

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.15.008

预氯化工艺对有机磷酸酯的去除效果

董捷^{1,2,3}, 白力宏^{2,3}, 张建柱^{2,3}, 唐琨^{2,3}, 刘桐玮^{2,3},
刘宁^{2,3}, 张怡然^{2,3}, 陈卓然^{2,3}

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 天津泰达津联自来水有限公司, 天津 300457; 3. 天津泰达水业有限公司, 天津 300457)

摘要: 有机磷酸酯(OPEs)作为一种新污染物,已在我国多个城市的自来水中被检测出。为此,选择6种有代表性的OPEs单体,开展了预氯化工艺去除OPEs的中试研究。结果表明,预氯化对原水中OPEs有一定的去除效果,对6种OPEs的总去除率最高可达27.84%,其中对芳基有机磷酸酯的去除效果明显,对氯代有机磷酸酯的去除效果较差。综合考虑处理成本及消毒副产物的生成等因素,建议NaClO的最佳投加量为1.5 mg/L,在该投加量下预氯化可去除原水中23.73%的总OPEs。

关键词: 饮用水; 有机磷酸酯; 预氯化; 消毒副产物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)15-0050-05

Efficacy of Prechlorination in Removing Organophosphates

DONG Jie^{1,2,3}, BAI Li-hong^{2,3}, ZHANG Jian-zhu^{2,3}, TANG Kun^{2,3}, LIU Tong-wei^{2,3},
LIU Ning^{2,3}, ZHANG Yi-ran^{2,3}, CHEN Zhuo-ran^{2,3}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Tianjin TEDA Tsinlien Water Supply Co. Ltd., Tianjin 300457, China; 3. Tianjin TEDA Water Industry Co. Ltd., Tianjin 300457, China)

Abstract: Organophosphate esters (OPEs) have emerged as a new environmental pollutant, and have been detected in the tap water of numerous cities across China. Therefore, six representative OPEs monomers were selected to investigate the efficacy of prechlorination in removing OPEs in a pilot scale test. Prechlorination had a specific impact on the removal of OPEs in raw water, with the maximum removal rates of six types of OPEs monomers reaching up to 27.84%. Notably, a pronounced removal performance of aryl organophosphate esters was observed, while the removal efficiency of chlorinated organophosphates was poor. After considering the cost of treatment and the generation of disinfection by-products, it was recommended that the optimal dosage of NaClO should be 1.5 mg/L. This dosage resulted in the removal of 23.73% of the total OPEs in raw water.

Key words: drinking water; organophosphate esters; prechlorination; disinfection by-product

有机磷酸酯(OPEs)是一类人工合成的磷酸衍生物,常作为一种新兴阻燃剂及塑化剂广泛应用于

化工以及电子电气设备、纺织物品、建材家装材料中^[1]。国际上多个国家对于有机磷酸酯的毒理性质进

基金项目: 天津市科技支撑重点项目(18YFZCSF00740); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07404002)

通信作者: 白力宏 E-mail: jsc9000@163.com

行了报道,欧洲化学品局将磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)列为第3类致癌物和第2类生殖毒性物质,欧盟将其列为高度关注物质;美国环保署的报道显示,磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCIPP)、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCIPP)和TCEP等是中到高风险化学品,具有致癌性、遗传毒性、生殖毒性、神经毒性和重复剂量毒性等^[2]。

预氯化是净水生产中主要的工艺环节,广泛应用于自来水厂中,可有效去除水中有机物,并有助于提高后续混凝工艺的净水效果。目前关于预氯化对OPEs去除效果的研究还仅停留在监测层面,对该工艺在不同运行条件下去除OPEs的对比实验研究还尚未开展。鉴于此,笔者采用中试对预氧化工艺进行模拟,选择了6种有代表性的OPEs单体作为目标物质,探究了不同运行条件对OPEs去除效果的影响,评价预氯化对OPEs的去除效果,并得出对OPEs去除效果最好的药剂投加量。

