

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017111701

徐亮, 胡琼璞, 刘静, 等. 上海城市污泥中有机磷酸酯阻燃剂/增塑剂分布的初步研究[J]. 环境化学, 2018, 37(8): 1699-1705.

XU Liang, HU Qiongpu, LIU Jing, et al. Occurrence and distribution of organophosphate esters flame retardants/plasticizers in the sludge from municipal wastewater treatment plants in Shanghai[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(8): 1699-1705.

## 上海城市污泥中有机磷酸酯阻燃剂/ 增塑剂分布的初步研究\*

徐亮<sup>1,2</sup> 胡琼璞<sup>1,2</sup> 刘静<sup>1</sup> 曾祥英<sup>1\*\*</sup> 于志强<sup>1</sup>

(1. 有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640;  
2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

**摘要** 采用超声提取、固相萃取和气相色谱质谱联用(GC-MS)分析技术, 测定了 12 个上海市政污水处理厂外排污泥中的 8 种常见有机磷酸酯(OPs)的浓度水平与分布特征。所有污泥样品中检出多种 OPs 分布, OPs 总含量范围为 138—778 ng·g<sup>-1</sup>。主要污染物为三(1-氯-2-丙基)磷酸酯、三苯基磷酸酯、三-(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP), 浓度范围分别为 LOD—206 ng·g<sup>-1</sup>、8.82—52.9 ng·g<sup>-1</sup> 和 7.12—65.7 ng·g<sup>-1</sup>。研究表明, 生活污水和工业废水是 OPs 重要释放来源。因其显著毒性效应和持久性, TCEP 被欧美等国禁用, 但本研究污泥中广泛检出且含量水平较高(7.12—65.7 ng·g<sup>-1</sup>), 结果折射其高历史残留或持续使用。

**关键词** 有机磷酸酯, 阻燃剂/增塑剂, 外排污泥, 上海。

## Occurrence and distribution of organophosphate esters flame retardants/plasticizers in the sludge from municipal wastewater treatment plants in Shanghai

XU Liang<sup>1,2</sup> HU Qiongpu<sup>1,2</sup> LIU Jing<sup>1</sup> ZENG Xiangying<sup>1\*\*</sup> YU Zhiqiang<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Guangzhou, 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

**Abstract:** Occurrence and distribution of 8 widely used organophosphates esters (OPs) flame retardants/plasticizers were investigated in 12 sludge samples collected from the municipal wastewater treatment plants in Shanghai. These samples were pretreated via ultrasonic-assisted extraction, and separated via solid-phase extraction, subsequently analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. Total concentrations of OPs ranged from 138 ng·g<sup>-1</sup> to 778 ng·g<sup>-1</sup> dry weight (mean at 297 ng·g<sup>-1</sup>) in the sludges, with tris(2-chloroiso-propyl) phosphate, triphenyl phosphate, and tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) as the dominant compounds, and their concentrations varied in the range of LOD—206 ng·g<sup>-1</sup>, 8.82—52.9 ng·g<sup>-1</sup> and 7.12—65.7 ng·g<sup>-1</sup>, respectively. The results indicated that OPs originated mainly from domestic sewage and industrial wastewater. Due to its obvious toxicities and strong persistency, TCEP was replaced by TCPP in European and USA.

2017 年 11 月 17 日收稿(Received: November 17, 2017).

\* 国家自然科学基金(41373107)和中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDJ-SSW-DQC018-02)资助。

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (41373107) and Key Research Program of Frontier Sciences of the Chinese Academy of Sciences (CAS) (QYZDJ-SSW-DQC018-02).

\* \*\* 通讯联系人, Tel: 020-85292033, E-mail: zengxy@gig.ac.cn

**Corresponding author**, Tel: 020-85292033, E-mail: zengxy@gig.ac.cn

This compound was detected in all the sludge samples in the present study, which suggests that TCEP might be from past residue or still in use in the studied region.

