

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

肆秩芳华担使命 踔厉扬帆向未来
——庆祝厦门大学环境学科创立40周年



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年11月

第43卷 第11期
Vol.43 No.11

目次

厦门大学环境学科创立40周年专栏

新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战 王佩, 黄欣怡, 曹致纬, 吴朝阳, 吕永龙(4801)

河口-近海环境新污染物的环境过程、效应与风险 王新红, 于晓璇, 王思权, 殷笑晗, 钱韦旭, 林晓萍, 吴越, 刘畅(4810)

海水痕量营养盐和金属的分子光谱分析方法研究进展 袁东星, 黄勇明, 王婷(4822)

环境水体中硫化物的分析方法:从实验室分析到原位监测 李鹏, 林坤德, 袁东星(4835)

环境水体中无机砷现场分析方法研究进展 薄光永, 陈钊英, 弓振斌, 马剑(4845)

海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望:厦门大学痕量元素平台建设进展 黄勇明, 周宽波, 陈耀瑾, 张楠, 杨俊波, 戴民汉, 曹知勉, 蔡毅华(4858)

聚乙烯微塑料的微生物降解研究进展 骆苑蓉, 钱义谦, 齐雅楠(4869)

水稻土中氮素对微生物固氮的扰动及效应机制 王锋, 张静, 周少余, 王鸿辉, 李建, 赵聪媛, 黄鹏, 陈铮(4876)

中国海洋生态毒理学研究中的毒性测试生物 史天一, 洪海征, 王明华, 谭巧国, 史大林(4888)

中国油气系统甲烷逸散排放估算 陈春赐, 吕永龙, 贺桂珍(4905)

2015~2020年厦漳泉地区大气氨排放清单及分布特征 李香, 吴水平, 姜炳祺, 刘怡靖(4914)

九龙江口微塑料与抗生素抗性基因污染分布特征 程宏, 陈荣(4924)

厦门湾沙滩沉积物微塑料污染特征 姚蕊, 刘花台, 李永玉, 刘潇雅, 吴海波, 王新红(4931)

九龙江口-厦门湾海域中溶解态痕量金属的时空分布特征与影响机制 戚柳倩, 岳新利, 钟灏文, 王棋, 王德利, 陈能汪(4939)

福建省流域-近海溶解氧时空格局与低氧调控机制 杨艾琳, 杨芳, 李少斌, 余其彪, 陈能汪(4950)

厦门西溪河口沉积物活性磷的分布特征及迁移转化机制 潘峰, 蔡宇, 郭占荣, 王新红(4961)

改性生物炭固定床对模拟湖水体中 Mn^{2+} 的吸附 赵浩, 叶志隆, 王佳妮, 蔡冠竟(4971)

基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测 徐婧, 郑红, 卢江龙, 刘国坤(4982)

紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯 徐子文, 印红玲, 熊远明, 宋娇娇, 谯扬(4992)

研究报告

2019年秋季海南省4次臭氧污染过程特征及潜在源区分析 符传博, 陈红, 丹利, 徐文帅(5000)

伊犁河谷夏季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子浓度特征和形成机制 陈巧, 谷超, 徐涛, 周春华, 张国涛, 赵雪艳, 吴丽萍, 李新琪, 杨文(5009)

城区与郊区 $PM_{2.5}$ 污染及传输特征差异性 齐鹏, 周颖, 程水源, 白伟超(5018)

南京北郊 BTEX 特征及健康风险评估 冯悦政, 安俊琳, 张玉欣, 王俊秀(5030)

我国陆域水体系统表层水中微塑料生态风险评估 孙晓楠, 陈浩, 贾其隆, 朱弈, 马长文, 叶建锋(5040)

东江流域不同空间尺度景观格局对水质影响分析 陈优良, 邹文敏, 刘星根, 曾金凤, 李丹, 郑汉奕(5053)

长江与黄河源丰水期地表水中汞的分布特征、赋存形态及来源解析 刘楠涛, 吴飞, 袁巍, 王训, 王定勇(5064)

青藏高原湖泊水环境特征及水质评价 刘智琦, 潘保柱, 韩语, 李刚, 王韬轶(5073)

基于水化学与硫同位素的卡林型金矿区岩溶水地球化学特征及控制因素 查学芳, 吴攀, 李学先, 陈世万, 黄家琰, 李清光, 陈思睿(5084)

丹江口水库真核浮游植物群落分布特征及其与环境因子的关系 贺玉晓, 买思婕, 任玉芬, 李卫国, 赵同谦, 马寅男(5096)

镉沸石对磷和重金属的吸附与底泥钝化性能 王哲, 朱俊, 李雯, 闫德馨, 董雯, 刘玉玲, 李家科(5106)

基于宏基因组与宏转录组分析石化废水生物处理系统脱氮功能菌群 章旭, 周佳佳, 周珉, 罗西子, 严新杰, 刘勇, 厉巍(5115)

寒冷地区 IFAS + 磁混凝污水厂菌群结构和抗生素抗性基因分析 杜文琰, 姚俊芹, 马辉英, 胡渊鑫, 张春雷, 陈银广(5123)

中国旱作农田一氧化氮排放及减排:Meta分析 田政云, 吴雄伟, 吴媛媛, 魏佳楠, 白鹤, 顾江新(5131)

硝化抑制剂对我国蔬菜生产产量、氮肥利用率和氧化亚氮减排效应的影响:Meta分析 刘发波, 马笑, 张芬, 梁涛, 黎亮武, 王军杰, 陈新平, 王孝忠(5140)

不同施肥措施对热带地区稻菜轮作体系土壤 CH_4 和 N_2O 排放的影响 邵晓辉, 汤水荣, 孟磊, 伍延正, 李金秋, 缙广林(5149)

不同水分条件下土地利用方式对我国热带地区土壤硝化过程及 NO 和 N_2O 排放的影响 唐瑞杰, 胡煜杰, 赵彩悦, 赵炎, 袁新生, 汤水荣, 伍延正, 孟磊(5159)

基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征 刘孝平, 樊亚男, 刘鹏, 吴秋梅, 胡文友, 田康, 黄标(5169)

基于 EBK 插值预测和 GDM 模型的襄州区耕地土壤重金属时空分布及来源变化分析 高浩然, 周勇, 刘甲康, 程晓明, 郭嵩, 江衍, 谭恒鑫(5180)

基于 GIS 对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析 张扣扣, 贺婧, 钟艳霞, 魏琪琪, 陈锋(5192)

老化作用对生物炭钝化白云鄂博矿区碱性土壤中 Cd^{2+} 的影响 王哲, 程俊丽, 卞园, 郑春丽, 王维大, 姜庆宏(5205)

磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备及其对砷污染土壤溶解性有机碳和砷形态的影响 芦琳, 颜利玲, 梁美娜, 成官文, 朱宗强, 朱义年, 王敦球(5214)

牡蛎壳粉和石灰改良酸性水稻土对磷有效性、形态和酶活性的影响 赵丽芳, 黄鹏武, 杨彩迪, 卢升高(5224)

磷、锌和镉交互作用对小白菜生长和镉累积的影响 帅祖革, 刘汉燧, 崔浩, 魏世强(5234)

重庆开州区菜地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估 方林发, 叶莘莘, 方标, 范晓霞, 高坤鹏, 李士洋, 陈新平, 肖然(5244)

基于 InVEST 和 GeoSoS-FLUS 模型的黄河源区碳储量时空变化特征及其对未来不同情景模式的响应 侯建坤, 陈建军, 张凯琪, 周国清, 尤号田, 韩小文(5253)

黄土丘陵区不同恢复植被类型的固碳特征 许小明, 张晓萍, 何亮, 郭晋伟, 薛帆, 邹亚东, 易海杰, 贺洁, 王浩嘉(5263)

土壤多功能性对微生物多样性降低的响应 陈桂鲜, 吴传发, 葛体达, 陈剑平, 邓扬悟(5274)

氮添加对不同坡度退化高寒草甸土壤真菌多样性的影响 苏晓雪, 李希来, 李成一, 孙华方(5286)

碳减排背景下我国与世界主要能源消费国能源消费结构与模式对比 李辉, 庞博, 朱法华, 孙雪丽, 徐静馨, 王圣(5294)

中国能源消费碳排放的空间化与时空动态 郝瑞军, 魏伟, 刘春芳, 顾斌斌, 杜海波(5305)

京津冀及周边地区“2+26”城市结构性调整政策的 CO_2 协同减排效益评估 杨添祺, 王洪昌, 张辰, 朱金伟, 崔宇韬, 谭玉玲, 束樞(5315)

