

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



2019

Vol.40 No.9

第40卷 第9期

目次

气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征	杜翔, 赵普生, 董群, 苏捷 (3849)
郑州市 2014~2017 年大气污染特征及气象条件影响分析	郭蒙蒙, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (3856)
济南市背景区域大气 PM _{2.5} 污染特征及其对能见度的影响	别淑君, 杨凌霄, 高颖, 姜盼, 李岩岩, 杨雨蒙, 赵彤, 王文兴 (3868)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中多环芳烃来源解析及健康风险评估	刘晓迪, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 周贝贝, 刘子亭, 衣雅男, 李静, 魏本杰, 伏梦璇 (3875)
2001~2017 年全国气溶胶光学厚度时空分布及变化趋势	刘海知, 郭海燕, 马振峰, 徐辉, 包红军, 徐成鹏 (3886)
长三角地区吸收性气溶胶时空分布特征	赵楠, 曹梵诗, 田晴, 陈勇航, 刘琼, 黄艺伟, 王羽佳 (3898)
燃煤锅炉颗粒物化学组成排放特征	杨艳蓉, 周雪明, 秦娟娟, 谭吉华, 胡京南, 陈荣志, 段菁春, 李艳 (3908)
高速公路沿线 PM _{2.5} 中重金属污染特征	李晓宝, 廖祖文, 赵红, 彭成辉, 谭腾飞, 黄萍 (3916)
北京市道路扬尘重金属污染特征及潜在生态风险	胡月琪, 郭建辉, 张超, 王铮, 颜旭, 杨懂艳, 刘兆莹 (3924)
风蚀扬尘抑尘剂效率测试方法与应用	秦建平, 李贝贝, 杨涛, 宋博, 黄玉虎, 张春来 (3935)
京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析	刘文文, 方莉, 郭秀锐, 聂磊, 王敏燕 (3942)
成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱	周子航, 邓也, 吴柯颖, 谭钦文, 周小玲, 宋丹林, 黄凤霞, 曾文斌 (3949)
工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估	孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 崔焕文, 王亘 (3962)
典型华北农村地区冬季 HONO 的浓度水平及来源分析	王玉征, 薛朝阳, 张成龙, 刘鹏飞, 张圆圆, 陈晖, 陈建民, 牟玉静, 刘俊峰 (3973)
不同方法制备 Co ₃ O ₄ 催化剂 CO-SCR 性能及机制	仲雪梅, 张涛, 李佳萌, 秦萱, 王亚洲, 曾洁, 张光明, 常化振 (3982)
全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征	崔杰文, 彭吉星, 谭志军, 翟毓秀, 郭萌萌, 李兆新, 牟海津 (3990)
江苏水源地型水库异味物质发生风险及影响因素	史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 邹伟, 胡林娜, 笪文怡, 季鹏飞 (4000)
城镇流域水体-沉积物中溶解性有机质的荧光特性及影响因素: 以宁波市小浃江为例	高凤, 邵美玲, 唐剑锋, 曹昌丽, 易辉 (4009)
水华对沉积物中氮的转化和去除的影响	肖琳, 杨佳怡 (4018)
沉积物有效态磷对湖库富营养化的指示及适用性	刘辉, 胡林娜, 朱梦圆, 赵林林, 许海, 邹伟, 史鹏程, 韩慧洁, 季鹏飞, 朱广伟 (4023)
汾河下游雨季硝酸盐污染源解析	汪银龙, 冯民权, 董向前 (4033)
新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律	魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (4042)
基于多个扩增子的 DNA metabarcoding 技术探究黄海微型真核浮游植物多样性	张莉, 张远, 林佳宁, 王书平 (4052)
FG、MFG 和 MBFG 浮游植物功能群的比较: 以贵州三座水库为例	陈倩, 李秋华, 马欣洋, 熊梅君, 何应, 韩孟书 (4061)
