

辽东湾沉积物中有机磷酸酯的分布特征及生态风险评价

刘善斌¹, 曲健², 刘星³, 田洪旭², 高媛², 陈吉平²

(1.大连市生态环境事务服务中心, 辽宁 大连 116023; 2.中国科学院分离分析化学重点实验室 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 3.国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连 116023)

摘要: 有机磷酸酯 (organophosphate esters, OPEs) 具有成本低、增塑性佳以及阻燃性能良好等特点, 常作为功能型添加剂被广泛应用于阻燃剂、消泡剂和增塑剂等不同行业产品中。OPEs 可通过生产、使用或废弃物处置过程进入环境介质。海洋是污染物的汇, OPEs 在海洋介质中的分布特征及生态风险需重点关注。本研究采用超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪对辽东湾沉积物样品中的 29 种 OPEs 进行了定量分析, 其中 15 种为新兴 OPEs (eOPEs)。结果表明, 辽东湾沉积物中 OPEs 的浓度范围为 4.76~24.88 ng/g, eOPEs 的浓度范围为 0.020~2.605 ng/g, 对 OPEs 总浓度贡献较低。应用沉积物样品中 OPEs 浓度并结合其毒理学阈值进行了初步风险评估。磷酸三(2-氯乙基)酯 [tris(2-chloroethyl) phosphate, TCEP] 对底栖生物的风险熵值 (risk quotient, RQ) 较高, 最高为 0.52, 已经达到中等风险水平。磷酸三(2-氯丙基)酯 [tris(1-chloro-2-propyl) phosphate, TCIPP]、磷酸三对甲苯酯 (tri-p-cresyl phosphate, T4MPP)、磷酸三正丁酯 (tri-n-butyl phosphate, TNBP)、磷酸三乙酯 (triethyl phosphate, TEP)、磷酸三间甲苯酯 (tri-m-cresyl phosphate, T3MPP) 和磷酸甲苯二苯酯 (cresyl diphenyl phosphate, CDPP) 在全部或部分沉积物样品中也达到低风险水平。通过相关性分析和主成分分析, 判断 OPEs 主要来源为附近工业排放、地面径流及大气沉降过程。

关键词: 有机磷酸酯; 辽东湾; 沉积物; 分布特征; 风险评估

中图分类号: P736; X820.4

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2025)02-0224-12

Organophosphate esters (OPEs) in sediment of the Liaodong Bay: occurrence, distribution and risk assessment

LIU Shanbin¹, QU Jian², LIU Xing³, TIAN Hongxu², GAO Yuan², CHEN Jiping²

(1.Dalian Ecological Environment Affairs Service Center, Dalian 116023, China; 2.Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 3.National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China)

Abstract: Organophosphate esters (OPEs) are widely used as flame retardant, defoamer and plasticizer additives with low cost in many industrial production procedures. OPEs may penetrate into the environment via their production, usage and waste disposal. The sea is a sink of pollutants, and the occurrence, distribution characteristics and ecological risks of OPEs in the marine environment require particular attentions. In this study, 29 kinds of OPEs including 15 emerging OPEs (eOPEs) in sediments from Liaodong Bay were determined by ultra-high performance liquid chromatography combined with triple quadrupole mass

收稿日期: 2024-08-13, 修订日期: 2024-09-24

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFC3105500); 国家自然科学基金项目 (22276186)

作者简介: 刘善斌 (1983—), 男, 辽宁大连人, 博士, 研究方向为新污染识别及固体废物资源化利用, E-mail: Liushanbin1983@163.com

通信作者: 高媛 (1982—), 女, 辽宁瓦房店人, 博士, 研究方向为海洋环境新污染物分析及风险评估, E-mail: acyoyo@dicp.ac.cn

spectrometry. Total concentration of OPEs in Liaodong Bay sediments ranges from 4.76 to 24.88 ng/g, of which eOPEs exhibited small contributions with concentrations of 0.020-2.605 ng/g. A preliminary risk assessment was conducted using the OPE concentrations in the sediment samples and reported toxicological thresholds. The risk quotient (RQ) of tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) was relatively high with maximum value of 0.52, indicating medium risk to benthos. The RQ values for tris(1-chloro-2-propyl) phosphate (TCIPP), tri-p-cresyl phosphate (T4MPP), tri-n-butyl phosphate (TNBP), triethyl phosphate (TEP), tri-m-cresyl phosphate (T3MPP) and cresyl diphenyl phosphate (CDPP) in all or part of sediment samples were higher than 0.01, which were the low risk. According to source analysis, the potential sources of OPEs are mainly nearby Industrial discharge nearby, surface runoff and atmospheric deposition were indicated to be the potential sources of OPEs according to correlation analysis and principal component analysis.

Key words: organophosphate esters (OPEs); Liaodong Bay; sediment; spatial distribution; risk assessment

有机磷酸酯 (organophosphate esters, OPEs) 是一类有机磷化合物, 其结构通式为 $O=P(OR)_3$, 根据取代基的不同可以分为氯代 OPEs (Cl-OPEs)、烷基 OPEs (Alkyl-OPEs)、芳基 OPEs (Aryl-OPEs)、溴代 OPEs (Br-OPEs) 和低聚物 OPEs (o-OPEs) 等。由于 OPEs 具有成本低以及增塑性佳、阻燃性能良好等特点, 因而常作为功能型添加剂被广泛应用于阻燃剂、消泡剂和增塑剂等不同行业产品中^[1]。随着传统溴代阻燃剂如多溴联苯醚等在全球范围内被限制生产及使用后, OPEs 作为其最佳的替代品, 产量和使用量近年来迅速上升, 截止到 2020 年, 中国的 OPEs 年产量已达到 598 kt^[2]。

不同于化学键结合的形式, 通常 OPEs 是以机械混合的方式被添加到各种材料中, 因此极易通过挥发、磨损和渗漏等途径释放到环境中^[3-4]。已有研究发现, OPEs 已在水体、大气、沉积物、土壤和生物体中被广泛检出^[5-7], 甚至在远离污染源的公海、深海海沟和极地等地区也发现了 OPEs 的存在^[8-9]。这些研究结果表明 OPEs 能够通过大气循环和洋流进行远距离迁移, 从而导致全球性污染问题。

