

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.037



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



# 有机磷阻燃剂在复合垂直流人工湿地中的 迁移和转化

肖海文, 雷雨田, 杨清钦, 翟俊, 覃文翊, 刘艺  
(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

**摘要:**有机磷阻燃剂(OPFRs)是一类对人类健康和生态环境极具危害的新兴污染物。以两种典型 OPFRs——磷酸三(2-氯)丙酯(TCPP)和磷酸三(2-氯)乙酯(TCEP)为目标污染物,通过试验研究其在间歇进水复合垂直流人工湿地(IVCW)中的去除效果、沿程去除情况及在基质和植物内的累积量,通过物料平衡分析其在人工湿地生态系统中的输入、输出、累积和转化量,探讨其可能的转化途径。结果表明:复合垂直流人工湿地对水中 TCPP 和 TCEP 有良好的去除效果,种植植物稳定运行对其去除率平均分别达  $74.1\% \pm 5.3\%$  和  $49.3\% \pm 5.5\%$ 。人工湿地生态系统是输入 OPFRs 有机质的转化器,从湿地内转化去除的 TCPP 和 TCEP 分别占其总输入量的 59.72% 和 44.6%,远大于其在基质和植物内的累积总量(2.37% 和 1.67%)。基质内生物降解是 OPFRs 转化的重要途径,TCPP 和 TCEP 的沿程去除与基质内的溶解氧(DO)沿程消耗速率、水中易降解有机物浓度有关。植物种植对 TCPP 和 TCEP 去除的促进作用明显,但由于植物体内的浓度限制,难以通过植物收割或加大种植密度来大幅提高湿地对 OPFRs 的去除率。

**关键词:**有机磷阻燃剂;人工湿地;生物降解;转化器;废水处理

**中图分类号:**X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2023)03-0154-10

## Migration and transformation of organophosphorus flame retardants in integrated vertical-flow constructed wetlands

XIAO Haiwen, LEI Yutian, YANG Qingqin, ZHAI Jun, QIN Wenyi, LIU Yi

(Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

**Abstract:** Organophosphorus flame retardants (OPFRs) are a category of emerging contaminants, which poses significant risks to human health and ecosystem. In this study, two typical OPFRs [tris (1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP) and tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP)] were selected as target pollutants. The removal efficiencies, concentration variations along the flow path and the accumulations of these two OPFRs in substrate and plant in integrated vertical-flow constructed wetland (IVCW) with intermittent inflow were investigated.

**收稿日期:**2022-03-02

**基金项目:**国家自然科学基金(51878093)

**作者简介:**肖海文(1976-),女,博士,副教授,主要从事人工湿地废水处理技术研究,E-mail: xiaohaiwen99@163.com。

**Received:**2022-03-02

**Foundation item:**National Natural Science Foundation of China (No. 51878093)

**Author brief:**Xiao Haiwen (1976-), PhD, associate professor, main research interest: wastewater treatment of constructed wetlands, E-mail: xiaohaiwen99@163.com.

The inflow and outflow mass, accumulation and transformation of TCPP and TCEP in IVCW based on mass balance were analyzed, and the possible transformation mechanisms were discussed. The results show that IVCW could effectively remove TCPP and TCEP, and the removal rate of TCPP and TCEP in stable stage after planting plants were  $74.1\% \pm 5.3\%$  and  $49.3\% \pm 5.5\%$ , respectively. Constructed wetland system was a converter of OPFRs, and the mass of TCPP and TCEP transformed in IVCW was far greater than that accumulated in substrate and plant ( $2.37\%$  and  $1.67\%$ ), which accounting for  $59.72\%$  and  $44.6\%$  of the total mass flow into the IVCW. Microbial degradation in substrate was an important process of OPFRs removal, and variations of TCPP and TCEP concentrations along the flow path were significantly correlated with the DO consumption rate and the concentration of degradable organic matter. Plant can enhance the removal performance, but due to the limitation of concentration in plant, it is not practical to significantly improve the removal rate by harvesting or increasing planting density.

**Keywords:** organophosphorus flame retardants; wetland; microbial degradation; converter; wastewater treatment

作为溴代阻燃剂的替代品,近年来有机磷阻燃剂 (Organophosphorus Flame Retardants, OPFRs) 被广泛应用于建筑、化工、电子、纺织等行业<sup>[1]</sup>。由于多溴二苯醚(PBDEs)等其他溴代阻燃剂的禁用,OPFRs的用量在近年增长迅猛,从1999年的10万t增长到2018年的近105万t<sup>[2]</sup>。OPFRs多以物理添加方式在材料中使用,导致其易通过蒸发、溶解、磨损等方式进入水环境<sup>[3]</sup>。至今,世界各地的污废水、海洋、湖泊、地下水、饮用水中都相继检测出OPFRs<sup>[1,4-5]</sup>,美国某河流检测出的OPFRs物质磷酸三(2-氯)丙酯(TCPP)浓度甚至高达 $26 \mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[6]</sup>。毒理学研究表明,OPFRs有发育毒性、神经毒性、致癌性和内分泌干扰效应,属于对水生生态环境和生物健康有极大危害的新兴污染物<sup>[7-8]</sup>(Emerging Contaminants, ECs)。

