

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心  
■ 出版 科学出版社



**2020**

Vol.41 No.3  
第41卷 第3期

目次

|                                                                     |                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 长江经济带 PM <sub>2.5</sub> 分布格局演变及其影响因素 .....                          | 黄小刚, 赵景波, 曹军骥, 辛未冬 (1013)                                                |
| 中国东海近海岛屿冬季与夏季气溶胶中水溶性离子化学组分特征及来源解析 .....                             | 方言, 曹芳, 范美益, 章炎麟 (1025)                                                  |
| 阳泉市秋冬季 PM <sub>2.5</sub> 化学组分及来源分析 .....                            | 王成, 闫雨龙, 谢凯, 李如梅, 徐扬, 彭林 (1036)                                          |
| 泰安市夏季 PM <sub>2.5</sub> 中正构烷烃和糖类化合物的化学组成及其来源 .....                  | 衣雅男, 侯战方, 杨千才, 刘晓迪, 李政, 孟静静, 燕丽, 魏本杰, 伏梦璇 (1045)                         |
| 黄山秋季大气颗粒物理化特性 .....                                                 | 卞逸舒, 银燕, 王红磊, 陈魁 (1056)                                                  |
| 北碚区气溶胶光学厚度特征及其与颗粒物浓度的相关性 .....                                      | 曾唯, 郝庆菊, 赵仲婧, 熊维霞, 陈俊江, 辛金元, 江长胜 (1067)                                  |
| 淄博市重点工业行业 VOCs 排放特征 .....                                           | 王雨燕, 王秀艳, 杜森, 白瑾丰, 杨文 (1078)                                             |
| 鄂州市大气 VOCs 污染特征及来源解析 .....                                          | 付昱萌, 杨红刚, 卢民瑜, 曾颜, 邹迎新 (1085)                                            |
| 浙江省汽车整车制造业挥发性有机物产排污系数 .....                                         | 滕富华, 杨忠平, 董事壁, 付超, 缪孝平, 顾震宇 (1093)                                       |
| 基于工艺过程的金属包装业 VOCs 污染特征 .....                                        | 王迪, 聂磊, 赵文娟, 张玮琦, 党鸿雁, 邵霞, 张新民 (1099)                                    |
| 薪柴和经济作物秸秆燃烧 VOCs 排放特征 .....                                         | 牛真真, 孔少飞, 严沁, 郑淑睿, 郑煌, 曾昕, 姚立全, 吴剑, 张颖, 吴方琪, 程溢, 覃思, 刘玺, 燕莹莹, 祁士华 (1107) |
| 精细化工园区工艺过程 VOCs 产生量核算方法 .....                                       | 叶茵韵, 田金平, 陈吕军 (1116)                                                     |
| 2017 年春季常州 HONO 观测及对大气氧化能力影响的评估 .....                               | 施晓雯, 戈逸峰, 张玉婵, 马嫣, 郑军 (1123)                                             |
| 中国工程机械使用特征及其尾气排放趋势 .....                                            | 庞凯莉, 张凯山, 马帅, 王帆 (1132)                                                  |
| 京津冀机场群飞机 LTO 大气污染物排放清单 .....                                        | 韩博, 孔魏凯, 姚婷玮, 王愚 (1143)                                                  |
| 在用汽油和柴油车排放颗粒物的粒径分布特征实测 .....                                        | 王瑞宁, 胡馨遥, 任洪娟, 马冬, 徐冲, 赵玺乾, 王孟昊, 徐为标, 安静宇, 黄成 (1151)                     |
| 参数选取对畜禽养殖业大气氨排放的影响: 以长三角地区为例 .....                                  | 张琪, 黄凌, 殷司徒, 王倩, 李红丽, 王杨君, 王军, 陈勇航, 李莉 (1158)                            |
| 乌海市煤矿区及周边春季降尘污染特征及来源分析 .....                                        | 吴红璇, 史常青, 张艳, 赵廷宁, 胡平, 刘韵, 陈童 (1167)                                     |
| 长江中下游地区丰水期河、湖水氢氧同位素组成特征 .....                                       | 李静, 吴华武, 周永强, 赵中华, 王晓龙, 蔡永久, 贺斌, 陈雯, 孙伟 (1176)                           |
| 伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素 .....                                           | 刘松韬, 张东, 李玉红, 杨锦媚, 邹霜, 王永涛, 黄兴宇, 张忠义, 杨伟, 贾保军 (1184)                     |
| 城镇化进程中新疆塔城盆地浅层地下水化学演变特征及成因 .....                                    | 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 朱亮, 陈坚 (1197)                                         |
| 基于 Sentinel-2 MSI 影像的河湖系统水体悬浮物空间分异遥感监测: 以安徽省升金湖与连接长江段为例 .....       | 王行行, 王杰, 崔玉环 (1207)                                                      |
| 黄土高原高浑浊水体 CDOM 光学特性及影响因素 .....                                      | 梁晓文, 郇田田, 王涛 (1217)                                                      |
| 人工强制混合充氧及诱导自然混合对水源水库水质改善效果分析 .....                                  | 温成成, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 林子深, 李衍庆, 杨尚业, 董亚军 (1227)                             |
| 滤速与水质对低温含铁锰氨地下水中氨去除的影响 .....                                        | 张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (1236)                                              |
| 太湖梅梁湾浮游动物群落结构长期变化特征 (1997~2017 年) .....                             | 杨佳, 周健, 秦伯强, 权秋梅, 黎云祥 (1246)                                             |
| 汤旺河水生硅藻群落及其与环境因子的关系 .....                                           | 薛浩, 王业耀, 孟凡生, 郑丙辉, 张铃松, 程佩璋 (1256)                                       |
| 盐龙湖水源生态净化系统 FG 和 MBFG 演替特征及水质响应性评价 .....                            | 王莲, 李璇, 马卫星, 邹立航, 赵强强, 丁成, 刘向阳 (1265)                                    |
| 三峡库区石盘丘小流域氮磷输出形态及流失通量 .....                                         | 陈仕奇, 龙翼, 严冬春, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 黄容 (1276)                                    |
| 化肥减量配施生物炭对紫色土坡耕地磷流失的影响 .....                                        | 罗东海, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 李娇, 高明 (1286)                                    |
| 利用铁改性方解石作为活性覆盖材料控制水体内源磷的释放 .....                                    | 柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 常明玥, 辛慧敏, 吴俊麟 (1296)                                      |
| 茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性 .....                                         | 范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 胡红梅, 杨伊宁, 周娜 (1308)                                       |
| 3 种典型多孔高温改性固废材料对磺胺二甲嘧啶的吸附特性 .....                                   | 王静, 朱晓丽, 韩自玉, 胡健, 秦之瑞, 焦文涛 (1319)                                        |
| 新制和老化微塑料对多溴联苯醚的吸附 .....                                             | 徐鹏程, 郭健, 马东, 葛蔚, 周震峰, 柴超 (1329)                                          |
| 三峡库区支流汝溪河沉积物重金属空间分布及生态风险 .....                                      | 方志青, 王永敏, 王训, 谢德体, 王定勇 (1338)                                            |
| 固城湖及出入湖河道表层水体、沉积物和鱼体中有机氯农药分布及风险评估 .....                             | 阚可聪, 谷孝鸿, 李红敏, 陈辉辉, 毛志刚, 曾庆飞 (1346)                                      |
| 衡水湖沉积物中典型持久性有机污染物污染特征与风险评估 .....                                    | 张嘉雯, 魏健, 吕一凡, 段亮, 刘利, 王俭, 孟淑锦 (1357)                                     |
| 北京某污水处理厂及接纳水体中典型有机磷酸酯的污染特征和风险评估 .....                               | 张振飞, 吕佳佩, 裴莹莹, 王春英, 郭昌胜, 徐建 (1368)                                       |
| 基于短程反硝化厌氧氨氧化的低碳源城市污水深度脱氮特性 .....                                    | 马斌, 许鑫鑫, 高茂鸿, 委燕, 彭永臻 (1377)                                             |
| PD-DPR 系统处理城市污水与高硝酸盐废水实现稳定亚硝酸盐积累和磷去除的特性 .....                       | 王秋颖, 于德爽, 赵骥, 王晓霞, 袁梦飞, 巩秀珍, 楚光玉, 何彤晖 (1384)                             |
| 中试 MBBR 反应器启动 CANON 工艺及其短程硝化 .....                                  | 付昆明, 杨宗珏, 廖敏辉, 靳怡然, 张晓航 (1393)                                           |
| 抗生素对耐药型反硝化菌反硝化过程及微生物群落结构的影响 .....                                   | 代莎, 李彭, 彭五庆, 刘玉学, 王拯, 何义亮, 亮根祥, 胡双庆 (1401)                               |
| 多次进水-曝气的好氧颗粒污泥系统实验 .....                                            | 张杰, 王玉颖, 李冬, 刘志成, 曹思雨 (1409)                                             |
| 剩余污泥碱性发酵产物对硝化过程及性能的影响 .....                                         | 邱圣杰, 刘瑾瑾, 李夕耀, 彭永臻 (1418)                                                |
| 硫酸盐对污泥高级厌氧消化过程中甲基汞迁移转化的影响 .....                                     | 何湘琳, 刘吉宝, 阴永光, 谭颖锋, 朱爱玲, 左壮, 高山, 解立平, 魏源送 (1425)                         |
| 工业城市农田土壤重金属时空变异及来源解析 .....                                          | 李艳玲, 卢一富, 陈卫平, 杨阳, 蔡斌 (1432)                                             |
| 耕地土壤重金属健康风险空间分布特征 .....                                             | 姬超, 侯大伟, 李发志, 包广静, 邓爱萍, 沈红军, 孙华 (1440)                                   |
| 黄河三角洲盐碱土根际微环境的微生物多样性及理化性质分析 .....                                   | 赵娇, 谢慧君, 张建 (1449)                                                       |
| 不同土地利用方式对土壤细菌分子生态网络的影响 .....                                        | 李冰, 李玉双, 魏建兵, 宋雪英, 史荣久, 侯永侠, 刘△瑶 (1456)                                  |
| 红壤丘陵区土壤有机碳组分对土地利用方式的响应特征 .....                                      | 章晓芳, 郑生猛, 夏银行, 胡亚军, 苏以荣, 陈香碧 (1466)                                      |
| 有机肥与无机肥配施对潮土 N <sub>2</sub> O 排放的影响 .....                           | 孙赫阳, 万忠梅, 刘德燕, 廖霞, 丁维新 (1474)                                            |
| 冬小麦吸收重金属特征及与影响因素的定量关系 .....                                         | 王怡雯, 芮玉奎, 李中阳, 苏德纯 (1482)                                                |
| 钙镁磷肥对石灰、海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响 .....                                     | 鄢德梅, 郭朝晖, 黄凤莲, 冉洪珍, 张鹏 (1491)                                            |
| 桉树遗态磷灰石材料对铅污染土壤的钝化修复效应 .....                                        | 方雅莉, 朱宗强, 赵宁宁, 朱义年, 李超, 张立浩 (1498)                                       |
| 外源亚精胺对 As <sup>5+</sup> 胁迫下水稻种子萌发和 As 吸收积累的影响 .....                 | 刘书锦, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠, 韩廿, 刘玉荣, 胡红青 (1505)                             |
| 《环境科学》征订启事 (1024)      《环境科学》征稿简则 (1092)      信息 (1226, 1264, 1417) |                                                                          |

