

海洋及其上空大气中有机磷酸酯的研究进展

房晓静¹, 杨圣文², 张洪海¹, 高先池¹, 杨桂朋¹

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2. 哈尔滨工业大学 威海校区, 山东 威海 264209)

摘要: 基于全球海洋及其上空大气中关于有机磷酸酯(OPEs)的数据, 分析了目前 OPEs 在全球海洋及其上空大气的分布特征、影响因素以及当前研究存在的不足。总结发现, 海水中的 OPEs 主要来自河流输送, 且浓度分布特征表现为由近及远、由浅及深逐渐递减。磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)和磷酸三(1, 3-二氯异丙基)酯(TDCPP)三种卤化 OPEs 是海水中主要污染物; 输入到海水中的 OPEs 经过颗粒沉降等作用沉积到海洋沉积物中, 随之, 沉积物中的 OPEs 可能反析出或直接累积, 在海洋沉积物中形成一个大的 OPEs 储存库。分析北太平洋到北冰洋表层沉积物中 OPEs 的浓度发现, 从白令海峡到北冰洋, 随着纬度的增加 OPEs 的浓度也普遍增加, 且相对于非卤化 OPEs, 卤化 OPEs 更易被运输到偏远海域。总有机碳(TOC)与大洋沉积物中 OPEs 的浓度无相关性, 但与近海海洋沉积物中 OPEs 的浓度呈正相关, TCEP 和磷酸三异丁酯(TiBP)为海洋沉积物中主要污染物; 海洋上空大气与水体中的 OPEs 是不可分割的, 海洋上空大气中的 OPEs 一部分通过大气沉降进入海水, 一部分继续迁移到更偏远区域, 气团来源是影响其分布的主要因素。对比 OPEs 在全球海洋上空大气中的浓度分布发现, 南北半球并无明显差异, TCEP 和 TCPP 是海洋上空大气中主要污染物。

关键词: 有机磷酸酯(OPEs); 全球海洋; 大气; 分布特征; 影响因素

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2020)09-0154-12

DOI: 10.11759/hyxx20191109001

有机磷酸酯(OPEs)属于持久性有机污染物的一类, 其作为阻燃剂、增塑剂被广泛的应用于各类家具、纺织品、电子产品以及婴幼儿玩具等^[1](表 1)生产制作中, 可有效增加产品的可塑性以及降低产品的可燃性。自 2009 年溴系阻燃剂在世界范围内被禁用, OPEs 作为其最佳替代品被大批量的生产使用。但由于 OPEs 主要通过物理方式添加到材料中, 所以很容易通过挥发、磨损等形式释放到周围环境中去^[2]。因此, 在整个环境中几乎都能检测到 OPEs 的存在, 包括水体^[3], 沉积物^[4], 室内空气和灰尘^[5], 鱼和生物群^[6], 牛奶和尿液, 甚至人体脂肪中^[6]。随着经济的快速进步发展, 人类对于物质的要求越来越高, 在生活用品中添加的 OPEs 的含量也越来越高, 使更高浓度的 OPEs 析出到环境中。环境里检测到的 OPEs 种类中, 卤化 OPEs 占主要地位, 因为卤化 OPEs 在环境中较难降解, 故易在环境中积累。

大陆环境中的 OPEs 通过河流输入、大气沉降(干/湿沉降)等途径传输到海洋中, 并在海洋环境中运输、沉降、积累和储存。20 世纪 90 年代, 研究学者在南极洲的气溶胶和美国内华达山脉的松针中发现存在 OPEs^[7], 在南半球偏远地区空气的颗粒物中也发现存在一些烷基磷酸盐^[8], 这表明, OPEs 可以

通过远距离大气迁移传输到大洋中。多项研究已证实 OPEs 可以引起生殖紊乱、内分泌干扰甚至致癌等多种毒性效应^[5-7], 因此如果 OPEs 在海洋中循环积累, 最终可能在海洋沉积物中形成一个巨大的储存库, 影响海洋生物的生存。但也有人认为, 输入到海洋中的 OPEs 可能成为海洋环境中有机磷的新来源, 有可能会通过降解成为海洋浮游藻类初级生产的营养元素, 又参与到生物地球化学循环中去^[9-10]。当前对于全球海洋环境中 OPEs 的研究并不多, 本文分析了前人已发表的全球海洋及其上空大气中 OPEs 的数据, 系统地总结了目前 OPEs 的研究进展, 以及目前 OPEs 研究中存在的一些问题, 以期对未来的科学研究提供一些思路和帮助。

收稿日期: 2019-11-09; 修回日期: 2020-03-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFA0601301); 国家自然科学基金(41830534)

[Foundation: National Key Research and Development Program of China, No. 2016YFA0601301; National Natural Science Foundation of China, No. 41830534]

作者简介: 房晓静(1995-), 女, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋中持久性有机污染的监测及迁移转化过程, 电话: 15689912639, E-mail: fxj1178684093@163.com; 高先池, 通信作者, 高级工程师, 电话: 13153210108, E-mail: gaoxch@ouc.edu.cn

1 海水中 OPEs 的研究进展

1.1 海水中 OPEs 的浓度及来源

1.1.1 浓度分布

目前为止,关于全球海洋海水中 OPEs 的研究资料较少。综合当前所发表的对海水中 OPEs 的数据(表 2)发现,海水中 OPEs 的主要检测种类为磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCPP)、磷酸三苯酯(TPhP)、磷酸三(丁氧基乙基)酯(TBEP)、磷酸三丁酯(TnBP)、和磷酸三苯酯(TPP)、磷酸三异丁酯(TiBP)和磷酸三(2,3-二溴丙基)酯(TDBPP)等 9 种^[11-18],其中 TCPP、TCEP 和 TDCPP 三种卤化 OPEs 的含量在海水中占 80%以上。这是由于 3 种卤化 OPEs 用途较为广泛且支链结构稳定不易被降解,极易溶于水(表 1),因此三种卤化 OPEs 能够在海水中稳定存在而难以析出,TCPP 的检测率可达 100%,从近海到极地海洋地区都能被检测到。中国珠江口海水中 OPEs 的浓度最为富集(1 080~3 120 ng/L),中国近海以及德国北海海水中 OPEs 的总浓度(1~3 120 ng/L)普遍高于大洋和极地海洋(0.34~61.4 ng/L)。这主要是由于 OPEs 是一种陆源污染物,唯一的产生途径即是人为制造,因此相较于人口稀疏的大洋和极地海洋

