

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20180418001

李成辉, 张冬蕊, 李胜红, 等. 污水处理厂中有机磷酸酯的研究进展[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(6): 32-46

Li C H, Zhang D R, Li S H, et al. A review on the occurrence of organophosphate esters in wastewater treatment plants [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(6): 32-46 (in Chinese)

污水处理厂中有机磷酸酯的研究进展

李成辉, 张冬蕊, 李胜红, 朱芬芬*, 董仪

中国人民大学环境学院, 北京 100872

收稿日期: 2018-04-18 录用日期: 2018-05-07

摘要: 有机磷酸酯(OPEs)作为阻燃剂和增塑剂被广泛用于建筑、电子、化学和纺织等行业中。由于有机磷酸酯大多以物理方法掺加于产品中,更易被释放进入环境中。有机磷酸酯具有神经毒性、致癌性和基因毒性,关于有机磷酸酯产生、迁徙和削减的研究受到了学界的广泛注意。污水处理厂作为地表水环境中污染物的重要来源,在有机磷酸酯进入环境的过程中发挥了重要作用。本文总结了各国污水处理厂中有机磷酸酯研究现状,随着技术的发展被监测的有机磷酸酯种类越来越多;欧洲国家污水中有机磷酸酯检出的最高浓度普遍高于其他国家和地区;极性有机磷酸酯更倾向于转移至污水中,非极性的更倾向于吸附到污泥中;氯代有机磷酸酯普遍去除率很低,有的经过污水处理工艺反而增加,烷基和芳基有机磷酸酯有较高的去除率。

关键词: 有机磷酸酯;阻燃剂;污水处理厂;污水;污泥

文章编号: 1673-5897(2019)6-032-15 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

A Review on the Occurrence of Organophosphate Esters in Wastewater Treatment Plants

Li Chenghui, Zhang Dongrui, Li Shenghong, Zhu Fenfen*, Dong Yi

School of Environment & Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China

Received 18 April 2018 accepted 7 May 2018

Abstract: Organophosphate esters (OPEs) have been widely used as the flame retardants or plasticizers in construction, electronics, chemical, and textile industries. OPEs could be easily released into environment because they are usually mixed into products by physical method. Due to the neurotoxicity, carcinogenicity, and genotoxicity of OPEs, great attention has been paid to the production, migration, and reduction of OPEs. As one of the most important sources of OPEs in environment, sewage treatment plants played a great role in the entrance of OPEs into the water environment. This paper reviewed the existing studies on OPEs in sewage treatment plants worldwide. It shows that, more and more species of OPEs have been identified with the development of monitoring technology. The concentrations of OPEs in European countries are higher than those in other countries and regions. During the sewage treatment process, polar OPEs tend to be transferred into effluent while the non-polar OPEs are usually adsorbed by sludge. Sewage treatment cannot effectively remove chlorinated OPEs. On the contrary, the concentration of chlorinated OPEs could be raised in the treated sewage. However, the alkyl OPEs and aryl OPEs could be effi-

基金项目:北京市自然科学基金项目(8172029)

作者简介:李成辉(1992—),男,硕士研究生,研究方向为固体废物处理处置及资源化, E-mail: lichenghui@ruc.edu.cn

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: zhufenfen@ruc.edu.cn

ciently removed through the sewage treatment process.

Keywords: organophosphate esters; flame retardants; wastewater treatment plants; wastewater; sewage sludge

有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)由于其优异的性能而广泛用于建筑材料、电子产品、塑料制品、家庭装饰品和纺织品中。在生产生活中,有机磷酸酯还多用作消泡剂^[1]、非离子萃取剂^[2]和核燃料萃取剂^[3-4]、增塑剂以及阻燃剂^[5-6]。表1列出了常见的有机磷酸酯的理化性质参数。

随着各个国家和地区对消防安全要求的不断提高,阻燃剂的使用日趋频繁与广泛。但常规溴系阻燃剂由于其在环境中的持久性、生物累积性和生物毒性,已被禁止使用。最早在1973年,在印刷电路板中使用的多氯联苯被禁止生产^[7]。在欧洲,五溴联苯醚、八溴联苯醚和十溴联苯醚分别在2003年^[8]和2008年^[9]被禁止生产。作为多溴联苯醚的替代品,磷系阻燃剂的生产量和使用范围因此大大增加。

根据研究显示,2013年,全球阻燃剂消费量超过200万t。根据Ceresana的报告,由于全球安全标准不断提高且阻燃剂使用量增加,预计全球阻燃剂市场将增加至58亿美元。自2010年,亚太地区是阻燃剂最大的市场,约占全球需求量的41%,其次是北美和西欧^[10]。阻燃剂在生产建筑行业中的应用最为广泛,如由在塑料制成的管道和电缆中^[11]。

虽然磷系阻燃剂被认为是溴系阻燃剂最适合的替代品,但一些有机磷阻燃剂也具有环境持久性、生物累积性和毒性。氯代有机磷酸酯通常难以降解,例如磷酸三氯丙酯(TCPP)、磷酸三氯乙酯(TCEP)、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯(TDCP)和磷酸三(2,3-二氯丙基)酯(V6)^[12-15]。一些非卤素磷系阻燃剂也难以降解,如二乙基次膦酸。据报道,磷酸三苯酯(TPhP)、TDCP和TCEP具有神经毒性^[16-18]。TCPP、TCEP、磷酸三甲苯酯(TCP)和TDCP被认为可能致癌^[16,18-20]。间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(RDP)、过氧化二枯基(DCP)、TCP、TCEP和V6被认为具有生殖毒性^[15,18,21-24]。RDP、TPhP、DCP、TDCP和V6被认为会造成染色体异常^[14,22]。

有机磷酸酯多存在于添加型阻燃剂中,有机磷酸酯分子与聚合物混合而非以化学键结合形式存在^[25],在使用过程中会释放到环境中。自20世纪80年代起,已有研究表明有机磷酸酯向水环境中的释放^[26-28];亦有研究涉及空气中有机磷酸酯的浓度^[29-31]。在生物样品如动物样品中有机磷酸酯的浓

度检测多有研究^[32-36]。对于人体,在尿液^[37]、血浆^[38]、血清^[39]、母乳^[40]和胎盘^[41]等中都检测到不同浓度的有机磷酸酯。

研究表明,污水处理厂出水可能是水环境中有机磷酸酯的主要来源^[42-43]。同时,世界各国正在大力开展循环水厂的建设(如中国、美国、日本、澳大利亚和以色列等)。以中国为例,北京市城区大部分城市污水处理厂都已升级为再生水厂,利用污水处理厂出水作为水源生产再生水,该再生水用于补充城市景观和城市绿化用水(如朝阳公园、大观园、陶然亭、万泉河、南护城河和奥运中心区等水域),亦回用作农业灌溉(大兴区、通州区等的部分农田灌溉)等。有机磷酸酯作为具有生物累积性和毒性的新兴污染物,如果在污水厂/再生水厂中不能得到有效控制,将会有很大的环境生态风险。但目前,无论是再生水厂或是循环水厂,污水与污泥中有机磷酸酯的相关研究仅处于起步阶段,因此,深入了解研究污水处理厂中包括有机磷酸酯在内的潜在的有害物质的环境行为是势在必行的。

1 污水及污水处理过程中有机磷酸酯的研究进展 (The occurrence of organophosphate esters in sewage and sewage treatment process)

