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

2019
Vol.40 No.9
第40卷 第9期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第9期
2019年9月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第40卷 第9期 2019年9月
Vol. 40, No. 9 Sep., 2019

海螺沟植物和积雪中有机磷酸酯的分布及来源

陈阳, 印红玲*, 吴迪, 罗怡, 邓旭, 徐维新, 柳锦宝
(成都信息工程大学资源环境学院,成都 610225)

摘要: 为研究大气传输以及干湿沉降对偏远地区环境中有机磷酸酯(OPEs)含量及分布的影响, 本研究以海螺沟景区为例, 采集了海螺沟的植物和积雪样品, 用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)定量分析了样品中7种典型有机磷酸酯[磷酸三丁酯(TnBP)、磷酸三氯乙酯(TCEP)、磷酸三氯丙酯(TCPP)、磷酸三(2,3-二氯丙基)酯(TDCPP)、磷酸三苯酯(TPhP)、磷酸三丁氧乙酯(TBEP)和磷酸三异辛酯(TEHP)]的含量及分布特征. 结果表明, 海螺沟景区常见的9种植物中7种OPEs($\sum$7OPEs)的含量(以DW计)水平在43.1~1 050.8 ng·g^{-1}之间, 其中TBEP和TPhP含量最高, 分别占$\sum$7OPEs总含量的36%~70%和24%~80%. 冰川积雪中主要污染物与植物中一致, TBEP含量最高, 占$\sum$7OPEs总含量的47%, 其次为TPhP, 占24%. 采用Grads、后向轨迹模型及历史风向数据分析得出海螺沟环境显著受到人类活动扰动, 其OPEs主要受来自成都方向和云南昭通与宜宾、泸州、西昌交界处方向的大气传输的影响, 需要进一步研究其环境行为并加强城市污染控制.

关键词:有机磷酸酯(OPEs); 阻燃剂; 海螺沟; 富集; 大气传输
中图分类号: X131.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)09-4295-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201901175

Distribution and Sources of OPEs in Plants and Snow in Hailuogou

CHEN Yang, YIN Hong-ling*, WU Di, LUO Yi, DENG Xu, XU Wei-xin, LIU Jin-bao
(College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: In order to study the effects of atmospheric transport and the wet/dry deposition on the content and distribution of organophosphate esters (OPEs) in remote areas, seven types of OPEs including tri-n-butyl phosphate (TnBP), tri (2-chloroethyl) phosphate (TCEP), trichloropropyl phosphate (TCPP), tridichloropropyl phosphate (TDCPP), triphenyl phosphate (TPhP), tributoxyethyl phosphate (TBEP), and tris (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP) were analyzed in plants and snow samples in Hailuogou using gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that the pollution levels of the seven OPEs ($\sum$7OPEs) in the plant samples ranged from 43.1 ng·g^{-1} to 1 050.8 ng·g^{-1}. TBEP and TPhP were the main pollutants, accounting for 36%-70% and 24%-80% of the $\sum$7OPEs, respectively. The main pollutants in the snow in Hailuogou were the same as those in the plants, with TBEP dominating the profile of the $\sum$7OPEs at 47%, followed by TPhP at 24%. The analysis results of the grid analysis display system (Grads), backward trajectory model, and historical wind data of Hailuogou indicate that the OPEs in this region are affected mainly by atmospheric transmission from Chengdu and the junction of Yunnan Zhaotong and Yibin, Luzhou, and Xichang. The environment of Hailuogou has obviously been disturbed by human activities. It is necessary to conduct thorough investigations of its environmental behavior and to strengthen urban pollution control measures.

Key words: organophosphorus esters (OPEs); flame retardants; Hailuogou; accumulation; atmospheric transmission

有机磷酸酯(organophosphorus esters, OPEs)作为溴系阻燃剂的替代品, 被广泛使用在塑料、纺织品、家具和其他材料中[1], 但其主要是以简单添加的方式存在于材料中而不是化学键合的方式, 所以极易通过磨损与挥发的方式从而进入环境中[2]. 目前, OPEs已在世界范围内多种环境介质中被检出, 如地表水和降水[3,4]、海水[5,6]、湖泊[7]、城市室内环境[8,9]、鱼和鸟等生物体内[10,11]以及人类体液[12], 甚至在没有人群活动的南北极大气及水体中也检测出[13,14], OPEs已成为公认的全球性有机污染物. 然而OPEs并非完全安全, 多种OPE已被各国研究者证实具有明显的神经毒性、生殖毒性、致癌性和基因毒性[15]. 作为一类新型有机污染物, OPEs正逐渐成为环境界关注的一个热点. 随着OPEs的使用量不断增加, 若不采取相应地措施, 极有可能带来负面效应[15]. 然而, 目前国内对于偏远地区OPEs的研究甚少[13,14].

海螺沟位于四川省泸定县, 距离成都280 km左右. 以低海拔现代冰川闻名于世, 是离城市最近的一条现代冰川. 其风景优美, 拥有大量的珍稀动植物. 因为独特的气候特征, 海螺沟冰川折合水量很高[16]. 据报道, 大气有机污染物可通过干、湿沉降和气体扩散等方式被植物有效吸收并富集[2].

