

杨蕾, 陈银川, 邹霞, 等. 典型化工园区污水处理厂排污口重点管控新污染物调查及风险评估[J]. 净水技术, 2024, 43(12): 136-147.

YANG L, CHEN Y C, ZOU X, et al. Investigation and risk assessment on key controlled emerging pollutants in outfall of a WWTP in typical chemical industrial park[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(12): 136-147.

典型化工园区污水处理厂排污口重点管控新污染物调查及风险评估

杨蕾^{1,*}, 陈银川¹, 邹霞¹, 马典云²

(1. 长江流域生态环境监督管理局上海生态环境科学研究中心, 上海 200120; 2. 上海华测品标检测技术有限公司, 上海 200120)

摘要 对安徽某省级化工园区污水处理厂排污口 10 种重点管控新污染物及 7 种邻苯二甲酸酯 (PAEs)、双酚 A (BPA) 及其衍生物等进行了监测, 利用风险熵值法 (RQ) 对排污口新污染物的生态风险进行评估。结果表明: 该排污口全氟及多氟化合物 (PFASs)、4-支链壬基酚 (4-t-NP)、五氯酚 (PCP) 均有检出, 平均质量浓度分别为 123.3、96.1、135 ng/L。排污口 PFASs、壬基酚 (NP) 浓度在国内污水处理厂中处于较低水平, 但全氟辛磺酸 (PFOS) 浓度处于较高水平。短链 PFASs (C4~C6) 浓度占比达 59.9%, 排污口 PCP 浓度远低于排放标准。BPA、双酚 B (BPB)、四溴双酚 A (TBBPA)、PAEs、十溴二苯醚 (BDE-209)、短链氯化石蜡 (SCCP)、六氯丁二烯 (C₄Cl₆)、三氯杀螨醇 (DTMC)、得克隆顺式异构体 (cis-DP) 和反式异构体 (anti-DP) 均未检出。该排污口新污染物生态风险较低。但多种 PFASs 检出, 后期需持续关注 PFASs 的复合毒性影响、PFASs 向短链污染发展的趋势和园区污水厂 4-t-NP 排放情况。

关键词 化工园区污水处理厂 排污口 重点管控新污染物 短链全氟及多氟化合物 风险评估

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2024)12-0136-12

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.12.016

Investigation and Risk Assessment on Key Controlled Emerging Pollutants in Outfall of a WWTP in Typical Chemical Industrial Park

YANG Lei^{1,*}, CHEN Yinchuan¹, ZOU Xia¹, MA Dianyun²

(1. Shanghai Ecological Environment Science Research Center of Yangtze River Basin Ecological Environment Supervision and Administration Bureau, Shanghai 200120, China;

2. Shanghai Huace Pinbiao Testing Technology Co., Ltd., Shanghai 200120, China)

Abstract Samples were collected from outfall of a wastewater treatment plant (WWTP) in an Anhui provincial chemical industrial park, including ten key controlled emerging pollutants, seven phthalate esters (PAEs), bisphenol A (BPA) and its derivatives, etc. The concentrations of them were determined and analyzed, using the risk quotient (RQ) method to assess the ecological risk of emerging pollutants in effluent. The results showed that per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs), 4-branched nonylphenol (4-t-NP), and pentachloro-phenol (PCP) were detected, with average mass concentration of 123.3 ng/L, 96.1 ng/L, and 135 ng/L. The concentration of PFASs, nonylphenol (NP) in it was at a relatively low level among domestic WWTPs outfall. However, the concentration of perfluorooctane sulfonate (PFOS) was at a relatively high level, with the concentration of short chain PFASs (C4~C6) accounting for 59.9%. The concentration of PCP at the outfall was much lower than the emission standard. BPA, bisphenol B (BPB), tetrabromobisphenol A (TBBPA), PAEs, decabromodiphenyl ether (BDE-209), short chain chlorinated paraffin (SCCP), hexachlorobutadiene (C₄Cl₆), diclofop (DTMC), declone cis (cis-DP) and trans isomers (anti-DP) were not detected. The ecological risk of emerging pollutants in outfall was relatively low. However, multiple PFASs were detected. It is necessary to pay continuous attention to composite toxic effects of PFASs, the trend of PFASs towards short chain pollution and the emission of 4-t-NP

[收稿日期] 2024-06-26

[通信作者] 杨蕾 (1986—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事水环境监测与水污染防治工作, E-mail: 434089439@qq.com。

from WWTP in the park.

Keywords WWTPs in chemical industrial park outfall key controlled emerging pollutant short chain PFASs risk assessment

随着大量工业化学制品的产生和使用,难降解、难代谢、具有多种生物毒性的新污染物逐渐在环境中累积。各类新污染物对生态安全和人体健康都存在较大风险^[1-2]。如周骏等^[3]提出新污染物通过外源输入河流,并向水库迁移转化的模式造成饮用水源的污染。

2022年5月由国务院办公厅印发的《新污染物治理行动方案》,要求在长江、黄河等流域聚焦石油化工、医药等行业,选取一批工业园区开展新污染物治理试点工程。新污染物治理主要涉及化工行业及其下游产业链。刘宝印等^[4]发现,我国长三角、珠三角、京津冀等经济发达地区水环境中新污染物质量浓度处于全国较高水平。现有文献多对某一类新污染物进行调查研究。如李敏等^[5]对重庆26家工业企业废水中全氟及多氟化合物(PFASs)进行监测;周珍等^[6]对长江流域4大氟化工生产基地之一的武汉10家污水处理厂出水中PFASs进行了监测;周开茹等^[7]对东莞市2个城市污水处理厂出水壬基酚(NP)进行监测;古文等^[8]对江苏省4家化工园区污水处理厂出水中邻苯二甲酸酯(PAEs)进行了监测。但鲜有对化工园区污水处理厂排污口多种重点管控新污染物调查监测并对其出水生态风险评估的研究。

基于为化工园区新污染物治理工作提供科学依据的目的,研究对安徽某省级化工园区污水处理厂排污口10类重点管控新污染物及PAEs、双酚A(BPA)及其衍生物等进行了监测,并利用风险熵值