1.1 德国

Fries和Püttmann^[42]对法兰克福市一座城市污水处理厂的进水和出水进行检测,检测到3种有机磷酸酯,分别是磷酸三丁酯(TBP)(进水浓度5 029 ng·L⁻¹,出水浓度1 489 ng·L⁻¹)、TCEP(进水浓度21 090 ng·L⁻¹,出水浓度33 783 ng·L⁻¹)和磷酸三(丁氧乙基)酯(TBEP)(进水浓度12 762 ng·L⁻¹,出水浓度542 ng·L⁻¹)。检测结果显示,TBP和TBEP经过污水处理厂的处理有较大的削减(分别为70.4%、95.8%),而TCEP的浓度有所增加(增加了60.2%)。该污水处理厂出水中有机磷酸酯的浓度要高于大多数河流,污水处理厂的出水应是自然水体中有机磷酸酯的主要来源。Fries和Püttmann^[44]进一步对德国另外4座污水处理厂的进水和出水进行了研究,结果显示,TCEP经过污水处理厂的处理有一定的去除,其中进水和出水中污染物的最小浓度分别是15 404和352 ng·L⁻¹。市政污水处理厂和工业废水处理厂对不同类型有机磷酸酯的去除效果存在明显差异。市政污

表 1 有机磷酸酯 (OPEs) 的理化性质
Table 1 Physicochemical properties of organophosphate esters (OPEs)

中文名 Compound Chinese name	英文名 Compound English name	简称 Abbreviation	CAS 号 CAS No.	沸点/℃ Boiling point/℃	熔点/℃ Melting point/℃	闪点/℃ Flash point/℃	25 °C 水中 溶解度 (mg·L ⁻¹) Solubility in water at 25 °C (mg·L ⁻¹)	25 °C 蒸汽压 /mm Hg Vapor pressure at 25 °C /mm Hg	25 °C 亨利常数 (atm·m ³ ·mol ⁻¹) Henry's Law constant at 25 °C (atm·m ³ ·mol ⁻¹)	log K _{ow} Soil adsorption coefficient (log K _{oc})	土壤吸附系数 (log K _{oc})	生物富集系数 (BCF) Bioaccumulation /Bioconcentration factor (BCF)
磷酸三氯乙酯	Tri(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	1115-96-8	351	-55	202	7.00×10 ³	1.1×10 ⁻⁴	3.3×10 ⁻⁶	1.44	2.48	1.37
三(氯异丙基)磷酸酯	Tris(chloroisopropyl) phosphate	TCIPP	13674-84-5	359	72	218	1.60×10 ³	0.75	6.0×10 ⁻⁸	2.59	2.21	8.51
磷酸三氯丙酯	Tris(chloropropyl) phosphate	TCPP	1067-98-7	342	-40	312	1.60×10 ³	1.9×10 ⁻⁶	6.0×10 ⁻⁸	2.59	2.71	42.40
磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	Tri(dichloropropyl) phosphate	TDCP	13674-87-8	457	88	378	1.5	7.4×10 ⁻⁸	2.6×10 ⁻⁹	3.80	2.35	13.50
磷酸三甲酯	Trimethyl phosphate	TMP	512-56-1	197	-10	84	3.00×10 ⁵	5.6×10 ⁻³	2.5×10 ⁻⁷	-0.65	1.10	3.16
磷酸三乙酯	Triethyl phosphate	TEP	78-40-0	216	-56	116	5.00×10 ⁵	0.29	3.5×10 ⁻⁶	0.80	1.68	3.88
磷酸三异丁酯	Tri-iso-butyl phosphate	TIBP	126-71-6	264	16	126	3.72	1.3×10 ⁻²	2.8×10 ⁻⁴	3.60	3.05	391.00
磷酸三丁酯	Tri-n-butyl phosphate	TnBP	126-73-8	289	-80	146	280	1.1×10 ⁻³	1.5×10 ⁻⁷	4.00	3.28	1.03×10 ³
磷酸三丁氧基乙酯	Tributoxyethyl phosphate	TBEP	78-51-3	414	-70	159	1.20×10 ³	2.1×10 ⁻⁷	1.2×10 ⁻¹¹	3.65	4.38	1.08×10 ³
磷酸三辛酯	Tri(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP	78-42-2	220	87	207	0.6	2.0×10 ⁻⁶	9.6×10 ⁻⁵	9.49	6.87	1.0×10 ⁶
磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	TPhP	1115-86-6	370	49	220	1.9	1.2×10 ⁻⁶	3.3×10 ⁻⁶	4.59	3.72	113.00
磷酸三甲苯酯	Tricresyl phosphate	TCP	1330-78-5	439	77	232	0.36	1.8×10 ⁻⁷	9.2×10 ⁻⁷	5.11	4.35	8.56×10 ³
磷酸三丙酯	Tri-n-propyl phosphate	TPP	513-08-6	254	27	121	827	2.9×10 ⁻²	8.2×10 ⁻⁶	2.67	2.83	63.10

水处理厂能较好去除 96% 的 TBP, 而工业废水处理厂则能有效削减 TCEP(100%) 和 TBEP(91.5%)。尽管污水处理厂对部分有机磷酸酯的去除率较高, 但出水中的污染物浓度依然高于自然水环境, 再次表明污水处理厂的出水是水环境中有机磷酸酯的重要来源。

德国鲁尔河是欧洲最重要的饮用水源之一, 其水质较好, 但 Andresen 等^[16]研究发现, 该河流中依然存在有机磷酸酯。通过比对污水处理厂排水口上游和下游的水样发现, 上游的有机磷酸酯浓度要远低于下游。这进一步论证了污水处理厂是河流中有机磷酸酯的主要污染来源。由于在德国的工业生产中已逐步淘汰 TCEP 和 TDCP, 因而大量用作替代的 TCP 是被测水样中最主要的污染物质。在此基础上, 他们还发现不同污水处理厂的人均排放 TCP 也存在显著差异。Meyer 和 Bester^[13]对 2 个污水处理厂中 7 种有机磷酸酯的去除效率进行了研究, 研究发现, 有机磷酸酯的去除主要发生在主曝气池中, 这可能归因于污泥的吸附及生物降解过程, 有机磷酸酯的去除效率与污水处理厂的工艺类型无关。研究还发现, 尽管氯代有机磷酸酯(TCP、TCEP 和 TDCP)在水处理过程中未被消除, 但这 2 个污水处理厂对非氯化衍生物依然呈现出削减作用(磷酸三异丁酯(TiBP)、磷酸三丁酯(TnBP)、TBEP 和磷酸三丙酯(TPP))。Bester^[43]对德国一个典型的污水处理厂污水和污泥中 TCP 的浓度同时进行了研究, 结果显示该物质去除效果有限。通过比较 20 个污泥样品, Bester 发现污泥中 TCP 的浓度极高, 必须妥善处理。比较 Andresen 等^[16]的结果发现, 样本中 TCP 浓度的变化规律是相似的。基于德国 TCP 的年消费量和污水处理厂的人均排放量计算, 德国 TCP 年消费量的 0.1% 会排入污水管道。

Rodil 等^[45]用液相色谱-串联质谱法测定了废水中的 11 种有机磷化合物, 并测试使用直接注射(不经过固相萃取)作为快速监测的方法。其中在进水和三级出水中都未检出 TPhP 和磷酸三辛酯(TEHP); 除氯代的 TCEP 无明显变化外, 三级出水中的其他物质均有减少(TCP、TDCP、TnBP、TBEP 分别减少了 16.1%、38.1%、78.0% 和 99.4%)。