天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制	邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 杨林生, 杨硕 (4072)
镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb ²⁺ 的去除	何豪, 朱宗强, 刘杰, 朱义年, 阎起明, 刘阳, 莫南, 玄惠灵, 魏婉莹 (4081)
2,6-二氨基蒽醌/石墨烯复合电极强化电吸附 Pb ²⁺	晋圣兆, 向阳, 张隽琦, 张凯, 吉庆华 (4091)
钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验	白润英, 刘建明, 郝俊峰, 徐慧, 胡文斌, 宋蕾, 刘宇红, 李会东, 周琦善 (4098)
大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除	贾其隆, 陈浩, 赵昕, 李磊, 聂云汉, 叶建峰 (4105)
A ² /O 流量分配处理低 C/N 污水性能与微生物结构优化	荣懿, 刘小钗, 何音旋, 章武首, 金鹏康 (4113)
上向流厌氧滤池 (UAF) 处理城市生活污水的运行效能	杨忠启, 刘秀红, 李海鑫, 刘智斌, 刘润雨, 杨庆 (4121)
微氧条件下自养-异养联合反硝化工艺的电子平衡分析	张若晨, 陈川, 邵博, 王威, 徐熙俊, 任南琪 (4128)
基于反硝化除磷的低温启动与稳定运行的中试试验	张帆, 于德爽, 刘杰, 王晓霞, 宋新新, 李传举, 赵峰辉 (4136)
聚己内酯与聚羟基丁酸戊酸酯的脱氮性能对比	易成豪, 秦伟, 陈湛, 文湘华 (4143)
厌氧氨氧化颗粒污泥快速培养及其抑制动力学	唐鹏, 于德爽, 陈光辉, 张培玉, 王晓霞, 吕廷廷, 黄硕, 刘诚诚 (4152)
Ca ²⁺ 对污泥硝化活性和絮凝沉降性能的影响	张兰河, 赵倩男, 张海丰, 贾艳萍, 李正, 陈子成, 郭静波, 赵天鹏 (4160)
从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷	畅萧, 曾薇, 王保贵, 许欢欢 (4169)
信号分子联合脱氮硫杆菌对同步脱氮除硫的影响	徐金兰, 陈紫薇, 张少枫, 魏清施 (4177)
海水养殖尾水直排对河道沉积物细菌群落的影响	胡越航, 宣丽霞, 裴琼芬 (4185)
耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析	赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 梁俊宇, 刁兴兴, 张鑫, 孟了 (4195)
稻秸添加对两种水稻土产甲烷古菌及细菌的影响	保琼莉, 王凤花, 保万魁, 黄益宗 (4202)
地膜覆盖对稻-油轮作农田温室气体排放的影响	陈世杰, 江长胜, 倪雪, 李晓茜, 郝庆菊 (4213)
氮肥深施及间种白三叶草对茶园 N ₂ O 排放的影响	吕天新, 伍延正, 沈健林, 陈丹, 姜文倩, 王娟, 李勇, 吴金水 (4221)
三峡库区及其下游溶解氧化亚氮 (N ₂ O) 分布和释放	程芳, 丁帅, 刘素美, 宋国栋, 张桂玲 (4230)
沉降除藻协同沉积物覆盖对藻华水体甲烷释放的影响	朱琳, 于江华, 施文卿, 易齐涛, 曹华勇, 蒲寅羽 (4238)
新建铅蓄电池集聚区对周边土壤环境的影响: 基于重金属空间特征	丁亚丽, 廖敏, 方至萍, 陈树森, 张云, 郭佳雯, 梁雨琦 (4244)
不同碳氮磷源改良剂对铅锌尾矿废弃地植被与土壤性质的影响	杨胜香, 李凤梅, 彭禧柱, 曹建兵, 高智席 (4253)
基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法	张云慧, 杜平, 何赢, 仲小飞, 罗会龙, 秦晓鹏, 徐刚 (4262)
缙云山不同土地利用方式下土壤植硅体碳的含量特征	罗东海, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 李娇, 高明 (4270)
西南喀斯特土地利用变化对植物凋落物-土壤 C、N、P 化学计量特征和土壤酶活性的影响	田静, 盛茂银, 汪攀, 温培才 (4278)
调理剂+淹水措施对 Cd 污染稻田控 Cd 效果分析	彭鸥, 刘玉玲, 铁柏清, 何钟响, 杨蕊嘉, 李丹阳, 刘寿涛, 罗海艳 (4287)
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 (4295)
《环境科学》征订启事 (3923) 《环境科学》征稿简则 (3941) 信息 (4041, 4051, 4229)	