人工湿地(CWs)作为一种废水生态处理及水体修复技术,因其造价低、运行管理方便、具有景观效应等优点而受到关注。目前对人工湿地处理废水的研究也由COD、N、P等常规污染物拓展到环境中的ECs领域。例如,Kang等<sup>[9]</sup>考察了5种典型PAHs在人工湿地中的去除,发现在湿地添加底栖贻贝后对PAHs的总去除率高达97%;Chen等<sup>[10]</sup>研究了消毒副产物在人工湿地中的去除,发现添加植物凋落物的湿地对氯仿去除率可达99%;Chen等<sup>[11]</sup>试验表明,人工湿地对畜禽养殖废水中抗生素类物质磺胺嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺甲噁唑去除率达26.42%~84.05%。然而,目前关于人工湿地应用于净化废水中OPFRs的研究十分缺乏。而且,针对药物、个人护理产品、多环芳烃等ECs的研究多采用连续进水的传统潜流或表流湿地<sup>[12-14]</sup>,较少用到

间歇进水的高效复合垂直流人工湿地。研究表明<sup>[15]</sup>,人工湿地在“进水-放空闲置-再进水”方式下运行,基质内的氧化还原条件等理化特性易产生促进有机物去除的变化;另外,采用传统湿地构造改良的复合垂直流人工湿地能很大程度地提高湿地的有效容积和水力效率<sup>[16]</sup>,促进基质内物理、化学及生物过程的协同作用。

笔者选取2种最常用的典型OPFRs——磷酸三(2-氯)丙酯(TCPP)和磷酸三(2-氯)乙酯(TCEP),探究间歇进水方式下复合垂直流人工湿地对二者的整体去除效果、沿程去除情况、在植物和基质中的累积量及可能的转化去除途径,以期为含OPFRs的废水处理及水体修复提供借鉴。

## 1 试验装置与方法

### 1.1 试验装置

试验用复合垂直流人工湿地构造如图1所示。系统由4个湿地床(#1~#4)串联而成,总尺寸 $1.6 \text{ m} \times 1.6 \text{ m} \times 0.7 \text{ m}$ (长×宽×高)。湿地床内基质填充

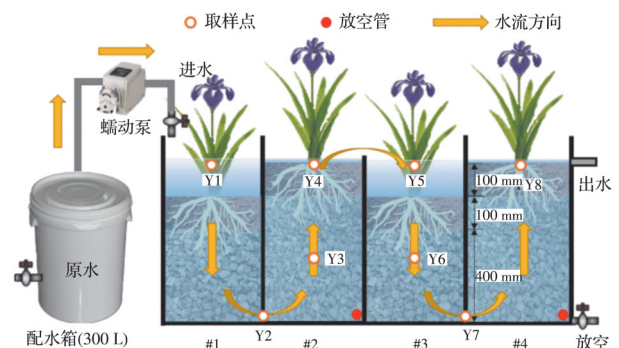


图1 复合垂直流人工湿地装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental IVCW

高度如图 1 所示。其中#1、#3床以 1:1 比例填充火山岩/沸石混合填料,其粒径分别为 3~5 cm 和 2~4 cm;#2、#4床以 1:2 比例填充火山岩/沸石混合填料,其粒径分别为 3~5 cm 和 1~2 cm。填料上部铺 10 cm 厚种植土。所种植物为本地风车草(*Cyperus alternifolius*)。每个湿地床内插 DN15 带阀取样管,构成 Y1~Y8 共 8 个取样口(图 1),以考察 OPFRs 湿地内的沿程去除情况。#2、#4床底部设置带阀放空管,可将整个湿地床全部放空。

## 1.2 试验方法

试验原水为模拟城市污水处理厂一级 B 标水质(GB 18918—2002)<sup>[17]</sup>,在此基础上添加 TCPP 和

TCEP 的人工配水。配水所用药剂及浓度见表 1,其中所用的 TCPP 和 TCEP 的理化性质见表 2。

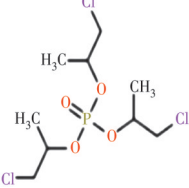
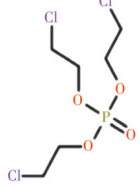
表 1 合成废水的成分及浓度

Table 1 Components and their concentrations of synthetic wastewater

指标	药剂名称	浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )
COD <sub>Cr</sub>	葡萄糖	60
SRP	磷酸二氢钾	1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	硝酸钾	5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	氯化氨	15
微量元素	Ca、Fe、Zn 等	0.01
TCPP	TCPP 标准试剂	1
TCEP	TCEP 标准试剂	1

表 2 TCPP 和 TCEP 的理化性质

Table 2 Physico-chemical properties of TCPP and TCEP

中文名称	英文缩写	化学结构式	化学分子式	lg K <sub>ow</sub>	lg K <sub>oc</sub>	饱和蒸汽压/mmHg
磷酸三(2-氯)丙酯	TCPP		C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.59	2.71	2.02×10 <sup>-5</sup>
磷酸三(2-氯)乙酯	TCEP		C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.44	2.48	6.13×10 <sup>-2</sup>

试验装置搭建完成后开始引入未添加 OPFRs 的原水启动人工湿地。运行约 3 个月,待 COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、SRP 等常规污染指标的出水浓度相对稳定后,开始向人工配水中添加浓度为 1 mg/L 左右的 TCPP 和 TCEP,进入正式试验。正式试验分为无植物阶段和种植植物阶段。

试验中人工湿地采用周期性间歇进水的方式运行,以 6 d 为一周期,即连续进水运行 5 d 后,经放空管将湿地水完全放空,闲置复氧 1 d。进水时,原水由配水箱经蠕动泵注入湿地(见图 1),流量为 2.88 L/h,水力负荷和水力停留时间分别为 0.43 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·d)和 5.6 d。