文献中所提到的污水中有机磷酸酯的浓度如表 2 所示。最初, 有机磷酸酯的检测仅限于 TnBP、TCEP 和 TBEP 这 3 种。随后逐渐有更多种类的物质可以被检测, 如 TiBP、TCP、TDCP 和 TCP 等。不过也存在某些样品中未检测到目标化合物的情

况。由于缺乏相应的标准样品, 许多二酯和单酯尚不能进行定量分析。不同污水处理厂对于 TnBP 的去除效率在 56.7% ~ 99.6% 之间。在一定范围内, TnBP 的去除效率随着进水浓度的增加而增加。对于 TCEP 来说, 污水处理过程中将会引入来自于污水处理厂建材中的新的污染物, 最终导致出水中 TCEP 的浓度高于进水。同样的情况在 TCP 和 TDCP 的检测时也有发现。相比之下, TBEP 和 TiBP 更容易移除。

1.2 西班牙

Rodríguez 等^[46]研究了污水处理厂的进水和出水中有机磷酸酯的浓度。结果表明, 进水中被测目标物质中浓度最高的 TBEP 可以被有效去除。但浓度次高的 TiBP、TCEP 和 TCP 等物质不仅很难去除甚至其浓度还会增加。研究还表明, 无论是固相微萃取(SPME)还是传统的固相萃取(SPE)都无法有效富集 TEHP, 以获得可靠的数据, 新型 TEHP 富集技术亟待开发。Rodil 等^[47]分析了 3 个地区污水处理厂的水样后发现, 氯代有机磷酸酯(TCEP 和 TCP)没有得到去除, TnBP、TBEP 和一些二酯的去除效率较低。而 TDCP 的去除效率为 -120% (即没有去除效果反而浓度增加), 这可能是由于污水处理厂管道和处理设施的材料中释放了很多的该有机磷化合物。

Cristale 等^[48]以 5 个污水处理厂中 10 种有机磷酸酯为研究对象, 对常规活性污泥法和高级氧化工艺中有机磷酸酯的去除进行了研究。和其他研究结果类似, 氯代有机磷酸酯很难除去, 而芳基和烷基有机磷酸酯可以被完全去除。研究还发现, 在出水中检测到的一些有机磷酸酯具有非常低的 UV-C 光降解速率, 其中 TBEP、TnBP 和 TiBP 可以被 UV/H₂O₂ 和臭氧降解。而对于氯代化合物, 除了 TCP 在经臭氧降解后有少量去除外, 其他污染物都几乎没有被除去。相比之下, UV/H₂O₂ 工艺效率更高, 能够在一定程度上去除污水处理厂污水中检测到的所有有机磷酸酯阻燃剂, 而有机物的存在可能会影响过氧化氢与有机磷酸酯阻燃剂的接触。

表 3 列举了西班牙废水中有机磷酸酯的监测情况。与之前德国的研究相比, 被检测的有机磷酸酯种类有所增加, 而还有其他一些研究测定了污泥中污染物的浓度。与德国不同的是, 西班牙不同污水处理厂对部分有机磷化合物(TnBP、TBEP 和 TiBP)的去除效率波动幅度很大, 在 0% ~ 80% 之间。TCEP 基本上没有被去除, 甚至会有所增加。相似

表 2 文献中报道的德国污水厂中有机磷酸酯的浓度
Table 2 The concentration of organophosphate in sewage in Germany which is reported in the literature

采样点 Location of sampling		TnBP	TCEP	TBEP	TiBP	TCPP	TDCP	TPP	TPhP	TPPO	TEHP	RDP	BDP	年份 Year	参考文献 Reference
Wastewater	进水 Influent	5 029	21 090	12 762	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2001	[42]
	出水 Effluent	1 589	33 783	542	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
EKO Stahl AG (industrial)	进水 Influent	2 341	568	1 901	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2003	[44]
Eisenhüttenstadt (municipal)	出水 Effluent	235	nd	162	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	进水 Influent	19 941	1 123	8 165	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	出水 Effluent	694	557	775	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	进水 Influent	12 962	853	27 424	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Frankfurt/Oderdt (municipal)	出水 Effluent	50	286	7 178	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Manschnow (municipal)	进水 Influent	13 310	983	2 916	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Mean value (municipal)	出水 Effluent	1 121	214	913	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2004	[13]
	进水 Influent	15 404	986	12 835	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Sewage treatment plant A	出水 Effluent	622	352	2 955	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2005	[43]
	进水 Influent	1 200	290	3 700	1 300	2 000	100	130	—	—	—	—	—		
Sewage treatment plant B	出水 Effluent	520	350	440	160	3 000	130	70	—	—	—	—	—	2005	[45]
	进水 Influent	260	180	4 000	840	650	110	81	—	—	—	—	—		
Sewage treatment plant	出水 Effluent	100	370	400	78	820	150	20	—	—	—	—	—	2005	[43]
	进水 Influent	590	330	12 000	—	3 100	210	nd	nd	26	nd	nd	nd		
Sewage treatment plant	出水 Effluent	130	350	67	—	2 600	130	46	nd	46	nd	nd	nd	2005	[43]
	进水 Influent	—	—	—	—	520	—	—	—	—	—	—	—		
Sewage treatment plant	出水 Effluent	—	—	—	—	380	—	—	—	—	—	—	—	2005	[43]
	进水 Influent	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		

注: TPPO 表示三苯基氧化磷, RDP 表示间苯二酚双(磷酸二苯酯), BDP 表示双酚 A 双(二苯基磷酸酯); — 表示没有监测, nd 表示低于方法检测限。
Note: TPPO stands for triphenylphosphine oxide; RDP stands for resorcinol bis(diphenyl phosphate); BDP stands for bisphenol A bis(diphenyl phosphate); — means not measured; nd means not detected (below method detection limit).

点在于,这2个国家的污水处理过程中,TCPP都有少量去除。总的来说,两国污水处理厂有机磷酸酯的去除率差异很大。西班牙废水中的有机磷酸酯浓度低于德国。

1.3 中国

林亚英等^[51]率先对中国城市污水处理厂工艺不同阶段中有机磷酸酯的含量变化进行了研究。他们对A²O工艺中13种有机磷酸酯在不同季节的变化研究后发现,不同季节污水处理厂进水和出水中有机磷酸酯的主要类型差异不大。从浓度上看,春季有机磷酸酯的总浓度与夏季相同。在冬季,好氧池、二级出水和三级出水中有机磷酸酯浓度要低于其他季节。庞龙等^[52]研究了AO工艺对有机磷酸酯的去除。结果表明,污染物的去除主要发生在厌氧和好氧过程中,但不包括氯代有机磷酸酯。其中,TBEP和TPhP去除率较高,分别为85.1%、74.9%,TnBP也有一定的去除(29%)。分析显示,TBEP、TCPP和TCEP是最主要的污染物。