**Keywords:** organophosphates esters, flame retardants/plasticizers, sludge, Shanghai.

有机磷酸酯(Organophosphate esters, OPs)是目前常用的一类添加型阻燃剂,具有良好的阻燃性和延展性,在电子/电器设备、纺织用品、塑料制品、地板漆/蜡等产品中有广泛的应用;此外,OPs也作为工业添加剂如液压油、润滑剂等使用<sup>[1-2]</sup>。随着溴代阻燃剂(PBDEs)的禁用和严格管控,有机磷酸酯阻燃剂成为重要替代品,其产量用量逐年攀升<sup>[1,3-4]</sup>,在环境介质中的分布已蔓延至极地区域,污染水平也呈现增加的态势<sup>[5-6]</sup>。近年来环境中有机磷酸酯污染分布与毒理效应吸引了越来越多的关注。随着研究的深入,科研人员发现这些一度被认为是环境友好型的阻燃剂,其持久性和毒性效应甚至超出了被取代的PBDEs<sup>[7]</sup>。目前,已有多篇文献围绕其应用、环境分布与归趋、代谢等方面进行了详尽的综述<sup>[4,8-9]</sup>。

污泥是污水处理过程中的重要副产物,其中包含大量的微生物残体、疏水性难降解有机污染物及重金属等,是污染物进入环境的重要介质。研究显示,污泥农用会导致土壤中部分难降解污染物的明显富集,并可通过作物生长进入食物链。污泥投海处置也会导致周边海域严重污染<sup>[10]</sup>。由于设计建造污水处理厂的初衷是去除污水中的常规污染物,如BOD、COD和悬浮颗粒等,对部分新型污染物的去除效果极为有限,尤其是疏水性较强以及难降解有机污染物<sup>[11]</sup>。在污水处理过程中,污水经过处理得以达标排放,而污水中的这些污染物则被浓缩进入污泥,亲脂性较强的有机污染物其富集程度可达几个数量级<sup>[12]</sup>。因此,研究人员往往通过研究污泥中特定化合物的含量水平及分布特征初步评估该区域中该化合物的用量及暴露程度<sup>[12-13]</sup>。

上海位于长江三角洲下游,是我国重要的经济、科技和航运中心,经济十分发达,人口密集。工业废水和生活污水排放逐年增加,虽然污水处理比例和处理量有所增加,但是间接污水/直接污水排放已经显著影响长三角饮用水源的水质,日益严重的环境污染问题已经明显影响了居民的身心健康<sup>[14-15]</sup>。

本研究拟通过对上海市政污水厂外排污泥中OPs的含量与分布研究,初步评估上海市区域范围有机磷酸酯使用现状和污染水平,初步筛查出各市政污水处理厂纳污河段中潜在的污染物,以期为相关管理部门对含磷阻燃剂生产使用实行风险管理时提供基础研究数据。

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 样品采集与实验材料

采集上海市12家市政污水处理厂的外排污泥,-20℃保存。各污水厂污水组成、日处理量、污水处理工艺等相关信息见表1。乙酸乙酯购于北京百灵威公司,丙酮购于美国Burdick&Jackson公司,甲醇、正己烷和乙腈均购于德国Merck公司,所有试剂均为色谱纯;超纯水仪购于锐思捷科学仪器有限公司,超纯水使用前要求电阻率为18.2Ω·cm;Oasis HLB(200 mg,6 mL)固相萃取小柱购于美国Waters公司;2300T超声仪购于上海安谱科学仪器有限公司;Anke-GL-10B离心机购于上海安亭科学仪器厂。

8种有机磷酸酯标准品购于美国Sigam-Aldrich公司,包括三丙基磷酸酯(TPrP,纯度99%,下同)、三丁基酯磷酸(TBP,99%)、三丁氧基乙基磷酸酯(TBEP,94%)、三苯基酯磷酸(TPhP,99%)、三甲苯基磷酸酯(TTP,90%),以及3种氯代磷酸酯,三-(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP,99%)、三-(1-氯-2-丙基)磷酸酯(TCPP,99.5%)和三-(1,3-二氯异丙基)磷酸酯(TDCPP,97%)。3种磷酸酯回收率指示物 $d_{27}$ -TBP、 $d_{15}$ -TPhP和 $d_{12}$ -TCEP购于加拿大C/D/N Isotopes公司,内标六甲基苯(HMB)购于德国Ehrenstofer-Schäfer Bgm-Schlosser实验室。