收稿日期: 2019-01-21; **修订日期**: 2019-04-10
基金项目: 国家自然科学基金项目(41773072, 21407014); 成都信息工程大气环境模拟与污染控制重点实验室开放课题项目(KFKT2016001)
作者简介: 陈阳(1994~), 女, 主要研究方向为环境监测与评价, E-mail:1262347006@qq.com
* 通信作者, E-mail:yhl@cuit.edu.cn

OPEs 只有人为源，没有天然源，故其在环境中的浓度及分布可较好地指示人为污染程度及排放源强度. 本文以远离城市的景区环境样品(植物和冰川融雪)作为研究对象，对样品中的 OPEs 进行定量分析，以 OPEs 作为标志物了解大气迁移传输对偏远地区环境带来的影响，以期为科学评估人类活动对背景地区环境的扰动提供科学支持.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样时间为 2018 年 4 月 15 日. 天气为雪/小雨转晴. 采样地点为四川省甘孜藏族自治州泸定县海螺沟(东经101.984 652°，北纬29.562 999°). 由于海螺沟景区内土壤均被厚实的腐败落叶等腐殖质覆盖，无法采集其土壤样品. 故选择植物及冰川融雪样品进行采集. 海螺沟冰川是亚洲最低海拔的冰川，最下端的海拔高度仅为2 850 m，也是离城市最近的一条现代冰川. 海螺沟三号营地是步行上冰川的营地，一路穿过原始森林到达观景平台. 本研究采集的冰川融雪样品为三号冰川营地中冰川正面及侧面未受景区人群干扰的五处积雪，每个积雪样品取 0.5 ~ 1.0 L，保证样品的典型性和代表性. 植物样品根据现场踏勘选择景区内最常见且数量较多的 9 类植物，每类植物均采集了 5 个点，混合为一个样品. 植物样品用铝箔纸包覆，贴上标签放入密封袋. 植物样品的特性及分类见表 1. 根据单子叶植物和双子叶植物对样品进行分类：枇杷树、玉兰、蚶壳草、虎耳草、鹅掌草和紫堇为双子叶植物；竹叶、七筋姑和水竹叶为单子叶植物；根据多年生植物和一年生植物来分：只有紫堇为一年生植物，其他均为多年生植物；根据木本植物和草本植物来分：枇杷树和玉兰属于木本植物，其中枇杷树为常绿小乔木，玉兰为落叶乔木. 其他植物样品为草本植物；根据叶片表面积大小来分：枇杷树、玉兰、七筋姑和虎耳草叶片表面积较大，其他植物样品叶片表面积较小.

表 1 植物样品的种类及特征

Table 1 Species and characteristics of plants samples

植物种类	植物属性及特征
枇杷树	双子叶，多年生，常绿小乔木，叶表面积大
玉兰	双子叶，多年生，落叶乔木，叶表面积大
竹叶	单子叶，多年生，叶表面积小
蚶壳草	双子叶，多年生，叶表面积小
虎耳草	双子叶，多年生，叶表面积大
鹅掌草	双子叶，多年生，叶表面积小
七筋姑	单子叶，多年生，叶表面积大
紫堇	双子叶，一年生，叶表面积小
水竹叶	单子叶，多年生，叶表面积小

1.2 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪(日本岛津 GC-MS 2010plus)，真空浓缩仪(瑞士 Buchi R-215/V-700). 主要试剂包括丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷、正己烷、氧化铝、硅镁吸附剂、无水硫酸钠均为 HPLC 级，标准品(Sigma aldrich)包括：磷酸三丁酯(Tri-n-butylphosphate，TnBP)、磷酸三氯丙酯(Trichloropropylphosphate，TCPP)、磷酸三氯乙酯(Tri(2-chloroethyl) phosphate，TCEP)、磷酸三(2,3-二氯丙基)酯(Tridichloropropyl phosphate，TDCPP)、磷酸三苯酯(Triphenyl Phosphate，TPhP)、磷酸三丁氧乙酯(Tributoxyethyl Phosphate，TBEP)和磷酸三异辛酯(Tris(2-ethylhexyl) phosphate，TEHP). 内标(Sigma aldrich)为磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯[Tris(1,3-dichioro-2-propyl) phosphate-d_{15}，TDCPP-d_{15}].

1.3 样品前处理

植物样品前处理：准确称取冷冻干燥后的样品于磨口试管中，用 15 mL 乙酸乙酯∶丙酮(3∶2)于黑暗环境下浸泡 12 h 后超声萃取 30 min，将萃取液转入离心管，转移后将磨口试管润洗 3 次，然后再加入 15 mL 乙酸乙酯∶丙酮(3∶2)，超声 30 min 后转入离心管(3 000 r·min^{-1}，10 min). 将离心后的萃取液进行浓缩，近干时用 5 mL 正己烷进行溶剂转换，直至再浓缩至 300 μL 左右. 用氧化铝-硅胶-无水硫酸钠(质量比 1∶2∶1)层析柱分离净化. 用 20 mL 正己烷淋洗出杂质后，溶剂瓶接收用乙酸乙酯∶丙酮(3∶2)淋洗的洗脱液，浓缩至近干，用正己烷定容至 100 μL，上机检测.

积雪融水样品前处理：量取 10 mL 甲醇活化 SPE 小柱，再加入 10 mL 超纯水，将抽滤后的水样(0.5 ~ 1.0 L)过柱，用 10 mL 正己烷淋洗后，用 30 mL 乙酸乙酯∶丙酮(4∶3)进行洗脱，在洗脱液中加入适量无水硫酸钠除水，将除水后的洗脱液移入浓缩瓶，并用乙酸乙酯∶丙酮(4∶3)试剂润洗 3 次，放入浓缩仪中浓缩至 100 μL 以下，用微量进样器将溶液转移至进样瓶中，定容至 100 μL，上机检测.