Gao等^[53]分析了7种有机磷酸酯,样品中只有3种被检出。与其他研究报道类似,污水处理厂无法有效去除含氯有机磷酸三酯。较高的TCPP浓度也反映了TCEP被市场逐渐淘汰。检测还发现,污水中TnBP含量较高,是环境中主要的有机磷酸酯污染物。梁航等^[54]开发了一种超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS),用于同时测定废水中的14种有机磷酸酯,并将该方法用于分析北京污水处理厂的进水和出水。检测发现,出水中磷酸三甲酯(TMP)、磷酸三乙酯(TEP)、TPhP、磷酸三甲苯酯(TCrP)和2-乙基己基二苯基磷酸酯(EHDP)的浓度要高于进水。出水中TMP的浓度为141 ng·L⁻¹,比进水中TMP的浓度高2.4倍。Shi等^[55]对自来水中的11种有机磷酸酯进行了分析,发现只对2种具有轻微的去效率。

何丽雄等^[56]对珠江、东江和广州市污水处理厂的有机磷酸酯含量进行了检测。结果发现,虽然主要污染物仍然是TBEP、TCPP和TCEP,但污水处理厂出水中有机磷酸酯的浓度要低于这2条河流中的浓度。Liang和Liu^[57]对北京采用先进技术的城市污水处理厂不同处理阶段有机磷酸酯的浓度进行了检测,通过建立质量流量和质量平衡,研究了污水处理厂有机磷酸酯的行为。污水中含有长链烷基和芳香族基团的疏水性有机磷酸酯通过活性污泥处理后大部分被生物降解,部分被悬浮固体颗粒吸附,剩

余的有限部分转移到二级出水中排出。同时,具有短非氯化/氯化烃链的亲水性有机磷酸酯大部分停留在水相中与二级出水一起排出,在活性污泥处理期间仅有有限的部分被生物降解或转移到脱水污泥中。同样的,TCEP和TCPP没有被去除,甚至有所增加。Tsao等^[58]测定了台湾污水处理厂进水和出水中的TnBP和TEHP,TEHP未检出,TnBP的去除率为82.6%。Zeng等^[59]检测了19个污水处理厂的进出水,共检出11种有机磷酸酯。

表4列举了中国污水中有机磷酸酯的研究情况。虽然国内对污水处理厂有机磷酸酯浓度的研究起步较晚,但值得肯定的是,有关中国污水处理厂的有机磷酸酯浓度(包括溶解和吸附形式)的早期研究已经开展。文献报道的中国污水中有机磷酸酯的浓度如表5所示。

1.4 其他国家和地区

Clark等^[60]对美国新泽西州的3个公有污水处理厂的出水进行了检测。结果表明,在323种被测物质中含有12种增塑剂,包括TBP和TBEP。这2种有机磷化合物的浓度高达几十μg·L⁻¹。

同样,Paxéus^[61]分析了3家瑞典污水处理厂的废水,并在137种化合物中检测出了阻燃剂和增塑剂(TBP、TPhP和EHDP)。这些物质的浓度也达到了μg·L⁻¹水平。文献还指出,增塑剂和阻燃剂是污水中的主要污染物。研究表明,在所检测的多种重金属和新型污染物中筛选出了9种有机磷酸酯物质^[62]。在所研究的瑞典3座污水处理厂中,最高浓度可达28 110 ng·L⁻¹。Marklund等^[63]研究了来自瑞典11个污水处理厂污水中的12种有机磷酸酯。他们认为有1/2的污染物随排放水排入接纳水体中,而污泥中只剩下1%的污染物。Reemtsma等^[64]在4个欧洲国家(奥地利、比利时、德国和西班牙)的8个污水处理厂检测了42种化合物(其中就包括TCPP和TCEP),并计算每个化合物的水循环扩散指数(WCSI)。随着WCSI的增加,不同流域地表水样中的极性污染物浓度逐渐增加。奥地利调查了16个市政污水处理厂中的9种有机磷酸酯,并根据服务人数将这些污水处理厂分为3类^[64]。但是结果表明,污染物浓度与污水处理厂服务人口之间不存在明显关系。

Kim等^[65]也在韩国的污水处理厂的出水中发现了TCEP等内分泌干扰物。尽管他们所研究的26种物质中只检测出1种,但TCEP在反渗透(RO)、纳

表 3 西班牙污水处理厂中所研究的有机磷酸酯的种类
Table 3 Studies on the occurrence of OPEs in wastewater in Spain

所研究的化合物种类 Compounds studied	基质类型 Type of matrix	年份 Year	参考文献 References
TnBP, TCER, TBEP, TiBP, TCPr, TPhP	污水处理厂进出水 Influent and effluent of one WWTP	2006	[46]
TnBP, TCER, TBEP, TiBP, TCPr	4 个污水处理厂出水 Effluent of four WWTPs	2007	[49]
TnBP, TBEP, TiBP, TCPr, TDCr, TPr	3 个污水处理厂出水 Effluent of three WWTPs	2008	[50]
TnBP, TCER, TBEP, TiBP, TCPr, TDCr, TPhP, TEPr, TPrP, TCPr, DEHP, DPhP	2 个污水处理厂进出水 Influent and effluent of two WWTPs	2012	[47]
TnBP, TCER, TBEP, TiBP, TCPr, TDCr, TPhP, TEHP, TMPr, EHDP	5 个污水处理厂进出水 Influent and effluent of five WWTPs	2016	[48]

注: TPPr 表示磷酸三丙酯, TCPr 表示磷酸三甲苯酯, DEHP 表示二乙基己基磷酸酯, DPhP 表示邻苯二甲酸二苯酯, EHDP 表示 2-乙基己基二苯基磷酸酯。
Note: TPPr stands for tripropyl phosphate; TCPr stands for tricresyl phosphate; DEHP stands for diethylhexyl phosphate; DPhP stands for diphenyl phthalate; EHDP stands for 2-ethylhexyl diphenyl phosphate.

表 4 中国污水处理厂中所研究的有机磷酸酯的种类
Table 4 Studies on the occurrence of OPEs in wastewater in China

所研究的化合物种类 Compounds studied	基质类型 Type of matrix	年份 Year	参考文献 References
TMP, TEPr, TCER, TBEP, TiBP, TCPr, TDCr, TPhP, TEHP, TPPO, TCPr	污水处理厂各工艺流程水样 Water samples at all stages of one WWTP	2011	[54]
TBP, TBEP, TCER, TCPr, TDCr, TPhP, TTP	污水处理厂出水 Effluent of one WWTP	2013	[52]
TCER, TPPr, TCPr, TnBP, TPhP, TCPr, TEHP	污水处理厂进出水 Influent and effluent of one WWTP	2013	[55]
TMP, TEPr, TCER, TPPr, TCPr, TDCr, TPhP, TiBP, TnBP, CDPr, TBEP, TCPr, EHDP, TEHP	污水处理厂进出水 Influent and effluent of one WWTP	2014	[57]
TBP, TCER, TDCr, TnBP, TPhP, TCPr	污水处理厂各工艺流程水样 Water samples at all stages of one WWTP	2016	[58]
TPPr, TnBP, TCER, TCPr, TDCr, TBEP, TPhP, EHDP, TEHP, CDiPP, TCPr	污水处理厂进出水 Influent and effluent of one WWTP	2016	[59]
TMP, TEPr, TCER, TPPr, TCPr, TDCr, TPhP, TiBP, TnBP, CDPr, TBEP, TCPr, EHDP, TEHP	污水处理厂各工艺流程水样 Water samples at all stages of one WWTP	2016	[60]

注: TBP 表示磷酸三丁酯, TTP 表示磷酸三甲苯酯, CDPr 和 CDiPP 均表示磷酸甲苯联二苯酯。
Note: TBP stands for tributyl phosphate; TTP stands for tritoyl phosphate; CDPr and CDiPP stand for cresyl diphenyl phosphate.

