

· 调查与评价 ·

# 湖泊沉积物中有机磷酸酯阻燃剂污染特征及生态风险评价

曹美苑<sup>1</sup>, 曾锋<sup>2</sup>

(1. 广东环境保护工程职业学院, 广东 佛山 528216; 2. 中山大学化学学院, 广东 广州 510275)

**摘要:** 利用气质联用仪 (GC-MS) 检测广州 15 个城市湖泊表层沉积物中 16 种有机磷酸酯阻燃剂 (OPFRs) 含量, 分析其分布特征及来源, 并评价其生态风险。结果表明, 广州 15 个城市湖泊沉积物中 16 种 OPFRs 总质量比 ( $\sum_{16} \text{OPFRs}$ ) 范围为 138 ng/g ~ 306 ng/g, 平均值为 203 ng/g, 污染属于中等水平。TBEP、TCEP、TBP、TDCP 为主要 OPFRs, 其中 TBEP 值最高。相关性研究表明, 大部分 OPFRs 单体与总有机碳无显著相关性, OPFRs 来源具有点源性特征。主成分分析表明, 沉积物中 OPFRs 来源并不单一, 游客产生的废弃塑料、大气沉降、污水排放、路面径流及污泥再利用等都可能成为其来源。生态风险评价表明, 沉积物中 OPFRs 存在一定的生态风险。

**关键词:** 有机磷酸酯阻燃剂; 污染特征; 生态风险评价; 沉积物; 城市湖泊; 广州

中图分类号: X524; X820.4 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2024)02-0025-07

## Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organophosphorus Flame Retardants in Lake Sediments

CAO Meiyuan<sup>1</sup>, ZENG Feng<sup>2</sup>

(1. Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan, Guangdong 528216, China;

2. School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Guangdong 510275, China)

**Abstract:** The content of 16 organophosphorus flame retardants (OPFRs) in surficial sediments from 15 urban lakes in Guangzhou was detected by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The distribution characteristics and sources were analyzed, and the ecological risks were evaluated. The results revealed that the total mass ratio of the 16 OPFRs ( $\sum_{16} \text{OPFRs}$ ) in sediments of 15 urban lakes in Guangzhou ranged from 138 ng/g to 306 ng/g, with an average of 203 ng/g, indicating a moderate level of pollution. TBEP, TCEP, TBP and TDCP were the main OPFRs, among which TBEP was the highest. Correlation analysis showed that most OPFRs monomers had no significant correlation with total organic carbon. The source of OPFRs had the characteristics of point source. Principal component analysis indicated that the source of OPFRs in sediments was not single. Waste plastics generated by tourists, atmospheric deposition, sewage discharge, road runoff and sludge reuse might be the sources. The ecological risk assessment showed that OPFRs in sediments had certain ecological risks.

**Key words:** Organophosphorus flame retardants; Pollution characteristic; Ecological risk assessment; Sediment; Urban lake; Guangzhou

近年来, 溴代阻燃剂在全球范围逐步禁用, 作为其主要替代产品的有机磷酸酯阻燃剂 (Organophosphorus Flame Retardants, OPFRs) 的生产与消费量急剧增加, 被广泛应用于建筑材料、电子产品、室内家具等工业和生活产品。我国作为阻燃剂消费大国, 2015 年消耗量达 68 万 t, 并以每年 15% 的速度增长<sup>[1]</sup>。OPFRs 为添加型阻燃剂, 易通过挥发、

产品磨损、渗漏等方式进入环境。目前, 已在空气、

收稿日期: 2023-01-31; 修订日期: 2023-12-12

基金项目: 广东省普通高校青年创新人才类基金资助项目 (2018GkQNCX039); 广东省高职院校高水平专业群: 环境监测技术专业群基金资助项目 (GSPZYQ2020004); 广东省高等职业教育品牌专业建设项目“环境监测与控制技术”基金资助项目

作者简介: 曹美苑 (1987—), 女, 广东梅州人, 讲师, 硕士, 主要从事持久性有机污染物地球化学行为研究工作。

水体、土壤和生物体甚至人体中检测出 OPFRs。毒理学研究表明,多种 OPFRs 具有神经毒性、生殖毒性、致癌性和基因毒性,对生态环境和人体健康造成潜在危害。磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)、磷酸(1,3-二氯异丙基)酯(TDCP)已被欧盟列为第二、第四批高度关注物质<sup>[2]</sup>。

广州是珠三角地区的工业和经济中心,40%的年工业总产值来自电子电器、汽车和石化产品等制造业<sup>[3]</sup>,这些行业的生产过程都会向环境中释放 OPFRs。湖泊作为“城市之肾”,一直都被用作水源、防洪和重要娱乐休闲资源,是各种水生生物的重要栖息地。近年来随着 OPFRs 用量的逐步增加,沉积物中 OPFRs 已被广泛检出。然而,对于城市湖泊沉积物的 OPFRs 研究鲜有报道。今以广州 15 个主要城市湖泊为研究区域,分析其表层沉积物中 OPFRs 含量分布、组成和污染来源,并评价其生态风险,为城市湖泊的污染防治提供依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 样品采集