# 北京某污水处理厂及受纳水体中典型有机磷酸酯的污染特征和风险评估

张振飞<sup>1,2</sup>, 吕佳佩<sup>2</sup>, 裴莹莹<sup>2</sup>, 王春英<sup>1</sup>, 郭昌胜<sup>2\*</sup>, 徐建<sup>2</sup>

(1. 江西理工大学资源与环境工程学院, 赣州 341000; 2. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

**摘要:** 有机磷酸酯 (organophosphate esters, OPEs) 在环境中普遍存在, 对生态系统和人体健康构成潜在的风险. 在优化固相萃取 (SPE) 前处理方法的基上, 建立了超高效液相色谱-质谱联用 (UPLC-MS/MS) 测定水体中 8 种 OPEs 的检测方法. 实验对比了不同 SPE 小柱、不同洗脱液和不同洗脱液体积对 8 种目标化合物的回收率. 结果发现, 使用 ENVI-18 柱富集 OPEs, 用 8 mL 含 25% (体积分数) 二氯甲烷的乙腈洗脱, 目标化合物加标回收率在 92.5% ~ 102.2%. 不同基质样品加标回收率为 88.5% ~ 116.1%, RSD 为 1.7% ~ 9.9%. 对北京某污水处理厂不同工艺和污水受纳河流水体上下游连续 6 d 取样检测, 污水厂出水中 OPEs 的浓度范围为 85.9 ~ 235.4 ng·L<sup>-1</sup>, 受纳河流下游的 6 d OPEs 平均浓度为 130.3 ng·L<sup>-1</sup>, 高于上游来水中浓度 (119.4 ng·L<sup>-1</sup>), 但低于污水处理厂出水平均总浓度 (162.5 ng·L<sup>-1</sup>). 结果表明, 污水处理厂不能完全去除 OPEs, 对磷酸三乙酯 (TEP) 和磷酸三(2-乙基己基) 酯 (TEHP) 存在负去除现象, 对其它 OPEs 的去除率在 14.1% ~ 84.9% 之间, 污水处理厂对总  $\sum$  OPEs 去除率为 50.0%. 污水处理厂出水中磷酸三苯酯 (TPhP) 存在中等风险 (RQ > 0.10), 其他有机磷酸酯的环境风险较低 (RQ < 0.10), 但其长期混合作用对受纳河流生态系统产生的生态危害不容忽视.

**关键词:** 有机磷酸酯 (OPEs); 固相萃取; 污水处理; 环境风险; 受纳水体

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)03-1368-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201908040

## Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Organophosphate Esters in Beijing Municipal Wastewater Treatment Plant and the Receiving Water

ZHANG Zhen-fei<sup>1,2</sup>, LÜ Jia-pe<sup>2</sup>, PEI Ying-ying<sup>2</sup>, WANG Chun-ying<sup>1</sup>, GUO Chang-sheng<sup>2\*</sup>, XU Jian<sup>2</sup>

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

**Abstract:** Organophosphate esters (OPEs) are ubiquitous in the environment and pose a potential threat to ecosystems and human health. A method for the determination of eight OPEs by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometer (UPLC-MS/MS) was established. The recovery rates of eight target compounds with different solid-phase extraction columns, different eluents, and different eluent volumes were compared. The results showed that using ENVI-18 column enrichment, OPEs were eluted with 8 mL acetonitrile containing 25% (volume fraction) dichloromethane, and the labeled recovery rate of the target compound was 92.5% - 102.2%. The recoveries of different matrix samples were 88.5% - 116.1% and relative standard deviation was 1.7% - 9.9%. The concentration range of 8 different detectable organophosphate esters in the effluent of sewage treatment plant is 85.9 - 235.4 ng·L<sup>-1</sup> during the six-day sampling process, permissive river downstream of the six-day  $\sum$  OPEs average total concentration was 130.3 ng·L<sup>-1</sup>, higher than the 119.4 ng·L<sup>-1</sup> upstream water concentration, but lower than the sewage treatment plant effluent concentration of total 162.5 ng·L<sup>-1</sup>. The study shows that the sewage treatment plant cannot completely remove OPEs; for triethyl phosphate (TEP) and 3 (2-ethyl hexyl) phosphate ester (TEHP) there exists a negative removal phenomenon, whereas for other OPEs the removal rate was between 14.1% and 84.9%, and the total  $\sum$  OPEs removal rate by the sewage plant was 50.0%. The TPhP in the effluent of the sewage treatment plant has medium environmental risk (RQ > 0.1), and other organophosphates have low environmental risk (RQ < 0.1); however, the long-term mixing effects of organophosphate esters on the ecosystem of the receiving river should not be ignored.

**Key words:** organophosphate esters (OPEs); solid phase extraction; sewage treatment; environmental risk; receiving water

溴代阻燃剂如多溴联苯醚 (PBDEs) 等因毒性高、对生态系统影响大而逐步在世界范围内被禁止

使用<sup>[1]</sup>. 作为溴代阻燃剂的替代产品, 有机磷阻燃剂因具有良好的阻燃作用和增塑效果, 被广泛应用

收稿日期: 2019-08-05; 修订日期: 2019-10-11

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07301005-003); 国家自然科学基金项目 (51208482)

作者简介: 张振飞 (1992 ~), 男, 硕士, 主要研究方向为持久性有机污染物在环境中的迁移转化, E-mail: zhang\_zhfei@163.com

\* 通信作者, E-mail: guocs@cras.org.cn

在食品包装、建筑材料、电子设备、纺织品、家具等产品中<sup>[1,2]</sup>.近年来,有机磷酸酯(organophosphate ester, OPEs)阻燃剂的需求量与生产量大幅增长,到2015年全球年产量约为68万t<sup>[3]</sup>.OPEs在使用过程中主要以物理添加剂的形式混合到材料中,在其生产、使用、处置过程中不可避免地经由各种途径进入环境中.目前已经在水体<sup>[4~6]</sup>、沉积物<sup>[7~9]</sup>、大气<sup>[10~12]</sup>、灰尘<sup>[13]</sup>和土壤<sup>[14,15]</sup>等多种介质中检测到OPEs.

进入水环境中的OPEs会在水生生物体内富集<sup>[16~18]</sup>.生物毒性研究表明,多种OPEs具有明显的神经毒性、致癌性和内分泌干扰效应等,如雄性大鼠暴露在OPEs中会导致大鼠心血管功能降低<sup>[19]</sup>.暴露在OPEs中斑马鱼的血液循环和激素发生明显变化<sup>[17]</sup>.磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)可以显著降低红细胞乙酰胆碱酯酶的活性,破坏甲状腺内分泌系统并具有神经毒性<sup>[20]</sup>.而磷酸三苯酯(TPhP)会降低神经突触和羧酸酯酶活动,表现出神经毒性、接触过敏和影响生育能力<sup>[3]</sup>.

