs的最新研究数据,分析了海水和海洋沉积物中OPEs的分析检测技术、迁移转化、分布特征和影响因素等,并针对当前研究的不足进行了讨论和展望。通过本文总结发现,海水中OPEs主要来自河流输入和大气沉降的输送,且浓度分布特征表现为表层高于底层,三种氯代有机磷酸酯[磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三氯丙酯(TCPP)和磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯(TDCPP)]是海水中OPEs的主要组分;海洋沉积物中OPEs的含量分布表现出港湾、近岸海域和沿岸城市经济发达区域较高的趋势,其主要组分存在差异,受辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)和总有机碳(TOC)两个因素的影响较大。

关键词: 有机磷酸酯; 海水; 海洋沉积物; 分布; 影响因素

中图分类号: P734 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2023)2-0086-14

DOI: 10.11759/hyxx20220428001

有机磷酸酯(OPEs)可作为阻燃剂、增塑剂,被应用于建筑材料、汽车、各类家具、电子产品等^[1]的生产制作中。自2009年溴系阻燃剂在全世界范围内被禁用后,OPEs作为其最佳的替代品,产量和使用量逐年递增。因为OPEs不是通过化学键与基质材料结合,所以很容易通过挥发、磨损等形式释放到周围环境中去,形成一类新型的持久性有机污染物,对生态环境和人类健康造成了巨大的威胁^[2]。目前,在不同环境中均已检测到OPEs,如:水环境^[3]、大气^[4]、沉积物^[5]、土壤^[6]和生物体内^[7],在极地地区也发现了OPEs^[8]。OPEs具有较高毒性^[3]、难降解^[1]和远距离迁移^[9]等特性,特别是氯代有机磷酸酯(Cl-OPEs)较难降解,会长期存在环境中,可通过食物链在生物体内累积放大,其毒性较强,会对环境和人类造成危害^[6],早在1995年和2000年OPEs先后两次被列入欧盟优先控制污染物的名单中。因此,近些年来,OPEs存在的问题受到了广泛的关注,但对海洋中OPEs的相关研究仍非常有限。

海水和海洋沉积物是海洋环境的两大重要的环境介质,OPEs通过河流输入等途径传输到海洋后,会在海水和海洋沉积物当中传输和储存,因此,海水和海洋沉积物中OPEs的分布、组成和来源特征对

合理评估OPEs带来的海洋生态影响至关重要。但当前对海水和海洋沉积物中OPEs的研究仍非常有限。本文分析了海水和海洋沉积物中OPEs的分析方法、分布、组成和影响因素等,并对海水和海洋沉积物中OPEs的研究进展进行了总结,以期能对未来OPEs的相关研究与科学管理提供参考和帮助。

1 OPEs的分析方法

1.1 前处理方法

表1列出了海水中OPEs常用的萃取方法,海水样品的前处理方法主要采用液液萃取法(LLE)和固

收稿日期: 2022-04-28; 修回日期: 2022-08-06

基金项目: 国家环境保护近岸海域生态环境重点实验室开放研究课题基金(202305); 大连海洋大学引进人才博士启动项目(500221201029); 设施渔业教育部重点实验室开放课题(2021-MOEKLECA-KF-01)

[Foundation: Open Project Research Foundation for State Environmental Protection Key Laboratory of Coastal Ecosystem, No. 202305; Research Foundation for Talented Scholars of Dalian Ocean University, No. 500221201029; Key Laboratory of Environment Controlled Aquaculture, Ministry of Education Open Project Fund, No. 2021-MOEKLECA-KF-01]

作者简介: 梁桂珠(1996—),女,广西百色人,硕士研究生,主要从事海洋环境科学研究, E-mail: 2276232936@qq.com; 张玉凤(1982—),通信作者,女,辽宁凌源人,副研究员,主要从事持久性有机污染物地球化学行为研究, E-mail: zhangyufeng@dlou.edu.cn

表 1 海水萃取方法测定 OPEs 的比较
Tab. 1 Comparison of seawater extraction methods for the determination of OPEs

方法	参数优化	仪器	回收率	方法定量限 (ng·L ⁻¹)	优势	缺点	参考文献
固相萃取 (SPE)	样品体积: 1V; 柱子: Oasis HBL; 洗脱剂: 乙酸乙酯	GC-MS/MS	75%~110%	0.052~1.61	溶剂耗量少, 对强极性和弱极性均有较好的效果, 应用范围广	未过滤的样品可能导致堵塞, 而过滤则可能使颗粒与疏水性 OPEs 结合, 降低回收率, 减少柱使用寿命	5
SPE	柱子: Oasis HLB; 洗脱剂: 乙腈; 流动相: 去离子水和乙醇	HPLC-LC/MS	66.7%~104%	0.5~1	—	—	10
液液萃取 (LLE)	提取溶剂: 二氯甲烷; 提取时间: 15 min	LC-MS/MS	66%~105%	0.2~0.8	无需任何特殊仪器, 且样品滤与否均可处理过	有机溶剂耗量大, 有害, 易产生乳化, 二次污染, 难自动化	11
SPE	洗脱剂: 二氯甲烷, 离心: 3 000 r/min、5 min	GC-MS	82%~118%	0.2~11.7	—	—	12
中空纤维液 相微萃取 (HF-LPME)	参数优化: PVDF 中空纤维、甲苯、30%的 NaCl; 搅拌速度: 250~700 r/min、 10 min	GC-MS	68%~132%(除 TEHP: 24%和 TCPEP: 25%)	—	成本低、有机溶剂用量少、样品净化功能突出、易与多种分析仪器联用、操作模式多样化	操作繁琐耗时和需要使用大量有机溶剂及难以实现自动化	13
超声波萃取 (UE)	C18 膜; 己烷/二氯甲烷 (1 : 1, v : v)	HPLC-MS/MS	64.8%~144.1%	—	萃取时间短、产率高、无需加热	在超声波条件下更易挥发和降解, 造成萃取效果降低	14

注: “—” 指未有说明。

相萃取法(SPE)。LLE 是前处理海水样品较为广泛方法之一。LLE 对海水中的 OPEs 回收率(66%~105%)^[11]较好,回收率高且样品无需过滤,但 LLE 会产生乳化现象,且消耗有机溶剂的量较大。而分散液液微萃取(DLLME)^[15]、中空纤维液相微萃取(HF-LPME)^[13]这两个小型化的 LLE 技术可以克服 LLE 的一些缺点,已应用于海水样品的萃取中。SPE 对小柱的选择比较关键,其中 HLB 小柱(hydrophilic lipiphilic balance)对分析物保留效果好,回收率可在 66%~110% 之间^[5, 10]。Andresen 等^[16]比较了 LLE 和 SPE 对 TCEP 的萃取方法,发现 SPE 可将 TCEP 的回收率从 31% 提高到 67%,但此方法对磷酸三辛酯(TEHP)等疏水化合物的萃取效果更差,这可能与 SPE 过程中存在吸附问题影响萃取效率有关^[17],反而使用 LLE 能提高 TEHP 萃取效率^[3, 16]。因此当萃取效果较差时,LLE 和 SPE 可根据实际情况相互结合利用。

表 2 列出了海洋沉积物中 OPEs 常用的萃取方法,海洋沉积物样品前处理方法主要有索式提取法(SE)、加速溶剂萃取法(ASE)、微波辅助提取技术(MAE)和超声波辅助萃取法(UAE)等。采用 SE^[5]对海洋沉积物中 OPEs 进行前处理,回收率在 82%~118%,其优点是萃取效率高,设备简单,但耗时较长。目前 ASE 和 MAE 对海洋沉积物中 OPEs 的萃取效率分别为 73%~105% 和 62%~106%,与 SE 相当,具有萃取率高、有机溶剂体积小的优点^[19-20]。采用 UAE 从海洋沉积物中提取 OPEs,目标回收率可达 52.8%~132.8%^[21]。SPE 方法同样适用于海洋沉积物样品的萃取,采用 SPE 萃取海洋沉积物中的 OPEs,回收率在 40%~141%^[10, 18]。在 SE 的基础上,动态超声辅助溶剂萃取(DSASE)^[22]和动态微波辅助萃取(DMAE)^[23]已被开发并应用于固体样品的在线萃取系统,这两种方法的提取效率大于 95%,且分析速度较快^[24-25],但量定的不确定性较高。