法(RQ)对化工园区污水处理厂出水进行生态风险评估。

1 研究对象概况及研究方法

1.1 化工园区概况

HX化工园为安徽省级化工园区,现状主导产业为石油下游产品深加工、精细化工、化工新材料、氯碱化工和生物医药化工。园区纳管企业工业废水和生活污水经预处理后至园区污水处理厂处理。园区内配套化工污水处理厂处理规模为2000 m³/d,处理园区内36家企业生产废水和生活污水,现状运行负荷为80%~90%。该厂于2023年10月完成提标改造,出水现执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准,排入长江。厂区排污口装有在线监测设备,监测结果上传至地方生态环境管理部门。收集厂区2024年1月—6月在线监测数据,化学需氧量进水质量浓度日均值为96~471 mg/L,25%~75%进水质量浓度日均值为144~228 mg/L,平均值为189 mg/L;出水质量浓度日均值为6~50 mg/L,25%~75%出水质量浓度日均值为31.6~42.5 mg/L,平均值为36.0 mg/L;氨氮进水质量浓度日均值为0.722~20.482 mg/L,25%~75%进水质量浓度日均值为2.89~6.17 mg/L,平均值为4.93 mg/L;出水质量浓度日均值为0.014~3.730 mg/L,25%~75%出水质量浓度日均值为0.290~0.678 mg/L,平均值为0.583 mg/L。该化工园区污水处理厂出水主要污染指标能达到排放标准。污水处理工艺流程如图1所示。



图1 污水处理工艺流程

Fig. 1 Process Flow of Wastewater Treatment

1.2 试验方法

1.2.1 样品采集

于2024年3月10日对HX化工园区污水处理厂排污口进行采样。PFASs、NP、BPA及其衍生物、五氯酚(PCP)等酚类、PAEs上午和下午各采集一个瞬时样。十溴二苯醚(BDE-209)、短链氯化石蜡

(SCCP)、六氯丁二烯(C₄Cl₆)、三氯杀螨醇(DTMC)、得克隆顺式异构体(cis-DP)和反式异构体(anti-DP)上午、中午、下午分别采集一个瞬时样等比例形成混合样。水样使用不锈钢采样器进行采集。PFASs样品用聚丙烯塑料瓶盛装,其他样品采用棕色玻璃瓶。PFASs样品于4℃冷藏、密封、避光

保存。NP、BPA 及其衍生物、PCP 等酚类样品加入硫代硫酸钠,使样品中硫代硫酸钠的质量浓度为 80 mg/L,加盐酸溶液调节样品 pH 值为 1~2,样品充满采样瓶并密封,于 4 ℃ 以下冷藏、避光保存。PAEs 样品加盐酸调节 pH 值至 5~7,采样瓶用铝箔纸封口,4 ℃ 冷藏避光保存。BDE-209 样品每升水加入 80 mg 硫代硫酸钠于 4 ℃ 冷藏保存。其他样品采集后加酸至 pH 值 ≤ 2 储存于 4 ℃ 冷藏箱运回分析室储存待分析。空白样为纯净水。

1.2.2 试验主要试剂

PFASs 标准品为全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一酸(PFUnDA)、全氟十二酸(PFDoDA)、全氟十三酸(PFTrDA)、全氟十四酸(PFTeDA)、全氟十五酸(PFPeDA)、全氟十六酸(PFHxDA)、全氟十八酸(PFODA)、全氟丁磺酸(PFBS)、全氟戊磺酸(PFPeS)、全氟己磺酸(PFHxS)、全氟庚磺酸(PFHpS)、全氟辛磺酸(PFOS)、全氟壬磺酸(PFNS)、全氟癸磺酸(PFDS)。NP、BPA 及其衍生物、PCP 等酚类标准品为 4-叔辛基苯酚(4-t-OP)、4-支链壬基酚(4-t-NP)、4-辛基酚(4-n-OP)、4-壬基酚(4-n-NP)、BPA、双酚 B(BPB)、四溴双酚 A(TBBPA)、PCP。PAEs 标准品为邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)。三氯杀螨醇类标准品为 DTMC、2,4-三氯杀螨醇(2,4-DTMC)。SCCP 标准品为含氯量 51.5% SCCP(C10~C13)、含氯量 55.5% SCCP(C10~C13)、含氯量 63% SCCP(C10~C13)的混合标准。 C_4Cl_6 、BDE-209 标准品为其单体标准物质。得克隆(DP)标准品为 cis-DP、anti-DP。

二氯甲烷、甲醇、乙腈、甲酸、甲苯等均为色谱纯,购自德国默克集团。乙酸铵(CH_3COONH_4)为 HPLC 级,购自 Supelco。

1.2.3 样品前处理

(1)PFASs

取 500 mL PFASs 水样经 0.45 μm 滤膜过滤后,乙酸调节 pH 值至 6~8。过滤后水样经 PWAX 固相萃取柱萃取。萃取步骤如下:固相萃取柱依次用

6 mL 0.5% 氨水-甲醇溶液、6 mL 甲醇和 6 mL 纯水活化,水样以 3~5 mL/min 速度进行萃取。待所有样品通过固相萃取柱后,用 6 mL 纯水和 8 mL 乙酸铵水溶液(pH 值 ≈ 4)淋洗固相萃取柱,弃去淋洗液;负压抽取 10 min,去除柱中残留水分;依次用 6 mL 0.5% 氨水-甲醇溶液进行洗脱,流速控制在 1~3 mL/min,收集全部洗脱液于聚丙烯离心管中。所得萃取液氮吹至近干,用乙腈水溶液(2+8)复溶,定容至 1 mL,混匀后经针式过滤器过滤至进样瓶中,密封避光,4 ℃ 以下冷藏保存。

(2)NP、BPA 及其衍生物、PCP 等酚类

取 1 L 水样于 1.5 L 分液漏斗中,加入 2 mL 浓盐酸调节 pH 值 < 2 ,加入 50 mL 二氯甲烷和乙酸乙酯(体积比为 1:1)混合溶液,充分振荡,萃取 2 次,回收有机相。有机相流经装有约 30 g 无水硫酸钠的砂芯漏斗后收集到旋蒸瓶中,然后浓缩至约为 0.5 mL,再加入 100 μL 烷基酚衍生剂,用二氯甲烷定容至 1.0 mL,40 ℃ 衍生 1 h,待测。

