

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第5期

Vol.39 No.5

**2018**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

餐饮行业细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)排放测算方法:以上海市为例 ..... 王红丽, 景盛翱, 楼晟荣, 陶士康, 乔利平, 李莉, 黄成, 林立, 陈长虹(1971)

上海夏季PM<sub>2.5</sub>中有机物的组分特征、空间分布和来源 ..... 高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 乔利平, 李莉, 朱书慧, 楼晟荣, 陶士康, 冯加良, 李想, 陈长虹(1978)

北京南郊区PM<sub>2.5</sub>中水溶性无机盐季节变化及来源分析 ..... 高韩钰, 魏静, 王跃思(1987)

基于样方法的天津市春季道路扬尘PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子特征及来源解析 ..... 赵静琦, 姬亚芹, 张蕾, 王士宝, 李越洋(1994)

广州秋季HONO污染特征及夜间来源分析 ..... 田智林, 杨闻达, 虞小芳, 张曼曼, 张贺伟, 程丁, 程鹏, 王伯光(2000)

基于硫氧同位素研究南京北郊夏季大气中硫酸盐来源及氧化途径 ..... 韩珣, 任杰, 陈善莉, 王瑾瑾, 沈潇雨, 魏英, 郭照冰, 朱彬(2010)

区县尺度机动车高分辨率排放清单建立方法及应用 ..... 樊守彬, 郭津津, 李雪峰(2015)

典型工业生物质锅炉多环芳烃排放特征 ..... 林玉君, 白莉, 王焕香, 肖文, 刘军, 向运荣, 张春林(2023)

多时间尺度HSPF模型参数不确定性研究 ..... 庞树江, 王晓燕, 马文静(2030)

氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源 ..... 金赞芳, 张文辽, 郑奇, 朱晨阳, 李非里(2039)

白洋淀水体挥发性有机物污染特征与风险评价 ..... 高秋生, 赵永辉, 焦立新, 田自强, 杨柳, 杨苏文, 崔志丹, 郝子峰(2048)

太湖颗粒态有机质的荧光特征及环境指示意义 ..... 吕伟伟, 姚昕, 张保华, 刘延龙, 李元鹏(2056)

长江口滩涂表层沉积物中微塑料的分布及沉降特点 ..... 朱晓桐, 衣俊, 强丽媛, 程金平(2067)

桂林五里峡水库丰水期溶解有机碳特征 ..... 卢晓漩, 李强, 靳振江, 彭文杰, 房君佳, 黄炳惠, 宋昂(2075)

青藏高原多年冻土区典型植被下河流溶解性有机碳的生物可利用性 ..... 马小亮, 刘桂民, 吴晓东, 徐海燕, 叶琳琳, 张晓兰, 白炜(2086)

城郊与城镇河流中溶解性有机质与重金属的相关性 ..... 梁梦琦, 邵美玲, 曹昌丽, 纵亚男, 唐剑锋(2095)

溶解性有机质在岩溶水系统中的迁移转化及影响因素分析 ..... 张连凯, 刘朋雨, 覃小群, 单晓静, 刘文, 赵振华, 姚昕, 邵明玉(2104)

三峡库区澎溪河回水区溶解态金属离子来源和时空分布特征分析 ..... 赵晓松, 蔚建军, 付莉, 姜伟, 周川, 李波, Douglas Haffner, Christopher Weisener, 张磊(2117)

澜沧江流域沉积物间隙水-上覆水营养盐特征与交换通量分析 ..... 望雪, 程豹, 杨正健, 刘德富, 徐雅倩(2126)

蓄水期三峡水库香溪河沉积物-水系统营养盐分布特征 ..... 苏青青, 刘德富, 纪道斌, 宋林旭, 崔玉洁, 李欣, 陈秀秀, 刘心愿(2135)

两种沉水植物对上覆水和间隙水中各形态磷的影响 ..... 杨文斌, 高顺峰, 万锐, 孙祥, 王赢(2145)

于桥水库沉积物-水界面氮磷剖面特征及交换通量 ..... 文帅龙, 龚琬晴, 吴涛, 郑小兰, 江雪, 李鑫, 钟继承(2154)

岷江干流表层沉积物中磷形态空间分布特征 ..... 杨耿, 秦延文, 韩超南, 马迎群, 刘志超, 杨晨晨(2165)

农业排水沟渠硝态氮吸收动力学特征及相关性分析 ..... 李如忠, 殷齐贺, 高苏蒂, 陈广州(2174)

不同合成条件对ZnAl-LDHs覆膜改性生物陶粒除磷效果的影响 ..... 向洋, 张翔凌, 雷雨, 方晨佳, 袁野, 姜应和, 徐舟影(2184)

真空紫外/过二硫酸盐去除饮用水中嗅味物质 ..... 孙昕, 史路肖, 张燧, 杨煜, 唐晓(2195)

石墨烯负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解金橙G ..... 夏文君, 刘锋, 郝尚斌, 黄天寅, 王忠明, 陈家斌(2202)

载钼或铈生物炭吸附水体中As(V)的作用机制 ..... 李锦, 祖艳群, 李刚, 孙国新(2211)

DOM不同相对分子质量组分在无机矿物上的吸附及其对卡马西平吸附的影响实验 ..... 梁雨, 何江涛, 张思(2219)

污水处理厂中有机磷阻燃剂的污染特征 ..... 孙佳薇, 丁炜楠, 张占恩, 王俊霞, 顾海东(2230)

低温污水前置强化混凝 ..... 刘海龙, 任宇霞, 张忠民(2239)

印染废水反渗透脱盐系统运行性能及膜污堵特性 ..... 谭玉珺, 张泽田, 吴乾元, 姚颖, 胡洪营, 丘培文(2249)

生物膜CANON反应器性能的优化:从FBBR到MBBR ..... 付昆明, 李慧, 周厚田, 仇付国(2256)

两次污泥颗粒化过程中微生物群落的动态变化 ..... 高景峰, 张丽芳, 张树军, 高永青, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲(2265)

铝、铁、钛3种金属盐基混凝剂调理污泥的性能比较 ..... 王晓萌, 王鑫, 杨明辉, 张淑娟(2274)

热、热碱处理对污泥溶胞和溶解性有机物的影响 ..... 代勤, 张文哲, 于潘芬, 易皓, 刘俊新, 肖本益(2283)

曝气时间对比亚硝化颗粒污泥形成的影响 ..... 李冬, 郭跃洲, 曹美忠, 劳会妹, 李帅, 张杰(2289)

中国城市污泥中汞含量的时空分布特征 ..... 王宁, 刘清伟, 职音, 程柳, 麻冰涓, 毛宇翔(2296)

夏季太湖草/藻型湖区N<sub>2</sub>O生成与迁移特征及其影响因素 ..... 郑小兰, 文帅龙, 李鑫, 龚琬晴, 刘德鸿, 钟继承(2306)

太湖藻型湖区CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>排放特征及其影响因素分析 ..... 贾磊, 蒲旖旎, 杨诗俊, 苏荣明珠, 秦志昊, 张弥(2316)

内蒙古典型草原季节性冻土区土壤剖面CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O特征 ..... 李晋波, 姚楠, 李秀, 赵英, 张阿凤, 兰志龙, 范庭(2330)

黄土高原成龄苹果园生态系统CO<sub>2</sub>通量特征 ..... 杨剑锋, 杨小妮, 王俊花, 段宇敏, 祁香宁, 张林森(2339)

生物炭施用对紫色水稻土温室气体排放的影响 ..... 祁乐, 高明, 郭晓敏, 牛海东, 李婷, 孙涛, 曹群岭, 汤稼豪(2351)

不同施肥处理对东北黑土温室气体排放的短期影响 ..... 李平, 郎漫, 李森, 魏玮, 李凯凯(2360)

ITS高通量测序研究黄海微型真核浮游生物多样性及分布特征 ..... 张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 张晓娇(2368)

不同排海方式城市尾水微生物扩散规律 ..... 郎秀璐, 宋志文, 徐爱玲, 牛成洁, 郭明月(2380)

旅游活动对岩溶洞穴地下水中细菌群落的影响:以重庆丰都两个洞穴为例 ..... 吕现福, 贺秋芳, 王凤康, 赵瑞一, 张弘(2389)