1 试验材料与方法

1.1 目标OPEs的选择

有机磷酸酯按其所含基团不同可分为氯代有机磷酸酯(Cl-OPEs)、烷基有机磷酸酯(Alkyl-OPEs)以及芳基有机磷酸酯(Aryl-OPEs)。水源水和自来水中各OPEs单体的存在水平并不相同,不同单体物质的去除规律也有差异。为提高试验的有效性,在综合分析了多篇相关监测文献后^[3-5],本试验有针对性地在3类有机磷酸酯中各选择了检出率高、在本地水体中存在较多的2种代表性OPEs单体作为目标污染物进行研究,其中,烷基有机磷酸酯选择磷酸三乙酯(TEP)和磷酸三辛酯(TEHP)、芳基有机磷酸酯选择磷酸三苯酯(TPhP)和磷酸二苯基异辛酯(EHDPP)、氯代有机磷酸酯选择磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)和磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)。

1.2 原水水质

试验原水为长江水,水质如下:pH为8.60~7.78,平均值为8.05;浊度为0.90~14.70 NTU,平均值为3.92 NTU;COD_{mn}为1.80~2.60 mg/L,平均值为2.14 mg/L;氨氮为0.04~0.18 mg/L,平均值为0.09 mg/L;氯化物为9.40~20.00 mg/L,平均值为12.84 mg/L;总硬度为110~115 mg/L,平均值为112.5 mg/L;总碱度为92~96 mg/L,平均值为94 mg/L。可以看出,原水浊度、COD_{mn}等指标均较低,水质较好。

1.3 试验方法

中试系统规模为3 m³/h,预氯化段的水力停留时间采用实际水厂生产的停留时间,约为4 min。为比较不同运行条件下预氯化对OPEs的去除效果,试验共分为5组,预氯化药剂采用NaClO,投加量分别为1.0、1.3、1.5、1.8、2.0 mg/L,根据进水量调节NaClO投加泵的频率,NaClO在原文提升泵和管道中与原文充分混合,实现预氯化过程。在每种投加量下稳定运行后,采集预氯化前后的水样,检测原文及预氯化后水中6种目标OPEs的浓度,考察预氯化对原文中OPEs的去除效果。

1.4 试验试剂与仪器

主要试剂:TEP、TEHP、TPhP、EHDPP、TCEP、TCPP购自北京百灵威公司;磷酸三正丁酯-d₂₇(TnBP-d₂₇)购自多伦多研究化学品公司,TPhP-d₁₅购自加拿大CDN同位素公司;色谱纯甲醇、乙腈购自北京迪马公司;二氯甲烷购自天津康科德公司;次氯酸钠净水剂购自天津郁峰化工有限公司。

主要仪器:液相色谱质谱联用仪(UPLC-MS/MS, Acquity UPLC/Xevo TQD)、TurboVap II 氮吹浓缩仪、Mili-Q超纯水系统、ENVI-18固相萃取柱(6 mL, 0.5 g, Supelco)等。

1.5 检测方法

1.5.1 样品采集与前处理

水样的前处理采用固相萃取法。水样经0.45 μm微孔滤膜抽滤后,取500 mL加入1 000 mL烧杯中,分别加入内标TnBP-d₂₇(100 ng/mL)和TPhP-d₁₅(100 ng/mL)各50 μL混合均匀。采用ENVI-18固相萃取柱,依次加入二氯甲烷和甲醇活化10 min,以3~5 mL/min的流速使水样通过小柱,在此过程中保证小柱不干涸。用超纯水对烧杯和小柱各清洗3遍,萃取结束后,对小柱进行干燥。以二氯甲烷和乙腈混合液(体积比为1:3)为洗脱液,用4 mL洗脱液对干燥后的萃取柱洗脱两次,合并洗脱液,然后放入棕色试管中进行氮吹至近干,向试管中加入甲醇,定容至1 mL,转移到棕色进样小瓶待测。

实验过程中的水样采集、储存和前处理均尽可能避免使用塑料制品,玻璃仪器在使用前均依次用自来水、纯水和甲醇分别清洗3遍,尽可能去除杂质。检测过程中设平行样品(3个)、空白样品(程序空白和溶剂空白)和空白加标样品。对OPEs单体的回收率为89%~104%。

