E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

中国期刊方阵
双奖期刊
中华人民共和国新闻出版总署

2020
Vol.41 No.12
第41卷 第12期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第12期
2020年12月15日

目 次(卷终)

我国地级及以上城市臭氧污染来源及控制区划分 …… 闫慧, 张维, 侯墨, 李银松, 高平, 夏青, 孟晓艳, 范丽雅, 叶代启(5215)
2015~2018年我国$PM_{2.5}$健康损害价值的动态评估 …… 李惠娟, 周德群, 魏永杰(5225)
2011~2017年中国$PM_{2.5}$多尺度时空分异特征分析 …… 杨文涛, 谯鹏, 刘贤赵, 雷雨亮(5236)
关中地区$PM_{2.5}$时空演化及人口暴露风险 …… 黄晓军, 祁明月, 李艳雨, 王森, 黄馨(5245)
中原城市冬季两次重污染形成机制及来源 …… 贾佳, 丛怡, 高清敏, 王玲玲, 杨静静, 张国辉(5256)
西北工业城市冬季$PM_{2.5}$污染特征及理化性质 …… 杨燕萍, 陈强, 王莉娜, 杨丽丽(5267)
基于PMF模型的$PM_{2.5}$中金属元素污染及来源的区域特征分析 …… 邓林俐, 张凯山, 殷子渊, 李欣悦, 武文琪, 向锌鹏(5276)
重庆主城大气降尘中重金属污染特征及评价 …… 张夏, 刘斌, 肖柏林, 王佳, 万达(5288)
鄂尔多斯市夏秋季气溶胶新粒子生成过程影响因素分析 …… 孔祥晨, 王红磊, 张连霞, 呼群, 李瑞锋, 许彩琴(5295)
杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性 …… 景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 王倩, 彭亚荣, 李英杰, 王红丽(5306)
成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 …… 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王波, 李英杰, 王成辉, 刘政, 钱骏(5316)
石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析 …… 王帅, 崔建升, 冯亚平, 刘大喜, 陈静, 田亮, 冯超, 王梦璇, 王学臣, 王婷婷(5325)
厦门市工业源VOCs排放清单及控制对策分析 …… 吴冬阳, 庄马展, 吴艳聪, 金磊, 吴义诚, 高攀峰, 刘建福, 金月正, 潘亚雷, 傅海燕(5336)
建筑胶黏剂使用VOCs排放系数与排放清单 …… 梁小明, 孙西勃, 苏燕花, 黄礼海, 陈锋, 任璐, 卢清, 赖君怡, 陈朋龙, 陈来国(5345)
我国西北工业区城市大气多氯联苯来源及健康风险 …… 毛潇萱, 李子璇, 宋世杰, 章晓冬, 高宏, 李春新, 黄韬, 马建民(5352)
基于广州塔观测的城市近地面甲醛垂直分布特征 …… 黄山, 裴成磊, 张莹, 宋奇聪, 齐吉朋, 赵一鸣, 王鸣, 邵敏(5362)
新水沙条件下长江中下游干流水体总磷时空变化分析 …… 卓海华, 娄保锋, 吴云丽, 王瑞琳, 陈杰, 兰静(5371)
三峡库区汉丰湖水体氮磷及化学计量比季节变化特征 …… 钱田, 黄祺, 何丙辉, 李天阳, 刘淑婧, 付适, 曾荣昌, 向可翠(5381)
衡水湖沉积物营养盐形态分布特征及污染评价 …… 张嘉雯, 魏健, 刘利, 王俭, 朱元荣, 段亮(5389)
宜兴市横山水库底泥内源污染及释放特征 …… 崔会芳, 陈淑云, 杨春晖, 唐婉莹, 殷鹏, 尹洪斌(5400)
梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评价及来源解析 …… 江涛, 林伟稳, 曹英杰, 黎坤, 溜映雪, 李睿, 陈建耀(5410)
汉江流域金水河与淇河潜在硝化速率及硝化功能基因的影响因子 …… 赵彬洁, 王旭, 张健, 谭香, 何睿, 周全, 史航, 张全发(5419)
山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险 …… 王世亮, 曹雪稚(5428)
太湖重点区域多介质水体中有机磷酸酯的分布特征及来源解析 …… 吕佳佩, 张振飞, 刘杨, 张恒, 王春英, 罗莹, 郭昌胜, 徐建(5438)
岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价 …… 叶凯, 孙玉川, 贾亚男, 朱琳跃, 徐昕(5448)
澜沧江硅藻的地理分布模式与关键驱动因素 …… 孙胜浩, 陈娟, 王沛芳, 王超, 王洵, 苗令占, 刘胜, 袁秋生(5458)
白洋淀优势鱼类中喹诺酮类抗生素的生物累积特征及其与环境因子相关性 … 申立娜, 付雨, 张璐璐, 秦珊, 剧泽佳, 姚波, 崔建升(5470)
生物质粒径对负载MgO生物炭吸附水体中磷的影响 …… 王鹏飞, 郅蒙蒙, 储昭升, 崔冠楠(5480)
Bi_2MoO_6/Bi_2S_3异质结光催化降解四环素-铜复合物 …… 黄文鑫, 魏虎, 蒋彩云, 王玉萍(5488)
超滤膜负载UiO-66@Fe_3O_4@UiO-66强化PPCPs去除和膜污染控制 …… 尹越, 吴道文, 孙梦瑶, 吕路, 张炜铭(5500)
低温季节水平潜流和垂直潜流人工湿地尾水深度处理中试 …… 廖雪珂, 严晗璐, 王智源, 陈诚, 何东, 吴月龙, 陈求稳(5509)
盐度渐增对水解微生物群落结构与功能的影响 …… 高京, 张少华, 王锐, 金鹏康(5518)
限NH_4^+和限NO_2^-厌氧氨氧化系统的运行特性及微生物种群特征 …… 宋家俊, 朱明奕, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良(5527)
厌氧氨氧化菌富集培养过程微生物群落结构及多样性 …… 闫冰, 夏嵩, 桂双林, 付嘉琦, 吴九九, 熊继海, 魏源送(5535)
二价铁活化过氧化钙提高剩余活性污泥的脱水性能 …… 毕薇薇, 阮书瑜, 陈吴傲啸, 梁方艺, 陈智文, 谢松儒, 唐晶, 邓靖(5544)
中国北方某市城市绿地土壤重金属空间分布特征、污染评价及来源解析 …… 赵靓, 梁云平, 陈倩, 徐谦, 荆红卫(5552)
我国南方水稻产地镉环境质量类别划分技术 …… 窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 董明明(5562)
硒在土壤-农作物系统中的分布特征及富硒土壤阈值 …… 王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周皎, 何忠庠, 梁绍标, 董金秀, 苏黎明(5571)
广东鼻咽癌高发区土壤-作物系统重金属迁移特征及健康风险评价 …… 叶脉, 张景茹, 张路路, 李朝晖, 李兴远, 周永章(5579)
胺鲜酯与螯合剂GLDA联合强化柳枝稷吸收积累镉效果 …… 王正, 孙兆军, SAMEH Mohamed, 王珍, 何俊, 韩磊(5589)
毛竹遗态Fe/C复合材料对As(Ⅴ)污染土壤的钝化修复性能 …… 赵宁宁, 何豪, 冯国杰, 朱宗强, 方雅莉, 李超, 朱义年, 张立浩(5600)
大麦虫幼虫肠道菌群对聚苯乙烯泡沫塑料降解 …… 杨莉, 刘颖, 高婕, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮(5609)
1株耐油甲醛降解菌的分离鉴定及降解特性 …… 韩茜, 王蓉蓉, 史纯珍(5617)
铜尾矿白羊草叶际和根际细菌群落特征 …… 贾彤, 姚玉珊, 王瑞宏(5628)
生物质炭施用对再生水灌溉空心菜根际微生物群落结构及多样性的影响 …… 崔丙健, 崔二苹, 胡超, 樊向阳, 高峰(5636)
废弃物基水热炭改良对水稻产量及氮素吸收的影响 …… 侯朋福, 薛利红, 冯彦房, 余姗, 杨林章(5648)
基于GIS和PMF模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析 …… 夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 白一茹, 王幼奇, 杨帆, 李鸣骥(5656)
氮肥和秸秆还田方式对麦玉轮作土壤N_2O排放的影响 …… 许宏伟, 李娜, 冯永忠, 任广鑫, 谢呈辉, 吕宏菲, 马星霞, 郝嘉琪(5668)
《环境科学》第41卷(2020年)总目录 …… (5677)
《环境科学》征订启事(5344) 《环境科学》征稿简则(5361) 信息(5287, 5499, 5508)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第12期 2020年12月
Vol.41, No.12 Dec., 2020

