

# 污水处理工艺对有机磷酸酯的去除效果

赵 赛<sup>1</sup>, 刘世龙<sup>1</sup>, 张 华<sup>2</sup>, 仇雁翎<sup>1</sup>, 朱志良<sup>1</sup>, 赵建夫<sup>2</sup>

(1. 同济大学环境科学与工程学院 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘 要:** 对合肥市某污水处理厂代表性工艺单元进出水中9种有机磷酸酯(OPEs)进行检测,结果表明有8种OPEs被检出,其中3种氯代OPEs和3种烷基OPEs的检出率为100%,另有2种芳基OPEs被不同程度地检出。在8种OPEs中,磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)和磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCPP)浓度较高,分别为546.69和324.42 ng/L,占 $\Sigma$ OPEs的50%和29%。研究发现,大多数OPEs经过处理后都有不同程度的降低,厌氧池和氧化沟是主要去除单元。其中对非氯代OPEs(除TnBP外)的去除率可达70%~100%,而氯代OPEs却不能被有效去除,甚至会由于滤料和管材内有关物质的释放而导致出水浓度高于进水。

**关键词:** 有机磷酸酯; 污水处理; 改良式氧化沟

**中图分类号:** TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)05-0088-04

## Removal Efficiency of Organophosphate Esters in Wastewater Treatment Processes

ZHAO Sai<sup>1</sup>, LIU Shi-long<sup>1</sup>, ZHANG Hua<sup>2</sup>, QIU Yan-ling<sup>1</sup>, ZHU Zhi-liang<sup>1</sup>,  
ZHAO Jian-fu<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment <Ministry of Education>, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Nine kinds of organophosphate esters (OPEs) were detected in the influent and effluent of the representative process units of a wastewater treatment plant in Hefei. It was found that eight kinds of OPEs were detected which included three kinds of chlorinated OPEs (100% detection rate), three kinds of alkylated OPEs (100% detection rate) and two kinds of arylated OPEs. Among the eight OPEs, the higher concentrations were tri (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) and tri(2-chloropropyl) phosphate (TCPP), which were 546.69 ng/L and 324.42 ng/L respectively and accounted for 50% and 29% of  $\Sigma$ OPEs. Results showed that most of the OPEs were removed in different extent after treated by the process, and anaerobic tank and oxidation ditch were the main removal units. Among them, the removal rate of non-chlorinated OPEs could reach 70%–100%, while the chlorinated OPEs could not be effectively removed, which even led to the effluent concentration higher than the influent caused by related

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07103-004); 国际科技创新合作重点专项(2016YFE0123700)

通信作者: 仇雁翎 E-mail: ylqiu@tongji.edu.cn

substances release from the filter material and the pipe.

**Key words:** organophosphate esters; wastewater treatment; modified oxidation ditch

有机磷酸酯(OPEs)是一类磷酸基团的氢被三个相同或不同的基团所取代的化合物。根据取代基的不同,OPEs可以分为烷基磷酸酯、芳基磷酸酯和氯代磷酸酯<sup>[1]</sup>。常用的烷基磷酸酯包括磷酸三丙酯(TPrP)、磷酸三丁酯(TnBP)、磷酸三(2-丁氧基乙基)酯(TBEP)、磷酸三(2-乙基己基)酯(TEHP)等,芳基磷酸酯主要为磷酸三苯酯(TPhP)、磷酸三甲苯酯(TCrP)等,氯代磷酸酯主要包括磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCPP)、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯(TDCP)。烷基和芳基磷酸酯通常作为增塑剂、消泡剂和添加剂<sup>[2,3]</sup>,氯代磷酸酯常添加在家具、纺织品、床垫、电子产品甚至部分婴儿用品中<sup>[2~3]</sup>。国内外研究表明,OPEs具有生物积累性,长期接触会对人体产生多种不良反应,具有神经毒性、潜在致癌性和生殖毒性<sup>[4~6]</sup>。

目前,污水排放被认为是天然水体中OPEs的重要来源之一。为了掌握城市污水处理厂对OPEs的去除效果,笔者采用高灵敏度的液相色谱-串联质谱分析技术手段,对合肥市望塘污水处理厂主要处理单元中9种OPEs(TPrP、TnBP、TBEP、TEHP、TPhP、TCrP、TCEP、TCPP、TDCP)进行监测,并分析了目标OPEs在污水中的含量水平及其迁移转化情况。

