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.3
第40卷 第3期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第3期
2019年3月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第 40 卷 第 3 期 2019 年 3 月
Vol. 40, No. 3 Mar., 2019

成都市锦江表层水和沉积物中有机磷酸酯的污染特征

吴迪, 印红玲*, 李世平, 王增武, 邓旭, 罗怡, 罗林
(成都信息工程大学资源环境学院, 成都 610225)

摘要: 建立了气相色谱-质谱联用仪定量检测地表水及沉积物中 7 种典型有机磷酸酯阻燃剂的实验室分析检测方法:磷酸三丁酯(tri-n-butyl phosphate, TnBP)、磷酸三异辛酯[tris(2-ethylhexyl) phosphate, TEHP]、磷酸三丁氧乙酯(tributoxyethyl phosphate, TBEP)、磷酸三苯酯(triphenyl phosphate, TPhP)、磷酸三氯乙酯[tri(2-chloroethyl) phosphate, TCEP]、磷酸三氯丙酯(trichloropropyl phosphate, TCPP)、磷酸三(2,3-二氯丙基)酯(tridichloropropyl phosphate, TDCPP). 方法回收率为 76% ~ 119%(表层水)和 83% ~126%(沉积物). 采集并分析了成都市母亲河锦江的表层水及沉积物中 7 种有机磷酸酯(OPEs)的浓度及分布, 发现其表层水中 $\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}. 各单体浓度水平顺序为 TBEP > TCEP > TPhP > TEHP > TCPP > TnBP, 其中浓度最高的单体 TBEP 占 $\sum$7OPEs 总浓度的 36.50% ~95.90%. 沉积物中 $\sum$7OPEs 含量(以 dw 计)水平为 25.52 ~296.00 ng·g^{-1}, 主要污染物为 TBEP. 沉积物相和水相中 OPEs 浓度没有显著的相关性, 但均以烷基类 OPEs 为主. OPEs 的分布主要受人为排放源的影响. 表层水中 TCPP 和 TnBP、TBEP 和 TEHP、TCEP 和 TPhP 两两之间可能存在共同的来源.

关键词:有机磷酸酯阻燃剂(OPEs); 表层水; 沉积物; 污染特征; 成都锦江
中图分类号: X131; X522 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)03-1245-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201808038

Pollution Characteristics of OPEs in the Surface Water and Sediment of the Jinjiang River in Chengdu City

WU Di, YIN Hong-ling*, LI Shi-ping, WANG Zeng-wu, DENG Xu, LUO Yi, LUO Lin
(College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: New GC-MS methods were developed for seven typical organophosphate esters (OPEs) including tri-n-butyl phosphate (TnBP), tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), tributoxyethyl phosphate (TBEP), triphenyl phosphate (TPhP), tri(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), trichloropropyl phosphate (TCPP) and tridichloropropyl phosphate (TDCPP). These methods were used to quantify their concentrations in the surface water and sediment from the Jinjiang River, Chengdu. The recoveries of the target substances were 76%-119% (surface water) and 83%-126% (sediments). Total OPEs ($\sum$7OPEs) ranged from 689.09 to 10 623.94 ng·L^{-1}, with the mean of 3 747.58 ng·L^{-1} in the surface water. The pollution level of each monomer was in the order TBEP > TCEP > TPhP > TEHP > TCPP > TnBP. TBEP was the predominant pollutant, accounting for 36.50%-95.90% of the $\sum$7OPEs concentrations. The contents (dw) of the $\sum$7OPEs ranged from 25.52 to 296.00 ng·g^{-1} in sediments, and TBEP was also the main pollutant in these samples. No significant correlation existed between the concentrations of OPEs in the surface water and sediments. Alkyl OPEs were the main pollutants in the surface water and sediments. The distribution of OPEs was influenced by the source of emissions and environmental attributes. The pairs TCPP and TnBP, TBEP and TEHP, and TCEP and TPhP might have common sources in the surface water.

Key words: organophosphate esters (OPEs); surface water; sediments; pollution characteristics; Jinjiang River

作为溴系阻燃剂的替代产品, 有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)近十几年来在世界范围内的需求量与生产量都有了大幅的增加[1,2]. 目前研究表明其环境浓度也在逐步上升, 由此可能带来的健康风险不容忽视. 日本、欧盟等国家开始逐渐禁止生产过程中添加某些 OPEs 并将其列入致癌物质清单[2]. 我国对于 OPEs 在地表水环境中的污染调查主要集中在东部和北部地区[3], 发现部分流域表层水中 OPEs 的含量与国外河流浓度相当, 主要污染物有地区差异, 显著受人为活动的影响. 长江、东江和珠江中 OPEs 的浓度分别为 4.2 ~ 86.6、5.5 ~ 76.4 和 11.6 ~ 178.5 ng·L^{-1}[4], 珠江和东江表层水中 TCPP 和 TBEP 为主要污染物, 其次为 TBP[5]. 而松花江流域[6]、太湖[7]则以 TCPP (5.3 ~ 190 ng·L^{-1}和 7.7 ~ 19.1 ng·L^{-1})和 TCEP (38 ~3 700 ng·L^{-1}和 259.2 ~2 406 ng·L^{-1})为主要污染物. 汇入渤海的河流中 TCPP、TCEP 和 TDCPP 的浓度分别为 186、80.2 和 4.3 ng·L^{-1}, 约占 OPEs 总量的 69% ~99%(平均为 91%)[8]; 流入胶州湾