(3)PAEs

取 10.0 mL 水样于 25 mL 玻璃离心管中,加入 4 g 氯化钠,混匀。移取 5.00 mL 乙腈于玻璃离心管中,混匀 1 min,静置 5 min。用玻璃注射器取上层清液约 1.0 mL 经针式过滤器过滤后,置于进样瓶中待测。

(4)cis-DP、anti-DP、BDE-209

取 1 L 水样于 1.5 L 分液漏斗中,加入 50 mL 二氯甲烷,充分振荡 2~3 min,静置分层,收集下层有机相,再加 30 mL 甲苯继续萃取,收集并合并上层有机相。有机相流经装有约 30 g 无水硫酸钠的砂芯漏斗后收集到 KD 浓缩瓶中,浓缩后用甲苯定容至 1.0 mL,待测。

(5)SCCP

将 1 L 水样转移至分液漏斗中,并取 50 mL 二氯甲烷洗涤样品瓶后将其并入水样中。振摇萃取 5 min,静置 10 min,收集下层有机相。再加入 30 mL 正己烷,重复上述操作,合并萃取液。用无水硫酸钠对萃取液进行脱水。旋转蒸发浓缩萃取液至约为 1 mL,加入 5 mL 正己烷再浓缩至约为 1 mL,重复一次,最后浓缩至约为 2 mL,待净化。依次用 5 mL 二氯甲烷和 5 mL 正己烷活化 C18 小柱,弃去流出液,待柱上正己烷近干时,将浓缩液全部转移至净化柱中,用 5 mL 甲醇水溶液(体积分数为 10%)去除杂质,弃

去流出液,用 8 mL 二氯甲烷-正己烷(体积比为 1 : 1)溶液进行洗脱,靠重力自然流下,收集洗脱液,待再次浓缩。浓缩后用正己烷定容至 1.0 mL,待测。

(6) C_4Cl_6

参照《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639—2012)中 C_4Cl_6 预处理方法。

(7) DTMC

参照《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 699—2014)中 DTMC 预处理方法。

1.2.4 仪器及分析条件

(1) PFASs

高效液相色谱-串联质谱联用使用 LC40-

AB4500 三重四极杆质谱仪(加拿大 AB 公司)。

液相色谱条件:美国 Waters 公司的反相 C18 色谱柱(1.7 $\mu m \times 2.1 mm \times 50 mm$);流动相 A 为 2 mmol/L 乙酸铵水溶液,流动相 B 为乙腈,流速为 0.3 mL/min,柱温为 35 $^{\circ}C$,进样量为 5 μL ;洗脱梯度初始比例为 80% A+20% B,4~6 min 变为 10% A+90% B,8~10 min 变为 80% A+20% B。

质谱条件:电喷雾离子化源(ESI),负离子模式;电喷雾电压为-4 500 kV,离子源温度为 550 $^{\circ}C$;气帘气压力为 241.32 kPa,雾化气压力为 379.21 kPa,辅助加热压力为 379.21 kPa。多反应监测(MRM),碰撞气压力为 62.05 kPa。PFASs 的其他质谱参数工作条件如表 1 所示。

表 1 PFASs 化合物的质谱参数
Tab. 1 Mass Spectrometry Parameters of PFASs

化合物	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞电压/V
PFBA	1.58	212.9 [*]	168.9 [*]	-20	-14
PFBS-1	3.17	298.9 [*]	80 [*]	-40	-60
PFBS-2	3.17	298.9	99	-40	-53
PFPeA-1	2.78	262.9 [*]	218.9 [*]	-30	-14
PFPeA-2	2.78	262.9	112.8	-30	-31
PFPeS-1	3.44	348.9 [*]	80 [*]	-40	-71
PFPeS-2	3.44	348.9	99	-40	-63
PFHxA-1	3.10	312.9 [*]	268.9 [*]	-40	-14
PFHxA-2	3.10	312.9	119	-40	-29
PFHxS-1	3.66	398.9 [*]	80 [*]	-50	-82
PFHxS-2	3.66	398.9	99	-50	-74
PFHpA-1	3.33	362.85 [*]	318.86 [*]	-58	-15
PFHpA-2	3.33	362.85	168.86	-20	-23
PFHpS-1	3.87	448.7 [*]	80 [*]	-50	-84
PFHpS-2	3.87	448.7	99	-50	-74
PFOA-1	3.54	412.9 [*]	368.9 [*]	-45	-16
PFOA-2	3.54	412.9	168.9	-45	-25
PFOS-1	4.07	498.9 [*]	80 [*]	-50	-104
PFOS-2	4.07	498.9	99	-50	-86
PFNA-1	3.75	462.9 [*]	418.9 [*]	-45	-17
PFNA-2	3.75	462.9	218.9	-45	-25
PFNS-1	4.26	548.9 [*]	80 [*]	-40	-101
PFNS-2	4.26	548.9	99	-40	-93

(续表1)

化合物	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞电压/V
PFDA-1	3.95	512.9 [*]	468.9 [*]	-50	-18
PFDA-2	3.95	512.9	218.9	-50	-27
PFDS-1	4.45	598.78 [*]	98.88 [*]	-40	-120
PFDS-2	4.45	598.8	79.84	-40	-115
PFUnDA-1	4.16	562.9 [*]	518.9 [*]	-50	-18
PFUnDA-2	4.16	562.9	268.9	-50	-28
PFDoDA-1	4.35	612.8 [*]	568.8 [*]	-60	-19
PFDoDA-2	4.35	612.8	168.9	-60	-38
PFTTrDA-1	4.55	662.8 [*]	618.8 [*]	-55	-19
PFTTrDA-2	4.55	662.8	168.9	-55	-36
PFTeDA-1	4.73	712.8 [*]	668.8 [*]	-45	-20
PFTeDA-2	4.73	712.8	168.9	-45	-41
PFPeDA-1	4.90	762.9 [*]	718.95 [*]	-40	-22
PFPeDA-2	4.90	762.9	168.95	-40	-40
PFHxDA-1	5.07	813 [*]	768.9 [*]	-25	-26
PFHxDA-2	5.07	813	168.9	-25	-65
PFODA-1	5.50	913 [*]	868.9 [*]	-25	-31
PFODA-2	5.50	913	168.9	-25	-61