环境中OPEs的污染来源、迁移转化及生态毒性已成为研究的焦点,其分析检测方法的研究也不断地更新和发展<sup>[21]</sup>.目前,检测OPEs的仪器方法有气相色谱(GC)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)和液相色谱-质谱联用技术(LC-MS/MS)等<sup>[21~23]</sup>.刘世龙等<sup>[24]</sup>用正己烷-丙酮混合液涡流振荡加超声提取,通过Florisorb固相萃取柱净化和乙酸乙酯洗脱转溶,使用气相色谱-质谱法同时测定了沉积物中8种OPEs,除磷酸三乙酯(TEP)外其它OPEs的回收率在80%~120%之间.梁钊等<sup>[25]</sup>将采集的水样经玻璃纤维膜过滤,HLB固相萃取柱净化后进样分析,14种OPEs在污水处理厂进水和出水中的回收率分别为52.1%~119%和43.6%~114%,其中磷酸三甲苯酯(TCrP)、磷酸二(2-乙基)己基二苯酯(EHDPP)和磷酸三(2-乙基己基)酯(TEHP)的回收率相对较低.目前,国内外对水体中OPEs的监测多采用固相萃取(SPE)等主动采样方法,不同类型的固相萃取柱应用于监测多种OPEs物质.由于OPEs的物理性质差异较大,例如磷酸三甲酯(TMP)极性较强,TEHP极性很弱,对SPE柱选择十分重要.相关研究发现HLB柱对TMP的萃取效率为23%,而其它SPE柱如C18和WAX等对TMP的回收率稍有提高,可以达到35%.Rodil等<sup>[26]</sup>考察了HLB和RP-18柱对9种OPEs的萃取效率,发现HLB柱对大部分OPEs的回收率在65%~90%之间,但是这两种萃取柱对TEHP的回收率均较差,分别为28%和21%.

目前,污水排放被认为是天然水体中OPEs的重要来源之一<sup>[27]</sup>.为了掌握城市污水处理厂对OPEs的去除效果,进一步完善污水中常见OPEs的分析方法并提高分析测定效率,本研究选取8种OPEs作为目标化合物,建立污水中目标物前处理及分析测定方法.从不同SPE柱种类、不同洗脱液和洗脱液体积、流动相、洗脱梯度、质谱条件等方面对前处理和测定方法进行优化,并通过对回收率和基质加标等质控参数的考察,分析方法的可靠性和精确性.将方法应用于实际水环境样品,连续6d采集北京市某污水处理厂的各工艺段出水样品和污水排放的受纳河流的上下游水样,调查有机磷酸酯物质在污水处理厂各处理单元的浓度水平与去除效率,分析城市污水和受纳河流水体中OPEs的污染水平和分布特征,并对其进行风险评估,以期为深入了解OPEs在城市水体中的来源、环境行为及最终归宿提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三苯酯(TPhP)、磷酸三丁氧基乙酯(TBEP)、磷酸三丙酯(TPrP)、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)和磷酸三(2-乙基己基)酯(TEHP)均购自Dr. Ehrenstorfer公司(德国).磷酸三正丁酯-d27(TnBP-d27)、TCPP-d18、磷酸三异丁酯(TiBP)购自Toronto Research Chemicals Inc.公司(加拿大).TPrP-d21购自Chiron AS公司(挪威).色谱纯甲醇、乙腈购自Fisher公司(Poole,英国),甲酸(FA)购自Sigma-Aldrich公司(Bellefonte,美国).

电喷雾电离(ESI)串联三重四级杆质谱仪(Xevo T-QS, Waters, MA, 美国); LabTech-MV5 氮吹浓缩仪; 超纯水由Mili-Q系统(Millipore, MA, 美国)制备.玻璃纤维滤膜(直径47 mm, 孔径0.45  $\mu\text{m}$ )与固相萃取柱Oasis HLB柱(6 mL, 500 mg)、ENV1-18柱(6 mL, 500 mg, Supelclean)、C18柱(6 mL, 500 mg, Supelclean)购自美国Waters公司.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 UPLC-MS/MS 测定条件

色谱条件:液相色谱柱为ACQUITY UPLC® BEH C18 (1.7  $\mu\text{m}$ , 50  $\times$  2.1 mm, Waters, MA, 美国),柱温40℃,进样量5  $\mu\text{L}$ ,流动相采用水/乙腈(A:水相含0.1%甲酸,B:乙腈),流速0.4 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>,梯度洗脱程序为:0~1 min 10% B, 1.1 min 30% B, 6~7 min 95% B, 7 min 95% B, 7.2 min 10% B.

质谱条件:质谱运行模式为正电离模式 ESI<sup>+</sup>、多反应选择离子监测(multiple reaction monitoring, MRM).电喷雾电离,氮气作为脱溶剂和雾化气体,毛细管电压为 0.5 kV,离子源和脱溶温度分别为 150℃和 400℃.氦气为碰撞气,仪器工作软件为 Masslynx 4.2.手动调谐结合自动调谐找到目标定量化合物的最佳质谱检测参数,包括母离子,碎片离子,锥孔能量,碰撞能量.各待测物检测参数见表 1.

表 1 目标物离子对及相应质谱参数<sup>1)</sup>

Table 1 Analyte ions and MS parameters

| OPEs     | 保留时间<br>/min | 母离子<br>( <i>m/z</i> ) | 子离子<br>( <i>m/z</i> ) | 去簇电压<br>/V | 碰撞能量<br>/V |
|----------|--------------|-----------------------|-----------------------|------------|------------|
| TEP      | 1.93         | 182.84                | 98.9 <sup>*</sup>     | 25         | 18         |
|          |              |                       | 126.9                 | 25         | 12         |
| TPnP     | 2.95         | 224.84                | 98.9 <sup>*</sup>     | 25         | 20         |
|          |              |                       | 141.0                 | 25         | 10         |
| TCEP     | 2.41         | 286.92                | 98.9 <sup>*</sup>     | 42         | 24         |
|          |              |                       | 124.9                 | 42         | 14         |
| TiBP     | 4.07         | 266.89                | 98.9                  | 26         | 15         |
|          |              |                       | 155.0                 | 26         | 8          |
| TPhP     | 3.18         | 326.84                | 98.9 <sup>*</sup>     | 42         | 20         |
|          |              |                       | 174.9                 | 42         | 12         |
| TCPP     | 2.95         | 328.98                | 247.0 <sup>*</sup>    | 2          | 8          |
|          |              |                       | 288.0                 | 2          | 2          |
| TBEP     | 4.44         | 399.03                | 199.0                 | 2          | 14         |
|          |              |                       | 299.1 <sup>*</sup>    | 2          | 12         |
| TEHP     | 4.09         | 435.03                | 115.0                 | 36         | 46         |
|          |              |                       | 321.1 <sup>*</sup>    | 36         | 18         |
| TPnP-d21 | 2.90         | 246.08                | 101.9 <sup>*</sup>    | 36         | 18         |
|          |              |                       | 150.0                 | 36         | 10         |
| TnBP-d27 | 4.05         | 294.19                | 101.9 <sup>*</sup>    | 36         | 18         |
|          |              |                       | 166.1                 | 36         | 12         |
| TCPP-d18 | 3.18         | 346.90                | 101.9 <sup>*</sup>    | 38         | 20         |
|          |              |                       | 183.0                 | 38         | 10         |

1) \* 表示定量离子

### 1.2.2 固相萃取

选取 Oasis HLB、ENVI-18 和 C18 这 3 种固相萃取柱,水样经过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤,加入 10 μL 混合标准溶液(100 μg·L<sup>-1</sup>)和 50 μL 内标混合标准溶液(100 μg·L<sup>-1</sup>),对 3 种 SPE 柱活化平衡;以 1 mL·min<sup>-1</sup>的流速上样富集;样品加载完后,用 10 mL 超纯水淋洗 SPE 柱,继续真空抽提 1 h 以除去萃取柱中多余水分.目标物质用适量有机溶剂洗脱,收集洗脱液在水浴中氮气吹至近干,初始流动相比比例定容至 1 mL,过 0.22 μm 的尼龙膜,进 LC-MS/MS 分析.

条件优化.由于 OPEs 理化性质差异较大,极性 强弱差别较大,因此,SPE 柱的选择十分重要.在参考前期研究结果的基础上<sup>[2,3,19]</sup>,选用 3 种固相萃

柱(Oasis HLB、ENVI-18 和 C18 柱),比较了加标水样中 8 种 OPEs 的回收率.同时研究了乙腈、加二氯甲烷的乙腈、加氨水的甲醇和乙酸乙酯这 4 种常用洗脱液和洗脱溶液的体积对萃取效果的影响,优化水样前处理条件.

### 1.2.3 样品采集与前处理

样品采自北京市某污水处理厂,该厂服务人口约 357 万,处理规模为 95 万 m<sup>3</sup>·d<sup>-1</sup>.于 2018 年 12 月采集污水厂各处理单元(总进水、曝气沉砂池、初沉池、厌氧池、好氧池、二沉池和总出水)出水,受纳河流采样点分别设置在总出水口上游 500 m 与下游 300 m,每天早上 10:00 取样,连续取样 6 d.每个采样点取水样 1 L,置于棕色玻璃瓶中,冷藏运回实验室并在 24 h 内处理完毕.

分别量取 200 mL 各处理单元水样和 500 mL 地表水样品,经 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤,加入 50 μL 浓度为 100 μg·L<sup>-1</sup>的混合内标(TnBP-d27、TCPP-d18 和 TPnP-d21).然后按照 1.2.2 节中的样品前处理方法 SPE,然后上机检测.

## 2 结果与分析

### 2.1 样品前处理条件优化

#### 2.1.1 固相萃取柱的优化

3 种萃取柱对目标物质的回收率见表 2.本实验表明,HLB 柱对 8 种目标化合物萃取效率为 51.4%~98.6%.罗庆等<sup>[21]</sup>的研究发现,在水样酸化后过 HLB 柱对 OPEs 回收率高于未酸化上样,酸性条件下 HLB 柱对 TCEP 和 TPhP 萃取效率达到 95% 以上,但对 TBEP 的回收率较低(<50%).本实验条件下 C18 对大多数的化合物萃取效率在 60% 以上,与 ENVI-18 柱萃取效果相比,C18 对 OPEs 萃取效率普遍低于 ENVI-18 柱. ENVI-18 柱对 8 种目标 OPEs 均有较高的萃取效率(>90%),优于 C18 和 HLB 柱的萃取效率.高立红<sup>[19]</sup>考察了 4 种 SPE 小柱对 OPEs 的空白污染,结果表明 HLB 和 C18 柱中 TBEP 的空白污染明显高于 ENVI-18 柱.本实验选择 ENVI-18(6 mL, 500 mg)柱条件下进行样品检测.

