



# 有机磷阻燃剂水体污染处理技术的研究进展

徐莹莹,赵秋雨,常志森,于翔霏

(吉林建筑大学松辽流域水环境教育部重点实验室,吉林长春 130118)

**[摘要]** 自溴代阻燃剂被全球禁用后,有机磷阻燃剂(OPFRs)逐渐替代其成为主流产品,使用量逐年升高。然而 OPFRs 的广泛使用造成了水体环境的大范围污染,并可通过食物链对人类生命健康和水生生物造成严重威胁,开发高效 OPFRs 水处理技术的需求十分迫切。介绍了 4 种主要的 OPFRs 水体污染处理技术(微生物降解技术、高级氧化技术、滤膜与吸附材料技术以及生态修复技术)近几年取得的研究成果,深入剖析了各技术的处理效果、去除机制、技术优势与现有短板;并以典型难降解氯代 OPFRs 为例,对比和分析了各技术间的处理效率与实际应用潜力,展望未来研究方向,为我国开发绿色、经济、高效的 OPFRs 降解技术总结经验、提供建议。

**[关键词]** 有机磷阻燃剂;微生物降解;高级氧化;生态修复

**[中图分类号]** X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)05-0025-09

## Research progress on treatment technologies of organophosphorus flame retardants derived water pollution

XU Yingying, ZHAO Qiuyu, CHANG Zhimiao, YU Xiangfei

(Key Laboratory of Songliao Aquatic Environment, Ministry of Education, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118, China)

**Abstract:** Since the prohibition of brominated flame retardants worldwide, organophosphorus flame retardants (OPFRs) have gradually replaced them as mainstream products with increasing consumption. However, the widespread use of OPFRs has caused large-scale pollution of the water environment, and pose a serious threat to human life and health and aquatic organisms through the food chain. So, it is urgent to develop efficient OPFRs water treatment technology. The research findings of four major OPFRs pollution control technologies (i.e. microbial degradation, advanced oxidation process, filter membrane and adsorption material and ecological remediation) in recent years were reviewed, and the treating performance, removal mechanisms, advantages and shortcomings were deeply analyzed. Taking typical chlorinated OPFRs as an example, the treatment efficiency and practical application potential of each technology were compared and analyzed, and the future research direction was prospected. It is hoped to summarize experience and provide suggestions for developing green, economic and efficient OPFRs degradation technology in China.

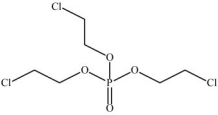
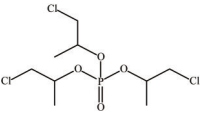
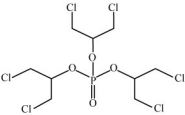
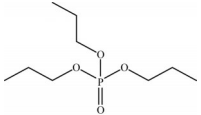
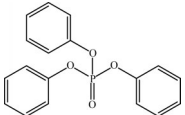
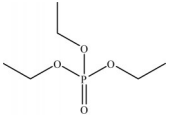
**Key words:** organophosphorus flame retardant; microbial degradation; advanced oxidation process; ecological remediation

有机磷阻燃剂(OPFRs)是一种人工合成的磷酸酯类衍生物,多以物理方式添加至材料中,发生燃烧时产生磷酸聚合物炭化层,实现阻燃效果。自《斯德哥尔摩公约》颁布后,OPFRs 逐渐取代了毒性更强的溴代阻燃剂,成为主流产品,使用量逐年上升。2019 年全球 OPFRs 使用量达到 239 万 t,我国约占 27%<sup>[1]</sup>。OPFRs 主要分为氯代与非氯代 OPFRs,常见的 OPFRs 理化性质见表 1<sup>[2-3]</sup>。氯原子可以使可燃气体失去 H<sup>+</sup>和 OH<sup>-</sup>自由基

减缓燃烧速率阻止火势蔓延。非氯代 OPFRs 因其不含氯原子,多应用于固体材料的阻燃<sup>[4]</sup>。

工业污水(17 000~69 000 ng/L)和生活污水(3.24~10 945 ng/L)是主要的 OPFRs 水体污染源<sup>[5-6]</sup>。由于污水处理厂对其处理能力有限,使下游水体遭受污染。我国黄海-渤海-东海海域(8.81~100 ng/L)、太湖流域(166~1 530 ng/L)、长江-岷江-珠江三大流域(14.9~5 071 ng/L)等水域均检出浓度较高的 OPFRs<sup>[7-9]</sup>。已