收稿日期: 2018-08-04; **修订日期**: 2018-09-06
基金项目: 国家自然科学基金项目(21407014, 41773072); 成都信息工程大学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: 吴迪(1994 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境监测、大气污染治理, E-mail:follow0825@163.com
* 通信作者,E-mail:belling15@126.com

的河流中 OPEs 的平均浓度为 415 ng·L^{-1}，高于渤海(148 ng·L^{-1})，可能与许多阻燃剂的生产基地分散在胶州湾沿岸有关[9]. 北京河水中 OPEs 浓度范围为 2.24 ~ 10 945 ng·L^{-1}，其中 TCEP 和 TBEP 占总量的 28.2% ~ 83.1%(88.4 ~ 2 918 ng·L^{-1}和 145 ~ 1 359 ng·L^{-1})[10]. 太湖和台湾水体的沉积物中 OPEs 含量较低(7 ng·g^{-1})，TCPP 含量最高[11,12]. 珠江三角洲[13]地区河流的沉积物中 TPhP 和 TnBP 含量较高，而奥地利某河流沉积物中检测出 TCPP 高达1 300 ng·g^{-1}，TEHP 为 140 ng·g^{-1}[14]. 目前我国西南地区水体流域中 OPEs 的污染调研尚处于起步阶段，其污染水平及污染特征研究几乎为空白.

锦江是岷江流经成都市区的两条主要河流——府河及南河流经合江亭合为一条河的合称，又称为府南河. 府河向南流经乐山宜宾进入长江，河宽 30.0 ~ 50.0 m，水深 0.5 ~ 1.5 m；南河是岷江干流支流，由西向东横穿成都市市中心，河宽达 50.0 m 左右，水深 1.0 ~ 2.0 m[15]，一年有两个明显枯水期. 沿岸居民达十万多人，其有 650 多个排污口，日均排放污水达 60 多万 t. 目前关于中国西南部各环境介质中 OPEs 的浓度、分布研究较少. 本文在建立实验室分析方法的基础上，通过野外采样监测结果定量揭示 OPEs 在成都市锦江表层水及沉积物中的分布及污染特征，以期为城市水体中新型有机污染物——OPEs 的污染防治提供基础数据和科学支撑.

1 材料与方法

1.1 样品采集

水样：按照《水质-采样技术指导》(HJ 494-2009)和《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002)进行水样布点采集，共设置 15 个采样断面，见表 1 和图 1. 其中 W 表示表层水样点位，S 表示沉积物点位. 锦江宽度均小于 50.0 m，水质较均匀，水深约 1.0 ~ 2.0 m，故所有采样点都设置在中泓垂线上于水面下 0.5 m 处. 采样时间为 2015 年 4 月. 因锦江底部经过人工修葺，故在能采集到沉积物的断面上采集沉积物样品.

表 1 采样点位信息

Table 1 Sampling locations

河段名称	编号	位置	河段名称	编号	位置
府河	W-1, S-1	方家桥	府河	W-9, S-5	水津桥
府河	W-2, S-2	高桥	南河	W-10	东坡桥
沙河	W-3, S-3	双沙桥	南河	W-11	锦官桥
沙河	W-4	麻石桥	南河	W-12, S-6	兴安桥
沙河	W-5, S-4	跳蹬河桥	锦江	W-13	新九眼桥
沙河	W-6	琉璃桥	锦江	W-14	永安桥
府河	W-7	九里堤桥	锦江	W-15, S-7	府河大桥
府河	W-8	西北桥			

1.2 仪器与试剂

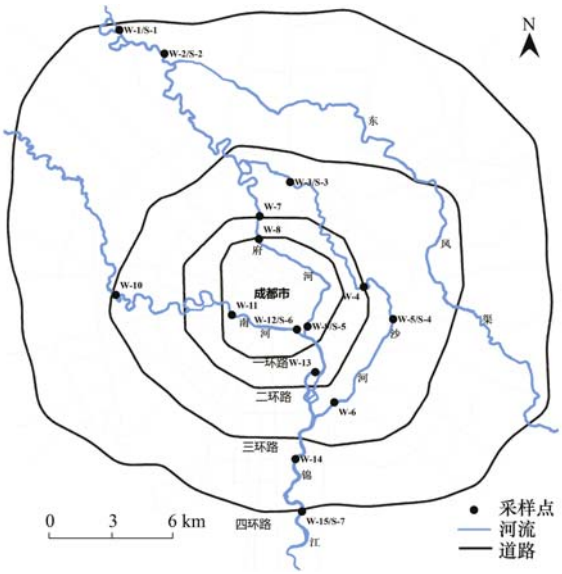

图 1 研究区域及采样点分布示意

Fig. 1 Study area and locations of the sampling sites

不锈钢采水器，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)，C_{18} SPE 柱(安捷伦 ZORBAX Plus). 主要试剂包括丙酮、乙酸乙酯、正己烷、乙腈均为高效液相色谱纯(科龙化工)，标准品(Sigma aldrich)分别为，烷基磷酸酯：磷酸三丁酯、磷酸三异辛酯、磷酸三丁氧乙酯；芳基磷酸酯：磷酸三苯酯；卤代磷酸酯：磷酸三氯乙酯、磷酸三氯丙酯、磷酸三(2,3-二氯丙基)酯.