我国塑料污染防治政策分析与建议 李欢, 朱龙, 沈茜, 贺亚楠, 邓义祥, 安立会(5326)

《环境科学》征订启事(4821) 《环境科学》征稿简则(5213) 信息(5052, 5191, 5273)

紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯

徐子文, 印红玲*, 熊远明, 宋娇娇, 谯扬

(成都信息工程大学资源环境学院, 成都 610225)

摘要: 有机磷酸酯(OPEs)作为备受关注的一类新污染物,已对偏远的南极地区水环境引发了中等风险. 磷酸三苯酯(TPHP)是水体中常见的 OPEs,已被证实具有毒性效应、生物富集和放大效应,对环境和人体健康威胁较大. 利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)和液相色谱-串联质谱联用仪(LC-MS/MS)探究 TPHP 在紫外-过氧化氢(UV-H₂O₂)、紫外-二氧化钛(UV-TiO₂)和紫外-过硫酸盐(UV-PS)这3种高级氧化体系(UV-AOPs)中的降解过程,创新性地利用 FT-IR 实现了 TPHP 降解过程中红外特征峰变化的在线观测,并对其降解反应动力学、光降解产物和降解路径进行了分析. 结果表明,TPHP 在 UV-H₂O₂、UV-TiO₂ 和 UV-PS 体系下均能得到有效降解,其光降解半衰期分别为 74、150 和 89 min. 其中,UV-H₂O₂ 体系对 TPHP 的降解效果最好. TPHP 在 3 种体系下的降解反应均符合一级动力学. 当 H₂O₂ 浓度为 0~0.097 mol·L⁻¹ 时, H₂O₂ 浓度升高会促进 TPHP 降解; 当 TiO₂ 浓度为 0~0.013 mol·L⁻¹ 时, TiO₂ 浓度升高会促进 TPHP 降解. TPHP 的光降解路径主要是 P—O—C 键断裂、苯环结构的 C—H 键断裂和水解反应. 利用 UV-H₂O₂ 体系对成都市环境水体中 OPEs 进行降解实验,发现对公园景观水体的水样进行降解反应 60 min 时,TPHP 的去除率为 66%.

关键词: 磷酸三苯酯; 降解; 紫外高级氧化; 反应动力学; 半衰期

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)11-4992-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202205319

Degradation of Triphenyl Phosphate in Water by UV-driven Advanced Oxidation Processes

XU Zi-wen, YIN Hong-ling*, XIONG Yuan-ming, SONG Jiao-jiao, QIAO Yang

(College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: As a type of emerging pollutant of concern, organophosphate esters (OPEs) have posed a moderate risk to the remote Antarctic waters. Triphenyl phosphate (TPHP) is a common type of OPEs in water, which has been proven to have toxic effects, bioaccumulation, and amplification effects and pose a great threat to the environment and human health. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) were used to investigate the degradation process of TPHP in three advanced oxidation processes (UV-AOPs), including ultraviolet-hydrogen peroxide (UV-H₂O₂), ultraviolet-titanium dioxide (UV-TiO₂), and ultraviolet-persulfate (UV-PS) systems. This was the first instance of using FT-IR for the online observation of the change in infrared characteristic peaks in the degradation process of TPHP, and its degradation reaction kinetics, photodegradation products, and degradation pathways were analyzed. The results showed that TPHP could be effectively degraded under UV-H₂O₂, UV-TiO₂, and UV-PS systems, and the photodegradation half-lives were 74, 150, and 89 min, respectively. The UV-H₂O₂ system had the best degradation effect on TPHP. Additionally, the degradation reactions of TPHP in three systems conformed to the first-order kinetics. When the concentration of H₂O₂ was 0-0.097 mol·L⁻¹, the increase in H₂O₂ concentration promoted the degradation of TPHP, and when the concentration of TiO₂ was 0-0.013 mol·L⁻¹, the increase in TiO₂ concentration promoted the degradation of TPHP. The photodegradation pathway of TPHP mainly included the P—O—C bond breaking, the C—H bond cleavage of the benzene ring structure and the hydrolysis reaction of TPHP. The UV-H₂O₂ system was used to degrade OPEs in the environmental water of Chengdu, and it was found that the removal rate of TPHP was 66% when the water samples of the park landscape water were degraded for 60 min.

Key words: triphenyl phosphate; degradation; ultraviolet advanced oxidation process; reaction kinetics; half-life

有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)在世界范围内广泛用作阻燃剂、增塑剂和消泡剂等添加剂^[1-3]. 环境中的 OPEs 均来自于人类工业制品,没有自然源. OPEs 在工业应用中是以物理添加的方式进入到材料中,由于不与给定材料发生化学键合,很容易通过挥发、磨损和溶解排放到环境中^[4-7]. OPEs 是由磷酸根骨架和 3 个取代基组成,根据取代基种类的差别,可分成烷基类、氯代类和芳香基类^[8]. 芳香基类 OPEs 如磷酸三苯酯(triphenyl phosphate, TPHP)常被作为增塑剂用于电子设备和装修材料中^[9]. 目前,在大气^[10-16]、灰尘^[16-21]、水体^[22-26]、沉积物^[26-28]、土壤^[28,29]和食物^[28,30]等多种环境介质均检测到 TPHP 的存

在,其中水体是 TPHP 重要的汇. TPHP 已被多项研究证实具有毒性效应、生物富集和放大效应,对环境和人体健康产生较大威胁^[31-34]. 然而,目前未查到国内外水体中 TPHP 的相关管控标准. 因此,急需研发能够有效去除水体中 OPEs 尤其是 TPHP 的方法.

水体中 OPEs 常见的降解方法可分为化学法和生物法. 其中,化学法主要是通过各种反应生成具有强氧化性的自由基(·OH和SO₄⁻等)将 OPEs 去除.

收稿日期: 2022-05-29; 修订日期: 2022-07-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(41773072)

作者简介: 徐子文(1996~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境污染与治理, E-mail: 281584882@qq.com

* 通信作者, E-mail: yhl@cuit.edu.cn

由于其具有经济和高效等优势,近年来在污染物降解方面发挥了重要作用^[35~41].此外,特定紫外光源由于具有极高能量易使电子发生跃迁产生具有极强氧化性的自由基,因此利用紫外光耦合传统化学法的紫外驱动高级氧化技术应运而生. Ruan 等^[42]运用紫外光 UV-O₃ 联合的技术,在最佳处理条件下,60 min 可以有效降解 100 mg·L⁻¹ TCPP,总矿化度能够达到 94.3%,在实际废水处理厂应用时 60 min 总矿化度可达 81.3%. Cristale 等^[43]使用 UV-H₂O₂ 方法降解废水中的 OPEs,结果显示芳香基和烷基 OPEs 易被降解,而氯代 OPEs (TCEP、TDCPP 和 TCIPP) 难以被降解. Ruan 等^[44]研究了 UV-H₂O₂ 体系对水中 TCEP 的降解情况,总矿化度达到 86%,光密度、初始 pH、TCEP 和 H₂O₂ 浓度对反应效果有影响.然而,目前关于芳香基 OPEs-TPHP 的降解研究并不多见.关于 OPEs 降解机制的研究多集中于根据最终产物反推反应过程,对其降解历程的在线观测甚少,且没有明确的结论.因此,本文选择 TPHP 为研究对象,利用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 和液相色谱-串联质谱联用仪 (LC-MS/MS) 对比分析 TPHP 在紫外-过氧化氢 (UV-H₂O₂)、紫外-二氧化钛 (UV-TiO₂) 和紫外-过硫酸盐 (UV-PS) 这 3 种高级氧化体系 (UV-AOPs) 下的降解情况,并结合红外谱图探究 TPHP 的降解路径,旨在为水体中 OPEs 特别是芳香基 OPEs 的去除提供数据.

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

实验试剂:TPHP 标准品(纯度 ≥ 99%,美国 Sigma-Aldrich 公司);TiO₂、K₂S₂O₈、过氧化氢(纯度 30%)、氯化钠、邻苯二甲酸氢钾和硼酸等均购自成都市科隆化学品有限公司.

实验仪器:傅里叶红外光谱仪(Nicolet is 50,美国赛默飞世尔科技公司)搭载 ATR 附件(液体分析型,美国 PIKE 公司),用 EZ OMNIC 数据处理软件进行红外光谱分析.超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱仪(1290 Infinity II -6470,美国安捷伦公司),多试管搅拌式光化学反应仪(XPA-7,南京晋江机电厂),20W 紫外灯,氙灯光源(PLS-SXE300,北京泊菲莱科技有限公司),涡旋混合器(XR-C,江苏金怡仪器科技有限公司),pH 计(HQ30D,美国 HACH 公司),石英管(15 mL,南京晋江机电厂),搅拌子(3 mm,成都科隆试剂),微孔滤膜(0.45 μm,成都科隆),电子天平(SQP,赛多利斯科学仪器,北京),超纯水机(UPT-II-10T,四川优普超纯科技有限公司).