1.2 仪器分析方法

用于分析海水和海洋沉积物中 OPEs 的仪器设备主要为气相色谱或液相色谱(GC-或 LC-)与不同类型的质谱(MS)相结合。由于 OPEs 种类多,理化性质存在较大的差异,需要高选择性和高灵敏度的分析仪器来满足对 OPEs 的痕量分析。气相色谱-氮磷检测(GC-NPD)^[26]是较早常用来测定 OPEs,具有良好的分离能力,但其具有选择性不够高、稳定性低等缺点。随着 MS 技术的发展,气相色谱-质谱(GC-MS)应用越来越广泛。与 GC-NPD 相比,GC-MS

具有更高的选择性和准确的定量能力,其方法定量限良好。有研究用 GC-MS 来分析海水中 OPEs,方法定量限为 0.2~11.7 ng/L,但该仪器也有易受基质干扰、有噪音等缺点^[12]。串联质谱(MS/MS)检测器能够很好地克服气相色谱-质谱联用的缺点,气相色谱-三重串联四极杆质谱(GC-MS/MS)具有气相色谱的高分离效能,可利用质谱准确鉴定化合物结构的特点,三重串联四极杆质谱检测器(TQMS 或 QqQ)能允许多重反应监测(MRM)模式,这是 GC-MS(SIM 模式)或带离子阱的 GC-MS/MS(SRM 模式)不能实现的。液相色谱-串联质谱仪(LC-MS/MS)主要的特点是在复杂基质分析中具有良好的选择性和灵敏度。该方法可有效富集并去除基质干扰,灵敏度高,线性范围宽,针对海水和海洋沉积物样品中各 OPEs 化合物的回收率结果均在 52.1%~118.1%之间,相对标准偏差均小于 12.0%,方法整体回收率和精密度均满足准确定量要求,适用于分析海水和海洋沉积物中的痕量 OPEs^[27]。也有学者对 GC-MS 和 HPLC-MS/MS 分析海水中 OPEs 进行的比较,结果表明,GC-MS 分析 OPEs 的回收率在 48%~128%,使用 HPLC-MS/MS 后提高了回收率(72%~125%)^[28]。

2 海洋中的 OPEs

2.1 海洋中 OPEs 的毒性效应及迁移转化

OPEs 具有神经毒性、发育毒性、内分泌干扰性和致癌性等^[29],如磷酸三异丁酯(TiBP)可能具有神经毒性,磷酸三氯丙酯(TCPP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)和磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCPP)对动物有潜在的致癌性等。当前,已有报道证实了 OPEs 在海洋食物网进行累积^[7, 30],OPEs 对底栖生物、浮游生物、鱼类和哺乳类等海洋生物造成了一定的影响。TCPP 长期暴露会影响紫贻贝免疫相关基因的表达、血细胞的氧胁迫和细胞凋亡等^[31];磷酸三苯酯(TPhP)的暴露会影响小球藻的呼吸、渗透调节和膜脂质的合成^[32],TDCPP 显著抑制三角褐指藻的生长^[33],产生发育毒性;在莱州湾海鱼的不同组织中检测到肝脏中 OPEs 的含量最高,这会对其机体免疫功能^[34],有研究在海豚不同组织中 OPEs 的分布模式为膀胱和脂肪存储组织中 OPEs 含量较高,肝脏中 OPEs 含量较低,呈现出高代谢活性问题,而脑组织中 OPEs 能够穿过膀胱-脑屏障,这表明 OPEs 具有潜在的神经毒性风险^[35]。以上这些研究都从不同角度证实了 OPEs 会对海洋生物产生潜在的毒性效应。

表 2 海洋沉积物萃取方法测定 OPEs 的比较
Tab. 2 Comparison of extraction methods for the determination of OPEs in marine sediments

方法	参数优化	仪器	回收率	方法定量限 (ng·g ⁻¹)	优势	缺点	参考文献
索氏提取 (SE)和 SPE	提取溶剂: 正己烷, 洗脱剂: 二氯甲烷/正己烷(8 : 2, V/V) 柱子: Oasis HBL	GC-MS/MS	75%~110%	0.002~0.065	能耗低, 萃取效率高, 设备简单	萃取时间较长, 消耗的有机溶剂多, 操作复杂, 不易自动化	5
SPE	柱子: Oasis HBL	GC/MS	40%~96%	0.001~0.01	—	—	7
SPE	柱子: Oasis HBL, 洗脱剂: 甲醇	HPLC-MS/MS	54.6%~141%	0.20~12	—	—	18
加速溶剂萃取(ASE)	提取试剂: 二氯甲烷和正己烷混合物 (1 : 1, V/V)	GC-MS	73%~105%	0.21~4.31	有机溶剂耗量少, 降低基质效应, 快速高效, 回收率高, 重现性好, 易全自动化	仪器昂贵, 分析成本高, 装置需耐高温、高压	19
微波辅助萃取(MAE)	萃取剂: 丙酮, 提取温度: 120 °C, 微波炉功率: 800 W	GC-MS-NPD	62%~106%	0.1~0.4	溶剂用量少, 萃取时间短, 高效率, 可同时处理多个样品, 高灵敏度	萃取后需过滤, 适用范围小, 且对弱极性 OPEs 的萃取效果较低	20
超声波辅助萃取法(UAE)	样品在 40 °C 下用二氯甲烷 : 乙腈 (1 : 1, V/V) 超声提取 3 次, 15 min, 收集上清液, 离心: 2 500 r/min, 10 min	GC-MS	52.8%~132.8%	0.05~0.74	提取时间短, 能耗低, 提取效率高, 萃取温度低, 常压操作, 工艺简单安全	受超声波衰减因素的制约, 难以保证超声波器件, 无法实现在线不停机维修	21

注: “—” 指未有说明。

OPEs 普遍具有半挥发性, 溶解度相对较高, 广泛存在于大气、海水、海洋生物和海洋沉积物四大介质中, 其迁移转化也较为复杂。每年大陆环境中的 OPEs 主要通过河流输入、大气沉降(干/湿沉降)两大途径输送到海洋。OPEs 在海洋环境中主要通过大气气粒分配、海气界面、海水-颗粒物界面、海水-沉积物界面、海水-生物体界面和海洋沉积物中孔隙水-颗粒物界面进行迁移转化, 每个界面行为都会对海

洋环境中 OPEs 分布和环境行为产生影响。从河流和大气输送进入海洋环境中的 OPEs 分为溶解态和颗粒态, 在海水环境中与颗粒物结合的 OPEs 会通过沉降作用向沉积物中迁移, 海水中溶解态的 OPEs 与沉积物中 OPEs 时刻发生着扩散行为, 同样海水和沉积物中 OPEs 会被生物所吸收, 转移至生物体内。OPEs 在海洋环境中运输、沉降、积累和储存的迁移转化途径如图 1 所示。