### 1.2 样品处理

污泥样品中目标化合物的提取和净化采用课题组已经建立的分析方法<sup>[16]</sup>,在这里简述如下:污泥样品经冷冻干燥后研磨过60目筛,置棕色磨口瓶低温保存。准确称取0.2g干污泥置于50mL聚四氟乙烯管中,加入200ng回收率指示物,连续2次用20mL丙酮超声萃取30min,3000r·min<sup>-1</sup>离心10min获取上清液;再用20mL乙腈/水(1/3)超声萃取30min,同样条件离心获取上清液,合并上层清液并置

换溶剂为甲醇/水(1:99).所得提取液再经大流量采样管载入 Oasis HLB 小柱,控制流速 5—10 mL·min<sup>-1</sup>,完成上样后用 3 mL 甲醇/水(1:99)洗涤小柱中可能残留的干扰杂质,真空抽干小柱,用 7 mL 乙酸乙酯洗脱回收目标化合物.洗脱液在柔和氮气下吹至近干,用正己烷定容至 200 μL.加入内标六甲基苯,待 GC-MS 分析.

表 1 污水处理厂相关信息

Table 1 Information of the studied wastewater treatment plants

污水处理厂	日处理量×10 <sup>4</sup> /t	生活污水比例/%	服务人口×10 <sup>4</sup> /人	主要处理工艺
W1	3.65	100	39	厌氧-好氧
W2	5.67	100	25	厌氧-缺氧-好氧
W3	3.11	100	80	活性污泥
W4	5.56	20	5	序批式活性污泥
W5	3.5	50	22	厌氧-缺氧-好氧
W6	1.96	25	12	活性污泥
W7	0.93	90	4	厌氧-缺氧-好氧
W8	34.43	60	70	序批式活性污泥
W9	10.04	70	20	活性污泥
W10	149.67	70	293	化学一级强化
W11	7.47	90	33	活性污泥
W12	5.05	80	15	活性污泥

### 1.3 仪器分析

目标化合物的定性定量分析通过岛津 2010GC-MS 完成,色谱柱为 TG-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm, Thermo Scientific).EI 源,离子源温度 220 °C,进样口和接口温度分别为 290 °C 和 300 °C.不分流模式进样,进样量 1 μL.载气为氦气,流速 1 mL·min<sup>-1</sup>.升温程序为:70 °C 保留 2 min,以 10 °C·min<sup>-1</sup>升至 160 °C,再以 5 °C·min<sup>-1</sup>升至 305 °C,保留 15 min.

### 1.4 质量保证与质量控制

由于室内环境中广泛分布 OPs,为减少实验室背景干扰,在实验过程中需采用严格的控制措施.实验室所有的玻璃器材经重铬酸钾洗液洗涤,依次用自来水和去离子水冲洗,烘干后于马弗炉内 450 °C 灼烧 4 h,使用前再连续用甲醇、丙酮和正己烷荡洗 3 次.在整个前处理过程中尽量减少与空气的接触,减少来自室内降尘的影响.

配制浓度接近空白样的标准品,连续进样 7 次,根据标准偏差(SD)计算各化合物仪器检测限(LOD)为 1.53—12.8 ng·mL<sup>-1</sup>;相对标准偏差(RSD)为 1.91%—8.59%,表明仪器具有良好的稳定性.每天开始实际样品分析前,先测试标准品,与前一天响应差别小于 15%方可进行实际样品分析.在本研究中,目标化合物响应低于仪器检测限均定义为 LOD.

在分析过程中,采用严格的质量保证和质量控制措施,包括空白样品(溶剂, n=3)、空白加标(溶剂中加入 8 种 OPs 目标化合物 100 ng, n=3)、基质加标(提取后的污泥基质加入 8 种 OPs 目标化合物 100 ng, n=3)以及随机选择的 4 个重复样(n=4).在 3 个空白样品中均检出痕量 TCEP (<LOD),2 个空白样品中 TCPP 和 TBEP 低于定量检测限.所有样品中都加入 100 ng 回收率指示物,结果显示 d<sub>27</sub>-TBP、d<sub>15</sub>-TPhP 和 d<sub>12</sub>-TCEP 回收率分别为 85.9%、95.2%和 118%,标准偏差均<15%,相对标准偏差(RSD)分别为 7.03%、11.7%和 12.1%.此外,空白/基质加标(n=6)中目标化合物回收率为 64.1%±3.92%—118%±4.74%.研究结果表明实验数据良好的准确性和重现性.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 上海市政污水处理厂中 OPs 的含量水平

本研究污泥样品中 OPs 的浓度水平和分布见表 2.从表 2 中可以看出,所有样品中检出了 8 种 OPs

目标化合物,其总浓度( $\Sigma$ OPs)范围为 138—778  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,浓度水平差异较大,组成特征也不尽相同.在完全生活污水来源的污泥(W1、W2 和 W3)中, $\Sigma$ OPs 含量大致相当,其范围为 138—229  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,据推测,居民日常生活中电子电器、建筑材料以及家具装饰等用品中添加的 OPs 是其主要来源<sup>[9, 17-18]</sup>.