1.2 实验方法

1.2.1 在线降解实验

光源发生装置为 20 W 紫外灯管和氙灯光源,取 TPHP 溶液 10 mL 于石英管中,加入不同浓度的 H₂O₂,充分振荡后用移液管取石英管中样品溶液 2.0 mL 于 ATR 晶面上,打开 UV 灯电源,设置红外光谱扫描范围为 500 ~ 4 000 cm⁻¹,分辨率为 32 cm⁻¹.实验装置如图 1.

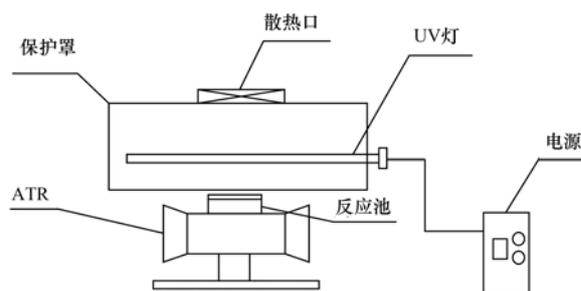


图 1 在线光催化装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of photocatalytic device

1.2.2 离线降解实验

光化学反应装置为 XPA-7 型多试管搅拌式光化学反应仪.取 500 μg·mL⁻¹ 的 TPHP 溶液 10 mL 加入不同浓度的反应液,充分摇匀后转移至石英管中,放入光化学反应仪中进行光催化降解.

采用傅里叶红外光谱仪在线观测 TPHP 基团变化并进行半定量分析.样品采集条件为扫描次数 32,分辨率 32,吸光度,校正为 ATR;光学台条件为检测器 MCT-A,扫描范围为 500 ~ 4 000 cm⁻¹,增益为自动增益,光栅 120,衰减轮为不衰减.

1.3 分析方法

1.3.1 红外光谱图解析方法

根据朗伯-比尔定律,红外光谱中峰强度与样品的浓度有关.获得 OPEs 与水的混合物和水的红外吸收光谱图后采用差减技术获得 OPEs 的红外光谱图.根据 Mangolini^[45]对降解指数(DI)的定义,本文采用其对 DI 值的计算方法,但对参数的定义进行调整. DI 值越低,表明该基团降解得越完全,去除效果越好.

$$\eta = A_t/A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中,η 为降解指数(DI);A_t 为降解反应进行 t (min)后,TPHP 的红外特征峰的强度;A₀ 为降解反应开始时 TPHP 的红外谱图特征峰的强度.

1.3.2 LC-MS/MS 分析方法

采用安捷伦超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱仪(1290-6470),C18 色谱柱(Zorbax SB-C18,2.1 mm × 50 mm,1.8 μm),柱温为 30℃.仪器进样量为 5.0 μL.定量分析时水相为 1% 的甲酸铵水溶液,有机相为甲醇,流速为 0.2 mL·min⁻¹,流动相起始为水

(100%), 0.5 min 后为 90% 水 + 10% 甲醇, 5 min 后为 10% 水 + 90% 甲醇. 质谱条件为: 负离子模式 (ESI), 多反应离子监测 (MRM) 模式分析, 雾化气压力 0.24 MPa, 电喷雾电压 3 000 V, 干燥气温度 250°C.

1.3.3 反应动力学

环境中有机物污染物的降解一般符合一级或准一级动力学. 本研究假定 OPEs 的降解也符合一级反应动力学进行计算. 一级反应动力学的微分速率方程为:

$$-(dc_t/dt) = Kc_t \quad (2)$$

经变化得:

$$\ln(c_t/c_0) = -Kt \quad (3)$$

式中, c_0 为光照前污染物的浓度, c_t 为光照时间为 t 时的污染物浓度, K 为速率常数, t 为反应时间, dc_t/dt 为反应速率.

降解半衰期($t_{1/2}$)的表达式为:

$$t_{1/2} = \ln 2/K \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 H_2O_2 浓度对 TPHP 降解效果的影响

进行影响因素分析之前, 首先对 TPHP 的红外光谱图进行分析(图 2). TPHP 的 4 个特征峰的波数分别为: 958 (归属于 P—O 的反对称伸缩振动频率)、1 183 (归属于 C—O 的反对称伸缩振动频率)、1 303 (归属于 P=O 的伸缩振动频率)和 2 870 cm^{-1} (归属于 C—H 的对称伸缩振动频率). 其中最强峰为 P—O 特征峰. 苯环结构中的 C=C 伸缩振动频率位于 1 529 cm^{-1} , H_2O 的变角振动吸收峰波数为 1 558 cm^{-1} . 由于两吸收峰波数相近, 水峰基本掩盖了苯环结构的特征峰, 故本文未对苯环结构的 C=C 特征峰进行讨论.

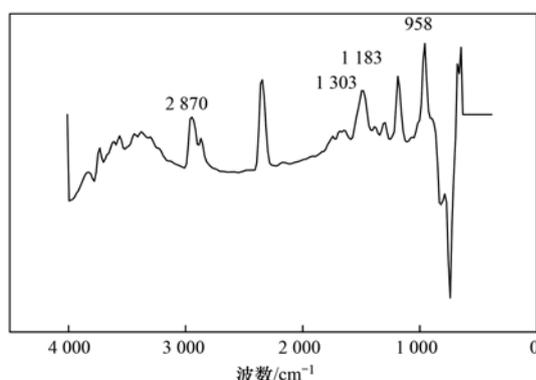


图 2 差减后 TPHP 的红外光谱图

Fig. 2 Subtraction infrared spectrum of TPHP

高级氧化反应中, 自由基活性物种自身能发生淬灭现象^[46], 故要合理控制试剂的浓度以获得最合理的反应条件. 在 UV- H_2O_2 体系下, 当 H_2O_2 浓度在 0

~0.146 $mol \cdot L^{-1}$ 范围内变化时, TPHP 在降解过程中 P—O 特征峰的 DI 值随时间变化见图 3. 随着 H_2O_2 浓度增加, TPHP 特征峰的强度下降速度加快; 当 H_2O_2 浓度高于 0.019 $mol \cdot L^{-1}$ 时, 反应 30 min 后 TPHP 的 P—O 特征峰完全消失.

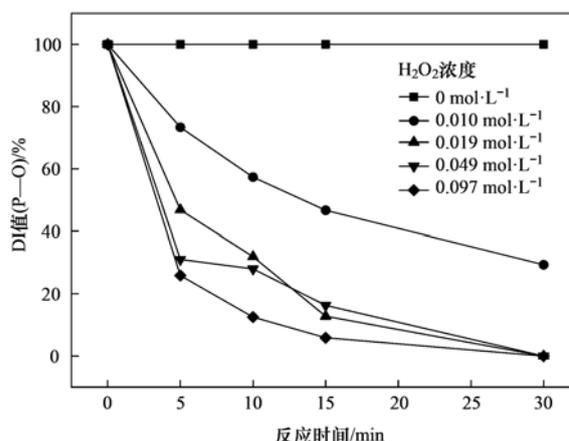


图 3 H_2O_2 浓度对 TPHP 光降解的影响

Fig. 3 Effect of H_2O_2 concentration on photodegradation of TPHP

当降解反应时间为 5 min, 比较分析 H_2O_2 浓度对各特征峰的影响(图 4). 随着 H_2O_2 浓度升高, 4 个特征基团的 DI 值呈下降趋势; 当 H_2O_2 浓度达到 0.097 $mol \cdot L^{-1}$ 时, C—H 和 P=O 峰消失. 故增大 H_2O_2 浓度可有效提高 TPHP 的降解速率.