表 2 不同 SPE 柱对 OPEs 的萃取效率

Table 2 Extraction efficiency of various SPE columns for OPEs

| 化合物  | 萃取效率 ± SD( <i>n</i> = 3)/% |             |              |
|------|----------------------------|-------------|--------------|
|      | HLB                        | ENVI-18     | C18          |
| TEP  | 70.4 ± 7.9                 | 95.1 ± 4.3  | 84.5 ± 3.6   |
| TPnP | 72.8 ± 6.3                 | 95.9 ± 2.5  | 89.6 ± 8.6   |
| TCEP | 96.4 ± 4.8                 | 102.2 ± 6.3 | 104.7 ± 12.5 |
| TiBP | 72.3 ± 7.6                 | 89.7 ± 6.0  | 91.2 ± 10.2  |
| TEHP | 73.3 ± 4.3                 | 101.7 ± 2.6 | 59.3 ± 0.6   |
| TPhP | 98.7 ± 1.9                 | 92.9 ± 5.2  | 82.1 ± 1.3   |
| TCPP | 74.2 ± 8.5                 | 92.5 ± 8.2  | 84.7 ± 0.9   |
| TBEP | 51.5 ± 8.3                 | 98.9 ± 4.4  | 63.8 ± 6.9   |

2.1.2 洗脱液的优化

本研究比较了纯乙腈、25% 二氯甲烷的乙腈、5% 氨水的甲醇和乙酸乙酯这 4 种洗脱液对 OPEs 的洗脱能力. 从图 1 可以看出乙酸乙酯对所有的 OPEs 洗脱能力差. 加氨水的甲醇溶液对芳基的 TPhP 有较强的洗脱能力, 但对分子量大的烷基的 TEHP 和 TBEP 有较低的回收率. 乙腈对大多数 OPEs 有较好洗脱能力, 但其对极性较弱的 TEHP 和 TBEP 回收率相对较低. 在乙腈中加入 25% 二氯甲烷后, 对极性较弱的 OPEs 洗脱能力有很大的提高, 对 TPrP、TEHP、TBEP 和 TCPP 等化合物回收率提高 20% 左右. 本实验选择 25% 二氯甲烷的乙腈为洗脱液.

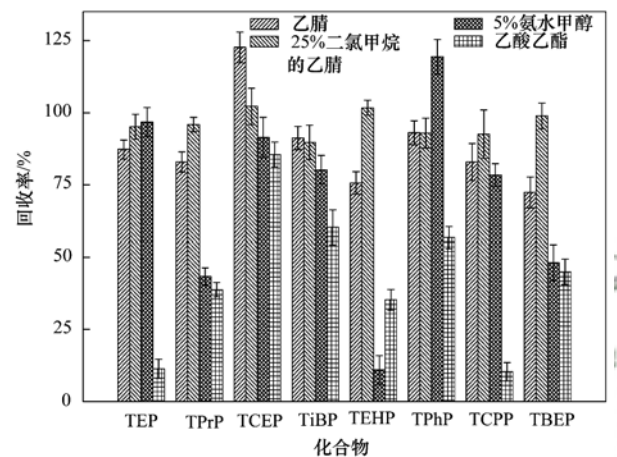


图 1 不同类型洗脱液对 OPEs 的回收率  
Fig. 1 Recovery rates of various elution fluids for OPEs

2.1.3 洗脱液体积的优化

本研究考察不同体积的洗脱液对 OPEs 的洗脱能力, 实验结果如图 2 所示, 发现 4 mL 的 25% 二氯甲烷的乙腈对化合物 TCEP 和 TCPP 等化合物可完全洗脱, 但是对 TBEP、TEP 和 TiBP 等化合物需要 6 mL 以上 25% 二氯甲烷的乙腈才能完全洗脱. 但 8 mL 的 25% 二氯甲烷的乙腈的洗脱能力相比 6 mL

的洗脱体积普遍有提升, 为保证目标物质完全洗脱下来, 本实验最终选用 8 mL 的 25% 二氯甲烷的乙腈作为洗脱剂进行洗脱.

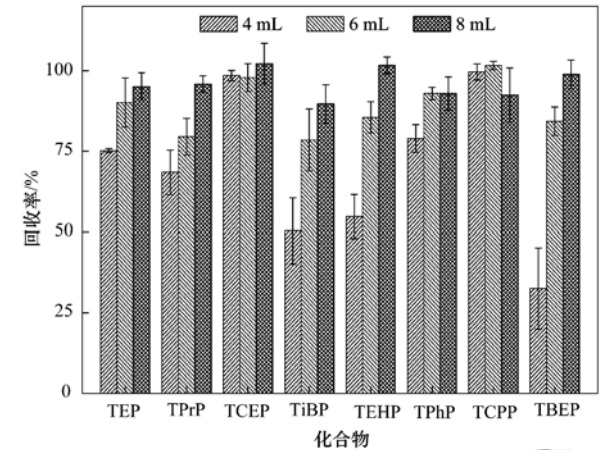


图 2 不同体积的 25% 二氯甲烷的乙腈洗脱液的回收率  
Fig. 2 Recovery of acetonitrile eluent with 25% dichloromethane in different volumes

2.2 方法的加标回收率、精密度和定量限

已有研究报道 SPE 柱的柱体可能存在 OPEs 的空白污染, 本研究采用 8 mL 25% 二氯甲烷的乙腈对 ENVI-18 柱进行淋洗, 淋洗液用氮气浓缩定容后进行分析检测. 结果表明, ENVI-18 柱柱体中 OPEs 的空白污染均小于  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . 同时为评估 ENVI-18 柱对不同水环境中 OPEs 富集的适用性和基质干扰效应, 本实验对纯净水、自来水和污水这 3 种不同水质进行加标回收率实验. 各水样取 500 mL 水样, 平行样 3 份, 空白 3 份, 按照 1.2.2 节中样品前处理方法处理, 实验结果如表 3 所示. 8 种化合物均有良好的线性, 方法检出限 (信噪比 LOD,  $S/N=3$ ) 在  $0.1 \sim 0.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间, 方法定量限 ( $S/N=10$ ) 在  $0.3 \sim 2.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间. 试剂空白值相对样品测定值较低, 不会对样品测定的准确度产生显著影响.

表 3 ENVI-18 柱空白和方法的线性范围、相关系数 ( $R^2$ )、检出限及加标回收率<sup>1)</sup>

| Table 3 ENVI-18 column blank and linear range, correlation coefficient ( $R^2$ ), detection limit, and recovery rate of the method |                                             |                                          |                   |                              |                 |                 |                                     |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|---------|
| 化合物                                                                                                                                | 固相萃取柱空白<br>$/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 线性范围<br>$/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | 相关系数<br>( $R^2$ ) | 加标回收率 $\pm$ SD ( $n=3$ ) / % |                 |                 | 质量浓度/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ |         |
|                                                                                                                                    |                                             |                                          |                   | 纯净水                          | 自来水             | 污水              | 检测限 LOD                             | 定量限 LOQ |
| TEP                                                                                                                                | 0.5                                         | 0.1 ~ 200                                | 0.999 9           | 95.1 $\pm$ 4.3               | 107.9 $\pm$ 3.6 | 112.7 $\pm$ 9.9 | 0.3                                 | 1.0     |
| TPrP                                                                                                                               | 0.4                                         | 0.1 ~ 200                                | 0.997 0           | 95.9 $\pm$ 2.5               | 98.4 $\pm$ 1.7  | 95.3 $\pm$ 3.9  | 0.1                                 | 0.3     |
| TCEP                                                                                                                               | 0.3                                         | 0.2 ~ 200                                | 0.993 4           | 102.2 $\pm$ 6.3              | 96.5 $\pm$ 7.1  | 116.1 $\pm$ 5.5 | 0.7                                 | 2.5     |
| TiBP                                                                                                                               | 0.8                                         | 0.1 ~ 200                                | 0.997 8           | 89.7 $\pm$ 6.0               | 91.3 $\pm$ 3.4  | 94.9 $\pm$ 2.4  | 0.3                                 | 0.9     |
| TEHP                                                                                                                               | 0.7                                         | 0.5 ~ 200                                | 0.999 1           | 101.7 $\pm$ 2.6              | 105.4 $\pm$ 3.9 | 98.5 $\pm$ 5.2  | 0.2                                 | 0.5     |
| TPhP                                                                                                                               | 0.5                                         | 0.1 ~ 200                                | 0.991 3           | 92.9 $\pm$ 5.2               | 91.9 $\pm$ 2.6  | 88.5 $\pm$ 4.3  | 0.2                                 | 0.7     |
| TCPP                                                                                                                               | 0.6                                         | 0.1 ~ 200                                | 0.997 2           | 92.5 $\pm$ 8.2               | 95.8 $\pm$ 8.5  | 107.2 $\pm$ 4.3 | 0.5                                 | 1.5     |
| TBEP                                                                                                                               | 0.6                                         | 0.1 ~ 200                                | 0.999 7           | 98.9 $\pm$ 4.4               | 97.5 $\pm$ 3.7  | 93.5 $\pm$ 6.1  | 0.1                                 | 0.4     |