注: * 标记的为定量离子,下同。

(2) NP、BPA 及衍生物、PCP 等酚类

气相色谱-质谱仪使用 Agilent7890B-5977 (美国 Agilent 公司)。

气相色谱条件:美国 Waters 公司的反相 C18 色谱柱(1.7 μm ×2.1 mm×50 mm);进样口温度为 300 $^{\circ}\text{C}$,载气为氦气,进样模式为不分流进样,进样量为 1 μL ,柱流量(恒流模式)为 1.2 mL/min;升温程序为 80 $^{\circ}\text{C}$ 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$,再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min)。

质谱条件:电子轰击源 EI 源;离子化能量为 70 eV;离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$;四级杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度为 280 $^{\circ}\text{C}$;扫描方式为选择离子监测(SIM),定性及定量离子具体信息如表 2 所示。

(3) PAEs

液相色谱-质谱仪使用 LC40-AB4500 (加拿大 AB)

液相色谱条件:美国 Agilent 公司的 DB-5MS 色谱柱(0.25 μm ×0.25 mm×30 m);柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$,进样量为 5 μL ,流速为 0.4 mL/min,流动相 A 为

表 2 目标物质定性定量离子

Tab. 2 Qualitative and Quantitative Ions of Target Substances

化合物	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
4-t-OP	207	278
4-t-NP	193	207
4-n-OP	179	278
4-n-NP	179	292
PCP	323	325
BPA	357	372
BPB	357	386
TBBPA	673	688

0.1% 甲酸水溶液,流动相 B 为乙腈;梯度洗脱为 0~2 min 35% A+65% B;2~3.2 min 变为 22% A+78% B,3.2~4.5 min 变为 20% A+80% B;4.5~6.0 min 变为 18% A+82% B,6~8 min 变为 100% B;8~9.5 min 变为 35% A+65% B。DBP 和 DIBP 分析时需要把流动相 B 换成甲醇,其他条件不变。

质谱条件:电喷雾离子化源(ESI),正离子模式;离子化电压为 5 500 kV,离子源温度为 500 $^{\circ}\text{C}$;

气帘气压力为 172.37 kPa,雾化气压力为 344.74 kPa,辅助加热压力为 344.74 kPa,碰撞气压力为 62.05 kPa。监测方式为 MRM,目标化合物的质谱参数如表 3 所示。

表 3 PAEs 的质谱参数
Tab. 3 Mass Spectrometry Parameters of PAEs

化合物	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞电压/V
DEP-1	1.23	223.08 [*]	177.01 [*]	50	12
DEP-2	1.23	223.08	148.98	50	25
DBP-1	2.53	279.10 [*]	205.07 [*]	50	12
DBP-2	2.49	279.10	148.97	50	25
BBP-1	2.33	313.06 [*]	91 [*]	60	45
BBP-2	2.33	313.06	205.08	60	12
DEHP-1	6.90	391.10 [*]	279 [*]	60	13
DEHP-2	6.90	391.10	167	60	18
DNOP-1	7.11	391.24 [*]	261.1 [*]	72	13
DNOP-2	7.01	391.24	149	72	30
DIDP-1	8.01	447.30 [*]	289 [*]	85	14
DIDP-2	7.97	447.30	149	85	40
DINP-1	7.35	419.30 [*]	275 [*]	80	15
DINP-2	7.39	419.30	149	80	35
DIBP-1	2.53	279.11 [*]	205.2 [*]	50	12
DIBP-2	2.53	279.11	149.3	50	25

(4) cis-DP、anti-DP、BDE-209
气相色谱-质谱联用仪使用 TRACE1600-TSQ9610(美国赛默飞)。
气相色谱条件:美国 Agilent 公司的 DB-5HT 色谱柱(0.1 $\mu\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 15\text{ m}$);进样口温度为 290 $^{\circ}\text{C}$;载气为氦气,进样模式为脉冲不分流进样(脉冲压力为 120 kPa),进样量 3 μL ,柱流量(恒流模式)为 2.0 mL/min ;升温程序为 100 $^{\circ}\text{C}$,保持 1.0 min,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 320 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。
质谱条件:电子轰击源 EI 源;离子源温度为 300 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度为 280 $^{\circ}\text{C}$;选择反应检测(SRM)扫描。目标化合物的质谱参数如表 4 所示。

表 4 目标物的质谱参数
Tab. 4 Mass Spectrometry Parameters of Target Substances

化合物	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞电压/V
cis-DP	8.12	273.9	238.9	15
cis-DP	8.12	271.9	236.9 [*]	12
anti-DP	8.24	273.9	238.9	15
anti-DP	8.24	271.9	236.9 [*]	14
BDE-209	10.46	797.4	639.2 [*]	38
BDE-209	10.46	799.4	639	38

(5) SCCP
气相色谱-质谱仪使用 GCMS(NCI)-QP2020(日本岛津)
色谱条件:美国 Agilent 公司的 DB-5HT 色谱柱(0.1 $\mu\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 15\text{ m}$);进样口为 300 $^{\circ}\text{C}$,进样量为 1.0 μL ,柱流量为 1.5 mL/min ;升温程序为

100 ℃ 保持在 1 min, 以 50 ℃/min 速率升温至 300 ℃, 保持 5.0 min。

质谱条件: NCI 源, 离子源温度为 260 ℃, 进样口温度为 300 ℃, 溶剂延迟 2.5 min, 离子模式为 SIM。SCCP 定量和定性离子如表 5 所示。

(6) C₄Cl₆

参照《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639—2012) 仪器分析条件。

(7) DTMC

参照《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 699—2014) 仪器分析条件。

表 5 SCCP 定量和定性离子

Tab. 5 Quantitative and Qualitative Ions of SCCP

化合物	保留时间/min	定量离子 (<i>m/z</i>)	定性离子 (<i>m/z</i>)
SCCP	4.0~5.3	347	349
	4.0~5.3	361	363
	4.0~5.3	375	377
	4.0~5.3	389	391

1.2.5 方法验证与质量控制

目标物质的检出限、定量下限、加标回收率、线性范围如表 6 所示。

表 6 目标物质检出限、定量下限、回收率、线性范围

Tab. 6 Detection Limits, Lower Limits of Quantification, Recovery Rates, Linear Range of Target Substances