尽管 OPEs 对人类健康的直接危害尚未得到充分证实, 但其对环境的潜在影响和致癌性、致畸性、神经毒性、生殖和发育毒性以及内分泌干扰等特性已逐步显露^[6, 10]。部分 OPEs 如磷酸三(2-氯乙基)酯 (TCEP)、磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯 (TDCP) 等已被欧美及中国等国家和地区列为限制使用的化合物^[11]。性质更稳定、挥发性更低的新兴有机磷酸酯 (emerging organophosphate

esters, eOPEs) 如间苯二酚双(二苯基磷酸酯) [resorcinol bis(diphenyl phosphate), RDP]、双酚 A 双二苯基磷酸酯 [bisphenol a bis(diphenyl phosphate), BPA-BDPP] 等已被生产使用, 其产量和使用量正在持续增长。但 eOPEs 往往具有更高的生物富集能力和辛醇-水分配系数, 导致其更容易在生物体内累积, 且在环境多介质中迁移转化也更为复杂^[1], 其对环境的潜在影响也将成为研究的焦点。近年来, OPEs 的环境问题受到了广泛的关注, 但海洋中 OPEs 的研究数据相对较少, 对 OPEs 在海洋介质中的迁移转化、生态风险及毒性效应等问题仍需进一步研究。

海洋沉积物作为海洋环境污染重要的“汇”, 海水悬浮颗粒物沉降和海洋食物网是海洋沉积物中 OPEs 的主要来源^[12]。根据文献报道, 全球范围内的海洋沉积物中均已有 OPEs 的存在, OPEs 的浓度和组成与该海域接纳的工业和城市污水种类和程度密切相关, 并且近岸海域及河口地区的沉积物中 OPEs 的浓度高于中、远海地区^[13]。辽东湾周边省市是我国重要的石化、钢铁、机械等重工业基地之一^[14]。近年来, 随着经济的快速发展, 城市化、农业、养殖业等的资源开发利用, 大量工业废水和城市污水被排入辽东湾^[15]。《2023 中国海洋生态环境状况公报》显示, 渤海共有直排海的排污口 58 个, 年污水排放量 645730 kt^[16]。同时, 渤海作为一个半封闭海域, 三面环陆, 仅通过渤海海峡 (宽 109 km) 与黄海相连, 东亚季风、河流径流和渤海弱海流的共同作用加剧了渤海的污染状况。因此, 渤海也被认为是中国污染最严重的近海海

域之一^[17-19]。

OPEs 组分复杂,不同取代基的 OPEs 物理化学性质差异巨大,本研究采用超声提取-固相萃取方法进行沉积物中 OPEs 的提取净化,并采用超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪对在海洋介质中被广泛检出或毒性当量较大的 29 种 OPEs 进行定量分析。以辽东湾区域沉积物为研究对象,调查研究其 OPEs 的浓度水平及空间分布特征,同时对辽东湾沉积物中 OPEs 的潜在来源进行探索,并开展生态风险评估研究。本研究结果可为辽东湾区域 OPEs 类化合物的管控提供风险预警,并为辽东湾海洋生态系统保护提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

依据国标方法(GB17378.3—2007)使用锥式采泥器采集辽东湾表层沉积物,所有样品于 2022 年 8 月采集,共采集样品 25 个,采样点位如图 1 所示。将样品置于铝箔纸中,低温保存并尽快送至实验室。使用真空冷冻干燥机(VirTis Genesis SQ25,美国 SP SCIENTIFIC)于-60℃进行冻干。冻干样品过 80 目尼龙筛后-20℃冷冻保存。

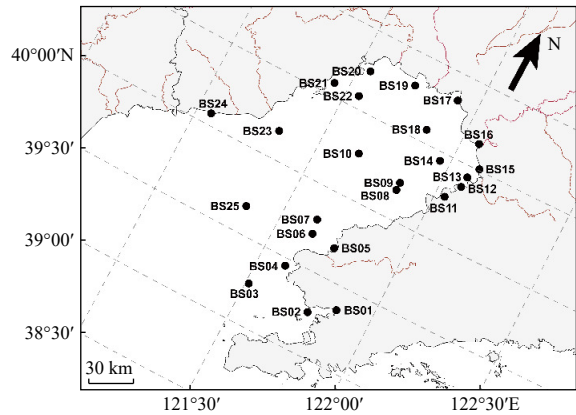


图 1 辽东湾沉积物采样点位
Fig. 1 The sediment sampling locations in Liaodong Bay, North China

1.2 标准品与试剂

OPEs 混合标准品系列购自天津阿尔塔科技有限公司,包括 10 种烷基磷酸酯、4 种氯代磷酸酯、9 种苯基磷酸酯、3 种溴代磷酸酯和 3 种低聚有机磷酸酯,具体物质名称及相关理化性质见表 1。6 种提取内标购自 Toronto Research Chemicals(加拿大)。回收率内标购自剑桥同位素实验室(CIL,美国)。主要色谱纯溶剂包括乙酸乙酯、己烷、甲醇、异辛烷和二氯甲烷等均购自 Sigma Aldrich(美国)。所有实验用水采用