表1 常见OPFRs的主要理化性质  
Table 1 Physicochemical properties of common OPFRs

类型	名称	缩写	CAS No.	结构式	溶解质量浓度(25℃)	蒸汽压(25℃)	亨利常数	正辛醇水分配系数
氯代OPFRs	磷酸三(2-氯乙基)酯	TCEP	115-96-8		7 000	$1.46 \times 10^{-2}$	0.3	1.44
	磷酸三(2-氯丙基)酯	TCPP	13674-84-5		1 200	$2.527 \times 10^{-4}$	$6.1 \times 10^{-3}$	2.59
	磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	TDCPP	13674-87-8		1.5	$9.842 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-4}$	3.8
非氯代OPFRs	磷酸三丁酯	TBP	126-73-8		280	$1.503 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-2}$	4
	磷酸三苯酯	TPhP	115-86-6		1.9	$2.6068 \times 10^{-5}$	0.3	4.7
	磷酸三乙酯	TEP	78-40-0		$5 \times 10^{-5}$	38.6	0.4	0.8

注:溶解质量浓度(25℃)表示OPFRs在25℃水中的饱和溶解质量浓度,单位为mg/L;蒸汽压(25℃)单位为Pa;亨利常数单位为 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ 。

有研究表明,OPFRs除具有环境持久性和易迁移性外,还具有诸多生物毒性,如内分泌干扰效应、神经毒性、脏器毒性等<sup>[10]</sup>。因此,对高效降解OPFRs技术的开发与应用的需求是十分紧迫的。目前,国内外已对OPFRs处理技术进行较为全面和系统的研究,主要技术包括微生物降解技术、高级氧化技术、滤膜与吸附材料技术以及生态修复技术4个方向。笔者对各项技术在OPFRs去除效果与机制、技术特点与推广潜力等方面的研究进展进行了深入讨论与归纳。

## 1 微生物降解技术

含有OPFRs的污水主要通过污水处理厂的常规生化工艺去除部分的OPFRs。研究发现北京某污水处理厂对磷酸三(丁氧基乙基)酯(TBEP)的去除率可达84.9%,而对磷酸三苯酯(TPhP)和磷酸三丁酯(TBP)的去除率仅为19.6%和43.7%<sup>[11]</sup>,TCEP(-55.3%~35.3%)

和TCPP(-10.4%~40.8%)出现负去除率<sup>[12]</sup>。通过对污水处理工艺流程进行分析,发现缺氧池和好氧池明显比其他物理过滤工艺去除效果好,剩余污泥中OPFRs浓度较高,说明菌胶团的吸附和微生物的代谢降解作用明显。污水经过处理后其氯代OPFRs浓度有所增加,存在“负去除”现象,可能是因为活性污泥中残留的OPFRs有所释放。另外,郑州市某污水处理厂的进水中OPFRs总质量浓度为1 106.5  $\mu\text{g/L}$ ,经好氧/厌氧(A/O)工艺处理后降至511.7  $\mu\text{g/L}$ ,去除率为53.8%<sup>[13]</sup>。由此可见,传统活性污泥法对OPFRs的降解效果有限。

微生物主要通过水解作用、羟基化作用或者甲氧基化作用对OPFRs进行降解。目前报道的OPFRs降解菌有近20种(表2)。C. BERNE等<sup>[14]</sup>发现沼泽红假单胞菌能降解TBP,21 d的降解率达到70%~80%。Jia LIU等<sup>[15]</sup>通过化合物特异性稳定同位素分析(CSIA)技术证实,细菌将TBP转移到磷酸