1) 方法检出限:  $S/N=3$ ; 方法定量限:  $S/N=10$

### 3 讨论

在优化后实验条件下,对 2018 年 12 月采集的北京某污水处理厂各单元和受纳河流水体上下游水样进行前处理和检测分析。

#### 3.1 污水处理厂中 OPEs 的浓度与组成

8 种有机磷酸酯除了 TCPP 未检出外,其他化合物均有不同程度的检出,如图 3 所示。污水处理厂总进水样品 8 种 OPEs 中 TBEP 所占比例(质量分数,下同)最大(55.4%),在曝气沉砂池和初沉池占比分别为 50.8% 和 48.4%,在后面 3 个工艺段和出水所占比例明显下降,在 4.3%~13.5% 之间,说明该污水处理厂工艺能将 TBEP 有效去除。而 TEP 的情况和 TBEP 刚好相反,在进水、曝气沉砂池和初沉池占比在 4.4%~6.3% 之间,但是在缺氧池、好氧池、二沉池和出水中占比有增加趋势(27.6%~39.9%)。TPhP 在每个工艺段均有检出且占比相对稳定,浓度在 32.9~42.8 ng·L<sup>-1</sup> 之间,占比为 17.9%~27.6%。TiBP 在各工艺段也都有检出,浓度相对较低为 3.1~7.4 ng·L<sup>-1</sup>。TPrP 和 TEHP 检出率分别为 22.2% 和 77.7%。8 种 OPEs 在污水处理厂总出水、受纳河流上游、下游浓度分别为 162.5、119.4 和 130.3 ng·L<sup>-1</sup>,其中 TEHP 占比最高,分别为 67.8%、75.0% 和 76.2%,下游地表水浓度高于

上游地表水浓度,但是低于污水处理厂出水浓度。

曝气沉砂池和初沉池出水中 OPEs 总浓度分别为 234.2 ng·L<sup>-1</sup> 和 175.4 ng·L<sup>-1</sup>,其中曝气沉砂池中 OPEs 总浓度稍高于污水厂进水浓度 28.3 ng·L<sup>-1</sup>,相比污水厂进水中 TEP 的浓度 4.4 ng·L<sup>-1</sup>,TEP 在曝气沉砂池中浓度增加到 9.0 ng·L<sup>-1</sup>。前期研究可知,TEP 属于极性和亲水性较强的化合物,lg K<sub>ow</sub> 为 0.8,在曝气阶段,由于其疏水作用影响吸附到水体中颗粒表面的 TEP 通过在悬混作用重新进入水相<sup>[28]</sup>。缺氧池出水中 OPEs 总浓度为 128.6 ng·L<sup>-1</sup>,其中 TEP、TPhP 和 TBEP 分别占比 39.9%、27.9% 和 8.8%,相比曝气池和初沉池 TEP 浓度增加比较显著,这可能与在此工艺添加含有此类化合物的聚酯树脂和环氧树脂的固化剂与絮凝剂有关,在合肥某污水处理厂也发现烷基磷酸酯浓度出现不降反增的情况,这可能是由于工艺中用的滤料或工艺前添加的絮凝剂有关<sup>[29]</sup>。在缺氧池工艺对 TBEP 浓度削减相对较大。好氧池与二沉池出水中总浓度分别为 135.7 ng·L<sup>-1</sup> 和 130.5 ng·L<sup>-1</sup>,TEP 分别占比 40.0% 和 39.7%,TCEP 分别占比 17.9% 和 17.2%,TEHP 分别占比 10.5% 和 2.9%,TBEP 分别占比 4.3% 和 13.5%,两个工艺段中 OPEs 浓度无明显变化。二沉池出水中除 TEHP 外,其它 6 种有机磷酸酯污染物浓度也无明显不同。

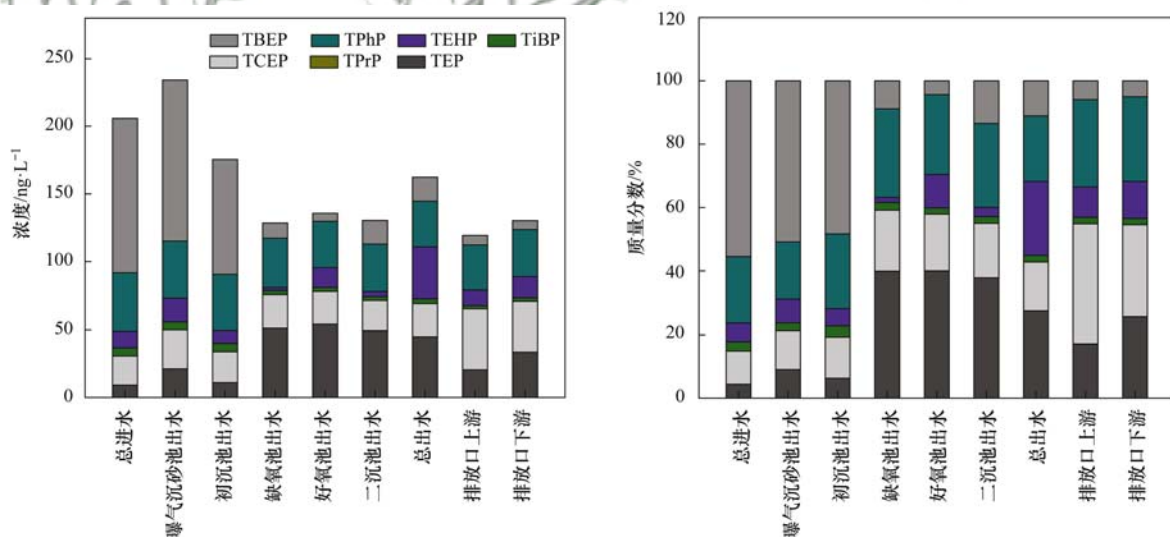


图 3 污水处理厂各处理单元样品中 OPEs 的浓度与组成

Fig. 3 Concentration and composition for OPEs in each treatment unit of the sewage treatment plant

#### 3.2 目标物去除率

曝气沉砂池对 8 种 OPEs 中的 TiBP 和 TPhP 去除率为 1.2% 和 2.4% (图 4),其余物质均呈现负去除,可能是因为在曝气阶段污水中以螯合形式存在的物质释放到了水体,造成其浓度升高。初沉池对 TEP、TCEP、TEHP、TBEP 和 TPrP 去除率较高,分

别为 47.2%、20.9%、45.9%、28.7% 和 100%。缺氧池对 TiBP、TEHP、TBEP 和 TPhP 的去除率分别为 50.2%、78.2%、86.7% 和 12.3%。初沉池和缺氧池对多数 OPEs 去除效果较好,说明本工艺段能有效去除此类污染物,通过活性污泥吸附和微生物降解可以去除大部分 OPEs。此外,本研究发现 TEP 在曝

气沉砂池出水中的浓度为  $21.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,而在缺氧池出水中浓度  $51.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,导致其呈现显著负去除,这可能是污水厂处理过程中添加的絮凝剂中 OPEs 释放到了水体中<sup>[30]</sup>.

二沉池对 TEHP 去除效果较好,对 TEP 和 TCEP 去除效果较差,为 9.1% 和 7.7%. 同时,对比分析 OPEs 在二沉池出水与总出水中的浓度,发现所有物质的去除率不高 ( $< 20\%$ ),且 TEHP 浓度显著增加,说明三级处理中的超滤膜与 UV 消毒对 OPEs 去除率作用有限,出现负去除率原因可能是超滤膜材质的原因引入新的污染<sup>[30]</sup>.

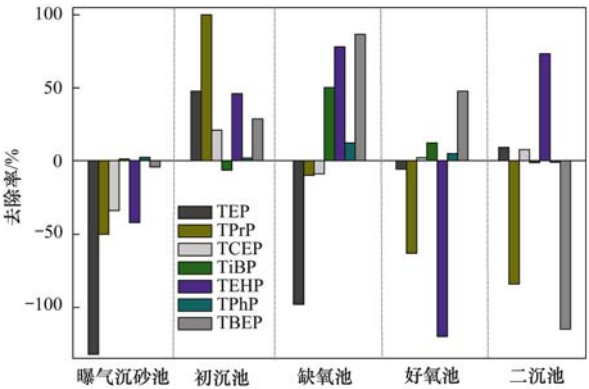


图 4 污水处理厂各处理单元对 OPEs 的去除率  
Fig. 4 Removal rate of OPEs for each treatment unit in the sewage treatment plant

污水处理厂总去除率如图 5 所示. 结果表明,本污水处理厂只能对部分化合物有很好地去除效果,如 TBEP 去除率可达 84.9%,对 TPhP 和 TiBP 去除率为 19.6% 和 43.7%. 有些化合物如 TEP 和 TEHP 等浓度有所增加,存在负去除现象,有可能是因为污水处理设施、污泥中释放、药剂和管道产生的污染<sup>[30]</sup>. 污水处理厂对  $\sum$  OPEs 去除率为 50.0%,可知本污水处理厂处理工艺对 OPEs 去除效果一般. 此外,在以污水处理厂进水和出水浓度为基础计算去除效果时,应考虑水力停留时间 (HRT),污水处理厂 HRT 越长,生物降解时间越长,去除效果可能越好.

3.3 OPEs 随时间的变化

对污水处理厂进水和排污口上下游河水进行一周 6 d 的取样,对污水中 OPEs 每种化合物在周内的变化进行分析,如图 6 和图 7 所示.