地区,人类活动频繁的海域受到 OPEs 的污染更严重。德国北海海水中 OPEs 的总浓度在 2005 年(3.1~90 ng/L)与 2010 年(5~50 ng/L)基本相当,而中国黄海在 2014 年(91.87~1 392 ng/L)与 2015 年(9.57~41.34 ng/L)浓度相差两个数量级。

1.1.2 来源

海水中的 OPEs 主要来自河流输送,Wang 等^[19]分析检测了环渤海 40 条河流中 12 种 OPEs 的含量,浓度范围为 9.6~1 549 ng/L,这些 OPEs 最终可能随河流运输进入到渤海中,对海洋环境造成污染。通过统计德国北海附近河流的日排水量发现,OPEs 的河流总输入量为 50 t/年,其中莱茵默兹河占 82%,易北河占 11%,谢尔德河占 5%,威悉和埃姆斯河各占 1%。每年大约有 13 t TCPP、6.1 t 磷酸三乙酯(TEP)以及 5.8 t TiBP 通过河流输入排放到德国的北海,德国北海 OPEs 的大气输入量比河流输入要低 50~70 倍,因此德国北海海水中的 OPEs 主要来自河流输入^[13]。OPEs 在中国珠江八个人海口的年输入量为 384~1 225 t,总输入量为 5 694 t/年,这些 OPEs 最终将排放到中国南海,对南海造成污染^[17]。

除此之外,大气沉降也是造成海水污染的重要原因,已有研究发现即使在北极气团中也存在 OPEs,说明大气中的 OPEs 可以进行远距离输送,一部分通过降

表 1 7 种主要 OPEs 的理化性质及用途

Tab. 1 Physicochemical properties and uses of seven major OPEs

物质	简称	水溶性	结构	特征	正辛醇-水分配系数	用途
磷酸三(2-氯乙基)酯	TCEP	易溶	含氯	在酸性和碱性溶液中都能稳定存在	1.44	用作醋酸纤维素、化学纺织物中的阻燃剂
磷酸三(1-氯-2-丙基)酯	TCPP	易溶	含氯	价格低廉,稳定性良好	2.59	用于块状泡沫产生的火焰阻燃剂
磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯	TDCPP	易溶	含氯	阻燃效能高,挥发性小,耐水解性好	3.65	用于添加型阻燃剂
磷酸三(2-乙基己基)酯	TEHP	难溶	支链烷烃	无色液体,溶于乙醇、丙酮、乙醚等	9.49	用于添加型阻燃剂和耐寒增塑剂
磷酸三丁酯	TnBP	难溶	直链烷烃	低熔点溶剂,能与多种有机溶剂互溶	4.00	用作液压轴、涂漆和抛光剂
磷酸三苯酯	TPhP	不溶	苯基	挥发性低,具有透明性、柔软性、韧性和增塑阻燃性	4.59	用作硝酸纤维素和醋酸纤维素、阻燃性增塑剂、耐火性溶剂等
磷酸三异丁酯	TiBP	难溶	支链烷烃	属于一种常用的溶剂	3.60	主要用于水泥消泡剂、渗透剂及某些工业原料的生产

雨进入到陆地、河流湖泊以及海水中, 另一部分可能继续传播从而造成全球范围内 OPEs 的污染^[20-21]。

1.2 海水中 OPEs 的分布特征

总体而言, 海水中 OPEs 浓度的水平分布从近岸到远海逐渐递减。2005 年, Andresen 等^[11]检测分析德国易北河口及北海水域中 OPEs 的浓度分布, 发现 6 种 OPEs 在河口到远海的方向上表现出明显的下降趋势, 主要污染物是 TCPP(90 ng/L), TCEP(22 ng/L) 和 TDCPP(15 ng/L) 三种卤化 OPEs。2014 年, Li 等^[18]在横跨北大西洋和北极的航行期间检测海水中的 OPEs 发现, 在靠近欧洲大陆附近, OPEs 的总浓度大约为 5~10 ng/L, 距离陆地较远的站位中 OPEs 的总浓度范围为 1.5~8 ng/L。Bollmann 等^[13]在德国北海表层海水中检测到 OPEs 的浓度水平(5~50 ng/L), 以及 Harino 等^[22]测定马祖鲁湾水样中 OPEs 的浓度水平(3.0~62 ng/L)显示, 近海水域中的 OPEs 浓度高于远海地区。在我国莱州湾口、渤海湾口及辽东湾口采取的样品中也有相似的结果, 因为这 3 个湾口位于渤海经济带, 受到工业及生活废水的严重污染^[23-25], 并且

3 个湾口的平均浓度也是与海岸的距离呈现相反的趋势, 离岸的距离越远, OPEs 的浓度越低。总结这一分布模式的原因可能是离岸海水有较少的污染源, 加上悬浮颗粒物的吸附及在传输过程中 OPEs 的降解等因素共同导致的结果^[26-28]。

海水中 OPEs 的垂直分布规律一般为表层海水高于底层海水。中国珠江 8 个人海口表层海水中 OPEs 的浓度较高, 大约为 1 080~3 120 ng/L^[17], 这一分布模式可能是由于陆地排放的 OPEs 经河流输入到海洋, 会大量滞留在海水表层, 导致 OPEs 在海水表层的浓度较高。另外, 有研究表明有机污染物在海水中的溶解度会随海水盐度的增加而降低^[29]。2015 年在黄渤海采集的海水样品中发现渤海的 OPEs 浓度高于黄海, 而渤海的盐度(30.79‰)低于黄海盐度(31.55‰)^[15]。德国易北河口到北海方向海水中 OPEs 的浓度也逐渐下降, 盐度与 OPEs 浓度呈显著负相关^[13], 这也解释了为什么表层海水中 OPEs 的浓度高于底层海水。此外, 大气沉降也是导致表层海水中 OPEs 浓度较高的原因^[14]。

表 2 全球海洋海水中 OPEs 的含量(ng/L)

Tab. 2 The contents of OPEs in the global marine seawater (ng/L)