表 1 典型 OPEs 的理化性质
Tab.1 Physical and chemical properties of typical OPEs

分类	名称	缩写	CAS号	logBCF*	logK _{ow} *	备注
烷基	磷酸三甲酯(trimethyl phosphate)	TMP	512-56-1	0.500	-0.65	eOPEs
	磷酸三乙酯(triethyl phosphate)	TEP	78-40-0	0.500	0.87	
	磷酸三异丙基酯(tri-isopropyl phosphate)	TIPP	513-02-0	0.156	2.12	eOPEs
	磷酸三丙酯(tri-propyl phosphate)	TPRP	513-08-6	-0.040	1.87	
	磷酸三异丁酯(tri-isobutyl phosphate)	TIBP	126-71-6	1.290	3.60	
	磷酸三正丁酯(tri-n-butyl phosphate)	TNBP	126-73-8	1.600	4.00	
	磷酸三戊酯(tri-pentyl phosphate)	TPTP	2528-38-3	1.595	5.29	eOPEs
	磷酸三辛酯[tris(2-ethylhexyl) phosphate]	TEHP	78-42-2	0.500	9.49	
	磷酸三(丁氧基乙基)酯[tris(2-butoxyethyl) phosphate]	TBOEP	78-51-3	1.408	3.00	
氯代	二(2-乙基己基)磷酸酯[bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate]	BHEHP	298-07-7	1.694	6.07	eOPEs
	磷酸三(2-氯乙基)酯[tris(2-chloroethyl) phosphate]	TCEP	115-96-8	-0.371	1.44	
	磷酸三(2-氯丙基)酯[tris(1-chloro-2-propyl) phosphate]	TCIPP	13674-84-5	0.500	0.45	
	磷酸三(3-氯丙基)酯[tris(3-chloropropyl) phosphate]	T3CPP	1067-98-7	0.912	3.11	
	磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯[tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate]	TDCP	13674-87-8	1.331	3.65	

						续表
分类	名称	缩写	CAS号	logBCF*	logK _{ow} *	备注
苯基	磷酸三苯酯(triphenyl phosphate)	TPHP	115-86-6	2.054	4.70	
	2-乙基己基二苯基磷酸酯(2-ethylhexyl diphenyl phosphate)	EHDPP	1241-94-7	2.932	5.73	
	三苯基氧化膦(triphenylphosphine oxide)	TPPO	791-28-6	1.479	2.83	
	磷酸甲苯二苯酯(cresyl diphenyl phosphate)	CDPP	26444-49-5	2.561	5.25	eOPEs
	磷酸三邻甲苯酯(tri-o-cresyl phosphate)	T2MPP	78-30-8	3.570	6.34	eOPEs
	磷酸三间甲苯酯(tri-m-cresyl phosphate)	T3MPP	563-04-2	3.404	6.34	eOPEs
	磷酸三对甲苯酯(tri-p-cresyl phosphate)	T4MPP	78-32-0	3.404	6.34	eOPEs
	三异丙苯基磷酸酯[tris(isopropylphenyl)phosphate]	T2IPP	64532-95-2	1.196	9.07	eOPEs
溴代	磷酸异癸基二苯酯(isodecyl diphenyl phosphate)	IDDP	29761-21-5	2.147	7.28	eOPEs
	磷酸三(2,3-二溴丙基)酯[tris(2,3-dibromopropyl) phosphate]	TDBPP	126-72-7	3.201	4.19	eOPEs
	磷酸双(2,3-二溴丙基)酯[bis(2,3-dibromopropyl)phosphate]	BDBPP	5412-25-9	0.471	2.53	eOPEs
	三(三溴新戊基)磷酸酯[tris(tribromoneopentyl) phosphate]	TTBNPP	19186-97-1	6.000	8.05	eOPEs
低聚	双酚A双二苯基磷酸酯[bisphenol a bis(diphenyl phosphate)]	BPA-BDPP	5945-33-5	5.844	6.83	eOPEs
	间苯二酚双(二苯基磷酸酯)[resorcinol bis(diphenyl phosphate)]	RDP	57583-54-7	4.192	7.41	eOPEs
	阻燃剂V6[2,2-bis(chloromethyl)-1,3-propanediyl bis(bis(2-chloroethyl)) phosphate]	BCMP-BCEP	38051-10-4	2.158	3.31	
提取内标	TMP-d9					
	TEP-d15					
	TPRP-d21					
	TNBP-d27					
	TBOEP-d27					
	TEHP-d51					

注:*数据来自美国环保署

Milli-Q 净化系统(Millipore, 美国)处理的去离子水(18.2 MΩ·cm)。Oasis HLB 固相萃取柱购自 Waters(美国)。

1.3 样品提取与净化

准确称取 5.0 g 沉积物样品, 加入 1 μg/mL 的提取内标混合溶液 10 μL, 再加入 3 g 铜粉和 10 mL 乙腈涡旋振荡 2 min, 超声提取 10 min, 在 9000 r/min 条件下离心 5 min, 取上清液转移至 50 mL 离心管中。以上步骤共重复 3 次, 合并提取液, 40 ℃ 氮吹浓缩至 2 mL, 加入 8 mL 水涡旋混合均匀。

提取液采用 Oasis HLB 固相萃取柱净化, 依次使用 4 mL 乙酸乙酯、4 mL 甲醇和 5 mL 去离子水活化, 上样流速约为 2 mL/min。随后采用 6 mL 乙酸乙酯淋洗 2 次, 淋洗液加入 1 g 无水硫酸钠去除溶液中残余水分, 氮吹至近干, 加入 10 ng 回收率内标, 用异辛烷定容至 100 μL, 待上

机分析。

1.4 仪器分析

使用超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪(1290-6470 UPLC-QQQ, 美国 Agilent 公司)在正离子模式下进行样品分析。

色谱柱为 ZORBAX SB-Aq (2.1 mm×150 mm, 1.8 μm, 美国 Agilent 公司)。进样体积为 2 μL, 流速为 0.3 mL/min, 柱温为 40 ℃。流动相为 0.1% 的甲酸水溶液(A)和甲醇(B), 流动相梯度设置为: 0 min 50% 流动相 A, 0~10 min 50%~25% 流动相 A, 10~27 min 25%~0% 流动相 A, 27~32 min 0% 流动相 A。监测模式为多反应监测(MRM)。

1.5 生态风险评价

本文采用风险熵(risk quotient, RQ)对辽东湾沉积物中的 OPEs 进行生态风险评价。各化合物在沉积物中的 RQ 计算如下:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC}$$

$$PNEC_{sed} = F_{oc} \times K_{oc} \times PNEC_{aqua}$$

式中：*MEC* 是环境中 OPEs 的实测浓度 (ng/g dw)；*PNEC* 是预测的无影响浓度 (ng/g dw)，由毒理学相关浓度和风险系数计算得出；*F_{OC}* 是沉积物中有机碳的质量分数 (10%)；*K_{OC}* 是沉积物-水之间的分配系数 (L/kg)。