太湖重点区域多介质水体中有机磷酸酯的分布特征及来源解析

吕佳佩[1,2], 张振飞[1,2,3], 刘杨[1,2], 张恒[1,2,4], 王春英[3], 罗莹[1,2], 郭昌胜[1,2*], 徐建[1,2]

(1. 中国环境科学研究院,环境健康风险评估与研究中心, 北京 100012; 2. 中国环境科学研究院, 国家环境保护化学品生态效应与风险评估重点实验室, 北京 100012; 3. 江西理工大学资源与环境工程学院, 赣州 341000; 4. 中北大学理学院, 太原 030051)

摘要: 有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)具有细胞毒性、遗传毒性、发育毒性、神经毒性和内分泌干扰效应等,大量地使用导致其在多种环境介质中被检出,对生态系统造成潜在风险. 本文分析了太湖重点区域(常州地区)典型行业企业废水、污水处理厂进出水和地表水中13种典型OPEs的浓度水平及分布特征,使用相关性分析和主成分分析方法解析地表水中OPEs来源,并评价了其生态风险. 结果表明,7家企业废水中 $\sum$OPEs浓度为91.70~840.52 ng·L^{-1},不同类型企业废水中OPEs组成各有差别,但多以磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)、磷酸三乙酯(TEP)和磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)为主. 污水处理厂进出水中 $\sum$OPEs浓度较高,为1 859.59~2 778.57 ng·L^{-1},且传统污水处理工艺对其去除效果有限,2家污水厂对总 $\sum$OPEs去除率分别为14.97%和17.32%,其中对芳香基OPEs的去除率分别为97.91%和90.83%,而对氯代OPEs去除率仅为4.37%和5.40%. 在京杭大运河和丹金溧漕河的14个地表水中 $\sum$OPEs浓度为219.47~689.85 ng·L^{-1},明显低于污水厂进出水中OPEs浓度,主要以TEP、TCPP和TCEP为主. 对OPEs来源进行解析,结果表明企业废水排放、废油废气的排放和建筑材料的释放可能是该地区地表水环境中OPEs的主要来源. 风险商方法评价结果表明,水体中多数OPEs对水生生物具有较低的风险,但部分点位2-乙基己基二苯基磷酸酯(EHDPP)具有中等生态风险.

关键词: 有机磷酸酯(OPEs); 企业废水; 污水处理厂; 地表水; 来源解析

中图分类号: X524 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)12-5438-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202005294

Distribution Characteristics and Source Identification of Organophosphate Esters in Key Waters Areas of Taihu Lake

LÜ Jia-pei[1,2], ZHANG Zhen-fei[1,2,3], LIU Yang[1,2], ZHANG Heng[1,2,4], WANG Chun-ying[3], LUO Ying[1,2], GUO Chang-sheng[1,2*], XU Jian[1,2]

(1. Center for Environmental Health Risk Assessment and Research, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Ecological Effect and Risk Assessment of Chemicals, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. College of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 4. College of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Organophosphate esters (OPEs) are ubiquitous in the environment and pose potential risks to ecosystems in that they produce cytotoxicity, genetic toxicity, developmental toxicity, neurotoxicity, and the endocrine disrupting effect. This study aimed to investigate the distribution, sources, and ecological risk of thirteen OPEs in industrial wastewater, influents and effluents of wastewater treatment plants, and the surface waters of key areas (Changzhou City) in Taihu Lake. The results showed that $\sum$OPEs in industrial wastewater ranged from 91.70-840.52 ng·L^{-1}. The profiles varied from different industries; however, tris (1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP), triethyl phosphate (TEP), and tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) were the dominant compounds. The $\sum$OPEs from the wastewater treatment plants were relatively higher, ranging from 1 859.59-2 778.57 ng·L^{-1}. They are rather resistant to traditional wastewater treatment techniques. The removal rate of $\sum$OPEs, aryl OPEs, and chlorinated OPEs was 14.97%, 97.91%, and 4.37% (for W1) and 17.32%, 90.83%, and 5.40% (for W2), respectively. The concentration of OPEs in the surface water was in the range of 219.47-689.85 ng·L^{-1}, which was lower than that in wastewater. In addition, TEP, TCPP and TCEP predominated in the surface water samples. A principle component analysis (PCA) indicated that the industrial wastewater, emissions of vehicles, and the release of building materials may be the main sources of OPEs in the study area. A risk quotient was

收稿日期: 2020-05-28; **修订日期**: 2020-07-02

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); 国家重点研发计划项目(2019YFC1803401-004)

作者简介: 吕佳佩(1990~),女,硕士,助理研究员,主要研究方向为污染物环境行为,E-mail:lvjp@craes.org.cn

* 通信作者,E-mail:guocs@craes.org.cn

used to assess the ecological risk of OPEs to aquatic organisms in the surface water. Most of the OPEs showed low ecological risk, but 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPP) posed a moderate risk in some sites, and the possible ecological effects caused by the OPEs should not be ignored in the key areas of Taihu Lake.

Key words: organophosphate esters (OPEs); industrial wastewater; wastewater treatment plant; surface water; source identification

溴代阻燃剂在 20 世纪 60 年代成为使用最广泛的有机阻燃剂,但由于其在环境中的持久性、生物累积性和生物毒性,逐步在世界范围内被禁止使用. 有机磷酸酯(organophosphate esters,OPEs)作为溴代阻燃剂的替代品,具有良好的阻燃作用和增塑效果,目前已经被普遍应用在食品包装、建筑材料、电子设备和纺织品等产品中[1]. 根据 IHS 咨询公司 2017 年的市场研究, 2016 年世界范围内阻燃剂的消耗量已超过 225 万 $t \cdot a^{-1}$,且年消费量将继续以 3.1% 的速度增长. 其中,亚洲的阻燃剂消耗量最大,占 50%. 而中国是最大的阻燃剂消费国,占 26%. OPEs 的消费比例越来越高, 2008 年占全球阻燃剂消费比例的 11%, 2016 年占比 18%,消费量达 40.5 万 t[2]. 由于 OPEs 是以物理的方式添加到材料中,很容易通过挥发、产品磨损、泄漏等方式进入环境[3]. 目前,已在水体、沉积物、大气和室内灰尘等环境介质[3~6],甚至在蔬菜、动物体内及人类血液、尿液、母乳中检测到 OPEs[7~9]. 有研究表明 OPEs 具有细胞毒性、遗传毒性、发育毒性、内分泌干扰效应和神经毒性等[4],如磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)可以破坏甲状腺内分泌系统并具有神经毒性; 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.

地表水中 OPEs 主要来自于 OPEs 产品泄漏和挥发、污水排放和大气沉降等. 如工业企业生产过程中排放的废水,液压油和润滑油的损耗和泄漏,产品中的 OPEs 会挥发进入大气,通过沉降和地表径流直接或间接进入水体. 污水中普遍含有较高浓度的 OPEs,且被认为是地表水中 OPEs 的主要来源. 有研究表明污水处理厂中仅有 50% 的 OPEs 被有效去除,剩余的 OPEs 会随出水直接和间接排放到地表水中[10]. 世界各地污水处理厂进出水中都检测到较高浓度的 OPEs,由于 OPEs 在不同国家和地区使用类型和使用量不同,在环境中的含量也略有差异[11~13]. 本课题组前期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取样检测,污水厂出水中 $\sum$OPEs 浓度为 162.5 $ng \cdot L^{-1}$,主要以磷酸二(2-乙基)已基二苯酯(EHDPP)和磷酸三(2-乙基已基)酯(TEHP)为主,受纳河流下游的 $\sum$OPEs 平均浓度虽低于污水处理厂出水总浓度,但明显高于上游来水浓度,可推断河流受到污水处理厂出水的影响[14]. 此外,受工业出水影响的河流中 OPEs 的污染水平相对较高,如 Cristale 等[15]在英国接收工业废水的埃尔河中检出 $\sum$OPEs 浓度范围为 113 ~ 26 050 $ng \cdot L^{-1}$. Wang 等[3]在太湖水体和沉积物中均检测出 OPEs,其中 TCEP 和磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)占主要成分,并推断其与电器、纺织、机械和塑料等生产企业排放有关. Xu 等[16]对珠三角地区不同类型企业废水处理厂进出水中 OPEs 进行调查研究,发现印刷电路板废水处理厂进出水中 $\sum$OPEs 浓度最高,主要以磷酸三正丁酯(TnBP)、TCPP 和 TCEP 为主; 汽车零配件加工企业浓度相对较低,进出水浓度分别为 65.8 $ng \cdot L^{-1}$ 和 37.2 $ng \cdot L^{-1}$; 纸箱生产企业进水中主要成分为 TCPP、TPhP 和 TCEP. 可见不同地区和不同类型企业废水中 OPEs 浓度水平及组成略有不同. 由于 OPEs 为工业产品,无自然排放源,因而研究污水处理厂进出水和企业废水中 OPEs 的分布特征对水环境中 OPEs 的来源解析有重要意义.