根据广州市各湖泊地理分布、污染源情况、工业布局、人口密度,以及所属不同功能区的代表性,确定 15 个主要城市湖泊为研究区域,在每个湖泊中布设 1 个沉积物采样点,分别为 UL1—UL15,见图 1。15 个湖泊均为人工淡水湖,主要承担景观功能,具体信息描述见表 1。采样时间为 2020 年

12 月。使用不锈钢勺采样器采集湖泊表层(0 cm ~ 5 cm)沉积物样品,为确保样品的代表性,在每个采样点周围 100 m × 100 m 的区域内采集 4 份子样品混合均匀作为 1 个沉积物样品,缩分后装入预处理过的广口瓶中密封带回实验室,于 -20 ℃ 条件下冷冻保存。

### 1.2 仪器与试剂

气相色谱仪-质谱检测器(Thermo TRACE GC ULTRA-TRACE DSQ);FreeZone 6.0 型冷冻干燥仪;RE-52AA 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);SHZ-III 型循环水真空泵(河南省英峪华中仪器厂);1810B 型全玻璃自动双重纯水蒸馏器(上海申立玻璃仪器有限公司);EA3000 元素分析仪(意大利欧维特);101-3A 型数显电热鼓风干燥箱(上海锦屏仪器仪表有限公司通州分公司)。

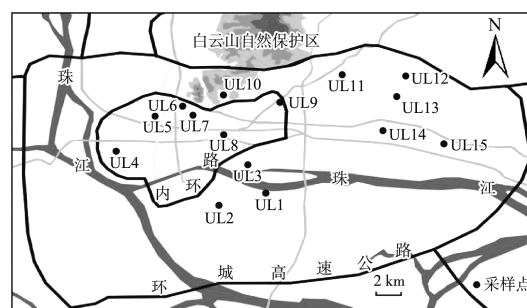


图 1 广州城市湖泊沉积物采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling sites in urban lake sediments in Guangzhou

表 1 采样点信息描述

Table 1 Sampling site information

采样点	湖泊名称	所属行政区域	湖泊面积 A/hm <sup>2</sup>	周围环境
UL1	中山大学人工湖	海珠区	0.6	位于大学校园内,一侧靠近珠江
UL2	晓港公园中心湖	海珠区	47.3	毗邻江南西商圈,附近有多多个大型商场、超市及食肆
UL3	东山湖	越秀区	35.5	周围主要为住宅区和体育馆
UL4	荔湾湖	荔湾区	15.0	交通干线,车流量大
UL5	流花湖	越秀区	33.1	附近为居民区和公园
UL6	越秀公园北秀湖	越秀区	3.1	市中心,周围交通发达,人为活动密集
UL7	越秀公园南秀湖	越秀区	1.6	位于公园中心,远离道路
UL8	广州起义烈士陵园景观湖	越秀区	2.1	交通主干线,周围有多家大型医院、商场
UL9	广州动物园雁鸣湖	越秀区	1.6	湖泊位于动物园内,远离交通主干道
UL10	麓湖	白云区	21.2	白云山风景区 3 大水库之一
UL11	华南理工大学北湖	天河区	1.8	交通主干道,靠近电脑城商业区
UL12	华南农业大学洪泽湖	天河区	1.9	采样点位于校园中心,远离交通道路
UL13	华南师范大学人工湖	天河区	0.7	交通主干道,商业区
UL14	暨南大学明湖	天河区	1.5	交通主干道,靠近电脑城商业区
UL15	天河湖	天河区	7.8	天河公园内,交通主干道,附近为居民区

测定的 16 种常用 OPFRs 的标准物质:磷酸三甲酯(TMP)、磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三丙酯(Ti-PrP)、磷酸三丁酯(TBP)、TCEP、TCPP、TDCP、磷酸(2-丁氧基乙基)酯(TBEP)、磷酸三苯酯(TPhP)、磷酸三(2-乙基己基)酯(TEHP)、磷酸-2-乙基己基二苯酯(EHDPP)、三苯基氧磷(TPPO)和磷酸三甲苯酯(TCrP,有 4 个同分异构体分别记为 TCrP<sub>1</sub>、TCrP<sub>2</sub>、TCrP<sub>3</sub>、TCrP<sub>4</sub>);OPFRs 回收率指示物:氘代磷酸三正丁酯(TnBP-d<sub>27</sub>);内标物:磷酸三正丙酯(TnPrP)。以上标准物质除了 TCPP 是购自德国的 Dr. Ehrenstorfer 外,其余均为 SIGMA-ALDRICH 试剂,均为色谱纯。