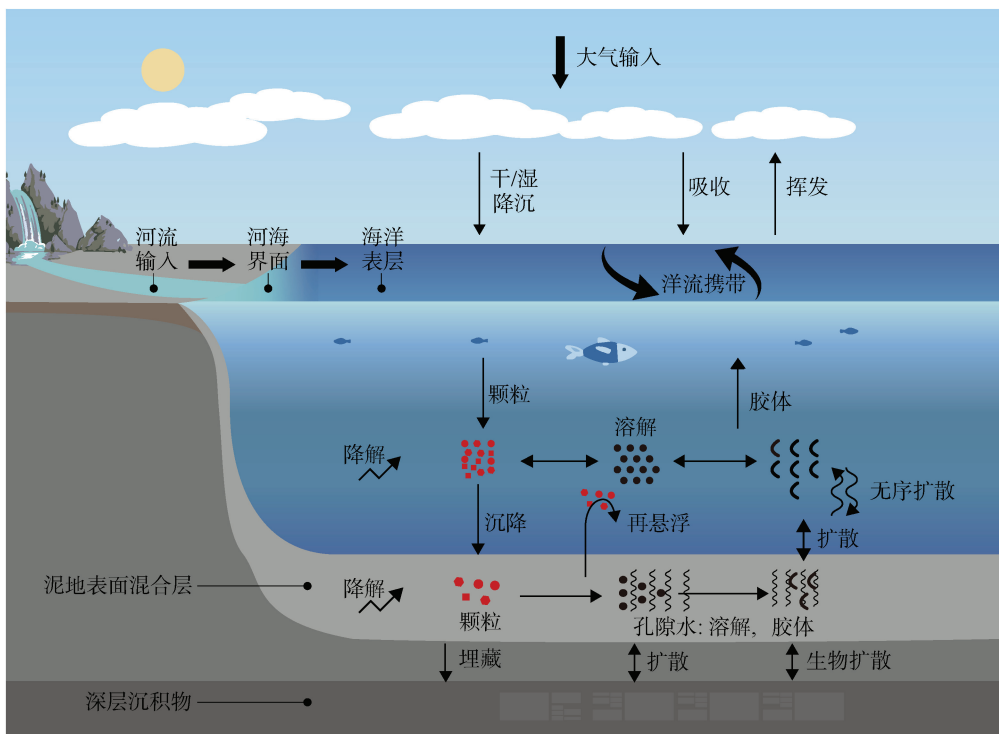


图 1 海洋环境中 OPEs 的传输途径

Fig. 1 Transmission route of OPEs in the marine environment

2.2 海水中 OPEs

2.2.1 海水中 OPEs 的来源

河流输入和大气沉降是海水环境中 OPEs 的主要来源。在现有的研究中, 渤海 40 条河流每年向海洋输送 OPEs 总量为 16 t, 输送三苯基氧磷(TPPO)总量为 114 t/a^[36], 德国重要支流向北海输入 OPEs 约为 50 t/a^[12]。同时, 每年至少有 13~260 t OPEs 从大气层进入到地中海开放水域^[37], 估算干沉降通量为 0.19~2.85 ng·m⁻²·d⁻¹; 德国北海^[38] 8 种 OPEs 干沉降通量为 9~240 ng·m⁻²·d⁻¹, 大气中 OPEs 通过干沉降进入到海洋的总量为 0.71 t/a; 中国南海北部^[39] 9 种 OPEs 的干沉降通量为 8.2~27.8 ng·m⁻²·d⁻¹, 通过大气干沉降进入海洋中 OPEs 的总量达到 4.98 t/a, 2016 年黄海和渤海 9 种 OPEs 干沉降总量为 12 t/a^[40], 到

2020 年黄渤海大气中 11 种 OPEs 的干沉降通量为 202~1 869 ng·m⁻²·d⁻¹, 渤海海域干沉降总量为 18.3 t/a, 此研究结果低于河流输入渤海总量的 1 个数量级左右^[4]。基于以上研究, 我国南海和黄渤海大气干沉降进入海洋的 OPEs 总量约为 17 t/a(南海 4.98 t/a, 黄渤海 12 t/a), 由于缺少东海数据, 所以, 通过大气干沉降进入到我国海域的 OPEs 总量暂时还不能确定。

2.2.2 海水中 OPEs 的浓度

表 3 中列出了部分海域海水中 OPEs 的浓度水平。目前, 海水环境中 OPEs 的浓度差异较大, OPEs 的总浓度范围在 0.34~5 100 ng/L 之间(图 2)。在大洋(北大西洋和北冰洋)、极地(新奥尔松地区)、我国局部海域(渤海)和海水养殖区(河北海水养殖区)海水中 OPEs 的平均浓度分别为 2.94、13.46、39.1 和 75.51 ng/L。

表 3 部分海域海水中 OPEs 的浓度 (单位: ng/L)
Tab. 3 OPEs contents of marine seawater in some seas (Unit: ng/L)

海域	年份	TCEP	TCPP	TDCPP/TDCP	TBEP	TnBP	TPHP	TIBP	TEHP	TEP	TPPO	EHDPP	ΣOPEs	参考文献
北部湾海水 养殖区(中国)	取样: 2015	5.21~82.1 (GM: 13.1)	TCIPP 13.9~92.5 (GM: 28.2)	0.19~1.68 (GM: 0.49)	na	0.69~4.8 (GM: 1.53)	1.28~7.76 (GM: 3.99)	0.63~5.68 (GM: 2.74)	0.03~0.36 (GM: 0.14)	na	na	na	32.9~227 (GM: 68.7)	5
	发表: 2020													
河北海水养 殖区(中国)	取样: 2017	4.17~74.76 (GM: 31.97)	14.49~69.68 (GM: 34.39)	0.52~3.01 (GM: 1.04)	nd	na	0.11~3.22 (GM: 0.65)	na	na	na	na	na	40.40~154.05 (GM: 74.5)	8
	发表: 2018													
新奥尔松 地区	取样: 2016	nd~60.84 (GM: 5.58)	nd~15.03 (GM: 2.45)	nd~0.99 (GM: 0.34)	nd	na	nd~0.89 (GM: 0.25)	na	nd~11.37 (GM: 0.79)	na	na	na	0.66~61.64 (GM: 13.4)	8
	发表: 2018													
旧金山海湾 (美国)	取样: 2013	7.4~300 (MD: 24)	46~2 900 (MD: 140)	14~450 (MD: 33)	24~1 000 (MD: 69)	7.8~43 (MD: 13)	41~360 (MD: 90)	na	nd~11 (MD: nd)	nd~3.2 (MD: nd)	na	nd~2.3 (MD: nd)	170~5 100 (MD: 460)	11
	发表: 2018													
北海(德国)	取样: 2010	na	3~28	na	nd~6	na	na	0.5~5	na	0.7~7	nd~12	na	5~50	12
	发表: 2011													
西北太平洋 至北冰洋	取样: 2018	1.10~86.19 (GM: 9.9)	0.76~20.87 (GM: 3.81)	nd~4.53 (GM: 1.25)	nd~7.70 (GM: 0.32)	nd~0.33 (GM: 0.02)	0.26~2.64 (GM: 0.88)	2.37~6.00 (GM: 4.07)	0.000 4~1.55 (GM: 0.37)	na	na	na	8.47~ 143.45	14
	发表: 2020													
北大西洋 深水系	取样: 2014~2015	nd~0.39 (GM: 0.08)	TCIPPnd~0.05 (GM: 0.04)	0.001~0.007 (GM: 0.004)	na	nd~0.06 (GM: 0.01)	nd~1.2 (GM: 0.60)	na	nd~1.5 (GM: 0.61)	na	na	0.06~0.33 (GM: 0.21)	0.006 3~0.44	28
	发表: 2018													
巴罗海峡 (加拿大)	取样: 2014~2015	0.000 1~0.002 (GM: 0.001)	TCIPP 0.000 1~0.006 (GM: 0.003)	0.000 1 (GM: 0.000 06)	na	0.000 2~ 0.000 6 (GM: 0.000 4)	0.000 4~ 0.000 8 (GM: 0.000 6)	na	nd~0.000 05 (GM: 0.000 02)	na	na	nd~0.000 6 (GM: 0.000 3)	—	28
	发表: 2018													
北大西洋和 北冰洋	取样: 2014	nd~2.40 (GM: 0.70)	0.28~5.77 (GM: 1.84)	nd~0.04 (GM: 0.007)	na	nd~0.41 (GM: 0.12)	nd	0.04~0.64 (GM: 0.26)	nd~0.07 (GM: 0.006)	na	na	na	0.34~8.59 (GM: 2.94)	41
	发表: 2017													
渤海(中国)	取样: 2016	6.06~19.8 (GM: 9.56)	3.97~26.7 (GM: 11.4)	nd~5.16 (GM: 2.03)	na	nd~37.2 (GM: nd)	nd~3.28 (GM: 0.15)	1.97~27.4 (GM: 6.96)	na	na	1.86~26.6 (GM: 5.16)	na	19.7~100 (GM: 39.1)	42
	发表: 2020													
黄海(中国)	取样: 2016	1.24~16.9 (GM: 5.84)	5.17~35.6 (GM: 13.1)	nd~8.13 (GM: 2.07)	na	nd~26.5 (GM: nd)	nd~0.76 (GM: 0.14)	nd~9.64 (GM: nd)	na	na	1.18~43.5 (GM: 6.93)	na	9.26~86.8 (GM: 30.7)	42
	发表: 2020													
东海(中国)	取样: 2016	0.59~12.4 (GM: 1.93)	5.61~29.6 (GM: 9.63)	nd~4.92 (GM: 0.51)	na	nd	nd~1.95 (GM: 0.11)	nd	na	na	nd~19.1 (GM: 1.63)	na	8.81~55.7 (GM: 15.1)	42
	发表: 2020													