1.3 样品前处理及检测

水样：用 0.45 μm 的滤膜进行抽滤，抽滤后的水样过 C_{18} 萃取小柱进行固相萃取，过柱流速为 3 ~ 5 mL·min^{-1}. 用乙酸乙酯∶丙酮(4∶3)洗脱 15 mL，将洗脱液用真空浓缩仪浓缩至约 200 μL 定容上机检测.

沉积物：准确称量经冷冻干燥、研磨后过 100 目筛的沉积物样品 2.000 g，置于磨口试管内，加入 20 mL 乙酸乙酯∶丙酮(体积比，3∶2)

溶液浸泡 12 h, 超声 30 min, 倒入浓缩瓶中, 再加入 10 mL 上述萃取剂超声 15 min, 合并萃取液; 离心(3 000 r·min^{-1}, 300 s), 将上层溶液转移至浓缩瓶中, 经真空浓缩仪浓缩至近干, 过硅胶/氧化铝柱, 用 20 mL 乙酸乙酯: 丙酮(体积比, 3∶2)的混合溶液对其进行洗脱, 浓缩定容至 200 μL, 上机检测.

仪器分析条件: GC 条件为: 色谱柱 rti-5ms (30.0 m × 0.25 μm × 0.25 mm), 进样口温度为 280.0℃, 不分流进样, 载气为高纯 He, 流量为 1.00 mL·min^{-1}. 升温程序: 50.0℃(保持 1 min), 以 15.00 ℃·min^{-1}升至 200.0℃(保持 1 min), 以 4.00 ℃·min^{-1}升至 250℃, 以 20.00 ℃·min^{-1}升至 300℃(保持 4 min). MS 条件为: EI 源, SIM 模式, 离子源温度为 200℃, 接口温度为 280℃. 7 种目标化合物的目标离子和参考离子(m/z) 分别为: TnBP: 155/99、211、125; TCEP: 249/63、143、251; TCPP: 125/99、201、277、157; TDCPP: 75/99、191、209、381; TPhP: 326/325、77、215; TBEP: 85/100、199、299; TEHP: 99/113、211.

1.4　方法优化

表层水样品用 C_{18} 固相萃取小柱富集后, 对几种不同的洗脱剂分别进行加标回收率的测定(见表 2). 最后确定洗脱剂为乙酸乙酯: 丙酮(4∶3)洗脱 15 mL 时, 各目标物质的加标回收率为 76% ~119%. 沉积物样品经优化后用乙酸乙酯: 丙酮(体积比, 3∶2)洗脱 15 mL 时, 各目标物质的加标回收率最好, 为 83% ~126%.

表 2　5 种不同洗脱剂时 OPEs 的加标回收率/%

Table 2　Recovery of OPEs from different elution solvents/%

目标物质	乙酸乙酯: 丙酮 (3∶2)	乙酸乙酯: 丙酮 (1∶1)	乙腈: 丙酮 (1∶1)	乙酸乙酯: 丙酮: 正己烷 (2∶1∶1)	乙酸乙酯: 丙酮 (4∶3)
TnBP	106	107	60	122	81
TCEP	179	154	122	144	119
TCPP	94	74	58	98	76
TDCPP	101	78	114	101	88
TPhP	167	141	221	132	92
TBEP	113	87	127	113	87
TEHP	68	51	73	73	104

1.5　QA/QC

各目标物质采用 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). 仪器精密度为 3.0% ~6.1%. 7 种 OPEs 的平均基质加标回收率为 76% ~119% (表层水) 和 83% ~126% (沉积物). 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、TEHP: 0.29 ng. 方法检出限基于 1 L 水、10S/N 得到: TnBP: 0.80 ng·L^{-1}、TCEP: 1.30 ng·L^{-1}、TCPP: 1.20 ng·L^{-1}、TDCPP: 0.70 ng·L^{-1}、TPhP: 0.40 ng·L^{-1}、TBEP: 2.40 ng·L^{-1}、TEHP: 0.90 ng·L^{-1}. 空白实验表明只有微量 TnBP 检出, 含量未达到定量检测限, 故空白污染可忽略. 每个样品均做平行双样, 每批次样品均同时做一个空白加标. 方法质控良好.