1.5.2 UPLC-MS/MS测定条件

色谱条件:液相色谱柱采用waters BEH 苯基柱(1.7 μm , 2.1 mm \times 100 mm, Waters, MA, 美国),柱温为40 $^{\circ}\text{C}$,进样量为20 μL ,流动相采用水/乙腈,流速为0.4 mL/min,采用梯度洗脱程序。

质谱条件:质谱运行模式为正电离模式,脱溶剂采用氮气,雾化气和碰撞气分别选用高纯氮气和氩气;毛细管电压为4.00 kV;离子源和探头温度分别为100、120 $^{\circ}\text{C}$;脱溶剂气流为800 L/h。

2 结果与讨论

2.1 预氯化对OPEs的整体去除效果

试验期间原水中6种OPEs单体的总浓度为46.44~56.08 ng/L,其中含量最多的是氯代有机磷酸酯,占比为53.28%,其次是芳基有机磷酸酯,占比为32.08%,最少的是烷基有机磷酸酯,占比为14.64%。相比国内其他地表水中OPEs的存在水平,本研究原水中的OPEs浓度较低^[4,6]。预氯化前后各类OPEs的浓度见图1。可以看出,预氯化出水中OPEs浓度均比原水要低,说明预氯化对OPEs有一定的去除效果。预氯化对6种OPEs的总去除率为12.15%~27.84%,平均为21.08%。

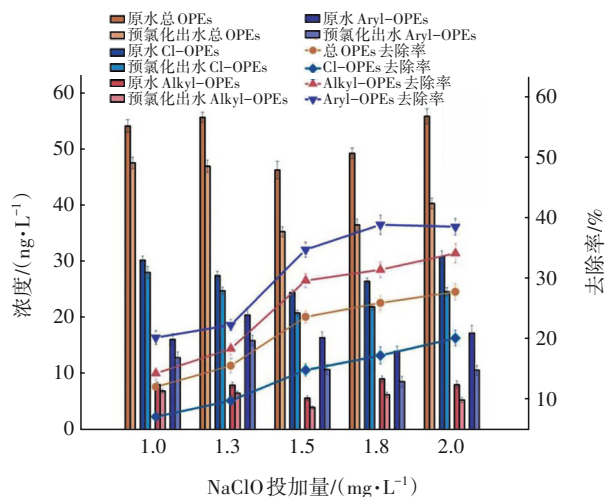


图1 预氯化对各类OPEs的去除效果

Fig.1 Removal effect of various OPEs by prechlorination

2.2 预氯化对OPEs单体的去除效果

预氯化对烷基有机磷酸酯中TEP和TEHP两种单体物质的去除效果见图2。试验期间,原水中烷基有机磷酸酯的平均浓度为7.68 ng/L,其中,TEP浓度为1.32~2.64 ng/L、平均为2.08 ng/L,TEHP浓度为4.23~6.35 ng/L、平均为5.60 ng/L。预氯化出水中烷基有机磷酸酯的平均浓度降为5.72 ng/L,其

中TEP和TEHP的平均浓度分别降为1.82、3.90 ng/L。预氯化对烷基有机磷酸酯的去除率为14.40%~34.19%、平均为25.65%,其中对TEHP的去除率为16.86%~39.93%、平均为30.32%,而对TEP的去除率为7.64%~16.98%、平均为12.70%。相比较而言,预氯化工艺对TEHP的去除效果更好。TEHP的去除率随NaClO投加量的增加呈持续上升趋势,而TEP的去除率随NaClO投加量的增加先升后降,最高值出现在NaClO投加量为1.8 mg/L时。这可能是由于TEHP的分子质量较大、支链较长,可与水中的NaClO直接发生反应,而TEP支链较短、结构较为稳定,导致NaClO预氯化对其去除率较低^[7-8]。