## 1 材料与方法

### 1.1 污水厂概况

望塘污水处理厂的工艺流程如图1所示。

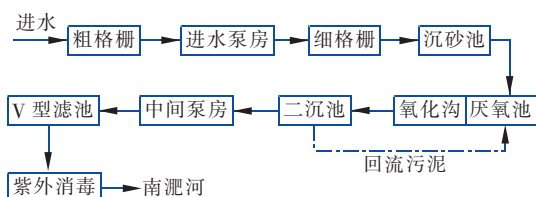


图1 望塘污水处理厂工艺流程

Fig.1 Flow chart of Wangtang Wastewater Treatment Plant

该污水厂主要负责处理合肥市西北地区以及高新技术开发区的部分生活污水和工业废水,其中工业废水主要来自于合肥蜀山产业园,主要以电子电器、汽车零部件生产以及医药类的工厂企业排

放的废水为主,日处理量为  $18 \times 10^4 \text{ m}^3$ 。厂区采用改良式氧化沟工艺,并可根据废水水质的不同组合成不同的生物处理工艺,出水水质可达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中的一级A标准。

### 1.2 样品采集与处理

2015年9月采集了望塘污水处理厂的水样,分别为污水厂进水(WW<sub>1</sub>)、厌氧池进水(WW<sub>2</sub>)、氧化沟出水(WW<sub>3</sub>)、二沉池出水(WW<sub>4</sub>)以及污水厂出水(WW<sub>5</sub>)。采集完水样后立即运回实验室进行预处理。由于部分样品中含有大量悬浮物,直接过滤难以分离,因此将采集的水样先通过  $0.45 \mu\text{m}$  的玻璃纤维滤膜过滤,并用真空泵进行抽滤,以达到泥水分离的效果。

采用固相萃取技术提取污水中的OPEs:首先量取500 mL水样,加入20 ng替代标氯代磷酸三丁酯(TnBP-D27),同时加入5 mL丙酮使其与样品充分混溶,然后采用HLB固相萃取柱对水样进行富集。富集时,先用5 mL甲醇和5 mL超纯水对HLB柱进行活化,再将水样以5 mL/min的速度流过HLB柱,用3 mL超纯水淋洗,真空泵抽30 min后,用乙酸乙酯进行洗脱。再用液氮吹至近干后加20 ng内标氯代磷酸三苯酯(TPhP-D15),并最终定容至1 mL。使用  $0.22 \mu\text{m}$  有机相滤头过滤后,采用LC-MS-MS进行检测分析。

用  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤水样,取出20 mL放入样品瓶中,加入几滴HCl,用总有机碳分析仪测定TOC。

### 1.3 仪器分析与质量控制

使用TSQ Quantum Access MAX三重四级杆液质联用仪对OPEs进行分析。

色谱条件:进样体积为10  $\mu\text{L}$ ;采用C8色谱柱(Hypersil Gold, 50 mm  $\times$  2.1 mm),柱温为45  $^{\circ}\text{C}$ ;流动相为水和甲醇混合液,流速为0.30 mL/min,流动相的梯度为0(55%)、2(55%)、8(10%)、9(10%)、9.1(55%)、11(55%) min。

质谱条件:采用电喷雾离子源(ESI),正离子模式,多反应监测(MRM)模式分析。对碰撞能量等参数进行优化,峰宽分辨率为0.7 m/z,喷雾电压为

4 000 V,毛细管温度为 300 ℃。

采用空白样品、方法空白和空白加标来控制试验过程的准确性,所有样品通过添加替代标来保证回收率,采用内标法定量以规避进样误差。

## 2 结果与分析

### 2.1 污水厂各处理单元出水中OPEs的含量

测定污水处理厂各处理单元出水中总 OPEs 的含量,结果表明除 TPrP 外,监测的其他 OPEs 均有检出,其中氯代 OPEs 和烷基 OPEs 的检出率为 100%, $\Sigma$ OPEs 的含量在 676.80 ~ 1 102.24 ng/L 之间。总体来看, $\Sigma$ OPEs 在污水厂进水口的浓度最高,为 1 102.24 ng/L,其主要污染物为 TCEP、TCPP 和 TBEP,浓度分别为 546.69、324.42 和 91.98 ng/L。通过厌氧池和氧化沟处理后, $\Sigma$ OPEs 的含量降低至 676.80 ng/L,之后又略有上升,最终污水厂出水中的含量为 797.08 ng/L,较进水浓度有一定程度的下降。