太湖是我国第二大淡水湖泊,地处长三角经济发达区,为苏州、无锡、常州和湖州所包围,经济发达,是流域内主要城市的最主要的供水水源地和重要的淡水生态系统. 丹金溧漕河经京杭大运河与长江相连,是太湖西部地区主要水运干线,此外还承担洪水调蓄和纳污等功能[17]. 受周围人类活动的影响,丹金溧漕河和京杭大运河水质较差,水生态系统遭到破坏,且流域内主导经济是工业,主要有纺织、印染、电镀、医药和化工等企业,均是与 OPEs 相关的主导产业,可能存在风险. 本文对流域内典型行业废水、污水处理厂进出水以及地表水中 13 种 OPEs 进行检测,分析其污染水平及组成特征,判别地表水中 OPEs 的来源,并评估其可能造成的生态风险,以期为深入了解水环境中 OPEs 的来源及归趋提供科学依据,也为流域环境管理和污染防治提供基础数据.

1　材料与方法

1.1　仪器与试剂

电喷雾电离(ESI)串联三重四级杆质谱仪(Xevo T-QS, Waters, MA, USA); 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 μm)与

ENVI-18 柱(6 mL,500 mg,Supelclean)购自美国 Waters 公司.

磷酸三甲酯(TMP)、磷酸三乙酯(TEP)、TPhP、磷酸三丁氧基乙酯(TBEP)、磷酸三丙酯(TPrP)、TCEP、TCPP、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯(TDCP)、TEHP、磷酸三甲苯酯(TCrP)、磷酸甲苯二甲苯酯(CDPP)和 EHDPP 购自德国 Dr. Ehremstorfer 公司(纯度均大于 98%). TnBP-d_{27}、TCPP-d_{18} 和 TiBP 购自 Toronto Research Chemicals Inc. 公司. TPrP-d_{21} 购自挪威 Chiron AS 公司. 分析纯氨水(25%~28%)与浓盐酸购自国药集团化学试剂有限公司(北京),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). OPEs 的理化性质如表 1 所示.

表 1 OPEs 化合物名称及理化性质[18]

Table 1 Physicochemical properties of the OPEs

分类	缩写	中文名称	分子式	相对分子质量	CAS 号	lgK_{ow}	25℃时溶解度/mg·L^{-1}	25℃时蒸气压/Pa
烷基 OPEs	TMP	磷酸三甲酯	$C_3H_9O_4P$	140.08	512-56-1	-0.65	3.00×10^{5}	113
	TEP	磷酸三乙酯	$C_6H_{15}O_4P$	182.16	78-40-0	0.80	5.00×10^{5}	52.4
	TPrP	磷酸三丙酯	$C_9H_{21}O_4P$	224.23	513-08-6	2.67	827	3.2
	TiBP	磷酸三异丁酯	$C_{21}H_{27}O_4P$	266.31	126-71-6	3.60	3.72	1.72
	TBEP	磷酸三丁氧乙酯	$C_{18}H_{39}O_7P$	398.47	78-51-3	3.65	1.2×10^{3}	1.64×10^{-4}
	TEHP	磷酸三(2-乙基已基)酯	$C_{24}H_{51}O_4P$	434.63	78-42-2	4.22	2.0×10^{-6}	1.1×10^{-5}
氯代 OPEs	TCEP	磷酸三(2-氯乙基)酯	$C_6H_{12}Cl_3O_4P$	285.49	115-96-8	1.44	7×10^{3}	1.1×10^{-4}
	TCPP	磷酸三(1-氯-2-丙基)酯	$C_9H_{18}Cl_3O_4P$	327.57	13674-84-5	2.59	1.6×10^{3}	8.17
	TDCP	磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	$C_9H_{15}Cl_6O_4P$	430.90	13674-87-8	3.8	1.50	9.8×10^{-6}
芳香基 OPEs	TPhP	磷酸三苯酯	$C_{18}H_{18}O_4P$	326.28	115-86-6	4.59	1.9	8.4×10^{-4}
	TCrP	磷酸三甲苯酯	$C_{21}H_{21}O_4P$	368.36	563-04-2	6.34	1.84×10^{-2}	8.0×10^{-5}
	CDPP	磷酸甲苯二苯酯	$C_{19}H_{17}O_4P$	340.31	26444-49-5	5.25	0.233	2.61×10^{-3}
	EHDPP	2-乙基已基二苯基磷酸酯	$C_{20}H_{27}O_4P$	265.41	1241-94-7	6.64	1.9	8.65×10^{-5}

1.2 样品采集

在 2019 年 6 月对流域内 7 家企业(Q1~Q7)进行调研,在生产企业排水口取样. 采集 2 家污水处理厂 W1、W2 进水(W1-1、W2-1)和出水(W1-2、W2-2). 在丹金溧漕河(S1~S9)和京杭大运河(S10~S14)采集地表水. 每个点位取水样 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. 采样点位如图 1 所示.

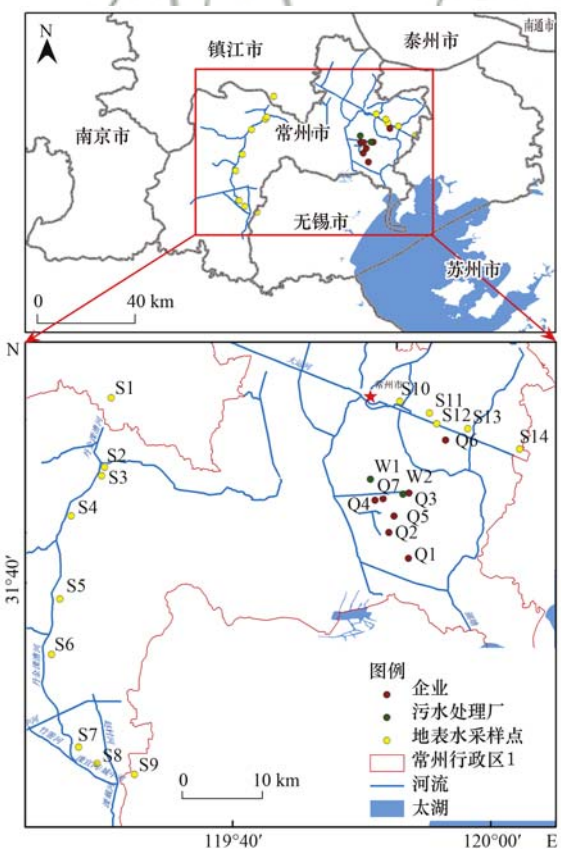

图 1 采样点位示意

Fig. 1 Location of sampling sites

1.3 样品前处理

量取 1 L 水样,经 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤,加入 50 μL 浓度为 100 μg·L^{-1} 的混合内标(TnBP-d_{27}、TCPP-d_{18} 和 TPrP-d_{21}),用 ENVI-18 柱进行富集,1 mL·min^{-1} 的流速上样,上样前 ENVI-18 柱用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙腈和 10 mL 水活化;样品加载完后,抽干 10 min,再用 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;用 8 mL 25% 二氯甲烷的乙腈洗脱,收集洗脱液在 40℃ 水浴中,氮气吹至近干,初始流动相比例定容至 1 mL,过 0.22 μm 的尼龙膜,用 UPLC-MS/MS 分析.

1.4 仪器分析

液相色谱柱为 ACQUITY UPLC® BEH C18 (1.7 μm, 50×2.1 mm, Waters, MA, 美国),柱温 40℃,进样量 5 μL,流动相采用水/乙腈(A:水相含 0.1% 甲酸,B:乙腈),流速 0.4 mL·min^{-1},梯度洗脱程序为:0~1 min 2% B,1.1 min 30% B,2.5 min 55% B,6.5 min 65% B,7.2~8.9 min 98% B, 9~

10 min 2% B. 质谱运行模式为正电离模式 ESI^+、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℃. 氩气为碰撞气,仪器工作软件为 Masslynx 4.2. 目标物质谱参数见表 2.