表 5 文献中报道的中国污水中有机磷酸酯的浓度
Table 5 The concentration of organophosphate in sewage in China which is reported in the literature

		(ng·L ⁻¹)														参考文献 Reference
采样点 Location of sampling		TnBP	TBEP	TCEP	TCPP	TDCP	TPHP	TPtP	TEHP	TCP	TMP	TEP	TIBP	CDPP	EHDP	
广州某污水处理厂 A WWTP in Guangzhou	出水 Effluent	7.7	53.2	31	58.3	9.6	3.9	—	—	—	—	—	—	—	—	[54]
	进水 Influent	nd	—	109.7	121.1	—	nd	nd	nd	nd	—	—	—	—	—	
南京某污水处理厂 A WWTP in Nanjing	出水 Effluent	54.1	—	124.7	187.9	—	nd	nd	nd	nd	—	—	—	—	—	[55]
	进水 Influent	83.1	254	408	431	nq	5.51	nd	7.98	3.01	58.5	44.2	35.2	1	3.62	
北京某污水处理厂 A WWTP in Beijing	出水 Effluent	nd	36.5	231	401	nq	5.92	nd	6.65	5.6	141	66	5.18	nd	4.89	[57]
	进水 Influent	3.8	31	245	440	28	0.6	nd	nd	nd	—	—	—	nd	nd	
北京某污水处理厂 A WWTP in Beijing	出水 Effluent	48	47	250	413	47	nd	nd	nd	nd	—	—	—	nd	nd	[59]
	进水 Influent	74.4	600.3	179.1	225	22.8	21.3	nd	nd	8.7	99.2	113.8	45.2	nd	14	
北京某污水处理厂 A WWTP in Beijing	二级出水 Secondary effluent	28.8	44.1	213	324.1	14.2	15.9	nd	nd	2	75.9	88.3	56.6	nd	0.8	[60]
	三级出水 Tertiary effluent	19.8	39.9	232.9	338.9	15.9	4.4	nd	nd	0.4	67.3	79	25.9	nd	0.9	
	进水 Influent	74.4	600.3	179.1	225	22.8	21.3	nd	nd	8.7	99.2	113.8	45.2	nd	14	

注：—表示没有监测,nd 表示低于方法检测限,nq 表示不能定量。
Note: — means not measured; nd means not detected (below method detection limit); nq means can not be quantified.

米过滤(NF)、反渗透-紫外线消毒(RO-UV)和纳米过滤-紫外线消毒(NF-UV)等工艺中具有较高浓度。Jurgens 等^[66]研究了活性污泥中 TPHP、间苯二酚双(二苯基)磷酸酯(PBDPP)和四苯基(双酚 A)二磷酸酯(BDA-BDPP)的矿化和碱性生物降解过程。O'Brien 等^[67]首次在澳大利亚的污水处理厂出水中测定有机磷酸酯,并且计算了澳大利亚排入水体的人均阻燃剂和增塑剂的数量为 $2.1 \text{ mg} \cdot (\text{人} \cdot \text{天})^{-1}$ 。Woudneh 等^[68]首次在污水处理厂检测了 V6、三丙磷酸盐(TnPrP)和三(2,3-二溴丙基)磷酸盐(TDBPP),但后者未检测到。

文献中报道的其他国家和地区污水中有机磷酸酯的浓度如表 6 所示。从表中的数据可以看出,同一国家不同污水处理厂的同一污染物浓度变化很大,跨越了 2~3 个数量级。不同国家同一污染物浓度的变化范围也达到了 4 个数量级。各国的有机磷酸酯总浓度差别很大,其中不同国家的各种污水处理厂的废水中 TBEP 均为主要污染物。

2 污泥中有机磷酸酯分布的研究进展 (The occurrence of organophosphate esters in sludge)

Bester^[43]比较了 20 个污水处理厂污泥中 TCPP 的浓度。不同污水处理厂污泥中 TCPP 的浓度变化很大($1\,000 \sim 20\,000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 干重)。因此,如果以监测为目的,污水处理厂污泥可能比污水更适合。然而有 30% 的污水处理厂污泥在德国北莱茵-威斯特伐利亚州用作农业肥料,污泥中高浓度的 TCPP 仍值得注意。Marklund 等^[63]分析了瑞典 11 个污水处理厂的污泥。结果表明,EHDP、TCPP 和 TBEP 是污泥中含量最多的。根据污水处理厂附近工厂的分布情况,他们认为工厂排放对污水处理厂有机磷酸酯的浓度有影响。根据质量平衡估计,1% 的有机磷酸酯将最终留在污泥中。同样在 Norwegian Institute for Water 的污染物筛选报告中,EHDP、TCPP 和 TBEP 在污泥中的浓度非常高^[62]。Cristale 和 Lacorte^[69]分析了 5 个西班牙废水处理厂的初沉污泥和生物池污泥。在 27 种目标阻燃剂中,有机磷阻燃剂呈现出最高检测频率与检测水平。TiBP 在活性污泥中能达到 $3\,162.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 干重。Cristale 等^[48]研究西班牙 5 座污水处理厂污泥,发现在进水中 TEHP 的检测浓度不高,但在污泥中检测含量最高。另外,在污泥中可以检测到 TEHP、EHDP 和磷酸三(甲基苯基)磷酸酯(TMPP),但在污水中未能检出,说明污

泥吸附是去除这些污染物的主要方式(表 7)。

Woudneh 等^[68]分析加拿大污水处理厂中初沉污泥和活性污泥中有机磷酸酯,TBEP 的检出浓度最高,分别为 $1\,068$ 和 $1\,420 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 干重,且在 2 种污泥中总有机磷酸酯含量相似。

Zeng 等^[59]分析了珠江三角洲地区的 19 个污水处理厂的污泥,检测到 7 种目标有机磷酸酯(TBP、TBEP、TCEP、TCPP、TDCP、TPhP 和磷酸三甲苯酯(TTP)),并且来自不同污水处理厂的污泥中的污染物浓度差别较大。Liang 和 Liu^[57]分析了北京某污水处理厂各处理单元的污泥,提出吸附到污泥颗粒是大多数疏水性有机磷酸酯的重要去除机制。庞龙等^[52]分析了郑州某污水处理厂的脱水污泥,发现 TCPP、TBP 和 TBEP 是主要污染物。有机磷酸酯的去除率与 $\log K_{ow}$ 具有很好的相关性,说明残留活性污泥的吸附是影响污水处理系统中有机磷酸酯去除的重要因素。

3 讨论 (Discussion)

3.1 不同时期有机磷酸酯种类和浓度的比较

早期,有机磷酸酯仅仅是所需监测的污染物的一部分(确切的说只占了相当一小部分)。随着这些物质越来越广为人知(具有环境持久性、生物蓄积性和生物毒性等),越来越多的研究集中在这一领域。

TnBP、TBEP 和 TCEP 是早期和最近研究的主要目标物^[42,44,56,58]。TBP 在工业中的主要用途是作为飞机液压油,同时是制动液的组成部分,还可用作洗涤剂溶液中的消泡剂等。TBEP 用于聚氨酯橡胶、纤维素和聚乙烯醇等物质起阻燃和增塑作用。TCEP 用作阻燃剂和增塑剂的添加剂,用于酚醛树脂、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯和聚氨酯。