注: na 指未分析; nd 指未检测到; GM: 平均值; MD: 中位值; —: 未计算。

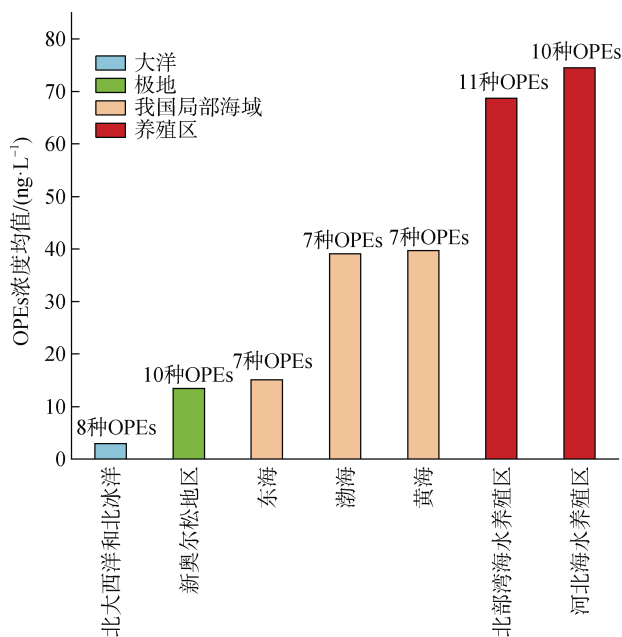


图2 不同海域海水中总OPEs的平均浓度

Fig. 2 Average concentration of total OPEs in seawater from different sea areas

海水养殖区的污染水平相对较高, TCPP、TCEP 和 TDCPP 3种 Cl-OPEs 为众多海域中 OPEs 的主要组分, 这是由于 3种 Cl-OPEs 用途较为广泛且支链结构稳定不易被降解, 因此 Cl-OPEs 在海水中稳定存在而

难以析出^[9]。在现有研究中, TCPP、TCEP 和 TDCPP 在海水中浓度范围分别为未检出~2 900 ng/L、未检出~300 ng/L 和未检出~450 ng/L。

2.2.3 海水中 OPEs 分布特征及影响因素

海水中 OPEs 浓度的分布通常会受到陆源排污、海洋环流、水团等因素的影响, 其浓度的水平分布总体上表现出从河口、近岸到远海逐渐递减的趋势。以单体 TCPP 为例, 德国易北河口及北海海域中 OPEs 的浓度分布表现出由河口(40~250 ng/L)到海洋(3~28 ng/L)明显的下降趋势^[12], 环渤海河流^[36]中 OPEs 的浓度(4.6~921 ng/L)明显高于渤海海域^[41](3.97~26.7 ng/L)。此分布模式的原因可能是河口及近岸海域受到入海河流携带的陆源 OPEs 引起的, 悬浮颗粒物的吸附及在从河口、近岸向远海传输过程中 OPEs 的降解等因素也会引起此结果^[13]。也有研究表明 OPEs 的浓度与盐度呈负相关性, 即随着海水盐度的增加而降低^[43]。同时, 由图 3 可知, 不同海域中 OPEs 各单体的比例不相同, 这与 OPEs 的污染源及强度、OPEs 单体的物理化学性质、积累特征和降解性能的差异有关。

海水环境中 OPEs 浓度表现为表层高于底层, 并且在北极海域也表现出相似的趋势^[28], 表现出这种分布趋势的原因可能有 3个: 1)由于陆源排放的 OPEs 经河流输入到海洋, 会大量滞留在海水表层, 导致

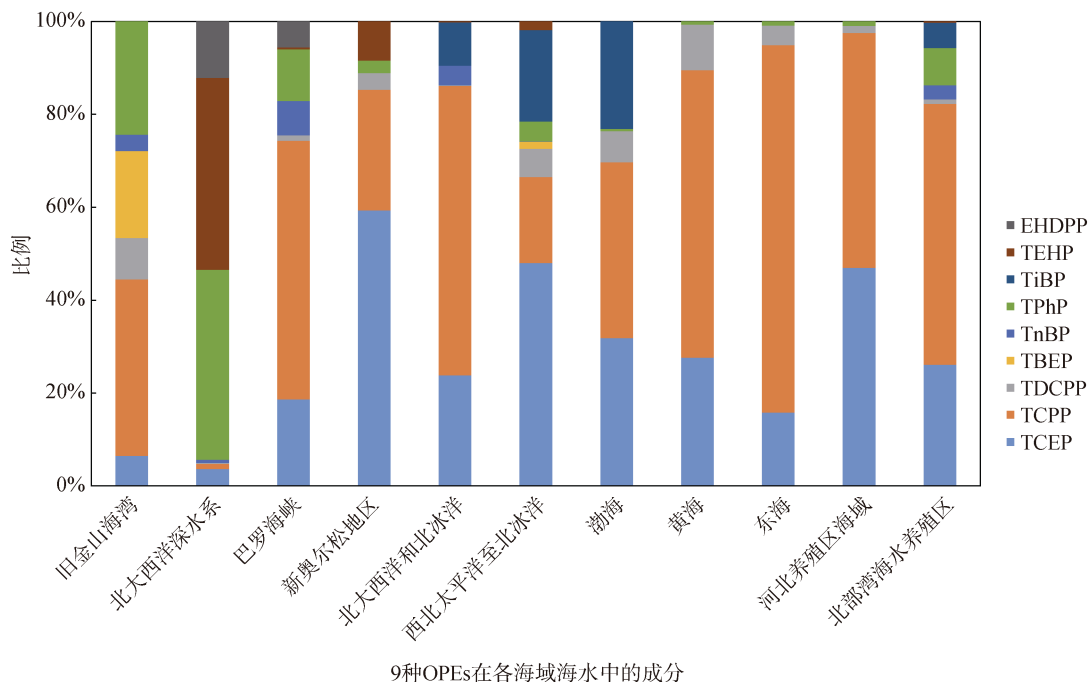


图3 各海域海水中 9种 OPEs 浓度百分比组成

Fig. 3 Concentration-percent concentration of 9 OPEs in seawater of each sea area

OPEs 在海水表层的浓度极高。渤海、黄海和东海 3 大海域的 7 种 OPEs 垂直分布表明, 表层水体中 TCEP、TCPP 和 TPPO 的浓度高于深层水体^[42], 同样, 珠江 8 个人海口^[13]的研究结果也表现出了相似的结果; 2)OPEs 在海水中的溶解度会随海水盐度的增加而降低, 海水表层的盐度略低于底层盐度, 会导致表层海水中 OPEs 的浓度高于底层; 黄海和东海^[42]海水的盐度均表现出表层低于底层(黄海海水表层盐度: 31.6, 底层盐度: 32.0; 东海海水表层盐度: 33.4, 底层盐度: 34.0), 海水中的 OPEs 浓度与盐度呈负相关, 德国易北河口到北海海水中 OPEs 的浓度也表现出相似的趋势^[12]; 3)OPEs 会通过大气沉降输入到表层海水中, 也导致海水表层高于底层的垂直分布, 根据研究数据显示, 德国北海 8 种 OPEs 的干沉降通量为 0.71 t/a^[38], 渤海大气中 11 种 OPEs 的干沉降通量达到 18.3 t/a^[4]。