化合物	方法检出限/(ng·L ⁻¹)	定量下限/(ng·L ⁻¹)	加标回收率	线性值/(μg·L ⁻¹)
PFBA	0.6	2.4	87.7%	1~20
PFBS	0.4	1.6	101%	
PFPeA	0.4	1.6	91.9%	
PFPeS	0.5	2.0	97.0%	
PFHxA	0.4	1.6	99.5%	
PFHxS	0.5	2.0	93.7%	
PFHpA	0.6	2.4	115%	
PFHpS	0.5	2.0	85.0%	
PFOA	0.4	1.6	111%	
PFOS	0.4	1.6	93.7%	
PFNA	0.4	1.6	108%	
PFNS	0.4	1.6	82.5%	
PFDA	0.7	2.8	104%	
PFDS	0.3	1.2	87.6%	
PFUnDA	0.5	2.0	83.9%	
PFDoDA	0.6	2.4	97.8%	
PFTTrDA	0.6	2.4	92.8%	
PFTeDA	0.6	2.4	96.7%	
PFPeDA	0.6	2.4	62.4%	
PFHxDA	1.3	5.2	63.4%	
PFODA	1.3	5.2	70.2%	
4-t-OP	3.7	14.8	82.5%	10~150
4-t-NP	4.8	19.2	110%	
4-n-OP	3.0	12.0	86.2%	
4-n-NP	2.7	10.8	83.8%	
PCP	3.7	14.8	104%	

(续表6)

化合物	方法检出限/(ng·L ⁻¹)	定量下限/(ng·L ⁻¹)	加标回收率	线性值/(μg·L ⁻¹)
BPA	4.4	17.6	90.4%	
BPB	2.9	11.6	73.7%	
TBBPA	3.9	15.6	101%	
DBP	9	36	108%	5~200
BBP	0.8	3	82.3%	
DEHP	7	28	95.8%	
DNOP	0.9	4	87.2%	
DIDP	0.9	4	127%	
DINP	0.9	4	103%	
DIBP	9	36	89.2%	
BDE-209	1	4	79.8%	5~200
DTMC	31	124	110%	20~200
2,4-DTMC	31	124	74.5%	20~200
SCCP	300	1 200	105%	1 000~10 000
C ₄ Cl ₆	600	2 400	90.3%	5~200
cis-DP	2	8	119%	0.5~10
anti-DP	2	8	93.4%	0.5~10

1.3 生态风险评估方法

采用 RQ 对 HX 化工园区污水处理厂排污口各类新污染物进行单一的生态风险评估,计算如式(1)和式(2)。

$$R_{RQ} = M_{MEC} / P_{PNEC} \quad (1)$$

$$P_{PNEC} = E_{ecoTox} / A_{AF} \quad (2)$$

其中: R_{RQ} ——RQ 值;

M_{MEC} ——废水中化合物测定质量浓度,mg/L;

P_{PNEC} ——水环境生物的预测无效应质量浓度,mg/L;

E_{ecoTox} ——通常采用最敏感物种的半数致死浓度(LC₅₀)、效应浓度(EC₅₀或EC₁₀)或无观察效应浓度(NOEC)等,mg/L;

A_{AF} ——评估系数,根据所选毒性数据类型确定取值。毒性数据查询美国国家环境保护局的毒性数据库和文献^[9-11]获得。

若计算值 $RQ \geq 1.0$ 为高风险, $0.10 \leq RQ < 1.0$ 为中等风险, $0.01 \leq RQ < 0.10$ 为低风险, $RQ < 0.01$ 则为无风险。

2 结果与讨论

2.1 化工园区污水处理厂排污口新污染物浓度水平分析

(1)PFASs

图2为HX化工园区污水处理厂(以下简称为“园区污水厂”)出水中PFASs浓度及占比,未检出参数浓度以1/2检出限计算。该园区污水厂出水中PFASs上午、下午质量浓度分别为126.9、119.7 ng/L,平均质量浓度为123.3 ng/L。孙伯琳等^[12]研究表明,某市6家污水处理厂出水PFASs质量浓度为67.4~158 ng/L。周珍等^[6]研究表明,武汉10家污水处理厂(工业和生活)中除一家污水处理厂出水PFASs质量浓度为极高值12 700 ng/L,该污水处理厂主要处理化工、新材料、电子等行业的工业废水;其他9家污水处理厂出水质量浓度为57.5~276 ng/L。Mu等^[13]研究显示,中国148个城市污水处理厂出水中PFASs质量浓度为2.4~1 088.5 ng/L。综上,园区污水厂出水PFASs在全国范围内处于相对较低水平。

调查显示,园区污水处理厂出水中PFOA、PFOS平均质量浓度分别为13.2、24.9 ng/L。武汉市污水

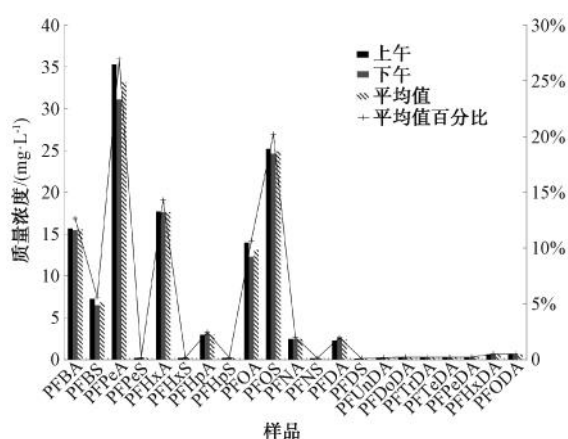


图2 HX化工园区污水处理厂排污口中PFASs浓度及占比
Fig. 2 Concentration and Proportion of PFASs in Outfall of WWTP in HX Chemical Park

污水处理厂出水中PFOA、PFOS质量浓度中位值分别为9.36、1.70 ng/L,极高值为270、1072 ng/L^[6]。全国148个城市污水处理厂出水中PFOA、PFOS平均质量浓度分别为22.56、6.86 ng/L^[13]。马洁等^[14]对全国10个城市17家污水处理厂出水监测,PFOA、PFOS质量浓度分别为1.25~162.76 ng/L、ND(未检出)~19.69 ng/L,PFOA、PFOS质量浓度中位值分别为11.54、4.04 ng/L。表明园区污水厂出水PFOS在国内处于较高水平。