从单体含量水平来看,所有样品中 TPpP 均低于检测限( $< \text{LOD}$ ),TBP 和 TBEP 含量范围分别为  $\text{LOD}$ —161  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值为 68.9  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )和  $\text{LOD}$ —654  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值为 196  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ );两种芳基磷酸酯 TPhP 和 TTP 含量分别为 8.82—52.9  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值 26.5  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )和  $\text{LOD}$ —140  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值为 46.8  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ).3 种氯代磷酸酯 TCEP、TCPP 和 TDCPP 含量范围分别为 7.12—65.7  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值 23.4  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )、 $\text{LOD}$ —206  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值 68.1  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )和  $\text{LOD}$ —82.2  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值 29.8  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ).基于检测频率( $> \text{LOD}$ )和化合物均值判断,上海污泥中 TCPP、TPhP 和 TCEP 是主要污染物.此外,各 OP 单体最高值出现在不同污泥样品中,例如,W11 处理 90%生活污水以及 10%工业废水,但样品中 TBEP (654  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )显著高于其余样品,除生活污水输入外,也可能与它们集水区域内相关工业废水排放有关<sup>[4,19]</sup>.W4 样品中 TBP (161  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )二倍于其余样品,W9 和 W12 样品中 TCEP 稍高于其余样品.研究结果揭示出它们有不同的释放来源,污水处理工艺以及化合物本身理化性质对污泥中 OPs 含量分布也有不同程度的影响<sup>[11,19-20]</sup>.

表 2 上海市政污水处理厂外排污泥中 OPs 含量与分布( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 2 Concentrations and distribution of OPs in sludge from municipal wastewater treatment plants in Shanghai

	TPpP	TBP	TBEP	TCEP	TCPP	TDCPP	TPhP	TTP
W1	LOD	37.6	99.0	9.90	LOD	26.3	24.8	LOD
W2	LOD	40.2	93.1	21.6	47.1	18.6	8.82	LOD
W3	LOD	64.2	LOD	14.9	27.5	9.50	22.0	LOD
W4	LOD	161.0	LOD	11.6	39.2	58.5	29.5	40.1
W5	LOD	LOD	202	7.12	36.7	23.3	35.5	24.0
W6	LOD	64.7	LOD	10.3	36.7	LOD	23.1	13.0
W7	LOD	49.9	59.6	14.1	28.1	21.8	16.2	LOD
W8	LOD	LOD	LOD	22.7	108	10.8	13.8	LOD
W9	LOD	LOD	LOD	65.7	206	26.5	52.9	140
W10	LOD	LOD	LOD	17.9	55.7	23.9	52.7	17.1
W11	LOD	LOD	654	25.0	54.8	26.0	18.3	LOD
W12	LOD	64.4	67.3	60.4	109	82.2	19.8	LOD
平均值		68.9	195.8	23.4	68.1	29.8	26.5	46.8

注: LOD: 低于检测限.