从图 6 可以得出,污水处理厂进水中检出的有机磷酸酯中 TBEP 浓度最高,波动范围较大,一周内其浓度在  $62.5 \sim 203.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间. TEP 的浓度在  $0.5 \sim 32.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,浓度波动范围较小. 发现 TCEP 和 TPhP 在一周内的波动趋势一致,浓度范围分别在  $9.4 \sim 37.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $33.4 \sim 62.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . 其

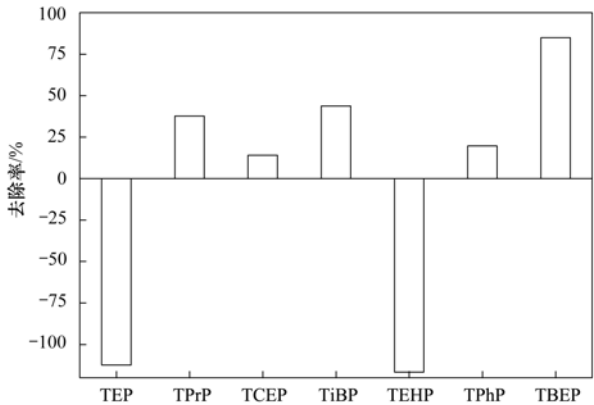


图 5 污水处理厂对各 OPEs 的总去除率  
Fig. 5 Total removal rates for each OPEs in the sewage treatment plant

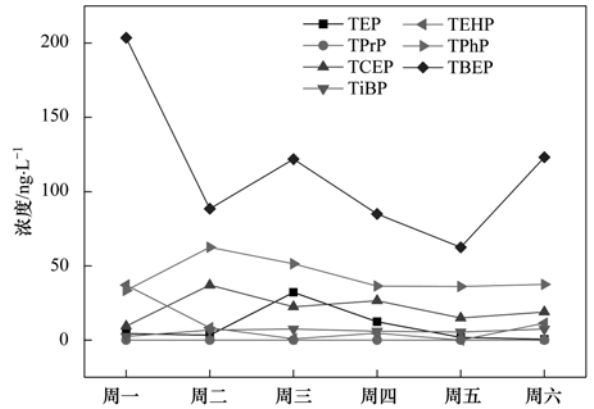


图 6 污水处理厂进水不同 OPEs 在周内变化  
Fig. 6 Weekly concentration changes of OPEs in influent of the wastewater treatment plant

他化合物浓度均在  $0 \sim 10.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,变化相对稳定. 污水处理厂排口上下游河水中检出的有机磷酸酯中 TEP、TCEP、TPhP 和 TEHP 波动相对较大,4 种物质在周内的波动趋势一致,但与污水处理厂的进水中有机磷酸酯的周内的浓度变化相对比较稳定有明显不同,说明污水处理厂来水和其受纳河流水体中有机磷酸酯的污染来源有所不同.

3.4 风险评估

采用风险熵 (risk quotient, RQ) 来评价有机磷酸酯的可能风险,  $RQ \geq 1.00$  为高风险,  $0.10 \leq RQ < 1.00$  为中等风险,  $0.01 \leq RQ < 0.10$  为低风险.

$$RQ = MEC/PNEC$$

$$PNEC = L(E)C_{50} / AF$$

式中, MEC 为物质在环境中质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; PNEC 为物质的预测无效应浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $L(E)C_{50}$  为引起 50% 的供试生物的某种效应变化的受试物浓度,通过文献 [2, 19, 30] 或相关数据库求得,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; AF 为评价因子采用欧盟水框架指令的推荐值 1 000.

表 4 列出了 6 种有机磷酸酯对不同水生生物

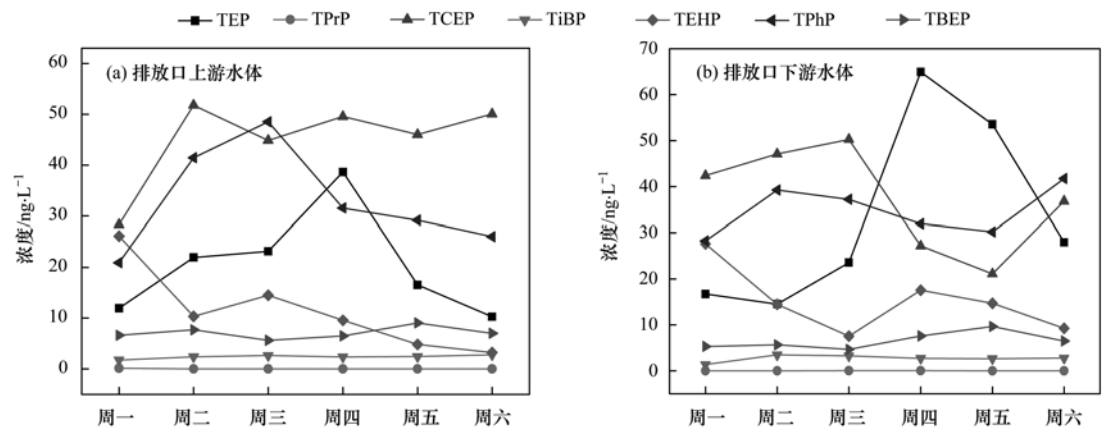


图 7 污水处理厂排放口上下游地表水中 OPEs 周内浓度变化

Fig. 7 Weekly concentration changes of OPEs in upstream and downstream surface water

表 4 污水处理厂出水中 OPEs 对水生生物的风险商 (RQs)

Table 4 Risk quotient of OPEs in effluent of the wastewater treatment plant

| 化合物  | 水生生物 | $L(E)C_{50}$<br>/ $mg \cdot L^{-1}$ | PNEC<br>/ $\mu g \cdot L^{-1}$ | 周内出水最大浓度<br>/ $ng \cdot L^{-1}$ | RQ         |
|------|------|-------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------|
| TEP  | 藻类   | 900                                 | 900                            | 32.2                            | $3.57E-05$ |
|      | 水蚤   | 350                                 | 350                            | 32.2                            | $9.19E-05$ |
|      | 鱼类   | 2 140                               | 2 140                          | 32.2                            | $1.50E-05$ |
| TiBP | 藻类   | 34                                  | 34                             | 7.5                             | $2.19E-04$ |
|      | 水蚤   | 11                                  | 11                             | 7.5                             | $6.78E-04$ |
|      | 鱼类   | 20                                  | 20                             | 7.5                             | $3.73E-04$ |
| TBEP | 藻类   | 9.5                                 | 9.5                            | 203.5                           | 0.021      |
|      | 水蚤   | 75                                  | 75                             | 203.5                           | $2.71E-03$ |
|      | 鱼类   | 12                                  | 12                             | 203.5                           | 0.017      |
| TEHP | 水蚤   | 0.74                                | 0.74                           | 36.9                            | 0.050      |
| TCEP | 藻类   | 51                                  | 51                             | 37.1                            | $7.36E-04$ |
|      | 水蚤   | 330                                 | 330                            | 37.1                            | $1.12E-04$ |
|      | 鱼类   | 90                                  | 90                             | 37.1                            | $4.12E-04$ |
| TPhP | 藻类   | 0.5                                 | 0.5                            | 62.5                            | 0.13       |
|      | 糠虾   | 0.18                                | 0.18                           | 62.5                            | 0.35       |
|      | 鱼类   | 0.32                                | 0.32                           | 62.5                            | 0.19       |

(藻类、水蚤和鱼)的急性毒数据( $LC_{50}$ 或 $EC_{50}$ ).通过该数据,使用上述公式计算出各有机磷酸酯对不同水生生物的风险熵.污水厂出水中 TPhP 对水生生物存在中等风险,对藻类、糠虾和鱼类的风险熵值分别为 0.13、0.35 和 0.19. TBEP 对藻类和鱼类的风险熵值均大于 0.01,说明也存在一定的风险. TEP、TiBP 和 TCEP 的 RQ 均小于 0.01,表明其对受纳河流的水生生物不会产生威胁.虽然本研究结果显示 OPEs 对水生生物的风险不高,但是有机磷酸酯物质通常是多种共存的,单一物质的生态风险并不能说明实际情况,关于 OPEs 在水生生物体内的生物富集已有所报道,因此其对水生态系统的长期潜在风险仍不容忽视.

4 结论

(1)本文采用了 SPE-UPLC-MS/MS 技术,建立

了同时测定水环境中 8 种 OPEs 分析方法,ENVI-18 柱对目标化合物萃取效果最好,比较了 4 种不同溶剂的洗脱液,使用含 25% 二氯甲烷的乙腈(体积分数)溶液洗脱效果最佳,8 种 OPEs 的回收率可以达到 89.7% ~ 101.7%. 方法检出限为 0.1 ~ 0.7  $ng \cdot L^{-1}$ ,方定量限为 0.3 ~ 2.5  $ng \cdot L^{-1}$ . 本实验方法有较高的灵敏度和很好的重现性.

(2)检测北京市某污水处理厂各工艺段的 OPEs,除 TCPP 外,7 种 OPEs 均有检出,其中 TEP、TCEP、TiBP、TBEP、TPhP 检出率为 100%,浓度在 0.8 ~ 121.8  $ng \cdot L^{-1}$ 之间. TPrP 和 TEHP 检出率分别为 22.2% 和 77.7%. 一周污水处理厂总进水中,TEP 浓度最高,波动范围较大,浓度范围在 62.5 ~ 203.5  $ng \cdot L^{-1}$ 之间.