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($\sum 7\text{OPEs}$)的含量(以DW计)水平在 $43.1 \sim 1\,050.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 其中TBEP和TPhP含量最高, 分别占 $\sum 7\text{OPEs}$ 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 $\sum 7\text{OPEs}$ 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.hjxx.201901175

Distribution and Sources of OPEs in Plants and Snow in Hailuoguo

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 Hailuoguo using gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that the pollution levels of the seven OPEs ($\sum 7\text{OPEs}$) in the plant samples ranged from $43.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ to $1\,050.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. TBEP and TPhP were the main pollutants, accounting for 36%-70% and 24%-80% of the $\sum 7\text{OPEs}$, respectively. The main pollutants in the snow in Hailuoguo were the same as those in the plants, with TBEP dominating the profile of the $\sum 7\text{OPEs}$ 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 Hailuoguo 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 Hailuoguo 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; Hailuoguo; 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], 甚至在没有人烟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); 成都信息工程大学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、蚰壳草、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
蚰壳草	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-dichloro-2-propyl) phosphate-d₁₅, TDCPP-d₁₅].

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 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 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 $\sum 7\text{OPEs}$ 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 $\sum 7\text{OPEs}$ 的平均含量由大到小排序为:水竹叶(1050.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 蚶壳草(404.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 紫堇(392.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 玉兰(191.3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 七筋姑(187.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 竹叶(116.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 枇杷树(83.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 鹅掌草(67.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 虎耳草(43.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (图 1). 水

竹叶中 $\sum 7\text{OPEs}$ 含量最高(1050.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 大约为含量最低的虎耳草(43.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 的 24 倍,说明不同植物对 OPEs 的富集能力相差较大. 水竹叶中 $\sum 7\text{OPEs}$ 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 $\sum 7\text{OPEs}$ 含量为枇杷树叶片内 $\sum 7\text{OPEs}$ 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 $\sum 7\text{OPEs}$ 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 $\sum 7\text{OPEs}$ 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 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 最高含量出现在水竹叶中. TCEP (n. d. ~ 123.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和

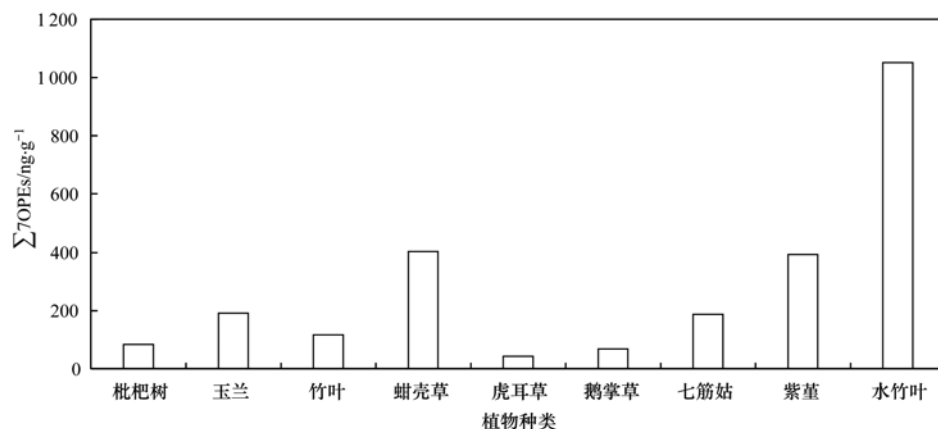


图 1 各类植物中 $\sum 7\text{OPEs}$ 的含量

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

TnBP ($162.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 的最高含量也出现在水竹叶中. 而 TPhP (n.d. $\sim 289.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 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 $3.1 \sim 33.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 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 $\lg K_{ow} \geq 4.00^{[20]}$, 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 ($47.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和竹叶 ($16.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 检测出, 检出率只有 11%, 且两者在被检测出的样品中占 $\sum 7\text{OPEs}$ 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 $289.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 其次是紫堇 ($142.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 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 $25.7 \sim 86.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 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 $3.1 \sim 33.6$

$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间. 其中在虎耳草中含量最高为 $33.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 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讨论, 结果如图 3.