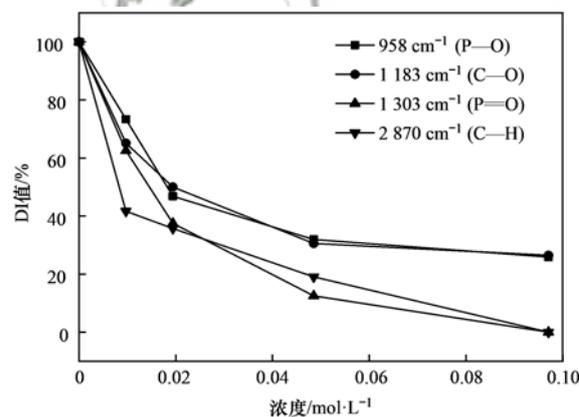


图 4 反应 5 min 时不同 H_2O_2 浓度下 TPHP 特征峰的 DI 值

Fig. 4 DI value of TPHP characteristic peaks at different H_2O_2 concentrations at 5 min of reaction

2.2 TiO_2 浓度对 TPHP 降解效果的影响

在 UV- TiO_2 体系下, 不同 TiO_2 浓度时 TPHP 的 P—O 特征峰的 DI 值随时间变化见图 5. 当 TiO_2 浓度为 0 时, 无降解效果; 当 TiO_2 浓度逐渐增加至 0.013 $mol \cdot L^{-1}$, TPHP 的 P—O 特征峰的 DI 值逐渐降低, 降解效果明显, 其中 TiO_2 浓度为 0.013 $mol \cdot L^{-1}$ 时 P—O 特征峰的 DI 值下降速率最快, 但当反应进行至 15 min, P—O 特征峰的 DI 值便不再下降. 这与 H_2O_2 反应时不同. 这是由于 H_2O_2 浓度的

增加,提高了 TPHP 和 $\cdot\text{OH}$ 碰撞的可能性从而促进了 TPHP 的降解. TiO_2 是固体催化剂,需要紫外光照射在表面产生 $\cdot\text{OH}$,当 TiO_2 浓度过量时会导致 TPHP 的降解效率降低^[47].

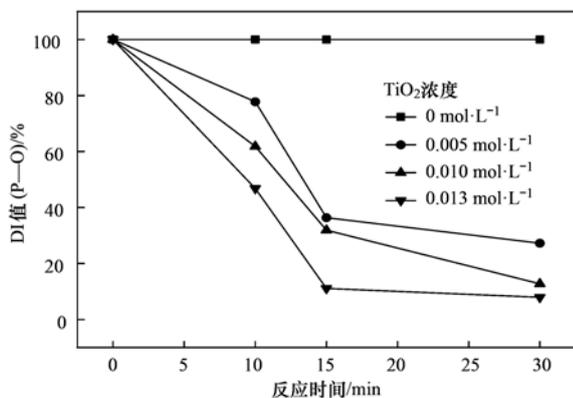


图 5 TiO_2 浓度对 TPHP 光降解的影响

Fig. 5 Effect of TiO_2 concentration on photodegradation of TPHP

2.3 其他因素

真实的环境水体的成分复杂,多种 OPEs 组分共同存在,干扰组分多,影响因素复杂,故本文结合文献考察了几种主要影响因素对 TPHP 降解过程的影响.

首先,光源的选择是 TPHP 降解反应顺利进行的关键环节.本文对 3 种光照条件(紫外灯、氙灯和黑暗)下 TPHP 的降解情况进行了分析,结果表明汞灯发出的紫外光对 TPHP 的光催化降解效果最优,TPHP 在氙灯模拟的日光和黑暗条件下基本不降解.

其次,自然水体中存在大量阴阳离子,可能会通过与 TPHP 竞争相同的自由基活性物从而影响光催化降解效果.本文选取自然水体中常见的 Cl^- 探究阴离子对 TPHP 降解的影响.结果表明,添加少量 Cl^- 的水样相较未添加 Cl^- 的水样更有利于降解反应,这是由于 Cl^- 与部分 $\cdot\text{OH}$ 发生反应产生少量的无机自由基,可与 $\cdot\text{OH}$ 共同降解 TPHP.但是,较高浓度的 Cl^- 会把 $\cdot\text{OH}$ 反应完,导致只剩氧化能力较弱的无机自由基降解 TPHP.

另外,pH 被认为是光催化反应过程中重要的影响因素.本文探讨了不同 pH 对 TPHP 降解的影响.结果表明酸性和中性环境下 TPHP 的降解效果较好,但碱性环境会抑制 TPHP 的降解.主要原因是体系中 H^+ 不足时会导致降解反应中 $\cdot\text{OH}$ 浓度下降,不能有效降解 TPHP.故后续实验的水溶液不添加 pH 缓冲溶液,其 pH 值为 7 左右.

2.4 TPHP 降解过程的红外光谱分析

TPHP 在 UV- H_2O_2 、UV- TiO_2 和 UV-PS 这 3 个高级光降解体系下降解过程中不同基团 DI 值的变

化见图 6.

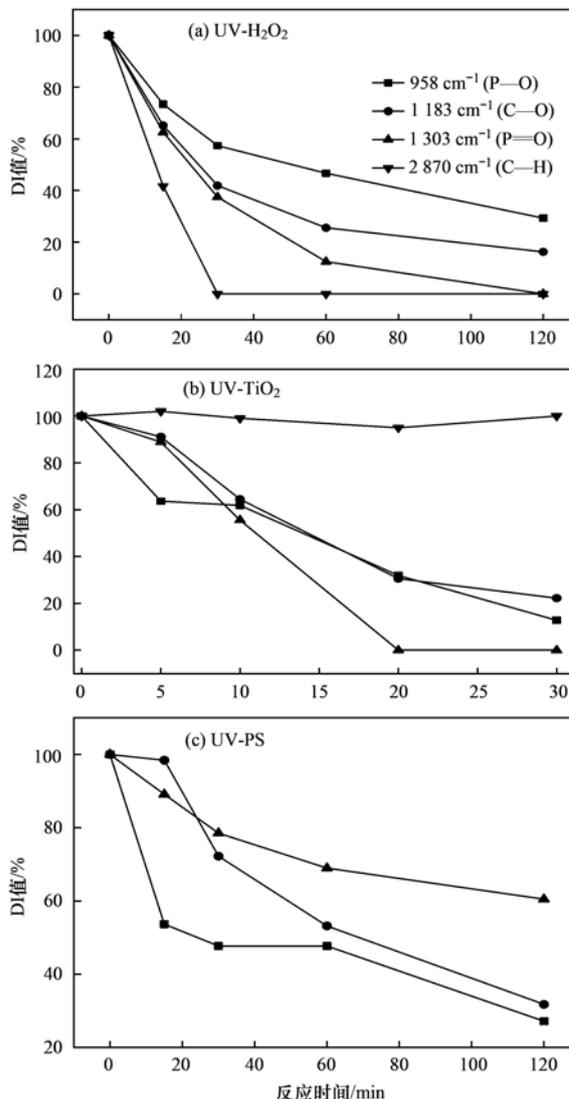


图 6 3 种体系中 TPHP 降解过程中不同基团 DI 值的变化

Fig. 6 Changes in the DI value of different groups during the degradation of TPHP in three systems

在 TPHP 的降解过程中,500~4000 cm^{-1} 波数范围内没有其他基团产生,说明 TPHP 的降解过程为长链断裂为短链,最终矿化为无机物质.该结果与 Antonopoulou 等^[48]报道的 TCP 的光催化降解过程相似,主要为羟基化、氧化、脱氯和脱烷基过程.

UV- H_2O_2 光降解体系:由图 6(a) 知,降解反应发生 120 min 时,表示 TPHP 碳链结构的 P—O 与 C—O 键仍未被完全降解,说明 TPHP 的支链结构较难被破坏,导致 TPHP 的降解速率较慢. C—H 特征峰是 TPHP 降解最快的特征峰,说明 UV- H_2O_2 体系中 OPEs 的降解主要是 C—H 键被 $\cdot\text{OH}$ 攻击的过程.

UV- TiO_2 光降解体系:与 UV- H_2O_2 体系相比,TPHP 的特征峰位置并未发生变化,说明体系的改变并未影响 OPEs 特征峰的波数.在 TPHP 降解的过程中,500~4000 cm^{-1} 范围内没有其他基团产生.

由图 6(b) 知, 3 个主要特征峰的波数在 30 min 内迅速降至 20% 以下, 但 C—H 在 30 min 内的 DI 保持在 95% 以上. 故 UV-TiO₂ 体系下 TPHP 的 C—H 键比较稳定, 较难降解.

UV-PS 光降解体系: 没有检测出 TPHP 的 C—H 特征峰, 见图 6(c). TPHP 的 C—O 键特征峰的 DI 值下降较多. 当反应结束时 P—O 特征峰的 DI 降低了 73%, C—O 特征峰的 DI 值降低了 68%, P=O 特征峰的 DI 值降低了 40%. 表明 UV-PS 体系下, P=O 键不易断裂.

故在不同降解体系下, TPHP 的降解路径不一致. 若要将其应用, 需深入了解其降解历程和机制.