2　结果与讨论

2.1　锦江表层水中 OPEs 的污染水平

成都市锦江表层水中 $\sum$7OPEs 浓度水平范围为 689.09 ~ 10 623.94 ng·L^{-1}, 平均浓度为 3 747.58 ng·L^{-1}. 单体浓度范围为 27.68 ~ 10 186.61 ng·L^{-1}, 其中 TDCPP 在水样中未检出, 其余 6 种单体的检出率为 100%. 各单体的浓度顺序为 TBEP (274.25 ~ 10 186.61 ng·L^{-1}) > TCEP (27.68 ~ 273.10 ng·L^{-1}) > TPhP (47.72 ~ 164.81 ng·L^{-1}) > TEHP (30.55 ~ 229.98 ng·L^{-1}) > TCPP (35.76 ~ 143.75 ng·L^{-1}) > TnBP (36.16 ~ 85.41 ng·L^{-1}). 采用 SPSS 19 对检测结果做 K-S 检验, 结果表明各单体 OPEs 和 $\sum$7OPEs 符合近似正态分布. 其浓度水平如图 2 所示. 从中可知, TBEP 是浓度水平最高的单体, 其浓度占 $\sum$7OPEs 浓度的

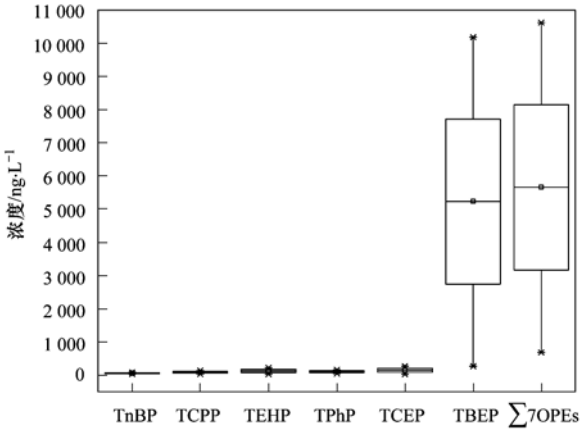

图 2　成都市锦江表层水中 OPEs 的浓度

Fig. 2　Concentrations of OPEs in surface water of the Jinjiang River

36.5% ~95.9%，比其他 OPEs 含量高 1 ~2 个数量级，表明 7 种 OPEs 中 TBEP 是成都市锦江表层水中的主要污染物.

与其他城市的河水和湖泊表层水相比，锦江表层水中 ∑7OPEs 的浓度水平结果相对较高. 其中 2008 年意大利[16]水体中测得 ∑OPEs 浓度范围在 784 ~951 ng·L^{-1}，比成都市锦江的浓度低一个数量级. 锦江表层水中 ∑7OPEs 浓度是太湖(1 000 ~ 2 700 ng·L^{-1})[7] 的 5 倍，是意大利(784 ~ 951 ng·L^{-1})[16]的 10 倍左右. 奥地利[14]、美国[17]、德国[18,19]、英国[20]等地区所测得的 OPEs 单体浓度水平最高达到几百个 ng·L^{-1}，锦江表层水中的 OPEs 单体最高浓度水平是太湖(0.68 ~ 1 197.00 ng·L^{-1})[7]的 10 倍，是松花江(5 ~3 700 ng·L^{-1})[6]的 3 倍左右. 说明锦江表层水中 OPEs 的污染较国内其他地区严重. 然而，锦江表层水中 TCPP 和 TCEP 单体浓度远低于英国亚耳河[20](113 ~26 050 ng·L^{-1} 和 119 ~316 ng·L^{-1})，说明城市经济发展水平的不一致导致污染物种类和污染程度不同.

2.2 锦江表层水中 OPEs 的分布

根据锦江各支流情况以及采样点位上下游的关系，绘制 ∑7OPEs 和各单体 OPEs 浓度随流向的趋势，见图 3 和图 4. ∑7OPEs 与首要污染物-TBEP 的浓度分布较一致. ∑7OPEs 和 TBEP 浓度在 W-1 和 W-2 断面所在河流段呈增加的趋势，在 W-7、W-8、W-9、W-13 断面所在河流段和 W-3、W-4、W-5、W-6 断面所在河流段均呈波动下降的趋势，断面 W-14(合流处)的浓度低于合流前的浓度，说明稀释和河流自净作用较明显. 在南河 W-10、W-11、W-12 断面所在河流段有较低的浓度分布，但是在 W-13 断面(合流处)明显高于合流前. 南河的 W-7，W-9 断面浓度低，而 W-8 浓度较高，说明在 W-8 处附近有明显人为源输入. 相关研究表明，河流中 OPEs 的主要来源之一为城市污水处理厂的排放，受迁移、降解、河道清淤等因素的影响，表层水中 OPEs 的浓度分布应呈逐步降低的趋势. 由此可见，W-10、W-11、W-12 断面所在区域是成都市 TBEP 排放较低的区域，而断面之间 OPEs 浓度增加主要受城市污水处理厂排放影响，如 W-14 和 W-15 之间为成都市第一、二污水处理厂排放断面，而 W-13 断面(合流处)前可能存在 OPEs 的未知排放源. 但是受迁移、降解、河道清淤及河流自净作用等的影响，∑7OPEs 和 TBEP 浓度整体随河流流向呈逐步降低的趋势.