表 2　目标物离子对及相应质谱参数[1)]

Table 2　Analyte ions and MS parameters of the target OPEs

OPEs	保留时间 /min	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压 /V	碰撞能量 /V
TMP	1.66	140.6	78.9	30	22
			108.9	30	18
TEP	2.01	182.84	98.9*	25	18
			126.9	25	12
TPrP	2.81	224.84	98.9*	25	20
			141	25	10
TCEP	2.39	286.92	98.9*	42	24
			124.9	42	14
TiBP	3.9	266.89	98.9	26	15
			155	26	8
TPhP	3.85	326.84	98.9*	42	20
			174.9	42	12
TCPP	2.98	328.98	247.0*	2	8
			288	2	2
CDPP	4.37	341.2	152.1	39	39
EHDPP	6.82	363.2	77	31	39
			251	30	6
TCrP	5.77	368.9	91	98	32
			165.4	98	32
TBEP	4.58	399.03	199	2	14
			299.1*	2	12
TDCP	3.68	429.4	99.1	24	26
			98.9	32	20
TEHP	8.58	435.03	115	36	46
			321.1*	36	18
TPrP-d_{21}	2.74	246.08	101.9*	36	18
			150	36	10
TnBP-d_{27}	3.86	294.19	101.9*	36	18
			166.1	36	12
TCPP-d_{18}	2.95	346.9	101.9*	38	20
			183	38	10

1) * 表示定量离子

1.5　质量控制与质量保证

采用内标法定量,线性范围为 0.1 ~ 200 μg·L^{-1},相关系数均大于 0.99(表 3). 分别以高纯水、地表水和污水作为基质进行加标回收率实验,加标水平为 10 ng·L^{-1}(n = 5),对应回收率分别为 83.7% ~ 108.5%、73.8% ~ 103.6% 和 84.5% ~ 116.1%,相对标准偏差均低于 10%,重现性良好. 方法检出限(信噪比 LOD, S/N = 3)在 0.1 ~ 0.7 ng·L^{-1}之间,方法定量限(S/N = 10)在 0.3 ~ 2.5 ng·L^{-1}之间.

2　结果与讨论

2.1　企业废水中 OPEs 的污染特征

企业废水中 13 种 OPEs 浓度水平及组成特征如图 2 所示. Q1 为制药企业,废水中 $\sum$OPEs 浓度相对较低,为 114.35 ng·L^{-1},共检出 10 种 OPEs,其中 TCPP、TBEP 和 TDCP 占比较高. 两家电镀企业 Q2 和 Q3 浓度水平虽有差异,但组成上均以 TEP 和 TCPP 为主,两者占 OPEs 的质量分数为 76.51% ~ 83.59%. Q4(电子元件加工企业)废水中 TCPP 占

表 3 方法的线性范围、相关系数(R^2)、检出限及加标回收率

Table 3 Linear range, correlation coefficient (R^2), detection limit, and recovery rate of the method

化合物	线性范围 /μg·L^{-1}	相关系数 (R^2)	加标回收率 ± SD (n = 3)/%			方法检测限/ng·L^{-1}	
			高纯水	地表水	污水	LOD	LOQ
TMP	0.1 ~ 200	0.998	96.4 ± 3.2	92.6 ± 4.2	93.6 ± 5.5	0.3	0.9
TEP	0.1 ~ 200	0.999 9	95.1 ± 4.3	107.9 ± 3.6	112.7 ± 9.9	0.3	1.0
TPrP	0.1 ~ 200	0.997	95.9 ± 2.5	98.4 ± 1.7	95.3 ± 3.9	0.1	0.3
TCEP	0.2 ~ 200	0.993 4	102.2 ± 6.3	96.5 ± 7.1	116.1 ± 5.5	0.7	2.5
TiBP	0.1 ~ 200	0.997 8	89.7 ± 6.0	91.3 ± 3.4	94.9 ± 2.4	0.3	0.9
TPhP	0.1 ~ 200	0.991 3	92.9 ± 5.2	91.9 ± 2.6	88.5 ± 4.3	0.2	0.7
TCPP	0.1 ~ 200	0.997 2	92.5 ± 8.2	95.8 ± 8.5	107.2 ± 4.3	0.5	1.5
CDPP	0.1 ~ 200	0.997 8	90.4 ± 3.9	91.3 ± 7.3	90.6 ± 3.6	0.2	0.7
EHDPP	0.1 ~ 200	0.992 1	91.2 ± 4.8	90.33 ± 2.5	89.55 ± 6.7	0.4	1.1
TCrP	0.1 ~ 200	0.999 2	91.3 ± 4.3	89.7 ± 5.6	88.4 ± 3.1	0.5	1.5
TBEP	0.1 ~ 200	0.999 7	98.9 ± 4.4	97.5 ± 3.7	93.5 ± 6.1	0.1	0.4
TDCP	0.1 ~ 200	0.993 5	98.0 ± 2.1	95.3 ± 3.2	92.3 ± 4.4	0.1	0.3
TEHP	0.5 ~ 200	0.999 1	101.7 ± 2.6	105.4 ± 3.9	98.5 ± 5.2	0.2	0.5

1)方法检出限:S/N = 3; 方法定量限:S/N = 10

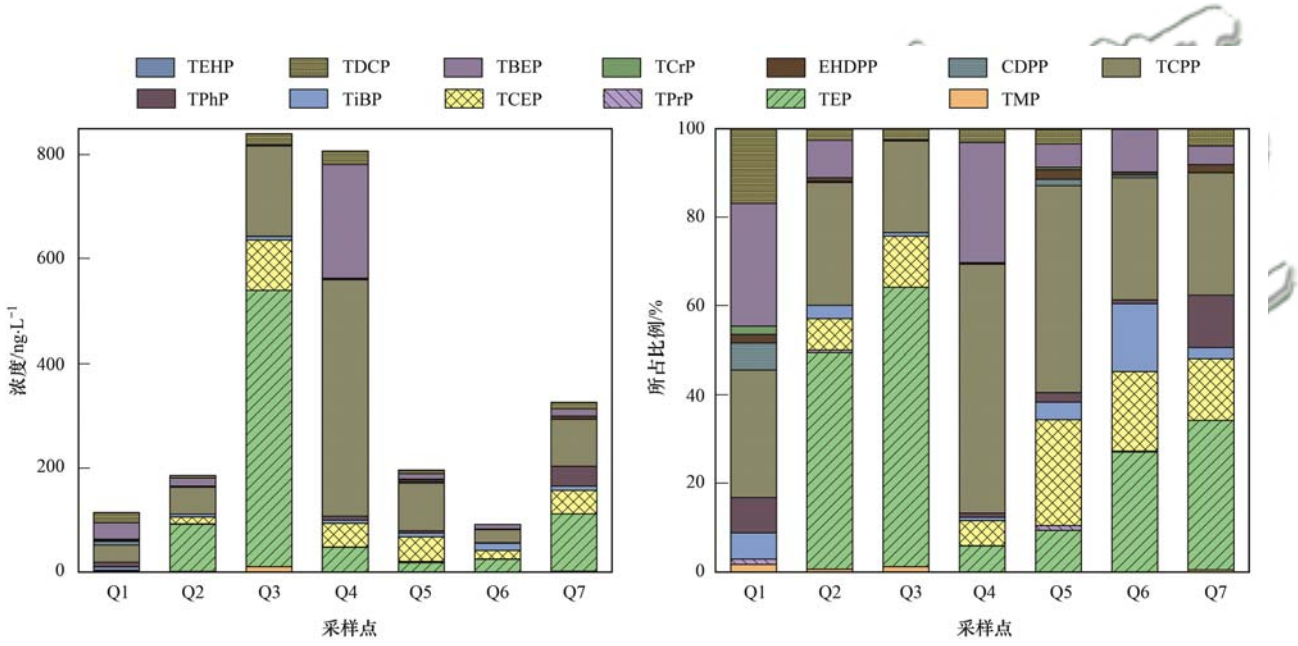

图 2 企业废水 OPEs 浓度水平及组成特征

Fig. 2 Concentration and composition of the OPEs in industrial wastewater

主要成分,浓度为 452.57 ng·L^{-1}; 其次为 TBEP,浓度为 218.52 ng·L^{-1}. Q5 热电企业废水中 $\sum$OPEs 浓度为 159.94 ng·L^{-1},TCPP 和 TCEP 占 OPEs 的 70.50%. 该企业主要是焚烧处理城市生活垃圾,因为 TCPP 和 TCEP 是目前最常用的 OPEs,被广泛应用于各个行业,所以在生活垃圾焚烧处理产生的废水中浓度也较高. Q6 纺织企业废水中 OPEs 浓度最低为 91.70 ng·L^{-1},其中 TCPP 和 TEP 为主要单体,浓度分别为 25.26 ng·L^{-1}和 24.86 ng·L^{-1}. Q7 五金企业废水中 $\sum$OPEs 浓度为 326.12 ng·L^{-1},以 TEP 和 TCPP 为主. 不同行业废水中 OPEs 污染特征不同,如珠三角地区地区印刷电路板污水处理厂进水中 $\sum$OPEs 浓度最高,分别为2 842 ng·L^{-1}和2 710 ng·L^{-1},主要以 TnBP、TCPP 和 TCEP 为主; 汽车零配件加工企业浓度相对较低,以 TDCP 和 TnBP 为主; 纸箱生产企业进水中浓度略高,为 1 065 ng·L^{-1},主要成分为 TCPP、TPhP 和 TCEP; 乳胶漆企业主要以 TPhP、TCPP 和 TCEP 为主[16]. 即使相同行业在不同地区 OPEs 排放特征也不同,如珠三角地区纺织企业只检出 TnBP、TPhP 和 TCPP,总浓度达 361 ng·L^{-1},与本文中纺织企业组成略有差异,这可能与企业生产工艺与污水处理工艺等有关.