1.4 仪器分析

GC 条件为：色谱柱 Rti-5MS(30.0m × 0.25 μm × 0.25mm)，进样口温度为 280.0℃，不分流进样，流量为 1.00 mL·min^{-1}，高纯 He 为载气. 升温程序为：50.0℃(保持 1 min)，以 4.00 ℃·min^{-1} 升至 250℃，以 10.00 ℃·min^{-1} 升至 260℃(保持 4 min). MS 条件为：EI 源，SIM 模式，离子源温度：200℃，接口温度 280.0℃.

1.5　质量保证与质量控制(QA/QC)

所有器皿先进行超声洗涤，再用自来水和超纯水清洗，并于450℃的马弗炉中焙烧3 h. 为保证检测方法的可行性以及分析过程的质量控制，对目标物质进行了内标法控制回收率实验、基质加标实验、空白实验. 各目标物质采用内标法控制回收率，5点校正曲线进行定量分析，标准曲线的回归方程呈良好的线性关系($r>0.99$). 所有样品均做平行双样. 内标法控制回收率的操作：在每一个样品浸泡时用微量进样器加入50 μL的2 μg·mL^{-1}的内标物以保证每个样品中目标化合物的回收率，结果为植物样品中内标的回收率为58.7% ~ 108.2%，积雪水样中内标的回收率为66.8% ~ 85.4%. 基质加标回收率实验：将一定量植物样品用溶剂提取48 h，烘干样品作为空白基质做加标(7种OPEs的混合标准品)实验($n=3$)，加标回收率范围为74.0% ~125.0%. 仪器检测限由3倍信噪比(3S/N)得到，TnBP：0.22 ng、TCEP：0.41 ng、TCPP：0.33 ng、TDCPP：0.20 ng、TPhP：0.14 ng、TBEP：1.21 ng和TEHP：0.29 ng. 空白实验检出微量的TnBP和TEHP，结果均低于样品的5%，故引入的污染均可忽略. 质控良好.

2　结果与讨论

2.1　海螺沟不同植物中 $\sum$OPEs的含量及分布特征

2.1.1　海螺沟不同植物中OPEs的含量

海螺沟常见的9类植物中 $\sum$7OPEs的平均含量由大到小排序为：水竹叶(1050.8 ng·g^{-1}) > 蚶壳草(404.0 ng·g^{-1}) > 紫堇(392.5 ng·g^{-1}) > 玉兰(191.3 ng·g^{-1}) > 七筋姑(187.0 ng·g^{-1}) > 竹叶(116.7 ng·g^{-1}) > 枇杷树(83.1 ng·g^{-1}) > 鹅掌草(67.8 ng·g^{-1}) > 虎耳草(43.1 ng·g^{-1})(图1). 水竹叶中 $\sum$7OPEs含量最高(1 050.8 ng·g^{-1})，大约为含量最低的虎耳草(43.1 ng·g^{-1})的24倍，说明不同植物对OPEs的富集能力相差较大. 水竹叶中 $\sum$7OPEs含量最高的原因可能有：①水竹叶为单子叶植物，其须根比双子叶植物发达. 相关研究表明污染物在土壤表层的含量要大于土壤深层，而植物的须根处于土壤表层并且比植物主根有更大的比表面积，所以须根对污染物的吸收能力大于植物主根. 因此水竹叶中OPEs可能受根系迁移的影响导致其含量较高；②水竹叶为多年生植物，叶片内长期不断累积OPEs，从而导致含量增加.

从叶片表面积来看，玉兰的叶片大于枇杷树叶片，检测结果是玉兰叶片内 $\sum$7OPEs含量为枇杷树叶片内 $\sum$7OPEs含量的2倍多. 这与文献[17]指出的表面积较大的针叶吸附污染物含量比表面积较小的针叶更高的结果一致；从植物特征来看，枇杷树为常绿小乔木，而玉兰为落叶乔木，玉兰短时间内富集的OPEs含量大于枇杷树，进一步说明玉兰对OPEs的富集能力强于枇杷树. 紫堇为所选样品中唯一的一年生植物，但其 $\sum$7OPEs的含量却仅低于水竹叶和蚶壳草，表明紫堇在一年内对OPEs的富集量远大于另外6种植物，富集能力更强. 从草本植物来看，虎耳草叶片表面积大于其它的草本植物，但其 $\sum$7OPEs的含量却小于其他草本植物，这可能是受到植物叶片本身的性质以及脂质含量的影响[18,19]，导致虎耳草对OPEs的富集能力较其他草本植物弱.

2.1.2　海螺沟不同植物中OPEs单体的含量及分布

从7种单体在植物中的含量范围来看(图2)，TBEP的含量范围为n. d. ~733.9 ng·g^{-1}，最高含量出现在水竹叶中. TCEP(n. d. ~123.6 ng·g^{-1})和