海域	年份	TCPP	TCEP	TDCPP	TPhP	TBEP	TnBP	TPP	TiBP	TDBPP	其他 OPEs	ΣOPEs	参考文献
北海(德国)	2005	90	22	15	na	23	19	3.1	na	na	na	3.1~90	11
	2005	1~8	na	na	na	na	na	na	na	na	na	1~8	12
	2010	3~28	na	na	na	nd~6	na	na	0.5~5	na	nd~12	5~50	13
东海(中国)	2014	42.25	56.42	57.6	na	na	na	na	na	49.92	na	115.2~424.6	14
渤海(中国)	2015	10.79	9.65	1.01	0.09	na	na	na	0.45	na	8.38	8.12~98.04	15
黄海(中国)	2014	117.9	183.21	150.88	na	na	na	na	na	134.31	na	91.87~1392	14
	2015	9.06	5.65	0.78	0.17	na	na	na	nd	na	4.69	9.57~41.34	15
河北养殖区海域(中国)	2017	34.39	31.97	1.04	0.65	nd	na	na	na	na	7.94	40.40~154.05	16
珠江口(中国)	2003	150~1 150	220~1 160	nd	nd	na	na	na	na	na	710~810	1 080~3 120	17
北大西洋和北冰洋	2017	0.28~5.77	nd~2.40	nd~0.043	nd	na	nd~0.41	na	0.039~0.64	na	na	0.34~8.59	18
北极	2016	2.45	5.58	0.34	0.25	nd	na	na	na	na	3.83	0.66~61.64	16

注: ΣOPEs 指 OPEs 总浓度; na 指未分析; nd 指未检测到

1.3 影响海水中 OPEs 分布的因素

影响海水中 OPEs 分布的因素包括人为活动、海洋环流、气候变化及水团分布,其中人为活动是最主要的因素。这是因为 OPEs 属于一种陆源污染物,因此人口稠密地区 OPEs 的生产及使用量较多,OPEs 对环境的污染也较严重。

程文瀚等^[30]通过对南北半球、远近岸海域中 OPEs 的污染状况分析比较,发现北部靠近人口密集区的海水样品比南大洋海水样品中 OPEs 的平均浓度高一到两个数量级,同时通过分析气团来源的轨迹,确认了人类活动是影响海水中 OPEs 分布的主要因素。2014 年, Hu 等^[14]采取了连云港、青岛和厦门 3 个沿海城市的 13 个海水样品,检测发现连云港(毗邻黄海)污染最严重。分析原因发现连云港是一个小型工业城市,在此地有许多规模不一的化和纺织企业,更有数家生产增塑剂和阻燃剂的工厂,这些工厂排放的废水进入污水处理厂,最终排入黄海中,这是我国首次报道在海水区域发生的 OPEs。2015 年钟鸣宇等^[15]在同一海域不同站点采集的海水中 OPEs 污染相对较轻,推断原因可能是采样点距离海岸线及陆源污染源较远。

海洋环流也能够影响海水中 OPEs 的分布,在中国第七次北极考察中,发现靠近楚科奇海的北冰洋海域受到白令海峡海流的影响,将大量陆源 OPEs 带入到楚科奇海中。波弗特海域虽人口稀疏,但石油资源丰富,夏季受到波弗特环流顺时针流向的影响,将大量石油开采所产生的 OPEs 带入到北冰洋^[16]。同时在北极这样的极地海洋中,气候变化可能也会影响海洋中 OPEs 的浓度分布, Li 等^[18]在研究从北大西洋到北极海水中的 OPEs 浓度分布趋势发现,从格陵兰岛和斯瓦尔巴特群岛到远洋,海水中的 OPEs 浓度有所下降,这是由于冰川和积雪在某种程度上融化所导致,这表明就全球气候变暖对北极的影响而言,沉积在极地冰雪中的 OPEs 可能有望迁移到大气和水中。

研究中国近海中的 OPEs 发现,海水中 OPEs 的浓度分布也受到水团分布的影响。2013 年研究学者们^[15]总结黄、渤海中 OPEs 的浓度分布发现,黄海冷水团(YSCWM)可能会影响 OPEs 的垂直分布,这种水团在夏季时主要出现在黄海中部底层水体,主要特征为高盐(31.6%~33.0%)及低温(6~12℃)^[31]。采集 YSCWM 区域的多层海水并对 Σ OPEs 的浓度、盐度和温度进行研究分析,发现温跃层和盐跃层两侧的 Σ OPEs 及几种单一的 OPEs 浓度会随着深度的变化

而变化,这表明 YSCWM 可能会阻碍表层与底层海水之间的物质交换。所以从某种程度上来说, YSCWM 会影响 OPEs 的垂直分布^[15]。

2 海洋沉积物中 OPEs 的研究进展

2.1 海洋沉积物中 OPEs 的浓度及相关因素

2.1.1 浓度分布

在 2010 年中国第四次北极考察中,首次观察了从北太平洋到北冰洋的表层沉积物中 OPEs 的浓度分布(表 3), TiBP、TnBP、磷酸三戊酯(TPeP)、TPhP、TCPP、TCEP 和 TDCPP 等七种 OPEs 的总浓度范围为 159~4 658 pg/g^[32],其中 TCEP(81~3 903 pg/g)和 TiBP(47~552 pg/g)占据主要地位。此次航行路线途经白令海、白令海峡、楚科奇海和北冰洋中部,除白令海外,从白令海峡至北冰洋中部, OPEs 的浓度随着纬度的增加而普遍增加,且在高纬度海域,卤化 OPEs 占主要地位。中国黄渤海表层沉积物中 OPEs 的主要检测种类除上述七种外还有磷酸三(2-乙基己基)酯(TEHP),总浓度(83~4 552 pg/g)与北太平洋到北冰洋表层沉积物中 OPEs 的浓度相当, TCEP(7~671 pg/g)与 TEHP(8~3 445 pg/g)占主要地位^[33]。非卤化的 TEHP 在黄渤海表层沉积物中浓度较为富集,但在黄渤海海水中并未检测到 TEHP^[14-15],这可能由于 TEHP 具有高疏水性,因此易于吸附在悬浮颗粒物上,进而沉积到沉积物中。

2.1.2 相关因素

分析辛醇-水分配系数(K_{ow})和北/南比率之间的关系,发现 $\log K_{ow}$ 和这一比率存在显著的负相关关系。某些具有高 K_{ow} 值的化合物如 TiBP 和 TnBP,相对不太可能被运输到北冰洋,虽然会大量排放到城市上空,但可能在大气迁移过程中就沉降到土壤或者沉积物中。相对来说, K_{ow} 低的污染物如 TCEP 和 TCPP,更有可能被运输到偏远的海域,而偏远北极的沉积物可能成为它们最终的汇。但在北冰洋最北部采样点没有发现最高的 Σ OPEs 浓度,这表明除了远距离运输和“冷凝结效应”等因素以外,在北极可能还有其他因素会影响 OPEs 的浓度分布。另外,在研究沉积物中 OPEs 时,还需考虑沉积效应和河流输入对于 OPEs 的累积和稀疏作用^[32]。