虽然各企业污水中 OPEs 浓度和组成各有差异,但总体来说以氯代 OPEs 为主,这是因为氯代 OPEs 具有较强的稳定性,被大量应用于电子、纺织、建材和化工等行业中[19]. 尽管 20 世纪 90 年代中期 TCEP 在西欧国家被禁用,但本研究的企业废水中

仍检出高浓度的 TCEP，可见 TCEP 在我国仍然被广泛使用.

2.2　污水处理厂中 OPEs 的污染特征

本文分析了丹金溧漕河下游两家集中处理电子企业废水和少量生活污水的污水处理厂进出水中 OPEs 情况，浓度水平及组成特征如图 3 所示. 除 TPrP 和 TEHP 检出率为 50% 外，其他污染物检出率均为 100%. 污水处理厂 W1 进水中 $\sum$OPEs 的浓度为2 186.96 ng·L^{-1}，以 TCPP、TBEP 和 TCEP 为主；出水中总浓度为1 859.59 ng·L^{-1}，主要污染物 TCPP、TCEP 和 TEP 浓度分别为 907.30、416.48 和 267.77 ng·L^{-1}. W2 进水中 $\sum$OPEs 的浓度与 W1 相当，为2 778.57 ng·L^{-1}，主要污染物为 TCPP、TiBP 和 TCEP；出水中 $\sum$OPEs 的浓度为 2 297.37 ng·L^{-1}，以 TCPP、TEP 和 TCEP 为主. 两家污水处理厂进出水中 OPEs 浓度高于周边企业污水中 OPEs 浓度，是因为 OPEs 在生产、使用过程中很容易释放到环境中，并随着生活污水和工业废水等的排放进入污水处理厂，因而污水处理厂成为环境中 OPEs 的“汇”.

与其他污水处理厂相比，本文中污水处理厂中 $\sum$OPEs 浓度略高于北京[14]（0.5 ~ 121.8 ng·L^{-1}）、合肥[20]（676.80 ~ 1 102.24 ng·L^{-1}）和美国、欧洲、澳洲及亚洲其他国家的生活污水处理厂[19]以及珠三角地区乳胶漆、纺织、汽车零配件、纸箱、黏合剂等企业污水处理厂中 OPEs 浓度（37.2 ~ 1 065 ng·L^{-1}），与珠三角地区印刷电路板（245 ~ 2 842 ng·L^{-1}）污水处理厂中 OPEs 浓度水平相当[16]. 这是由于各污水厂所接纳的废水来源、处理水量及处理工艺不同，导致各污水厂中各种 OPEs 的浓度和组成存在差异.

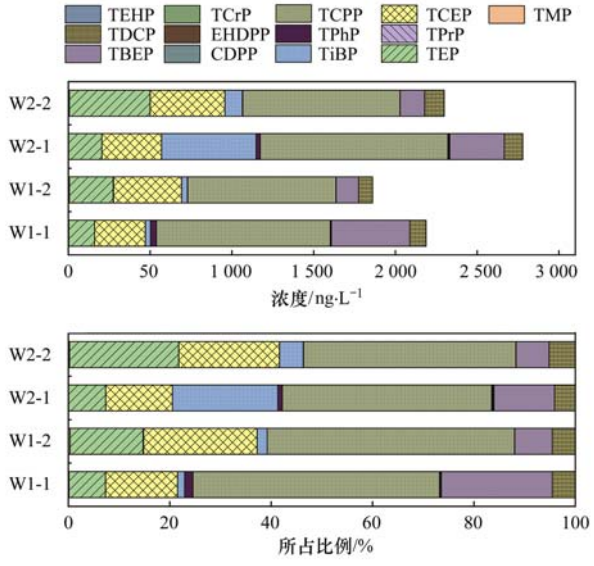

图 3　污水处理厂进出水中 OPEs 浓度水平及组成特征

Fig. 3　Concentration and composition of the OPEs in influents and effluents of the wastewater treatment plant

W1 和 W2 均采用氧化沟处理方式，对 OPEs 的总去除率分别为 14.97% 和 17.32%，与 A/O 处理工艺（总去除率为 50%）[14]和改良型氧化沟联合紫外处理工艺（总去除率为 27.69%）[20]相比去除效果相对较差. W1 和 W2 对烷基 OPEs 的去除率分别为 32.83% 和 32.24%，对芳香基 OPEs 的去除率分别为 97.91% 和 90.83%. 而对氯代 OPEs 去除极其有限，去除率分别为 4.37% 和 5.40%. 可见，烷基和芳基 OPEs 经过处理后浓度都有明显地降低，氯代 OPEs 没有得到有效地去除，这与国内外的研究结果一致[10]. 烷基和芳香基 OPEs 在微生物作用下可降解，而芳香基 OPEs 在自然光下可发生降解，同时氯代 OPEs 因为自身位阻效应的影响，很难发生降解和被传统的污水处理工艺去除，因此需要开发新的污水处理工艺提高氯代 OPEs 的去除率. 污水处理厂 W1 和 W2 对 TMP、TEP、TPrP 和 TCEP 均存在负去除的现象，这可能是因为污水处理设施、管道和污泥中释放该类物质，可见，污水处理厂出水可能是地表水环境中 OPEs 的重要污染“源”.

2.3　地表水中 OPEs 的污染特征

OPEs 在地表水中的浓度水平和组成情况如图 4 所示，除 TPrP 外，其他所有 OPEs 均有检出. 推断是由于 TPrP 在该地区使用较少，这与企业废水和污水处理厂检出情况一致. 地表水中 $\sum$OPEs 的浓度为 219.47 ~ 689.85 ng·L^{-1}，平均浓度为 499.74 ng·L^{-1}，与太湖（166 ~ 1 530 ng·L^{-1}）、松花江（5 ~ 3 700 ng·L^{-1}）、北京城市河流（954 ~ 10 945 ng·L^{-1}）以及环渤海河流（9.6 ~ 1 549 ng·L^{-1}）[3,18,21]等国内水体相比，浓度水平较低. OPEs 在丹金溧漕河和京杭大运河中的浓度水平无明显差异（$P>0.05$）.

地表水中 OPEs 以烷基和氯代 OPEs 为主，分别占 $\sum$OPEs 总浓度的 49.92% 和 49.37%. TEP 浓度最高，为 27.63 ~ 537.35 ng·L^{-1}，这与 TEP 在流域周边的广泛使用有关，另一方面是由于 TEP 属于极性和亲水性较强的化合物，lgK_{ow} 为 0.8（表 1），容易存在于水相中. 其次，TCPP、TCEP 浓度范围分别为 41.14 ~ 361.04 ng·L^{-1}和 30.72 ~ 123.27 ng·L^{-1}. 这两种物质是 OPEs 产品中应用较广泛的化合物，这主要是因为氯代 OPEs 具有较强的稳定性而被广泛应用各行业中；此外，由于传统的污水处理工艺难以去除氯代 OPEs，导致其在水体中大量存在[16]. 芳