采样安排:每 6 d 用黑色聚乙烯瓶从 Y1 和 Y8 取样点取样,作为人工湿地的进、出水水样,同时,用仪器对湿地内 DO、pH 值及水温等理化指标进行现场测定。在试验运行的第 75、145、245 天从 Y2~Y7 取样点取样。测定样品中 TCPP、TCEP 及

COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、SRP 的浓度。在试验开始和结束时对装置内基质、植物采样并测定其中 TCPP 和 TCEP 含量。

## 1.3 分析测试方法

1.3.1 OPFRs 分析方法 1)样品前处理。水样:用 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜过滤去除水样中有机悬浮颗粒,取约 1 mL 的水样装进 1 mL 棕色进样小瓶中,待测。基质样品:将基质样品(火山岩/沸石混合填料、种植土)冷冻干燥 5 d 后粉碎、研磨,用 80 目比目筛进行筛分,筛分后的粉末装于棕色玻璃瓶中,于 4 °C 冰箱保存直至提取。植物样品:用超纯水冲洗植物根区的土壤,自然风干表面的水汽,将植物样品按照根、茎、叶分开,分别测定其鲜重,其他处理同基质样品。

2)基质、植物样品粉末中 OPFRs 的提取。提取:取 2 g 植物样品粉末(基质样品取 5 g)于离心管中,加入甲醇+二氯甲烷对 TCPP 和 TCEP 进行提

取;离心管经恒温振荡(160 r/min、5 min)、超声(25℃、15 min)、离心(3 000 r/min、5 min)后取出上清液,继续加入甲醇并重复此过程3次。过滤:将提取液旋转蒸发至近干后用超纯水稀释至250 mL,稀释液经0.45 μm的醋酸纤维滤膜进行过滤。固相萃取:活化HLB、SAX固相萃取小柱后对滤液进行固相萃取。洗脱:用8 mL乙酸乙酯将固相萃取小柱洗脱2次至洗脱管中。氮吹:于30℃的水浴锅中氮吹洗脱液,氮吹至溶液近干时,加入0.5 mL正己烷。吸出氮吹管中的溶液并过0.22 μm有机滤膜,将富集好的含有机样品的溶液装进1 mL棕色进样小瓶中,待测。

3)测定。采用高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪(LC-MS/MS8040,岛津公司)进行分析,所用柱子型号为InertSuatrain C18(150 mm×4.6 mm, 5 μm, Tokyo, Japan),所用流动相A为甲醇,流动相B为超纯水,流动相A:流动相B=80%:20%,固定相为InertSuatrain C18柱子-十八烷基。采用等度洗脱的方式,速度为1 mL/min,柱温为40℃,进样体积为10 μL,并用正离子电喷雾的多反应监测模式。

1.3.2 其他水质指标测试方法 COD<sub>Cr</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、SRP在实验室按照标准方法测定<sup>[18]</sup>;采用便携式pH计、便携式溶解氧仪、便携式温度计对装置废水中的pH值、溶解氧、温度进行测定。

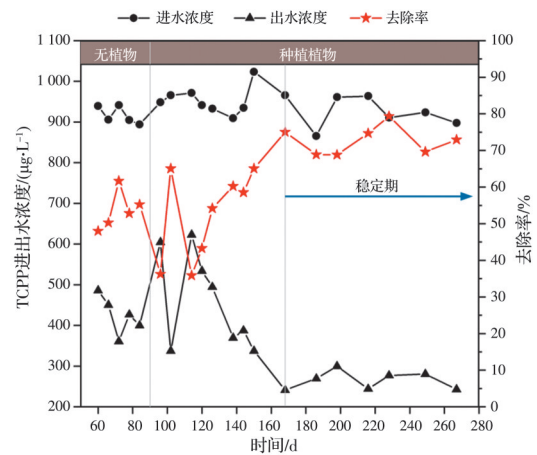
#### 1.4 数据分析

采用Origin 2021软件作图,用SPSS 22.0软件进行统计分析,采用单因素ANOVA检验各因素对TCPP和TCEP去除的影响, $P<0.05$ 为显著性水平。

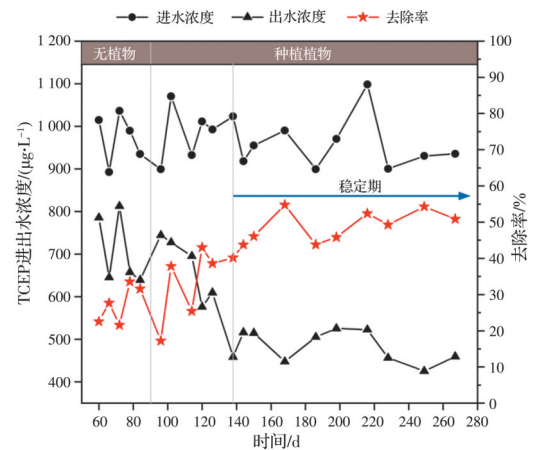
## 2 结果与讨论

### 2.1 OPFRs的去除效果

2.1.1 OPFRs总去除率 两种OPFRs在复合垂直流人工湿地试验装置中的进、出水浓度及去除率随时间变化情况如图2所示。在进水浓度约1 mg/L的情况下,人工湿地对TCPP和TCEP的去除率分别为31.01%~79.34%和17.22%~54.77%。Qin等<sup>[19]</sup>研究了3种情况下传统垂直流人工湿地对TCPP的去除情况,TCPP的平均去除率最高为28%,与试验结果相差较大。一方面,试验人工湿地停留时间为5.6 d,超过其停留时间的4倍;另一方面,相较采用连续进水方式,试验采用的间歇进水方式使装置内部的氧化还原条件更有利于TCPP的去除。