### 1.3 样品前处理

准确称取 20 g 经冻干、研磨后的样品,滤纸筒装样,加入 TnBP-d<sub>27</sub> 作为 OPFRs 回收率指示物,用 90 mL 乙酸乙酯于索氏提取器中抽提 24 h,以活化铜片脱硫。提取液经无水硫酸钠干燥,在旋转蒸发器上浓缩至约 5.0 mL,分两次各加入 10 mL 的正己烷,再次浓缩至 1 mL。浓缩液过硅胶/氧化铝(体积比为 2:1)层析柱,依次用 15 mL 正己烷和 40 mL 二氯甲烷/正己烷(体积比为 3:7)淋洗;再以 50 mL 丙酮/乙酸乙酯(体积比为 3:7)淋洗,收集该部分洗脱液。将洗脱液浓缩至约 1.0 mL,定量转移至 5 mL 刻度量管中,加入正己烷至刻度,再次浓缩至 1 mL,氮吹定容至 100  $\mu$ L。加入一定量的 TnPrP 作为内标物,在选定的色谱条件下进行 GC-MS 分析。

### 1.4 仪器分析

色谱分析条件:石英毛细管色谱柱(DB-5MS 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m);进样口温度:280  $^{\circ}$ C;程序升温:40  $^{\circ}$ C 保持 1 min,以 10  $^{\circ}$ C/min 升至 250  $^{\circ}$ C,再以 2.0  $^{\circ}$ C/min 升至 280  $^{\circ}$ C 并保持 2 min。

质谱分析条件:EI(正离子)源温度为 280  $^{\circ}$ C,电子能量为 70 eV,传输线温度为 280  $^{\circ}$ C,全扫描模式,质量数范围为 50 u  $\sim$  650 u。OPFRs 定量采用 5 点校正曲线和内标法。

### 1.5 总有机碳(TOC)测定

称取 2 g 样品置于小烧杯中,加入 10 mL  $\sim$  20 mL 的 10% HCl 溶液,浸泡 24 h,过滤,用二次蒸馏水淋洗至中性,于烘箱 45  $^{\circ}$ C 下烘至恒重,磨碎后用元素分析仪进行有机碳元素分析。

### 1.6 质量控制与质量保证

OPFRs 平均回收率为 64.18%  $\sim$  91.65%,回收

率指示物的平均回收率为 94.20%。仪器检出限为 0.08 pg  $\sim$  29.60 pg,方法检出限为 0.09 ng/g  $\sim$  3.28 ng/g,16 种 OPFRs 相对标准偏差(RSD)为 1.9%  $\sim$  14.9%,满足定量分析要求。

## 2 结果与讨论

### 2.1 OPFRs 含量水平及空间分布特征

表 2 为广州城市湖泊沉积物中 OPFRs 质量比。由表 2 可知,研究区 15 个湖泊表层沉积物中均检出 OPFRs,表明其广泛分布在城市湖泊中。以样品干重计,16 种 OPFRs 总质量比( $\Sigma_{16}$ OPFRs)范围为 138 ng/g  $\sim$  306 ng/g,平均值为 203 ng/g,中值为 194 ng/g。

UL6 的  $\Sigma_{16}$ OPFRs 值最高,为 306 ng/g。该湖泊位于广州最大的综合性文化休憩公园越秀公园内,游客流量大,周围交通发达,其污染主要来自游客产生的食品包装盒、塑料袋、饮料瓶等废弃物,以及周围汽车尾气、道路灰尘中 OPFRs 的干湿沉降。Kurt-karakus 等<sup>[4]</sup>研究表明,交通密集的区域土壤中 OPFRs 含量也相对较高。由此可见,在人为活动密集区域 OPFRs 来源较为广泛,生活用品、汽车尾气及道路灰尘都可能成为 OPFRs 的“源”。

UL11 的  $\Sigma_{16}$ OPFRs 值其次,为 283 ng/g。该湖泊位于华南地区最大的电子、电器、塑料、橡胶和涂料销售商业区板块,OPFRs 大量应用在电子产品中。这与 Cui 等<sup>[5]</sup>研究发现在商业区土壤中 OPFRs 含量整体偏高结论相似。

UL8 的 OPFRs 污染也较为严重,其  $\Sigma_{16}$ OPFRs 值为 238 ng/g。该湖泊附近集中着肿瘤医院、眼科医院、省人民医院等各大医院,部分医用器具、医用床垫中会加入大量 OPFRs 作为阻燃剂,这是形成 OPFRs 污染的重要来源。

UL9 的  $\Sigma_{16}$ OPFRs 值最低,为 138 ng/g。该湖泊属于人工湖,具有水产养殖、景观功能,湖内小岛放养丹顶鹤、白天鹅等涉禽和游禽,受人为活动影响较小,同时生物活动频繁,湖泊沉积物不易累积。

截至目前,关于 OPFRs 在沉积物中的研究仍比较有限。与国内外河流、湖泊、河口和近海表层沉积物相比(见表 3),广州城市湖泊表层沉积物中 OPFRs 污染属中等水平。目前,珠江三角洲地区已成为我国生产、使用塑料及纺织和电子/电器制造业基地之一,广州城市湖泊沉积物中的 OPFRs 污染须引起有关部门的重视,以免污染恶化。