在不同研究中,研究人员选择的目标化合物不完全相同,所得研究结果包括 OPs 总含量与组成特征也不尽相同,因此给不同研究之间的对比讨论带来了一定的困难.但可以根据各单体 OP 含量初步判断各个地区 OPs 污染水平以及组成特征.例如,北京污泥中,12 种 OPs 含量范围为 204—4101  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,以三异辛酯磷酸酯(TEHP)、TBEP(6.3—281.4  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )和 TTP(3.70—3550  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )为主要污染物<sup>[19]</sup>;河南省外排污泥中 6 种 OPs 含量范围 38.6—508  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,以 TCEP(2.50—203  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )、TCPP(6.70—181  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )和 TBEP(1.60—383  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )为主要污染物<sup>[20]</sup>;而珠三角地区外排污泥中 7 种 OPs(96.7—1312.9  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )广泛分布,以 TBEP(25.10—783.70  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )和 TPhP( $\text{LOD}$ —656.7  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )为主要的污染物<sup>[21]</sup>.Fu 等研究了全国范围内 36 个城市 64 个市政污水处理厂外排污泥中 OPs 含量水平(43.9—2160  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ),统计结果显示污泥中 11 种 OPs 含量与当地 GDP 水平呈现显著正相关<sup>[22]</sup>.珠三角广泛分布着不同的使用 OPs 的工业企业,其不同城市污泥中 OPs 呈现显著的工业排放特征,如服装行业工业废水中 TBP 含量高达 804.9  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,电子/电器/汽车零部件生产废水导致污泥中高含量的 TTP(265  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ),电线/电缆生产废水中富含 TPhP<sup>[21]</sup>.繁忙的铁路交通运输以及相关企业废水输入导致北京某污泥样品中 TTP 显著偏高(3550  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[20]</sup>.综上所述,城市市政污水厂外排污泥中 OPs 含量与组成受诸多因素影响,能一定程度上折射出各地社会经济发展、居民生活水平、城市化程度,也与各污水厂污水来源、污水处理工艺、服务人口分布以及化合物理化性质等因素相关.

不同国家污泥中 OPs 含量与分布也有显著差异.例如,在瑞典污泥中  $\Sigma$  OPs 的含量范围为 620—6900  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[23]</sup>,其中 TCPP (61—1900  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和 TBEP (39—850  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 是最主要组分;而德国污泥中 TCPP (1000—20000  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 含量显著高于本研究结果 (LOD—109  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[24]</sup>;这些 OPs 不同的分布规律可能归因于它们在不同地区/国家的不同用量有关.欧美和日本等国家率先采用 OPs 替代 PBDEs,因此其环境介质中 OPs 含量较高,甚至高于 PBDEs 含量;此外不同国家/地区因防火标准不同以及使用习惯不同,其产品 OPs 添加种类和添加量均有差异,导致区域性环境介质中 OPs 含量与分布的差异<sup>[18,21-22]</sup>.

## 2.2 上海市政污水处理厂中 OPs 分布模式与潜在来源

污泥样品中 OPs 的组成分布如图 1 所示.从图 1 可以看出,各污泥样品中 OPs 组成模式不尽相同.

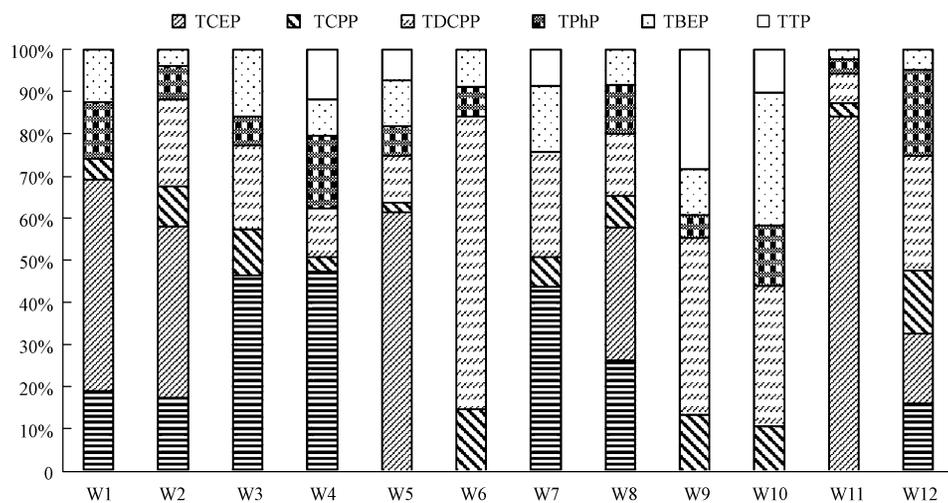


图 1 上海污泥中有机磷酸酯组成分布

Fig.1 Congener Profile of OPs in sludge from municipal wastewater treatment plants in Shanghai