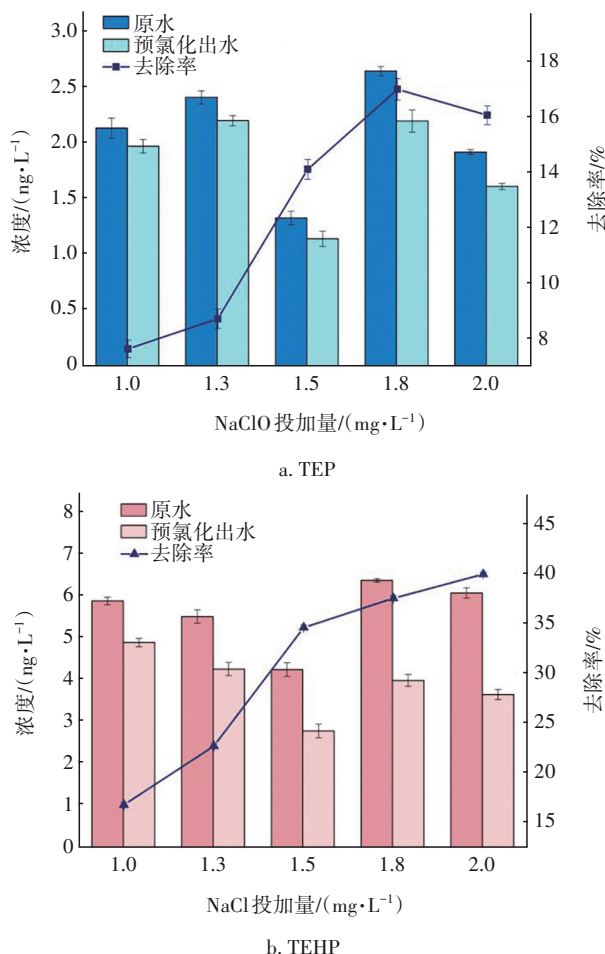


图2 预氯化对烷基有机磷酸酯的去除效果

Fig.2 Removal effect of alkyl organophosphate esters by prechlorination

预氯化对芳基有机磷酸酯的去除效果见图3。原水中芳基有机磷酸酯的平均浓度为16.82 ng/L,其中,EHDPP的浓度为5.99~7.64 ng/L、平均为6.84 ng/L,TPhP的浓度为7.52~12.93 ng/L、平均为

9.98 ng/L。预氯化出水中芳基有机磷酸酯的平均浓度降为11.70 ng/L,其中EHDPP和TPhP的平均浓度分别降为4.39和7.31 ng/L。预氯化对芳基有机磷酸酯的去除率为20.30%~47.61%、平均为33.42%,其中对EHDPP的去除率为29.87%~42.83%、平均为35.94%,而对TPhP的去除率为14.61%~36.20%、平均为27.89%。相比较来看,预氯化工艺对EHDPP的去除效果更好。EHDPP的去除率随NaClO投加量的增加而呈上升趋势,而TPhP的去除率随NaClO投加量的增加先升后降,最高值出现在NaClO投加量为1.8 mg/L时。芳基有机磷酸酯由于磷酸上的H被苯环代替,EHDPP具有两个苯基和一个长烷基,TPhP的三个H均被苯基代替,因此易与NaClO发生反应^[9],相比烷基有机磷酸酯,预氯化对芳基有机磷酸酯的去除效果更好。