2.3 海洋沉积物中的 OPEs

2.3.1 海洋沉积物中 OPEs 的来源

颗粒沉降和海洋食物网是海洋沉积物中 OPEs 的主要来源。研究发现 OPEs 的单体和 $\delta^{15}\text{N}$ (同位素) 在底层物种之间可能存在正相关关系, OPEs 可通过颗粒沉降进入底层沉积物中^[3]。同时, 海洋食物网中的生物普遍检出 OPEs^[7], OPEs 可能会通过底栖食物网进一步积累到海洋沉积物中。

2.3.2 海洋沉积物中 OPEs 的含量

表 4 汇总了部分海洋沉积物中 OPEs 的含量, 根据现有文献海洋沉积物中 OPEs 的总含量范围在 0.08~169 ng/g(干质量)之间, 其中 TiBP、TCPP 和 TEHP 占众多海域的主要成分。在极地(北冰洋)^[44]、我国局部海域(渤海)^[45]、海水养殖区(北部湾)^[5]、海峡(琼州海峡)^[46]和海峡(台湾海峡)^[47]海洋沉积物中 OPEs 的平均含量分别为 1.46、1.14、7.56、15.9 和 12.8 ng/g(干质量), 并表现出了从极地到港湾海洋沉积物中 OPEs 含量呈递增趋势(图 4)。其中海洋沉积物的主要的 OPEs 组分 TiBP、TCPP 和 TEHP 在海洋沉积物的含量范围分别为未检出~125 ng/g(干质量)、未检出~39.8 ng/g(干质量)和未检出~20 ng/g(干质量)。

海洋沉积物中 OPEs 含量和单体组成与海水、海水悬浮颗粒物中有所不同。黄、渤海表层沉积物中 OPEs 的主要组分为 TEHP, 但在海水中并未检出。Western Scheldt 河口^[48]和珠江口河口^[49]环境水体悬浮颗粒物的 OPEs 总量均高于沉积物中含量(Western

Scheldt 河口高 2~12 倍, 珠江口高约 2 倍), 但 TCEP、磷酸三(1, 3-二氯异丙基)酯(TDCIPP)在珠江口表现出与 Western Scheldt 河口相反的趋势, 而磷酸三(2-正丁氧乙基)酯(TBEP)在 Western Scheldt 河口^[48]和珠江口^[49]都表现为悬浮颗粒中含量低于沉积物。欧洲易北河口、谢尔特河口、莱茵河口、泰晤士河口、波河口、吉伦特河口、多瑙河口和台泊河口 8 个欧洲河口的沉积物中 OPEs 指纹与中国小清河口有很大的差异^[50]。

2.3.3 海洋沉积物中 OPEs 的分布及影响因素

海洋沉积物中 OPEs 的含量分布表现出港湾、近岸海域和沿岸城市经济发达区域较高的趋势, 且 OPEs 的主要组分存在差异。在马赛港湾^[11]附近的海域沉积物中 OPEs 的浓度普遍较高, 比偏远海域高出 1 个数量级别, 磷酸三丁酯(TnBP)为主要组分。黄渤海表层^[45]沉积物中 OPEs 分布规律表现出沿岸城市经济越发达区域和近岸海区的 OPEs 的含量较高的特点, 其中 TCEP 为 Cl-OPEs 的主要化合物, 而 TEHP 为非 Cl-OPEs 的主要化合物。有研究发现在极地附近表现出高纬度含量较高, 从白令海峡至北冰洋中部海洋沉积物中 OPEs 的浓度随着纬度的增加而普遍增加, 且在高纬度海域以 TCEP 和 TiBP 为主^[44]。

海洋沉积物的柱状样品中 OPEs 含量和组分的变化趋势能够探究 OPEs 的污染现状和不同年代的污染历史。海洋沉积物的柱状样中 OPEs 的垂直分布特征表现为: 在一定深度范围内 OPEs 总含量呈现最大值, 其会随着深度的增加而减小, 尤其是经济地区较为发达的地区, 层次分明尤为明显。以我国为例: 钦州湾^[21]、北方近海海域^[18]和莱州湾^[51]沉积物柱状样中 OPEs 含量显著低于华南珠江三角洲^[52], 而 OPEs 的组分是以非 Cl-OPEs(TPhP、TnBP 和 TiBP)为主, 且都在一定深度范围内(钦州湾 0~23 cm^[21]、北方近海海域 0~31 cm^[18]、莱州湾 0~5 cm^[51]、珠江三角洲 0~12 cm^[52])出现总含量最大值, 这也揭示了近年来 OPEs 在该研究区域的密集输入。海洋沉积物的柱状样品中 OPEs 组分的垂向分布可能受到三个原因的影响: (一)单种 OPEs 的生产、使用和排放强度的变化; (二)沉积后的转化或降解; (三)相对亲水的 OPEs 具有较低的沉积物吸附系数和较高的水溶性, 这可能有助于随着时间的推移向下扩散, 将 OPEs 输送到更深的沉积物中^[51]。

海洋沉积物中 OPEs 组成比例与海水不同(图 3, 图 5)。海洋沉积物中 OPEs 含量、组成和分布会受到

表 4 部分海洋沉积物中 OPEs 的含量 (ng/g, 干质量)
Tab. 4 OPE contents of sediment in some seas (ng/g, dw)