不同沼灌年限稻田土壤微生物群落分析 ..... 朱金山, 张慧, 马连杰, 廖敦秀, 杨星勇, 王龙昌, 王定勇(2400)

生物炭对褐土理化特性及真菌群落结构的影响 ..... 阎海涛, 殷金玉, 丁松爽, 任天宝, 许家来, 宗浩, 高强, 刘国顺(2412)

铅锌尾矿砂污染下的岩溶土壤微生物群落碳源代谢特征 ..... 房君佳, 李强, 刘畅, 靳振江, 梁月明, 黄炳惠, 卢晓漩, 彭文杰(2420)

湖库沉积物好氧反硝化菌群脱氮特性及种群结构 ..... 康鹏亮, 张海涵, 黄廷林, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾克宇(2431)

反硝化菌群的氮代谢与反硝化偶联机制 ..... 张泽宇, 王明霞, 程永毅, 周志峰(2438)

广西西江流域土壤铅空间分布与污染评价 ..... 张云霞, 宋波, 陈同斌, 伏凤艳, 黄飞, 庞瑞, 潘惠妹(2446)

三峡库区消落带农业活动对土壤汞变化的影响 ..... 陈秋禹, 孙松, 尹德良, 王永敏, 张成, 王定勇(2456)

水稻不同生长时期不同组织中抗肿内生菌的筛选与鉴定 ..... 王伯勋, 王学东, 段桂兰(2464)

汞在酸性紫色水稻土的转化与水稻汞富集特征 ..... 李雨琴, 孙涛, 邓晗, 张成, 王永敏, 王定勇(2472)

华北平原不同生产模式设施蔬菜生命周期环境影响评价 ..... 徐强, 胡克林, 李季, 韩卉, 杨合法(2480)

基于细菌毒性测试与小鼠肺基因转录分析的PM<sub>2.5</sub>健康效应 ..... 宋鹏程, 陆书玉, 魏永杰, 陈德倩, 罗丽娟(2489)

中国PM<sub>2.5</sub>污染空间分布的社会经济影响因素分析 ..... 段杰雄, 翟卫欣, 程承旗, 陈波(2498)

《环境科学》征订启事(2094) 《环境科学》征稿简则(2164) 信息(2183, 2411, 2445)

## 污水处理厂中有机磷阻燃剂的污染特征

孙佳薇, 丁炜楠, 张占恩\*, 王俊霞\*, 顾海东

(苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009)

**摘要:** 为了研究污水处理厂中有机磷阻燃剂(organophosphorus flame retardants, OPFRs)的污染特征, 于 2017 年采集苏州市 8 个污水处理厂(7 个 A<sup>2</sup>/O 工艺与 1 个氧化沟工艺)的进水、二沉池出水、污水厂出水、生物池污泥以及脱水剩余污泥。采用加速溶剂萃取(ASE)-固相萃取方法测定了污水与污泥中 10 种 OPFRs 的浓度, 并比较了两种不同工艺各个工艺段 OPFRs 的去除效果, 估算了最终排入环境的日均排放量。结果表明: 7 种 OPFRs 在进水、出水、污泥中均有检出, 进水和总出水中 OPFRs 总浓度范围分别为 0.74 ~ 222.65  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和 0.46 ~ 175.41  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 均值分别为 65.56  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和 22.99  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 二沉池出水中 OPFRs 总浓度为 0.48 ~ 178.14  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 均值为 43.14  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 估算污水厂出水中 OPFRs 日排放量为 36.69 ~ 2177.12  $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ 。剩余污泥中 OPFRs 总含量(以干重计)范围为 89.32 ~ 596.24  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 均值(以干重计)为 249.35  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 剩余污泥中 OPFRs 的日排放量最小为 3.57 ~ 7.15  $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$ , 最大为 47.70 ~ 95.40  $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 。氧化沟工艺对 OPFRs 有较好去除, 去除率达到 92%; A<sup>2</sup>/O 工艺则为 11% ~ 99%, 差异性较大。3 种氯代类的 OPFRs [分别为磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯]是进水与出水中主要成分, 主要由于氯代 OPFRs 的使用量大和传统污水处理技术对其去除率低。

**关键词:** 污水处理厂; 有机磷阻燃剂; 氧化沟; A<sup>2</sup>/O

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)05-2230-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201709103

## Pollution Characteristics of Organophosphorus Flame Retardants in a Wastewater Treatment Plant

SUN Jia-wei, DING Wei-nan, ZHANG Zhan-en\*, WANG Jun-xia\*, GU Hai-dong

(Department of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** Sewage water, the influent of the secondary sedimentation tanks, the final effluent, sludge from biological pools, and dewatered excess sludge samples from eight wastewater treatment plants (WWPTs) in Suzhou, including those from seven A<sup>2</sup>/O processes and one oxidation ditch process, were collected in 2017 to study the pollution characteristics of organophosphorus flame retardants (OPFRs) in WWPTs. Accelerated solvent extraction (ASE) combined with a solid-phase extraction method was used to detect the concentration of 10 organic phosphorus flame retardant (OPFRs). The removal efficiency of OPFRs was compared and final daily emissions were estimated. The results showed seven kinds of OPFRs were detected in the influent, final effluent, and sludge. The total content of OPFRs in the influent ranged from 0.74 to 222.65  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (average 65.56  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), while the content in the final effluent was between 0.46 and 175.41  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (average 22.99  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). The concentration in the effluent of the secondary sedimentation tank was between 0.48 and 178.14  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (average 43.14  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). The daily emission of OPFRs in final effluent was 36.69-2177.12  $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ . The content in the dewatered excess sludge was between 89.32 and 596.24  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  dw (average 249.35  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  dw), the minimum daily emission was 3.57-7.15  $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$ , and the maximum was 47.70-95.40  $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$ . The oxidation ditch process has a good removal rate of OPFRs, at 92%, while the A<sup>2</sup>/O process removal rate covered a large range from 11%-99%. Three chlorinated OPFRs, TCEP, TCPP, and TDCPP, were the main components in the influent and final effluent, mainly because of the large consumption of OPFRs and also because the removal rate by the traditional wastewater treatment technology was low.

**Key words:** wastewater treatment plant; organophosphorus flame retardant(OPFRs); oxidation ditch; A<sup>2</sup>/O

有机磷阻燃剂作为多溴联苯醚的替代品, 被广泛应用于化工、电子、纺织以及家具建材等行业中<sup>[1-4]</sup>。OPFRs 主要以简单的物理添加方式进入到材料中, 使其极易从材料中释放到周围环境中<sup>[5]</sup>, 已有研究表明 OPFRs 广泛存在于水体<sup>[6]</sup>、大气<sup>[7]</sup>、土壤<sup>[8]</sup>、灰尘<sup>[9,10]</sup>、沉积物<sup>[11]</sup>、水生生物<sup>[12]</sup>、甚至胎盘<sup>[13]</sup>中, 其中多种 OPFRs 具有神经毒性、基因毒性以及致癌性<sup>[14-16]</sup>, OPFRs 可以通过呼吸、食物摄入以及皮肤接触渗透等途径进入到生物体中,

对人体存在潜在危害。

污水厂污水和污泥中的 OPFRs 是目前各种环

收稿日期: 2017-09-12; 修订日期: 2017-11-16

基金项目: 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(SKCX16\_026); 2017 年苏州市水利水务科技项目(2017002); 2016 年苏州市科技计划项目(SS201612); 2016 年度相城区科技发展计划项目(XJ201641); 2017 年昆山市级科技专项(KS1713)

作者简介: 孙佳薇(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境监测分析技术, E-mail: halfsjw@icloud.com