由于标准物质的缺乏,有些污染物无法进行定量分析,有的甚至无法检测。但随着时间的推移和商业化程度的提高,问题将逐渐得到解决,将可以检测到越来越多的物质。在实践中,科学家们对分析方法(包括前处理方法、检测方法等)进行了不断改进,为目标物质的良好分离和检测奠定了坚实的基础。直到最近几年单次被检测的有机磷酸酯的种类才达到 10 左右^[55-56,58,70]。这不仅与分析方法的发展有关,且主要由于污水样品基质复杂对分析造成了极大干扰。

3.2 不同国家有机磷酸酯类型和浓度的比较

欧洲国家(如德国、瑞典和奥地利)污水处理厂出水中总有机磷酸酯浓度通常比其他国家(例如中

表 6 文献中报道的其他国家和地区污水中有机磷酸酯的浓度

Table 6 The concentration of organophosphate in sewage in other countries and regions which is reported in the literature

采样点 Location of sampling		TBEP	TBP	TCPP	TCEP	TDCP	TPhP	TIBP	EHDP	参考文献 Reference
美国 America	出水 Effluent	2 000 ~ 32 000	300 ~ 25 000	—	—	—	—	—	—	[60]
	出水 Effluent	—	2 000 ~ 3 000	—	—	—	3 000	—	2 000	[61]
瑞典 Sweden	进水 Influent	5 200 ~ 35 000	6 600 ~ 52 000	1 100 ~ 18 000	90 ~ 1 000	210 ~ 450	—	—	—	[63]
	出水 Effluent	3 100 ~ 30 000	360 ~ 6 100	1 500 ~ 24 000	350 ~ 890	130 ~ 340	—	—	—	
奥地利 Austria	出水 Effluent	13 ~ 5 400	nd ~ 810	270 ~ 1 400	nq ~ 1 600	10 ~ 1 400	nq ~ 170	—	—	[64]
韩国 Korea	出水 Effluent	—	—	—	92 ~ 2 620	—	—	—	—	[65]
挪威 Norway	进水 Influent	5 600 ~ 9 200	160 ~ 1 800	1 860 ~ 2 900	2 000 ~ 2 500	630 ~ 820	3 100 ~ 14 000	210 ~ 410	250 ~ 460	[62]
	出水 Effluent	1 600 ~ 3 300	270 ~ 1 300	1 700 ~ 2 100	1 600 ~ 2 200	86 ~ 740	1 700 ~ 3 500	250 ~ 310	320 ~ 710	
澳大利亚 Australia	进水 Influent	400 ~ 6 600	nd	50 ~ 300	nd ~ 600	—	nd	nd ~ 1 600	nd ~ 100	[70]
加拿大 Canada	进水 Influent	3 293	747	380	598	227	—	—	40.4	[49]
	出水 Effluent	547	581	440	133	227	—	—	nd	

注：—表示没有监测,nd 表示低于方法检测限,nq 表示不能定量。
Note: — means not measured; nd means not detected (below method detection limit); nq means can not be quantified.

表 7 文献中报道的各国各地区污水处理厂污泥中有机磷酸酯的浓度

Table 7 The concentration of organophosphate in the sludge of sewage treatment plants in various countries and regions reported in the literature										
样品 Sample	TBEP	TBP	TCPP	TDCP	TEHP	TPhP	TCP	TiBP	EHDP	参考文献 Reference
污泥 Sludge	—	—	5 100	—	—	—	—	—	—	[43]
污泥 Sludge	nd ~1 900	39 ~850	61 ~1 900	3.0 ~260	—	—	—	27 ~2 700	320 ~4 600	[63]
污泥 Sludge	1 200 ~2 200	69 ~270	650 ~944	110 ~330	—	13 ~1 100	—	52 ~81	462 ~1 200	[67]
除尘污泥 Primary sludge	77 ~162	32	687 ~948	171 ~277	262 ~1 027	171 ~292	65 ~585	36 ~2 233	343 ~687	[50]
生物池污泥 Biological sludge	nd	40 ~111	362 ~852	81 ~325	362 ~1 239	12 ~106	50 ~448	92 ~3 427	131 ~277	
污泥 Sludge	25.1 ~783.7	7.1 ~804.9	6.3 ~54.4	11.8 ~64.0	—	nq ~656.7	nq ~265.0	—	—	[61]
初沉污泥 Primary sludge	1 068	174	196	106	72	—	98	—	76	[49]
剩余污泥 Waste activated sludge	1 420	81	59	103	435	—	40	—	84	
污泥 Sludge	nd	nd ~178	nd ~976	62.6 ~376	367 ~1 570	35.3 ~146	—	nd ~9 980	nd ~476	[53]
污泥 Raw sludge	105.9	100.8	69.5	9.7	21	75	87.8	26.4	56.7	[60]
脱水污泥 Dewatered sludge	48	53.2	60.7	nm	—	nm	—	—	—	[58]

注：—表示没有监测, nd 表示低于方法检测限, nq 表示不能定量, nm 表示没有提及。
Note: — means not measured; nd means not detected (below method detection limit); nq means can not be quantified; nm means not mentioned.

国、加拿大等)高出1~2个数量级。在欧洲国家中,TBP、TBEP、TCEP和TCPP等物质的浓度远高于其他国家。

另一方面,欧洲对污水处理厂进出水中磷酸单酯和二酯的研究比其他国家和地区更普遍。德国污水处理厂二乙基己基磷酸酯(DEHP)的进水浓度高达 $61\ 000\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,磷酸二丁酯(DnBP)浓度也达到 $1\ 600\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [70]。瑞典污水处理厂进水中磷酸二正辛酯(DOPP)的浓度已达 $2\ 000\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [63]。瑞典污水处理厂污水中的EHDP浓度高达 $710\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [62],比中国的浓度高2~3个数量级[55-56,58]。

TPhP、TPP和TEHP是最常检测到的物质,但在大多数情况下浓度低于检测限,即使可检测到,浓度也较低(表2和表5)。在污水处理厂首次对V6、TnPrP和TDBPP进行了研究,但在进水和出水中未检测到TDBPP和TnPrP[68]。

3.3 污泥中的有机磷酸酯

关于污水处理厂污泥中有机磷酸酯的研究要少于污水中有机磷酸酯的研究。但由于污水处理厂污水中的固体含量较少,污水直接排入水环境,因此,可以使用污水中有机磷酸酯的浓度来评估污水处理厂对水环境的影响。生物池中悬浮固体的浓度很大,泥水分离难度高;而相对污水样品来说,污泥样品基质更为复杂,对富集和净化都有更高的要求。

近来,污泥中有机磷酸酯的研究结果与早期研究结果有明显差异。早期研究发现,污水处理厂的污水中仅有少量有机磷酸酯进入污泥(仅1%) [63]。然而,最近一些研究却发现,污泥吸附是废水处理系统中有机磷酸酯去除的重要因素[49,53,58]。污泥和水相之间对有机磷酸酯浓度的影响因素有许多。首先是辛醇-水分配系数,极性越强越容易停留在水相中。其次是生物降解性,易于降解的污染物在水相和污泥中都是有限的。与生物降解性类似,污染物的饱和蒸汽压(可能表明物质的挥发性)也具有一定的影响。饱和蒸汽压越高,材料越有可能挥发。在污水处理过程中进行一些物理处理和曝气生物处理会加速物质的蒸发。根据这一思路,Marklund等[63]综述了他们研究的几种有机磷酸酯,其中主要是可生物降解的(如TBEP、TBP)和部分极性强的(如TCEP、TCPP)。