### 2.2 OPEs 在各工艺单元中的处理效果

污水厂主要工艺单元出水中 OPEs 组分的占比表明,氯代 OPEs(TCEP、TCPP 和 TDCP)所占比例最大,除进水外,皆超过 80%,最终出水超过 90%。通常,由于各城市污水厂所接纳的废水来源不同,不同文献报道的污水厂进水中各种 OPEs 的浓度存在差异<sup>[7,8]</sup>,但多以 TCEP 和 TCPP 为主。

图 2 为各工艺单元出水中 OPEs 的浓度情况。可以看出,在污水厂处理过程中,氯代有机磷酸酯没有得到有效的去除,但烷基类和芳基类有机磷酸酯经过污水厂一级和二级处理后浓度都有明显的降低。

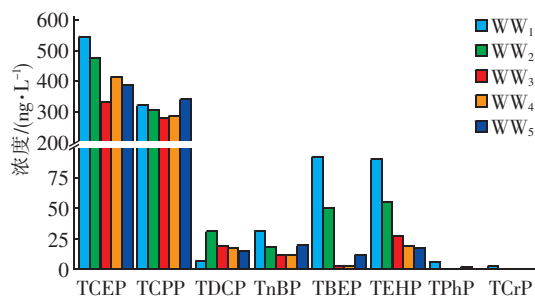


图 2 各工艺单元出水中 OPEs 的浓度情况

Fig. 2 OPEs concentrations of each process unit

#### 2.2.1 烷基磷酸酯

烷基磷酸酯在污水厂进水中占 19%,其中 TBEP、TEHP 和 TnBP 的浓度分别为 91.98、90.92 和

31.80 ng/L。烷基磷酸酯的主要去除单元为厌氧/好氧阶段,TBEP、TEHP 和 TnBP 在氧化沟出水中的浓度分别为 1.97、27.72 和 12.18 ng/L,与污水厂进水相比,TBEP 的去除率达到 98%,TnBP 和 TEHP 的去除率分别为 62% 和 70%。污水经过 V 型滤池和紫外消毒后,TnBP 和 TBEP 的浓度有所升高。有研究表明,单独采用紫外不能降解 OPEs<sup>[9]</sup>,因此考虑可能是 V 型滤池中的污染导致的,包括:滤池中使用的滤料造成污染;长柄滤头的材质为 ABS 工程塑料,即 PC + ABS,其中添加 OPEs 作为阻燃剂;工艺前添加的聚丙烯酰胺(PAM)絮凝剂中含有杂质。

#### 2.2.2 芳基磷酸酯

芳基磷酸酯在物理处理阶段浓度就有明显下降。污水厂进水中,TPhP 和 TCnP 的浓度分别为 6.53 和 2.31 ng/L,沉砂池出水(即厌氧池进水)的浓度分别降低至 0.74 和 0.19 ng/L,经氧化沟处理后水中的芳基磷酸酯浓度则低于检出限,最终污水厂出水浓度分别为未检出和 0.35 ng/L,与进水相比,去除率分别达到 100% 和 85%。

#### 2.2.3 氯代磷酸酯

污水厂进水中 TCEP、TCPP 的浓度较高,二者在进水中贡献率之和高达 79%。污水通过格栅和沉砂池处理后,TCEP 和 TCPP 的浓度有所降低,但 TDCP 的浓度则显著升高,从 7.60 ng/L 变为 31.52 ng/L。厌氧池和氧化沟去除了一定量的 TCEP,浓度降低至 332.56 ng/L,经过后续二沉池、V 型滤池、紫外消毒等工艺后,浓度又有所升高,最终污水厂出水浓度为 389.98 ng/L,与进水相比,实际去除率为 29%。TCPP 和 TDCP 的最终出水浓度均高于进水浓度,分别为 340.75 和 15.45 ng/L。氯代 OPEs 通常作为阻燃剂和增塑剂添加于 PVC 管道及其他材料中,在污水厂处理过程中,输水管材中的氯代 OPEs 很有可能释放到污水中<sup>[9]</sup>,导致出水浓度升高,甚至高于进水浓度。