\* 通信作者, E-mail: zhanenzhang@126.com; wjx\_7297@163.com

境的重要来源<sup>[17]</sup>, OPFRs 可以随着污水直接进入水生环境<sup>[18]</sup>, 输出的剩余污泥在农业中用作肥料<sup>[19]</sup>, 通过水流的渗透和挥发 OPFRs 进入环境, 造成二次污染. 随着我国污水处理量的逐年增加<sup>[20]</sup>, 排放量也逐年增加. 目前, 国外关于 OPFRs 在污水处理厂中的研究已有一些报道, 国内报道较少. 国外研究报道在污水厂的进水与出水中检测出多种 OPFRs 的存在, 其中磷酸三丁氧酯 (TBEP)、磷酸三(2-氯乙基)酯 (TCEP)、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯 (TCPP) 和磷酸三正丁酯 (TBP) 是各研究报道中浓度水平和检出率较高的化合物<sup>[19,21]</sup>. 在我国河南 18 个城市的 24 个污水处理厂中 OPFRs 检出率 >90%<sup>[22]</sup>. A<sup>2</sup>/O 工艺作为活性污泥法的一种, 具有很好地脱氮除磷的效果<sup>[23]</sup>, 在城市中被广泛使用<sup>[24]</sup>, 但是活性污泥法很难去除污水处理厂中的 OPFRs, OPFRs 主要累积在污泥中<sup>[25]</sup>, OPFRs 在污水与污泥中的分配主要受自身辛醇水分配系数影响, 因此研究其在两相中的污染浓度和分布特征具有重要意义. 苏州市区大部分污水处理厂均采用活性污泥法, 其中 A<sup>2</sup>/O 工艺为主要处理工艺, 市区仅有一家氧化沟工艺. 本文通过研究 A<sup>2</sup>/O 与氧化沟两种代表性工艺, 调查研究污水厂中 OPFRs 的含量、化合物模式、以及去除效率. 对于苏州市污水厂中 OPFRs 还未曾有研究报道, 并且苏州是长江三角洲重要的中心城市之一, 由于目前有机磷阻燃剂的污染比较严重, 而污水处理厂是其中重要的污染源, 因此研究在苏州市污水厂出水与剩余污泥中的 OPFRs 污染浓度与分布特征, 对于控制污水处理厂中 OPFRs 造成的环境污染以及进一步消除具有重要意义.

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

SECTION TQ 三重四级杆气相色谱质谱联用仪 (德国 Bruker); 12 位 SPE 固相萃取装置 (上海 CNW); LABCONCO 真空冷冻干燥机 (美国

LABCONCO 公司); 流动注射分析仪 (德国水尔); 500 mg/6 mL HLB 小柱 (深圳 Doudian), 500 mg/6 mL Florisil 柱 (日本岛津), Dionex ASE350 (美国 Thermo); WB-SS 1 000 mL 不锈钢定深采水器 (北京普力特). 10 种 OPFRs 标准品: 磷酸三乙酯 (TEP)、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯 (TDCPP)、磷酸三苯酯 (TPhP) 购自东京化成工业株式会社, 磷酸三丁酯 (TBP)、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯 (TCPP) 购自阿拉丁, 磷酸三异丁酯 (TiBP) 购自 FluoroChem, 磷酸三(2-乙基己基)酯 (TCEP)、磷酸三(2-氯乙基)酯 (TEHP) 购自 Dr. Ehrenstorfer, 氘代磷酸三丁酯 (TBP-D27) 为回收率指示物、PCB-141 为内标 (英国 Cambridge Isotope Laboratories, Inc.).

### 1.2 样品采集

采样地点 (见图 1) 分别为苏州市市区、吴中区、吴江区、高新区、工业园区以及相城区的 8 家污水处理厂 (表 1), 除 XQ 采用氧化沟工艺外, 其余均采用 A<sup>2</sup>/O 工艺. 采集进水、二沉池出水、污水厂出水、生物池污泥以及脱水剩余污泥 (见图 2). 水样通过不锈钢定深采水器采集, 在停留时间内采集混合样, 一天三次混合, 间隔 3 h. 剩余污泥直接在污泥离心脱水泵房脱水板上铲取. 将采集的

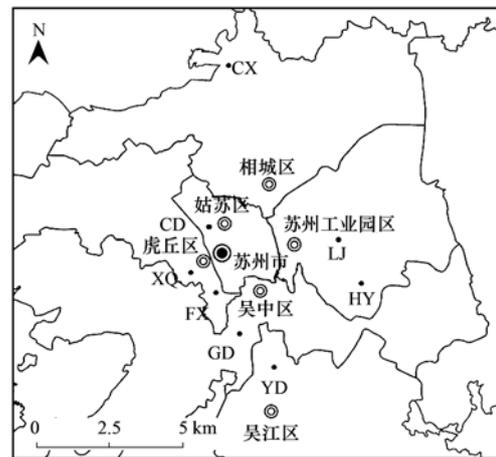


图 1 污水厂分布示意

Fig. 1 Distribution of WWPTs

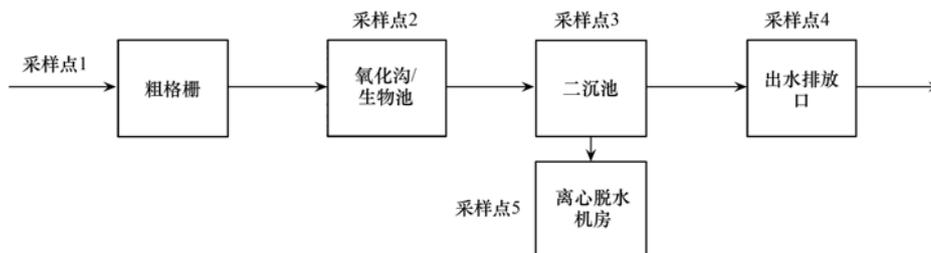


图 2 工艺流程采样点分布示意

Fig. 2 Distribution of sampling sites in the process

水样经布氏漏斗过滤, 去除大颗粒杂质, 再经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤去除悬浮颗粒物, 于  $-20^\circ\text{C}$  冰柜保存; 生物池污泥经布氏漏斗过滤, 将滤纸上的污泥于

$-20^\circ\text{C}$  冰柜保存; 过滤后的冷冻泥样以及剩余污泥经冷冻干燥 48 h 后, 研磨后过 60 目不锈钢筛, 由锡箔纸包裹避光低温保存.

表 1 样品描述

Table 1 Sample descriptions

污水厂名称	新区 污水厂	城东 污水厂	城西 污水厂	娄江 污水厂	福星 污水厂	运东 污水厂	华衍水务	光大水务
缩写	XQ	CD	CX	LJ	FX	YD	HY	GD
位置环境	高新区	市区	相城区	市区	市区	吴江经济开发区	工业园区	吴中区处理规模最大的污水厂
进水类型 <sup>1)</sup>	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	工业废水为主	工业废水为主	工业废水为主
剩余污泥含水率/%	96	93	95	92	92	93	91	95
剩余污泥颜色	深褐色	黄色	黄色	黄色	深褐色	黑色	黑色	黑色
进水 pH	7.16	7.68	7.29	7.28	7.66	7.49	7.52	7.15
进水 TOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	155.2	47.7	59.1	50.6	60.9	45.5	68.7	20.7
进水 TN/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	49.6	63.5	43.0	36.4	104.9	166.7	261.4	8.45
停留时间/h	20	18	20	16.7	22.8	17.2	19.2	15.5

1) 1:1 表示生活污水: 工业废水

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 水样

依次用 5 mL 甲醇、5 mL 超纯水活化 HLB 柱, 取 500 mL 水样上样, 水样过柱流速为 5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . 3 mL 超纯水清洗管壁, 柱子氮吹 10 min, 10 mL 乙酸乙酯进行洗脱<sup>[26]</sup>, 洗脱液再经过无水硫酸钠柱除水. 将洗脱液氮吹近干, 用 0.5 mL 正己烷回溶, 加 50 ng PCB-141, 待 GC-MS 检测.

#### 1.3.2 泥样

准确称取 1.0 g 泥样, 萃取剂为正己烷和丙酮 (1:1)<sup>[27]</sup>, 萃取条件: 温度  $110^\circ\text{C}$ , 压力 1500 psi ( $10^4$  kPa), 4 个循环, 每个循环 5 min, 冲洗体积为 80%, 冲洗时间为 120 s. 收集萃取液, 氮吹至 2 mL 转移至离心管中氮吹近干. 依次用 5 mL 甲醇、5 mL 正己烷活化 Florisil 柱, 3 mL 正己烷清洗管壁, 柱子氮吹 10 min, 10 mL 乙酸乙酯进行洗脱. 将洗脱液氮吹尽干, 用 0.5 mL 正己烷回溶, 加 50 ng PCB-141, 待 GC-MS 检测.