二丁酯(DnBP)的第一步为P—O键断裂,随后继续降解为磷酸一丁酯(MnBP),在丁基酯键的不断裂解下,最终生成丁醇和磷酸盐。TBP在微生物细胞内的代谢是由存在于质粒DNA上的磷酸酯酶介导的,目前已知磷酸三酯酶(PTE)、磷酸二酯酶(PDE)以及磷酸单酯酶(PFE)参与TBP的微生物降解过程<sup>[2]</sup>。此外,重组PTE也对降解起到很大帮助,已报道的重组PTE有Sb-PTE和Sy-PTE<sup>[16]</sup>。其中,Sb-PTE对TPhP具有较大催化活性,可促进P—O键和P—S键发生断裂,在降解TPhP过程中起到重要作用<sup>[17]</sup>。与TBP的降解过程有差异,TPhP在生物加氧酶的催化

下发生了羟基化和甲氧基化反应,生成甲基-羟基化的TPhP(CH<sub>3</sub>-OH-TPhP)和甲基化的磷酸二苯酯(CH<sub>3</sub>-DPhP)<sup>[17]</sup>。Xianjun LI等<sup>[16]</sup>和Kun WEI等<sup>[18]</sup>的研究发现,随着环境的改变,酶活性和稳定性也发生变化:在35℃,pH=7的最适条件下,Sy-PTE降解TPhP(100 mmol/L)的活性可达到99%,在50℃,pH=10条件下降解活性分别降至79.1%和55.5%;而当添加抑制剂Pb到短短芽胞杆菌中后,其细胞色素P450基因表达明显下调,酶活性降低导致TPhP降解率明显下降。因此,酶的活性和产生量是OPFRs微生物降解的重要影响因素。

表2 目前报道的OPFRs降解菌  
Table 2 Characteristics of OPFRs degrading bacteria

种类	降解菌株	浓度	降解时间/d	降解率/%	OPFRs作为磷源或碳源	降解机制
TBP	<i>Serratia odorifera</i> <sup>[19]</sup>	2 mmol/L	1/4	30	共代谢	—
	<i>Rhodopseudomonas palustris</i> <sup>[14]</sup>	2 mmol/L	21	70~80	共代谢	—
	<i>Klebsiella pneumoniae</i> S3 <sup>[20]</sup>	1 g/L	2	70	共代谢	水解作用
	<i>Sphingobium</i> sp. Strain RSMS <sup>[21]</sup>	10 mmol/L	1	100	碳源和磷源	水解作用
TPhP	菌群YC-BJ1 <sup>[22]</sup>	100 mg/L	4	99.8	碳源	水解作用
	菌群GYG <i>Sphingopyxis</i> GY-1 <sup>[23]</sup>	3 μmol/L	1/6 7	92.2 98.9	碳源	水解、羟基化和甲氧基化作用
	菌群ZY1 <sup>[24]</sup>	1 mg/L	1	100	—	水解和羟基化作用
	<i>Roseobacter</i> strain YS-57 <sup>[25]</sup>	0.5 mg/L	3	99	共代谢	—
	<i>Brevibacillus brevis</i> <sup>[26]</sup>	1 mg/L	5	92.1	碳源	水解和羟基化作用
	<i>Sphingopyxis</i> sp. YC-JH3 <sup>[27]</sup> <i>Rhodococcus</i> sp. YC-JH2	50 mg/L	7	96.2 37.36	— 碳源	—
	<i>Sphingobium yanoikuyae</i> YC-XJ2 <sup>[16]</sup>	100 mg/L	1	99	碳源	水解作用
	<i>Aspergillus sydowii</i> FJH-1 <sup>[28]</sup>	20 mg/L	6	90	—	水解、羟基化和甲氧基化作用
	菌群YC-BJ1 <sup>[22]</sup>	100 mg/L	4	16.5	碳源	—
TDCPP	<i>Sphingobium</i> sp. strain TCM1 和 <i>Arthrobacter</i> sp. strain PY1 <sup>[29]</sup>	50 μmol/L	1/6	100	—	水解作用
TCEP	菌群YC-BJ1 <sup>[22]</sup>	100 mg/L	4	22	碳源	—
	菌群ZY1 <sup>[24]</sup>	1 mg/L	1.5	17.8	—	水解作用
	<i>Sphingobium</i> sp. strain TCM1和 <i>Xanthobacter autotrophicus</i> strain GJ10 <sup>[30]</sup>	10 μmol/L	2	100	磷源和碳源	水解作用
	AT1和AT3 <sup>[31]</sup>	50 mg/L	5/6	100	共代谢	水解作用