总结几个海域(白令海、白令海峡、楚科奇海和北冰洋中部,表 3)TOC 的分布模式,发现和 OPEs 的分布模式是完全不同的,表明 TOC 可能不是大洋沉积物中 OPEs 浓度分布的强预测因子。但也有文献[34]

表 3 全球海洋沉积物中 OPEs 的含量 (pg/g, dw)
Tab. 3 OPEs contents of sediments in some seas (pg/g, dw)

海域	样品站点	样品经纬度		TOC/%	TnBP	TPeP	TPhP	TCPP	TCEP	TDCPP	TEHP	ΣOPEs	参考文献
		纬度(N)	经度										
白令海	B02	53°19.87'	169°57.49'E	0.16	244	2.0	51	54	493	14	na	954	[32]
	B04	54°35.51'	171°24.29'E	0.47	204	0.65	44	186	1 527	24	na	2 093	[32]
	B06	57°00.30'	174°29.63'E	0.91	260	2.1	23	52	415	3.7	na	836	[32]
	B07	58°00.00'	176°12.24'E	0.19	552	2.0	nd	31	186	2.4	na	947	[32]
	B14	60°55.27'	177°41.53'W	0.67	125	0.58	2.1	20	116	nd	na	308	[32]
	NB04	61°35.01'	170°37.56'W	0.78	219	0.27	nd	4.2	99	nd	na	292	[32]
	NB08	62°39.52'	167°20.52'W	0.26	154	0.42	1.9	1.9	81	nd	na	391	[32]
楚科奇海	BB06	63°00.48'	174°22.85'W	0.87	181	1.1	1.2	11	141	nd	na	408	[32]
	SR01	67°00.25'	168°58.14'W	0.37	47	2.7	nd	0.94	nd	nd	na	159	[32]
	SR04	68°28.87'	168°59.97'W	0.73	94	1.1	nd	2.8	2.0	nd	na	228	[32]
	SR05	69°00.11'	169°00.06'W	0.87	171	1.6	nd	46	11	1.5	na	410	[32]
	R08	71°00.19'	168°58.81'W	0.59	91	0.075	71	61	12	0.80	na	690	[32]
	BN04	79°27.68'	158°59.94'W	0.14	286	81	105	291	1 223	165	na	2 360	[32]
	BN06	81°27.32'	164°54.29'W	0.12	117	17	76	460	3 903	18	na	4 658	[32]
	BN07	82°28.95'	166°28.28'W	0.10	74	1.0	4.9	10	268	nd	na	383	[32]
北冰洋中部	BN09	84°10.88'	167°08.45'W	0.07	65	0.31	nd	27	212	na	na	323	[32]
	BN10	85°29.60'	178°34.48'W	0.16	97	0.75	4.2	21	335	1.2	na	483	[32]
	B01	-	-	1.20	20	16	181	117	237	37	86	748	[33]
渤海(中国)	B03	-	-	0.47	22	1	43	117	114	20	193	524	[33]
	B05	-	-	0.59	25	21	46	82	671	21	142	1 065	[33]
黄海(中国)	H01	-	-	0.27	19	10	20	33	63	8	93	303	[33]
	H03	-	-	0.42	17	8	0	15	197	17	73	491	[33]
	H05	-	-	1.10	19	9	0	43	305	28	145	625	[33]

注: dw 指质量; TOC 指总有机碳; na 指未分析; nd 指未检测到, 余同

提到 TOC 是评估环境状况包括水生生态系统如海洋或河口沉积物的重要参数, 在 2018 年研究黄海沉积物的分布时, 也发现 OPEs 和 TOC 之间存在一定的正相关性(表 3)。这表明 OPEs 与 TOC 可能存在同一来源, 并且 OPEs 主要累积在与高 TOC 含量和小粒度相关的沉积物中, 这一结果意味着 TOC 可能会被作为估算近海海洋沉积物中 OPEs 含量的有效工具^[35]。

OPEs 从陆地经过不同的方式传输到海水里再累积到沉积物中, 这相当于一个间接过程。对于像北太平洋到北极海洋这样的远洋中游环境, OPEs 可以进一步转移到混合表面水或者深水中, 或者通过颗粒沉降沉积到沉积物中。颗粒沉降可以由“生物泵”驱动, “生物泵”是浮游植物初级生产相关的颗粒有机碳的沉积通量^[36-37], Ma 等^[32]发现 TPhP 的浓度和 $d^{15}N$ (同位素)在底层物种之间可能存在正相关关系, 表明 TPhP 可以通过颗粒沉降到底层沉积物以及通过底栖食物网进一步积累。而对于某些近海尤其像中国渤海这样近封闭的内海, 与开放水域之间的交换非常

缓慢, 也会使得多数污染物逐渐累积在沉积物中。

2.2 沉积物中 OPEs 的储量

OPEs 在海洋中不断传输、沉降再传输(图 1), 许多科学家认为海洋沉积物可能会成为 OPEs 新的储存库。但是检测黄渤海表层沉积物中的 OPEs 发现, 8 种 OPEs 的储量范围在 474~26 000 kg^[33], 中北冰洋盆地检测到的 7 种 OPEs 储量范围在 17 000~292 000 kg^[32], 仅与中国生产销售量相比, OPEs 输入到海洋沉积物中的量只占很小的一部分。但也有研究估算了五大湖中沉积物的 OPEs 储量, 大约占 OPEs 总负荷的 25%^[38]。所以, 海洋和湖泊沉积物中 OPEs 的分布应当是不同的。造成这种分布差异的一个显而易见的因素是湖泊靠近陆地且面积相对较小, 在此沉降的 OPEs 传输范围和距离有限导致浓度累积, 而在海洋中尤其是开阔大洋距离陆地较远, 传输到海洋的浓度相比较于湖泊中则少之又少。且海洋盐度较高, 盐度越高, OPEs 浓度越低。