### 1.4 色谱质谱条件

#### 1.4.1 色谱条件

DB-5MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ) 毛细管柱; 载气为高纯氦气, 恒流模式, 柱流量为 1.0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 不分流, 进样量 1  $\mu\text{L}$ , 进样口温度  $280^\circ\text{C}$ ; 升温程序: 初始温度  $80^\circ\text{C}$  (保持 1 min), 以  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至  $200^\circ\text{C}$ , 以  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至  $215^\circ\text{C}$ , 以  $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至  $260^\circ\text{C}$ , 以  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至  $270^\circ\text{C}$  (保持 3 min).

#### 1.4.2 质谱条件

离子源温度  $280^\circ\text{C}$ , 传输线温度  $280^\circ\text{C}$ , EI 源 (20 eV); 选择反应监测模式 (MRM, 见表 2), 碰撞器为高纯氦气; 碰撞压力 2.0 mTorr (266 mPa).

#### 1.5 质量保证与质量控制 (QA/QC)

实验用所有玻璃器皿经稀甲醇 (20%), 去离子水依次冲洗干净, 烘干后再于  $300^\circ\text{C}$  的马弗炉中灼烧 12 h. 使用前所有玻璃器皿再分别用丙酮荡洗 3 次. 在整个前处理过程中尽量减少与空气的接触, 减少来自室内环境的污染. 实验所用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜对 OPFRs 的吸附小于 8%<sup>[28]</sup>, 可能造成污水中浓度变低, 但在可接受范围之内.

在分析过程中, 进行了严格的质量表征与质量控制措施, 包括方法空白、空白加标、空白加标平行样、基质加标、基质加标平行样, 平行样数量为 3 个; 在实际样品分析时, 每批样品设置一个流程空白, 并在预处理前向所有样品加入回收率指示物标样 TBP-D27, 用于监控整个操作过程的回收率, 数据未进行回收率校正. 标准曲线与实际样品中均加入内标物 PCB-141, 用于消除仪器的不稳定性.

10 种 OPFRs 目标物, TBP-D27 以及 PCB-141 的保留时间, 定性定量离子以及碰撞能见表 2. 采用 7 点校正曲线进行定量, 标准曲线的浓度范围为 1 ~ 500  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 回归方程呈良好线性关系. 以 3 倍信噪比为定量检出限 (LOD), 10 种 OPFRs 的 LOD 为 0.15 ~ 3.691  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

水样与泥样空白加标的分析结果见表 3, 对于

TiBP、TBP、TCEP、TCPP、TDCPP、TBEP、TPhP, 方法取得了良好的回收率以及重复性. 但对于 TEP、TPrP 以及 TEHP 方法回收率较差, TEP 和 TPrP 两者的  $\lg K_{ow}$  分别为 0.8 和 1.87, 易溶于水, 易挥发, 可能在实验中损失较多. 文献[29]测定灰尘中的

TEP 回收率则最高只有 31%, 文献[30]测定东江表层沉积物中的 TEP 回收率为 20%. TEHP 的  $\lg K_{ow}$  为 9.49, 极性弱, 难溶于水, 并不易挥发, 可能粘在玻璃器皿壁上损失. 因此, TEP、TPrP 和 TEHP 这 3 种化合物在后续计算中, 未考虑.

表 2 10 种 OPFRs 的质谱条件和化学性质<sup>1)</sup>

Table 2 Mass spectrometry conditions and chemical properties of 10 OPFRs

化合物	$\lg K_{ow}$	保留时间/min	母子离子对 ( $m/z$ )	碰撞能/eV	R
TEP	0.80	4.93	155 → 99 <sup>a</sup> 155 → 127 <sup>b</sup>	5	0.997
TPrP	1.87	6.90	99 → 99 <sup>a</sup> 141 → 99 <sup>b</sup>	5	0.996
TiBP	3.60	7.88	99 → 99 <sup>a</sup> 99 → 81 <sup>b</sup>	5	0.996
TBP	4.00	9.06	99 → 99 <sup>a</sup> 155 → 99 <sup>b</sup>	5	0.996
TCEP	1.44	10.32	249 → 249 <sup>a</sup> 249 → 187 <sup>b</sup>	5	0.998
TCPP	2.59	10.63	99 → 99 <sup>a</sup> 125 → 99 <sup>b</sup>	5	0.998
TDCPP	3.65	14.78	209 → 99 <sup>a</sup> 191 → 75 <sup>b</sup>	5	0.999
TBEP	3.75	15.32	85 → 85 <sup>a</sup> 85 → 67 <sup>b</sup>	5	0.997
TPhP	4.59	15.62	326 → 325 <sup>a</sup> 326 → 215 <sup>b</sup>	5	0.996
TEHP	9.49	15.89	99 → 99 <sup>a</sup> 113 → 71 <sup>b</sup>	5	0.997
TBP-D27	—	8.88	103 → 103 <sup>a</sup> 103 → 83 <sup>b</sup>	5	—
PCB-141	—	15.05	372 → 302 <sup>a</sup> 374 → 302 <sup>b</sup>	30	—

1) a 表示定量离子, b 表示定性离子, “—”表示无

表 3 目标物的检出限, 基质加标的回收率及相对标准偏差<sup>1)</sup>

Table 3 Detection limits, recoveries and relative standard deviations of spiked blanks

目标物	定量检出限 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	水样基质加标 ( $n=3$ )		泥样基质加标 ( $n=3$ )	
		平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
TEP	0.22	33	53	3	69
TPrP	0.18	46	36	65	28
TiBP	0.15	60	15	68	5
TBP	0.67	82	9	106	11
TCEP	3.69	70	5	88	18
TCPP	1.41	105	8	98	16
TDCPP	1.20	117	3	107	2
TBEP	1.17	96	5	97	7
TPhP	0.81	91	8	43	18
TEHP	1.41	21	24	83	7
TBP-D27	—	99	10	83	15

1) TBP-D27 表示回收率指示物, “—”表示无

## 1.6 OPFRs 排放量计算公式

通过污水中 OPFRs 的排放 [ $Q_1, \text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ ] 量见公式(1).

$$Q_1 = 10 \times W \times c \quad (1)$$

式中,  $W$  指污水厂日处理量 ( $\text{万t}\cdot\text{d}^{-1}$ );  $c$  指污水厂出水中  $\sum$  OPFRs 含量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ); 剩余污泥中 OPFRs 的排放量 [ $Q_2, \text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$ ] 见公式(2).

$$Q_2 = \delta \times W \times C \quad (2)$$

式中,根据报道每万吨污水经处理后产泥量(按含水率90%计)一般约为10~20 t<sup>[31]</sup>,当污泥产量为日处理量的0.1%时, $\delta=0.01$ ;当污泥产量为日处理量的0.2%时, $\delta=0.02$ ;C指污水厂剩余污泥中 $\sum$ OPFRs含量( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 OPFRs 的浓度水平与组成