海域	年份	TCEP	TCPP	TDCPP	TBEP	TnBP	TPhP	TPeP	TiBP	TEHP	其他 OPEs	ΣOPEs	参考文献
北部湾海水 养殖区(中国)	取样: 2015	0.36-2.98 (GM: 0.88)	TCIPP 1.54-9.88 (GM: 2.35)	0.04-0.69 (GM: 0.09)	na	0.12-1.61 (GM: 0.21)	0.38-1.81 (GM: 0.69)	na	0.81-7.00 (GM: 1.33)	0.06-1.71 (GM: 0.36)	nd-1.02	4.35-22.1 (GM: 7.56)	5
	发表: 2020												
马塞港湾 (法国)	取样: 2017	GM: 0.35	1.0-20	nd	na	2.2-32	GM: 0.38	na	5	0.3-9.5 (GM: 0.92)	GM: 0.2-5.9	13-49 (GM: 25)	7
	发表: 2020												
旧金山海湾 (美国)	取样: 2014	nd-0.13 (MD: nd)	0.26-1.6 (MD: 0.54)	0.73-2.0 (MD: 0.96)	0.51-4.8 (MD: 0.81)	0.35-1.2 (MD: 0.57)	0.44-7.5 (MD: 1.9)	na	na	2.3-20 (MD: 8.2)	nd-6.7 (MD: nd-0.34)	9.5-33 (MD: 23)	11
	发表: 2018												
渤海和东海 (中国)	取样: 2012 和 2016	nd-14.8 (GM: 4.59)	TCIPP nd-39.8 (GM: 6.14)	TDCIPPnd-4.44 (GM: 4.44)	na	nd-25.7 (GM: 4.21)	nd-34.5 (GM: 3.95)	na	Nd-125 (GM: 12.7)	na	Nd-11.9	1.76-169 (GM: 26.3)	18
	发表: 2019												
白令海	取样: 2010	0.19-1.53 (GM: 0.66)	0.03-0.19 (GM: 0.08)	0.002-0.024 (GM: 0.01)	na	0.08-0.173 (GM: 0.11)	nd-0.05 (GM: 0.03)	0.000 1-0.002 (GM: 0.001)	0.20-0.55 (GM: 0.32)	na	na	0.84-2.01 (GM: 1.21)	44
	发表: 2017												
白令海峡	取样: 2010	0.081-0.14 (GM: 0.10)	0.002-0.02 (GM: 0.009)	nd	na	0.04-0.07 (GM: 0.06)	nd-0.002 (GM: 0.001)	0.0003-0.001 (GM: 0.0006)	0.15-0.22 (GM: 0.17)	na	na	0.29-0.41 (GM: 0.35)	44
	发表: 2017												
楚科奇海	取样: 2010	0.08-0.68 (GM: 0.28)	0.001-0.074 (GM: 0.03)	nd-0.02 (GM: 0.006)	na	0.02-0.079 (GM: 0.05)	nd-0.10 (GM: 0.02)	nd-0.003 (GM: 0.002)	0.05-0.22 (GM: 0.13)	na	na	0.16-1.00 (GM: 0.52)	44
	发表: 2017												
北冰洋	取样: 2010	0.21-3.90 (GM: 1.07)	0.05-0.46 (GM: 0.14)	nd-0.17 (GM: 0.03)	na	0.02-0.21 (GM: 0.06)	nd-0.16 (GM: 0.03)	0.000 3-0.008 (GM: 0.02)	0.07-0.29 (GM: 0.12)	na	na	0.32-4.66 (GM: 1.46)	44
	发表: 2017												
渤海(中国)	取样: 2010	0.05-0.54 (GM: 0.20)	0.04-1.52 (GM: 0.11)	0.004-0.03 (GM: 0.02)	na	0.009-0.05 (GM: 0.02)	0.02-0.13 (GM: 0.05)	na	0.03-1.11 (GM: 0.09)	0.05-3.45 (GM: 0.38)	nd-0.06 (GM: 0.002)	0.21-4.55 (GM: 1.14)	45
	发表: 2017												
黄海(中国)	取样: 2010	0.007-0.67 (GM: 0.11)	0.03-0.41 (GM: 0.08)	0.002-0.05 (GM: 0.01)	na	0.004-0.02 (GM: 0.01)	0.007-0.21 (GM: 0.04)	na	0.008-0.03 (GM: 0.02)	0.008-0.58 (GM: 0.08)	Nd-0.39 (GM: 0.002)	0.08-1.86 (GM: 0.41)	45
	发表: 2017												
琼州海峡 (中国)	取样: 2015	0.22-9.42 (GM: 3.27)	0.13-9.29 (GM: 2.69)	TDCIPPnd-1.91 (GM: 0.87)	na	na	nd-5.71 (GM: 0.76)	na	na	0.06-5.11 (GM: 1.15)	Nd-16.4	0.99-36.2 (GM: 15.9)	46
	发表: 2019												
台湾海峡 (中国)	取样: 2016	nd-4.23 (GM: 1.10)	TCIPP4.42-3.45 (GM: 1.31)	TDCIPPnd-0.21 (GM: 0.12)	na	2.99-15.33 (GM: 7.12)	0.046-4.36 (GM: 0.55)	na	na	0.091-16.80 (GM: 1.82)	Nd-0.671 (GM: nd)	5.26-34.23 (GM: 12.80)	47
	发表: 2019												

注: na: 指未检测到; GM: 平均值; MD: 中位值。

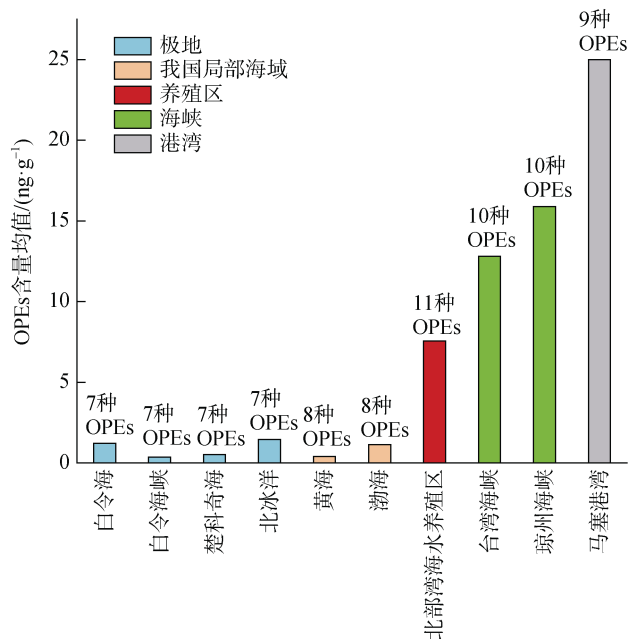


图 4 不同海域海洋沉积物中总 OPEs 的平均含量

Fig. 4 Average concentration of total OPEs in marine sediments from different sea areas

辛醇-水分配系数、有机碳含量及区域污染源等因素的影响。研究表明，随着辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)增大，沉积物中 OPEs 的含量也逐渐增大，这是由于 $\lg K_{ow}$ 越大的 OPEs 越容易吸附到颗粒物上，这也是导致部分区域海洋沉积物中 OPEs 的主要组分在海水中却没有检出的主要原因。以 TEHP 为例，TEHP 的 $\lg K_{ow}$

为 9.49，在水样中几乎检测不出，但在沉积物中 TEHP 是主要组分，仅次于 Cl-OPEs^[36, 45]。同样，沉积物中 OPEs 含量也受到沉积物中有机碳(TOC)的影响，在狮子湾^[53]和渤海^[54]沉积物的研究中，都发现 TOC 含量与 OPEs 浓度存在着一定的正相关性，OPEs 污染比较严重区域的沉积物中发现了较高的 TOC，这可能加强了 OPEs 从水相到沉积物的扩散，从而导致 OPEs 在沉积物中积累增加^[3, 55]，以上表明 TOC 对沉积物 OPEs 的固存具有重要作用。

2.3.4 海洋沉积物中 OPEs 的储存量

目前，对于海洋沉积物中 OPEs 储存量的研究较为有限，有研究表明，2010 年我国黄渤海表层沉积物中 8 种 OPEs 的储存量估算为 0.474~26 t^[45]。2018 年，我国渤海沉积物中 14 种 OPEs 的储存量为 101.5 t^[54]，此结果表明，2010—2018 年我国 OPEs 的使用量在不断增长，污染程度呈现上升趋势。2010 年中国第四次北极科学考察中，北冰洋盆地海洋沉积物中 7 种 OPEs 储量范围在 17~292 t^[44]，2015 和 2016 年北极海洋海水中仅三-(2-氯异丙基)磷酸酯 (TCIPP) 的储存量达到了 3.4 t/a^[28]。OPEs 与持久性有机污染物类似，在偏远海洋环境中 OPEs 的净通量能遵循空气-地表水-较深水体的途径，然后积累在海洋沉积物中，如果 OPEs 在海洋中循环积累，最终可能会在遥远的海洋沉积物中形成一个巨大的储存库。

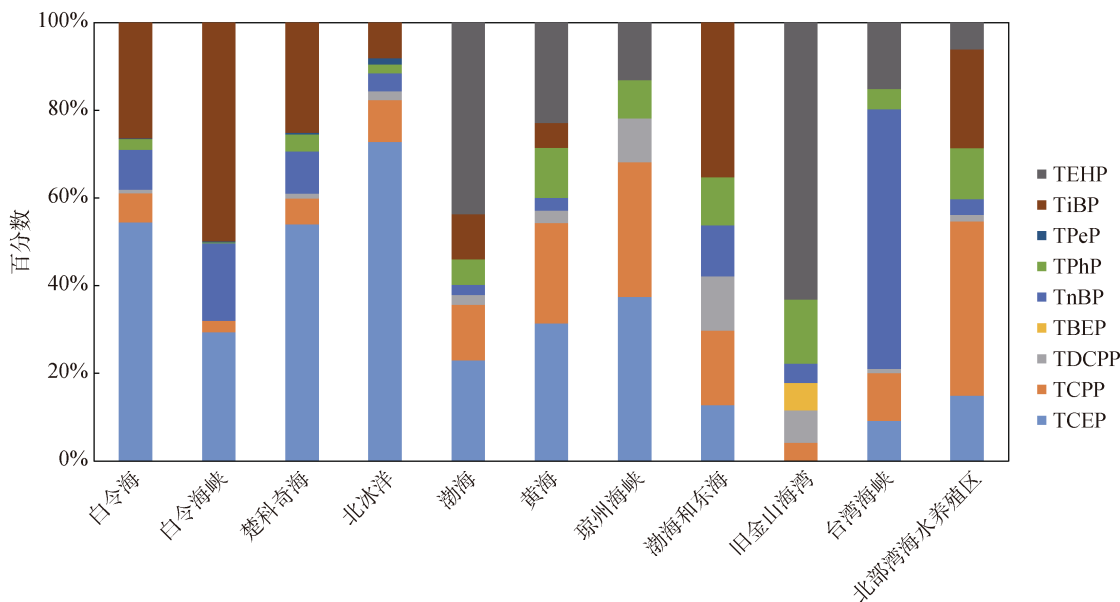


图 5 各海域海洋沉积物中 9 种 OPEs 含量百分比组成

Fig. 5 Concentration-percent concentration of 9 OPEs in marine sediments of each sea area