2.5 降解动力学

2.5.1 UV-H₂O₂ 光降解体系

本实验选用优化后的实验条件, 选用波长为 245 nm 高压汞灯作为光源, TPHP 的初始浓度为 20.0 ng·mL⁻¹, H₂O₂ 投加量为 0.049 mol·L⁻¹, 使用 LC-MS 检测 TPHP 在不同时间点的浓度, 结果见图 7.

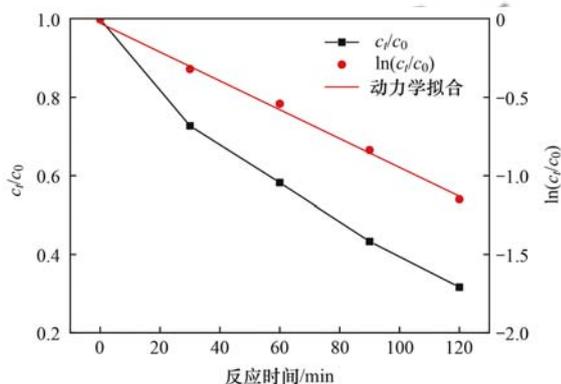


图 7 TPHP 在 UV-H₂O₂ 体系下的降解和动力学拟合

Fig. 7 Degradation of TPHP in UV-H₂O₂ system and its kinetic fitting results

结果表明, 降解反应开始后, TPHP 的浓度迅速降低, 且反应符合一级动力学方程. 由图 7 可知, 反应进行到 120 min 时, TPHP 的去除率为 68%. 将图 7 中的数据代入公式(3), 可得 TPHP 降解速率常数为 0.009 4 min⁻¹. 根据公式(4) 计算得到 TPHP 的半衰期为 74 min.

2.5.2 UV-TiO₂ 光降解体系

本实验选用波长为 245 nm 高压汞灯作为光源, TiO₂ 作为催化剂投加量 0.049 mol·L⁻¹, TPHP 的浓度为 20.0 ng·mL⁻¹, 使用 LC-MS/MS 检测 TPHP 在降解过程中不同时间点的浓度. 结果见图 8.

在 UV-TiO₂ 体系下, TPHP 的浓度迅速降低, 反应符合一级动力学方程. 图 8 是 TPHP 的降解效果和动力学拟合. 反应结束时, TPHP 的去除率为 43%, 说明 UV-TiO₂ 体系相较于 UV-H₂O₂ 体系降解

效果较差. 这可能是因为 H₂O₂ 产生 ·OH 的速度比 TiO₂ 更快, 每一个分子 H₂O₂ 可以产生两分子的 ·OH^[49]. 将图 8 中的数据代入公式(3) 得到 TPHP 的降解速率常数为 0.004 6 min⁻¹. 根据公式(4) 计算得 TPHP 的半衰期为 150 min.

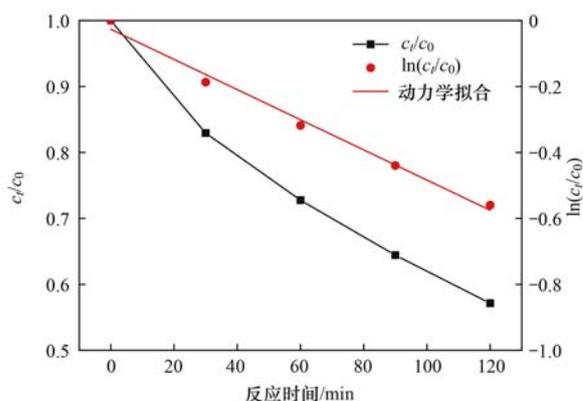


图 8 TPHP 在 UV-TiO₂ 体系下的降解和动力学拟合

Fig. 8 Degradation of TPHP in UV-TiO₂ system and its kinetic fitting results

2.5.3 UV-PS 光降解体系

选用波长为 245 nm 高压汞灯作为光源, K₂S₂O₈ 投加量为 0.049 mol·L⁻¹, TPHP 的浓度为 20.0 ng·mL⁻¹, 用 LC-MS 检测 TBEP 和 TPHP 在不同时间点的浓度. 图 9 为 TPHP 在 UV-PS 体系下的降解效果和动力学拟合图. 在 UV-PS 体系下, TPHP 的浓度迅速降低, 反应符合一级动力学方程. 反应结束时, TPHP 的去除率为 61%. 由图 9 得到 TPHP 速率常数为 0.007 8 min⁻¹, TPHP 半衰期为 89 min.

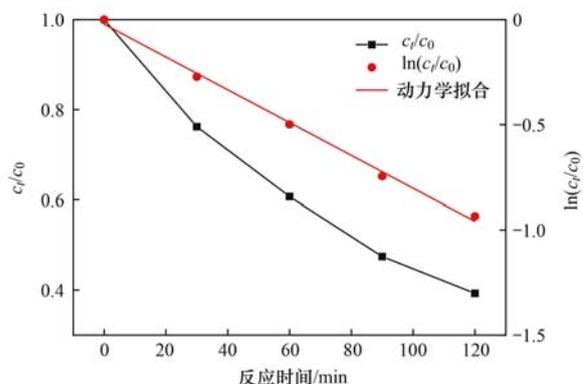


图 9 TPHP 在 UV-PS 体系下的降解和动力学拟合

Fig. 9 Degradation efficiency of TPHP in UV-PS system and its kinetic fitting results

故 3 种降解体系中, TPHP 均有一定的降解, 反应均符合一级动力学方程, 其中 UV-H₂O₂ 光降解体系的效果最好.

2.6 TPHP 的降解产物和机制

用 LC-MS/MS 鉴定 TPHP 在 UV-H₂O₂ 体系下的光催化降解产物, 讨论其降解途径和机制. 在光降解

TPHP 过程中,检测到 6 种中间产物,具体结果见表 1.

表 1 TPHP 的 LC-MS/MS 碎片信息

产物序号	m/z	化学式
母体物质	327	$\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3$
中间产物 1	284	$\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{H}_2$
中间产物 2	267	$\text{PO}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{H}$
中间产物 3	219	$\text{PO}_7\text{C}_6\text{H}_7$
中间产物 4	205	$\text{PO}_6\text{C}_6\text{H}_7$
中间产物 5	149	$\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_5$
中间产物 6	110	$\text{PO}_2\text{C}_6\text{H}_5$

TPHP 由 1 个磷酸中心和 3 个苯环侧链组成,其质荷比 m/z 为 327. 苯环结构上的 C—H 键,连接 P 原子中心的 P—O—C 键是自由基攻击的主要位点. 图 10 是 TPHP 可能的降解路径. 如降解路径 1 所示,UV-H₂O₂ 和 UV-TiO₂ 产生的·OH 首先使 C—O 断裂,·OH 通过加成反应形成中间产物 1. 中间产物 1 为磷酸二酯产物,它再脱去 1 分子的苯甲酯结构生成中间产物 3,脱除的苯甲酯结构加成·OH 后形成

中间产物 6. TPHP 经光照后,苯环结构上的 C—H 键发生断裂,生成碳中心自由基和·H,·OH 断裂 P—O 后与·H 反应,碳中心自由基又与 UV-H₂O₂ 产生的·OH 发生反应最后生成中间产物 5,与 Ruan 等^[44] 提出过 TCEP 在 UV-H₂O₂ 体系下能够在 P—O 键断裂后进一步结合氢生成产物一致.

UV-PS 体系下 TPHP 的降解路径如图 10 中降解路径 2 所示. TPHP 的支链上 C—O 被 SO₄⁻· 氧化,随后经过 H₂O 分子加成和一系列电子转移过程形成了中间产物 2,它是水解产生的磷酸二酯产物;该中间产物的另一条支链也很快被 SO₄⁻· 攻击,断开一个苯环结构并经过加成反应生成产物 4.

2.7 环境水样中 TPHP 的光催化降解

2.7.1 环境水样的采集

本研究选择连续晴朗的第 3 d 采集水样,共采集水样 3 个,分别是江安河过成都城区段自然水体,人造湿地公园——天府芙蓉园的景观水体和某大学封闭景观池塘水体的表层水样,水样的基本指标见表 2.