迄今为止，关于 OPEs 的生物毒性数据研究相对较少，对海洋生物毒性数据还处于空白，因此只能使用淡水生物的毒性数据来评估 OPEs 的生态风险。本研究中大多数毒性数据来自欧洲化学品管理局 (ECHA)。生态风险可根据 *RQ* 值分为 4 个等级，即 *RQ*<0.01 表示不构成生态风险；0.01≤*RQ*<0.1 表示低风险或潜在不良影响；0.1≤*RQ*<1.0 表示中等风险或不良影响；*RQ*≥1.0 表示风险很高，应引起注意。

1.6 质量保证与质量控制

为避免潜在的干扰，对实验过程进行了严格的质量控制。每个采样程序同时处理 3 个现场空白；每 10 个样品插入一个过程空白和一个溶剂空白。过程空白样品中 OPEs 的检出浓度应低于实际样品最低浓度的 10%，否则应扣除过程

空白样品中相应化合物的浓度。方法检测限 (*MDL*) 为现场空白的平均值加上 3 倍标准偏差，沉积物中 OPEs 的 *MDL* 范围为 0.005 ~ 1.0 ng/g。采用 0.005 ~ 100 μL 的系列混标绘制标准曲线，相关系数 (*r*²) 均在 0.997 以上。将已知量的 OPEs 标准品加到空白样品中，OPEs 加标回收率为 90.1% ~ 117.4%。提取内标的回收率如下：TMP-d9 为 80%±8.3%，TEP-d15 为 82%±3.1%，TPRP-d21 为 87%±3.3%，TBOEP-d27 为 89%±7.1%，TNBP-d27 为 93%±5.5%，TEHP-d51 为 94%±11.7%。

2 结果与讨论

2.1 OPEs 的浓度水平

本研究检测了 29 种 OPEs 在辽东湾沉积物中的空间分布情况。其中，6 种 OPEs (TIPP、TPRP、TDBPP、BDBPP、TTBNPP、BCMP-BCEP) 在所有样品中均未检出，其他 23 种 OPEs 的检出率为 4.00% ~ 100%，最常见的 9 种 OPEs，即 TMP、TEP、TIBP、TNBP、TEHP、TCEP、TCIPP、T3CPP 和 TPPO，在辽东湾沉积物中的检出率均达到 100%。不同 OPEs 的浓度范围、平均值及中位值结果见表 2。数据表明 OPEs 已广泛存在于辽东湾沉积物中。

表 2 辽东湾沉积物中 OPEs 浓度统计特征值及检出率

Tab.2 Statistical characteristics of OPEs concentrations in sediment samples from the Liaodong Bay and their frequency of detection

OPEs名称	检出率/(%)	测定结果/ng·g ⁻¹ dw				质量占比/(%)
		最小值	最大值	平均值	中位值	
TMP	100	0.003	0.283	0.020	0.006	0.05
TEP	100	0.113	1.662	0.722	0.737	5.27
TIPP	0		n.d.			
TPRP	0		n.d.			
TIBP	100	0.047	0.386	0.156	0.141	1.01
TNBP	100	0.025	0.727	0.272	0.268	1.92
TPTP	4.00	n.d.	0.021	0.021	0.021	0.15
TEHP	100	0.006	0.343	0.122	0.092	0.66
TBOEP	92.00	<LOD	0.882	0.297	0.269	1.92
BHEHP	12.00	n.d.	0.024	0.014	0.017	0.12
Σ Alkyl-OPEs	100	0.282	2.761	1.568	1.648	11.64
TCEP	100	0.849	10.774	4.546	4.558	32.57
TCIPP	100	0.883	13.747	4.668	4.403	31.47
T3CPP	100	0.554	8.571	2.916	2.734	19.54

续表

OPEs名称	检出率/(%)	测定结果/ng·g ⁻¹ dw				质量占比/(%)
		最小值	最大值	平均值	中位值	
TDCP	72.00	n.d.	0.066	0.038	0.034	0.24
Σ Cl-OPEs	100	2.952	22.797	11.295	11.253	83.84
TPHP	96.00	<LOD	0.203	0.083	0.076	0.54
EHDPP	96.00	<LOD	0.206	0.056	0.043	0.31
TPPO	100	0.008	0.106	0.051	0.049	0.35
CDPP	64.00	n.d.	0.524	0.091	0.058	0.41
T2MPP	4.00	n.d.	0.024	0.024	0.024	0.17
T3MPP	80.00	n.d.	0.943	0.156	0.078	0.56
T4MPP	88.00	n.d.	1.447	0.203	0.100	0.71
T2IPP	44.00	n.d.	0.024	0.008	0.006	0.04
IDDP	96.00	<LOD	0.131	0.041	0.034	0.24
Σ Aryl-OPEs	100	0.048	2.797	0.590	0.371	4.38
TDBPP	0		n.d.			
BDBPP	0		n.d.			
TTBNPP	0		n.d.			
Σ Br-OPEs	0		n.d.			
BPA-BDPP	92.00	<LOD	0.050	0.012	0.008	0.06
RDP	56.00	n.d.	0.030	0.014	0.013	0.09
BCMP-BCEP	0		n.d.			
Σ oOPEs	92.00	<LOD	0.073	0.019	0.011	0.14
Σ cOPEs	100	0.020	2.605	0.447	0.253	3.32
Σ OPEs	100	4.764	24.883	13.471	13.993	100

注: n.d.表示未检出; <LOD表示低于检出限

辽东湾沉积物中 29 种 OPEs 的总浓度范围 (ΣOPEs) 为 4.76 ~ 24.88 ng/g, 平均值为 (13.47±5.02) ng/g。与 2020 年 3 月—4 月该区域沉积物中的 7 种 OPEs 浓度水平(平均值 40.97 ng/g)相比有所降低^[20], 表明近年来辽东湾的 OPEs 浓度呈下降趋势。本研究中 OPEs 的总浓度与涠洲岛(7.09 ~ 20.5 ng/g)、马赛湾(13 ~ 49 ng/g)、旧金山湾(9.5 ~ 33 ng/g)等近海区域处于同一数量级, 但比黄海(0.08 ~ 1.86 ng/g)、北冰洋(0.32 ~ 4.66 ng/g)等开阔外海地区高一个数量级^[13, 21]。OPEs 浓度水平与调查地区工业水平和人类活动密切相关, 辽东湾周边作为我国重要的重工业基地, 是众多河流的受纳区, 周围污染源众多。同时由于辽东湾所属的渤海海域的半封闭性, 与周围水体的交换性较差, 更容易造成 OPEs 的