表 2 广州城市湖泊沉积物中 OPFRs 质量比

Table 2 Mass ratio of OPFRs in urban lake sediments in Guangzhou

OPFRs	UL1	UL2	UL3	UL4	UL5	UL6	UL7	UL8	UL9	UL10	UL11	UL12	UL13	UL14	UL15
TMP	7.22	6.28	9.34	6.68	6.32	6.70	7.88	6.23	6.33	6.36	9.47	6.88	5.81	8.84	5.82
TEP	6.19	6.08	5.70	6.32	5.05	5.69	5.48	8.53	4.45	5.06	7.60	5.78	5.14	5.33	4.66
TiPrP	4.08	3.43	3.70	4.97	3.18	3.64	3.27	4.22	2.50	3.41	7.43	4.23	9.47	3.22	2.94
TBP	11.3	7.99	6.36	5.34	19.4	29.4	9.47	18.5	6.04	5.60	19.8	14.5	11.1	5.60	6.71
TCEP	8.20	10.8	8.40	9.81	17.0	26.4	17.8	8.88	7.40	9.84	8.69	9.48	8.32	11.5	11.8
TCPP	3.84	—	—	—	—	3.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TDCP	19.7	5.48	14.6	8.48	12.6	6.18	10.2	8.52	5.21	20.3	20.1	6.36	15.3	6.39	5.61
TBEP	95.7	87.2	87.2	95.8	82.5	153	126	136	75.3	114	179	114	70.9	134	106
TPhP	1.74	2.97	3.28	2.64	3.64	3.58	4.09	1.59	1.94	2.41	3.00	1.65	3.27	4.57	2.16
EHDPP	15.1	7.65	2.84	7.76	7.64	13.4	12.0	5.82	8.32	3.91	8.18	9.48	6.82	9.58	16.7
TEHP	7.65	4.14	4.00	19.0	18.4	33.1	19.6	20.7	5.70	17.9	2.45	3.50	3.01	4.62	13.0
TPPO	6.17	9.41	6.44	8.10	—	9.46	16.2	11.4	7.36	9.34	7.86	8.10	5.64	9.53	9.69
TCrP <sub>1</sub>	3.92	5.71	—	3.57	2.52	—	3.20	0.96	0.98	—	7.43	2.09	0.33	0.60	1.13
TCrP <sub>2</sub>	0.96	1.84	2.14	3.87	1.73	3.80	0.205	0.87	4.09	5.25	1.05	0.52	2.69	1.57	0.42
TCrP <sub>3</sub>	0.61	0.62	4.28	1.73	4.15	4.79	0.995	2.41	2.67	—	0.62	7.52	0.36	4.10	2.35
TCrP <sub>4</sub>	1.60	1.10	—	—	1.73	3.61	3.87	3.33	—	4.79	0.43	—	3.20	—	0.58
Σ <sub>16</sub> OPFRs	194	161	158	184	186	306	240	238	138	208	283	194	151	209	190

表 3 国内外沉积物中 OPFRs 值比较

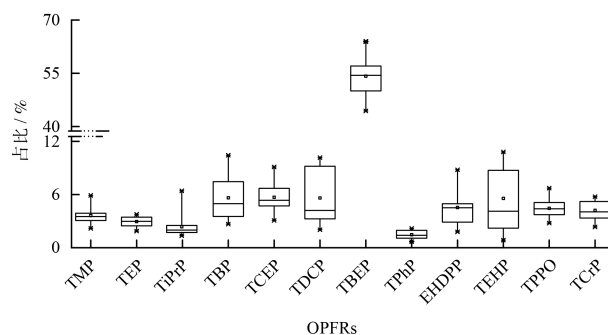
Table 3 Comparison of OPFRs contents in sediments at

地点	Σ OPFRs	主要污染物	文献
太湖	22.65 ~ 326.85	TBEP、TCPP、TBP	[6]
辽河	19.7 ~ 234	TBP、TBEP	[7]
渤海、黄海	0.083 ~ 4.55	TCEP、TCPP、TEHP	[8]
成都锦江	25.52 ~ 296	TBEP	[9]
韩国海岸	2.18 ~ 347	TCPP、TEHP	[10]
西班牙城市河流	3.8 ~ 824	TCPP、TEHP	[11]
欧洲大型河口三角洲	2.5 ~ 181	TCPP、TBEP	[12]
广州城市湖泊	138 ~ 306	TBEP、TCEP、TEHP、TBP	