另外,虽然污水处理厂不同工艺(如初沉污泥和生物池污泥)污泥中有机磷酸酯的浓度(各物质的浓度或总浓度)差别不大,但不同污水处理厂污泥中有机磷酸酯的种类和浓度差别则较大。污水处理厂的

污水源可能是造成这种差异的主要原因[59]。污水来源主要区分为工业污水和生活污水,2种污水的占比以及工业废水的类型都将严重影响有机磷酸酯的种类和浓度。

21世纪初,欧洲开始进行污水中有机磷酸酯的检测研究,并建立了多种前处理与分析方法,并为此领域提供了大量的数据;同时,欧洲国家污水中有机磷酸酯检出的最高浓度普遍高于其他国家和地区。随着技术的进步,可被监测的有机磷酸酯种类越来越多,其他国家和地区也逐步开始进入这个研究领域,但较偏重于前处理方法的优化,鲜有对污水和污泥中有机磷酸酯的行为的研究。各个国家和地区有机磷酸酯的浓度和污水处理厂的去除效率虽有所差异,但总体来说,极性有机磷酸酯更倾向于转移至污水中,非极性的更倾向于吸附到污泥中;氯代有机磷酸酯普遍去除率很低,有的经过污水处理工艺反而增加,烷基和芳基有机磷酸酯有较高的去除率。污水处理厂的污水与污泥中有机磷酸酯研究与地表水中相关检测研究相比,实验数据和研究结果较少,亟需加大对这一方向的研究。

通讯作者简介:朱芬芳(1978—),女,博士,副教授,博士生导师,主要研究方向为固体废物处理处置及资源化。

参考文献(References):

- [1] David M D, Seiber J N. Analysis of organophosphate hydraulic fluids in U.S. Air Force base soils [J]. Archives of Environmental Contamination & Toxicology, 1999, 36(3): 235-241
- [2] Apostoluk W, Robak W. Analysis of liquid-liquid distribution constants of organophosphorus based extractants [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 548(1): 116-133
- [3] Lamouroux C, Virelizier H, Moulin C, et al. Direct determination of dibutyl and monobutyl phosphate in a tributyl phosphate/nitric aqueous-phase system by electrospray mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(6): 1186-1191
- [4] Dodi A, Verda G. Improved determination of tributyl phosphate degradation products (mono- and dibutyl phosphates) by ion chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2001, 920(1): 275-281
- [5] Stevens R, van Es D S, Bezemer R, et al. The structure-activity relationship of fire retardant phosphorus compounds in wood [J]. Polymer Degradation & Stability, 2006, 91(4): 832-841
- [6] Kannan S, Kishore K. Absolute viscosity and density of

- trisubstituted phosphoric esters [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1999, 44(4): 649-655
- [7] Aresta M, Caramuscio P, De Stefano L, et al. Solid state dehalogenation of PCBs in contaminated soil using NaBH_4 [J]. *Waste Management*, 2003, 23(4): 315-319
- [8] Official Journal of the European Union. Directive 2003/11/EC of the European Parliament and of the Council of 6 February 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (pentabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether) [EB/OL]. [2018-04-18]. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=OJ:L:2003:042:TOC>
- [9] Betts K. Does a key PBDE break down in the environment? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(18): 6781
- [10] Ceresana. Market Study Flame Retardants. 2nd ed. [R]. Konstanz: Ceresana, 2014
- [11] Ceresana. Market Study Flame Retardants. 3rd ed. [R]. Konstanz: Ceresana, 2015
- [12] Federal Environmental Agency. Substituting environmentally relevant flame retardants: Assessment fundamental [R]. Dessau: Federal Environmental Agency, 2001
- [13] Meyer J, Bester K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2004, 6(7): 599-605
- [14] Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER). Risk assessment report on tris [2-chloro-1-(chloromethyl) ethyl] phosphate (TDCP) Environmental Part [R]. Brussels: SCHER, 2007
- [15] Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER). Risk assessment report on 2,2-bis(chloromethyl)trimethylene bis[bis(2-chloroethyl)phosphate] (V6) Environmental Part [R]. Brussels: SCHER, 2007
- [16] Andresen J A, Grundmann A, Bester K. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 332(1): 155-166
- [17] Dishaw L V, Powers C M, Ryde I T, et al. Is the penta BDE replacement, tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP), a developmental neurotoxicant? Studies in PC12 cells [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2011, 256(3): 281-289
- [18] Word Health Organization (WHO). Flame retardants: Tris (chloropropyl) phosphate and tris (2-chloroethyl) phosphate [R]. Geneva: WHO, 1998
- [19] Ni Y, Kumagai K, Yanagisawa Y. Measuring emissions of organophosphate flame retardants using a passive flux sampler [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41 (15): 3235-3240
- [20] Word Health Organization. Flame retardants: Tricresyl phosphate [R]. Geneva: WHO, 1990
- [21] Chapin R E, Sloane R A, Haseman J K. The relationships among reproductive endpoints in Swiss mice, using the reproductive assessment by Continuous Breeding database [J]. *Fundamental & Applied Toxicology*, 1997, 38 (2): 129-142
- [22] Illinois Environmental Protection Agency. Report on alternatives to the flame retardant DecaBDE: Evaluation of toxicity, availability, affordability, and fire safety issues [R]. Springfield: Illinois EPA, 2007
- [23] Washington State Department of Ecology & Washington State Department of Health (WSDOE & WSDOH). Polybrominated diphenyl ether (PBDE) chemical action plan: Final plan [R]. Washington D C: WSDOE & WSDOH, 2006
- [24] Clean Production Agency (CPA). Brominated flame retardants in dust on computers : The case for safer chemicals and better computer design [R]. CPA, 2004
- [25] Word Health Organization (WHO). Flame retardants: A general introduction [R]. Geneva: WHO, 1997
- [26] LeBel G L, Williams D T, Benoit F M. Gas chromatographic determination of trialkyl/aryl phosphates in drinking water, following isolation using macroreticular resin [J]. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 1981, 64(4): 991-998
- [27] Ishikawa S, Taketomi M, Shinohara R. Determination of trialkyl and triaryl phosphates in environmental samples [J]. *Water Research*, 1985, 19(1): 119-125
- [28] Fukushima M, Kawai S, Yamaguchi Y. Behavior of organophosphoric acid triesters in Japanese riverine and coastal environment [J]. *Water Science & Technology*, 1992, 25(11): 271-278
- [29] Carlsson H, Nilsson U, Gerhard Becker A, et al. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the indoor environment: Analytical methodology and occurrence [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(10): 2931-2936
- [30] Ingerowski G, Friedle A, Thumulla J. Chlorinated ethyl and isopropyl phosphoric acid triesters in the indoor environment—An inter-laboratory exposure study [J]. *Indoor Air-International Journal of Indoor Air Quality and Climate*, 2001, 11(3): 145-149
- [31] Otake T, Jun Yoshinaga A, Yanagisawa Y. Analysis of organic esters of plasticizer in indoor air by GC-MS and GC-FPD [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(15): 3099-3102
- [32] Kim J W, Isobe T, Chang K H, et al. Levels and distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers

- in fishes from Manila Bay, the Philippines [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3653-3659
- [33] Ma Y, Cui K, Zeng F, et al. Microwave-assisted extraction combined with gel permeation chromatography and silica gel cleanup followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in biological samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 786(13): 47-53
- [34] Gao Z, Deng Y, Yuan W, et al. Determination of organophosphorus flame retardants in fish by pressurized liquid extraction using aqueous solutions and solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-flame photometric detector [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1366: 31-37
- [35] Papachlimitzou A, Barber J L, Losada S, et al. Organophosphorus flame retardants (PFRs) and plasticisers in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) stranded or by-caught in the UK during 2012 [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 98(1-2): 328-334
- [36] Malarvannan G, Belpaire C, Geeraerts C, et al. Organophosphorus flame retardants in the European eel in Flanders, Belgium: Occurrence, fate and human health risk [J]. *Environmental Research*, 2015, 140: 604-610
- [37] Petropoulou S S E, Petreas M, Park J S. Analytical methodology using ion-pair liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of four di-ester metabolites of organophosphate flame retardants in California human urine [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1434: 70-80
- [38] Jonsson O B, Dyremark E, Nilsson U L. Development of a microporous membrane liquid-liquid extractor for organophosphate esters in human blood plasma: Identification of triphenyl phosphate and octyl diphenyl phosphate in donor plasma [J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences & Applications*, 2001, 755(1): 157-164
- [39] Li P, Li Q X, Ma Y L, et al. Determination of organophosphate esters in human serum using gel permeation chromatograph and solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(7): 1033-1039
- [40] Kim J W, Isobe T, Muto M, et al. Organophosphorus flame retardants (PFRs) in human breast milk from several Asian countries [J]. *Chemosphere*, 2014, 116: 91-97
- [41] Ding J, Xu Z, Wei H, et al. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in human placenta in Eastern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 554-555: 211-217
- [42] Fries E, Püttmann W. Occurrence of organophosphate esters in surface water and ground water in Germany [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, 3 (6): 621-626
- [43] Bester K. Comparison of TCPP concentrations in sludge and wastewater in a typical German sewage treatment plant-comparison of sewage sludge from 20 plants [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7 (5): 509-513
- [44] Fries E, Püttmann W. Monitoring of the three organophosphate esters TBP, TCEP and TBEP in river water and ground water (Oder, Germany) [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, 5(2): 346-352
- [45] Rodil R, Quintana J B, Reemtsma T. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of nonionic organophosphorus flame retardants and plasticizers in wastewater samples [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77 (10): 3083-3089
- [46] Rodríguez I, Calvo F, Quintana J B, et al. Suitability of solid-phase microextraction for the determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1108(2): 158-165
- [47] Rodil R, Quintana J B, Concha-Graña E, et al. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain) [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(10): 1040-1049
- [48] 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(Pt A): 11-18
- [49] García-López M, Rodríguez I, Cela R. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for organophosphorus flame retardants and plasticizers determination in water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1166(1): 9-15
- [50] García-López M, Rodríguez I, Cela R. Evaluation of liquid-liquid microextraction using polypropylene microporous membranes for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in water samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 625(2): 145-153
- [51] 林亚英, 陈弘丽, 曹美苑, 等. 城市市政污水 A_2O 处理过程中有机磷酸酯阻燃剂的行为研究[C]. 北京: 全国环境化学大会暨环境科学仪器与分析仪器展览会, 2011: 311
- Lin Y Y, Chen H L, Cao M Y, et al. Study on the behavior of organic phosphate flame retardants in A_2O treatment process of municipal wastewater treatment plant [C]. Beijing: The 6th National Conference on Environmental Chemistry, 2011: 311 (in Chinese)
- [52] 庞龙, 张肖静, 庞榕, 等. 城市污水处理工艺对有机磷

- 酸酯类化合物的去除[J]. 河南师范大学学报: 自然版, 2016, 44(3): 98-103
- Pang L, Zhang X J, Pang R, et al. Removal of organophosphate esters in municipal wastewater treatment process [J]. Journal of Henan Normal University: Natural Science Edition, 2016, 44(3): 98-103 (in Chinese)
- [53] Gao Z, Deng Y, Hu X, et al. Determination of organophosphate esters in water samples using an ionic liquid-based sol-gel fiber for headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-flame photometric detector [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1300 (14): 141-150
- [54] 梁钊, 牛宇敏, 刘景富. 超高效液相色谱-串联质谱法测定污水中14种有机磷酸酯阻燃剂[J]. 环境化学, 2014, 33(10): 1681-1685
- Liang K, Niu Y M, Liu J F. Determination of 14 organophosphate ester flame retardants in wastewater by UPLC-MS/MS [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33 (10): 1681-1685 (in Chinese)
- [55] Shi F, Liu J, Liang K, et al. Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate-based ionic liquids as advantageous solid-phase micro-extraction coatings for the extraction of organophosphate esters in environmental waters [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1447: 9-16
- [56] 何丽雄, 曹曙霞, 曾祥英. 固相萃取/气相色谱-质谱联用技术快速测定水中有机磷酸酯阻燃剂与增塑剂[J]. 分析测试学报, 2013, 32(4): 437-441
- He L X, Cao S X, Zeng X Y, et al. Determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in water using solid phase extraction coupled with GC-MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(4): 437-441 (in Chinese)
- [57] Liang K, Liu J. Understanding the distribution, degradation and fate of organophosphate esters in an advanced municipal sewage treatment plant based on mass flow and mass balance analysis [J]. Science of the Total Environment, 2016, 544: 262-270
- [58] Tsao Y C, Wang Y C, Wu S F, et al. Microwave-assisted headspace solid-phase microextraction for the rapid determination of organophosphate esters in aqueous samples by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Talanta, 2011, 84(2): 406-410
- [59] Zeng X, He L, Cao S, et al. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants/plasticizers in wastewater treatment plant sludges from the Pearl River Delta, China [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2014, 33(8): 1720-1725
- [60] Clark L B, Rosen R T, Hartman T G, et al. Determination of nonregulated pollutants in three New Jersey Publicly Owned Treatment Works (POTWs) [J]. Research Journal of the Water Pollution Control Federation, 1991, 63(2): 104-113
- [61] Paxéus N. Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden [J]. Water Research, 1996, 30(5): 1115-1122
- [62] Norwegian Institute for Water (NIVA). Research screening of selected metals and new organic contaminants 2007 [R]. Oslo: NIVA, 2008
- [63] 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
- [64] Reemtsma T, Weiss S, Mueller J, et al. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: A European perspective [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(17): 5451-5458
- [65] Kim S D, Cho J, Kim I S, et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters [J]. Water Research, 2007, 41(5): 1013-1021
- [66] Jurgens S S, Helmus R, Waaijers S L, et al. Mineralisation and primary biodegradation of aromatic organophosphorus flame retardants in activated sludge [J]. Chemosphere, 2014, 111: 238-242
- [67] 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
- [68] Woudneh M B, Benskin J P, Wang G, et al. Quantitative determination of 13 organophosphorous flame retardants and plasticizers in a wastewater treatment system by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1400: 149-155
- [69] Cristale J, Lacorte S. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1305(1): 267-275
- [70] Quintana J B, Rodil R, Reemtsma T. Determination of phosphoric acid mono- and diesters in municipal wastewater by solid-phase extraction and ion-pair liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(5): 1644-1650 ◆