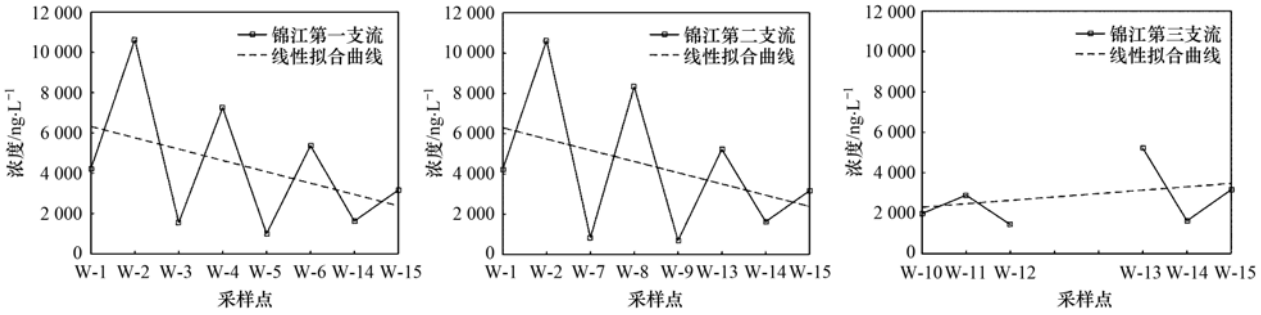

图 3 ∑7OPEs 随流向的分布

Fig. 3 Distribution diagram of OPEs with flow direction

其他种类 OPEs 中，TEHP 与 TBEP 的分布特征一致，TnBP、TCEP、TCPP、TPhP 与 TBEP、TEHP 之间存在差别，TnBP、TCEP、TCPP、TPhP 的浓度随着河流的流向呈增加的趋势. 造成这些现象的主要原因可能存在差异，TnBP 主要受 W-3、W-4、W-5、W-6 断面所在地区排放影响，TCEP 主要受 W-4、W-5 断面所在地区排放影响，TCPP 主要受 W-3、W-4、W-5 断面所在地区排放的影响. 而 TPhP 在 W-13 和 W-6 断面之间浓度较合流的 W-14 断面低. TCPP 和 TBEP 均主要来源于不饱和聚酯树脂产品[21]，应用非常广泛，TPhP 主要用于电缆、水管、人造革和 PC/ABS 合金中[22,23]，推断除了人类活动和经济发展导致的污染，还有周围汇入锦江支流为主要污染源输入有关.

总的来说，W-10、W-11、W-12 断面所在地区对锦江表层水中 OPEs 的浓度分布影响较小，W-7、W-8、W-9、W-13 和 W-3、W-4、W-5、W-6 断面所在地区对锦江表层水中 OPEs 的浓度分布影响较大. W-10、W-11、W-12 断面所在河段主要流经住宅区、公园、湿地公园，OPEs 在该河段均有明显的衰减；而 W-7、W-8、W-9、W-13 断面所在河段流经成都市中心，城区交通发达、人口及地产密集，城市化和工业活动等，均导致更多 OPEs 潜在源的释放. W-3、W-4、W-5、W-6 断面所在河段主要流