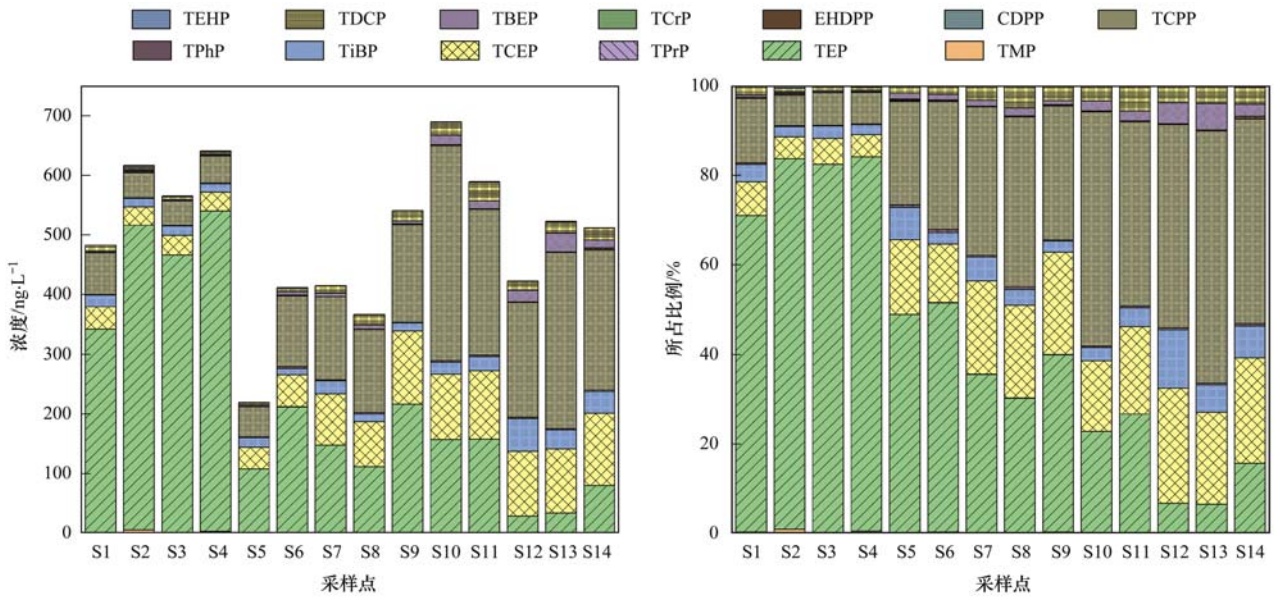

图 4 地表水中 OPEs 浓度水平及组成特征

Fig. 4 Concentration and composition of the OPEs in the surface water

香基 OPEs 检出浓度均较低,浓度为 1.71 ~ 6.37 ng·L^{-1},以 TPhP 为主,是我国地表水中检出频率最高的 OPEs 之一[22].

2.4 地表水中 OPEs 来源解析

本研究运用 SPSS 20.0 对地表水中 OPEs 浓度进行 Spearman 相关性分析和主成分分析(principal component analysis,PCA),因为 TPrP 的检出率较低(为40%),故在统计分析时将其剔除,分析结果如表 4 和图 5 所示. 表 4 显示 TCPP、TCEP、TBEP 和 TDCP 之间显著相关,表明具有同源性; TCrP 与 TEHP 之间相关性较强,说明可能来自同一种源; CDPP、EHDPP 与其他 OPEs 之间均无相关性,表明它们可能来自不同的其他的源.

主成分分析结果显示影响地表水中 OPEs 分布的主成分有 2 个,总贡献率为 72.10%,能够反映检测数据的大部分信息. 根据因子载荷矩阵,可以进行源类识别,旋转的因子载荷和点位得分见图 5.

PC1 的特征值为 5.68,方差贡献率为 47.30%,包括 TCPP、TCEP、TBEP 和 TDCP,表明这几种污染物可能来自同一种源,这与相关性分析结果一致. 已知这些物质常因其特殊的理化性质被作为阻燃剂广泛应用到塑料制品、纺织品、电子设备以及建筑材料中,在地表水中浓度相对较高,因此推测水环境中 OPEs 的大量存在与这些生产活动有关. 如图 5 所示,S10 ~ S14 在 PC1 上具有较高的得分,可见受 PC1 影响较大. 这些点位均位于京杭大运河下游(见图 1),地处常州市武进区、天宁区,根据环境统计数据显示,2018 年武进区和天宁区纺织企业废水排放量最大,142 家企业排放废水共计 2874 万 t,因此推测 PC1 可能为该区域内纺织类企业生产活动.

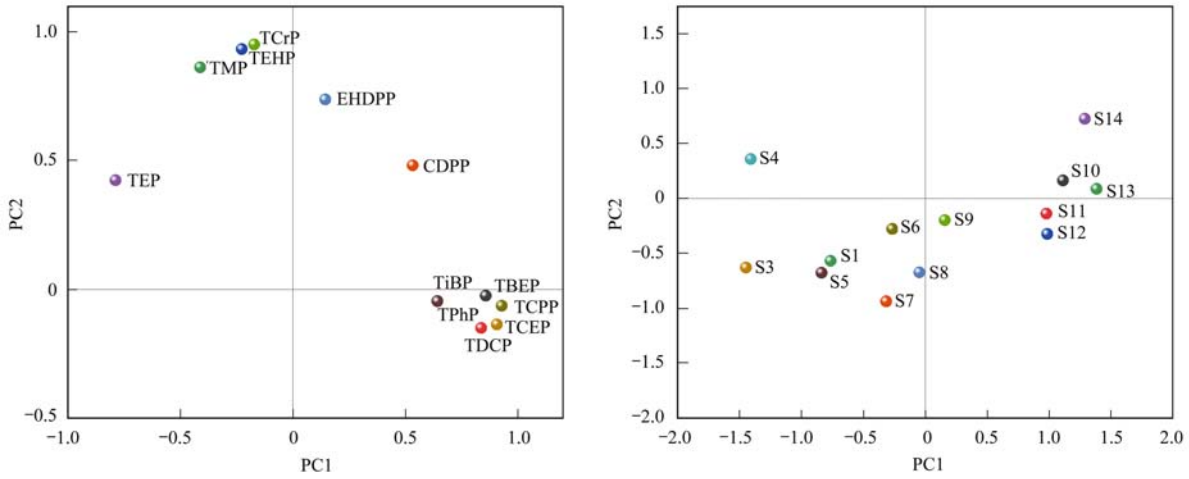

图 5 主成分分析因子载荷与得分图

Fig. 5 Loading and score plot of the PCA

PC2 的特征值为 2.98，方差贡献率为 24.80%，TCrP 和 TEHP 具有较高的载荷，两者在地表水中的浓度水平很低. TCrP 通常作为阻燃剂和润滑剂被广泛应用于机械或车辆液压油和润滑油中，它们在车辆行驶过程中可通过损耗和渗漏行为释放到路面上，在道路灰尘、地表径流中有较高的检出率和浓度[23]. TEHP 多用于聚氯乙烯及涂料等产品中，在大气环境中有相对较高的检出量和检出率，而研究区域内企业废水和污水处理厂中并未检出较高浓度的 TCrP 和 TEHP，可见并无明显的点源，推测水环境中 OPEs 可能与废油废气的排放和涂料等建筑材料的释放有关. 由于 OPEs 的理化性质差异和来源广泛，因而对 OPEs 的来源的识别有待进一步的研究.

表 4　地表水中 OPEs 的相关性分析[1)]

Table 4　Correlation analysis among the OPEs in surface water

	TMP	TEP	TCEP	TiBP	TPhP	TCPP	CDPP	EHDPP	TCrP	TBEP	TDCP	TEHP
TMP	1.000											
TEP	0.837 **	1.000										
TCEP	−0.411	−0.569 *	1.000									
TiBP	−0.473	−0.618 *	0.446	1.000								
TPhP	−0.315	−0.502	0.466	0.200	1.000							
TCPP	−0.323	−0.648 *	0.859 **	0.552 *	0.651 *	1.000						
CDPP	0.349	−0.033	0.415	0.103	0.207	0.481	1.000					
EHDPP	0.174	0.293	−0.046	−0.260	0.311	−0.073	0.134	1.000				
TCrP	0.194	0.115	−0.110	0.143	−0.083	0.042	0.309	0.478	1.000			
TBEP	−0.508	−0.833 **	0.741 **	0.626 *	0.691 **	0.930 **	0.292	−0.161	−0.011	1.000		
TDCP	−0.253	−0.464	0.833 **	0.473	0.620 *	0.916 **	0.385	−0.033	−0.049	0.789 **	1.000	
TEHP	0.200	0.200	−0.297	0.011	−0.020	−0.191	0.007	0.425	0.710 **	−0.112	−0.160	1.000

1) * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关，** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关

2.5　水体中 OPEs 生态风险评估

采用风险商(risk quotient，RQ)评价 OPEs 的潜在环境风险，计算如式(1)和式(2)所示：

$$RQ = MEC/PNEC \quad (1)$$

$$PNEC = L(E)C_{50}/AF \quad (2)$$

式中，MEC 为污染物环境实测浓度，$mg\cdot L^{-1}$；PNEC 为污染物的预测无效应浓度，$mg\cdot L^{-1}$；$L(E)C_{50}$ 为引起 50% 的供试生物的某种效应变化的受试物浓度，$mg\cdot L^{-1}$，通过文献[24 ~ 26]获得；AF 为评价因子，采用欧盟水框架指令的推荐值 10 ~ 1 000. RQ ≥ 1.00 表示风险较高，0.10 ≤ RQ < 1.00 表示为中等风险，RQ < 0.1 表示风险较低.

OPEs 对不同水生生物(藻类、水蚤和鱼)的急性毒性浓度(LC_{50})或半数效应浓度(EC_{50})如表 5 所示. 从中筛选出最低的急性毒性数据，利用相应的评价因子推导 PNEC 值，计算地表水中 OPEs 的 RQ 值. 由图 6 可以看出，在大多数样品中 OPEs 的 RQ 值小于 0.1，表示对水生生物具有较低的风险. 值得注意的是，尽管 EHDPP 在水环境中的检出浓度较低，但因为水生生物对其较为敏感，在部分点位(S2 和 S14)处 EHDPP 呈现中等风险.