在所有植物样品中, 烷基磷酸酯含量最高 ($1516.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 其次为芳基磷酸酯 ($654.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 卤代磷酸酯含量最低 ($365.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). 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 $13.1 \sim 927.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 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 ($123.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 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

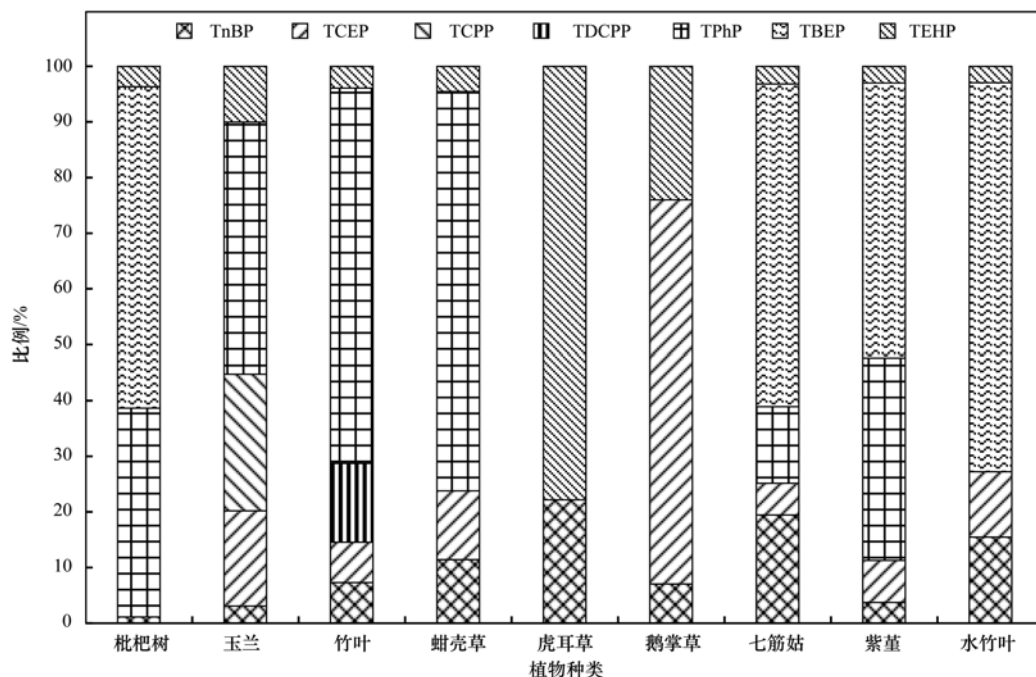


图 2 各类植物中 OPEs 单体的分布

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 $289.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 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.

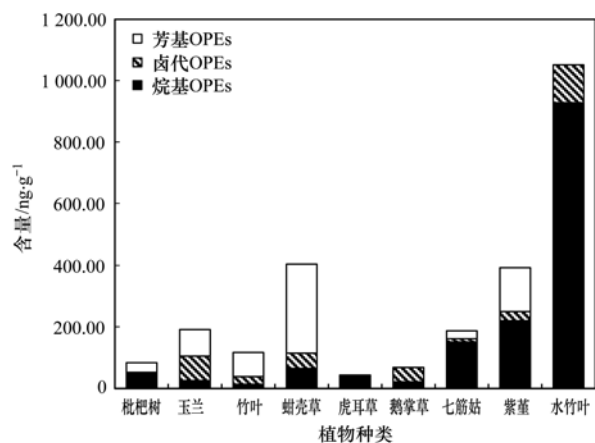


图3 各类磷酸酯总量分布

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 $\sum 7\text{OPEs}$ 的浓度为 $409.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 远高于长江 ($4.2 \sim 86.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、东江 ($5.5 \sim 76.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 和珠江 ($11.6 \sim 178.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 三条大流域中 $\sum \text{OPEs}$ 的浓度^[22], 也远高于北极地区的冰川融水中 $\sum \text{OPEs}$ 的浓度 ($0.6 \sim 6.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、海水中 $\sum \text{OPEs}$ 的浓度 ($0.1 \sim 2.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[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 ($193.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 其次是 TPhP ($97.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 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 $24.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, TEHP 浓度最低为 $11.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 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