由表2可知,微生物对于非氯代OPFRs和低浓度氯代OPFRs的降解周期较短,降解率较高,为30%~100%(平均值为82.96%);但对于高浓度氯代OPFRs的降解效果较差,为16.5%~100%(平均值为46.17%)。由此可见,微生物对氯代OPFRs的降解仍存较大的困难。S. TAKAHASHI等<sup>[32]</sup>筛选出高效降解氯代OPFRs的菌株——*Sphingobium* sp. TCM1和*Sphingobium* sp. TDK1,它们通过分泌2种氯代磷酸水解酶TCM-HAD和TDK-HAD来降解TCEP。

值得注意的是,TCEP降解过程中生成毒性更强的2-氯乙醇(2-CE),从而无法被进一步降解。随后S. TAKAHASHI等<sup>[30]</sup>将TCM1与*Xanthobacter autotrophicus* strain GJ10相结合,开发了一种完整的TCEP微生物脱毒技术:TCM1菌株先将TCEP水解为2-CE,随后利用自养黄杆菌GJ10细胞降解2-CE〔约180 mmol/(L·d)〕,但GJ10菌株的降解活性较低,可能是由于参与2-CE降解的醇和醛脱氢酶缺乏辅酶再生<sup>[30]</sup>。综上所述,微生物降解技术对非氯代OPFRs降

解效果较好,但对氯代 OPFRs 的降解仍存在周期长、降解率低、中间产物矿化不彻底等问题。同时对于降解 OPFRs 的菌株(群)也多为 TPhP 和 TBP 等非氯代 OPFRs 的降解菌株(群),对于难降解的氯代 OPFRs 菌株(群)报道和应用仍较少。基于此,未来更应关注难降解氯代 OPFRs 及其中间产物的降解机理,并通过提高微生物降解过程中分泌酶的量、种类和活性来促进二者的降解。

## 2 高级氧化技术

目前关于高级氧化技术降解 OPFRs 的研究主要涉及 Fenton 氧化、光催化氧化以及臭氧氧化等,它们都是通过特定反应产生具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 或者 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,利用自由基氧化难降解的 OPFRs<sup>[3]</sup>。

Fenton 高级氧化法是以 $\text{H}_2\text{O}_2$ 为氧化剂、 $\text{Fe}^{2+}$ 为催化剂的一种均相催化氧化法,反应过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 能够氧化废水中的 OPFRs。周月英等<sup>[33]</sup>发现在 Fenton 反应条件下,TCEP 和磷酸三乙酯(TEP)平均降解率分别为 82.33% 和 66.33%。初始 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度、 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度均对 OPFRs 的去除产生影响,当氧化剂 $\text{H}_2\text{O}_2$ 增大到 2 mmol/L 时,体系中过量的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 与 $\cdot\text{OH}$ 发生副反应,生成氧化性较弱的 $\text{HO}_2\cdot$ ,抑制 OPFRs 的氧化。过量的 $\text{Fe}^{2+}$ (0.8 mmol/L)也可与 $\cdot\text{OH}$ 发生副反应,降低 $\cdot\text{OH}$ 含量,抑制降解的进行。因此,Fenton 工艺去除水体中 OPFRs 存在 OPFRs 降解不彻底以及氧化剂与催化剂持续精确定量难的问题。

光催化氧化法利用光照射催化剂表面,使其价带电子被激发,越过禁带形成带负电的高活性电子( $e^-$ ),同时在价带上产生带正电的空穴( $h^+$ ),电子的还原性和空穴的氧化性相互作用来降解 OPFRs。而在光催化反应过程中,掺杂金属或非金属元素可以有效通过在导带和价带之间产生新的能量级来提高半导体空穴-电子分离率和可见光响应。Hang LIU 等<sup>[34]</sup>研究发现金属有机框架材料(MOF)(MIL-88B- $\text{NH}_2$ )可以作为光 Fenton 催化剂降解 TCPP,对初始质量浓度为 1 mg/L 的 TCPP 降解率为 99.99% (反应时间为 60 min)。Han HU 等<sup>[35]</sup>合成了金属有机框架材料(MIL-101-Fe),对初始质量浓度为 1 mg/L 的 TCEP 降解率达到 92.5% (反应时间 240 min),主要通过光催化反应的机制激活 MOF,将 $\text{Fe(III)}$ 转化为 $\text{Fe(II)}$ ,进而诱导 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 产生,进一步转化为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,然后通过自由基氧化降解 TCEP。这 2 种金属框架材料都是利用