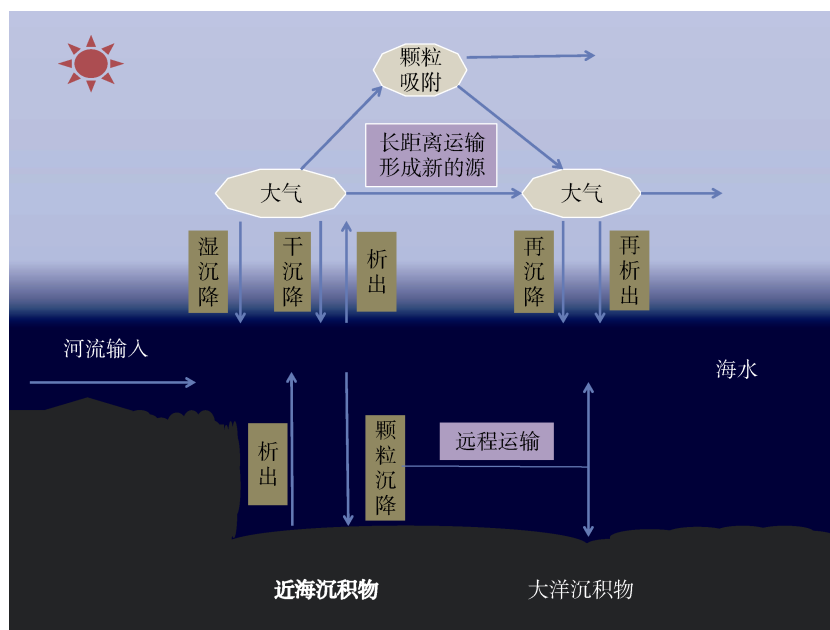


图 1 海洋环境中 OPEs 的传输途径

Fig. 1 Transmission route of OPEs in marine environment

3 海洋上空大气中 OPEs 的研究进展

3.1 海洋上空大气中 OPEs 的浓度分布

OPEs 在全球海洋上空大气中的分布较为广泛(表 4), 总结前人的研究数据发现, 海洋上空大气中的 OPEs 主要集中在颗粒相中, 在气相中鲜有分

布^[9-10, 20-21, 39-40]。这是由于 OPEs 较易被大气中的颗粒物吸附且在颗粒相中具有高度持久性, 因此可以进行远距离迁移^[18, 21]。主要检测种类是 TBEP、TCPP、TDCPP、TCEP、TiBP、TnBP、TPeP、TPhP 和 TEHP 等九种, 其中 TCPP(4 185.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)和 TCEP(3 510.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)的含量最高, TCEP 的检出率可

表 4 全球海洋上方大气中 OPEs 的含量(pg/m^3)
Tab. 4 OPE contents in the atmospheres over the world oceans (pg/m^3)

海域	TBEP		TCPP		TDCPP		TCEP		TiBP		TnBP		TPeP		TPhP		TEHP		Σ OPEs	参考文献
	gas.	part.	gas.	part.	gas.	part.	gas.	part.	gas.	part.	gas.	part.	gas.	part.	gas.	part.	gas.	part.		
北大西洋	na	na	12	770	na	80	23	48	2.7	40	2.2	90	0.01	nd	0.2	10	0.1	140	95~7 345	[10]
南大西洋	na	na	nd	570	nd	130	nd	150	nd	100	nd	330	na	na	nd	10	nd	160	230~5 475	[10]
西太平洋	na	23.6	na	2.7	na	169.7	na	40.9	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	236.9	[29]
北太平洋	na	4	na	160	na	5	na	204	na	17	na	11	na	na	na	19	na	2	292~646	[30]
南太平洋	na	na	na	530	na	60	na	140	na	50	na	200	na	na	na	4	na	160	189~4 558	[20]
南大洋	na	nd	na	55	na	80	na	74	na	16	na	14	na	na	na	19	na	7	265	[20]
印度洋	na	17	na	251	na	53	na	223	na	31	na	27	na	na	na	26	na	20	101~1 679	[20]
日本海	na	48	na	374	na	34	na	1 099	na	37	na	21.5	na	na	na	61	na	21.5	448~2 944	[20]
北海	7.4	10.7	39.1	292	nd	6.1	6.5	36.4	3.4	41.3	nd	29.1	na	na	12.8	22.2	0.6	5.4	119~6 621	[21]
北极	na	5.5	na	281	na	2	na	289	na	25	na	11	na	na	na	19	nd	1	227~1 267	[20]
地中海	na	na	na	963	na	135	na	300	na	237	na	295	na	na	na	28	na	149	2 500	[9]
黑海	na	na	na	1 159	na	80	na	869	na	139	na	298	na	na	na	28	na	144	2 800	[9]
菲律宾海	na	30	na	74	na	80	na	77	na	16	na	14	na	na	na	17	na	12	116~1 793	[20]
中国南海	na	na	na	25	na	2.6	na	46	na	2.3	na	2.7	na	na	na	8.1	na	5.1	47.1~160.9	[39]
中国黄渤海	na	na	1.6	nd	0.57	4.6	38	2.8	30	12	8.0	4.6	0.27	0.10	1.7	2.8	1.0	1.8	280	[40]

注: gas.: gaseous phase, 指气相; part.: particle phase, 指颗粒相

达 100%。 Σ OPEs 在北大西洋(95~7 345 pg/m^3)、德国北海(119~6 621 pg/m^3)和南大西洋(230~5 475 pg/m^3) 中含量较高,对比南北半球海洋上空大气中 OPEs 的含量发现并未有明显的差异。

除此之外,黑海(2 800 pg/m^3)、地中海(2 500 pg/m^3) 及菲律宾海(116~1 793 pg/m^3)上空大气中的 OPEs 浓度也较为富集^[9, 20],虽然在黑海和地中海两海域并未分析研究 TBEP 和 TPpP,但是在两海域上空大气中 OPEs 的含量依然很高。随之,还在印度洋(101~1 679 pg/m^3)和北极(227~1 267 pg/m^3)地区检测到了较高的 OPEs^[20]。总结发现即使在开阔大洋和极地海域,海洋上空大气中的 OPEs 含量也不低,可见现今全球海洋大气中 OPEs 的污染已较为严重,但目前关于海洋大气中 OPEs 的研究还不全面,需要进一步开展相关研究工作。

3.2 海洋上空大气中 OPEs 的命运及通量评估

3.2.1 命运与归宿

海洋上空大气中的 OPEs 有两种去向:大气迁移和大气沉降。21 世纪初期,大气迁移已被证明是造成全球范围内环境污染物分布的原因^[41]。一些研究总结了半挥发性有机污染物(SVOCs)在大气中进行长距离传输的几种可能的途径:(1) 吸附在颗粒物的表面进行长距离传输^[42];(2) 一些挥发性不太强的有机污染物可以通过一种“蚱蜢跳”的传输方式到达距离排放源很远的地区^[43];(3) 作为次生气溶胶的前体,以凝聚相作为颗粒物在大气中进行长距离传输^[44]。海洋上空大气中的 OPEs 还会通过降雨和大气干沉降进入到海水中。