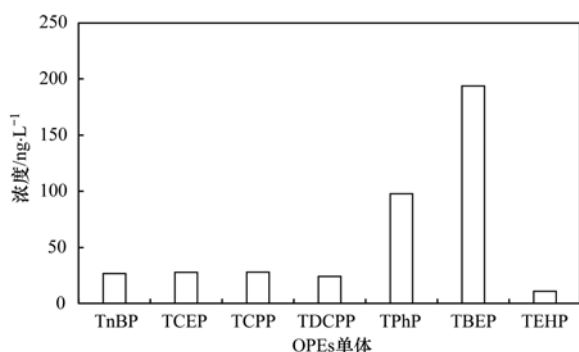


图4 积雪融水样品中 OPEs 单体的浓度

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

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 $\sum 7\text{OPEs}$ 总浓度的 $36.5\% \sim 95.9\%$. 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $2.2 \sim 10945 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中 TCEP 和 TBEP 占总量的 $28.2\% \sim 83.1\%$ ($88.4 \sim 2918 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $145 \sim 1359 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[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 ($38 \sim 3700 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $259.2 \sim 2406 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 的浓度比 TCPP ($5.3 \sim 190 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $7.7 \sim 19.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 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].

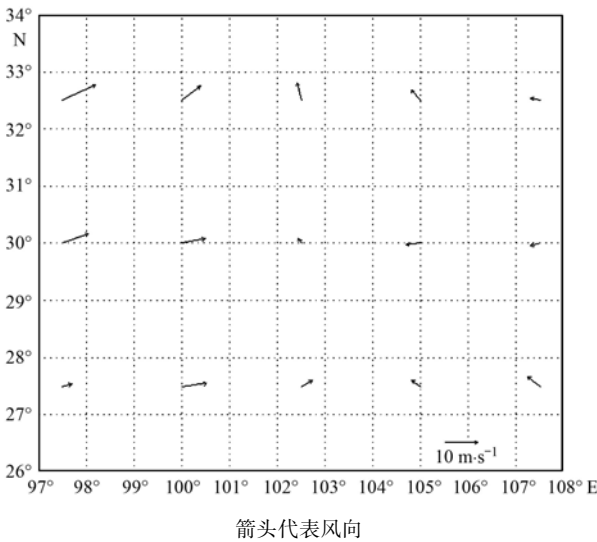
值得一提的是, 本研究测出来的植物和积雪样品中 OPEs 的浓度并未显著低于其他有人为活动区域的植物和水体中的浓度, 其浓度值处于可比的水平, 分析其主要原因有: ①国内外其他研究报道发现, 若通过大洋等 OPEs 背景值很低 (几十到几千 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$) 的地方且传输距离很远时, 监测点 OPEs 的浓度才会显著低于城市. 如中国南海 ($\sum 8\text{OPEs}$, $0.091 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)^[26]; 大西洋和北极 ($\sum 8\text{OPEs}$, $0.048 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)^[27]; 南极半岛 ($\sum 4\text{OPEs}$, $0.141 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)^[28]; 地中海 ($\sum 14\text{OPEs}$, $1.455 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)^[29]; 黑海 ($\sum 14\text{OPEs}$, $2.006 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)^[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 $\sum 4\text{OPEs}$ 的浓度高达 $1.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 该值显著高于渤海和黄海 ($\sum 9\text{OPEs}$, $0.15 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), 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 $\sum 7\text{OPEs}$ 的浓度范围为 $689.09 \sim 10\,623.94 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 $3\,747.58 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[31],比北京高一个数量级左右.该数值明显高于长江($4.2 \sim 86.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、东江($5.5 \sim 76.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)和珠江($11.6 \sim 178.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),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.

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 $\text{PM}_{2.5}$ 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.