## 2.2 OPFRs 组成特征

统计 OPFRs 单体质量比在 Σ<sub>16</sub>OPFRs 中的占比,见图 2。由于 TCPP 仅在 UL1、UL6 有检出,检出率仅为 13.3%,故不参与统计。由图 2 可见,在广州 15 个湖泊沉积物中均检测出 OPFRs,表明 OPFRs 已普遍存在于城市湖泊中。TBEP、TCEP、TBP、TDCP 和 TEHP 为主要 OPFRs,在 Σ<sub>16</sub>OPFRs 中占比为 76.9%,其中 TBEP 值最高,在 Σ<sub>16</sub>OPFRs 中占比为 44.4% ~ 64.1%,其次是 TCEP、TBP,占比分别为 3.07% ~ 9.15%、2.67% ~ 10.44%。此结果与太湖沉积物中 TBEP、TBP 为主要污染物<sup>[6]</sup>一致。Cui 等<sup>[5]</sup>发现在广州城市土壤中 TBEP、TCEP 是丰度最高的 OPFRs,也与文中结果一致。

TCEP、TDCP、TBP、TBEP 都被欧盟列为高产量

图 2 OPFRs 单体质量比在 Σ<sub>16</sub>OPFRs 中占比Fig. 2 Proportion of mass ratio of OPFRs monomer in Σ<sub>16</sub>OPFRs

化学品<sup>[13]</sup>。Fries 等<sup>[14]</sup>在德国湖泊沉积物中检测到较高的 TBEP 值。TBEP 的蒸汽压低 ( $V_p = 3.33 \times 10^{-6}$  Pa),易挥发至大气中,再通过大气的沉降作用、地表水和地下水径流作用进入湖泊,其辛醇-水分配系数高 ( $\lg K_{ow} = 3.75$ ),易富集在固体颗粒物上,且不易被微生物降解<sup>[14]</sup>,从而导致其易富集于沉积物中。TCEP 的水溶度高 (5 g/L),TCEP、TDCP 都属于氯代 OPFRs,耐降解性明显高于其他 OPFRs,富集作用强<sup>[14]</sup>。TBP 的蒸汽压中等 (0.014 Pa, 20 °C),辛醇-水分配系数高 ( $\lg K_{ow} = 4.00$ ),易富集在颗粒物中<sup>[15]</sup>。从水体和土壤中蒸发进入大气,再通过干湿沉降作用迁移至湖泊是 TBP 的来源之一。

## 2.3 TOC 与 OPFRs 相关性分析

Huang 等<sup>[16]</sup>研究表明, TOC 影响疏水性有机污染物在沉积物中的分布特征及含量水平。广州 15 个城市湖泊表层沉积物中 TOC 质量分数为 0.783% ~ 9.66%, 高于在珠江三角洲河流和江口沉积物中测得的数据<sup>[17]</sup>, 表明广州城市湖泊有机污染严重。

分析广州 15 个城市湖泊表层沉积物中  $\sum_{16}$ OPFRs 与 TOC 质量分数的相关性, 见图 3。由图 3 可见,  $\sum_{16}$ OPFRs 与 TOC 质量分数具有一定的线性关系 ( $R^2 = 0.3871, p < 0.05$ )。然而, TOC 与 OPFRs 单体的相关性分析结果表明, TOC 除与 TiPrP、TBEP 呈现良好的相关性外, 与其他单体均无显著相关性。这可能是由于城市湖泊多属于封闭或半封闭水体, OPFRs 来源具有点源性特征, 不同功能区湖泊地理位置、水体环境的差异也将影响 OPFRs 的水-气交换和降解过程。

#### 2.4 OPFRs 来源分析

采用 SPSS 26.0 对 OPFRs 单体在湖泊沉积物中含量进行相关性分析和主成分分析。经过 Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) 检验和 Bartlett's 球形检验,  $KMO > 0.60$ , 球形检验结果  $p < 0.01$ , 表明数据适用于主成分分析<sup>[1]</sup>。由于 TCPP 检出率较低, 故选择其他 12 种 OPFRs (TCrP 4 种同分异构体列为一种物质) 进行主成分分析, 结果见图 4。由图 4 可见, 主成分分析筛选出 3 个总贡献率为 65.32% 的主成分, 其贡献率分别为 30.12%、20.94%、14.26%。

在第一主成分 (PC1) 中, TEHP、TBP、TCEP、TCrP 有较高的因子载荷, 相关性分析表明 TCEP 与 TBP、TEHP、TCrP 这 3 种单体之间均具有显著相关性 ( $p < 0.05$ ), 表明这 4 种单体可能有相似来源。有研究证实, 这 4 种 OPFRs 单体主要作为增塑剂用于聚氯乙烯材料和塑料中<sup>[1]</sup>。TBP 和 TCEP 都是水环境中主要 OPFRs, 其中 TCEP 易于被雨水冲刷流失, 湖泊中 TCEP 的主要来源可能为雨水径流<sup>[18]</sup>。有研究发现, 珠三角地表水中的 OPFRs 以 TBP、TCEP 和 TCPP 为主<sup>[19]</sup>。在 4 个娱乐性公园湖泊中, 人流量从高到低为 UL6 > UL10 > UL4 > UL2, 其沉积物中 OPFRs 值从高到低也为 UL6 > UL10 > UL4 > UL2。可见, 人流量越高的公园, 其湖泊沉积物中 OPFRs 值也越高。因此, PC1 中 OPFRs 可能源自游客产生的食品包装盒、塑料袋、饮料瓶等废弃物及雨水径流。