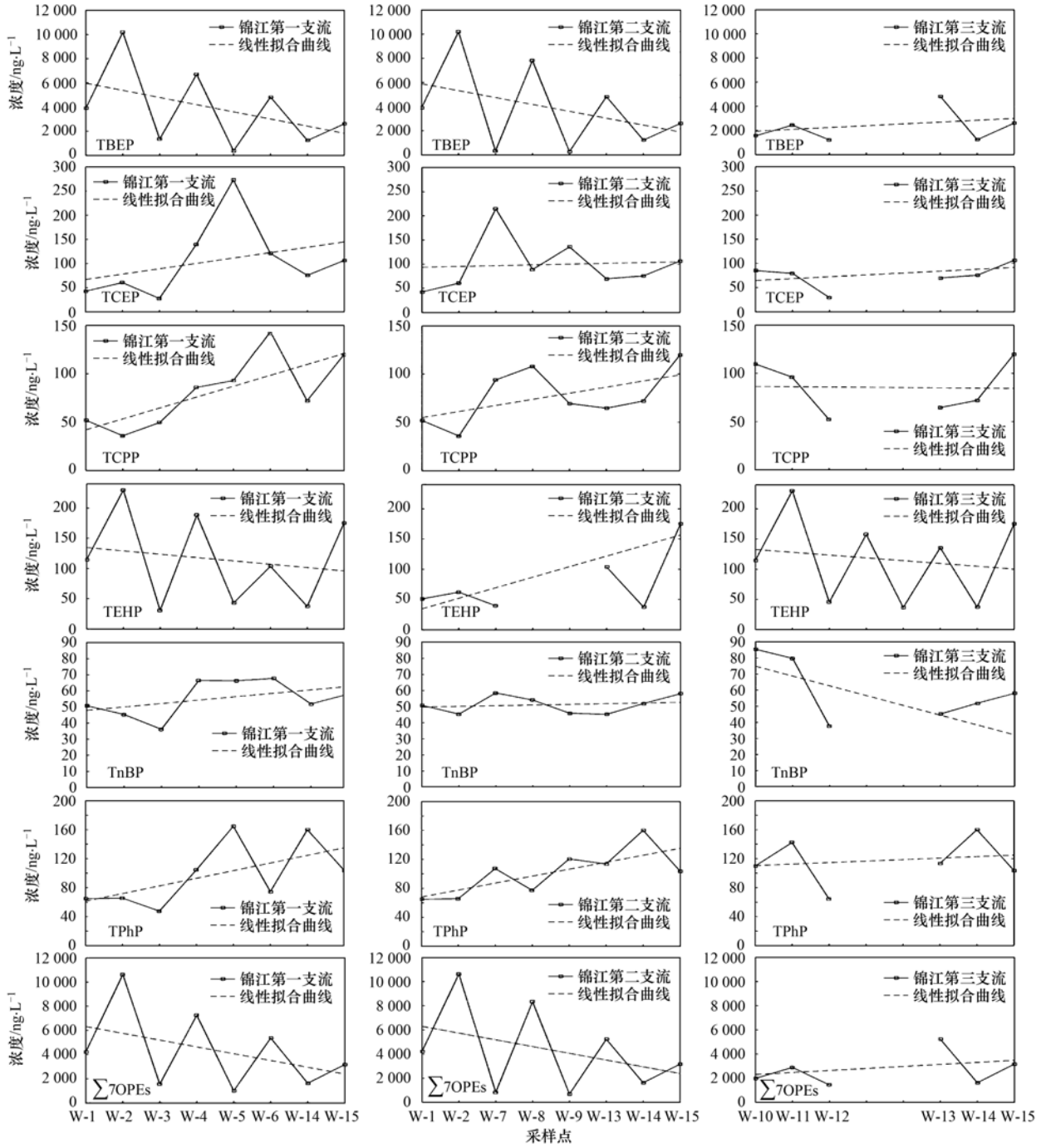

图 4　各单体 OPE 随流向的分布

Fig. 4　Distribution of OPE monomers with flow direction

经工业、商业、住宅混合的地区，OPEs 在这些河段衰减规律不明显. 因此，OPEs 在地表水中浓度分布除了受排放源的影响，河段两岸的环境属性也可能影响其分布.

2.3　锦江表层水中 OPEs 的相关性分析

采用 SPSS，Z 得分标准化数据，度量标准采用 Pearson 法，进行相关性分析. 结果表明 TCPP 和 TnBP 在 0.01 水平上显著相关，相关系数为 0.705，TBEP 和 TEHP 在 0.01 水平上显著相关，相关系数为 0.910，TCEP 和 TPhP 在 0.05 水平上显著相关，相关系数为 0.574，其他种类 OPEs 之间相关程度低. 故 TCPP 和 TnBP、TBEP 和 TEHP、TCEP 和 TPhP 可能具有共同的来源，或者导致其浓度分布差异的原因较一致.

TBEP 和 TEHP 之间理化性质差异大，如沉积物-水分配系数 K_{oc}：TBEP 为 1 020、TEHP 为 617 000. 在 W-14 和 W-15 断面之间 TBEP 的增加量显然低于 TEHP，表明在该河段中导致这两者浓度分布差异的主要影响因素为排放源. TCPP 和 TnBP 存在类似的情况.

2.4 锦江沉积物中 OPEs 的污染特征

沉积物是 OPEs 重要的"汇",但底栖生物的扰动作用、颗粒物再悬浮等都有可能使得 OPEs 再次回到水相中,或者被生物摄食,从而造成环境风险. 锦江沉积物中 $\sum$7OPEs 含量(以 dw 计)范围为 25.52 ~ 296.00 ng·g^{-1}(155.14 ng·g^{-1}). 各单体含量为 0.96 ~ 225.03 ng·g^{-1},其中 TDCPP 的检出率最低为 28.57%,TPhP 的检出率为 71.43%,TBEP 的检出率为 85.71%,其余单体的检测率均为 100%. 各单体含量顺序为 TBEP(64.46 ~ 225.03 ng·g^{-1}) > TCPP(4.10 ~ 67.71 ng·g^{-1}) > TCEP(3.95 ~ 17.25 ng·g^{-1}) > TnBP(4.66 ~ 31.36 ng·g^{-1}) > TPhP(8.36 ~ 14.10 ng·g^{-1}) > TEHP(4.78 ~ 7.66 ng·g^{-1}) > TDCPP(7.06 ~ 7.39 ng·g^{-1}). 沉积物中 OPEs 的单体含量水平相当,但水体中的 OPEs 含量变化较大,可能是污染物的物理化学特性导致的迁移转化过程有较大差异,且相对于作为污染物常年累积的汇的沉积物相来说,人类活动的变化对流动性强的水相污染物浓度影响更大. 与其他城市中沉积物 OPEs 含量相比,太湖沉积物中 OPEs 总浓度为 682.00 ~ 739.00 ng·g^{-1}[7],东江表层沉积物中 OPEs 总含量为 1.50 ~ 86.20 ng·g^{-1}[3],锦江中的 OPEs 比太湖的沉积物含量低,高于东江 2 倍左右,但低于辽河的支流浑河[24]. 在美国和西班牙[25]沉积物中发现 TnBP 和 TCPP 为主要污染物,含量分别为 2.80 ~ 8.00 ng·g^{-1}和 4.10 ~ 10.00 ng·g^{-1},略低于锦江流域含量水平;在奥地利[14]河流的沉积物中检出主要污染物 TCPP,含量高达1 300 ng·g^{-1};西班牙[25]中检测出的 TCEP 含量为 45.9 ng·g^{-1},结果均高于本研究. 说明锦江沉积物中 OPEs 总含量及单体含量水平在现有研究中处于较低水平,推测因国外比中国先大量应用 OPEs,在沉积物中赋存含量水平较高,但近年来发达国家已经逐渐开始控制 OPEs 的添加和使用,可能造成沉积物中含量有所降低.