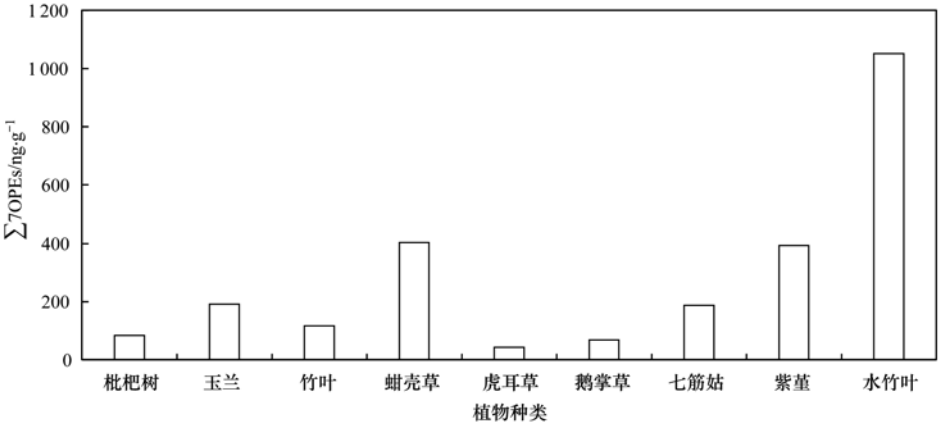


图1　各类植物中 $\sum$7OPEs的含量

Fig. 1　Concentrations of $\sum$7OPEs in plants

TnBP(162.4 ng·g^{-1})的最高含量也出现在水竹叶中. 而 TPhP(n.d. ~289.6 ng·g^{-1})的最高含量出现在蚶壳草中, 在水竹叶未检测出; TEHP 的含量范围为 3.1 ~33.6 ng·g^{-1}, 最高含量出现在虎耳草. 不同种类的植物对 OPEs 单体的富集能力有显著差异.

在本研究中, TPhP 的最高含量虽远低于 TBEP, 但检出率为 67%, 高于 TBEP(44%). TEHP、TnBP 检出率为 100%. 从辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)来看, TEHP、TnBP 和 TPhP 三者的 $\lg K_{ow} \geqslant 4.00$[20], 在水中溶解度低, 具有憎水性, 不易被生物利用, 易与有机质部分相结合, 故检出率均较高. TCPP 和 TDCPP 分别仅在玉兰(47.0 ng·g^{-1})和竹叶(16.5 ng·g^{-1})检测出, 检出率只有 11%, 且两者在被检测出的样品中占 $\sum$7OPEs 的含量比例也较低, 说明所选植物样品对 TCPP 和 TDCPP 的富集作用不强, 只有属于多年生落叶乔木的玉兰对 TCPP 有一定的富集作用, 属于禾本科植物的竹叶对 TDCPP 有一定的富集作用.

TPhP 在蚶壳草中含量最高, 为 289.6 ng·g^{-1}, 其次是紫堇(142.8 ng·g^{-1}), 蚶壳草中 TPhP 的含量大约为紫堇中的两倍. TPhP 在枇杷树、玉兰、竹叶和七筋姑中含量相当, 含量范围为 25.7 ~86.5 ng·g^{-1}, 而紫堇为一年生植物, 一年生植物能够以种子状态度过不利于生活的冬季和干旱期, 根系所受污染较其它植物较低, 更验证了紫堇的富集量远大于其它 6 种植物. TEHP 检出率为 100%, 但在所有植物样品中的含量均较低, 范围在 3.1 ~33.6 ng·g^{-1}之间. 其中在虎耳草中含量最高为 33.6 ng·g^{-1}, 而虎耳草中仅检测到 TnBP 和 TEHP 两种物质. 综上, 植物结构特征及周围环境因素均可导致其对 OPEs 的富集有较大差异.

为研究 OPEs 在各植物中的分布差异性, 采用 SPSS 19.0 中的 Frideman 检验实现多重比较, 不同 OPEs 的渐进显著性 $P = 0.018 < 0.025$, 表明不同植物之间 OPEs 的分布具有显著性差异.

2.1.3 海螺沟不同植物中磷酸酯的组成

在 OPEs 的 7 种单体中, 根据取代基的不同可分为三类: 烷基磷酸酯(TnBP、TBEP、和 TEHP)、卤代磷酸酯(TCEP、TCPP 和 TDCPP)和芳基磷酸酯(TPhP). 对三类磷酸酯在各样品中的分布进行计算讨论, 结果如图 3.

在所有植物样品中, 烷基磷酸酯含量最高(1 516.6 ng·g^{-1}), 其次为芳基磷酸酯(654.3 ng·g^{-1}), 卤代磷酸酯含量最低(365.4 ng·g^{-1}). 说明所选的海螺沟植物受到烷基磷酸酯的污染大于芳基磷酸酯和卤代磷酸酯. 从 OPEs 的物化参数来看, 卤代磷酸酯(TCEP、TCPP 和 TDCPP)的 $\lg K_{ow}$ 最小, 分别为 1.44、2.95 和 3.65[21], 相比于其他两类磷酸酯更易于被生物利用, 故其在生物体内含量较低. 烷基磷酸酯的含量范围为 13.1 ~ 927.2 ng·g^{-1}, 其在水竹叶中含量最高, 约占各类植物中总烷基磷酸酯含量的 61%, 卤代磷酸酯也是在水竹叶中含量最高(123.6 ng·g^{-1}), 约占总卤代磷酸酯的 34%, 说明水竹叶对烷基磷酸酯和卤代磷酸酯的