表 5　有机磷酸酯的半数效应浓度 $L(E)C_{50}$ 和 PNECs 值[1)]

Table 5　Half effect concentration $L(E)C_{50}$ and PNEC values of OPEs

目标物	$L(E)C_{50}$ 浓度/$mg\cdot L^{-1}$			PNEC /$ng\cdot L^{-1}$	RQs 范围
	鱼类	水蚤	藻类		
TMP	7010	—	—	7 010 000	1.88×10^{-8} ~ 6.76×10^{-7}
TEP	2 140	350	900	350 000	7.89×10^{-5} ~ 1.54×10^{-3}
TCEP	90	330	51	51 000	6.02×10^{-4} ~ 2.43×10^{-3}
TiBP	20	11	34	11 000	9.54×10^{-4} ~ 5.01×10^{-3}
TPhP	0.7	1	0.5	500	2.18×10^{-3} ~ 6.08×10^{-3}
TCPP	30	91	45	30 000	1.37×10^{-3} ~ 1.20×10^{-2}
CDPP	—	—	0.6	600	9.33×10^{-5} ~ 1.30×10^{-3}
EHDPP	—	0.018	—	18	9.66×10^{-3} ~ 1.47×10^{-1}
TCrP	0.11	0.27	0.29	110	2.37×10^{-3} ~ 1.15×10^{-2}
TBEP	13	75	—	13 000	1.40×10^{-4} ~ 2.40×10^{-3}
TDCP	5.1	4.2	39	4 200	7.85×10^{-4} ~ 7.68×10^{-3}
TEHP	—	0.74	—	740	1.51×10^{-5} ~ 4.14×10^{-3}

1)—表示未获取相关数据

由于目前关于 OPEs 对水生态环境效应的报道多集中在水生生物的急性毒性,缺乏对低剂量长期暴露下的生物毒性效应研究[27]. 且尽管有部分 OPEs 对水生生物慢性效应的研究,却没有基于慢性毒性推导 PNEC 值的报道,本文中基于评价因子推导的 PNEC 值具有不确定性,不能为水生生物提供充足的保护. 因此,OPEs 对水生生物的长期慢性毒性效应有待于进一步研究.

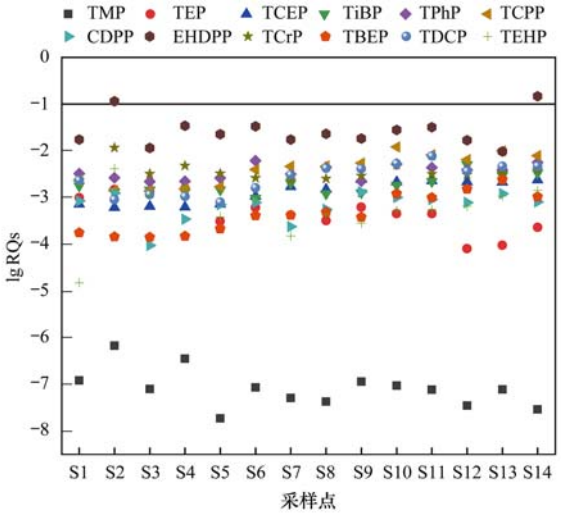

图 6 地表水中 OPEs 的风险商值

Fig. 6 RQs of the OPEs in the surface water

3 结论

(1)太湖流域重点地区企业废水、污水处理厂进出水以及地表水中均检出 OPEs,污水处理厂进出水中 13 种 OPEs 总浓度高于企业废水和地表水. 不同水体中 OPEs 浓度水平各有差异,但从组成上看主要以氯代 OPEs 为主.

(2)相关性分析判定 TCPP、TCEP、TBEP 和 TDCP 之间显著相关,同源性较强; TCrP 和 TEHP 可能来自同一种源. 主成分分析方法识别地表水中 OPEs 的来源可能有纺织企业废水排放、废油废气的排放以及建筑材料的释放等.

(3)风险评估结果显示多数地表水中 OPEs 对水生生物具有较低的风险,但部分点位处 EHDPP 呈现中等风险. 考虑到 OPEs 对水生生物具有慢性毒性,长期暴露对水生生物的潜在影响值得关注.

(4)目前关于水环境受体中 OPEs 来源的研究较少,有必要尽快开展不同源类的标识组分识别工作并建立详细的源成分谱数据库,利用大数据和相关模型建立 OPEs 源解析方法,更加科学地判定各污染源的贡献率,这对水环境中 OPEs 的污染控制和预防具有重要意义.

参考文献:

[1] 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.

[2] HIS Markit. Flame retardants [EB/OL]. https://ihsmarkit.com/products/chemical-flame-retardants-scup.html, 2020-06-30.

[3] 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.

[4] 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.

[5] 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.

[6] 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.

[7] 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.

[8] Van den Eede N, Erratico C, Exarchou V, *et al*. In vitro biotransformation of tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP) in human liver and serum [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2015, **284**(2): 246-253.

[9] 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.

[10] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(19): 7423-7429.

[11] Loos R, Carvalho R, Comero S, *et al*. EU wide monitoring survey on waste water treatment plant effluents [R]. EU: European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, 2012.

[12] O'Brien J W, Thai P K, Brandsma S H, *et al*. Wastewater analysis of Census day samples to investigate per capita input of organophosphorus flame retardants and plasticizers into wastewater [J]. Chemosphere, 2015, **138**: 328-334.

[13] Hao C Y, Helm P A, Morse D, *et al*. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry direct injection analysis of organophosphorus flame retardants in Ontario surface water and wastewater effluent [J]. Chemosphere, 2018, **191**: 288-295.

[14] 张振飞, 吕佳佩, 裴莹莹, 等. 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[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1368-1376.
Zhang Z F, Lü J P, Pei Y Y, *et al*. Pollution characteristics and risk assessment of typical organophosphate esters in Beijing municipal wastewater treatment plant and the receiving water[J]. Environmental Science, 2020, **41**(3): 1368-1376.

[15] 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.

[16] Xu L, Hu Q P, Liu J, *et al*. Occurrence of organophosphate esters and their diesters degradation products in industrial wastewater treatment plants in China: Implication for the usage and potential degradation during production processing [J]. Environmental Pollution, 2019, **250**: 559-566.

[17] 唐国平, 陈德超, 周涛, 等. 丹金溧漕河(溧阳段)水质特征分析[J]. 农村经济与科技, 2016, **37**(6): 1-2.

[18] 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.
Gao L H. Occurrence and distribution of organophosphate esters in the urban area of Beijing[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016.

[19] Wei G L, Li D Q, Zhuo M N, *et al*. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure[J]. Environmental Pollution, 2015, **196**: 29-46.

[20] 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.

[21] Wang R M, Tang J H, Xie Z Y, *et al*. Occurrence and spatial distribution of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in 40 rivers draining into the Bohai Sea, North China [J]. Environmental Pollution, 2015, **198**: 172-178.

[22] Yuan S L, Li H, Dang Y, *et al*. Effects of triphenyl phosphate on growth, reproduction and transcription of genes of *Daphnia magna*[J]. Aquatic Toxicology, 2018, **195**: 58-66.

[23] 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.

[24] Verbruggen E M J, Rila J P, Traas T P, *et al*. Environmental risk limits for several phosphate esters, with possible application as flame retardant[R]. RIVM Report 601501024, 2005.

[25] Wong P T S, Chau Y K. Structure-toxicity of triaryl phosphates in freshwater algae[J]. Science of the Total Environment, 1984, **32**(2): 157-165.

[26] Hanna P J. Effects on spermatogenesis in the guppy *Poecilia reticulata* by prolonged exposure to trimethylphosphate [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1982, **28**(1): 28-32.