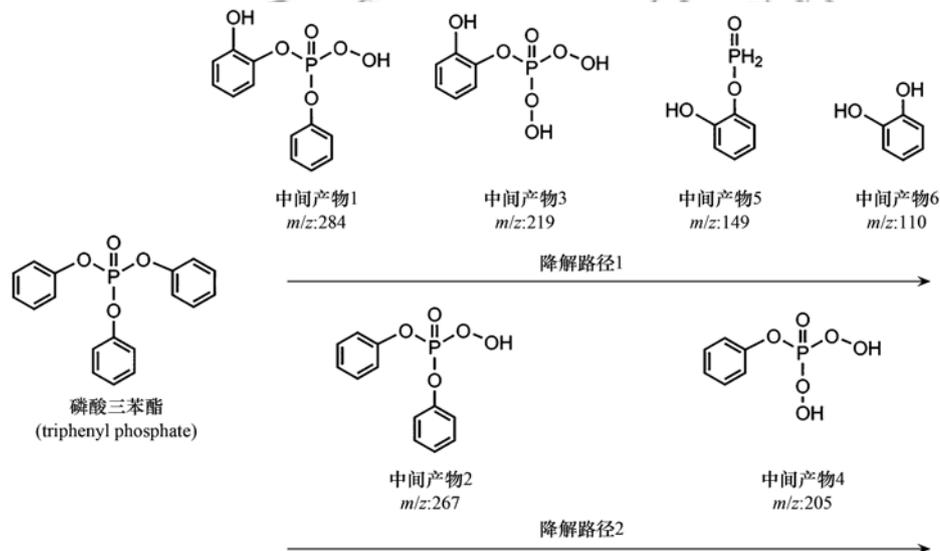


图 10 水溶液中 TPHP 可能的降解路径

Fig. 10 Possible degradation path of TPHP in aqueous solution

表 2 环境水体样品的相关指标

Table 2 Relevant indicators of environmental water samples

采样点	pH 值	溶解氧/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho(\text{TP})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	浊度/NTU
公园景观水	7.81	4.69	23	0.33	110
江安河水	7.56	5.21	17	0.39	198
学校池塘水	6.79	1.86	67	1.22	214

2.7.2 环境水样中 TPHP 的光催化降解效果

采用 UV-H₂O₂ 体系对 TPHP 进行降解, H₂O₂ 浓度为 0.049 mol·L⁻¹, 结果见图 11.

由图 11 可知,公园景观水体的 TPHP 浓度最高,为 30.7 ng·mL⁻¹. 在 UV-H₂O₂ 体系下降解 60 min 后,公园景观水体中的 TPHP 去除率达到 66%,而江

安河和学校池塘水中 TPHP 的去除率为 31% 和 41%. 说明 UV-H₂O₂ 体系对多种实际水体中的 TPHP 均有一定的降解效果,但由于环境水体成分复杂,各种 OPEs 组分和与 OPEs 性质相近的污染物均可能存在,所以在 UV-H₂O₂ 体系下,·OH 也会与易发生类似反应的其他有机污染物反应产生竞争. 同时,实际

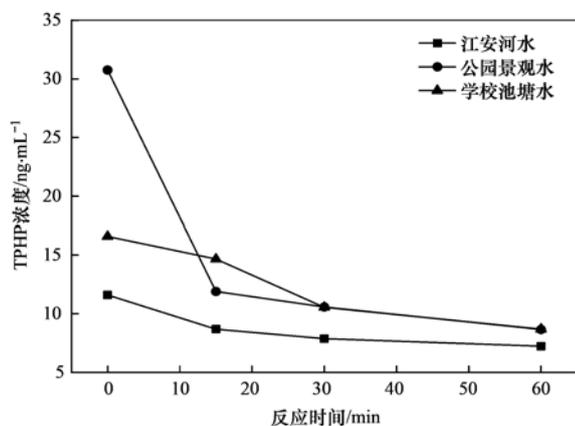


图 11 TPHP 浓度随反应时间的变化

Fig. 11 Change in TPHP concentration with reaction time

环境水体的 pH 值和其他共存物质等均可能促进或抑制 TPHP 的降解反应,需要进一步研究.

3 结论

(1) 降解实验的主要影响因素:当 H_2O_2 浓度为 $0 \sim 0.097 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, H_2O_2 浓度升高会促进 TPHP 的降解;当 TiO_2 浓度为 $0 \sim 0.013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TiO_2 浓度升高会促进 TPHP 的降解.

(2) UV- H_2O_2 、UV- TiO_2 和 UV-PS 体系下 TPHP 的降解效率分别为 68%、43% 和 64%, 反应速率常数为 0.0094 、 0.0046 和 0.0078 min^{-1} .

(3) UV- H_2O_2 体系下 TPHP 的降解历程中各特征峰的 DI 值下降速率顺序为: $\text{C}-\text{H} > \text{P}=\text{O} > \text{C}-\text{O} > \text{P}-\text{O}$. UV- TiO_2 体系下 TPHP 的 C-H 特征峰强度几乎没有变化. UV-PS 体系下 TPHP 未检测出 C-H 特征峰,且 DI 值下降速率顺序为: $\text{P}=\text{O} > \text{C}-\text{O} > \text{P}-\text{O}$.

(4) 红外光谱变化和液-质联用仪的检测结果表明,TPHP 的光降解路径主要为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 键断裂、苯环结构的 C-H 键断裂和水解反应.

(5) UV- H_2O_2 体系对多种实际水体中的 TPHP 均有一定的降解效果,但差异较大,与环境因素有关.

参考文献:

[1] Regnery J, Püttmann W. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in rain and snow from middle Germany[J]. Clean-Soil, Air, Water, 2009, **37**(4-5): 334-342.

[2] 李娜娜,姜国伟,周光远,等. 有机磷类阻燃剂的合成及应用进展[J]. 应用化学, 2016, **33**(6): 611-623.

Li N N, Jiang G W, Zhou G Y, et al. Synthesis and application progress of organic phosphorus-containing flame retardants[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2016, **33**(6): 611-623.

[3] Van Den Eede N, Ballesteros-Gómez A, Neels H, et al. Does biotransformation of aryl phosphate flame retardants in blood cast a new perspective on their debated biomarkers? [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(22): 12439-12445.

[4] Wang X, Zhu Q Q, Yan X T, et al. A review of organophosphate

flame retardants and plasticizers in the environment: analysis, occurrence and risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2020, **731**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139071.

- [5] Zheng J M, Gao Z Q, Yuan W T, et al. Development of pressurized liquid extraction and solid-phase microextraction combined with gas chromatography and flame photometric detection for the determination of organophosphate esters in sediments[J]. Journal of Separation Science, 2014, **37**(17): 2424-2430.
- [6] 王晓伟,刘景富,阴永光. 有机磷酸酯阻燃剂污染现状与研究进展[J]. 化学进展, 2010, **22**(10): 1983-1992.
- Wang X W, Liu J F, Yin Y G. The pollution status and research progress on organophosphate ester flame retardants[J]. Progress in Chemistry, 2010, **22**(10): 1983-1992.
- [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] Wang Y, Hou M M, Zhang Q N, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in building and decoration materials and their potential burdens in newly decorated houses in China [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(19): 10991-10999.
- [9] 杨扬. 有机磷酸酯(OPEs)对赤子爱胜蚓的毒性效应及机制研究[D]. 南京: 南京大学, 2018.
- [10] Castro-Jiménez J, Sempéré R. Atmospheric particle-bound organophosphate ester flame retardants and plasticizers in a north African Mediterranean coastal city (Bizerte, Tunisia) [J]. Science of the Total Environment, 2018, **642**: 383-393.
- [11] Persson J, Wang T, Hagberg J. Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor dust, air and window wipes in newly built low-energy preschools[J]. Science of the Total Environment, 2018, **628-629**: 159-168.
- [12] Fromme H, Lahrz T, Kraft M, et al. Organophosphate flame retardants and plasticizers in the air and dust in German daycare centers and human biomonitoring in visiting children (LUPE 3) [J]. Environment International, 2014, **71**: 158-163.
- [13] Kim U J, Wang Y, Li W H, et al. Occurrence of and human exposure to organophosphate flame retardants/plasticizers in indoor air and dust from various microenvironments in the United States[J]. Environment International, 2019, **125**: 342-349.
- [14] Yadav I C, Devi N L, Zhong G C, et al. Occurrence and fate of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in indoor air and dust of Nepal: implication for human exposure [J]. Environmental Pollution, 2017, **229**: 668-678.
- [15] He C, Wang X Y, Thai P, et al. Organophosphate and brominated flame retardants in Australian indoor environments: levels, sources, and preliminary assessment of human exposure [J]. Environmental Pollution, 2018, **235**: 670-679.
- [16] Zeng Y, Ding N, Wang T, et al. Organophosphate esters (OPEs) in fine particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) in urban, e-waste, and background regions of South China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **385**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121583.
- [17] Araki A, Saito I, Kanazawa A, et al. Phosphorus flame retardants in indoor dust and their relation to asthma and allergies of inhabitants[J]. Indoor Air, 2014, **24**(1): 3-15.
- [18] Zeng X Y, Wu Y, Liu Z Y, et al. Occurrence and distribution of organophosphate ester flame retardants in indoor dust and their potential health exposure risk[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2018, **37**(2): 345-352.
- [19] Li W H, Shi Y L, Gao L H, et al. Occurrence, distribution and risk of organophosphate esters in urban road dust in Beijing, China[J]. Environmental Pollution, 2018, **241**: 566-575.