累积。

如图 2 所示, 按照取代基不同, Cl-OPEs 是 OPEs 的最主要组分, ΣCl-OPEs 的浓度范围为 2.95 ~ 22.797 ng/g, 平均值为 (11.30±4.63) ng/g, 占 OPEs 总浓度的 83.84%, 与已有报道相似^[13]。其次为 ΣAlkyl-OPEs, 其浓度为 0.28 ~ 2.76 ng/g, 平均值为(1.57±0.63) ng/g, 占 OPEs 总浓度的 11.64%。ΣAryl-OPEs 的浓度范围为 0.05 ~ 2.80 ng/g, 平均值为 (0.59±0.63) ng/g, 占总浓度的 4.38%。Σo-OPEs 在沉积物中的浓度较低, 浓度范围为 <LOD 至 0.07 ng/g, 占 OPEs 总浓度的 0.14%。ΣBr-OPEs 则在所有样品中均未检出。

不同种类 OPEs 的浓度水平如图 3 所示。TCIPP、TCEP、T3CPP 和 TEP 是辽东湾沉积物中浓度较高的几种 OPE, 分别占 ΣOPEs 的 32.57%、

年产量超过 65 kt^[2]。根据 TEP 的理化性质数据可知,TEP 具有强极性和亲水性以及半衰期较长等特点^[27],在环境中比较稳定。根据之前的研究,浓度较高的 TEP 可能的来源是研究区域内广泛使用的工业催化剂^[28]。

2.2 eOPEs 的浓度水平

目前已发现 114 种 OPEs 的相关化合物,在这些化合物中,有 12 种因其在环境中的广泛分布而受到全球性关注^[28]。与传统 OPEs 相比,eOPEs 通常具有更高的分子量、log K_{ow} 和 log BCF,对于 OPEs 来说,高分子量可能意味着水溶性差。相对较高的 K_{ow} 和较低的水溶性表明 eOPEs 具有较高的亲脂性,从而导致 eOPEs 在食物网和动物组织中发生生物积累,对生态系统和人类健康构成新的挑战。

现阶段对 eOPEs 的研究较少,主要集中在空气和灰尘中 eOPEs 的调查研究^[28]。本研究首次对辽东湾海域沉积物中 eOPEs 开展调查分析,其中 TMP 检出率最高,达到 100%,IDPP、BPA-BDPP、T4MPP、T3MPP 的检出率也都达到了 80% 以上。

eOPEs 在辽东湾沉积物中的总浓度(Σ eOPEs)为 0.020 ~ 2.605 ng/g, IDPP、T4MPP、CDPP、T3MPP 浓度分别为 $<LOD \sim 0.131$ ng/g、 $<LOD \sim 1.447$ ng/g、 $<LOD \sim 0.524$ ng/g、 $<LOD \sim 0.943$ ng/g,占 Σ eOPEs 的 23.54%、19.48%、17.23% 和 11.61%,总计贡献率达到 72.40%。

IDPP 主要用途是塑料增塑剂,用于提高塑料的柔韧性、可塑性。T4MPP 和 T3MPP 作为同分异构体,主要起到阻燃剂的作用,同时还具有一定的润滑性能,可以用作润滑剂或抗磨剂,被广泛应用于塑料、橡胶、涂料、胶粘剂等材料中。CDPP 则广泛用作工业上的阻燃剂,它还可以作为光稳定剂、抗静电剂和塑化剂的原料。这几种 OPEs 都已经作为商业产品应用于工业生产中,且年产量均超过 1000 t^[29],明显超过其他 eOPEs。尽管浓度相比传统 OPEs 低 1 ~ 2 个数量级,但是根据之前的研究发现,由于使用量的增加,eOPEs 的环境浓度水平已呈逐年上升的趋势^[29-30],其风险不容忽视。同时,eOPEs 通常具有更大的分子量、更高的 log K_{ow} 和更高的 log

BCF,更易于长期存在于沉积物中,并在底栖生物种群中累积,对环境和生态系统造成长期风险。

2.3 辽东湾沉积物中 OPEs 的空间分布特征

OPEs 在辽东湾中的空间分布特征如图 4 所示。靠近海岸 OPEs 的浓度较高,随着与海岸线的距离增加,OPEs 浓度呈下降趋势。其中在冀辽交界处,大辽河至沙河沿岸两处河流密布,重工业产业较多,其沿岸沉积物中均检测到了较高浓度的 OPEs。

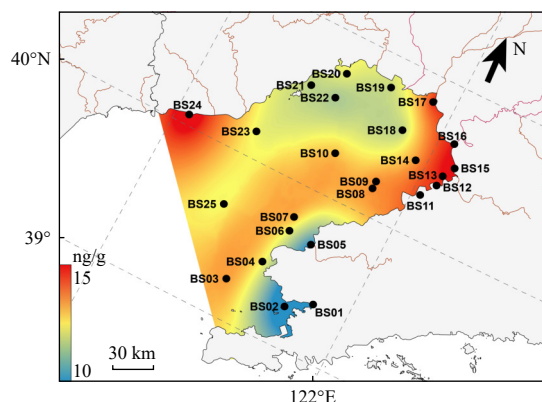


图 4 辽东湾沉积物中有机磷酸酯的浓度空间分布

Fig. 4 Maps of spatial distributions of the concentrations of Σ OPEs in sediment samples from the Liaodong Bay

在采集的沉积物点位中,OPEs 浓度最高的点位是 BS17, Σ OPEs 浓度达到 24.88 ng/g,其主要组成为 TCEP 和 TCIPP。其次是 BS24,浓度为 23.55 ng/g,以 TCIPP 为主。 Σ OPEs 的较高值均出现在河流入海的河口区域,可能与河口区域河流冲击和泥沙沉降相关。这与在黄河、钦州湾等地的研究结果一致^[31-32]。

eOPEs 浓度最高的点位为 BS11,该点位的主要 OPEs 为 T4MPP 和 T3MPP,它们被广泛应用于塑料、橡胶、涂料、胶粘剂等材料中。BS11 点位处于城市海边浴场的外围,可能与人类活动及随身携带塑料和橡胶制品的不当丢弃相关,这些都有可能成为 T4MPP 和 T3MPP 潜在的释放来源。