3.2.2 通量评估

有研究^[9, 39]总结了 OPEs 干沉降通量的计算方法(F_d , $\text{ng}/\text{m}^2\cdot\text{d}$): $F_d = V_d C_p$, 其中 $V_d(\text{cm}/\text{s})$ 是大气颗粒的沉积速度, $C_p(\text{ng}/\text{m}^3)$ 是 OPEs 的浓度, V_d 估算采用 0.2 cm/s 的值^[9, 21]。但是,缺乏测量的 OPEs 干沉积速度会导致沉积通量的测量存在不确定性,采样过程中的吸附、解吸度变化同样会带来不确定性,且此种计算方法只适用于颗粒相中。然而最新一项研究^[10]表明,可以根据气体/颗粒分配系数($K_{p,m}$)估算出大气层的 OPEs 在气相和颗粒相中如何分配^[40]。在中国黄渤海上空采集了 81 个大气样品,发现 TCEP、TiBP、TnBP、TPhP 和 TEHP 的 $\log K_{p,m}$ 与温度存在显著负相关性,但只在 14 个样品中发现 $K_{p,m}$ 和过

冷液体压力(P_L)之间存在正相关性。利用 Junge-Pankow 吸附模型(J-P 模型)和辛醇-空气分配系数(K_{oa})吸收模型预测 TCEP、TEHP 和 TPhP3 种物质在气相和颗粒相之间的分布情况,发现预测结果与实际情况存在差异。分析结果显示 TCEP 主要存在于气相(>95%),这与实测数据相反,但 J-P 和 $\log K_{oa}$ 模型对于 TEHP 和 TPhP 两种物质的预测情况良好:当 $\log K_{oa} < 12$ 时,TEHP 大都分布在气相中, $\log K_{oa} > 13$ 时,TEHP 分布在颗粒相中;当 $\log K_{oa} > 12$ 时,大约有 100%的 TPhP 都分布在颗粒相中,而当 $\log K_{oa} < 12$ 时,30%~99%的 TPhP 分布在气相中^[40]。这一估算方法尚不完善,并且有较多影响因素目前仍无法确定,因此未来还需开展大量工作来进行验证。

3.3 影响海洋上空大气中 OPEs 分布的因素

在南大洋上空采集的大气样品中发现 OPEs 与气温、气压等因素无显著相关性^[29],因此判断这些因素都不是影响海洋上空大气中 OPEs 分布的主要因素。根据当前数据资料总结有以下几种:气团来源、空气-水交换过程和季节变化等,其中,气团来源是主要因素。

3.3.1 气团来源

OPEs 在自然界中没有直接来源,因此海洋上空大气中的 OPEs 受到大陆气团的影响较为严重,有研究表明^[10, 39, 45],在受陆地区域空气传播影响的样品中观察到较高浓度的 OPEs,海洋气团被认为是影响较小的一个来源。因为周边地区 OPEs 阻燃剂的生产 and 消费量的增加会增加 OPEs 对海洋的输入,对海洋环境造成长期的潜在威胁^[9, 39, 45]。

在中国海南岛附近采集的两个大气样品中 OPEs 的含量大约为 124 pg/m^3 ,但当船驶离海南岛时,OPEs 的浓度较低(46.4 pg/m^3)。这一区域周围有较多快速发展的地区:中国南部、中国台湾、越南和菲律宾等,因此猜测气团来源可能是导致浓度变化的重要原因。根据大部分气团来源,将样品分为:中国来源、海洋来源和混合来源 3 组。海洋来源气团检测的浓度最低(48.5 $\text{pg}/\text{m}^3 \pm 1.9 \text{pg}/\text{m}^3$),混合来源气团的浓度属中等水平(83.6 $\text{pg}/\text{m}^3 \pm 24.8 \text{pg}/\text{m}^3$),中国来源气团的浓度最高(128.1 $\text{pg}/\text{m}^3 \pm 28.1 \text{pg}/\text{m}^3$),大约是海洋气团浓度的 3 倍,这表明中国来源的气团是导致中国海南岛大气浓度较高的主要原因^[39]。

此外,风向的不同会导致气团走向发生变化进而影响海洋上空大气中 OPEs 的分布。在印度尼西亚

群岛和巴布亚新几内亚东部海域采集的样品中 OPEs 总量分别为: 31.7 pg/m^3 和 42.2 pg/m^3 , 这一结果明显低于上海港附近海域采集的样品浓度, 这与样品采集地点的盛行风向有关。印度尼西亚群岛和巴布亚新几内亚东部海域受赤道东风带的影响, 盛行东风, 而这几个样品的采集区域主要来自东侧的西太平洋, 污染程度较轻。在上海港采集的样品主要来自东亚大陆, 人为活动频繁, 污染程度较重。在澳大利亚东海岸($194\sim 531 \text{ pg/m}^3$)和西海岸(11.4 pg/m^3)采集的样品浓度也存在较大差异, 东海岸受到南半球西风带的影响, 大气中 OPEs 的来源主要是人类活动较大的澳大利亚陆地地区, 因此这一区域大气中 OPEs 的污染较为严重。澳大利西海岸也受到西风带的影响, OPEs 的来源主要是东印度洋开阔洋面, 因此这一区域大气中 OPEs 的污染较轻^[16]。总之, 相比较于来自人口稀疏的开阔大洋的气团, 来自人类活动频繁的大陆气团中 OPEs 的含量更高。

3.3.2 空气-水交换过程和季节变化

空气-水之间的交换过程已被证实是 SVOCs 在空气和水之间运输的重要过程^[45], 如多环芳香烃 (PAHs) 和多氯联苯 (PCBs) 等。而 OPEs 与之具有相似的理化性质, 因此推断空气-水交换过程可能也会影响 OPEs 在海水与大气之间的运输, 例如, 海水中的海浪可能会将海水中的 OPEs 运输到上空大气中。海水和大气的降解过程也会影响 OPEs 的运输及分布, 这些过程都取决于空气和海水的温度^[20], 而大气干沉降对于研究 SVOCs 的空气-水传输也是不可忽略的^[46]。