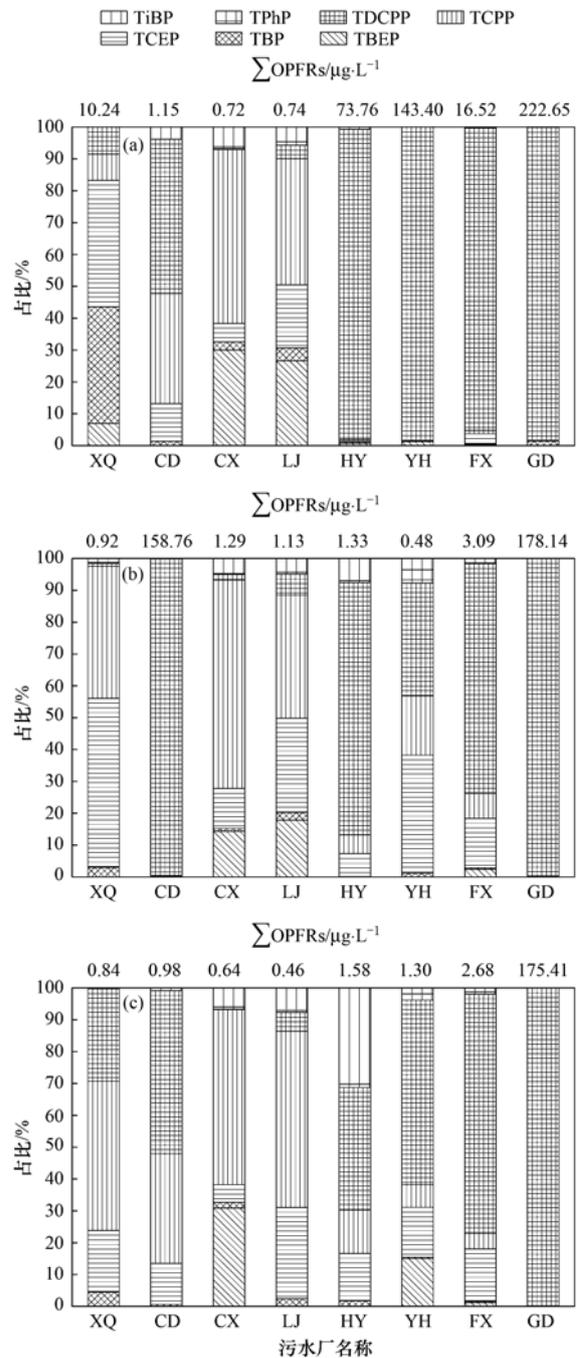
#### 2.1.1 进水

在XQ中TiBP未检出,在CD中TBEP和TPhP未检出,其余均被检出.计算得到OPFRs总量浓度范围为0.74~222.65  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,均值为65.56  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [图3(a)].HY、YD、GD的进水中OPFRs含量较高,其中GD最高.HY位于苏州市工业园区,YD位于苏州市吴江经济开发区,GD为吴中区处理规模最大的污水厂并且主要接受周围地区的工业废水(表1),三者周围地区有较多塑料厂、电子厂、服装厂、金属制品厂以及建材厂,这些类型工厂的废水中含有较多OPFRs,随着排水管道进入污水厂,是导致其进水TP中OPFRs含量较高的原因.氯代类以及芳香类的OPFRs主要作为塑料制品、纺织物、电子设备以及建筑、家装材料的阻燃添加剂<sup>[32]</sup>,所以这些类型工厂的废水中含有较多OPFRs.其他污水处理厂进水类型均为生活废水;工业废水(1:1),且附近没有集中的工厂,所以OPFRs含量较低.

TCEP、TCPP、TDCPP以及TBEP为进水中主要成分,其中TDCPP含量最高,最大达到218.81  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均浓度为56.09  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,可见污水中的TDCPP在7种OPFRs中污染最严重,这可能与氯代类OPFRs存在相对较大的需求量有关<sup>[33]</sup>.由于本方法对TEP以及TEHP较低的回收率,可能低估了两者的污染水平.

#### 2.1.2 二沉池出水

计算得到OPFRs在二沉池出水中总量浓度范围为0.48~178.14  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,均值为43.14  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .TCEP、TCPP、TDCPP为二沉池出水中主要成分,组成与进水相似.氧化沟工艺处理后的氧化沟出水中OPFRs的含量为0.92  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [图3(b)],去除率为89.3%,在氧化沟基本得到去除.CX和LJ经过A<sup>2</sup>/O生物池处理后出水与进水中OPFRs比较无显著性差异( $P > 0.05$ );HY、YD、FX以及GD在二沉池出水中OPFRs浓度降低,去除率分别为



(a)进水, (b)二沉池出水, (c)污水厂出水

图3 污水中7种OPFRs组成以及浓度

Fig. 3 Composition and concentration of seven OPFRs in sewage

98.2%、99.6%、81.1%、20.0%,其中GD去除率较低,可能是因为GD进水中OPFRs总量基数较大,其他3个污水厂中OPFRs基本得到去除;CD二沉池出水中OPFRs浓度高于进水,生物池是A<sup>2</sup>/O工艺的核心,主要通过活性污泥的降解和吸附作用去除污水中的有机污染物,吸附到污泥上的有机污染物可能随污泥回流,再次进入污水而解吸出部分有机污染物<sup>[34]</sup>,导致二沉池出水浓度升高.

2.1.3 出水

计算得到在污水厂出水中总量浓度范围为 0.46 ~ 175.41  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 均值为 22.99  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [图 3 (c)]. Kang<sup>[17]</sup> 测得的污水处理厂出水中 14 种 OPFRs, 浓度为 (833 ± 175)  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , 澳大利亚一家污水处理厂出水中测得的浓度为 34 ~ 7777  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[27]</sup>, 均低于本研究测得出水中 OPFRs 的浓度水平. TCEP、TCPP、TDCPP 为污水厂出水中主要成分, 组成与二沉池出水以及进水相似, 这 3 种 OPFRs 的  $\lg K_{ow}$  值均小于 4, 所以倾向于溶解在水中; XQ、CD、HY、GD 出水中未检出 TBEP. 除了 CD 在出水中浓度明显降低, 其他污水厂出水中 OPFRs 浓度较二沉池出水没有明显降低 ( $P > 0.05$ ), 在生物池中基本去除.

通过 SPSS 软件相关性分析得到, 除了 TBP 的去除率与停留时间为负相关, 其他 OPFRs 的去除率

与停留时间无关(表 4), 考虑到 TBP 在进水与出水中含量均很低, 因此关于去除率的计算, 直接用出水浓度与进水浓度进行计算. 氧化沟工艺对 OPFRs 总量平均去除率为 92%, 有很高的去除率, 除了 TPhP 去除率为 34% 以外, 其他达到 53% ~ 100%, 平均去除率为 75%.  $\text{A}^2/\text{O}$  工艺对 OPFRs 总量去除率为 11% ~ 99%, 平均为 57%, 差异性较大. 可能是因为氧化沟工艺具有较低的有机负荷和较长的污泥龄<sup>[35]</sup>, 因此相比  $\text{A}^2/\text{O}$  工艺, 氧化沟工艺能保证较好的处理效果.  $\text{A}^2/\text{O}$  工艺对 TBEP、TBP 有较高的去除率, 氯代类的 OPFRs TCEP、TCPP、以及 TDCPP 去除率很低, 这与瑞士<sup>[36]</sup> 的污水处理厂研究结果一致, 因为氯代类的 OPFRs 由于自身结构, 受到位阻效应的影响, 使其在污水处理过程很难被降解去除<sup>[37]</sup>, 随着出水排入河道内, OPFRs 在污水处理厂去除效率与其化学稳定性有关.

表 4 氧化沟与  $\text{A}^2/\text{O}$  工艺 OPFRs 去除率比较<sup>1)</sup>/%

Table 4 Comparison of OPFRs removal efficiency between the oxidation ditch process and  $\text{A}^2/\text{O}$  process/%

污水厂名称	TBEP	TBP	TCEP	TCPP	TDCPP	TPhP	TiBP	总量去除率
XQ	100	99	96	53	72	34	—	92
CD	—	61	7	15	10	—	81	15
CX	8	35	15	10	8	13	13	11
LJ	100	63	11	14	13	70	5	38
HY	100	90	15	33	99	62	10	98
YD	89	66	46	33	99	42	45	99
FX	44	24	18	25	87	16	15	84
GD	100	98	19	50	20	88	87	21
$\text{A}^2/\text{O}$ 工艺平均去除率	74	62	19	26	48	49	37	57
相关性(停留时间)	-0.487	-0.766*	-0.152	-0.374	0.375	-0.640	-0.536	

1) “—”表示未检出, \*表示在 0.05 级别, 相关性显著

2.2 污泥中 OPFRs 的浓度水平与分布特征

生物池污泥中 OPFRs 检出率不同, TBEP 和 TCEP 在生物池(包括厌氧、缺氧和好氧段)活性污泥中的检出率为 100%. TBEP 随着生物池处理, 浓度逐渐降低; TCEP 浓度没有明显变化 ( $P > 0.05$ ). TCPP 和 TPhP 在厌氧段活性污泥中均未检出, TDCPP 仅在两个污水厂生物池中检出, 其余均未检出. TBP 在缺氧段仅在一家污水处理厂中检出, 浓度为 106.01  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . TDCPP 随着处理过程, 浓度逐渐升高, 检出率由 25% 升至 71%. TPhP 只在 2 个污水处理厂中微量检出, 浓度小于 0.5  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

在氧化沟工艺剩余污泥中除了 TPhP 以外, 其余 OPFRs 均被检出, 剩余污泥中 OPFRs 总含量(以干重计, 下同)为 596.24  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均含量为 85.18  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (见图 4). 在 7 个  $\text{A}^2/\text{O}$  工艺的污水