短波长可见光(400~520 nm)对 OPFRs 进行降解,光催化氧化法的光源主要以波长更短的紫外光(200~400 nm)为主。于晓龙<sup>[36]</sup>证实 UV/ $\text{TiO}_2$ 和 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对于初始质量浓度为 1 mg/L 的 TCPP 降解率高达 96.1%~99.97%。UV/PS 体系以过硫酸盐(PS)作为自由基活化源头,产生更高氧化电位的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,降解 OPFRs。但基于 UV 的高级氧化体系对 OPFRs 的矿化度较低(40%~50%)<sup>[36]</sup>,可能是降解 OPFRs 的中间产物未被彻底降解。

臭氧( $\text{O}_3$ )被称为绿色氧化剂,其可以氧化处理各种有机微污染物。已有研究发现,当 $\text{O}_3$ 投加量达到 65 mg/L 时,可降解超过 80% 的非氯代 OPFRs,而氯代 OPFRs (如 TCEP 和 TCPP)降解率仍低至 30%,甚至无法降解 TDCPP<sup>[37]</sup>。但将 $\text{O}_3$ 与其他技术相结合,如 $\text{O}_3$ +UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ +活性炭(GAC)+ $\text{O}_3$ ,去除率得到显著改善:经 $\text{O}_3$ +UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 体系处理后 TBEP (初始质量浓度为 398.47 mg/L)和 TCEP (初始质量浓度为 285.49 mg/L)的降解率分别为 44.5% (反应时间为 6 min)和 44.2% (反应时间为 9 min)<sup>[38]</sup>;而 $\text{O}_3$ +GAC+ $\text{O}_3$ 体系可使 TBP、TCPP 和 TPhP (初始质量浓度均为 50  $\mu\text{g/L}$ )实现超过 95% 的去除率,并显著降低处理成本<sup>[39]</sup>。

高级氧化工艺虽对 OPFRs 的降解效果显著,但也受各种因素的影响。水中盐离子可能会清除自由基并阻断自由基生成位点,降低催化活性,例如, $\cdot\text{OH}$ 可以被 $\text{Cl}^-$ 捕获和消耗,导致形成 $\cdot\text{Cl}/\cdot\text{Cl}_2^-$ ,阻碍 OPFRs 的降解。腐殖酸(HA)对于 OPFRs 的降解效率影响显著,当 HA 质量浓度增加到 50 mg/L 时,基于 UV 的高级氧化体系降解 TCPP 的效率将会从 98.66% 下降到 51.74%<sup>[36]</sup>;同时,pH 也会影响 OPFRs 的降解, $\text{O}_3$ 只在中性或碱性条件下才能反应产生大量 $\cdot\text{OH}$ 降解 OPFRs<sup>[38]</sup>。因此,高级氧化技术对水质条件提出了较高的要求,间接提升了技术的推广门槛。

综上所述,高级氧化技术因其出色的降解率受到研究者的广泛关注。但中间产物无法被彻底矿化、催化剂的二次污染以及反应对水质条件要求高等情况限制了高级氧化工艺的应用。开发高级氧化技术与滤膜、吸附材料技术的综合联用是未来的发展方向。

## 3 滤膜与吸附材料技术

膜过滤技术主要依靠膜材料的自身结构特性实现对水体的过滤净化,细分为超滤(UF)膜、纳滤(NF)膜或反渗透(RO)膜。UF 膜的截留分子质量在 1 000~10 000 u 范