不同季节之间, 颗粒相中的 OPEs 没有显著浓度差异。但在气相中, 夏季检测的 Σ OPEs 和个别 OPEs 的浓度高于冬季 (不包括 TDCP 和三芳基磷酸酯 (TCP), 因为它们在气相中具有低可检测性)^[3, 40], 这可能是因为夏季相对较高的温度有利于 OPEs 的挥发^[3]。此外, 采样高度、总悬浮颗粒浓度 (C_{TSP}) 等都可能造成这种分布的差别性。

4 结论与展望

随着社会的进步, 人类对于物质的阻燃要求越来越高, 甚至在医院、机场、地铁以及学校等公共场所的材料中阻燃剂的添加含量也随之增多, 这就意味着在未来 OPEs 的生产及使用量定会呈现只增不降的趋势。极地海洋环境中尚且能检测到较高浓度的 OPEs, 可见 OPEs 的传播之广, 本文综述了当前全球海洋及

其上空大气中 OPEs 的研究进展, 得出以下结论:

(1) 海水中的 OPEs 主要来自河流输送, TCPP、TDCPP 和 TCEP 三种卤化 OPEs 是主要污染物。OPEs 在海水中的分布特征是: 近岸海水高于离岸海水, 表层海水高于底层海水, 人为活动是影响其在海水中分布的主要因素。随着全球气候变暖的加剧, 北冰洋、北极等极地海洋的冰雪融化也会导致雪中的 OPEs 逸散到大气以及海水中。

(2) OPEs 沉积到沉积物的过程可能受到生物活动的驱使, 导致有些 OPEs 易于沉积, TCEP 和 TiBP 是海洋沉积物中主要污染物。TOC 与近海沉积物中 OPEs 的浓度存在正相关性, 未来可能会作为评估近海沉积物中 OPEs 浓度的有效指标。从白令海峡到北冰洋的表层沉积物中 OPEs 的浓度随纬度的增加也普遍增加, 且偏远海洋的沉积物是否会成为 OPEs 的最终汇, 这一问题还需进一步探索。

(3) 海洋上空大气中的 OPEs 有两种归宿: 大气迁移和大气沉降。OPEs 在全球海洋上空大气中的浓度普遍较高, 在南北半球并无较大差异, 气团来源是影响其分布的主要因素。且 OPEs 大都分布在颗粒相中, TCPP 和 TCEP 是主要污染物。

目前国内外对于 OPEs 的分析检测方法、毒性效应及在大陆区域的分布特征研究较多, 但对于海洋及其上空大气中 OPEs 的研究数据并不多。人们对 OPEs 在海洋中的分布特征、影响因素等方面尚认识不足。海洋上空大气中 OPEs 的干沉降通量现今还是采用估算的方法, 且采样过程中存在较多不确定性, 以及海洋中 OPEs 的最终汇等问题也需要开展大量工作进行探讨。

参考文献:

- [1] 王诗雨, 罗庆, 孙丽娜, 等. 环境中有机磷酸酯阻燃剂/增塑剂的污染现状及分析方法研究进展[J]. 环境工程, 2018, 36: 349-352.
Wang Shiyu, Luo Qing, Sun Lina, et al. Research progress on pollution status and analytical methods of organophosphate flame retardant/plasticizer in environment[J]. Environmental Engineering, 2018, 36: 349-352.
- [2] Zheng Jianming, Gao Zhanqi, Yuan Weiting, et al. Development of pressurized liquid extraction and solid-phase microextraction combined with gas chromatography and flame photometric detection for the determination of organophosphate esters in sediments[J]. Journal of Separation Science, 2015, 37(17): 2424-2430.

- [3] Regnery J, Püttmann W, Merz C, et al. Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in anthropogenically affected groundwater[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(2) : 347-354.
- [4] Cao Shuxia, Zeng Xiangying, Song Han, et al. Levels and distributions of organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment from Taihu Lake, China[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2012, 31(7): 1478-1484.
- [5] Dodson R E, Perovich L J, Adrian C, et al. After the PBDE phase-out: a broad suite of flame retardants in repeat house dust samples from California[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(24): 13056-13066.
- [6] Sundkvist A M, Olofsson U, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk[J]. *J Environ Monit*, 2010, 12(4): 943-951.
- [7] Suehring R, Wolschke H, Diamond M L, et al. Distribution of organophosphate esters between the gas and particle phase - model predictions vs. measured data[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(13): 6644-6651.
- [8] Cheng W, Xie Z, Blais J M, et al. Organophosphorus esters in the oceans and possible relation with ocean gyres[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 180(3): 159-164.
- [9] Javier C J, Naiara B, Mariana P, et al. Organophosphate ester (OPE) flame retardants and plasticizers in the open Mediterranean and Black Seas atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(6): 3203-3209.
- [10] Castro J J, Gonzalez-Gaya B, Pizarro M, et al. Organophosphate Ester Flame Retardants and Plasticizers in the Global Oceanic Atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(23): 12831-12839.
- [11] Andresen J A, Muir D, Ueno D, et al. Emerging pollutants in the North Sea in comparison to Lake Ontario, Canada, data [J]. *Environmental toxicology and chemistry*, 2007, 26: 1081-1089.
- [12] Weigel S, Bester K, Hühnerfuss H. Identification and quantification of pesticides, industrial chemicals, and organobromine compounds of medium to high polarity in the North Sea Mar[J]. *Pollut Bull*, 2005, 50 : 252-263.
- [13] Bollmann U E, Moller A, Xie Z, 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.
- [14] Hu Mengyang, Li Jun, Zhang Beibei, 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.
- [15] 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]. 北京: 中国科学院大学, 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]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [16] 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.
- [17] 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*, 2003, C(2): 470-471 , 263.
- [18] Li J, Xie Z, Mi W, et al. Organophosphate esters in air, snow, and seawater in the North Atlantic and the Arctic[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51 (12): 6887-6896.
- [19] Wang Runmei, Tang Jianhui, Xie Zhiyong, et al. Occurrence and spatial distribution of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in 40 rivers draining into the Bohai Sea, north China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 198: 172-178.
- [20] Möller A, Sturm R, Xie Z, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in airborne particles over the Northern Pacific and Indian Ocean toward the Polar Regions: evidence for global occurrence[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(6): 3127-3134.
- [21] Axel M L, Zhiyong X, Armando C, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in the atmosphere of the North Sea[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3660-3665.
- [22] Harino H, Yatsuzuka E, Yamao C, et al. Current status of organophosphorus compounds contamination in Maizuru Bay, Japan[J]. *Marine Biological Association of the UK*, 2014, 94 (1): 43-49.
- [23] Hu Limin, Lin Tian, Shi Xuefa, et al. The role of shelf mud depositional process and large river inputs on the fate of organochlorine pesticides in sediments of the Yellow and East China seas[J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(3): 246-258.
- [24] Zhang Ruijie, Zhang Gan, Zheng Qian, et al. Occur-