比较同一采样点的水体和底泥中 OPEs 的含量,底泥中 $\sum$7OPEs 浓度顺序为 S2 > S1 > S3 > S15 > S5 > S9 > S12,而水体中的 OPEs 含量顺序为 W9 > W5 > W12 > W3 > W15 > W1 > W2,故锦江中 OPEs 在沉积物相和水相的分布不一致,这与不同 OPEs 单体物理化学特性的差异导致其在不同相中迁移转化过程差异较大有一定关系,也与不同排放源有关.

计算各采样点的各 OPE 单体的沉积物/水平衡分配系数为 TCPP > TCEP > TnBP > TBEP > TPhP > TEHP,说明 TCPP 和 TCEP 更易富集在沉积物相中,可能与其降解性差有关,与东江表层沉积物的结果一致[3]. 但沉积物/水平衡分配系数与 lgK_{ow}值之间并没有得出显著相关性,说明可能是由于在水体流动和污染源不断输入的过程中污染物在水相和沉积物相间并未达到分配平衡. 另外一个原因可能是在过滤过程中极细颗粒物仍然能够通过滤膜进入到水相当中,而这部分极细颗粒对有机物有强吸附作用,有学者在西班牙 Ebro 河与加拿大的 Lawrence 河得出的结果证明了这一推测[3,26].

TBEP 在沉积物相中和水相中均占比例最大(63.01% 和 87.65%),说明 TBEP 是锦江的主要污染物,这与此前在成都市内研究大气和土壤中 OPEs 的结果一致[21,27]. 由于 TBEP 在水相和沉积物相中占比均超过 50%,成都市水体中 OPEs 污染主要为烷基类 OPEs,可以明显看出在水相中的占比(91.82%)高于沉积物相(71.64%),氯代类 OPEs 在水相中占比(5.06%)远小于沉积物相(21.54%),氯代类 OPEs 毒性强于烷基类且不易降解[28,29],沉积物相中 OPEs 污染更应该得到重视.

3 结论

(1)成都市锦江表层水及沉积物中 $\sum$7OPEs 的含量分别为 164.71 ~ 4223.82 ng·L^{-1}和 25.52 ~ 296.00 ng·g^{-1},含量最高的单体均为 TBEP,分别占 $\sum$7OPEs 总浓度的 87.65% 和 63.01%. 水相及沉积物相中均以烷基类 OPEs 污染为主.

(2)成都市锦江表层水中 OPEs 的分布主要受人为排放源的影响. TCPP 和 TnBP,TBEP 和 TEHP,TCEP 和 TPhP 两两之间可能存在共同的来源.

参考文献:

[1] 印红玲, 刘琴, 廖林群, 等. 塑胶跑道中有机磷酸酯的含量及健康风险[J]. 环境科学, 2017, **38**(11): 4868-4873.
Yin H L, Liu Q, Liao L Q, *et al*. Contents and health risks of organic phosphorus esters in plastic runway products [J]. Environmental Science, 2017, **38**(11): 4868-4873.

[2] 董政, 马玉龙, 李珺琪, 等. 潍坊滨海经济技术开发区饮用水中有机磷酸酯的水平及人体暴露风险评估[J]. 环境科学, 2017, **38**(10): 4212-4219.
Dong Z, Ma Y L, Li J Q, *et al*. Occurrence and human exposure risk assessment of organophosphate esters in drinking water in the Weifang Binhai economic-technological development area [J]. Environmental Science, 2017, **38**(10): 4212-4219.

[3] 阮伟, 谭晓欣, 罗孝俊, 等. 东江表层沉积物中的有机磷系阻燃剂[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(9): 2394-2400.
Ruan W, Tan X X, Luo X J, *et al*. Organophosphorus flame retardants in surface sediments from Dongjiang River[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(9): 2394-2400.

[4] 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.