(3)本污水处理厂不能完全去除 OPEs,总 OPEs 去除率仅为 50%. 对 TEP 和 TEHP 存在负去除现

象, TBEP 的去除率高于 90%。污水处理厂下游地表水浓度高于上游地表水浓度, 但是低于污水处理厂出水浓度, 说明受纳河流水体中污水处理厂出水可能是其主要来源。

(4) 污水处理厂出水中, TEHP 存在高风险, 其他有机磷酸酯的风险较小 ( $RQ < 0.10$ ), 但其对受纳水体生态系统的长期潜在风险仍不容忽视。

#### 参考文献:

- [1] Zhao F R, Wan Y, Zhao H Q, *et al.* Levels of blood organophosphorus flame retardants and association with changes in human sphingolipid homeostasis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(16): 8896-8903.
- [2] Xing L Q, Zhang Q, Sun X, *et al.* Occurrence, distribution and risk assessment of organophosphate esters in surface water and sediment from a shallow freshwater Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **636**: 632-640.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [5] 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.
- [6] Cristale J, Vázquez A G, Barata C, *et al.* Priority and emerging flame retardants in rivers: occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment [J]. *Environment International*, 2013, **59**: 232-243.
- [7] Ma Y X, Xie Z Y, Lohmann R, *et al.* Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in ocean sediments from the north pacific to the arctic ocean [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(7): 3809-3815.
- [8] 鹿建霞. 太湖沉积物中毒害有机污染物的分析及分布特征研究[D]. 上海: 上海大学, 2015.
- [8] Lu J X. Study of analysis and distribution characteristics of hazardous organic pollutants in sediments from Taihu Lake [D]. Shanghai: Shanghai University, 2015.
- [9] Kurt-Karakus P, Alegria H, Birgul A, *et al.* Organophosphate ester (OPEs) flame retardants and plasticizers in air and soil from a highly industrialized city in Turkey [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **625**: 555-565.
- [10] Castro-Jiménez J, González-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] Castro-Jiménez J, Berrojalbiz N, Pizarro M, *et al.* Organophosphate ester (OPE) flame retardants and plasticizers in the open Mediterranean and Black Seas atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(6): 3203-3209.
- [12] He M J, Lu J F, Wei S Q. Organophosphate esters in biota, water, and air from an agricultural area of Chongqing, western China: concentrations, composition profiles, partition and human exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **244**: 388-397.
- [13] Carlsson H, Nilsson U, Becker G, *et al.* Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the indoor environment: analytical methodology and occurrence [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(10): 2931-2936.
- [14] 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.
- [14] 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.
- [15] 杨志豪, 何明靖, 杨婷, 等. 有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(11): 5135-5141.
- [15] Yang Z H, He M J, Yang T, *et al.* Occurrence and distribution of the organophosphate esters in soils of mixed-land use area in Chongqing City [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(11): 5135-5141.
- [16] Lin K D. Joint acute toxicity of tributyl phosphate and triphenyl phosphate to *Daphnia magna* [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2009, **7**(4): 309-312.
- [17] Zhu Y, Ma X, Su G, *et al.* Environmentally relevant concentrations of the flame retardant tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate inhibit growth of female zebrafish and decrease fecundity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(24): 14579-14587.
- [18] Hou R, Xu Y P, Wang Z J. Review of OPFRs in animals and humans: Absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research [J]. *Chemosphere*, 2016, **153**: 78-90.
- [19] 高立红. 北京市城市环境有机磷酸酯污染水平和分布特征研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- [19] Gao L H. Occurrence and distribution of organophosphate esters in the urban area of Beijing [D]. Beijing: University of Science & Technology Beijing, 2016.
- [20] Latendresse J, Azhar S, Brooks C L, *et al.* Pathogenesis of cholesteryl lipidosis of adrenocortical and ovarian interstitial cells in F344 rats caused by tricresyl phosphate and butylated triphenyl phosphate [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1993, **122**(2): 281-289.
- [21] 罗庆, 王诗雨, 单岳, 等. 固相微萃取-气相色谱/质谱联用技术测定水样中 13 种有机磷酸酯 [J]. *分析科学学报*, 2018, **34**(6): 751-756.
- [21] Luo Q, Wang S Y, Shan Y, *et al.* Determination of thirteen organophosphate esters in water samples using solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Science*, 2018, **34**(6): 751-756.
- [22] 陈玫宏, 徐怀洲, 宋宁慧, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水体和沉积物中 12 种有机磷酸酯类化合物 [J]. *分析化学*, 2017, **45**(7): 987-995.
- [22] Chen M H, Xu H Z, Song N H, *et al.* Simultaneous determination of 12 kinds of organophosphates in water and sediment by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, **45**(7): 987-995.
- [23] Cristale J, Quintana J, Chalier R, *et al.* Gas chromatography/mass spectrometry comprehensive analysis of organophosphorus, brominated flame retardants, by-products and formulation intermediates in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, **1241**: 1-12.

- [24] 刘世龙, 张华, 胡晓辉, 等. 气相色谱-串联质谱法测定沉积物中有机磷酸酯[J]. 分析化学, 2016, **44**(2): 192-197.  
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.
- [25] 梁杭, 牛宇敏, 刘景富. 超高效液相色谱-串联质谱法测定污水中 14 种有机磷酸酯阻燃剂[J]. 环境化学, 2014, **33**(10): 1681-1685.  
Liang K, Niu Y M, Liu J F. Determination of 14 organophosphate ester flame retardants in wastewater by UPLC-MS/MS[J]. Environmental Chemistry, 2014, **33**(10): 1681-1685.
- [26] Rodil R, Quintana J B, López-Mahía P, *et al.* Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2009, **1216**(14): 2958-2969.
- [27] Wang X L, Zhu L Y, Zhong W J, *et al.* Partition and source identification of organophosphate esters in the water and sediment of Taihu Lake, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **360**: 43-50.
- [28] Su G Y, Letcher R J, Yu H X. Organophosphate flame retardants and plasticizers in aqueous solution: pH-dependent hydrolysis, kinetics, and pathways [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(15): 8103-8111.
- [29] 赵赛, 刘世龙, 张华, 等. 污水处理工艺对有机磷酸酯的去除效果[J]. 中国给水排水, 2018, **34**(5): 88-91.  
Zhao S, Liu S L, Zhang H, *et al.* Removal efficiency of organophosphate esters in wastewater treatment processes [J]. China Water & Wastewater, 2018, **34**(5): 88-91.
- [30] 李俊. 有机磷酸酯阻燃剂在饮用水及大气中的分布特征及健康风险评价[D]. 南京: 南京大学, 2014.  
Li J. Occurrence and health risk assessment of organophosphate flame retardants in drinking water and air [D]. Nanjing: Nanjing University, 2014.



## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                |        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------|
| Evolution of the Distribution of PM <sub>2.5</sub> Concentration in the Yangtze River Economic Belt and Its Influencing Factors .....                                                                                                 | HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>       | (1013) |
| Chemical Characteristics and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in Atmosphere Aerosols over the East China Sea Island During Winter and Summer .....                                                                          | FANG Yan, CAO Fang, FAN Mei-yi, <i>et al.</i>                  | (1025) |
| Analysis of Chemical Components and Sources of PM <sub>2.5</sub> During Autumn and Winter in Yangquan City .....                                                                                                                      | WANG Cheng, YAN Yu-long, XIE Kai, <i>et al.</i>                | (1036) |
| Chemical Compositions and Sources of <i>n</i> -Alkanes and Saccharides in PM <sub>2.5</sub> from Taian City During the Summer .....                                                                                                   | YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, YANG Qian-cai, <i>et al.</i>         | (1045) |
| Physical and Chemical Characteristics of Atmospheric Particles in Autumn in Mt. Huangshan .....                                                                                                                                       | BIAN Yi-shu, YIN Yan, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>             | (1056) |
| Characteristics of Aerosol Optical Depth in the Urban Area of Beibei and Its Correlation with Particle Concentration .....                                                                                                            | ZENG Wei, HAO Qing-ju, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>          | (1067) |
| Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industries in Zibo .....                                                                                                                                          | WANG Yu-yan, WANG Xiu-yan, DU Miao, <i>et al.</i>              | (1078) |
| Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Atmospheric VOCs in Ezhou City .....                                                                                                                                             | FU Yu-meng, YANG Hong-gang, LU Min-yu, <i>et al.</i>           | (1085) |
| Producing Coefficients and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Automobile Manufacturing Industry in Zhejiang Province .....                                                                                  | TENG Fu-hua, YANG Zhong-ping, DONG Shi-bi, <i>et al.</i>       | (1093) |
| Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds Emission from the Metal Packaging Industry Based on Analysis of Process .....                                                                                                 | WANG Di, NIE Lei, ZHAO Wen-juan, <i>et al.</i>                 | (1099) |
| Profile Characteristics of VOCs from Wood and Economic Crop Burning .....                                                                                                                                                             | NIU Zhen-zhen, KONG Shao-fei, YAN Qin, <i>et al.</i>           | (1107) |
| Accounting Methods of VOCs Emission Associated with Production Processes in a Fine Chemical Industrial Park .....                                                                                                                     | YE Han-yun, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun                         | (1116) |
| HONO Observation and Assessment of the Effects of Atmospheric Oxidation Capacity in Changzhou During the Springtime of 2017 .....                                                                                                     | SHI Xiao-wen, GE Yi-feng, ZHANG Yu-chan, <i>et al.</i>         | (1123) |
| Analysis of Activity and Its Emissions Trend for Construction Equipment in China .....                                                                                                                                                | PANG Kai-li, ZHANG Kai-shan, MA Shuai, <i>et al.</i>           | (1132) |
| Air Pollutant Emission Inventory from LTO Cycles of Aircraft in the Beijing-Tianjin-Hebei Airport Group, China .....                                                                                                                  | HAN Bo, KONG Wei-kai, YAO Ting-wei, <i>et al.</i>              | (1143) |
| Particle Size Distribution of PM Emission from In-use Gasoline and Diesel Vehicles .....                                                                                                                                              | WANG Rui-ning, HU Qing-yao, REN Hong-juan, <i>et al.</i>       | (1151) |
| Impact of Parameterization on the Estimation of Ammonia Emissions: A Case Study over the Yangtze River Delta .....                                                                                                                    | ZHANG Qi, HUANG Ling, YIN Si-jia, <i>et al.</i>                | (1158) |
| Characteristics and Source Apportionment of Dustfall Pollution in the Coal Mine Area and Surrounding Areas of Wuhai City in Spring .....                                                                                              | WU Hong-xuan, SHI Chang-qing, ZHANG Yan, <i>et al.</i>         | (1167) |
| Variations of Stable Oxygen and Deuterium Isotopes in River and Lake Waters During Flooding Season Along the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River Regions .....                                                              | LI Jing, WU Hua-wu, ZHOU Yong-qiang, <i>et al.</i>             | (1176) |
| Water Sources and Factors Controlling Hydro-chemical Compositions in the Yiluo River Basin .....                                                                                                                                      | LIU Song-tao, ZHANG Dong, LI Yu-hong, <i>et al.</i>            | (1184) |
| Chemical Evolution of Groundwater in the Tacheng Basin of Xinjiang in the Process of Urbanization .....                                                                                                                               | LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>          | (1197) |
| Remote Sensing Monitoring on Spatial Differentiation of Suspended Sediment Concentration in a River-Lake System Based on Sentinel-2 MSI Imaging: A Case for Shengjin Lake and Connected Yangtze River Section in Anhui Province ..... | WANG Hang-hang, WANG Jie, CUI Yu-huan                          | (1207) |
| CDOM Optical Characteristics and Related Environmental Factors of High-turbidity Waters on the Loess Plateau .....                                                                                                                    | LIANG Xiao-wen, SHAO Tian-tian, WANG Tao                       | (1217) |
| Effects of Artificial Destratification and Induced-natural Mixing on Water Quality Improvement in a Drinking Water Reservoir .....                                                                                                    | WEN Cheng-cheng, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>         | (1227) |
| Effect of Filter Speed and Water Quality on Ammonia Removal in Groundwater Containing Iron, Manganese, and Ammonia at Low Temperature .....                                                                                           | ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i>               | (1236) |
| Long-term Variation Characteristics of Zooplankton Community Structure in Meiliang Bay, Lake Taihu .....                                                                                                                              | YANG Jia, ZHOU Jian, QIN Bo-qiang, <i>et al.</i>               | (1246) |
| Community of Benthic Diatoms and Their Relationship with Aquatic Environmental Factors in the Tangwang River, China .....                                                                                                             | XUE Hao, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i>            | (1256) |
| Succession Characteristics and Water Quality Responsiveness Evaluation of FG and MBFG in Yanlong Lake Water Source Ecological Purification System .....                                                                               | WANG Lian, LI Xuan, MA Wei-xing, <i>et al.</i>                 | (1265) |
| Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output and Loss Flux in the Shipanqiu Watershed, Three Gorges Reservoir Area .....                                                                                                         | CHEN Shi-qi, LONG Yi, YAN Dong-chun, <i>et al.</i>             | (1276) |
| Effect of Optimized Fertilization and Biochar Application on Phosphorus Loss in Purple Soil Sloping Farmland .....                                                                                                                    | LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i>             | (1286) |
| Use of Iron-modified Calcite as an Active Capping Material to Control Phosphorus Release from Sediments in Surface Water Bodies .....                                                                                                 | BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>        | (1296) |
| Preparation of Tea Waste Biochar and Its Application in Tetracycline Removal from Aqueous Solution .....                                                                                                                              | FAN Shi-suo, LIU Wen-pu, WANG Jing-tao, <i>et al.</i>          | (1308) |
| Adsorption Characteristics of Sulfamethazine on Three Typical Porous High-temperature Modified Solid Waste Materials .....                                                                                                            | WANG Jing, ZHU Xiao-li, HAN Zi-yu, <i>et al.</i>               | (1319) |
| Sorption of Polybrominated Diphenyl Ethers by Virgin and Aged Microplastics .....                                                                                                                                                     | XU Peng-cheng, GUO Jian, MA Dong, <i>et al.</i>                | (1329) |
| Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Ruxi Tributary of the Three Gorges Reservoir .....                                                                                                       | FANG Zhi-qing, WANG Yong-min, WANG Xun, <i>et al.</i>          | (1338) |
| Distribution and Risk Assessment of OCPs in Surface Water, Sediments, and Fish from Lake Gucheng and Inflow and Outflow Rivers .....                                                                                                  | KAN Ke-cong, GU Xiao-hong, LI Hong-min, <i>et al.</i>          | (1346) |
| Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Hengshui Lake .....                                                                                                                             | ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LÜ Yi-fan, <i>et al.</i>              | (1357) |
| Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Organophosphate Esters in Beijing Municipal Wastewater Treatment Plant and the Receiving Water .....                                                                         | ZHANG Zhen-fei, LÜ Jia-pei, PEI Ying-ying, <i>et al.</i>       | (1368) |
| Advanced Nitrogen Removal Characteristics of Low Carbon Source Municipal Wastewater Treatment via Partial-denitrification Coupled with ANAMMOX .....                                                                                  | MA Bin, XU Xin-xin, GAO Mao-hong, <i>et al.</i>                | (1377) |
| Stable Nitrite Accumulation and Phosphorus Removal from High-nitrate and Municipal Wastewaters in a Combined Process of Partial Denitrification and Denitrifying Phosphorus Removal (PD-DPR) .....                                    | WANG Qiu-ying, YU De-shuang, ZHAO Ji, <i>et al.</i>            | (1384) |
| Start-up of CANON Process and Short-cut Nitrification in a Pilot-scale MBBR Reactor .....                                                                                                                                             | FU Kun-ming, YANG Zong-yue, LIAO Min-hui, <i>et al.</i>        | (1393) |
| Influence of Antibiotics on the Denitrification Process of Antibiotic Resistant Denitrifying Bacteria and the Analysis of Microbial Community Structure .....                                                                         | DAI Sha, LI Peng, PENG Wu-qing, <i>et al.</i>                  | (1401) |
| Aerobic Granular Sludge System with Multiple Influent-Aeration Operation Strategy .....                                                                                                                                               | ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i>                | (1409) |
| Effect of Alkaline Sludge Fermentation Products on the Nitrification Process and Performance .....                                                                                                                                    | QIU Sheng-jie, LIU Jin-jin, LI Xi-yao, <i>et al.</i>           | (1418) |
| Effect of Sulfate on the Migration and Transformation of Methylmercury in Advanced Anaerobic Digestion of Sludge .....                                                                                                                | HE Xiang-lin, LIU Ji-bao, YIN Yong-guang, <i>et al.</i>        | (1425) |
| Spatial-temporal Variation and Source Change of Heavy Metals in the Cropland Soil in the Industrial City .....                                                                                                                        | LI Yan-ling, LU Yi-fu, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i>            | (1432) |
| Assessment and Spatial Characteristics Analysis of Human Health Risk of Heavy Metals in Cultivated Soil .....                                                                                                                         | JI Chao, HOU Da-wei, LI Fa-zhi, <i>et al.</i>                  | (1440) |
| Microbial Diversity and Physicochemical Properties of Rhizosphere Microenvironment in Saline-alkali Soils of the Yellow River Delta .....                                                                                             | ZHAO Jiao, XIE Hui-jun, ZHANG Jian                             | (1449) |
| Effects of Different Land Use Types on the Molecular Ecological Network of Soil Bacteria .....                                                                                                                                        | LI Bing, LI Yu-shuang, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>            | (1456) |
| Responses of Soil Organic Carbon Fractions to Land Use Types in Hilly Red Soil Regions, China .....                                                                                                                                   | ZHANG Xiao-fang, ZHENG Sheng-meng, XIA Yin-hang, <i>et al.</i> | (1466) |
| Effect of Organic Fertilizer and Inorganic Fertilizer Application on N <sub>2</sub> O Emissions from Fluvo-aquic Soil in the North China Plain .....                                                                                  | SUN He-yang, WAN Zhong-mei, LIU De-yan, <i>et al.</i>          | (1474) |
| Characteristics of Heavy Metal Absorption by Winter Wheat and Its Quantitative Relationship with Influencing Factors .....                                                                                                            | WANG Yi-wen, RUI Yu-kui, LI Zhong-yang, <i>et al.</i>          | (1482) |
| Effect of Calcium Magnesium Phosphate on Remediation Paddy Soil Contaminated with Cadmium Using Lime and Sepiolite .....                                                                                                              | YAN De-mei, GUO Zhao-hui, HUANG Feng-lian, <i>et al.</i>       | (1491) |
| Passivation and Remediation Effects and Mechanisms of Plant Residual Modified Materials on Lead-Contaminated Soils .....                                                                                                              | FANG Ya-li, ZHU Zong-qiang, ZHAO Ning-ning, <i>et al.</i>      | (1498) |
| Effects of Exogenous Spermidine on Seed Germination and As Uptake and Accumulation of Rice Under As <sup>5+</sup> Stress .....                                                                                                        | LIU Shu-jin, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i>        | (1505) |