- rence and risks of antibiotics in the Laizhou Bay, China: Impacts of river discharge[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2012, 80(2): 208-215.
- [25] Zou Shichun, Xu Weihai, Zhang Ruijie, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: impacts of river discharge and aquaculture activities[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2913-2920.
- [26] Reemtsma T, Thorsten, Quintana B, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27(9): 727-737.
- [27] Wei Gaoling, Li Dingqiang, Zhuo Muning, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 196: 29-46.
- [28] Zhang Ruijie, Tang Jianhui, Li Jun, et al. Antibiotics in the offshore waters of the Bohai Sea and the Yellow Sea in China: occurrence, distribution and ecological risks[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 174(5): 71-77.
- [29] Xie W H, Shiu 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.
- [30] 程文瀚. 有机磷酸酯在南大洋海洋边界层和东南极冰盖的分布及意义[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013. Cheng Wenhan. Distribution and significance of organophosphate esters in the boundary layer of the Southern Ocean and on the East Antarctic Ice Sheet[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.
- [31] Wei Qinsheng, Yu Zhigang, Wang Baodong, et al. Coupling of the spatial-temporal distributions of nutrients and physical conditions in the southern Yellow Sea[J]. *Journal of Marine Systems*, 2016, 156(8): 30-45.
- [32] Ma Y, Xie Z, Lohmann R, et al. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in ocean sediments from the North Pacific to the Arctic Ocean[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(7): 3809-3815.
- [33] Zhong Mingyu, Wu Hui Feng, Mi Wenying, 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: 1305-1311.
- [34] Lin Yanxia, Deng Wei, Li Shengyong, et al. Congener profiles, distribution, sources and ecological risk of parent and alkyl-PAHs in surface sediments of Southern Yellow Sea, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580: 1309-1317.
- [35] Li Deliang, Liu Xianbin, Liu Zhanguang, et al. Variations in total organic carbon and acid-volatile sulfide distribution in surface sediments from Luan River Estuary, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(14): 1073.
- [36] Dachs J, Lohmann R, Ockenden W A, et al. Oceanic biogeochemical controls on global dynamics of persistent organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(20): 4229-4237.
- [37] Dachs J, Eisenreich S J, Baker J E, et al. Coupling of phytoplankton uptake and air-water exchange of persistent organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(20): 3653-3660.
- [38] Cao Dandan, Guo Jiehong, Wang Yawei, et al. Organophosphate esters in sediment of the Great Lakes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(3): 1441-1449.
- [39] Lai S, Xie Z, Song T, 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, Mi W, et al. Spatial distribution and seasonal variation of organophosphate esters in air above the Bohai and Yellow Seas, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(1): 89-97.
- [41] Ciccioli P, Cecinato A, Brancaleoni E, et al. Polar volatile organic compounds (VOC) of natural origin as precursors of ozone[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 1994, 31(1-2): 211-217.
- [42] Semeena V S, Lammel G. The significance of the grasshopper effect on the atmospheric distribution of persistent organic substances[J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(7): 99-119.
- [43] Klasmeier J, Matthies M, Macleod M, et al. Application of multimedia models for screening assessment of long-range transport potential and overall persistence[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1): 53-60.
- [44] Kunkel D, Lawrence M G, Tost H, et al. Urban emission hot spots as sources for remote aerosol deposition[J]. *Geophysical Research Letters*, 2012, 39(1): 1-6.
- [45] Wang Y, Wu X, Zhang Q, et al. Occurrence, distribution, and air-water exchange of organophosphorus flame retardants in a typical coastal area of China[J]. *Chemosphere*, 2018, 211: 335-344.
- [46] Amina S, Hermanson M H, Hites R A. Organophosphate and halogenated flame retardants in atmospheric particles from a European Arctic site[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(11): 6133-6140.

Review of organophosphate esters in oceans and atmospheres

FANG Xiao-jing¹, YANG Sheng-wen², ZHANG Hong-hai¹, GAO Xian-chi¹,
YANG Gui-peng¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;
2. Harbin Institute of Technology, Weihai 264209, China)

Received: Nov. 9, 2019

Key words: organophosphate esters; global oceans; atmospheres; distribution characteristics; influencing factors

Abstract: Based on the published data on organophosphate esters (OPEs) obtained from the world oceans and the overlying atmospheres, the current distribution characteristics of OPEs in the oceans and atmospheres, the influencing factors of OPEs, and the shortcomings of the current research on OPEs are systematically analyzed. It is concluded that OPEs are transported into seawater mainly through rivers, and their concentration distribution in seawater gradually decreases from inshore to offshore, from surface to deep waters. Three kinds of halogenated OPEs, including tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tris(1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP), and tris(1,3-dichloroisopropyl) phosphate (TDCPP), are the main pollutants in seawater. The OPE input in seawater is deposited into the marine sediments by particulate adsorption and sedimentation, and then, the OPEs in the sediment may decompose or directly accumulate, forming a large OPE reservoir in the marine sediments. An analysis of the OPE concentration in surface sediments from the North Pacific to the Arctic Ocean reveals that OPE concentrations generally increase with the increase in latitude from the Bering Strait to the Central Arctic Ocean and that halogenated OPEs are more easily transported to remote oceans compared with nonhalogenated OPEs. The total organic carbon (TOC) content has no correlation with the OPE concentration in oceanic sediments, but it has a positive correlation with the OPE concentration in coastal sediments. Moreover, TCEP and triisobutyl phosphate (TiBP) are the main pollutants in marine sediments; the OPEs in the atmospheres over the oceans are inseparable from OPEs in the seawater. Some of the OPEs in the atmospheres over the oceans enter the seawater through atmospheric deposition, and some continue to migrate and transport to more remote areas. The source of the air mass is the main factor affecting the OPE distribution in the atmosphere over the ocean. Comparing the concentration distribution of OPEs in the marine atmosphere shows that no significant difference exists between the northern and southern hemispheres. TCEP and TCPP are the main pollutants in the marine atmosphere.

(本文编辑: 康亦兼)