[5] 何丽雄, 曹曙霞, 曾祥英, 等. 固相萃取/气相色谱-质谱联用技术快速测定水中有机磷酸酯阻燃剂与增塑剂[J]. 分析测试学报, 2013, **32**(4): 437-441.
He L X, Cao S X, Zeng X Y, *et al*. Determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in water using solid phase extraction coupled with GC-MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, **32**(4): 437-441.

[6] Quintana J B, Reemtsma T. Potential of membrane-assisted solvent extraction for the determination of phosphoric acid triesters in wastewater samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2006, **1124**(1-2): 22-28.

[7] Yan X J, He H, 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.

[8] Li J, Yu N Y, Zhang B B, *et al*. Occurrence of organophosphate flame retardants in drinking water from China[J]. Water Research, 2014, **54**: 53-61.

[9] 陈蕾. 上海市沉积物中多溴二苯醚和有机磷酸酯的污染特征研究[D]. 上海: 上海大学, 2015.
Chen L. Studies on polybrominated diphenyl ethers and organophosphate esters in sediments of Shanghai[D]. Shanghai: Shanghai University, 2015.

[10] 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.

[11] Cao S X, Zeng X Y, Song H, *et al*. Levels and distributions of organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment from Taihu Lake, China[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2012, **31**(7): 1478-1484.

[12] Chung H W, Ding W H. Determination of organophosphate flame retardants in sediments by microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry with electron impact and chemical ionization[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, **395**(7): 2325-2334.

[13] Zeng X Y, He L X, Cao S X, *et al*. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants/plasticizers in wastewater treatment plant sludges from the Pearl River Delta, China[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, **33**(8): 1720-1725.

[14] Martínez-Carballo E, González-Barreiro C, Sitka A, *et al*. Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of Austria[J]. Science of the Total Environment, 2007, **388**(1-3): 290-299.

[15] 田乃琴. 府南河沉积物-水界面磷的赋存状态及其分布[D]. 成都: 成都理工大学, 2008.
Tian N Q. Phosphorus speciation and distribution at the sediment-water interface of Funan River[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2008.

[16] 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.

[17] Stackelberg P E, Furlong E T, Meyer M T, *et al*. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant[J]. Science of the Total Environment, 2004, **329**(1-3): 99-113.

[18] Andresen J A, Grundmann A, Bester K. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters[J]. Science of the Total Environment, 2004, **332**(1-3): 155-166.

[19] Barceló D, Porte C, Cid J, *et al*. Determination of organophosphorus compounds in Mediterranean coastal waters and biota samples using gas chromatography with nitrogen-phosphorus and chemical ionization mass spectrometric detection[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1990, **38**(2): 199-209.

[20] Cristale J, Katsoyiannis A, Sweetman A J, *et al*. Occurrence and risk assessment of organophosphorus and brominated flame retardants in the River Aire (UK)[J]. Environmental Pollution, 2013, **179**: 194-200.

[21] 印红玲, 李世平, 叶芝祥, 等. 成都市土壤中有机磷阻燃剂的污染特征及来源分析[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(2): 606-613.
Yin H L, Li S P, Ye Z X, *et al*. Pollution characteristics and sources of OPEs in the soil of Chengdu City[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(2): 606-613.

[22] 崔丽丽, 李巧玲, 韩红丽. 有机磷阻燃剂的现状及发展前景[J]. 当代化工, 2007, **36**(5): 512-515, 522.
Cui L L, Li Q L, Han H L. Status quo and development trend of organophosphorous fire retardant[J]. Contemporary Chemical Industry, 2007, **36**(5): 512-515, 522.

[23] Murashko E A, Levchik G F, Levchik S V, *et al*. Fire retardant action of resorcinol bis(diphenyl phosphate) in a PC/ABS blend. I. combustion performance and thermal decomposition behavior[J]. Journal of Fire Sciences, 1998, **16**(4): 278-296.

[24] Zeng X Y, Hu Q P, He L X, *et al*. Occurrence, distribution and ecological risks of organophosphate esters and synthetic musks in sediments from the Hun River[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **160**: 178-183.

[25] García-López M, Rodríguez I, Cela R. Pressurized liquid extraction of organophosphate triesters from sediment samples using aqueous solutions[J]. Journal of Chromatography A, 2009, **1216**(42): 6986-6993.

[26] Fernández M A, Alonso C, González M J, *et al*. Occurrence of organochlorine insecticides, PCBs and PCB congeners in waters and sediments of the Ebro River (Spain)[J]. Chemosphere, 1999, **38**(1): 33-43.

[27] 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.

[28] van der Veen I, de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. Chemosphere, 2012, **88**(10): 1119-1153.

[29] 刘静, 何丽雄, 曾祥英, 等. 珠江主干和东江河流表层沉积物中有机磷酸酯阻燃剂/增塑剂分布[J]. 生态毒理学报, 2016, **11**(2): 436-443.
Liu J, He L X, Zeng X Y, *et al*. Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants/plasticizer in surface sediments from the Pearl River and Dongjiang River[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, **11**(2): 436-443.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 40 No. 3

Mar. 15, 2019

CONTENTS