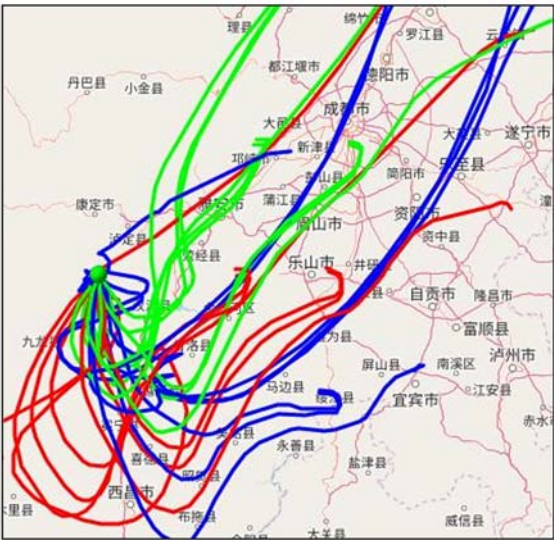
通过查阅 2008~2017 年的 120 个月的地表月平均 NCEP/NCAR 再分析资料,首先求出东经 $102^\circ \sim 105^\circ$,北纬 $29^\circ \sim 30^\circ$ 区域内经度风速 U 和纬度风速 V 的区域平均值,然后根据风向公式算出风向,最后利用 NCL 绘图软件进行绘制,如图 7.从中可



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

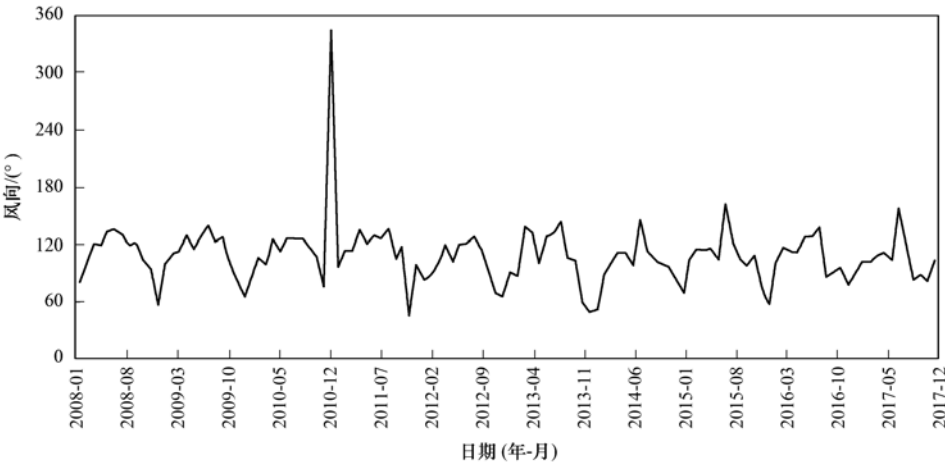


图 7 2008~2017 年成都与海螺沟区域风向

Fig. 7 Regional wind direction map of Chengdu and Hailuoguo 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 $\sum 7\text{OPEs}$ 的含量范围为 $43.1 \sim 1050.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 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 $\sum 7\text{OPEs}$ 总含量的 36% ~ 70% 和 24% ~ 80%. TCP 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 Hailuoguo 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.