3 结论和展望

近年来,有机磷酸酯阻燃剂的使用及排放量都将呈现只增不减的趋势,全球海域的海水和沉积物中的OPEs污染程度逐年递增,且在极地海洋环境中能检测到含量较高的OPEs。由于OPEs具有较强的毒性效应,也使其在海洋环境中的分布及环境行为备受关注。本文综述了海水和海洋沉积物中OPEs的研究进展,得出以下结论:

1) 海水中的OPEs主要来自河流输入和大气沉降的输送。TCPP、TCEP和TDCPP 3种CI-OPEs是主要污染物,我国海域OPEs的污染水平虽不及发达国家地区的海域,但已处于中等污染水平。OPEs在海水中的分布特征是:海水环境中OPEs浓度表现为表层高于底层,人为活动是影响其在海水中分布的主要因素。

2) 海洋沉积物中OPEs的含量分布表现出港湾、近岸海域和沿岸城市经济发达区域较高的趋势。TCPP、TiBP和TEHP为海洋沉积物的主要组分,沉积物中OPEs分布受辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)和总有机碳(TOC)的影响。

目前国内外对海水和海洋沉积物中OPEs的研究数据还相对较少,人们对OPEs在海洋环境的分布特征、影响因素等方面的研究尚且不足,OPEs在海洋环境介质中的迁移转化、生态风险和毒性机制等问题仍待进一步研究,尽管OPEs的生物累积和生物放大已有一些研究基础,但缺乏环境浓度下长期慢性暴露等毒性数据,仍亟需开展进一步的相关研究。

参考文献:

- [1] 高小中,许宜平,王子健. 有机磷酸酯阻燃剂的环境暴露与迁移转化研究进展[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(2): 56-68.
GAO Xiaozhong, XU Yuping, WANG Zijian. Progress in environment exposure, transport and transform of organophosphorus flame retardant[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(2): 56-68.
- [2] 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.
- [3] WANG X, ZHU Q Q, YAN X T, et al. A review of organophosphate flame retardants and plasticizers in the environment: Analysis, occurrence and risk assessment[J]. Science of The Total Environment, 2020,

- 731(9): 139071.
- [4] WU J H, ZHANG Y F, SONG L, et al. Occurrence and dry deposition of organophosphate esters in atmospheric particles above the Bohai Sea and northern Yellow Sea, China[J]. Atmospheric Environment, 2022, 269: 118831.
- [5] 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.
- [6] DODDER N G, MARUYA K A, FERGUSON P L, et al. Occurrence of contaminants of emerging concern in mussels (*Mytilus* spp.) along the California coast and the influence of land use, storm water discharge, and treated wastewater effluent[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 81(2): 340-346.
- [7] SCHMIDT N, CASTRO-JIMÉNEZ J, OURSEL B, et al. Phthalates and organophosphate esters in surface water, sediments and zooplankton of the NW Mediterranean Sea: Exploring links with microplastic abundance and accumulation in the marine food web[J]. Environmental Pollution, 2021, 272: 115970.
- [8] 高宇航. 海洋典型区域有机磷酸酯的环境分布与生物富集[D]. 上海: 上海海洋大学, 2018.
GAO Yuhang. Distribution characteristics and bioaccumulation of organophosphate esters in the typical marine area[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2018.
- [9] 房晓静, 杨圣文, 张洪海, 等. 海洋及其上空大气中有机磷酸酯的研究进展[J]. 海洋科学, 2020, 44(9): 154-165.
FANG Xiaojing, YANG Shengwen, ZHANG Honghai, et al. Review of organophosphate esters in oceans and atmospheres[J]. Marine Sciences, 2020, 44(9): 154-165.
- [10] HU M Y, LI J, ZHANG B B, et al. Regional distribution of halogenated organophosphate flame retardants in seawater samples from three coastal cities in China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 86(1/2): 569-574.
- [11] SUTTON R, CHEN D, SUN J, et al. Characterization of brominated, chlorinated, and phosphate flame retardants in San Francisco Bay, an urban estuary[J]. The Science of the Total Environment, 2019, 652: 212-223.
- [12] 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.
- [13] WANG X W, HE Y Q, 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, 470/471: 263-269.
- [14] NA G S, HOU C, LI R J, et al. Occurrence, distribution,

- air-seawater exchange and atmospheric deposition of organophosphate esters (OPEs) from the Northwestern Pacific to the Arctic Ocean[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 157: 111243.
- [15] LUO H Y, XIAN Y P, GUO X D, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with ultrahigh performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry for determination of organophosphate esters in aqueous samples[J]. *The Scientific World Journal*, 2014, 2014: 162465.
- [16] ANDRESEN J A, GRUNDMANN A, BESTER K. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in surface waters[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 332(1/3): 155-166.
- [17] RODÍGUEZ I, CALVO F, QUINTANA J B, et al. Suitability of solid-phase microextraction for the determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1108(2): 158-165.
- [18] LIAO C Y, KIM U J, KANNAN K. Occurrence and distribution of organophosphate esters in sediment from northern Chinese coastal waters[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 704: 135328.
- [19] BEKELE T G, ZHAO H X, WANG Q Z, et al. Bioaccumulation and Trophic Transfer of Emerging Organophosphate Flame Retardants in the Marine Food Webs of Laizhou Bay, North China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(22): 13417-13426.
- [20] CHUNG H W, DING W H. Determination of organophosphate flame retardants in sediments by microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry with electron impact and chemical ionization[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 395(7): 2325-2334.
- [21] ZHANG L, LU L, ZHU W J, et al. Organophosphorus flame retardants (OPFRs) in the seawater and sediments of the Qinzhou Bay, Northern Beibu Gulf: Occurrence, distribution, and ecological risks[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 168: 112368.
- [22] ERICSSON M, COLMSJÖ A. Dynamic microwave-assisted extraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 877(1/2): 141-151.
- [23] SANCHEZ C, ERICSSON M, CAELSSON H, et al. Dynamic sonication-assisted solvent extraction of organophosphate esters in air samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 957(2): 227-234.
- [24] ERICSSON M, COLMSJÖ A. Dynamic microwave-assisted extraction coupled on-line with solid-phase extraction and large-volume injection gas chromatography: determination of organophosphate esters in air samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(7): 1713-1719.
- [25] SANCHEZ C, ERICSSON M, CARLSSON H, et al. Determination of organophosphate esters in air samples by dynamic sonication-assisted solvent extraction coupled on-line with large-volume injection gas chromatography utilizing a programmed-temperature vaporizer[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 993(1/2): 103-110.
- [26] ISETUN S, NILSSON U, COLMSJÖ A. Evaluation of solid-phase microextraction with PDMS for air sampling of gaseous organophosphate flame-retardants and plasticizers[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 380(2): 319-324.
- [27] 刘星, 万正瑞, 杜伟, 等. 液相色谱-串联四极杆质谱法测定海水和海底泥中的有机磷酸酯类阻燃剂[J]. *环境化学*, 2020, 39(10): 2947-2951.
- LIU Xing, WANG Zhengrui, DU Wei, et al. Determination of organophosphate ester flame retardants in seawater and sediments by liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(10): 2947-2951.
- [28] MCDONOUGH C A, SILVA A O D, CABRERIZO A, et al. Dissolved organophosphate esters and polybrominated diphenyl ethers in remote marine environments: Arctic surface water distributions and net transport through Fram Strait[J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(11): 6208-6216.
- [29] 徐怀洲, 王智志, 张圣虎, 等. 有机磷酸酯类阻燃剂毒性效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(3): 19-30.
- XU Huaizhou, WANG Zhizhi, ZHANG Shenghu, et al. Research progress on toxicity effects of organophosphate flame retardants[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(3): 19-30.
- [30] FU J, FU K, GAO K, et al. Occurrence and trophic magnification of organophosphate esters in an Antarctic ecosystem: insights into the shift from legacy to emerging pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122742.
- [31] 钟鸣宇. 有机磷酸酯在黄渤海的环境分布及磷酸三(氯丙基)酯对紫贻贝(*Mytilus galloprovincialis*)的毒理效应[D]. 烟台: 中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所), 2018.
- ZHONG Mingyu. Environmental distribution of organophosphate esters in the Bohai and Yellow Seas and the toxicological effects of tris-(chloropropyl) phosphate on mussel (*Mytilus galloprovincialis*)[D]. Yantai: University of Chinese Academy of Sciences (Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences), 2018.
- [32] WANG L, HUANG X L, LIM D J, et al. Uptake and toxic effects of triphenyl phosphate on freshwater microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus obliquus*:

- Insights from untargeted metabolomics[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650(Part 1): 1239-1249.
- [33] LIU Q, TANG X X, JIAN X Y, et al. Toxic effect and mechanism of tris (1, 3-dichloro-2-propyl)phosphate (TDCPP) on the marine alga *Phaeodactylum tricoratum*[J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126467.
- [34] BEKELE T G, ZHANG 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*, 2020, 401: 123410.
- [35] SALA B, GIMÉNEZ J, DE STEPHANIS R, et al. First determination of high levels of organophosphorus flame retardants and plasticizers in dolphins from Southern European waters[J]. *Environmental Research*, 2019, 172: 289-295.
- [36] 王润梅. 环渤海主要入海河流有机磷酸酯阻燃剂的初步研究[D]. 烟台: 中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所), 2015.
WANG Runmei. Preliminary study of organophosphate ester flame retardants in rivers around the Bohai Sea[D]. Yantai: University of Chinese Academy of Sciences (Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences), 2015.
- [37] CASTRO-JIMÉNEZ J, BERROJALBIZ N, PIZARRO M, et al. Organophosphate ester (OPE) flame retardants and plasticizers in the Open Mediterranean and Black Seas atmosphere[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(6): 3203-3209.
- [38] MÖLLER A, XIE Z Y, CABA A, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in the atmosphere of the North Sea[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3660-3665.
- [39] LAI S C, XIE Z, SONG T, et al. Occurrence and dry deposition of organophosphate esters in atmospheric particles over the northern South China Sea[J]. *Chemosphere*, 2015, 127: 195-200.
- [40] LI J, TANG J H, MI W Y, et al. Spatial distribution and seasonal variation of organophosphate esters in air above the Bohai and Yellow Seas, China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(1): 89-97.
- [41] LI J, XIE Z Y, MI W Y, et al. Organophosphate esters in air, snow, and seawater in the North Atlantic and the Arctic[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(12): 6887-6896.
- [42] ZHONG M Y, TANG J H, GUO X Y, et al. Occurrence and spatial distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in the Bohai, Yellow and East China seas[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 741: 140434.
- [43] XIE W H, SHUI W Y, MACKAY D. A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater[J]. *Marine Environmental Research*, 1997, 44(4): 429-444.
- [44] MA Y X, XIE Z Y, LOHMANN R, et al. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in ocean sediments from the North Pacific to the Arctic Ocean[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(7): 3809-3815.
- [45] ZHONG M Y, WU H F, MI W Y, et al. Occurrences and distribution characteristics of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the sediments of the Bohai and Yellow Seas, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615(15): 1305-1311.
- [46] MO L, ZHANG J, WANG T, et al. Legacy and emerging contaminants in coastal surface sediments around Hainan Island in South China[J]. *Chemosphere*, 2019, 215: 133-141.
- [47] ZANG X Y, XU L, HU Q P, et al. Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants/plasticizers in coastal sediments from the Taiwan Strait in China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 151: 110843.
- [48] BRANDSMA S H, LEONARDS P, LESLIE H A, et al. Tracing organophosphorus and brominated flame retardants and plasticizers in an estuarine food web[J]. *Science of The Total Environment*, 2015, 505(1): 22-31.
- [49] 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.
- [50] HENDRIK W, ROXANA S, RICCARDO M, et al, et al. Regional variations of organophosphorus flame retardants- Fingerprint of large river basin estuaries/deltas in Europe compared with China[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 391-395.
- [51] WANG Y, WU X W, ZHANG Q N, et al. Organophosphate esters in sediment cores from coastal Laizhou Bay of the Bohai Sea, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 607/608: 103-108.
- [52] TAN X X, LUO X J, ZHENG X B, et al. Distribution of organophosphorus flame retardants in sediments from the Pearl River Delta in South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 544: 77-84.
- [53] ALKAN N, ALKAN A, CASTRO-JIMÉNEZ J, et al. Environmental occurrence of phthalate and organophosphate esters in sediments across the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea)[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 760: 143412.
- [54] QI Y J, HE Z S, YUAN J J, et al. Comprehensive evaluation of organophosphate ester contamination in

surface water and sediment of the Bohai Sea, China[J].
Marine Pollution Bulletin, 2021, 163: 112013.
[55] WANG X L, ZHU L Y, ZHONG W J, et al. Partition

and source identification of organophosphate esters in
the water and sediment of Taihu Lake, China[J]. Jour-
nal of Hazardous Materials, 2018, 360: 43-50.

Review of organophosphate esters in seawater and marine sediments

LIANG Gui-zhu^{1, 2}, ZHANG Yu-feng^{1, 2, 3}, LIU Ying^{1, 2}, CHENG Xue-wen^{2, 4},
ZHANG Tao^{1, 2}, LIU Zhi-qiang^{1, 2}, YANG Meng⁵, JIANG Ying^{1, 2}, LIU Jia-qi^{1, 2}

(1. College of Marine Technology and Environment, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China; 2. Key Laboratory of Environment Controlled Aquaculture, Ministry of Education, Dalian 116023, China; 3. State Environmental Protection Key Laboratory of Coastal Ecosystem, Dalian 116023, China; 4. College of Fisheries and Life Science, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China; 5. Dalian Ecological Environment Monitoring Center, Dalian 116023, China)

Received: Apr. 28, 2022

Key words: organophosphate esters; seawater; marine sediments; distribution; influence factor

Abstract: At present, organophosphate esters (OPEs) are widely employed as flame retardants and plasticizers. Therefore, OPEs have the characteristics of high toxicity, complex degradation, and long-distance migration. A series of marine environmental issues caused by OPEs have gradually attracted attention. Based on the latest research data on OPEs in seawater and sediments at home and abroad, the sample analysis technique, migration, transformation, and distribution characteristics, and influencing factors of OPEs in seawater and marine sediments were examined, and the future research directions of this topic were discussed. According to the findings of this paper, OPEs in seawater were primarily derived from river input and atmospheric deposition, and the concentration of OPEs in the surface layer was higher than that in the bottom layer. The primary components of OPEs in seawater were three chlorinated organophosphate esters: tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP), trichloropropyl phosphate (TCPP), and tris (1, 3-dichloroisopropyl) phosphate. However, the distribution of OPEs content in marine sediments revealed high levels in harbors, coastal waters, and economically developed areas of coastal cities. The profiles of OPEs among different environmental compartments were different and were substantially influenced by the octanol-water partition coefficient ($\lg K_{ow}$) of OPEs and the total organic carbon (TOC) of the sediment.

(本文编辑: 赵卫红)