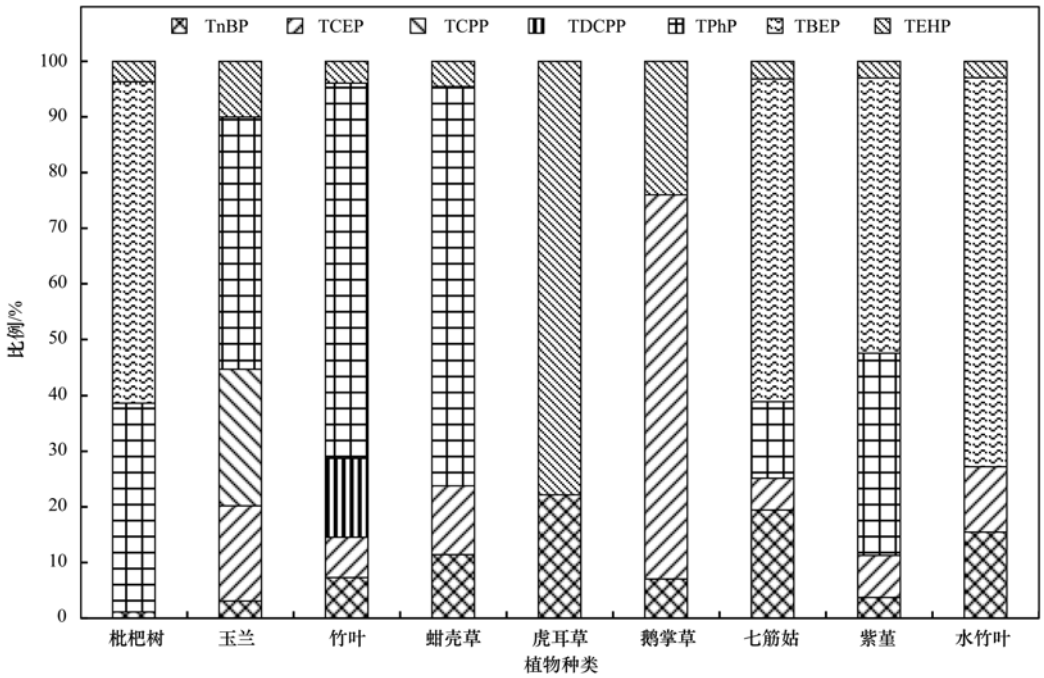


图 2 各类植物中 OPEs 单体的分布

Fig. 2 Distribution of monomers of OPEs in different types of plants

富集作用较强. 毒性较强的芳基磷酸酯在蚶壳草中最高含量为 289.6 ng·g^{-1}，约占总芳基磷酸酯含量的 44%，故海螺沟景区可以考虑多种植蚶壳草以减少芳基磷酸酯的污染.

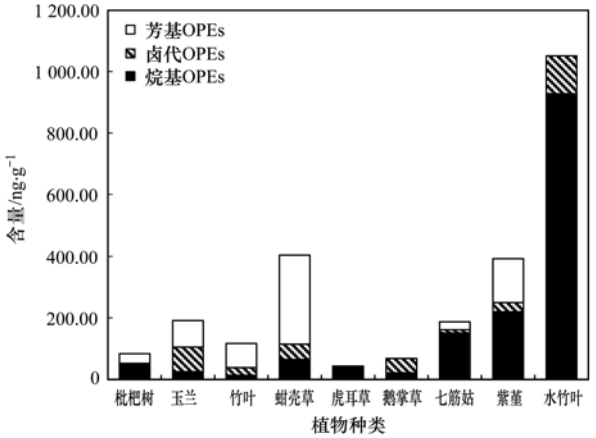


图 3　各类磷酸酯总量分布

Fig. 3　Concentrations of different types of phosphates in plants

2.2　积雪中 OPEs 的含量及分布

海螺沟冰川积雪融水中 OPEs 的浓度及分布见图 4. 海螺沟积雪中 $\sum$7OPEs 的浓度为 409.1 ng·L^{-1}，远高于长江(4.2 ~ 86.6 ng·L^{-1})、东江(5.5 ~ 76.4 ng·L^{-1})和珠江(11.6 ~ 178.5 ng·L^{-1})三条大流域中 $\sum$OPEs 的浓度[22]，也远高于北极地区的冰川融水中 $\sum$OPEs 的浓度(0.6 ~ 6.6 ng·L^{-1})、海水中 $\sum$OPEs 的浓度(0.1 ~ 2.0 ng·L^{-1})[13]. 说明海螺沟显著受到大气传输带来的人为污染. 从单体分布来看，TBEP 的浓度最高(193.7 ng·L^{-1})，其次是 TPhP(97.7 ng·L^{-1})，TBEP 的浓度约为 TPhP 浓度的两倍. TnBP、TCEP、TCPP 和 TDCPP 浓度相当，分别为 26.7、27.8、28.0 和 24.2 ng·L^{-1}，TEHP 浓度最低为 11.0 ng·L^{-1}. 浓度最高的单体 TBEP 的含量约为浓度最低的单体 TEHP 的 20 倍.

将结果与本实验室在成都市锦江表层水中测定的 OPEs 结果相比，锦江表层水中浓度水平高的单体为 TBEP、TCEP 和 TPhP，其中浓度最高的单体 TBEP 占 $\sum$7OPEs 总浓度的 36.5% ~ 95.9%. 该分布特征与本文积雪中 OPEs 的分布具有较好的相似性；与成都市区/郊区大气 $PM_{2.5}$ 中有机磷酸酯的分布[23]相比，其首要污染物均为 TBEP，其分布特征具有一定的相似性. 与国内外其它地表水 OPEs 的研究相比，该分布有明显差异. 如北京市河水中 OPEs 浓度范围为 2.2 ~ 10945 ng·L^{-1}，其中 TCEP 和 TBEP 占总量的 28.2% ~ 83.1%(88.4 ~ 2918 ng·L^{-1}和 145 ~ 1 359 ng·L^{-1})[24]. 在珠江和东江表层水中 TCPP 和 TBEP 为主要污染物，其次为 TBP[13]. 而在松花江流域、太湖中检测出的 TCPP 和 TCEP 是主要污染物[22]，其中 TCEP(38 ~ 3 700 ng·L^{-1}和 259.2 ~ 2 406 ng·L^{-1})的浓度比 TCPP(5.3 ~ 190 ng·L^{-1}和 7.7 ~ 19.1 ng·L^{-1})高 1 ~ 2 个数量级. 高宇航等[13]在北极新奥尔松王湾地区的表层海水和周边冰川融水中检测出主要污染物是 TPhP、TCPP、TEHP. 而在对德国城乡地表水中 OPEs 的调查中发现，无论是城市还是乡村的水样，TCPP 都是 OPEs 中含量最高的物质[25]. 故不同的国家及地区，不同的社会经济发展水平均导致 OPEs 的分布特征存在显著差异. 大气传输已成为 OPEs 迁移到远离人类活动的地区并形成全球污染的重要途径[14].