- [20] Abafe O A, Martincigh B S. Concentrations, sources and human exposure implications of organophosphate esters in indoor dust from south Africa[J]. *Chemosphere*, 2019, **230**: 239-247.
- [21] He R W, Li Y Z, Xiang P, *et al.* Organophosphorus flame retardants and phthalate esters in indoor dust from different microenvironments; bioaccessibility and risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2016, **150**: 528-535.
- [22] Liu X P, Xiong L L, Li D K, *et al.* Monitoring and exposure assessment of organophosphorus flame retardants in source and drinking water, Nanjing, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, **191**(2), doi: 10.1007/s10661-019-7239-0.
- [23] Kim U J, Kannan K. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants/plasticizers in surface waters, tap water, and rainwater: implications for human exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(10): 5625-5633.
- [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] 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.
- [26] Lee S, Cho H J, Choi W, *et al.* Organophosphate flame retardants (OPFRs) in water and sediment: occurrence, distribution, and hotspots of contamination of Lake Shihwa, Korea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, **130**: 105-112.
- [27] Wang Y, Kannan P, Halden R U, *et al.* A nationwide survey of 31 organophosphate esters in sewage sludge from the United States [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **655**: 446-453.
- [28] Yadav I C, Devi N L, Li J, *et al.* Organophosphate ester flame retardants in Nepalese soil: spatial distribution, source apportionment and air-soil exchange assessment [J]. *Chemosphere*, 2018, **190**: 114-123.
- [29] He J H, Li J F, Ma L Y, *et al.* Large-scale distribution of organophosphate esters (flame retardants and plasticizers) in soil from residential area across China: implications for current level [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **697**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133997.
- [30] Li J H, Zhao L M, Letcher R J, *et al.* A review on organophosphate ester (OPE) flame retardants and plasticizers in foodstuffs: levels, distribution, human dietary exposure, and future directions[J]. *Environment International*, 2019, **127**: 35-51.
- [31] 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.
- [32] Huang Q H, Wei L, Bignert A, *et al.* Organophosphate flame retardants in heron eggs from upper Yangtze River Basin, Southwest China[J]. *Chemosphere*, 2019, **236**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.07.058.
- [33] Gibson E A, Stapleton H M, Calero L, *et al.* Differential exposure to organophosphate flame retardants in mother-child pairs[J]. *Chemosphere*, 2019, **219**: 567-573.
- [34] Wang C, Le Y F, Lu D Z, *et al.* Triphenyl phosphate causes a sexually dimorphic metabolism dysfunction associated with disordered adiponectin receptors in pubertal mice[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **388**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121732.
- [35] 孙敦宇, 杨绍贵, 向伟铭, 等. 有机磷酸酯阻燃剂降解方法的研究进展[J]. *环境化学*, 2021, **40**(2): 474-486.
- Sun D Y, Yang S G, Xiang W M, *et al.* Research progress on degradation methods of organophosphorus flame retardants [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, **40**(2): 474-486.
- [36] Wiegand H L, Orths C T, Kerpen K, *et al.* Investigation of the iron-Peroxo complex in the Fenton reaction; kinetic indication, decay kinetics, and hydroxyl radical yields [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(24): 14321-14329.
- [37] Liu B M, Liu Z X, Yu P, *et al.* Enhanced removal of tris (2-chloroethyl) phosphate using a resin-based nanocomposite hydrated iron oxide through a Fenton-like process: capacity evaluation and pathways[J]. *Water Research*, 2020, **175**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115655.
- [38] Ji Q Y, He H, Gao Z Q, *et al.* UV/H₂O₂ oxidation of tri (2-chloroethyl) phosphate: intermediate products, degradation pathway and toxicity evaluation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **98**: 55-61.
- [39] He H, Ji Q Y, Gao Z Q, *et al.* Degradation of tri (2-chloroisopropyl) phosphate by the UV/H₂O₂ system: kinetics, mechanisms and toxicity evaluation [J]. *Chemosphere*, 2019, **236**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124388.
- [40] Yu X L, Yin H, Peng H, *et al.* Degradation mechanism, intermediates and toxicology assessment of tris-(2-chloroisopropyl) phosphate using ultraviolet activated hydrogen peroxide [J]. *Chemosphere*, 2020, **241**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124991.
- [41] Yu X L, Yin H, Ye J S, *et al.* Degradation of tris-(2-chloroisopropyl) phosphate via UV/TiO₂ photocatalysis: kinetic, pathway, and security risk assessment of degradation intermediates using proteomic analyses [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **374**: 263-273.
- [42] Ruan X C, Jin X, Yang Z Y, *et al.* Photodegradation of tri (chloropropyl) phosphate solution by UV/O₃ [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014, **225**(8), doi: 10.1007/s11270-014-2085-8.
- [43] Cristale J, Ramos D D, Dantas R F, *et al.* Can activated sludge treatments and advanced oxidation processes remove organophosphorus flame retardants? [J]. *Environmental Research*, 2016, **144**: 11-18.
- [44] Ruan X C, Ai R, Jin X, *et al.* Photodegradation of tri (2-chloroethyl) phosphate in aqueous solution by UV/H₂O₂ [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, **224**(1), doi: 10.1007/s11270-012-1406-z.
- [45] Mangolini F, Rossi A, Spencer N D. Tribochemistry of triphenyl phosphorothionate (TPPT) by in situ attenuated total reflection (ATR/FT-IR) tribometry[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(9): 5614-5627.
- [46] Yuan X J, Lacorte S, Cristale J, *et al.* Removal of organophosphate esters from municipal secondary effluent by ozone and UV/H₂O₂ treatments[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, **156**: 1028-1034.
- [47] Alvarez-Corena J R, Bergendahl J A, Hart F L. Photocatalytic oxidation of five contaminants of emerging concern by UV/TiO₂: identification of intermediates and degradation pathways [J]. *Environmental Engineering Science*, 2016, **33**(2): 140-147.
- [48] Antonopoulou M, Karagianni P, Konstantinou I K. Kinetic and mechanistic study of photocatalytic degradation of flame retardant tris (1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP) [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **192**: 152-160.
- [49] Yao Y W, Huang C J, Yang Y, *et al.* Electrochemical removal of thiamethoxam using three-dimensional porous PbO₂-CeO₂ composite electrode: electrode characterization, operational parameters optimization and degradation pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **350**: 960-970.