围内,其可以通过孔径排阻将 OPFRs 截留去除,但对大多数 OPFRs(初始质量浓度为 2 800~8 250 ng/L)的去除效果不佳(去除率低于 20%)<sup>[40]</sup>。NF 和 RO 膜具有更紧密的孔径和内部结构,过滤含有 OPFRs 的污水时,去除率提升至 54%~95%<sup>[40]</sup>。而 RO 膜将难降解的 TCP (初始质量浓度为 5 792 ng/L)和 TCEP(初始质量浓度为 490 ng/L)的去除率进一步提升至 76%和 81%,对 TBP(初始质量浓度为 2 047 ng/L)的去除率更是高达 95%<sup>[40]</sup>。大多数的 NF 和 RO 膜均带负电荷,会与有机溶质产生静电排斥,从而提高对带负电荷有机物的截留率。但膜本身寿命受到水体污染程度的影响较大,易造成膜污染,出现“洗脱”现象,引起“负去除”问题。

活性炭(ACs)和树脂可通过吸附去除 OPFRs,粉末状活性炭对 OPFRs 的吸附量为 0.154~2.42 mmol/g,树脂 XAD4 对 OPFRs 的吸附量为 0.786~2.25 mmol/g<sup>[41-42]</sup>。OPFRs 在 ACs 上的吸附主要涉及疏水-亲水相互作用,芳香族直链可通过疏水作用紧密吸附在 ACs 表面,加大吸附效果。对于非氯代 OPFRs,它们可以和 ACs 之间产生  $\pi$ - $\pi$  键相互作用,故具有更高的吸附速率和吸附容量。此外,OPFRs 磷酸基上的氧原子可与 ACs 上官能团(如—OH、—COOH 和—NH<sub>2</sub>)的氢原子形成氢键,增多结合位点。受材料特性影响,疏水性树脂对 TCEP 的吸附量高于相对亲水性树脂。与活性炭吸附过程相似,都有疏水、静电排斥、氢键和  $\pi$ - $\pi$  键相互作用参与吸附过程。活性炭吸附受形态影响较大,粉末状活性炭吸附平衡时间明显低于颗粒状活性炭,但粉末状活性炭难于回收再生利用。另外,pH 对材料吸附效率影响显著,当 pH>3.3 时,带负电荷的 ACs 更易与带正电的 OPFRs 相互吸引;当 pH<3.3 时,ACs 表面带正电的官能团静电排斥 OPFRs 中带正电的 P—O,不利于吸附<sup>[41]</sup>。同样,树脂溶液的 pH 也会对吸附产生影响,吸附量在 pH=3 时达到最大值<sup>[42]</sup>。尽管吸附材料能去除部分 OPFRs,但其材料本身再生利用性差、成本高,不利于技术的推广应用。因此,未来的研究更应着力于开发截留能力强、成本低、寿命长、二次污染小的新型滤膜和吸附材料。

#### 4 生态修复技术

生态修复是利用生态系统的自我恢复能力,加以人工干预,使遭到破坏的生态系统逐步恢复或朝良性循环方向发展的技术,人工湿地是重要的生态修复技术之一,也是最主要的降解 OPFRs 技术。人工湿地通