(a) TCPP的进、出水浓度和去除率



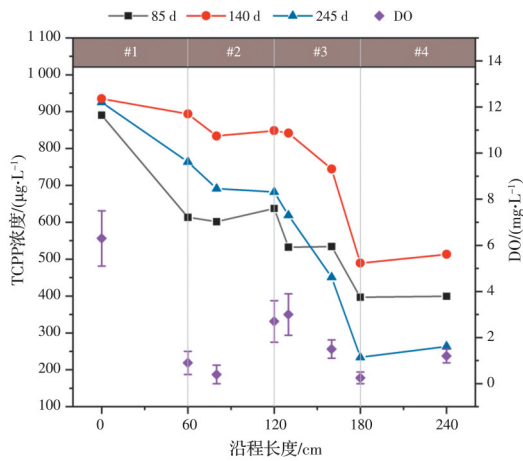
(b) TCEP的进、出水浓度和去除率

图2 TCPP和TCEP的进、出水浓度和去除率  
Fig. 2 Concentrations of influent and effluent and removal rate of TCPP and TCEP

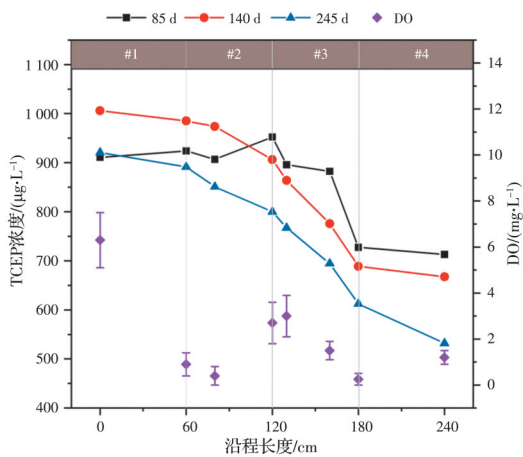
不同OPFRs在湿地内总体去除情况差异明显。TCPP和TCEP的出水浓度和去除率分别在170、140 d后达到相对稳定(图2),稳定期两者的平均去除率分别为74.1%±5.3%和49.3%±5.5%,出水浓度在260、470 μg/L以下。运行稳定期TCPP平均去除率明显高于TCEP,为TCEP的1.44倍,这可能是因为TCEP具有更强的生物毒性,对微生物水解酶释放的抑制作用更强,从而导致其生物降解性较差<sup>[5,20]</sup>。另外,还可能是基质中的矿物对TCEP水解的催化效果不如TCPP明显而引起的<sup>[21]</sup>。

2.1.2 OPFRs的沿程去除 TCPP和TCEP在人工湿地内沿流程的变化如图3所示。由图3可知,不同时期两种OPFRs浓度在复合垂直流人工湿地中均呈整体沿程下降的趋势,但4个湿地床的去除贡献差异却十分明显。下向流的#1和#3床是OPFRs去除的主要场所,TCPP和TCEP在这两个

湿地床中的平均去除率分别占湿地总去除率的 98.25% 和 86.08%。



(a) TCPP 的沿程变化及 DO 分布



(b) TCEP 的沿程变化及 DO 分布

图 3 人工湿地内 TCPP 和 TCEP 的沿程变化及 DO 分布  
Fig. 3 Variations of TCPP and TCEP concentrations along the flow path and the distribution of dissolved oxygen (DO)

## 2.2 OPFRs 在人工湿地中的累积

对湿地内溶解氧的监测发现,这一规律与湿地床内 DO 的浓度梯度呈明显相关性(见图 3)。#1 和 #3 床内平均 DO 浓度和沿程耗氧速率远高于 #2 和 #4 床。由于配水箱内搅拌等作用, #1 床进水 DO 接近常温饱和浓度,为 6 mg/L 左右;进入 #1 床水中的 DO 浓度迅速下降,水流到底部降为 1 mg/L 以下,耗氧速率达到 7.71 mg/(L·m); #3 床中,由于自由液面与 #2、#3 床间溢流的自然复氧效应,进水 DO 浓度恢复到 2 mg/L 左右,但进入 #3 床后 DO 浓度同样迅速下降,耗氧速率达到 4.28 mg/(L·m)。这表明, #1 和 #3 床内有机质的好氧生物降解作用相对

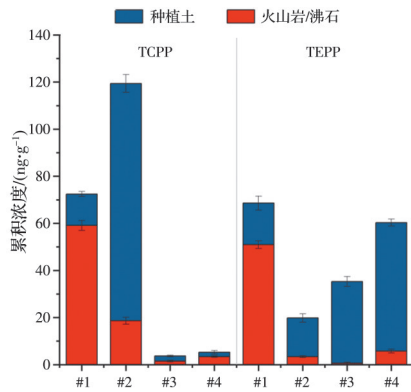
较强,与 TCPP 和 TCEP 沿程去除速率具有一致性。但 DO 均值更高的 #1 床中 OPFRs 的去除却不如 #3 床,可能是由于 #1 床进水中葡萄糖产生的 COD 浓度最高,相对于难降解的 TCPP 和 TCEP,异养微生物会更优先利用易降解的葡萄糖碳源<sup>[22]</sup>。上向流的 #2 和 #4 床内 DO 均值(0.4 mg/L、0.25 mg/L)在 0.5 mg/L 以下,缺乏游离 O<sub>2</sub> 分子,此时 TCPP 和 TCEP 浓度下降非常少甚至出现回升。这表明:1)微生物降解应该是 TCPP 和 TCEP 转化去除的重要途径;2)厌氧条件不利于 TCPP 和 TCEP 的生物降解;3)吸附于基质及基质内累积物(包括生物膜)中的 OPFRs 有可能在一定条件下发生解吸作用,导致其在水相中的浓度升高。