园区污水厂排污口PFASs具有以下特点:(1)短链PFASs(C4~C6)浓度占比(均值为59.9%)>中链PFASs(C7~C8)浓度占比(均值为33.6%)>长链PFASs(C9以上)浓度占比(均值为6.5%)。马洁等^[14]研究表明,在部分污水厂短链PFASs替代PFOS成为污水处理厂的主要污染物,与本次调查结果一致。(2)排污口以PFOS和PFPeA为主,分别占总PFASs的20.2%(均值)和26.9%(均值)。PFBA、PFHxA、PFOA浓度占比接近,分别为12.7%(均值)、14.3%(均值)、10.7%(均值)。长链PFASs大部分未检出。这可能是由于短链PFASs的生产和消费比长链PFASs更为普遍^[15],或者长链PFASs及其前体化学品的降解导致了短链PFASs的生成^[16-17]。

我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定饮用水中PFOS和PFOA限值为40 ng/L和80 ng/L。园区污水厂出水PFOS、PFOA、PFPeA平均质量浓度分别24.9、13.2、33.2 ng/L,低于该限值要求。金磊^[18]研究表明,太浦河水体中PFASs质量浓

度为7.43~120.46 ng/L。其中PFOA是主要检出种类,最大检出质量浓度为42.94 ng/L。Zheng等^[19]研究表明,长江下游江苏至上海段PFASs质量浓度为31~900 ng/L,主要以PFPeA和PFOA为主,PFOA、PFOS、PFPeA质量浓度分别为0.7~1.96、2.9~21.4、6.1~854 ng/L。调查结果显示,园区污水处理厂排污口PFASs中主要成分特征与长江水体类似,都以短链为主。这一结果表明短链替代效应,PFASs有向短链污染发展的趋势。

(2) NP、BPA 及衍生物、PCP 等酚类

图3为园区污水处理厂排污口NP、BPA类及衍生物、PCP等酚类浓度,未检出参数浓度以1/2检出限计算。园区污水处理厂出水中4种烷基酚仅4-t-NP检出,上午、下午检测质量浓度分别为73.1、119 ng/L(均值为96.1 ng/L)。BPA、BPB、TBBPA均未检出。王天琦等^[20]监测江西省某地的地表水、生活污水以及工业废水中9种烷基酚与BPA,4-t-NP质量浓度分别为18、490、720 ng/L,BPA质量浓度分别为51、160、210 ng/L,高于本次调查结果。周开茹等^[7]对东莞市两家城市污水处理厂进行了检测,出水中NP的质量浓度分别为808、61.8 ng/L,BPA的质量浓度分别584、12.6 ng/L,均高于本次调查结果。

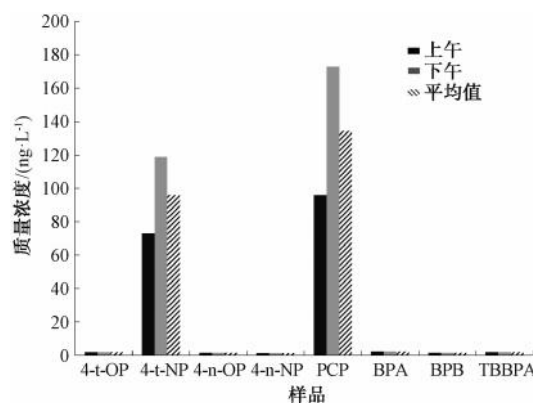


图3 HX化工园区污水处理厂排污口酚类浓度
Fig. 3 Concentration of Phenolic Compounds in Outfall of WWTP in HX Chemical Park

园区污水处理厂出水中PCP质量浓度为96、173 ng/L(均值为135 ng/L),远低于《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)所规定排放限值(0.5 mg/L)和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)所推荐限值(0.009 mg/L)。

(3) PAEs

园区污水处理厂出水中 7 种 PAEs 均未检出。古文等^[8]监测江苏省 4 家化工园区污水处理厂出水中 PAEs, 质量浓度为 598~3 201 ng/L。与调查结果表现出不同特征。卢定坤等^[21]研究表明, 长江流域饮用水源地和国控断面中检出的 PAEs 质量浓度为 49.9~6 018 ng/L。

(4) 其他重点管控新污染物

园区污水处理厂出水 BDE-209、SCCP、 C_4Cl_6 、DTMC、2,4-DTMC、cis-DP、anti-DP 均未检出。

2.2 化工园区污水处理厂排污口新污染物监测结果与管控要求相符性分析

生态环境部发布的《重点管控新污染物清单(2023 年版)》要求自 2024 年 1 月 1 日起禁止生产、加工、使用的新污染物中 BDE-209、SCCP、 C_4Cl_6 、DTMC、PFHxS、cis-DP、anti-DP 均未检出, PFOS 和 PCP 均有极低浓度检出。PFOS 来源主要为电镀、消防、电子等行业^[22]。PCP 属于内分泌干扰物, 广泛应用于杀虫、除草、防腐剂等行业^[23]。园区污水处理厂出水中检出的 PFOS 和 PCP 可能是园区历史存量防腐剂、消防或电子材料等的存在导致。后续 PFOS 和 PCP 相关产业继续出清后这两类物质不会有新增使用, 排污口中浓度将进一步降低。

《重点管控新污染物清单(2023 年版)》限制使用的新污染物中, PFOA 平均质量浓度为 13.2 ng/L, 远低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) 限值(80 ng/L)。PFOA 在纺织、皮革及其他涂层材料行业有广泛应用^[24]。园区污水处理厂出水中存在低浓度检出 PFOA 属于正常现象。园区污水处理厂排污口出水中 4-t-OP、4-n-OP、4-n-NP 均未检出, 4-t-NP 平均质量浓度为 96.1 ng/L, 4-t-NP 尚无排放标准及限值要求。

PAEs 作为增塑剂, 在塑料制品、食品包装、医药包装等行业有广泛应用^[21]。DBP、BBP、DEHP、DNOP、DIDP、DINP、DIBP 属于《第一批化学物质环境风险优先评估计划》中物质。《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 规定 DBP、DNOP 排放限值都为 0.1 mg/L。园区污水处理厂出水中以上 7 种 PAEs 均未检出, 符合相关管控要求。