CONTENTS

Size Distributions of Different Carbonaceous Components in Ambient Aerosols	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, DONG Qun, <i>et al.</i> (3849)
Analysis of Air Pollution Characteristics and Meteorological Conditions in Zhengzhou from 2014 to 2017	GUO Meng-meng, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i> (3856)
Characteristics of Atmospheric PM _{2.5} Pollution and Its Influence on Visibility in Background Areas of Ji'nan	BIE Shu-jun, YANG Ling-xiao, GAO Ying, <i>et al.</i> (3868)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM _{2.5} During Winter in Liaohe City	LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (3875)
Temporal-Spatial Characteristics and Variability in Aerosol Optical Depth over China During 2001-2017	LIU Hai-zhi, GUO Hai-yan, MA Zhen-feng, <i>et al.</i> (3886)
Spatial-Temporal Distribution of Absorptive Aerosols in the Yangtze River Delta	ZHAO Nan, CAO Fan-shi, TIAN Qing, <i>et al.</i> (3898)
Emission Characteristics of Chemical Composition of Particulate Matter from Coal-fired Boilers	YANG Yan-rong, ZHOU Xue-ming, QIN Juan-juan, <i>et al.</i> (3908)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM _{2.5} Near Highway	LI Xiao-bao, LIAO Zu-wen, ZHAO Hong, <i>et al.</i> (3916)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Heavy Metals in Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, GUO Jian-hui, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (3924)
Application of Test Method for Dust Suppression Efficiency of Wind Erosion Dust Suppressant	QIN Jian-ping, LI Bei-bei, YANG Tao, <i>et al.</i> (3935)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs in Printing Enterprises in Beijing-Tianjin-Hebei	LIU Wen-wen, FANG Li, GUO Xiu-rui, <i>et al.</i> (3942)
Source Profiles of VOCs Associated with Typical Industrial Processes in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, WU Ke-ying, <i>et al.</i> (3949)
Characterization and Health Risk Assessment of Exposure to Odorous Pollutants Emitted from Industrial Odor Sources	MENG Jie, ZHAI Zeng-xiu, JING Bo-yu, <i>et al.</i> (3962)
Analysis of HONO Concentration and Source in Typical Rural Area of North China	WANG Yu-zheng, XUE Chao-yang, ZHANG Cheng-long, <i>et al.</i> (3973)
CO-SCR Performance and Mechanism over Co ₃ O ₄ Catalysts	ZHONG Xue-mei, ZHANG Tao, LI Jia-yin, <i>et al.</i> (3982)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Seawater, Sediments, and Biological Samples from Jiaozhou Bay, China	 CUI Wen-jie, PENG Ji-xing, TAN Zhi-jun, <i>et al.</i> (3990)
Occurrence and Influencing Factors of Odorous Compounds in Reservoirs Used as Drinking Water Resources in Jiangsu Province	 SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4000)
Fluorescence Characteristics and Influencing Factors of Dissolved Organic Matter (DOM) in Water and Sediment of Urban Watershed: A Case Study of Xiaojia River in Ningbo City	 GAO Feng, SHAO Mei-ling, TANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4009)
Water Bloom Modified Sediment Nitrogen Transformation and Removal	 XIAO Lin, YANG Jia-yi (4018)
Applicability of Bioavailable Phosphorus in Sediments to Indicating Trophic Levels of Lakes and Reservoirs	LIU Hui, HU Lin-na, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (4023)
Analysis of Nitrate Pollution Sources in the Rainy Season of the Lower Fenhe River	WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (4033)
Hydrochemical Characteristics and Evolution of Groundwater in the Kashgar Delta Area in Xinjiang	WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (4042)
Community Diversity of Eukaryotic Nano-phytoplankton in Yellow Sea Using DNA Metabarcoding Technology Based on Multiple Amplicons	 ZHANG Li, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (4052)
Comparison of Functional Groups of Phytoplankton in FG, MFG, and MBFG; Taking Three Reservoirs as an Example in Guizhou Plateau	CHEN Qian, LI Qiu-hua, MA Xin-yang, <i>et al.</i> (4061)
Adsorption and Mechanism of Arsenic by Natural Iron-containing Minerals	SHAO Jin-qiu, WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4072)
Removal of Pb ²⁺ from Aqueous Solution by Magnesium-Calcium Hydroxyapatite Adsorbent	HE Hao, ZHU Zong-qiang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4081)
Intensified Electrosorption of Pb ²⁺ by 2,6-diaminoanthraquinone/Graphene Composite Electrode	JIN Sheng-yao, XIANG Yang, ZHANG Jun-yu, <i>et al.</i> (4091)