人工湿地装置运行 245 d 时 TCPP 和 TCEP 的去除率明显高于 85、140 d,一方面说明人工湿地能逐步构建出一个稳定去除 TCPP 和 TCEP 的物理、化学、生物协同作用系统;另一方面说明植物的种植能在一定程度上促进 OPFRs 的去除。

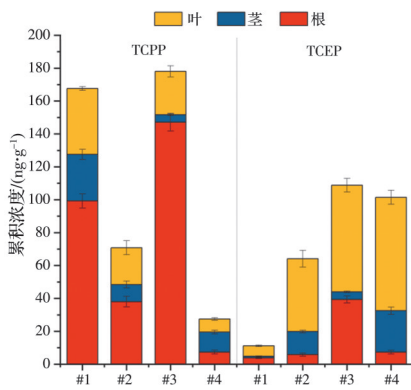
湿地生态系统中有部分 OPFRs 有机质从水相迁移并逐步累积到基质与植物内。

2.2.1 基质内累积量 试验人工湿地基质包括火山岩/沸石混合填料与上层种植土两种。试验分别测定了引入模拟废水之前和试验结束时湿地基质内 TCPP 和 TCEP 浓度,其差值作为试验期间水相向固相迁移而累积到基质内的 TCPP 和 TCEP 量,如图 4(a)所示。

由图 4(a)可知,TCPP 和 TCEP 在湿地两种基质内均有明显累积,其中,在火山岩/沸石混合填料中的平均累积浓度分别为 20.66、15.19 ng/g;在种植土中的平均累积浓度则为 29.55、30.84 ng/g。废水流经基质时,水相中的 OPFRs 有机质能在浓度梯度作用下向固相基质迁移,之后 TCPP 和 TCEP 能在吸附、络合沉淀等作用下累积于基质内的以下部位:基质材料的颗粒表面、基质中的微生物细胞内、基质中的有机物或无机物内。单纯填料吸附试验表明,沸石等基质材料对有机质的吸附存在饱和浓度<sup>[23]</sup>;当湿地进水水质变化不大时,基质内形成的生物膜细胞物质量也相对稳定,而且微生物细胞虽然对有机物生物降解至关重要,但本身对有机物的直接吸收和胞内贮存却非常有限。因此,仅有沉积于基质中的有机物或无机物内可视为 OPFRs 有机质在湿地基质内可持续的累积机制,因为在湿地运行过程中,基质内沉积物(有机物或无机物)量通常在不断增加<sup>[24]</sup>。



(a) TCP和TCEP在基质中的累积



(b) TCP和TCEP在植物中的累积

图4 基质、植物中TCP和TCEP的累积情况

Fig. 4 Cumulative situation of TCP and TCEP in substrate and plant

由图4(a)可看出,基质内OPFRs的累积量受基质类型和OPFRs性质影响明显。TCP和TCEP在火山岩/沸石混合填料中的平均累积浓度低于两者在种植土中的平均累积浓度。OPFRs主要通过疏水分配作用吸附到基质内,种植土中高浓度的有机物能够促进其对疏水性有机质的吸附<sup>[25]</sup>,例如,Cao等<sup>[26]</sup>发现湖泊沉积物对有机磷脂的吸附能力会随其中有机碳含量的增加而增强。OPFRs的疏水性( $\lg K_{ow}$ )也会很大程度上影响基质内的吸附效果,这也说明了为何空间位阻更大的TCP( $\lg K_{ow}=2.59$ )在火山岩/沸石混合填料中的累积浓度却高于TCEP( $\lg K_{ow}=1.44$ )<sup>[27]</sup>。

由图4(a)还可看出,OPFRs在沿流程不同湿地床火山岩/沸石混合填料内的累积浓度差异很大。水相中污染物在基质内的累积通常是迁移和转化两种作用达到动态平衡的结果,TCP和TCEP在火山岩/沸石混合填料中的累积均主要集中在#1床,此湿地床中TCP和TCEP的累积量分别占人工湿地混合填料内总累积量的71.53%和83.89%。

这主要是由于#1床处于进水位置,水相中两种OPFRs浓度最高(图3),扩散和吸附作用更强,而由于高浓度易降解有机质(葡萄糖)的竞争作用,#1床微生物对TCP和TCEP的降解转化作用却相对较弱。#3床填料内累积量相对较少则是由于该床是OPFRs的主要去除湿地床(图3),其内可能发生的微生物降解等转化作用最强。