BPA 主要来源于电子产品、食品饮料容器等行业^[25]。BPA 属于《第一批化学物质环境风险优先

评估计划》中物质。《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572—2015) 要求合成树脂及其生产设施的废水中 BPA 直接、间接排放限值都为 0.1 mg/L。TBBPA 是 BPA 的衍生物, 主要用于聚碳酸酯、环氧树脂、酚醛树脂、塑料、纺织品等材料的阻燃, 以及联合剂和涂料中的增塑剂^[26]。园区污水处理厂排污口中 BPA、BPB、TBBPA 均未检出, 符合国内现有的管控要求。

园区污水处理厂排污口中新污染物基本符合现有管控要求。调查显示, 《新污染物治理行动方案》和《重点管控新污染物清单(2023 年版)》的出台对新污染物治理成效可能正在显现。

2.3 化工园区污水处理厂排污口新污染物风险评估

采用 RQ 法对 HX 化工园区污水处理厂排污口检出但无排放标准的 PFASs (PFBA、PFBS、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFDA)、4-t-NP, 开展出水生态风险评估, 其上午和下午出水生态风险如图 4 所示。

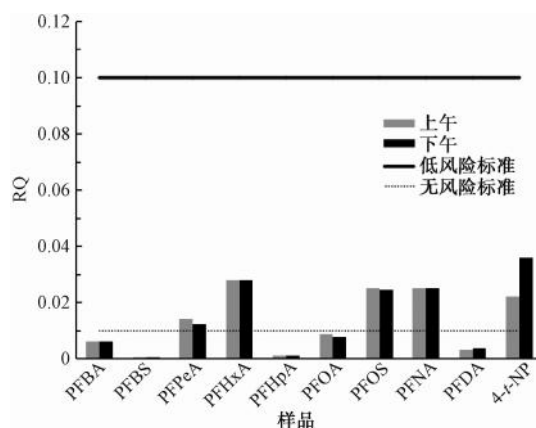


图 4 生态风险评估结果

Fig. 4 Assessment Results of Ecological Risk

评估中新污染物的 RQ 值均小于 0.1, 无中、高风险等级, PFASs 风险等级与 Mu 等^[13]城市污水处理厂调查结果一致。园区污水处理厂排污口仅 PFPeA、PFHxA、PFOS、PFNA、4-t-NP 为低风险等级, PFBA、PFBS、PFHpA、PFOA、PFDA 为无风险等级。但由于 PFASs 多种物质检出, 后续还需考虑其复合毒性的影响^[27], 并持续关注园区 4-t-NP 排放情况。

3 结论

(1) 园区污水处理厂排污口 PFASs 平均质量浓度为 123.3 ng/L, 短链 PFASs 浓度占比(均值为

59.9%)>中长链浓度占比(均值为33.6%)>长链PFASs浓度占比(均值为6.5%)。排污口PFASs以PFOS和PFPeA为主,平均质量浓度分别为24.9、33.2 ng/L,分别占总PFASs的20.2%(均值)、26.9%(均值)。PFBA、PFHxA、PFOA浓度占比接近,分别为12.7%(均值)、14.3%(均值)、10.7%(均值)。长链PFASs大部分未检出。园区污水处理厂出水中4种烷基酚仅4-t-NP检出,平均质量浓度为96.1 ng/L,PCP平均质量浓度为135 ng/L。BPA、BPB、TBBPA、7种PAEs、BDE-209、SCCP、C₄Cl₆、DTMC、2,4-DTMC、cis-DP、anti-DP均未检出。

(2)园区污水处理厂排污口10种重点管控新污染物、PAEs及BPA等均符合现有的管控要求。《新污染物治理行动方案》和《重点管控新污染物清单(2023年版)》的出台对新污染物治理成效可能正在显现。

(3)园区污水处理厂排污口新污染物生态风险较低,其中PFPeA、PFHxA、PFOS、PFNA、4-t-NP为低风险等级,PFBA、PFBS、PFHpA、PFOA、PFDA为无风险等级。后期需持续关注PFASs多种物质的复合毒性影响和园区污水处理厂4-t-NP排放情况。

参考文献

- [1] 韦正峥, 向月皎, 郭云, 等. 国内外新污染物环境管理政策分析与建议[J]. 环境科学研究, 2022, 35(2): 443-451.
WEI Z Z, XIANG Y J, GUO Y, et al. Analysis and suggestions of environmental management policies of new pollutants at home and abroad[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, 35(2): 443-451.
- [2] 李秋爽, 於方, 曹国志, 等. 新污染物治理进展及“十四五”期间和长期治理思路研究[J]. 环境保护, 2021, 49(10): 13-19.
LI Q S, YU F, CAO G Z, et al. Progress of the governance of emerging pollutants and suggestions for governance during the 14th Five-Year plan and long-term period[J]. Environmental Protection, 2021, 49(10): 13-19.
- [3] 周骏, 裘一鸣, 张淑敏, 等. 人工湿地对长江水源新污染物的去除效果[J]. 净水技术, 2023, 42(9): 61-66, 94.
ZHOU J, QIU Y M, ZHANG S M, et al. Efficiency of constructed wetlands for emerging contaminants removal in water sources of Yangtze River[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(9): 61-66, 94.
- [4] 刘宝印, 荀斌, 黄宝荣, 等. 我国水环境中新污染物空间分布特征分析[J]. 环境保护, 2021, 49(10): 25-30.
LIU B Y, XUN B, HUANG B R, et al. Spatial differentiation characteristics of new pollutants in China's water environment [J]. Environmental Protection, 2021, 49(10): 25-30.
- [5] 李敏, 蔡凤珊, 秦瑞欣, 等. 重庆市典型行业废水中16种全氟化合物污染特征[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(5): 44-58.
LI M, CAI F S, QIN R X, et al. Pollution status of sixteen per- and polyfluoroalkyl substances in wastewater of typical industries in Chongqing City[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(5): 44-58.
- [6] 周珍, 胡宇宁, 史亚利, 等. 武汉地区水环境中全氟化合物污染水平及其分布特征[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(3): 425-433.
ZHOU Z, HU Y N, SHI Y L, et al. Occurrence and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances in waste water and surface water samples in Wuhan[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(3): 425-433.
- [7] 周开茹, 龚剑, 熊小萍, 等. 污水处理厂中典型内分泌干扰物的去除效果研究[J]. 生态环境学报, 2018, 27(9): 1732-1740.
ZHOU K R, GONG J, XIONG X P, et al. Remove of typical endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, 27(9): 1732-1740.
- [8] 古文, 汪贞, 梁梦园, 等. 江苏省典型化工园区7种邻苯二甲酸酯污染特征及风险评估[J]. 生态与农村环境学报, 2023, 39(11): 1504-1514.
GU W, WANG Z, LIANG M Y, et al. Pollution characteristics and risk assessment of seven phthalate esters in typical chemical industry parks in Jiangsu Province[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2023, 39(11): 1504-1514.
- [9] 马妍, 陈祥强, 张波涛, 等. 基于综合评分法和风险商值法筛选长江流域特征污染物及不同介质中的风险污染物[J]. 环境科学, 2024, 45(9): 5214-5226.
MA Y, CHEN X Q, ZHANG B T, et al. Screening of characteristic pollutants and risk pollutants in different media in the Yangtze River basin using comprehensive evaluation and risk quotient methods[J]. Environmental Science, 2024, 45(9): 5214-5226.
- [10] 张静, 王燕飞, 林军, 等. 广东省典型水环境壬基酚生态风险评估研究[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(3): 180-188.
ZHANG J, WANG Y F, LIN J, et al. Ecological risk assessment of nonylphenol in a typical water environment in Guangdong Province[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(3): 180-188.
- [11] 陈典, 张照荷, 赵微, 等. 北京市再生水灌区地下水中典型全氟化合物的分布现状及生态风险[J]. 岩矿测试, 2022, 41(3): 499-510.
CHEN D, ZHANG Z H, ZHAO W, et al. The occurrence, distribution and risk assessment of typical perfluorinated