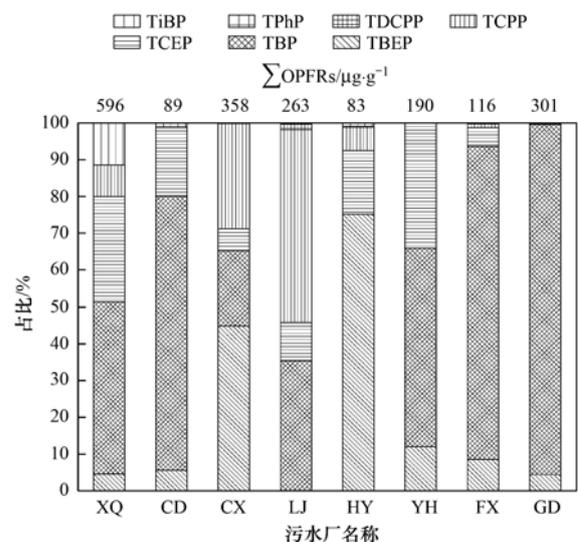


图 4 剩余污泥中 OPFRs 组成以及总量

Fig. 4 Composition and total amount of OPFRs in waste sludge  
 处理厂的剩余污泥中 TiBP 检出率为 0%, TCPP 检

出率为 43%，A<sup>2</sup>/O 工艺剩余污泥中 TBEP 和 TPtP 的检出率为 100%。A<sup>2</sup>/O 工艺剩余污泥中 OPFRs 总含量为 83 ~ 358  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Cristale 等<sup>[25]</sup>在西班牙 5 所污水处理厂剩余污泥中测得的 10 种 OPFR 含量为 35.3 ~ 9 980  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ，Pang 等<sup>[22]</sup>在河南省的 18 个城市的 24 污水处理厂剩余污泥中测得的 6 种 OPFRs 的含量为 38.6 ~ 508  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，均低于本研究测得的剩余污泥中 OPFRs 的浓度水平。HY 剩余污泥中主要成分为 TBEP，可能是因为 HY 进水中 TBEP 浓度较高。XQ、CD、YD、FX、GD、CX、LJ 剩余污泥中主要成分为 TBP，可能是因为 TBP 的相对分子质量较大，且  $\lg K_{ow}$  值大于 4，所以更倾向于吸附在污泥上。

### 2.3 OPFRs 的排放量

OPFRs 可以随着污水厂出水直接进入河道，输

出的剩余污泥在农业中用作肥料，又是潜在的二次污染来源。在自然水体与土壤中均检测出 OPFRs，在我国北京的地表水中检测出了 14 种 OPFRs，总含量为 3.24 ~ 10 945  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ，平均含量为 954  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[38]</sup>；在汇入渤海的 40 条河流里检测到 14 种 OPFRs 总含量为 9.6 ~ 1 549  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ，平均为 300  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[6]</sup>；太湖水体中 OPFRs 的测得总含量为 375 ~ 3 079  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ，太湖底泥中 OPFRs 总含量水平为 42 ~ 680  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，中值为 188  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[39]</sup>。因此，为评估污水厂对生态环境的风险，估算污水厂污水和污泥排入环境的 OPFRs 排放量尤为重要。计算得到污水厂通过出水 OPFRs 的日排放量范围为 36.69 ~ 2 177.12  $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ （表 5）。通过污泥 OPFRs 的日排放量最小为 3.57 ~ 7.15  $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$ ，最大为 47.70 ~ 95.40  $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$ 。

表 5 污水厂日处理量、OPFRs 日排放量以及输出途径

Table 5 Daily processing capacity, OPFRs daily emissions, and output in WWPTs

污水厂名称	日处理量 /万 $\text{t}\cdot\text{d}^{-1}$	出水中 $\sum$ OPFRs 含量 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	污水中 OPFRs 排放量/ $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$	剩余污泥中 $\sum$ OPFRs 含量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	污泥中 OPFRs 排放量/ $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$	污泥 处置方式
XQ	8.00	0.83	66.57	596.24	47.70 ~ 95.40	农肥
CD	4.00	0.92	36.69	89.32	3.57 ~ 7.15	农肥
CX	4.00	1.18	47.39	357.88	14.32 ~ 28.63	农肥
LJ	8.50	0.71	60.63	262.64	22.32 ~ 44.65	农肥
HY	15.00	1.20	179.73	82.86	12.43 ~ 24.86	农肥
YD	6.00	36.29	2177.12	189.07	11.34 ~ 22.69	农肥
FX	18.00	1.30	233.42	115.96	20.87 ~ 41.75	农肥
GD	15.00	0.41	61.18	300.85	45.13 ~ 90.25	热电厂焚烧

### 3 结论

(1) TCEP、TCPP、TDCPP 为污水厂进水与出水中主要成分，这 3 种 OPFRs 的  $\lg K_{ow}$  值均小于 4，所以倾向于溶解在水中，氯代类的 OPFRs 去除效果差。TBP 的相对分子质量较大，且  $\lg K_{ow}$  值大于 4，所以更倾向于吸附在污泥上。

(2) 本研究测得的 OPFRs 浓度高于其他国内外研究，为评估污水厂对生态环境的风险，因此估算污水厂污水和污泥排入环境的 OPFRs 排放量尤为重要。

(3) 采取氧化沟工艺的 XQ 污水厂对 OPFRs 总量平均去除率为 92%，对 OPFRs 有很好地去除效率；采取 A<sup>2</sup>/O 工艺的污水厂 OPFRs 的总量平均去除率为 57%，去除率范围在 11 ~ 99%，差异性较大。OPFRs 在生物池以及氧化沟处理后基本去除，OPFRs 在污水处理厂中的去除效率与其化学稳定性有关。

### 参考文献:

- [1] Solbu K, Thorud S, Heresson M, *et al.* Determination of airborne trialkyl and triaryl organophosphates originating from hydraulic fluids by gas chromatography-mass spectrometry: development of methodology for combined aerosol and vapor sampling [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, **1161** (1-2): 275-283.
- [2] Chen D, Letcher R J, Chu S G. Determination of non-halogenated, chlorinated and brominated organophosphate flame retardants in herring gull eggs based on liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, **1220**: 169-174.
- [3] Gao Z Q, Deng Y H, Hu X B, *et al.* Determination of organophosphate esters in water samples using an ionic liquid-based sol-gel fiber for headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-flame photometric detector [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, **1300**: 141-150.
- [4] Brandsma S H, De Boer J, Leonards P E G, *et al.* Organophosphorus flame-retardant and plasticizer analysis, including recommendations from the first worldwide interlaboratory study [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013, **43**: 217-228.
- [5] 高立红, 厉文辉, 史亚利, 等. 有机磷酸酯阻燃剂分析方法及其污染现状研究进展 [J]. *环境化学*, 2014, **33** (10): 1750-1761.