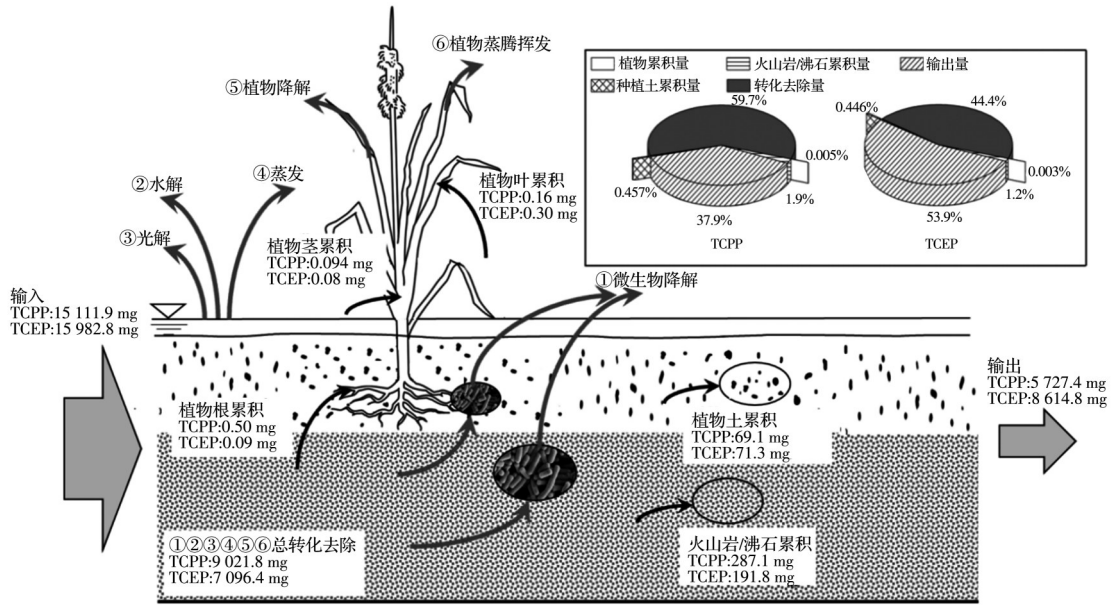
2.2.2 植物内累积量 图4(b)是两种OPFRs在湿地植物根、茎、叶不同部位的累积情况。植物体中TCP和TCEP的平均累积量分别为36.99、23.80 ng/g。TCP和TCEP的 $\lg K_{ow}$ 分别为2.59和1.44,而研究表明,湿地植物的维管束结构可通过蒸腾作用直接吸收 $\lg K_{ow}$ 在0.5~3.0之间的有机物,这些有机物具有足够的亲脂性和水溶性,能穿过细胞膜磷脂双分子层,并溶解在细胞液中<sup>[28]</sup>。由图4(b)还可看出,TCP和TCEP在植物中的累积规律不同,TCP主要累积在植物根部,而TCEP主要累积在植物叶片部位,这可能与两种OPFRs的疏水性相关。有研究表明,疏水性较高的OPFRs更容易为植物根部所吸收,疏水性相对较低的OPFRs更容易从植物根系转移到叶片<sup>[29]</sup>。

### 2.3 物料平衡和OPFRs的转化途径分析

整个试验期间,根据人工湿地流量、TCP和TCEP进、出水浓度进行物料平衡,计算两种OPFRs的总输入量和输出量,通过扣除累积于基质及植物体内未发生转化的量来分析TCP和TCEP在湿地生态系统中发生转化所去除的量和占比,如图5所示。

基质和植物内的累积总量对整个试验期间TCEP和TCP去除的贡献率都非常有限,仅占TCEP和TCP进水总输入量的2.37%和1.67%。但随着废水的输入,湿地基质内沉积物(有机物或无机物)累积量的增加可能会促进基质内TCEP和TCP累积量的进一步增长。另外,研究表明<sup>[10]</sup>,植物凋落物在湿地内的沉积也有助于吸附废水中有机污染物,这也可能是进一步增加OPFRs在湿地内累积的途径;由于OPFRs物质在植物体内浓度并不高,因此,通过植物收割或增大种植密度来大幅提高植物内累积对OPFRs去除贡献的途径并不现实。

整个试验期间,在湿地生态系统中发生转化去除的TCP和TCEP分别为9021.8、7096.4 mg,占这两种OPFRs总输入量的59.72%和44.46%,远大于基质和植物内未发生转化的累积量,因此,对于输入的OPFRs有机质,人工湿地更多地扮演了转化



注：图中数据是整个试验期间（从湿地引入含TCPP和TCEP废水开始到试验结束共280 d）TCPP和TCEP的物料衡算结果

图 5 人工湿地中 TCPP 和 TCEP 的物料平衡和转化途径

Fig. 5 Mass balance of TCPP and TCEP in IVCW and their possible transformation mechanisms

器的角色。其转化去除可能的途径包括微生物降解、水解、光解、蒸发以及进入植物体内转化降解和随植物呼吸作用蒸腾进入大气(见图5)。

氯代 OPFRs 主要通过磷酸酯的水解以及脱氯和氧化的方式被生物降解<sup>[30]</sup>。由于人工配制的原水悬浮固体浓度低,水相中悬浮状微生物相对很少,因此,微生物参与的生物降解主要发生在基质内,且试验测得 TCPP 和 TCEP 在湿地内的沿程去除与基质内的 DO 分布(图3)、水中易降解有机物浓度都明显相关。另外,研究表明<sup>[21,31]</sup>,尽管 OPFRs 在中性环境的均相溶液中水解非常缓慢,但基质中存在的矿物可能会有效催化水解过程。由于湿地光照充足,光解也是 TCPP 和 TCEP 可能的转化途径。然而,对湖泊、河流中 OPFRs 光解的研究表明<sup>[32]</sup>,氯代 OPFRs 有机质在自然条件下不易发生光解。另外,鉴于常温下 TCPP 和 TCEP 饱和蒸气压远低于大气压,并且潜流床内水在基质内的停留时间远大于在自由液面中的停留时间,因此可推测由蒸发作用去除的量有限。试验期间,植物对 TCPP 和 TCEP 具有明显的直接吸收作用,吸收的 TCPP 和 TCEP 可能在植物体内通过植物细胞代谢转化为二酯类有机质<sup>[33]</sup>。有研究表明<sup>[34]</sup>,OPFRs 在小麦中代谢较快,小麦暴露于 OPFRs 中 12 h 后就在其组织中检测到了代谢产物。另外,湿地植物还能通过蒸腾作用将吸收的有机物转移到大气中<sup>[35]</sup>。