Experiment on Recovery of Phosphorus from Aqueous Solution by Calcium Doped Fe ₃ O ₄	BAI Run-ying, LIU Jian-ming, HAO Jian-feng, <i>et al.</i> (4098)
Removal of Microplastics by Different Treatment Processes in Shanghai Large Municipal Wastewater Treatment Plants	JIA Qi-long, CHEN Hao, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (4105)
Enhanced Nutrient Removal and Microbial Community Structure in a Step-feed A ² /O Process Treating Low-C/N Municipal Wastewater	RONG Yi, LIU Xiao-chai, HE Yin-xuan, <i>et al.</i> (4113)
Performances Analysis of an Upflow Anaerobic Filter for Domestic Sewage Treatment	YANG Zhong-qi, LIU Xiu-hong, LI Hai-xin, <i>et al.</i> (4121)
Electron Equilibrium Analysis of Integrated Autotrophic and Heterotrophic Denitrification Process Under Micro-aerobic Conditions	ZHANG Ruo-chen, CHEN Chuan, SHAO Bo, <i>et al.</i> (4128)
Pilot Study on Start-up and Stable Operation at Low Temperature Based on Denitrifying Phosphorus Removal	ZHANG Fan, YU De-shuang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4136)
Comparison of Polycaprolactone and Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate for Nitrogen Removal	YI Cheng-hao, QIN Wei, CHEN Zhan, <i>et al.</i> (4143)
Rapid Cultivation of Anaerobic Ammonium Oxidation Granular Sludge and Inhibition Kinetics of Granular Sludge	TANG Peng, YU De-shuang, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (4152)
Effect of Ca ²⁺ on the Nitrification Activity and the Flocculation and Sedimentation Performances of the Activated Sludge	ZHANG Lan-he, ZHAO Qian-nan, ZHANG Hai-feng, <i>et al.</i> (4160)
Recovery of Phosphorus in the Form of Struvite from the Anaerobic Fermentation Supernatant of Excess Sludge	CHANG Xiao, ZENG Wei, WANG Bao-gui, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Signal Molecule Combined with <i>Thiobacillus denitrificans</i> on Simultaneous Removal of Nitrogen and Sulfur	XU Jin-lan, CHEN Zi-wei, ZHANG Shao-feng, <i>et al.</i> (4177)
Bacterial Community Composition in Channel Sediment in Response to Mariculture Wastewater Drainage	HU Yue-hang, XUAN Li-xia, QIU Qiong-fen (4185)
Setup and Microbial Community Analysis of ANAMMOX System for Landfill Leachate Treatment Coupling Partial Nitrification-Denitrification Process	 ZHAO Qing, LIU Meng-ying, LÜ Hui, <i>et al.</i> (4195)
Effects of Rice Straw Addition on Methanogenic Archaea and Bacteria in Two Paddy Soils	BAO Qiong-li, WANG Feng-hua, BAO Wan-kui, <i>et al.</i> (4202)
Effect of Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions from Rice-Rapeseed Rotation in Cropland	CHEN Shi-jie, JIANG Chang-sheng, NI Xue, <i>et al.</i> (4213)
N ₂ O Emissions from a Tea Field with Deep Application of Nitrogen Fertilizer and Intercropping with White Clover	LÜ Tian-xin, WU Yan-zheng, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (4221)
Distribution and Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) in Three Gorges Reservoir and Downstream River	CHENG Fang, DING Shuai, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (4230)
Synergy of Algal Sedimentation and Sediment Capping for Methane Emission Control in Bloom Waters	ZHU Lin, YU Jiang-hua, SHI Wen-qing, <i>et al.</i> (4238)
Impact of Newly Build Lead-Acid Battery Agglomeration Area on the Surrounding Soil Environment: A Study Based on the Spatial Characteristics of Heavy Metals	 DING Ya-li, LIAO Min, FANG Zhi-ping, <i>et al.</i> (4244)
Effects of Amendments with Different C/N/P Ratios on Plant and Soil Properties of a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, PENG Xi-zhu, <i>et al.</i> (4253)
Derivation of the Thresholds of Available Concentrations of Heavy Metals in Soil Based on Agricultural Product Safety	ZHANG Yun-hui, DU Ping, HE Ying, <i>et al.</i> (4262)
Content of Soil Phytolith-Occcluded Organic Carbon in Different Land Use Patterns at Jinyun Mountain	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (4270)
Influence of Land Use Change on Litter and Soil C, N, P Stoichiometric Characteristics and Soil Enzyme Activity in Karst Ecosystem, Southwest China	 TIAN Jing, SHENG Mao-yin, WANG Pan, <i>et al.</i> (4278)
Effect of Conditioning Agent Combined with Flooding Measures on Absorption and Accumulation of Cadmium in Rice	PENG Ou, LIU Yu-ling, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (4287)
Distribution and Sources of OPEs in Plants and Snow in Hailuoguo	CHEN Yang, YIN Hong-ling, WU Di, <i>et al.</i> (4295)