- Gao L H, Yan W H, Shi Y L, *et al.* Analytical methods and pollution status of organophosphate flame retardants [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, **33**(10): 1750-1761.
- [6] Wang R M, Tang J H, Xie Z Y, *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.
- [7] 印红玲, 李世平, 叶芝祥, 等. 成都市大气 PM<sub>2.5</sub> 中有机磷阻燃剂的污染水平及来源 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(10): 3566-3572.
- Yin H L, Li S P, Ye Z X, *et al.* Pollution level and sources of organic phosphorus esters in airborne PM<sub>2.5</sub> in Chengdu City [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(10): 3566-3572.
- [8] 印红玲, 李世平, 叶芝祥, 等. 成都市土壤中有机磷阻燃剂的污染特征及来源分析 [J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(2): 606-613.
- Yin H L, Li S P, Ye Z X, *et al.* Pollution characteristics and sources of OPEs in the soil of Chengdu City [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(2): 606-613.
- [9] 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.
- [10] 李静, 王俊霞, 许婉婷, 等. 道路灰尘中有机磷阻燃剂污染特征及人体暴露 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(10): 4220-4227.
- Li J, Wang J X, Xu W T, *et al.* Contamination characteristics and human exposure to organophosphate flame retardants in road dust from Suzhou City [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4220-4227.
- [11] Liu S L, Zhang H, Hu X H, *et al.* Analysis of organophosphate esters in sediment samples using gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, **44**(2): 192-197.
- [12] Santín G, Eljarrat E, Barceló D. Simultaneous determination of 16 organophosphorus flame retardants and plasticizers in fish by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, **1441**: 34-43.
- [13] Ding J J, Xu Z M, Huang W, *et al.* Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in human placenta in Eastern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **554-555**: 211-217.
- [14] Liu X S, Ji K, Jo A, *et al.* Effects of TDCPP or TPP on gene transcriptions and hormones of HPG axis, and their consequences on reproduction in adult zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, **134-135**: 104-111.
- [15] Kanazawa A, Saito I, Araki A, *et al.* Association between indoor exposure to semi-volatile organic compounds and building-related symptoms among the occupants of residential dwellings [J]. *Indoor Air*, 2010, **20**(1): 72-84.
- [16] Dishaw L V, Powers C M, Ryde I T, *et al.* Is the PentaBDE replacement, tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP), a developmental neurotoxicant? Studies in PC12 cells [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2011, **256**(3): 281-289.
- [17] Liang K, Liu J F. Understanding the distribution, degradation and fate of organophosphate esters in an advanced municipal sewage treatment plant based on mass flow and mass balance analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **544**: 262-270.
- [18] Fries E, Püttmann W. Monitoring of the three organophosphate esters TBP, TCEP and TBEP in river water and ground water (Oder, Germany) [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, **5**(2): 346-352.
- [19] Bester K. Comparison of TCP concentrations in sludge and wastewater in a typical German sewage treatment plant-comparison of sewage sludge from 20 plants [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, **7**(5): 509-513.
- [20] 陈斌. 污水处理厂污泥堆肥及其农业应用的基础研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
- Chen B. Basic research on the sewage sludge compost and its application in agriculture [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014.
- [21] Martínez-Carballo E, González-Barreiro C, Sitka A, *et al.* Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of Austria [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **388**(1-3): 290-299.
- [22] Pang L, Yuan Y T, He H, *et al.* Occurrence, distribution, and potential affecting factors of organophosphate flame retardants in sewage sludge of wastewater treatment plants in Henan Province, Central China [J]. *Chemosphere*, 2016, **152**: 245-251.
- [23] 张建. 水解酸化强化 A<sup>2</sup>/O 工艺除磷效能的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- Zhang J. Enhancement of phosphate removal from anaerobic anoxic-oxic process by hydrolysis and acidification [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [24] 许莉, 徐高田, 王国华, 等. 污泥处理过程中厌氧再释磷的影响因素研究 [J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(4): 789-794.
- Xu L, Xu G T, Wang G H, *et al.* Factors influencing the re-release of anaerobic phosphorus in SBR sludge treatment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, **30**(4): 789-794.
- [25] Cristale J, Ramos D D, Dantas R F, *et al.* Can activated sludge treatments and advanced oxidation processes remove organophosphorus flame retardants? [J]. *Environmental Research*, 2016, **144**: 11-18.
- [26] 刘世龙, 张华, 胡晓辉, 等. 固相萃取-气质联用检测水样中的有机磷酸酯 [J]. *环境化学*, 2015, **34**(12): 2298-2300.
- [27] He C, Wang X Y, Thai P, *et al.* Development and validation of a multi-residue method for the analysis of brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust [J]. *Talanta*, 2017, **164**: 503-510.
- [28] Liang K, Niu Y M, Yin Y G, *et al.* Evaluating the blank contamination and recovery of sample pretreatment procedures for analyzing organophosphorus flame retardants in waters [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **34**: 57-62.
- [29] Van den Eede N, Dirtu A C, Neels H, *et al.* Analytical developments and preliminary assessment of human exposure to organophosphate flame retardants from indoor dust [J]. *Environment International*, 2011, **37**(2): 454-461.
- [30] 阮伟, 谭晓欣, 罗孝俊, 等. 东江表层沉积物中的有机磷系阻燃剂 [J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(9): 2394-2400.
- Ruan W, Tan X X, Luo X J, *et al.* Organophosphorus flame retardants in surface sediments from Dongjiang River [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(9): 2394-2400.

- [31] 毛华臻. 市政污泥水分分布特性和物理化学调理脱水的机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.  
Mao H Z. Study on the moisture distribution of sewage sludge and the mechanism of physical and chemical pre-treatment [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [32] Stevens R, Van Es D S, Bezemer R, *et al.* The structure-activity relationship of fire retardant phosphorus compounds in wood[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(4): 832-841.
- [33] Ingerowski G, Friedle A, Thumulla J. Chlorinated ethyl and isopropyl phosphoric acid triesters in the indoor environment-An inter-laboratory exposure study[J]. *Indoor Air*, 2001, **11**(3): 145-149.
- [34] 周园, 孙敏. 净水厂污泥中多环芳烃解吸试验研究[J]. *当代化工*, 2014, **43**(5): 672-674.  
Zhou Y, Sun M. Study on desorption of PAHs in sludge from drinking water plants [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2014, **43**(5): 672-674.
- [35] 蔡亚希. 氧化沟水力特性和结构优化的数值模拟研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2015.  
Cai Y X. Numerical simulation on hydraulic characteristics and structural optimization in an oxidation ditch [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2015.
- [36] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(19): 7423-7429.
- [37] Meyer J, Bester K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2004, **6**(7): 599-605.
- [38] Shi Y L, Gao L H, Li W H, *et al.* Occurrence, distribution and seasonal variation of organophosphate flame retardants and plasticizers in urban surface water in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **209**: 1-10.
- [39] 严小菊. 典型有机磷酸酯阻燃剂在太湖水体和底泥中存在水平和分布特征[D]. 南京: 南京大学, 2013.  
Yan X J. Occurrence and distribution of typical organophosphorus ester flame retardants in the surface water and sediment in Taihu Lake [D]. Nanjing: Nanjing University, 2013.