过植物吸收、基质吸附、微生物代谢等作用实现污水中 OPFRs 的有效降解,对 OPFRs 的去除率最高可达 80%以上,其中非氯代 OPFRs 去除率为(82.28±7.48)%;典型氯代 OPFRs,如 TCEP 去除率为(48.37±9.52)%,TCP 去除率为(63.76±10.25)%<sup>[43]</sup>。水生植物对 TCP 的去除有较大的作用,Pan QIN 等<sup>[44]</sup>研究发现种植植物的人工湿地对 TCP 的去除率约是无植物人工湿地的 2 倍。这与已有研究利用水培小麦<sup>[45]</sup>和玉米<sup>[46]</sup>去除 OPFRs 的结果一致,植物对 OPFRs 具有一定吸收和蒸腾去除的作用。高玉珊等<sup>[47]</sup>通过研究垂直流人工湿地中 TCP 的迁移路径发现,植物对 TCP 的富集主要集中在根部(43.72~52.31)%,存在向上转移的趋势,但植物体中 TCP 占比较低。通过理论推算可知,进水中 OPFRs 总量的 13.8%可能是通过蒸腾作用(pH 为 7~11 和(1.9×10<sup>-6</sup>~1.1×10<sup>-4</sup>) Pa 条件下几乎不挥发)去除的<sup>[43-44]</sup>。基质吸附在人工湿地降解 OPFRs 过程中起到的作用不大,贡献率仅为 3.3%<sup>[47]</sup>。研究表明火山岩和沸石比土壤更易吸附 TCP<sup>[43]</sup>。基质对 OPFRs 的吸附包括基质表面吸附和内部扩散,主要受物质亲疏水性、分子大小及物质与基质间的氢键作用影响。此外,OPFRs 也可通过挥发、水解、光解等非生物途径去除,但氯代 OPFRs(如 TCEP 和 TCP)在碱性环境下具有较高的水解稳定性,并且其饱和蒸汽压较低,不易挥发<sup>[43]</sup>。可见光对氯代 OPFRs 的降解效果尚不明确,高玉珊等<sup>[47]</sup>推测其可能是 TCP 的主要降解途径之一,J. CRISTALE 等<sup>[48]</sup>证实 TCP 在纯水中的可见光( $\lambda=290$  nm)降解率约 7%,而 TCEP 不发生光解。微生物降解作用是人工湿地去除 OPFRs 的最主要途径,通过物料平衡关系间接得出微生物降解的量约占 TCP 进水总量的 33.23%<sup>[47]</sup>。Tao LIU 等<sup>[43]</sup>通过对人工湿地根际微生物群落结构进行分析,发现优势菌属中的假单胞菌属和鞘氨醇菌属具有降解 OPFRs 的能力。尽管人工湿地进水中 OPFRs 浓度普遍较低,但其对 OPFRs 的去除仍存在处理时间长、处理效果差等问题,对于湿地微生物、植物蒸腾和光降解的去除机制仍不明确,对有毒中间产物的再降解过程不明确,故仍需深入研究。

#### 5 不同处理技术的去除效率与应用潜力

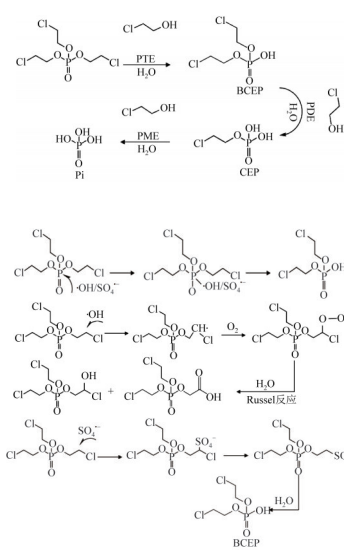
由于大部分技术对非氯代 OPFRs 的去除效果普遍较高,难以区分差异。故通过对比不同处理技术对典型难降解氯代 OPFRs(TCEP)的去除率,得到各技术间的效率:高级氧化技术>单一菌株降解>生态修复技术>混合菌群降解>滤膜和吸附材料技术>

常规生化工艺(表3)。高级氧化技术具有极高的降解效率,反应产生的自由基首先氧化 OPFRs 分子链,然后通过氧化反应、Russel 反应以及水解作用,可以几近彻底地降解 OPFRs,但降解过程中涉及多个反应,导致产物增加,造成矿化率低、二次污染等问题。微生物降解技术与高级氧化技术均涉及到水解,不同的是,微生物通过产生水解酶对氯代 OPFRs 进行脱氯,产物中可能生成更具毒性的短链 2-CE,虽已有相对完整的微生物脱毒技术,但微生物降解仍受酶活性限制。目前污水处理厂主要通过现有的常规生化工艺处理 OPFRs,进水浓度高,降解效果不佳,甚至出现负去除。混合菌群对 OPFRs 的降解率无明显提高,但对高浓度 OPFRs 的耐受性明显优于常规生化工艺的活性污泥,其共代谢作用提高了整