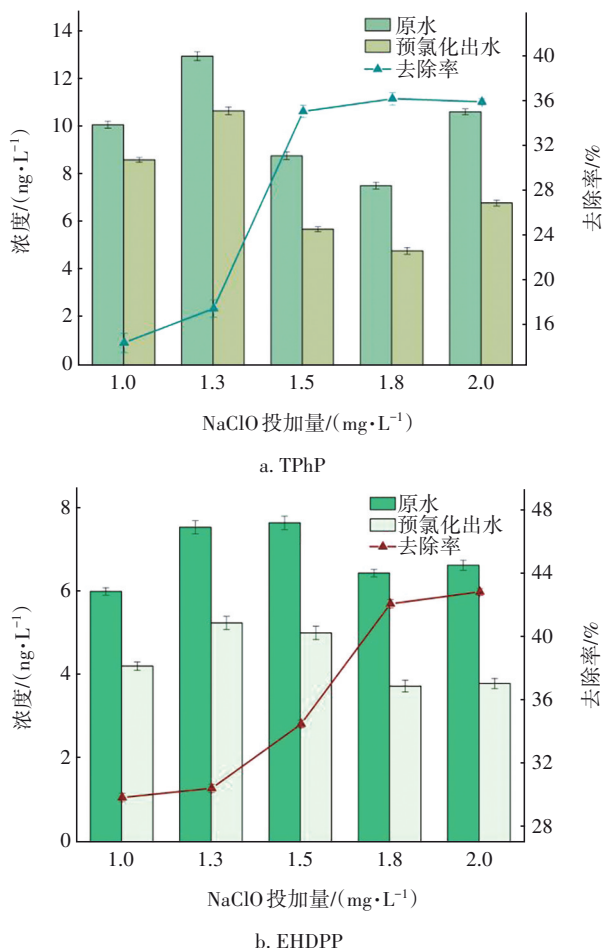


图3 预氯化对芳基有机磷酸酯的去除效果

Fig.3 Removal effect of aryl organophosphate esters by prechlorination

预氯化对氯代有机磷酸酯的去除效果见图4。

原水中氯代有机磷酸酯的平均浓度为27.94 ng/L,其中TCEP的浓度为13.26~17.12 ng/L、平均为14.87 ng/L,TCPP的浓度为10.65~17.62 ng/L、平均为13.08 ng/L;预氯化出水中氯代有机磷酸酯的平均浓度降为24.06 ng/L,其中TCEP和TCPP的平均浓度分别降为13.11和10.95 ng/L。预氯化对氯代有机磷酸酯的去除率为7.24%~20.20%、平均为13.93%,其中对TCPP的去除率为8.05%~22.29%、平均为16.05%,而对TCEP的去除率为6.62%~17.43%、平均为12.05%,预氯化工艺对TCEP和TCPP的去除效果相当。两种氯代有机磷酸酯的去除率均随NaClO投加量的增加而呈上升趋势。氯代有机磷酸酯去除率受支链上Cl的影响,不易在净水过程中被去除,与其他类型有机磷酸酯相比,预氯化对其去除效果最差,这与已有研究结果类似^[7]。

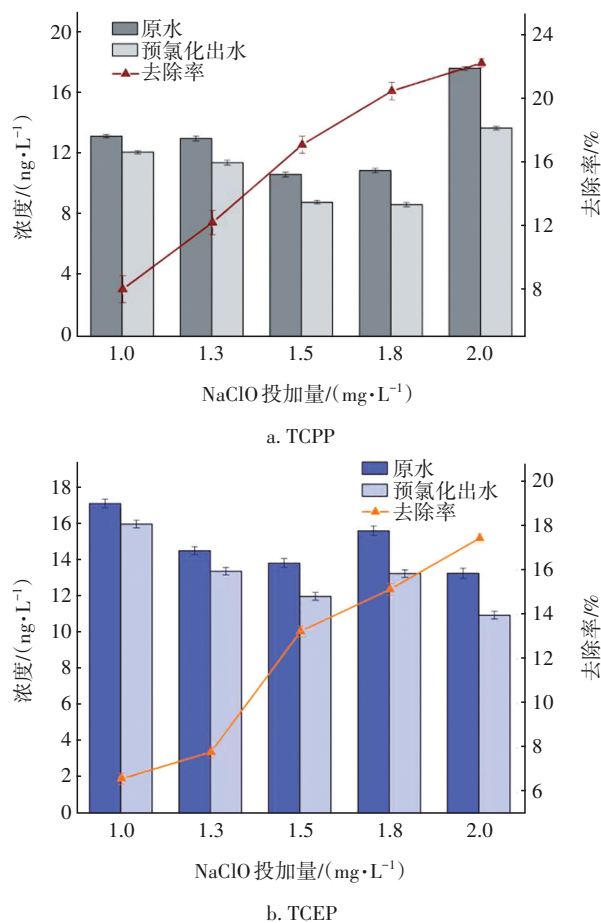


图4 预氯化对氯代有机磷酸酯的去除效果

Fig.4 Removal effect of chlorinated organophosphate esters by prechlorination

综合图1~4可以看出,OPEs的去除率整体随NaClO投加量的增加而呈上升趋势,而且当NaClO

投加量在1.0~1.5 mg/L时,OPEs的去除率增幅较大,进一步增加NaClO投加量,OPEs的去除率增速有所降低。因此,建议NaClO的最佳投加量为1.5 mg/L,在该投加量下,预氯化可去除原水中23.73%的OPEs。