- compounds in groundwater from a reclaimed wastewater irrigation area in Beijing[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(3): 499–510.
- [12] 孙伯琳, 张欢燕, 周亚康. 高效液相色谱串联质谱法测定某市污水处理厂进出水中的全氟化合物[J]. *环境监控与预警*, 2020, 12(5): 87–92.
- SUN Z L, ZHANG H Y, ZHOU Y K. Research on perfluorinated compounds in and of wastewater treatment plants HPLC-MS/MS [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2020, 12(5): 87–92.
- [13] MU H, LI J, CHEN L, et al. Distribution, source and ecological risk of per- and polyfluoroalkyl substances in Chinese municipal wastewater treatment plants [J]. *Environment International*, 2022, 167: 107447. DOI: 10.1016/j.envint.2022.107447.
- [14] 马洁, 陈红瑞, 王娟, 等. 4 种短链全氟化合物替代物在城市污水处理厂的污染特征研究[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(3): 191–202.
- MA J, CHEN H R, WANG J, et al. Pollution characteristics of four short chain perfluorinated compound substitutes in municipal wastewater treatment plant [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(3): 191–202.
- [15] ATEIA M, MAROLI A, THARAYIL N, et al. The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review [J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 866–882. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.186.
- [16] CHEN H, PENG H, YANG M, et al. Detection, occurrence, and fate of fluorotelomer alcohols in municipal wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(16): 8953–8961.
- [17] DAUCHY X, BOITEUX V, BACH C, et al. Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 576: 549–558. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.130.
- [18] 金磊. 黄浦江上游太浦河水源水体中全氟化合物赋存特征及风险评价[J]. *净水技术*, 2021, 40(1): 54–59.
- JIN L. Risk assessment and occurrence characteristics of PFCs in water body of Taipu water source in upstream of Huangpu River [J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(1): 54–59.
- [19] ZHENG B, LIU X, GUO R, et al. Distribution characteristics of poly- and perfluoroalkyl substances in the Yangtze River Delta [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 61(11): 97–109.
- [20] 王天琦, 徐巧, 李剑, 等. SPE 结合 LC-MS/MS 检测水质中的 9 种烷基酚与双酚 A [J]. *给水排水*, 2023, 59(s1): 529–534.
- WANG T Q, XU Q, LI J, et al. Simultaneous determination of 9 alkyl phenols and bisphenol A in water by SPE combined with LC-MS/MS [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2023, 49(s1): 529–534.
- [21] 卢定坤, 翟婉盈, 谭凌智, 等. 长江流域饮用水水源地及国控断面邻苯二甲酸酯赋存状况调查及生态风险评估[J]. *环境监控与预警*, 2023, 15(6): 1–9.
- LU D K, ZAI W Y, TAN L Z, et al. Investigation and environmental risk assessment of phthalates in drinking water sources and state-controlled sections in the Yangtze River basin [J]. *Environmental Monitoring and forewarning*, 2023, 15(6): 1–9.
- [22] DASU K, XIA X, SIRIW ARDEN A D, et al. Concentration profiles of per- and polyfluoroalkyl substances in major sources to the environment [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 301: 113879.
- [23] 王以燕, 袁善奎, 李富根, 等. 五氯酚钠的境内外管理概况 [J]. *农药*, 2014, 53(5): 379–381.
- WANG Y Y, YUAN S K, LI F G, et al. Situation of the management of sodium pentachlorophenolate at home and abroad [J]. *Agrochemicals*, 2014, 53(5): 379–381.
- [24] 夏晓慧, 牛增元, 姚鹏, 等. 皮革中全氟化合物检测技术研究进展[J]. *皮革科学与工程*, 2019, 29(2): 33–39.
- XIA X H, NIU Z Y, YAO P, et al. Progress in the detection technology of perfluorinated compounds in leather [J]. *Leather science and engineering*, 2019, 29(2): 33–39.
- [25] SIRASANAGANDLA S R, AL-HUSEINI I, SAKR H, et al. Natural products in mitigation of bisphenol A toxicity: Future therapeutic use [J]. *Molecules*, 2022, 27(17): 5384. DOI: 10.3390/molecules27175384.
- [26] PHILIP WEXLER. *Encyclopedia of toxicology (Fourth Edition)* [M]. Pittsburgh: Academic Press, 2024.
- [27] 陈俊男, 李馨, 任国梁, 等. 海口市污水处理厂中精神活性物质的污染时空分布特征和生态风险[J]. *环境科学研究*, 2024, 37(8): 1769–1778.
- CHEN J N, LI X, REN G L, et al. Spatial and temporal distribution and ecological risk of psychoactive substances in the wastewater treatment plants in Haikou City [J]. *Environmental Science*, 2024, 37(8): 1769–1778.