2.4 来源分析

本文对 19 种检出率超过 50% 的 OPEs 进行了 Spearman 相关性分析,根据文献,通常当相关系数大于 0.68 时,意味着数据之间具有强相关

性^[33]。如图5所示, TIBP、TNBP与TEP、TBOEP之间($r=0.71\sim 0.94, p<0.01$), TMP、TEHP、EHDPP、CDPP、T3MPP、T4MPP、IDPP之间($r=0.71\sim 0.99$,

$p<0.01$), TCPE与TCIPP、T3CPP之间($r=0.83\sim 1.00, p<0.01$)存在显著的正相关关系, 表明这些物质可能拥有共同的来源以及相似的迁移行为^[34]。

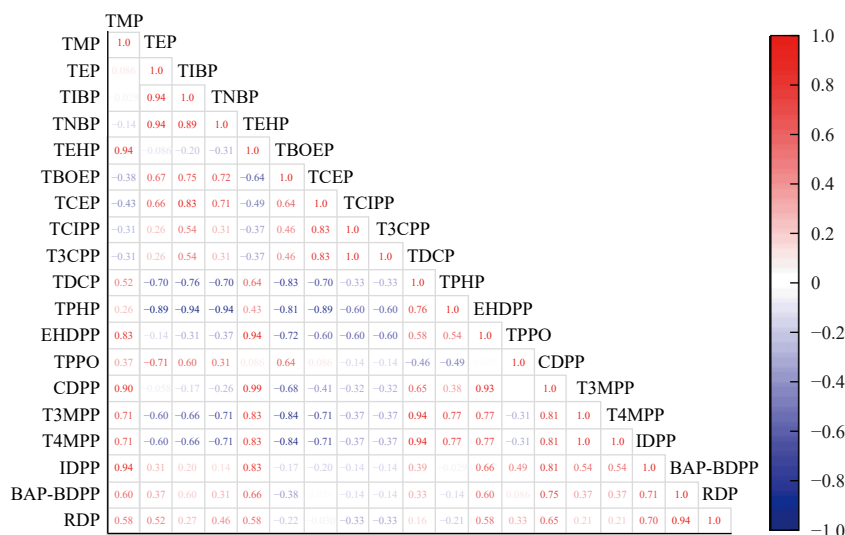


图5 辽东湾沉积物中有机磷酸酯的Spearman 相关分析

Fig. 5 Spearman's correlation analysis among OPEs compounds in sediment samples from the Liaodong Bay

同时, 本文对这19种检出率较高的OPEs在沉积物中的浓度进行了相关性分析和主成分分析(principal component analysis, PCA)。通过KMO(Kaiser-Meyer-Olkin)和Bartlett球形检验结果表明, OPEs浓度数据的KMO值为0.663, 大于临界值0.6, Bartlett球形检验 p 值为0.000, 小于0.05, 说明数据适合进行因子分析。PCA分析的因子载荷和点位得分如图6所示。前三个主成分的总贡献率为94.19%, 其中第一主成分(PC1)的方差贡献率为54.36%, TPHP、EHDPP、

CDPP、BAP-BADP、TMP、TEHP、TEP、TIBP、RDP具有较高载荷, 与Spearman相关性分析结果一致, 进一步确定这几种OPEs来自相同的源排放。采样点位BS12在PC1上有较高的得分, 表明该采样点位受PC1影响较大。TPHP常用作阻燃剂和增塑剂, 用于聚氯乙烯、电子设备电缆、工程塑料等产品中。之前的研究发现TEHP在渤海附近的沉积物中有较高的浓度^[35]。辽东湾周边化工企业众多, 因此PC1可能来源于工业直接排放。

第二主成分(PC2)的方差贡献率为24.02%, TDCP、T3CPP、TCIPP、TCEP具有较高载荷, 其中采样点位BS17在PC2上有较高的得分, 表明上述采样点受PC2影响较大。该点位位于河流入海口附近, 而T3CPP、TCIPP和TCEP的最主要用途即为柔性和刚性聚氨酯泡沫塑料中的阻燃剂, 在各种行业中均有广泛的应用。而污水处理厂对这几种OPEs的去除效率有限, 甚至某些OPEs的平均去除率出现负值^[10], 推测PC2可能来源为地面径流。

第三主成分(PC3)的方差贡献率为15.80%, TNBP、TBOEP、T3MPP具有较高载荷, 较高得

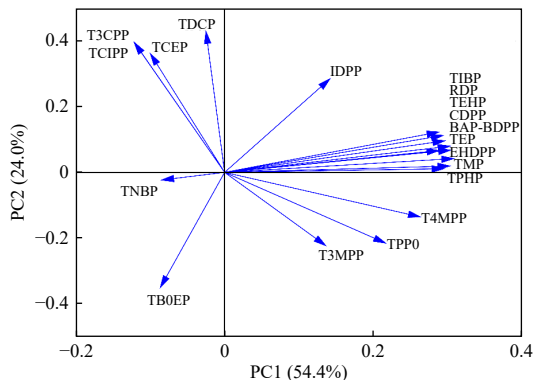


图6 辽东湾沉积物中OPEs的主成分因子载荷图与得分

Fig. 6 Principal component factor load and score of OPEs in sediment samples from the Liaodong Bay

分点位 BS09 位于海上。TBOEP 主要用于油漆、润滑油和地板抛光剂, 这些产品极易挥发并释放到大气中。一项基于全球大气被动采样网络 (GAPS) 的研究发现, TBOEP 是室外大气 OPEs 的主要成分之一, 占比约为 17%^[36]。TNBP 和 T3MPP 则在很多海域上空的大气颗粒相中被检测到高浓度的存在^[37]。因此 PC3 可能是来自大气颗粒物的沉降作用。