在所有污泥中均检出不同含量水平的 3 种含氯 OPs,在 4 个混合污水来源的污泥中 (W8、W9、W10 和 W12) Cl-OPs 占  $\Sigma$  OPs 50% 以上,其中 W8 中 Cl-OPs 甚至高达 91%,主要源于其样品中高含量的 TCPP (108  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ).此外,W9 样品和 W12 样品中 TCEP (分别为 65.7  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和 60.4  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 浓度较高,高于珠三角 (7.1—17.1  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 但低于北京 (LOD—208  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和河南污泥 (2.50—203  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 样品中 TCEP 含量<sup>[19-21]</sup>.TCEP 作为阻燃剂在 PVC、PUF 以及聚酯材料中广泛使用,但由于其显著的毒性效应,欧盟等国已经禁用 TCEP 并采用其同系物 TCPP 替代<sup>[9]</sup>.本研究 12 个污泥均检出 TCEP 分布,结果表明,在上海市范围内早期使用 TCEP 残留的影响,或者仍有 TCEP 使用.课题组相关研究显示,在我国珠三角以及武汉等地,TCEP 也仍有使用<sup>[21]</sup>;目前国内建材市场销售的地板、家具板材、墙纸、墙漆等材料中,含有不同组成比例和含量水平的 OPs,其中 PVC 墙纸中 TCEP 含量更高达  $1703\pm 2806 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[18]</sup>,结果证实了我国阻燃剂市场上 TCEP 仍有生产销售和使用.TBEP 是地板蜡的重要成分,也作为抗起泡剂等工业助剂使用<sup>[9]</sup>,生活源污泥中 (W1、W2 和 W3) TBEP 可能与家庭中地板蜡/地板漆、墙纸等使用有关<sup>[9,18]</sup>,而 W11 中显著高浓度 TBEP (654  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 占  $\Sigma$  OPs 约 84%,揭示出其明显的工业排放特征.TDCPP 价格相对昂贵,因而在一般产品中添加量较低<sup>[9]</sup>.在环境样品中,TDCPP 检出频率较高但含量较 TCPP 低,在本研究样品中 TDCPP 有 100% 检出,但均值低于 TCPP,研究结果与国内的其他研究结果类似,一定程度折射出我国含氯磷酸酯的使用模式<sup>[19-21]</sup>.

在污水处理过程中,多种因素可能影响污泥中 OPs 的浓度和分布特征,如集水区的排放源,污水处理厂采用的废水处理技术及其相关参数,以及不同化合物独特的物理化学性质<sup>[11,24]</sup>.目前研究结果尚不能甄别其主要因素,还需要开展深入研究.

尤其值得注意的是,TCEP、TCPP 和 TBEP 水溶解度较大,分别为 7000、1200、1100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[21]</sup>,常规污水处理工艺难以降解这些化合物<sup>[4,11]</sup>,它们在污水水相与颗粒物/污泥间分配主要遵从其水溶解度和

$\lg K_{ow}$  影响.因此,基于本研究中所获得的污泥中 TCEP、TCPP 和 TBEP 含量,可以推测,较高含量水平的 TCEP(W9 和 W12)、TCPP(W8)以及 TBEP(W11)可能通过污水厂排放水进入相应的纳污水体,考虑到这些化合物的显著持久性和毒性效应<sup>[4,9,25,26]</sup>,污水排放可能导致纳污水段及下游水体潜在的高风险区<sup>[14]</sup>.因此,上海市区域水体中 OPs 分布、潜在生态风险和人体暴露风险,需要开展更加深入的研究和高度关注.

### 3 结论 (Conclusion)

上海市 12 个外排污泥中广泛检出 OPs 分布,  $\Sigma$ OPs 浓度范围为 138—778  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,其中,主要污染物为 TCPP、TPhP 和 TCEP,浓度范围分别为 LOD—206  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、8.82—52.9  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 7.12—65.7  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .居民日常生活污水排放以及相关行业工业废水排放是 OPs 重要来源.