在第二主成分 (PC2) 中, TDCP、TiPrP、TEP 具

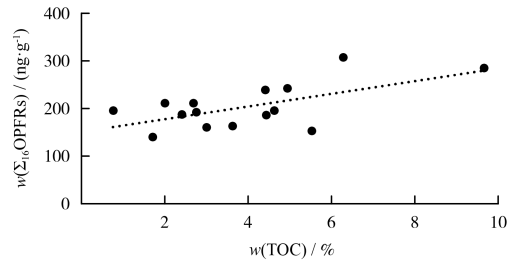


图 3  $\sum_{16}$ OPFRs 与 TOC 质量分数的相关性

Fig. 3 Correlation between  $\sum_{16}$ OPFRs and TOC mass fraction

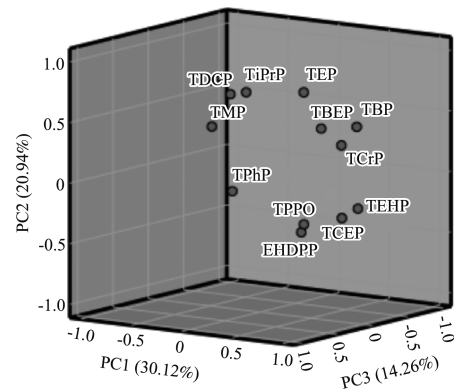


图 4 OPFRs 主成分分析结果

Fig. 4 Principal component analysis results of OPFRs

有较高的正载荷。TDCP 主要作为阻燃剂应用于电子产品中, 电视机外壳、电脑屏幕等是 TiPrP 的主要来源, 在室内灰尘中 TDCP 是贡献率较高的 OPFRs 单体。因此, PC2 中 OPFRs 可能源自室内污染源排放后的大气沉降。曹美苑<sup>[20]</sup>检测得出广州市室内空气中  $\sum_{12}$ OPFRs 范围为 55.94 ng/m<sup>3</sup> ~ 279.3 ng/m<sup>3</sup>, 与其他地区相比, 处于中等偏高水平。

在第三主成分 (PC3) 中, TMP、TPhP 具有较高的因子载荷, 这两者均可作为增塑剂用于橡胶、塑料中。Zeng 等<sup>[19]</sup>研究了珠三角某生活污水处理厂脱水污泥中的 OPFRs, 发现 TBP、TBEP 和 TPhP 的值最高, 强极性的 TMP 在污泥中平均值达到 1.2 ng/g。因此, PC3 中 OPFRs 可能源自污水排放。

#### 2.5 OPFRs 生态风险评价

目前沉积物中 OPFRs 生态风险评价多采用风险熵法<sup>[1]</sup>。风险熵 (HQ) 值的计算公式为:

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

式中: MEC 为环境中目标化合物的检测浓度; PNEC 为对应的预测无效应浓度。对于 OPFRs 来说,  $HQ < 0.01$ , 无生态风险;  $0.01 \leq HQ < 0.1$ , 有较

低生态风险;  $0.1 \leq HQ < 1$ , 有中等生态风险;  $HQ \geq 1$ , 有较高生态风险<sup>[21]</sup>。

由于 OPFRs 的毒性数据较少, 故采用评估因子法推导 PNEC 值<sup>[1]</sup>。TMP、TCPP、TPPO 等物质的 PNEC 值未在文献中报道, 故只计算 10 种 OPFRs 的生态风险, 见图 5。由图 5 可见, 尽管 EHDPP 的检出值不高, 但其 PNEC 值最低, HQ 平均值为 0.17, 其生态风险最高。除了 UL3、UL10 以外, 其他 13 个城市湖泊沉积物中 EHDPP 均存在中等生态风险。TBEP 检出值较高, 在 15 个城市湖泊中均存在中等生态风险。

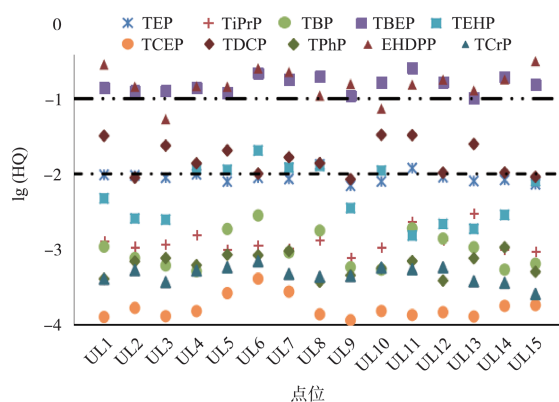


图 5 广州城市湖泊各采样点的 OPFRs 生态风险  
Fig. 5 Ecological risks of OPFRs at various sampling sites in urban lake in Guangzhou