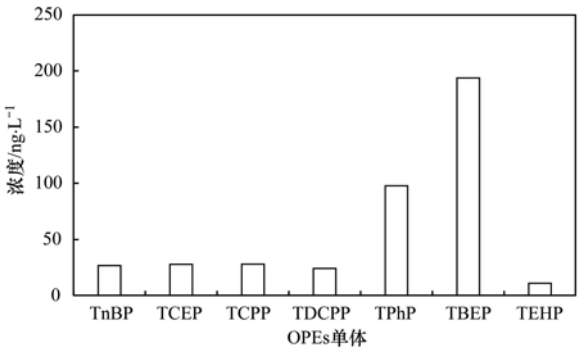


图 4　积雪融水样品中 OPEs 单体的浓度

Fig. 4　Concentrations of monomers of OPEs in snow water samples

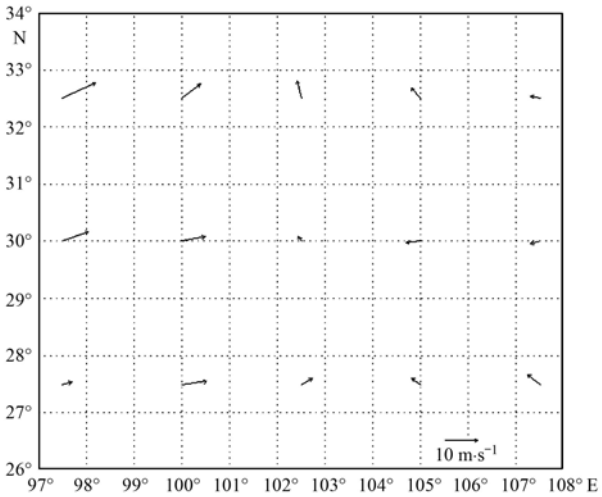
值得一提的是，本研究测出来的植物和积雪样品中 OPEs 的浓度并未显著低于其他有人为活动区域的植物和水体中的浓度，其浓度值处于可比的水平，分析其主要原因有：①国内外其他研究报道发现，若通过大洋等 OPEs 背景值很低(几十到几千 pg·m^{-3})的地方且传输距离很远时，监测点 OPEs 的浓度才会显著低于城市. 如中国南海($\sum$8OPEs，0.091 ng·m^{-3})[26]；大西洋和北极($\sum$8OPEs，0.048 ng·m^{-3})[27]；南极半岛($\sum$4OPEs，0.141 ng·m^{-3})[28]；地中海($\sum$14OPEs，1.455 ng·m^{-3})[29]；黑海($\sum$14OPEs，2.006 ng·m^{-3})[29]. 一旦发现大洋上出现浓度高的 OPEs 数值，就认为是从大陆传输过去造成的异常高值. 如 2009 年 10 月在中国东海上发现 TSP 中 $\sum$4OPEs 的浓度高达 1.1 ng·m^{-3} 时，该值显著高于渤海和黄海($\sum$9OPEs，0.15 ng·m^{-3})，就认为是长三角地区作为主要的生产基地带来的影响[30]. 而海螺沟位于四川省泸定县，距

离成都 280 km 左右，但距离泸定县城只有 58.8 km，所以是距离人为活动干扰最近的冰川，传输距离短，传输过程中也没有经过大洋等低背景值的区域，故其浓度并未显著降低；②本实验室测定的成都市内的锦江表层水中 $\sum$7OPEs 的浓度范围为 689.09 ~ 10 623.94 ng·L^{-1}，平均值为 3 747.58 ng·L^{-1}[31]，比北京高一个数量级左右. 该数值明显高于长江(4.2 ~ 86.6 ng·L^{-1})、东江(5.5 ~ 76.4 ng·L^{-1})和珠江(11.6 ~ 178.5 ng·L^{-1})，故其从含量高的成都等大城市经过短距离大气传输后到达此区域时浓度下降得并不多，与其他地区数值是可比的.

2.3 海螺沟环境中 OPEs 的来源分析

OPEs 只有人为源，没有天然源. 采样点位于泸定县海螺沟，周围无典型人为源，故其浓度及分布主要受大气迁移传输及干湿沉降的影响. 本研究用 Grads 和后向轨迹模型对采样当天的风向结合历史风向数据分析其污染来源，结果见图 5 ~ 7. 由 Grads 和后向轨迹模型的结果可知(图 5 和图 6)，采样当天风向主要来自成都方向以及云南昭通与宜宾、泸州、西昌交界处，且检测结果与本实验室开展的成都市大气 $PM_{2.5}$ 及锦江表层水中 OPEs 的首要污染物一致[23]，其分布有较好的相似性，说明 OPEs 等污染物可通过大气传输被带到偏远地区，故进一步统计分析成都与海螺沟区域近 10 年来的风向.