TCEP 具有显著毒性效应和持久性,在欧美等国采用 TCPP 替代使用.在本研究中 TCEP 广泛检出,结合课题组以及国内其他研究团队的相关研究结果,可以发现在我国范围内 TCEP 仍在使用中.研究结果警示要加强危险化学品使用中的风险管控.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] REEMTSMA T, QUINTANA J B, RODIL R, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate[J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27(9): 727-737.
- [ 2 ] SALAMOVA A, MA Y N, VENIER M, et al. High Levels of organophosphate flame retardants in the Great Lakes atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, 1(1): 8-14.
- [ 3 ] 欧育湘. 我国有机磷阻燃剂产业的分析与展望[J]. *化工进展*, 2011, 30(1): 210-215.  
OU Y X. Developments of organic phosphorus flame retardant industry in China[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30(1): 210-215 (in Chinese).
- [ 4 ] WEI G L, LI D Q, ZHUO M N, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 196: 29-46.
- [ 5 ] SALAMOVA A, HERMANSON M H, HITES R A. Organophosphate and halogenated flame retardants in atmospheric particles from a european arctic site[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(11): 6133-6140.
- [ 6 ] CHENG W H, SUN L G, HUANG W, et al. Detection and distribution of Tris(2-chloroethyl) phosphate on the East Antarctic ice sheet [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8): 1017-1021.
- [ 7 ] GRAMATICA P, CASSANI S, SANGION A. Are some "safer alternatives" hazardous as PBTs? The case study of new flame retardants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 306: 237-246.
- [ 8 ] 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.
- [ 9 ] VAN DER VEEN I, DE BOER J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [ 10 ] KAWAGOSHI Y, FUKUNAGA I, ITOH H. Distribution of organophosphoric acid triesters between water and sediment at a sea-based solid waste disposal site[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 1999, 1(1): 53-61.
- [ 11 ] ZENG X Y, LIU Z Y, HE L X, et al. The occurrence and removal of organophosphate ester flame retardants/plasticizers in a municipal wastewater treatment plant in the Pearl River Delta, China [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2015, 50(12): 1291-1297.
- [ 12 ] MENG X Z, VENKATESAN A K, NI Y L, et al. Organic contaminants in Chinese sewage sludge: A meta-analysis of the literature of the past 30 years[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5454-5466.
- [ 13 ] KARTHIKRAJ R, KANNAN K. Mass loading and removal of benzotriazoles, benzothiazoles, benzophenones, and bisphenols in Indian sewage treatment plants[J]. *Chemosphere*, 2017, 181: 216-223.
- [ 14 ] WANG Z M, SHAO D G, WESTERHOFF P. Wastewater discharge impact on drinking water sources along the Yangtze River (China) [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599-600:1399-1407.
- [ 15 ] CHEN C, LIU C, CHEN R J, et al. Ambient air pollution and daily hospital admissions for mental disorders in Shanghai, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 613-614:324-333.
- [ 16 ] 刘静, 曾祥英, 于志强, 等. 超声提取/固相萃取测定固体介质中合成麝香及有机磷酸酯阻燃剂/增塑剂[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(1):61-67.  
LIU J, ZENG X Y, YU Z Q, et al. Determination of synthetic musks and organophosphate flame retardants / plasticizers in solid phase by

- ultrasound-assisted extraction Coupled with solid phase extraction[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(1): 61-67 (in Chinese).
- [17] VOJTA S, MELYMUK L, KLANOVA J. Changes in flame retardant and legacy contaminant concentrations in indoor air during building construction, furnishing, and use[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(20): 11891-11899.
- [18] WANG Y, HOU M M, ZHANG Q N, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in building and decoration materials and their potential burdens in newly decorated houses in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(19): 10991-10999.
- [19] GAO L H, SHI Y L, LI W H, et al. Occurrence and distribution of organophosphate triesters and diesters in sludge from sewage treatment plants of Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 544: 143-149.
- [20] PANG L, YUAN Y T, HE H, et al. Occurrence, distribution, and potential affecting factors of organophosphate flame retardants in sewage sludge of wastewater treatment plants in Henan Province, Central China[J]. *Chemosphere*, 2016, 152: 245-251.
- [21] ZENG X Y, HE L X, CAO S X, et al. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants/plasticizers in wastewater treatment plant sludges from the Pearl River Delta, China[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(8): 1720-1725.
- [22] FU L F, DU B B, WANG F, et al. Organophosphate triesters and diester degradation products in municipal sludge from wastewater treatment plants in china: spatial patterns and ecological implications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 13614-13623.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] DISHAW L, STAPLETON H. Halogenated organophosphate flame retardants: Developmental neurotoxicity and possible mechanisms of action[C]. *Neurotoxicology and Teratology*, 2015, 49: 106-106.
- [26] LIANG K, LIU J F. 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.