综上所述, 辽东湾地区 OPEs 的潜在来源主要为附近工业直接排放、地面径流以及大气沉降。

2.5 生态风险评价

OPEs 在辽东湾沉积物中的普遍存在和潜在

毒性, 可能会对水生生物造成不利影响。本文采用风险熵 (RQ) 对辽东湾沉积物中的 OPEs 进行生态风险评估。 RQ 计算结果见表 3, 大部分 OPEs 不构成生态风险 ($RQ < 0.01$)。但 TCEP 的生态风险较大, 其 RQ 最大值为 0.52, 大多数点位已经达到中等生态风险水平。此外, TCIPP 在全部点位和 T4MPP 在大部分点位的 RQ 也均超过 0.01, 达到低生态风险水平。T4MPP 在 BS11 点位已经达到中生态风险水平。TNBP、TEP、T3MPP 和 CDP 也有部分点位的 RQ 超过 0.01, 达到低生态风险水平。

表 3 辽东湾沉积物中 OPEs 的无效应浓度和风险熵值

Tab.3 $PNEC$ and RQ values of OPEs in sediment samples from the Liaodong Bay

化合物	$PNEC^*/ng \cdot L^{-1}$	$K_{oc}^*/L \cdot kg^{-1}$	$PNEC_{sed}/mg \cdot kg^{-1} dw$	RQ 范围
TMP	0.32	7.644	24.46	$1.11 \times 10^{-4} \sim 9.56 \times 10^{-3}$
TEP	0.316	47.96	151.55	$7.47 \times 10^{-4} \sim 1.10 \times 10^{-2}$
TNBP	0.0025	1888	47.20	$5.32 \times 10^{-4} \sim 1.54 \times 10^{-2}$
TPTP	0.0014	1.184×10^4	165.76	n.d. $\sim 1.28 \times 10^{-4}$
TEHP	0.01752	2.277×10^6	398930	$1.98 \times 10^{-8} \sim 8.61 \times 10^{-7}$
TBOEP	0.46	4.662×10^5	2144520	n.d. $\sim 4.11 \times 10^{-7}$
BHEHP	0.421	1.716×10^4	70699	n.d. $\sim 3.35 \times 10^{-7}$
TCEP	0.0057	300.9	17.15	$4.95 \times 10^{-2} \sim 5.21 \times 10^{-1}$
TCIPP	0.98	10.67	104.57	$1.16 \times 10^{-2} \sim 8.80 \times 10^{-2}$
TDCEP	0.0002	9222	18.44	n.d. $\sim 3.59 \times 10^{-3}$
TPHP	0.0055	5237	288.04	n.d. $\sim 7.04 \times 10^{-4}$
EHDPP	0.00086	1.604×10^4	137.94	n.d. $\sim 1.49 \times 10^{-3}$
TPPO	0.039	921.3	359.31	$2.26 \times 10^{-5} \sim 2.95 \times 10^{-4}$
CDPP	0.00038	8659	32.90	n.d. $\sim 1.59 \times 10^{-2}$
T2MPP	0.00195	1.251×10^4	243.95	n.d. $\sim 1.00 \times 10^{-4}$
T3MPP	0.0036	2.225×10^4	81.00	n.d. $\sim 1.16 \times 10^{-2}$
T4MPP	0.00055	2.225×10^4	12.38	n.d. $\sim 1.17 \times 10^{-1}$
IDDP	0.000609	4.971×10^4	302.73	n.d. $\sim 4.32 \times 10^{-4}$
TDBPP	0.00021	6805	142.91	n.d.
BPA-BDPP	0.0021	5.301×10^5	8.34	n.d.
RDP	0.066	3.483×10^4	22987	n.d. $\sim 1.30 \times 10^{-6}$
BCMP-BCEP	0.21	1219	2559	n.d.

注:*数据来自ECHA

不同采样点位 OPEs 的 RQ 分布如图 7 所示, BS13 点位有 5 种 OPEs 的 RQ 超过 0.01, 其

生态风险需要重点关注。此外, BS17 点位的 21 种 OPEs 总 RQ 值最高, 达到 0.63。

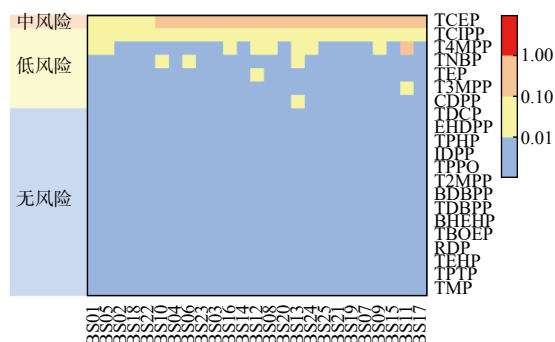


图7 辽东湾沉积物各采样点 OPEs 风险熵

Fig. 7 RQ values of OPEs in individual sampling locations from the Liaodong Bay

3 结论

本文分析了辽东湾沉积物中 29 种 OPEs(包括 15 种 eOPEs)的空间分布特征、可能来源和风险。 Σ OPEs 的浓度范围为 4.76 ~ 24.88 ng/g, 与国内外其他海域相比属于中等水平, 以 Cl-OPEs 为主, 其次为 Alkyl-OPEs、Aryl-OPEs、o-OPEs 和 Br-OPEs。15 种 eOPEs 的浓度相对较低, 为 0.020 ~ 2.605 ng/g。OPEs 主要来源依次为周边工业排放、地面径流以及大气沉降。生态风险评估结果表明, 辽东湾沉积物中 TCEP 已经达到中等生态风险水平。此外, 部分采样点位 TCIPP、T4MPP、TNBP、TEP、T3MPP 和 CDPP 为低生态风险水平, 需要对这些点位进行重点关注, 但受限于样本量大小和一次采样结果, 本文的来源分析和风险评估结果存在一定的不确定性, 还需要进一步系统验证。

参考文献:

- [1] VAN DER VEEN I, DE BOER J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [2] 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.
- [3] YAN Z F, FENG C L, LEUNG K M Y, et al. Insights into the geographical distribution, bioaccumulation characteristics, and ecological risks of organophosphate esters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130517.
- [4] MARKLUND A, ANDERSSON B, HAGLUND P. Traffic as a source of organophosphorus flame retardants and plasticizers in snow[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(10): 3555-3562.
- [5] ZHANG Z H, XU Y, WANG Y, et al. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants in the typical soil profiles of the Tibetan Plateau, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 807(Pt 2): 150519.
- [6] BEKELE T G, ZHAO H X, YANG J, et al. A review of environmental occurrence, analysis, bioaccumulation, and toxicity of organophosphate esters[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(36): 49507-49528.
- [7] SALA B, GIMÉNEZ J, FERNÁNDEZ-ARRIBAS J, et al. Organophosphate ester plasticizers in edible fish from the Mediterranean Sea: marine pollution and human exposure[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 292: 118377.
- [8] NA G, HOU C, LI R J, et al. Occurrence, distribution, air-sea-water exchange and atmospheric deposition of organophosphate esters (OPEs) from the Northwestern Pacific to the Arctic Ocean[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 157: 111243.
- [9] 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.
- [10] AI S L, CHEN X, ZHOU Y Y. Critical review on organophosphate esters in water environment: occurrence, health hazards and removal technologies[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 343: 123218.
- [11] 生态环境部, 工业和信息化部, 国家卫生健康委员会. 优先控制化学品名录 (第二批)[EB/OL]. (2020-11-02)[2024-07-24]. https://www.mee.gov.cn/xxgk/xxgk01/202011/t20201102_805937.html.
- [12] ZHANG H J, ZHAO X F, NI Y W, et al. PCDD/Fs and PCBs in sediments of the Liaohe River, China: levels, distribution, and possible sources[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(7): 754-762.
- [13] 梁桂珠, 张玉凤, 刘 鹰, 等. 海水和海洋沉积物中有机磷酸酯的研究进展 [J]. *海洋科学*, 2023, 47(2): 86-99.
- [14] 曹 婧, 王 颖, 刘欣禹, 等. 2020 年夏季渤海中部底层水体低氧现象成因分析 [J]. *海洋环境科学*, 2023, 42(2): 254-261.
- [15] GAO Y, ZHANG H J, SU F, et al. Environmental occurrence and distribution of short chain chlorinated paraffins in sediments and soils from the Liaohe River Basin, P. R. China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(7): 3771-3778.
- [16] 中华人民共和国生态环境部. 2023 中国海洋生态环境状况公报 [EB/OL]. (2024-05-23)[2024-07-24]. https://www.gov.cn/lianbo/bumen/202405/content_6953615.htm.
- [17] PAN K, WANG W X. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421/422: 3-16.

- [18] 于春艳, 朱容娟, 隋伟娜, 等. 渤海与主要国际海湾水环境污染治理成效比较研究 [J]. *海洋环境科学*, 2021, 40(6): 843-850,866.
- [19] GAO X L, ZHOU F X, CHEN C T A. Pollution status of the Bohai Sea: an overview of the environmental quality assessment related trace metals[J]. *Environment International*, 2014, 62: 12-30.
- [20] 赵武彩, 徐孟欣, 刘爱凤, 等. 渤海和北黄海沉积物中有机磷酸酯的赋存现状及风险评价 [J]. *环境化学*, 2021, 40(5): 1619-1622.
- [21] 史敬文, 张瑞杰, 王煜轩, 等. 涠洲岛珊瑚礁区多介质环境中有机磷酸酯的污染特征、风险评价及来源解析 [J]. *海洋环境科学*, 2024, 43(1): 27-36.
- [22] YAO C, YANG H P, LI Y. A review on organophosphate flame retardants in the environment: occurrence, accumulation, metabolism and toxicity[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 795: 148837.
- [23] XING R G, ZHANG P, ZHENG N, et al. Organophosphate esters in the seawater of the Bohai Sea: environmental occurrence, sources and ecological risks[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 191: 114883.
- [24] YIN H L, LUO Y, SONG J J, et al. Pollution characteristics and emissions of typical organophosphate esters of a wastewater treatment plant[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(17): 25892-25901.
- [25] LV J P, GUO C S, LUO Y, et al. Spatial distribution, receptor modelling and risk assessment of organophosphate esters in surface water from the largest freshwater lake in China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 238: 113618.
- [26] MEYER J, BESTER K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2004, 6(7): 599-605.
- [27] WANG X, ZHU Q, YAN X, 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: 139071.
- [28] LIAN M S, LIN C Y, XIN M, et al. Organophosphate esters in surface waters of Shandong Peninsula in eastern China: levels, profile, source, spatial distribution, and partitioning[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 297: 118792.
- [29] YE L J, LI J H, GONG S, et al. Established and emerging organophosphate esters (OPEs) and the expansion of an environmental contamination issue: a review and future directions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132095.
- [30] XIE Y, ZHANG Q, CHEN L, et al. Emerging organophosphate ester resorcinol bis(diphenyl phosphate) exerts estrogenic effects via estrogen receptor pathways[J]. *Toxicology*, 2023, 499: 153649.
- [31] 曾维斌, 韩民伟, 张瑞玲, 等. 钦州湾海水养殖区水体有机磷酸酯的污染特征及生态风险 [J]. *海洋环境科学*, 2020, 39(4): 600-605,613.
- [32] 曹 渺, 郭昌胜, 张 恒, 等. 黄河流域入海口典型区域有机磷酸酯分布特征和风险预估 [J]. *环境科学*, 2023, 44(3): 1378-1386.
- [33] MA X, ZHANG H, YAO W, et al. Occurrence and bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in sediments and paddy ecosystems of Liaohe River Basin, northeast China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 43:250-256.
- [34] ZHANG H J, NI Y W, CHEN J P, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soils and sediments from Daliao River Basin, China[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(10): 1640-1648.
- [35] 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: 1305-1311.
- [36] RAUERT C, SCHUSTER J K, ENG A, et al. Global atmospheric concentrations of brominated and chlorinated flame retardants and organophosphate esters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 2777-2789.
- [37] 马玉欣, 罗雨晨, 蔡明红. 海洋环境有机磷酸酯的来源、分布与生物地球化学过程 [J]. *应用海洋学学报*, 2022, 41(3): 533-542.

(本文编辑: 胡莹莹)