[27] Cristale J, García Vázquez A, 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.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 41 No. 12

Dec. 15, 2020

CONTENTS

Sources and Control Area Division of Ozone Pollution in Cities at Prefecture Level and Above in China ····· YAN Hui, ZHANG Wei, HOU Mo, *et al.* (5215)

Dynamic Assessment of $PM_{2.5}$ Health Damage Value in China from 2015 to 2018 ····· LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (5225)

Analysis of Multi-scale Spatio-temporal Differentiation Characteristics of $PM_{2.5}$ in China from 2011 to 2017 ····· YANG Wen-tao, QIAO Peng, LIU Xian-zhao, *et al.* (5236)

Spatio-temporal Evolution and Population Exposure Risk to $PM_{2.5}$ in the Guanzhong Area ····· HUANG Xiao-jun, QI Ming-yue, LI Yan-yu, *et al.* (5245)

Formation Mechanism and Source Analysis of Two Heavy Pollution Periods in Winter in a Central Plains City ····· JIA Jia, CONG Yi, GAO Qing-min, *et al.* (5256)

Winter Pollution Characteristics and Physicochemical Properties of $PM_{2.5}$ in a Northwest Industrial City ····· YANG Yan-ping, CHEN Qiang, WANG Li-na, *et al.* (5267)

Characterization of Metal Pollution of Regional Atmospheric $PM_{2.5}$ and Its Sources Based on the PMF Model ····· DENG Lin-li, ZHANG Kai-shan, YIN Zi-yuan, *et al.* (5276)

Pollution Characteristics and Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in Core Urban Areas, Chongqing ····· ZHANG Xia, LIU Bin, XIAO Bo-lin, *et al.* (5288)

Factors Influencing New Atmospheric Particle Formation in Ordos During Summer and Autumn 2019 ····· KONG Xiang-chen, WANG Hong-lei, ZHANG Lian-xia, *et al.* (5295)

Characteristics and Reactivity of Ambient VOCs in Urban Hangzhou, China ····· JING Sheng-ao, GAO Ya-qin, SHEN Jian-dong, *et al.* (5306)

Characteristics and Sources of Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution in Summer in Chengdu ····· XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, *et al.* (5316)

Characteristics and Source Apportionment of VOCs and O_3 in Shijiazhuang ····· WANG Shuai, CUI Jian-sheng, FENG Ya-ping, *et al.* (5325)

Analysis of Industrial VOCs Emission Inventory and Countermeasures in Xiamen ····· WU Dong-yang, ZHUANG Ma-zhan, WU Yan-cong, *et al.* (5336)

Emission Inventory and Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Architectural Adhesives ····· LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, SU Yan-hua, *et al.* (5345)

Sources and Health Risks of Atmospheric Polychlorinated Biphenyls in an Urban/Industrial Areas, Northwest China ····· MAO Xiao-xuan, LI Zi-xuan, SONG Shi-jie, *et al.* (5352)

Vertical Distribution of Surface Formaldehyde in the Pearl River Delta Urban Area Based on Observations at the Canton Tower ····· HUANG Shan, PEI Cheng-lei, ZHANG Ying, *et al.* (5362)

Temporal and Spatial Characteristics of Total Phosphorus in the Middle and Lower Yangtze River Mainstem Under New Water and Sediment Conditions ····· ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, WU Yun-li, *et al.* (5371)

Seasonal Variations in Nitrogen and Phosphorus Concentration and Stoichiometry of Hanfeng Lake in the Three Gorges Reservoir Area ····· QIAN Tian, HUANG Qi, HE Bing-hui, *et al.* (5381)

Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients in Hengshui Lake Sediments ····· ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LIU Li, *et al.* (5389)

Endogenous Pollution and Release Characteristics of Bottom Sediments of Hengshan Reservoir in Yixing City ····· CUI Hui-fang, CHEN Shu-yun, YANG Chun-hui, *et al.* (5400)

Pollution and Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Sediments of Qingliangshan Reservoir in the Meijiang Basin ····· JIANG Tao, LIN Wei-wen, CAO Ying-jie, *et al.* (5410)

Influence Factors of Potential Nitrification Rates and Functional Genes Abundance in the Jinshui River and the Qihe River of the Hanjiang River Basin ····· ZHAO Bin-jie, WANG Xu, ZHANG Jian, *et al.* (5419)

Contamination Characteristics and Potential Ecological Risks of Typical Perfluoroalkyl Substances in the Water and Sediment of Coastal Tourism Resorts in Shandong Province ····· WANG Shi-liang, CAO Xue-zhi (5428)

Distribution Characteristics and Source Identification of Organophosphate Esters in Key Waters Areas of Taihu Lake ····· LÜ Jia-pei, ZHANG Zhen-fei, LIU Yang, *et al.* (5438)

Residual Characteristics and Health Assessment Analysis of OCPs and PCBs in Karst Groundwater ····· YE Kai, SUN Yu-chuan, JIA Ya-nan, *et al.* (5448)

Biogeographic Distribution Patterns of Diatoms in Lancang River and Their Key Drivers ····· SUN Sheng-hao, CHEN Juan, WANG Pei-fang, *et al.* (5458)

Bioaccumulation Characteristics of Quinolones (QNs) in Dominant Fish Species and Their Correlation with Environmental Factors in Baiyangdian Lake ····· SHEN Li-na, FU Yu, ZHANG Lu-lu, *et al.* (5470)

Effect of Biomass Particle Size on the Adsorption of Phosphorus from Aqueous Solution by MgO-loaded Biochar ····· WANG Peng-fei, ZHI Meng-meng, CHU Zhao-sheng, *et al.* (5480)

Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Copper Complex by Bi_2MoO_6/Bi_2S_3 Heterojunction ····· HUANG Wen-xin, WEI Hu, JIANG Cai-yun, *et al.* (5488)

Enhancing PPCPs Removal and Membrane Fouling Control of Ultrafiltration Membrane by UiO-66@Fe_3O_4@UiO-66 ····· YIN Yue, WU Dao-wen, SUN Meng-yao, *et al.* (5500)

Advanced Treatment of Tail Water Using Pilot-scale Horizontal and Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands in Low-temperature Seasons ····· LIAO Xue-ke, YAN Han-lu, WANG Zhi-yuan, *et al.* (5509)

Metagenomic Insights into Salinity Build-up in Microbial Communities and Metabolism of Hydrolytic Bioreactor Treating High-color PDWW ····· GAO Jing, ZHANG Shao-hua, WANG Rui, *et al.* (5518)

Performance and Microbial Characteristics of Ammonium-limited and Nitrite-limited ANAMMOX Systems ····· SONG Jia-jun, ZHU Ming-yi, GUO Kai-cheng, *et al.* (5527)

Microbial Community Structure and Diversity During the Enrichment of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria ····· YAN Bing, XIA Song, GUI Shuang-lin, *et al.* (5535)

Enhanced Dewaterability of Waste-Activated Sludge in Presence of Fe(Ⅱ)-Activated Calcium Peroxide ····· BI Wei-wei, RUAN Shu-yu, CHEN Wu-ao-xiao, *et al.* (5544)

Spatial Distribution, Contamination Assessment, and Sources of Heavy Metals in the Urban Green Space Soils of a City in North China ····· ZHAO Liang, LIANG Yun-ping, CHEN Qian, *et al.* (5552)

Technological Classification of Cadmium Quality in the Rice Producing Areas of South China ····· DOU Wei-qiang, AN Yi, QIN Li, *et al.* (5562)

Distribution Characteristics of Selenium in a Soil-Crop System and the Threshold of Selenium-Rich Soils ····· WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, *et al.* (5571)

Transfer Factor and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Crop System in a High Incidence Area of Nasopharyngeal Carcinoma, Guangdong ····· YE Mai, ZHANG Jing-ru, ZHANG Lu-lu, *et al.* (5579)

DA-6 and GLDA Enhanced *Pancium virgatum* L. to Phytoextract Cd from Contaminated Soils ····· WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh Mohamed, *et al.* (5589)

Remediation Performance via the Passivation of a Porous Biomorph Genetic Composite of α-Fe_2O_3/Fe_3O_4/C Using a Bamboo Template on As(Ⅴ) Contaminated Soils ····· ZHAO Ning-ning, HE Hao, FENG Guo-jie, *et al.* (5600)

Biodegradation of Expanded Polystyrene Foams in *Zophobas morio*: Effects of Gut Microbiota ····· YANG Li, LIU Ying, GAO Jie, *et al.* (5609)

Isolation, Identification, and Degrading Characteristics of an Oil Resistant Formaldehyde-Degrading Bacterium ····· HAN Xi, WANG Rong-rong, SHI Chun-zhen (5617)

Characteristics of Phyllosphere and Rhizosphere Bacterial Communities in *Bothriochloa ischaemum* in Copper Tailings ····· JIA Tong, YAO Yu-shan, WANG Rui-hong (5628)

Effects of Selected Biochars Application on the Microbial Community Structures and Diversities in the Rhizosphere of Water Spinach (*Ipomoea aquatica* Forssk.) Irrigated with Reclaimed Water ····· CUI Bing-jian, CUI Er-ping, HU Chao, *et al.* (5636)

Effects of Modified Biowaste-based Hydrochar on Rice Yield and Nitrogen Uptake ····· HOU Peng-fu, XUE Li-hong, FENG Yan-fang, *et al.* (5648)

Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil PAHs in Shizuishan City Based on GIS and PMF Model ····· XIA Zi-shu, WANG Yu-yu, ZHONG Yan-xia, *et al.* (5656)

Effects of Nitrogen Fertilizer and Straw Returning Methods on N_2O Emissions in Wheat-Maize Rotational Soils ····· XU Hong-wei, LI Na, FENG Yong-zhong, *et al.* (5668)