## CONTENTS

Estimation of Fine Particle (PM <sub>2.5</sub> ) Emission Inventory from Cooking: Case Study for Shanghai	WANG Hong-li, JING Sheng-ao, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1971)
Chemical Characterization, Spatial Distribution, and Source Identification of Organic Matter in PM <sub>2.5</sub> in summertime Shanghai, China	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, JING Sheng-ao, <i>et al.</i> (1978)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Salts in PM <sub>2.5</sub> in the Southern Suburbs of Beijing	GAO Han-yu, WEI Jing, WANG Yue-si (1987)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust PM <sub>2.5</sub> During Spring in Tianjin Using the Quadrat Sampling Method	ZHAO Jing-qi, JI Ya-qin, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (1994)
HONO Pollution Characteristics and Nighttime Sources During Autumn in Guangzhou, China	TIAN Zhi-lin, YANG Wen-da, YU Xiao-fang, <i>et al.</i> (2000)
Sulfur Sources and Oxidation Pathways in Summer Aerosols from Nanjing Northern Suburbs Using S and O Isotopes	HAN Xun, REN Jie, CHEN Shan-li, <i>et al.</i> (2010)
Methods for Determining and Applications of High-Resolution Vehicle Emission Inventory at County Scale	FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (2015)
Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emitted from Typical Industrial Biomass Boilers	LIN Yu-jun, BAI Li, WANG Huan-xiang, <i>et al.</i> (2023)
Research of Parameter Uncertainty for the HSPF Model Under Different Temporal Scales	PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, MA Wen-jing (2030)
Contribution of Nitrogen Sources in Water Sources by Combining Nitrogen and Oxygen Isotopes and SIAR	JIN Zan-fang, ZHANG Wen-liao, ZHENG Qi, <i>et al.</i> (2039)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, ZHAO Yong-hui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2048)
Fluorescent Characteristics and Environmental Significance of Particulate Organic Matter in Lake Taihu, China	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (2056)
Distribution and Settlement of Microplastics in the Surface Sediment of Yangtze Estuary	ZHU Xiao-tong, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (2067)
Water Chemistry and Characteristics of Dissolved Organic Carbon During the Wet Season in Wulixia Reservoir, SW China	LU Xiao-xuan, LI Qiang, JIN Zhen-jiang, <i>et al.</i> (2075)
Bioavailability of Dissolved Organic Carbon in Rivers for Typical Vegetation Types in the Permafrost Regions on the Qinghai-Tibet Plateau	MA Xiao-liang, LIU Gui-min, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (2086)
Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) and Relationship with Dissolved Heavy Metals in a Peri-urban and an Urban River	LIANG Meng-qi, SHAO Mei-ling, CAO Chang-li, <i>et al.</i> (2095)
Migration and Transformation of Dissolved Organic Matter in Karst Water Systems and an Analysis of Their Influencing Factors	ZHANG Lian-kai, LIU Peng-yu, QIN Xiao-qun, <i>et al.</i> (2104)
Source and Distribution of Dissolved Metal Ions in the Backwater Area of Pengxi River in Three Gorges Reservoir	ZHAO Xiao-song, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2117)
Differences in Diffusive Fluxes of Nutrients from Sediment Between the Natural River Areas and Reservoirs in the Lancang River Basin	WANG Xue, CHENG Bao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (2126)
Nutrient Distribution Characteristics of the Sediment-water System in the Xiangxi River During the Impoundment of TGR	SU Qing-qing, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2135)
Effects of Submerged Macrophytes on Different Phosphorus Fractions in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, GAO Shun-feng, WAN Rui, <i>et al.</i> (2145)
Distribution Characteristics and Fluxes of Nitrogen and Phosphorus at the Sediment-water Interface of Yuqiao Reservoir	WEN Shuai-long, GONG Wan-qing, WU Tao, <i>et al.</i> (2154)
Distribution of Phosphorus Fractions in Surface Sediments of Minjiang Mainstreams	YANG Geng, QIN Yan-wen, HAN Chao-nan, <i>et al.</i> (2165)
Nitrate Uptake Kinetics and Correlation Analysis in an Agricultural Drainage Ditch	LI Ru-zhong, YIN Qi-he, GAO Su-di, <i>et al.</i> (2174)
Influencing Factors for Phosphorus Removal by Modified Bio-ceramic Substrates Coated with ZnAl-LDHs Synthesized by Different Modification Conditions	XIANG Yang, ZHANG Xiang-ling, LEI Yu, <i>et al.</i> (2184)
Removal of Odorants in Drinking Water Using VUV/Persulfate	SUN Xin, SHI Lu-xiao, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (2195)
Degradation of OG with Peroxymonosulfate Activated by a MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -graphene Hybrid	XIA Wen-jun, LIU Feng, HAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism of As(V) Removal from Water by Lanthanum and Cerium Modified Biochars	LI Jin, ZU Yan-qun, LI Gang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption of Dissolved Organic Matter with Different Relative Molecular Masses on Inorganic Minerals and Its Influence on Carbamazepine Adsorption Behavior	LIANG Yu, HE Jiang-tao, ZHANG Si (2219)
Pollution Characteristics of Organophosphorus Flame Retardants in a Wastewater Treatment Plant	SUN Jia-wei, DING Wei-nan, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (2230)
Enhanced Coagulation as a Pretreatment for Low Temperature Wastewater	LIU Hai-long, REN Yu-xia, ZHANG Zhong-min (2239)
Operating Characteristics and Fouling Characteristics of a RO Membrane System for Desalination of Dyeing Wastewater	TAN Yu-jun, ZHANG Ze-tian, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (2249)
Optimization of the Nitrogen Removal Performance on the CANON Process in a Biofilm Reactor: From FBBR to MBBR	FU Kun-ming, LI Hui, ZHOU Hou-tian, <i>et al.</i> (2256)
Microbial Community Dynamics During Two Sludge Granulation Processes	GAO Jing-feng, ZHANG Li-fang, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (2265)
Sludge Conditioning Performance of Polyaluminum, Polyferric, and Titanium Xerogel Coagulants	WANG Xiao-meng, WANG Xin, YANG Ming-hui, <i>et al.</i> (2274)
Effects of Heat and Heat-alkaline Treatments on Disintegration and Dissolved Organic Matter in Sludge	DAI Qin, ZHANG Wen-zhe, YU Pan-fen, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Formation of Partial Nitrification Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (2289)
Spatial and Temporal Variation of Mercury in Municipal Sewage Sludge in China	WANG Ning, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (2296)
Characteristics of N <sub>2</sub> O Release and Influencing Factors in Grass-type and Algae-type Zones of Taihu Lake During Summer	ZHENG Xiao-lan, WEN Shuai-long, LI Xin, <i>et al.</i> (2306)
Analysis of Greenhouse Gas Emission Characteristics and Their Influencing Factors in the Algae Zone of Lake Taihu	JIA Lei, PU Yi-ni, YANG Shi-jun, <i>et al.</i> (2316)
Dynamics of CO <sub>2</sub> and N <sub>2</sub> O in Seasonal Frozen Soil Profiles for a Typical Steppe in Inner Mongolia	LI Jin-bo, YAO Nan, LI Xiu, <i>et al.</i> (2330)
Characteristics of CO <sub>2</sub> Flux in a Mature Apple ( <i>Malus domestica</i> ) Orchard Ecosystem on the Loess Plateau	YANG Jian-feng, YANG Xiao-ni, WANG Jun-hua, <i>et al.</i> (2339)
Effects of Biochar Application Rates on Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, GUO Xiao-min, <i>et al.</i> (2351)
Short-Term Effects of Different Fertilization Treatments on Greenhouse Gas Emissions from Northeast Black Soil	LI Ping, LANG Man, LI Miao, <i>et al.</i> (2360)
Eukaryotic Micro-plankton Community Diversity and Characteristics of Regional Distribution in the Yellow Sea by ITS High-throughput Sequencing	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2368)
Influence of Different Patterns of Discharge on Microbial Diffusion in Municipal Treated Wastewater	LANG Xiu-lu, SONG Zhi-wen, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (2380)
Impact of Tourism on Bacterial Communities of Karst Underground River: A Case Study from Two Caves in Fengdu, Chongqing	LÜ Xian-fu, HE Qiu-fang, WANG Feng-kang, <i>et al.</i> (2389)
Diversity of the Microbial Community in Rice Paddy Soil with Biogas Slurry Irrigation Analyzed by Illumina Sequencing Technology	ZHU Jin-shan, ZHANG Hui, MA Lian-jie, <i>et al.</i> (2400)
Effect of Biochar Amendment on Physicochemical Properties and Fungal Community Structures of Cinnamon Soil	YAN Hai-tao, YIN Quan-yu, DING Song-shuang, <i>et al.</i> (2412)
Carbon Metabolism Characteristics of the Karst Soil Microbial Community for Pb-Zn Mine Tailings	FANG Jun-jia, LI Qiang, LIU Chang, <i>et al.</i> (2420)
Denitrification Characteristics and Community Structure of Aerobic Denitrifiers from Lake and Reservoir Sediments	KANG Peng-liang, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2431)
Investigation of the Coupling Mechanism Between Naphthalene Degradation and Denitrification of a Naphthalene Degraded Bacterial Consortium Under Denitrification	ZHANG Ze-yu, WANG Ming-xia, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2438)
Spatial Distribution Study and Pollution Assessment of Pb in Soils in the Xijiang River Drainage of Guangxi	ZHANG Yun-xia, SONG Bo, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2446)
Effects of Agricultural Activities on Soil Mercury Changes in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	CHEN Qiu-yu, SUN Song, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2456)
Screening and Identification of Arsenic-resistant Endophytic Bacteria from Different Rice Tissues ( <i>Oryza sativa</i> L.) in Different Growth Stages	WANG Bo-xun, WANG Xue-dong, DUAN Gui-lan (2464)
Characteristics of Mercury Transformation in Soil and Accumulation in Rice Plants in an Acidic Purple Paddy Soil Area	LI Yu-qin, SUN Tao, DENG Han, <i>et al.</i> (2472)
Life Cycle Environmental Impact Assessment on Different Modes of Greenhouse Vegetable Production in the North China Plain	XU Qiang, HU Ke-lin, LI Ji, <i>et al.</i> (2480)
Health Effects of PM <sub>2.5</sub> Based on Bacterial Toxicity Test and Transcriptional Analysis in Lungs of Mice	SONG Peng-cheng, LU Shu-yu, WEI Yong-jie, <i>et al.</i> (2489)
Socio-economic Factors Influencing the Spatial Distribution of PM <sub>2.5</sub> Concentrations in China: An Exploratory Analysis	DUAN Jie-xiong, ZHAI Wei-xin, CHENG Cheng-qi, <i>et al.</i> (2498)