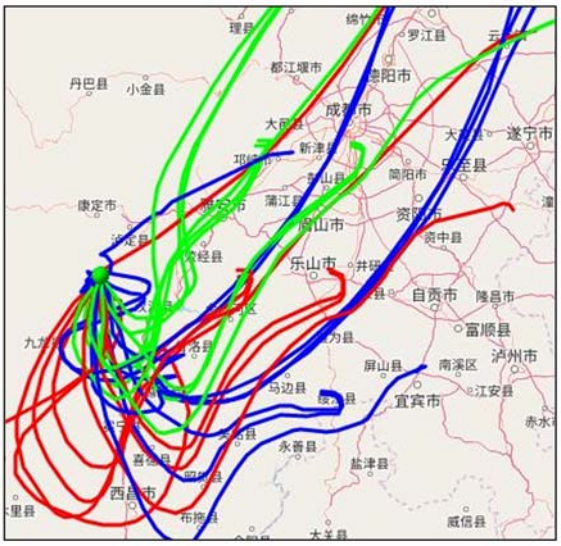
通过查阅 2008 ~ 2017 年的 120 个月的地表月平均 NCEP/NCAR 再分析资料，首先求出东经 102° ~ 105°，北纬 29° ~ 30°区域内经度风速 U 和纬度风速 V 的区域平均值，然后根据风向公式算出风向，最后利用 NCL 绘图软件进行绘制，如图 7. 从中可



箭头代表风向

图 5 Grads 查算结果

Fig. 5 Calculation results of Grads



不同颜色代表该点在采样期间的不同气流轨迹组合

图 6 后向轨迹模型查算结果

Fig. 6 Calculation results of backward trajectory model

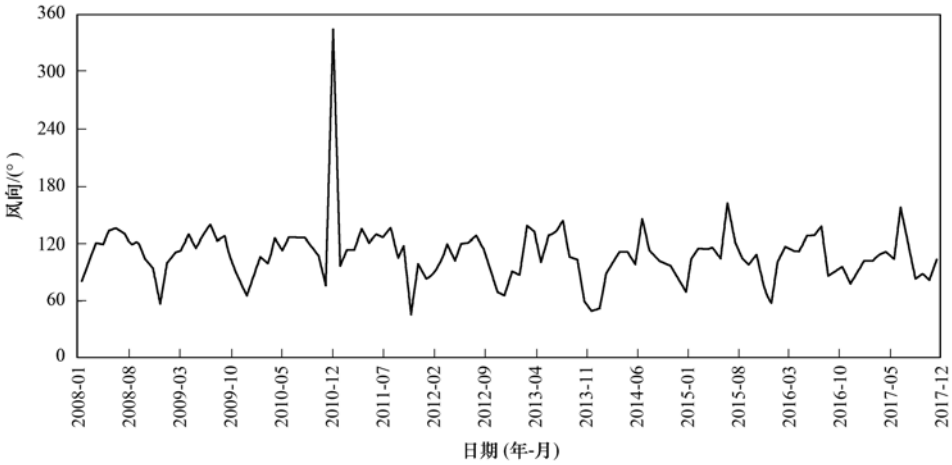


图 7 2008 ~ 2017 年成都与海螺沟区域风向

Fig. 7 Regional wind direction map of Chengdu and Hailuogou in 2008-2017

知，海螺沟在 2008 ~ 2017 年间的风向主要来自偏东风，再次印证了上节讨论所述的大气传输已成为 OPEs 污染的重要途径，海螺沟环境主要受到成都方向大气传输的影响. 人为活动排放的污染物经过大气传输对该地区的环境已经造成了明显的扰动. 要降低海螺沟等远离人为活动的背景参照点中 OPEs 的污染，应从控制城市大气污染着手，采取相应控制措施.

3　结论

(1)海螺沟中 9 种常见植物样品中 $\sum$7OPEs 的含量范围为 43.1 ~ 1050.8 $ng \cdot g^{-1}$，水竹叶含量最高，虎耳草含量最低. 植物样品中 TPhP 和 TBEP 为主要污染物，分别占 $\sum$7OPEs 总含量的 36% ~ 70% 和 24% ~ 80%. TCPP 和 TDCPP 的检出率及污染水平最低. 冰川积雪中主要污染物与植物中一致.

(2)海螺沟环境显著受到人类活动扰动，其 OPEs 主要受来自成都方向和云南昭通与宜宾、泸州、西昌交界处方向的大气传输的影响.

参考文献：

[1] Schindler B K, Förster K, Angerer J. Determination of human urinary organophosphate flame retardant metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B, 2009, **877**(4): 375-381.

[2] Cristale J, Quintana J, Chaler 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.

[3] Yan X J, Huan H E, Peng Y, *et al*. Determination of organophosphorus flame retardants in surface water by solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, **40**(11): 1693-1697.

[4] 李闯修，赵晓丽，高立红，等. 高效液相色谱-串联质谱法测定地表水样品中5 种有机磷酸酯代谢物[J]. 分析测试学报，2016，**35**(2)：194-199.
Li C X, Zhao X L, Gao L H, *et al*. Determination of five organophosphate ester metabolites in surface water samples by LC-MS/MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, **35**(2): 194-199.

[5] García-López M, Rodríguez I, Cela R. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for organophosphorus flame retardants and plasticizers determination in water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2007, **1166**(1-2): 9-15.

[6] Bollmann U E, Möller A, Xie Z Y, *et al*. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in coastal and marine surface waters[J]. Water Research, 2012, **46**(2): 531-538.