CONTENTS

Challenges Regarding the Co-emission of Emerging Pollutants to Eco-environmental Monitoring and Management	WANG Pei, HUANG Xin-yi, CAO Zhi-wei, <i>et al.</i> (4801)
Environmental Process, Effects and Risks of Emerging Contaminants in the Estuary-Coastal Environment	WANG Xin-hong, YU Xiao-xuan, WANG Si-quan, <i>et al.</i> (4810)
Research Progress of Analytical Methods with Molecular Spectroscopy for Determination of Trace Nutrients and Metals in Seawaters	YUAN Dong-xing, HUANG Yong-ming, WANG Ting (4822)
Research Progress on the Determination of Sulfide in Natural Waters: From Laboratory Analysis to In-Situ Monitoring	LI Peng, LIN Kun-de, YUAN Dong-xing (4835)
Advances in On-site Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Environmental Water	BO Guang-yong, CHEN Zhao-ying, GONG Zhen-bin, <i>et al.</i> (4845)
Advances and Prospect of Sampling Techniques and Analytical Methods for Trace Elements in the Ocean; Progress of Trace Element Platform Construction in Xiamen University HUANG Yong-ming, ZHOU Kuan-bo, CHEN Yao-jin, <i>et al.</i> (4858)
Biodegradation of Polyethylene Microplastic: A Review LUO Yuan-rong, QIAN Yi-qian, QI Ya-nan (4869)
Mechanism and Environmental Effect on Nitrogen Addition to Microbial Process of Arsenic Immobilization in Flooding Paddy Soils	WANG Feng, ZHANG Jing, ZHOU Shao-yu, <i>et al.</i> (4876)
Toxicity Testing Organisms for Marine Ecotoxicological Research in China	SHI Tian-yi, HONG Hai-zheng, WANG Ming-hua, <i>et al.</i> (4888)
Estimating Methane Fugitive Emissions from Oil and Natural Gas Systems in China	CHEN Chun-ci, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen (4905)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Its Tempo-spatial Changes in Xiamen-Zhangzhou-Quanzhou Region from 2015 to 2020	LI Xiang, WU Shui-ping, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (4914)
Distribution of Microplastic and Antibiotic Resistance Gene Pollution in Jiulong River Estuary CHENG Hong, CHEN Rong (4924)
Pollution Characteristics of Microplastics in Sediments of Xiamen Bay Beach YAO Rui, LIU Hua-tai, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (4931)
Spatial and Temporal Distribution and Influencing Factors of Dissolved Trace Metals in Jiulong River Estuary and Xiamen Bay QI Liu-qian, YUE Xin-li, ZHONG Hao-wen, <i>et al.</i> (4939)
Spatiotemporal Characteristics of Dissolved Oxygen and Control Mechanism of Hypoxia (Low Oxygen) in the Watershed-Coastal System in Fujian Province YANG Ai-lin, YANG Fang, LI Shao-bin, <i>et al.</i> (4950)
Distribution, Migration, and Transformation Mechanism of Labile Phosphorus in Sediments of Xixi River Estuary, Xiamen PAN Feng, CAI Yu, GUO Zhan-rong, <i>et al.</i> (4961)
Adsorption of Mn ²⁺ by Modified Biochar Fixed Bed in Simulated Lakes and Reservoir Waters ZHAO Jie, YE Zhi-long, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (4971)
Rapid Detection of Trace Enrofloxacin and Ciprofloxacin in Drinking Water by SERS XU Jing, ZHENG Hong, LU Jiang-long, <i>et al.</i> (4982)
Degradation of Triphenyl Phosphate in Water by UV-driven Advanced Oxidation Processes XU Zi-wen, YIN Hong-ling, XIONG Yuan-ming, <i>et al.</i> (4992)
Characteristics and Potential Sources of Four Ozone Pollution Processes in Hainan Province in Autumn of 2019 FU Chuan-bo, CHEN Hong, DAN Li, <i>et al.</i> (5000)
Characterization and Formation Mechanism of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Summer in the Urban Agglomeration of the Ili River Valley CHEN Qiao, GU Chao, XU Tao, <i>et al.</i> (5009)
Difference in PM _{2.5} Pollution and Transport Characteristics Between Urban and Suburban Areas QI Peng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (5018)
Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Northern Suburbs of Nanjing FENG Yue-zheng, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (5030)
Ecological Risk Assessment of Microplastics Occurring in Surface Water of Terrestrial Water Systems across China SUN Xiao-nan, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i> (5040)
Scale Effects of Landscape Pattern on Water Quality in Dongjiang River Source Watershed CHEN You-liang, ZOU Wen-min, LIU Xing-gen, <i>et al.</i> (5053)
Mercury Speciation, Distribution, and Potential Sources in Surface Waters of the Yangtze and Yellow River Source Basins of Tibetan Plateau During Wet Season LIU Nan-tao, WU Fei, YUAN Wei, <i>et al.</i> (5064)
Water Environmental Characteristics and Water Quality Assessment of Lakes in Tibetan Plateau LIU Zhi-qi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (5073)
Karst Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Carlin-type Gold Mining Area Based on Hydrochemistry and Sulfur Isotope ZHA Xue-fang, WU Pan, LI Xue-xian, <i>et al.</i> (5084)
Characteristics of Eukaryotic Phytoplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Danjiangkou Reservoir HE Yu-xiao, MAI Si-jie, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (5096)
Adsorption of Phosphate and Heavy Metals by Lanthanum Modified Zeolite and Its Performance in Sediment Inactivation WANG Zhe, ZHU Jun, LI Wen, <i>et al.</i> (5106)
Metagenomic and Metatranscriptomic Analysis of Nitrogen Removal Functional Microbial Community of Petrochemical Wastewater Biological Treatment Systems ZHANG Xu, ZHOU Jia-jia, ZHOU Min, <i>et al.</i> (5115)
Bacterial Community Structure and Antibiotic Resistance Gene Changes in IFAS + Magnetic Coagulation Process Wastewater Treatment Plant in Cold Regions DU Wen-yan, YAO Jun-qin, MA Hui-ying, <i>et al.</i> (5123)
Nitric Oxide Emissions from Chinese Upland Cropping Systems and Mitigation Strategies: A Meta-analysis TIAN Zheng-yun, WU Xiong-wei, WU Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Nitrification Inhibitors on Vegetable Production Yield, Nitrogen Fertilizer Use Efficiency and Nitrous Oxide Emission Reduction in China: Meta Analysis LIU Fa-bo, MA Xiao, ZHANG Fen, <i>et al.</i> (5140)
Effect of Different Fertilization Treatments on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region, China SHAO Xiao-hui, TANG Shui-rong, MENG Lei, <i>et al.</i> (5149)
Effects of Land-use Conversion on Soil Nitrification and NO & N ₂ O Emissions in Tropical China Under Different Moisture Conditions TANG Rui-jie, HU Yu-jie, ZHAO Cai-yue, <i>et al.</i> (5159)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of the Yangtze River Economic Belt Based on Bibliometric Analysis LIU Xiao-yan, FAN Ya-nan, LIU Peng, <i>et al.</i> (5169)
Spatial and Temporal Distribution and Source Variation of Heavy Metals in Cultivated Land Soil of Xiangzhou District Based on EBK Interpolation Prediction and GDM Model GAO Hao-ran, ZHOU Yong, LIU Jia-kang, <i>et al.</i> (5180)
Identification of Soil Heavy Metal Sources Around a Copper-silver Mining Area in Ningxia Based on GIS ZHANG Kou-kou, HE Jing, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5192)
Effect of Aging on Stabilization of Cd ²⁺ Through Biochar Use in Alkaline Soil of Bayan Obo Mining Area WANG Zhe, CHENG Jun-li, BIAN Yuan, <i>et al.</i> (5205)
Preparation of Magnetic Iron Oxide/Mulberry Stem Biochar and Its Effects on Dissolved Organic Carbon and Arsenic Speciation in Arsenic-Contaminated Soils LU Lin, YAN Li-ling, LIANG Mei-na, <i>et al.</i> (5214)
Effects of Oyster Shell Powder and Lime on Availability and Forms of Phosphorus and Enzyme Activity in Acidic Paddy Soil ZHAO Li-fang, HUANG Peng-wu, YANG Cai-di, <i>et al.</i> (5224)
Effects of Interaction of Zinc and Cadmium on Growth and Cadmium Accumulation of <i>Brassica campestris</i> L. SHUAI Zu-ping, LIU Han-yi, CUI Hao, <i>et al.</i> (5234)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Vegetable Field in Kaizhou, Chongqing FANG Lin-fa, YE Ping-ping, FANG Biao, <i>et al.</i> (5244)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Carbon Storage in the Source Region of the Yellow River Based on InVEST and GeoSoS-FLUS Models and Its Response to Different Future Scenarios HOU Jian-kun, CHEN Jian-jun, ZHANG Kai-qi, <i>et al.</i> (5253)
Carbon Sequestration Characteristics of Different Restored Vegetation Types in Loess Hilly Region XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, HE Liang, <i>et al.</i> (5263)
Response of Soil Multifunctionality to Reduced Microbial Diversity CHEN Gui-xian, WU Chuan-fa, GE Ti-da, <i>et al.</i> (5274)
Effect of Nitrogen Addition on Soil Fungal Diversity in a Degraded Alpine Meadow at Different Slopes SU Xiao-xue, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (5286)
Comparative Energy Consumption Structure and Mode between China and Major Energy-Consuming Countries Under the Background of Carbon Emission Reduction LI Hui, PANG Bo, ZHU Fa-hua, <i>et al.</i> (5294)
Spatialization and Spatio-temporal Dynamics of Energy Consumption Carbon Emissions in China HAO Rui-jun, WEI Wei, LIU Chun-fang, <i>et al.</i> (5305)
Carbon Dioxide Mitigation Co-effect Analysis of Structural Adjustment Measures in the "2 + 26" Cities in the Jing-Jin-Ji Region and Its Surroundings YANG Tian-qi, WANG Hong-chang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (5315)
Policy Analysis in Plastic Pollution Governance and Recommendations in China LI Huan, ZHU Long, SHEN Qian, <i>et al.</i> (5326)