## 2.4 植物对 OPFRs 去除的影响

种植植物前后人工湿地试验装置对 OPFRs 去除的对比情况如图 6 所示。植物对 OPFRs 的去除有明显促进作用( $P < 0.05$ ),相对于无植物系统,有植物系统中 TCPP 和 TCEP 的平均出水浓度分别下降了 32.76% 和 29.52%,平均去除率上升 16.21% 和 19.42%。这与挪威某人工湿地有植物系统对难降解有机磷农药的去除能力相对无植物系统中高出 23% 的情况基本一致<sup>[36]</sup>。对比前述植物累积对 OPFRs 去除贡献率有限的情况可知,植物在 OPFRs 去除的过程中可能主要发挥的是间接作用,而非直接吸收,比如植物保温作用、产氧作用、分泌有机物、作微生物生长载体、为细菌生长提供底物

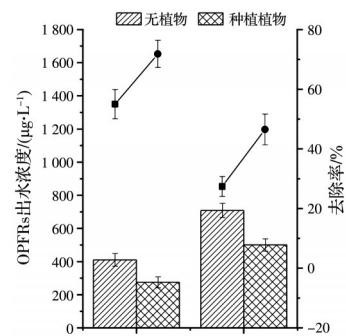


图 6 种植植物前后人工湿地 TCPP 和 TCEP 出水浓度和去除率

Fig. 6 The effluent concentrations and removal rates of TCPP and TCEP in IVCW before and after planting

等<sup>[37]</sup>。有研究表明<sup>[38]</sup>,植物根系泌氧和渗出有机碳能够在很大程度上强化湿地对有机污染物的去除。

### 3 结论

1)在HRT为5.6 d、间歇运行模式下,复合垂直流人工湿地对水中TCPP和TCEP有良好的去除效果,在种植植物并稳定运行后,平均去除率分别达到74.1%±5.3%和49.3%±5.5%。

2)人工湿地系统是OPFRs有机质的转化器,从湿地内转化去除部分分别占这两种OPFRs总输入量的59.72%和44.6%,远大于其在基质和植物内的累积总量(分别占TCPP和TCEP输入总量的2.37%和1.67%)。

3)湿地基质内发生的生物降解是OPFRs转化的重要途径,TCPP和TCEP在湿地内的沿程去除与基质内的DO沿程消耗速率、水中易降解有机物浓度都明显相关。

4)植物种植对TCPP和TCEP去除的促进作用明显,但由于植物体内OPFRs浓度有限,通过植物收割或增大种植密度来大幅提高湿地对OPFRs去除率的途径并不现实。

5)湿地生态系统对OPFRs汇的作用有限,但仍可通过基质内有机和无机沉积物的累积实现OPFRs有机质在基质内累积量的持续增加。

### 参考文献

- [1] PANTELAKI I, VOUTSA D. Organophosphate flame retardants (OPFRs): A review on analytical methods and occurrence in wastewater and aquatic environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 247-263.
- [2] WANG Y, SUN H W, ZHU H K, et al. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants (OPFRs) in soil and outdoor settled dust from a multi-waste recycling area in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 625: 1056-1064.
- [3] 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.
- [4] GAO X Z, LIN Y Y, LI J Y, et al. Spatial pattern analysis reveals multiple sources of organophosphorus flame retardants in coastal waters [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 125882.
- [5] VEEN IVAN DER, DE BOER J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [6] CRISTALE J, KATSOYIANNIS A, SWEETMAN A J, et al. Occurrence and risk assessment of organophosphorus and brominated flame retardants in the River Aire (UK) [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 179: 194-200.
- [7] DU Z K, WANG G W, GAO S X, et al. Aryl organophosphate flame retardants induced cardiotoxicity during zebrafish embryogenesis: By disturbing expression of the transcriptional regulators [J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 161: 25-32.
- [8] KOJIMA H, TAKEUCHI S, ITOH T, et al. In vitro endocrine disruption potential of organophosphate flame retardants via human nuclear receptors [J]. *Toxicology*, 2013, 314(1): 76-83.
- [9] KANG Y, XIE H J, LI B, et al. Performance of constructed wetlands and associated mechanisms of PAHs removal with mussels [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 280-287.
- [10] CHEN Y, WEN Y, ZHOU J W, et al. Transformation of chloroform in model treatment wetlands: From mass balance to microbial analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(10): 6198-6205.
- [11] CHEN J F, TONG T L, JIANG X S, et al. Biodegradation of sulfonamides in both oxic and anoxic zones of vertical flow constructed wetland and the potential degraders [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265: 115040.
- [12] DELGADO N, BERMEJO L, HOYOS D A, et al. Occurrence and removal of pharmaceutical and personal care products using subsurface horizontal flow constructed wetlands [J]. *Water Research*, 2020, 187: 116448.
- [13] MATAMOROS V, SALVADÓ V. Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(2): 111-117.
- [14] CHEN Z A, REN G B, MA X D, et al. Presence of polycyclic aromatic hydrocarbons among multi-media in a typical constructed wetland located in the coastal industrial zone, Tianjin, China: Occurrence