OPFRs 生物富集因子为  $1.37 \sim 1.00 \times 10^6$ , 说明这类物质大部分易在生物体中富集。郑可<sup>[22]</sup>在珠江流域食用野生淡水鱼类中检测到  $\sum_{10} \text{OPFRs}$  为  $3.04 \text{ ng/g} \sim 107.38 \text{ ng/g}$  (脂重)。根据已有毒理学研究, 部分 OPFRs 对水生生物具有明显的生物毒性, 如致癌性、神经毒性、生殖毒性等<sup>[2]</sup>。因此, 广州城市湖泊 OPFRs 的污染状况须引起重视。通过对比不同采样点的 HQ 值发现, 广州城市湖泊 OPFRs 的生态风险高于太湖、常州地表河流沉积物<sup>[1]</sup>, 可能是由于城市湖泊相对封闭, 流动性差, 污染物容易蓄积在湖体中, 故有必要对城市湖泊进行长期生态风险监测和实施相应管控治理措施。

### 3 结论

(1) 在广州 15 个城市湖泊沉积物中均检测出 OPFRs,  $\sum_{16} \text{OPFRs}$  范围为  $138 \text{ ng/g} \sim 306 \text{ ng/g}$ , 平均值为  $203 \text{ ng/g}$ 。表明 OPFRs 已普遍存在于城市

湖泊中。TBEP、TCEP、TBP、TDCP 和 TEHP 为主要 OPFRs, 在  $\sum_{16} \text{OPFRs}$  中占比为 76.9%, 其中 TBEP 值最高, 在  $\sum_{16} \text{OPFRs}$  中平均占比为 54.2%。

(2) 车流量大、人口稠密、工商业发达地区的湖泊 OPFRs 污染较严重。相关性分析表明 TOC 会对沉积物中 OPFRs 值及组成产生一定影响, 点源污染、交通环境、水体环境的差异, 也将影响沉积物中 OPFRs 组成特征。

(3) 主成分分析表明, 广州城市湖泊沉积物中 OPFRs 来源并不单一, 游客产生的废弃塑料、大气沉降、污水排放、路面径流及污泥再利用等都可能成为其来源。生态风险评价表明, 广州城市湖泊沉积物中 OPFRs 存在一定的生态风险, EHDPP、TBEP 存在中等生态风险。

### [参考文献]

- [1] 张文萍. 太湖流域沉积物中 PAEs 和 OPEs 的污染特征及生态风险评价[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2021.
- [2] MÄKINEN M S E, MÄKINEN M R A, KOISTINEN J T B, et al. Respiratory and dermal exposure to organophosphorus flame retardants and Tetrabromobisphenol A at five work environments [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43: 941-947.
- [3] 刘畅, 罗育池, 秘昭旭, 等. 广东省地下水环境监测井现状及对策[J]. 环境监测管理与技术, 2022, 34(5): 39-44.
- [4] 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.
- [5] CUI K Y, WEN J X, ZENG F, et al. Occurrence and distribution of organophosphate esters in urban soils of the subtropical city, Guangzhou, China [J]. Chemosphere, 2017, 175: 514-520.
- [6] 严小菊. 典型有机磷酸酯阻燃剂在太湖水体和底泥中存在水平和分布特征[D]. 南京: 南京大学, 2013.
- [7] LUO Q, GU L Y, WU Z P, et al. Distribution, source apportionment and ecological risks of organophosphate esters in surface sediments from the Liao River, Northeast China [J]. Chemosphere, 2020, 250: 126-137.
- [8] ZHONG M Y, WU H F, MI W Y, et al. Occurrences and distribution characteristics of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the sediments of the Bohai and Yellow Seas, China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 615: 1305-1311.
- [9] 吴迪, 印红玲, 李世平, 等. 成都市锦江表层水和沉积物中有机磷酸酯的污染特征 [J]. 环境科学, 2019, 40(3): 1245-1251.
- [10] CHOI W, LEE S, LEE H K, et al. Organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment and bivalves along the