[7] Bacaloni A, Cucci F, Guarino C, *et al*. Occurrence of organophosphorus flame retardant and plasticizers in three volcanic lakes of central Italy[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(6): 1898-1903.

[8] 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, 2014, **31**(10): 2931-2936.

[9] Hartmann P C, Bürgi D, Giger W. Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air [J]. Chemosphere, 2004, **57**(8): 781-787.

[10] Ma Y Q, Cui K Y, Zeng F, *et al*. Microwave-assisted extraction combined with gel permeation chromatography and silica gel cleanup followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in biological samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2013, **786**: 47-53.

[11] Kim J W, Ramaswamy B R, Chang K H, *et al*. Multiresidue analytical method for the determination of antimicrobials, preservatives, benzotriazole UV stabilizers, flame retardants and plasticizers in fish using ultra high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2011, **1218**(22): 3511-3520.

[12] Sundkvist A M, Olofsson U, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2010, **12**(4): 943-951.

[13] 高宇航，那广水，李瑞婧，等. C18 膜萃取/液相色谱-质谱联用法测定极地水体中有机磷酸酯[J]. 分析测试学报，2017，**36**(12)：1464-1468.
Gao Y H, Na G S, Li R J. Determination of organophosphate esters in polar waters by liquid chromatography-mass spectrometry with C18 membrane disk extraction[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2017, **36**(12): 1464-1468.

[14] 程文瀚. 有机磷酸酯在南大洋海洋边界层和东南极冰盖的分布及意义[D]. 合肥：中国科学技术大学，2013.
Cheng W H. Distribution and significance of organophosphate esters in the boundary layer of the Southern Ocean and on the East Antarctic Ice Sheet[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.

[15] 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.

[16] 尹观，王小丹，高志友，等. 贡嘎山海螺沟冰川径流水文规律的同位素示踪研究[J]. 冰川冻土，2008，**30**(3)：365-372.
Yin G, Wang X D, Gao Z Y, *et al*. Study of the hydrology of glacial runoff in Hailuogou Valley, Gongga Mountain by means of isotopic tracing[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2008, **30**(3): 365-372.

[17] 王萌，刘一超，梁琼，等. 北京城市森林公园不同树种吸附大气颗粒物能力[J]. 北京农学院学报，2018，**33**(1)：79-83.
Wang M, Liu Y C, Liang Q, *et al*. Study on the atmospheric particulate matters adsorption capacity of different tree species in urban forest park of Beijing[J]. Journal of Beijing University of Agriculture, 2018, **33**(1): 79-83.

[18] 杨博. 城市典型植物叶片中 PAHs 的时空分布特征及迁移转化机理[D]. 上海：华东师范大学，2017.
Yang B. The spatial-temporal distribution and transport process of

polycyclic aromatic hydrocarbons in leaves of urban typical tree species[D]. Shanghai: East China Normal University, 2017.

[19] Wild E, Dent J, Thomas G O, *et al*. Visualizing the air-to-leaf transfer and within-leaf movement and distribution of phenanthrene: further studies utilizing two-photon excitation microscopy[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(3): 907-916.

[20] Reemtsma T, Quintana J B, Rodil R, *et al*. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2008, **27**(9): 727-737.

[21] 秦宏兵, 范苓, 顾海东. 固相萃取-气相色谱/质谱法测定水中6种有机磷酸酯类阻燃剂和增塑剂[J]. 分析科学学报, 2014, **30**(2): 259-262.
Qin H B, Fan L, Gu H D. Determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in environmental water by solid phase extraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2014, **30**(2): 259-262.

[22] Wang X W, Liu J F, Yin Y G. Development of an ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for high throughput determination of organophosphorus flame retardants in environmental water [J]. Journal of Chromatography A, 2011, **1218**(38): 6705-6711.

[23] 印红玲, 李世平, 叶芝祥, 等. 成都市大气$PM_{2.5}$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 $PM_{2.5}$ in Chengdu City[J]. Environmental Science, 2015, **36**(10): 3566-3572.

[24] 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.

[25] Regnery J, Püttmann W. Seasonal fluctuations of organophosphate concentrations in precipitation and storm water runoff[J]. Chemosphere, 2010, **78**(8): 958-964.

[26] Lai S C, Xie Z Y, Song T L, *et al*. Occurrence and dry deposition of organophosphate esters in atmospheric particles over the northern South China Sea[J]. Chemosphere, 2015, **127**: 195-200.

[27] Li J, Xie Z Y, Mi W Y, *et al*. Organophosphate Esters in air, snow, and seawater in the North Atlantic and the Arctic[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(12): 6887-6896.

[28] Cheng W H, Xie Z Q, Blais J M, *et al*. Organophosphorus esters in the oceans and possible relation with ocean gyres [J]. Environmental Pollution, 2013, **180**: 159-164.

[29] Castro-Jimenez 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.

[30] Li J, Tang J H, Mi W Y, *et al*. Spatial distribution and seasonal variation of organophosphate esters in air above the Bohai and Yellow Seas, China[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(1): 89-97.

[31] 吴迪, 印红玲, 李世平, 等. 成都市锦江表层水和沉积物中有机磷酸酯的污染特征[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1245-1251.
Wu D, Yin H L, Li S P, *et al*. Pollution characteristics of OPEs in the surface water and sediment of the Jinjiang River in Chengdu city[J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1245-1251.

HUANJING KEXUE Vol. 40 No. 9
Environmental Science (monthly) Sep. 15, 2019

CONTENTS