在后续混凝及过滤工艺对OPEs去除效果的验证试验中(混凝药剂FeCl₃和PACl的投加量分别为15、12 mg/L),在不同NaClO投加量下,整套工艺对目标OPEs的去除率在32.53%~62.13%之间,平均为53.48%。对应国外的相似研究,经过自来水厂各净水工艺的处理(预臭氧-沉淀-过滤-活性炭滤池),对OPEs的总去除率为65.89%^[10],该自来水厂所采用的净水工艺已属较为先进的水平。而经本试验对常规工艺的运行条件进行优化后,常规工艺对OPEs的去除率最高达62.13%,由此可以看出,通过优化传统净水工艺的运行条件,对OPEs的去除效果可基本与先进工艺持平。

3 结论

投加NaClO对原水进行预氯化可去除部分OPEs,对6种目标OPEs的总去除率高达27.84%,其中对芳基有机磷酸酯的去除效果明显,对氯代有机磷酸酯去除效果较差。预氯化对水中OPEs的去除率随NaClO投加量的增加而呈上升趋势,综合考虑成本及消毒副产物的生成等因素,推荐NaClO的最佳投加量为1.5 mg/L,在该投加量下,预氯化可去除原水中23.73%的OPEs。

参考文献:

- [1] HOU R, XU Y P, WANG Z J. Review of OPFRs in animals and humans: absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research [J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 78-90.
- [2] OLIVERI A N, BAILEY J M, LEVIN E D. Developmental exposure to organophosphate flame retardants causes behavioral effects in larval and adult zebrafish [J]. *Neurotoxicology and Teratology*, 2015, 52: 220-227.
- [3] XING L, ZHANG Q, SUN X, *et al.* Occurrence, distribution and risk assessment of organophosphate esters in surface water and sediment from a shallow freshwater lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 632-640.
- [4] WANG R, TANG J, XIE Z, *et al.* Occurrence and spatial distribution of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in 40 rivers draining into the Bohai Sea, north China [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 198: 172-178.
- [5] 张昭昭. 海河干流有机磷酸酯的污染特征与生态风险评价[D]. 天津: 天津大学, 2018.
ZHANG Zhaozhao. Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organophosphates in Haihe River [D]. Tianjin: Tianjin University, 2018 (in Chinese).
- [6] XING L, TAO M, ZHANG Q, *et al.* Occurrence, spatial distribution and risk assessment of organophosphate esters in surface water from the lower Yangtze River Basin [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 734: 139380.
- [7] YUAN X, LACORTE S, CRISTALE J, *et al.* Removal of organophosphate esters from municipal secondary effluent by ozone and UV/H₂O₂ treatments [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 156: 1028-1034.
- [8] WATTS M J, LINDEN K G. Advanced oxidation kinetics of aqueous trialkyl phosphate flame retardants and plasticizers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(8): 2937-2942.
- [9] SU G, LETCHER R J, YU H. Organophosphate flame retardants and plasticizers in aqueous solution: pH-dependent hydrolysis, kinetics, and pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(15): 8103-8111.
- [10] CHOO G, OH J. Seasonal occurrence and removal of organophosphate esters in conventional and advanced drinking water treatment plants [J]. *Water Research*, 2020, 186: 116359.

作者简介:董捷(1991-),女,天津人,硕士,工程师,主要从事市政给水方面的工作。

E-mail:228874700@qq.com

收稿日期:2023-09-18

修回日期:2023-12-18

(编辑:刘贵春)