- characteristics, source apportionment and model simulation [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 800: 149601.
- [15] HU Y S, ZHAO Y Q, ZHAO X H, et al. Comprehensive analysis of step-feeding strategy to enhance biological nitrogen removal in alum sludge-based tidal flow constructed wetlands [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 111: 27-35.
- [16] 何强, 万杰, 翟俊, 等. 复合型人工湿地及其在小城镇污水处理中的应用[J]. *土木建筑与环境工程*, 2009, 31(5): 122-126.
- HE Q, WAN J, ZHAI J, et al. The compound artificial wetland and its application in treating wastewater in small cities and towns [J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2009, 31(5): 122-126. (in Chinese)
- [17] 城镇污水处理厂污染物排放:GB 18918—2002[S]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- Discharge standard of pollutants for municipal wastewater treatment plant: GB 18918—2002 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. (in Chinese)
- [18] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- WEI F S. Water and waste water monitoring and analysis method [M]. 4th edition. Beijing: China Environment Science Press, 2002. (in Chinese)
- [19] QIN P, LU S Y, LIU X H, et al. Removal of tri-(2-chloroisopropyl) phosphate (TCPP) by three types of constructed wetlands [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 141668.
- [20] BOATMAN R, CORLEY R, GREEN T, et al. Review of studies concerning the tumorigenicity of 2-butoxyethanol in  $B_6C_3F_1$  mice and its relevance for human risk assessment [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B, Critical Reviews*, 2004, 7(5): 385-398.
- [21] FANG Y D, KIM E, STRATHMANN T J. Mineral- and base-catalyzed hydrolysis of organophosphate flame retardants: Potential major fate-controlling sink in soil and aquatic environments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 1997-2006.
- [22] 张继彪, 王曦曦, 李培培, 等. 人工湿地处理甲胺磷废水的试验研究[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(10): 154-157.
- ZHANG J B, WANG X X, LI P P, et al. Treatment of methamidophos wastewater with constructed wetland [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(10): 154-157. (in Chinese)
- [23] 袁东海, 景丽洁, 高士祥, 等. 几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J]. *环境科学*, 2005, 26(1): 51-55.
- YUAN D H, JING L J, GAO S X, et al. Analysis on the removal efficiency of phosphorus in some substrates used in constructed wetland systems [J]. *Environmental Science*, 2005, 26(1): 51-55. (in Chinese)
- [24] WANG Q Z, ZHAO H X, BEKELE T G, et al. Organophosphate esters (OPEs) in wetland soil and Suaeda salsa from intertidal Laizhou Bay, North China: Levels, distribution, and soil-plant transfer model [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 764: 142891.
- [25] YANG F, WANG M, WANG Z Y. Sorption behavior of 17 phthalic acid esters on three soils: Effects of pH and dissolved organic matter, sorption coefficient measurement and QSPR study [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(1): 82-89.
- [26] CAO D D, GUO J H, WANG Y W, et al. Organophosphate esters in sediment of the great lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(3): 1441-1449.
- [27] WANG W, DENG S B, LI D Y, et al. Adsorptive removal of organophosphate flame retardants from water by non-ionic resins [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 105-112.
- [28] SEEGER E M, REICHE N, KUSCHK P, et al. Performance evaluation using a three compartment mass balance for the removal of volatile organic compounds in pilot scale constructed wetlands [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 8467-8474.
- [29] WANG Q Z, ZHAO H X, XU L, et al. Uptake and translocation of organophosphate flame retardants (OPFRs) by hydroponically grown wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 174: 683-689.
- [30] YANG L S, YIN Z, TIAN Y J, et al. A new and systematic review on the efficiency and mechanism of different techniques for OPFRs removal from aqueous environments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 431: 128517.
- [31] MABEY W, MILL T. Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental

- conditions [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1978, 7(2): 383-415.
- [32] CRISTALE J, DANTAS R F, DE LUCA A, et al. Role of oxygen and DOM in sunlight induced photodegradation of organophosphorous flame retardants in river water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 323: 242-249.
- [33] ZHANG Q, MEI W P, JIANG L F, et al. Environmental fate and effects of organophosphate flame retardants in the soil-plant system [J]. Soil Ecology Letters, 2021, 3(3): 178-188.
- [34] WAN W N, HUANG H L, LV J T, et al. Uptake, translocation, and biotransformation of organophosphorus esters in wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(23): 13649-13658.
- [35] IMFELD G, BRAECKEVELT M, KUSCHK P, et al. Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands [J]. Chemosphere, 2009, 74(3): 349-362.
- [36] ELSAESSER D, BLANKENBERG A G B, GEIST A, et al. Assessing the influence of vegetation on reduction of pesticide concentration in experimental surface flow constructed wetlands: Application of the toxic units approach [J]. Ecological Engineering, 2011, 37(6): 955-962.
- [37] VYMAZAL J, 卫婷, 赵亚乾, 等. 细数植物在人工湿地污水处理中的作用[J]. 中国给水排水, 2021, 37(2): 25-30.
- VYMAZAL J, WEI T, ZHAO Y Q, et al. Counting the roles of plants in constructed wetlands for wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(2): 25-30. (in Chinese)
- [38] MA X Y, DU Y L, PENG W Q, et al. Modeling the impacts of plants and internal organic carbon on remediation performance in the integrated vertical flow constructed wetland [J]. Water Research, 2021, 204: 117635.

(编辑 黄廷)