- Korean coast; Occurrence, geographical distribution, and a potential for bioaccumulation [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 156: 111275.
- [11] CRISTALE J, VÁZQUEZ A G, 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.
- [12] WOLSCHKE H, SÜHRING R, MASSEI R, et al. Regional variations of organophosphorus flame retardants-fingerprint of large river basin estuaries/deltas in Europe compared with China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 391–395.
- [13] REGNERY J, PÜTTMANN W. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in rain and snow from Middle Germany [J]. *Clean*, 2009, 37(4/5): 334–342.
- [14] FRIES E, PÜTTMANN W. Monitoring of the three organophosphate esters TBP, TCEP and TBEP in river water and ground water (Oder, Germany) [J]. *Environmental Monitoring*, 2003, 5(2): 346–352.
- [15] QUINTANA J B, RODIL R, LÓPEZ-MAHÍA P, et al. Optimisation of a selective method for the determination of organophosphorous triesters in outdoor particulate samples by pressurised liquid extraction and large-volume injection gas chromatography-positive chemical ionisation-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 388: 1283–1293.
- [16] HUANG Y M, CHEN L G, FENG Y B, et al. Short-chain chlorinated paraffins in the soils of two different Chinese cities: Occurrence and vertical migration [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 557: 644–651.
- [17] CHEN S J, LUO X J, MAI B X, et al. Distribution and mass inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments of the Pearl River Estuary and the Northern South China Sea [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 709–714.
- [18] 冯力柯, 陈焱, 袁绍春, 等. 基于 SOM 网络的山地城市径流污染影响因素研究 [J]. *环境监测管理与技术*, 2021, 33(4): 19–24.
- [19] ZENG X Y, XU L, LIU J, et al. Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants/plasticizers and synthetic musks in sediments from source water in the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2018, 37(4): 975–982.
- [20] 曹美苑. 室内空气/室外大气中有机磷酸酯阻燃剂的分配特征研究 [D]. 广州: 中山大学, 2012.
- [21] NIU Z G, ZHANG Z Z, LI J F, et al. Threats of organophosphate esters (OPEs) in surface water to ecological system in Haihe River of China based on species sensitivity distribution model and assessment factor model [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(11): 10854–10866.
- [22] 郑可. 珠江流域野生淡水鱼类中塑料及有机磷塑料添加剂污染 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2019.
- .....
- (上接第 24 页)
- [5] FRADKIN A. Early human settlement and natural formation of the Florida Everglades, USA; The ichthyoarchaeological evidence [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2016, 8: 463–469.
- [6] JAGHER R, ELSUEDE H, LE TENSORER J M. El Kowm Oasis, human settlement in the Syrian Desert during the Pleistocene [J]. *L'Anthropologie*, 2015, 119(5): 542–580.
- [7] REINMANN A B, HUTYRA L R, TRILICA A, et al. Assessing the global warming potential of human settlement expansion in a mesic temperate landscape from 2005 to 2050 [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 545: 512–524.
- [8] 李雪铭, 徐梁, 田深圳, 等. 基于地理尺度的中国人居环境研究进展 [J]. *地理科学*, 2022, 42(6): 951–962.
- [9] 宾津佑, 唐小兵, 陈士银. 广东省县域乡村人居环境质量评价及其影响因素 [J]. *生态经济*, 2021, 37(12): 203–209.
- [10] 王小鹏, 何启明. 甘肃省乡村人居环境质量测度与关键驱动因子分析 [J]. *生态与农村环境学报*, 2022, 38(8): 1030–1040.
- [11] 夏小园, 陈显明, 邵晴, 等. 基于地理探测器的江苏省城市人居环境适宜性时空变化研究 [J]. *水土保持通报*, 2020, 40(3): 289–296.
- [12] 梁晨, 李建平, 李俊杰. 基于“三生”功能的我国农村人居环境质量与经济发展协调度评价与优化 [J]. *中国农业资源与区划*, 2021, 42(10): 19–30.
- [13] 冯琰玮, 甄江红. 内蒙古自治区人居环境综合适宜性评价及空间优化 [J]. *地球信息科学学报*, 2022, 24(6): 1204–1217.
- [14] 唐焰, 封志明, 杨艳昭. 基于栅格尺度的中国人居环境气候适宜性评价 [J]. *资源科学*, 2008, 30(5): 648–653.
- [15] 魏伟, 石培基, 冯海春, 等. 干旱内陆河流域人居环境适宜性评价——以石羊河流域为例 [J]. *自然资源学报*, 2012, 27(11): 1940–1950.
- [16] 邹丹, 周玉科, 林金堂, 等. 利用夜间灯光分析胡焕庸线两侧社会经济发展不均衡状况 [J]. *遥感技术与应用*, 2022, 37(4): 929–937.
- [17] 黎江韵. 技术创新与区域经济发展时空格局演化分析——基于 NPP/VIIRS 夜间灯光数据 [J]. *地域研究与开发*, 2022, 41(3): 1–5.
- [18] 李杨, 刘永和, 王西岳, 等. 焦作市 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 时空变化特征及其与气象因子的关系 [J]. *环境工程*, 2022, 40(9): 44–53.
- [19] 李慧杰, 王秀兰, 王计平, 等. 2013—2017 年间京津冀地区空气质量及影响因素分析 [J]. *环境监测管理与技术*, 2019, 31(2): 21–25.
- [20] 郑瑶, 王满磊, 邢昱, 等. 基于大数据智能技术的空气质量综合分析系统设计和应用 [J]. *环境监测管理与技术*, 2022, 34(4): 27–31.
- [21] 封志明, 唐焰, 杨艳昭, 等. 基于 GIS 的中国人居环境指数模型的建立与应用 [J]. *地理学报*, 2008, 63(12): 1327–1336.