从污水厂各处理工艺对 OPEs 的作用来看,沉砂池将粒径较大的颗粒物与水分离,进而去除吸附在颗粒物上的有机磷酸酯。对 OPEs 的去除起主要作用的是厌氧池和氧化沟,通过活性污泥吸附和微生物降解可以去除大部分非氯代的 OPEs。二沉池通过重力沉降完成泥水分离,进一步去除了吸附态的 OPEs。紫外消毒和 V 型滤池并不能够有效去除 OPEs,且由于 V 型滤池中的滤料、长柄滤头以及添

加的絮凝剂可能造成污染,使 OPEs 含量有不同程度的升高,这与 Cristale 等<sup>[10]</sup>对西班牙某净水厂的研究相似。

### 2.3 各处理单元出水中OPEs 与TOC 的相关性

对各处理单元出水中 OPEs 含量与 TOC 进行相关性分析,通过线性回归拟合后, $R^2 = 0.3142$ ,因此可以认为水中 OPEs 与 TOC 不存在显著相关性。

## 3 结论

① 合肥市望塘污水处理厂进出水中普遍检出 OPEs,其中氯代 OPEs 在污水中所占比例最大。

② 污水厂采用改良式氧化沟工艺,后接 V 型滤池和紫外消毒深度处理,沿工艺流程方向 OPEs 浓度总体呈降低趋势,主要去除过程发生在厌氧与好氧生物处理单元。

③ 非氯代 OPEs(除 TnBP 外)的去除率可达到 70% 以上,经过 V 型滤池和紫外消毒后 TnBP 和 TBEP 的浓度有所升高,这可能与 V 型滤池中滤料的污染有关。

④ 氯代 OPEs 较难去除,其中 TCEP 的去除率仅为 29%,TCPP 和 TDCP 经过污水厂处理后浓度反而增加,可能与污水厂内输水管材会释放出该类物质有关。污水处理厂出水可能成为环境中氯代 OPEs 的重要污染源之一。

## 参考文献:

- [1] 高立红,厉文辉,史亚利,等. 有机磷酸酯阻燃剂分析方法及其污染现状研究进展[J]. 环境化学,2014,33(10):1750-1761.  
Gao Lihong, Li Wenhui, Shi Yali, et al. Analytical methods and pollution status of organophosphate flame retardants[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(10): 1750-1761 (in Chinese).
- [2] Bollmann U E, Möller A, Xie Z Y, et al. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in coastal and marine surface waters[J]. Water Res, 2012, 46(2): 531-538.
- [3] Salamova A, Ma Y N, Venier M, et al. High levels of organophosphate flame retardants in the great lakes atmosphere[J]. Environ Sci Technol Lett, 2014, 1(1): 8-14.
- [4] Liu X S, Ji K, Choi K. Endocrine disruption potentials of organophosphate flame retardants and related mechanisms in H295R and MVLN cell lines and in zebrafish

- [J]. Aquatic Toxicology, 2012, 114/115: 173-181.
- [5] Dishaw L V, Powers C M, Ryde I T, et al. Is the PentabDE 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.
- [6] Meeker J D, Cooper E M, Stapleton H M, et al. Urinary metabolites of organophosphate flame retardants: Temporal variability and correlations with house dust concentrations[J]. Environ Health Perspect, 2013, 121(5): 580-585.
- [7] Cristale J, Ramos D D, Dantas R F, et al. Can activated sludge treatments and advanced oxidation processes remove organophosphorus flame retardants? [J]. Environ Res, 2016, 144: 11-18.
- [8] 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.
- [9] Rodil R, Quintana J B, López-Mahía P, et al. Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography - tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(14): 2958-2969.
- [10] Cristale J, Quintana J, Chalder R, et al. Gas chromatography/mass spectrometry comprehensive analysis of organophosphorus, brominated flame retardants, by-products and formulation intermediates in water[J]. J Chromatogr A, 2012, 1241: 1-12.



作者简介:赵赛(1991-),女,山东潍坊人,硕士,主要研究方向为持久性有机污染物在环境中的迁移转化。

E-mail: zssdau@163.com

收稿日期:2017-08-22