个菌群对有毒中间产物的耐受和降解能力。尽管单一高效降解菌株对高浓度 OPFRs 的降解率高达 100%,但单一菌株可能存在对中间产物的再降解不够彻底的问题,并且单一菌株对复杂微环境的适应性可能不及混合菌群。因此,未来应开展基于高效单一菌株混合菌剂的研发,在保证降解效果的同时提高菌株(群)的环境适应能力。滤膜和吸附材料技术存在对亲水性 OPFRs 去除效果较差的问题,对新材料的研发提出了更高的要求。生态修复技术可通过植物、基质、微生物三者的独立与联合作用实现对 OPFRs 的降解与去除,但去除效果介于单一菌株与混合菌群降解之间,对于通过接近自然的方式降解人工合成有机物的人工湿地来说,其更适于 OPFRs 污染水体的过程阻控和末端治理。

表 3 不同处理技术对 TCEP 的去除途径

Table 3 Removal pathway of TCEP by different treatment technologies

处理技术	去除率(初始质量浓度, HRT)	去除(降解)途径
常规生化工艺:	-55.7%~35.3% (237 ng/L, 4.4 h); -22%~38% (327.9 ng/L, 5.4 h)	
混合菌群:	22% (100 mg/L, 96 h); 17.8% (1 mg/L, 36 h)	
单一菌株:	100% (2.74 mg/L, 48 h); 100% (50 mg/L, 20~25 h)	
微生物降解技术 <sup>[12, 22, 24, 30-31, 49-50]</sup>		
高级氧化技术 <sup>[35, 49, 51-54]</sup>	UV/TiO <sub>2</sub> : 99% (1 mg/L, 10 min); 100% (5.1 mg/L, 20 min) Vis/PS: >90% (1 mg/L, 3 h) Vis/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 95% (1 mg/L, 30 min) TAP/热活化过硫酸盐: 100% (5.025 mg/L, 40 min)	
滤膜和吸附材料技术 <sup>[42]</sup>	20% (0.714 mg/L, 48 h)	(1)静电吸引;(2)结合官能团;(3)亲水作用
生态修复技术 <sup>[43]</sup>	48% (903 μg/L, 60 h)	(1)植物:吸收、转移和蒸腾(碱性和低饱和蒸汽压下几乎不挥发); (2)基质:吸附(同滤膜与吸附材料技术); (3)微生物:代谢(同微生物降解技术)

通过进一步对比不同处理技术的处理成本发现,常规生化工艺的污水处理成本约 0.5 元/t<sup>[55]</sup>,远高于人工湿地的净水成本(约 0.054 元/t)<sup>[56]</sup>。而污水处理厂 A/O 工艺结合人工湿地技术的处理成本也仅为 0.413 元/t<sup>[57]</sup>,微生物降解技术耦合生态修复技术是更加实用且经济的选择。另外,滤膜和材料吸附处理技术费用高达 9.5 元/t,显著高于其他技

术<sup>[58]</sup>,这也是限制其应用的主要原因之一。高级氧化技术存在反应条件苛刻、操作难度大、处理成本高、工程化应用少等问题,不适于 OPFRs 浓度较低的水污染治理。尽管微生物处理技术和生态修复技术二者的去除效率仍与高级氧化技术存在一定差距,但二者是目前最稳定和经济的 OPFRs 水污染治理技术,而将微生物降解技术与生态修复技术、高级

氧化技术以及滤膜和吸附材料技术的综合联用,无疑将大幅提高去除效率、降低应用门槛。

## 6 结论与展望

OPFRs作为一种新型人工合成有机污染物,在水环境中的污染问题备受关注。现有的微生物降解技术、高级氧化技术、滤膜与吸附材料技术以及生态修复技术在OPFRs去除效果、机制和应用潜力等方面均有各自的优势与短板:微生物降解技术的成本低、污染小,对非氯代OPFRs的降解效果较好,但对氯代OPFRs的处理效果较差;高级氧化技术的自由基反应对氯代OPFRs的降解效果较好,但催化剂难以回收产生二次污染、中间产物无法矿化、反应条件严格等问题亟需解决;滤膜和吸附材料技术对疏水性OPFRs去除效果较好,但材料成本高、易造成二次污染,较难推广应用;生态修复技术对环境友善、易运维,但处理时间长,对氯代OPFRs的降解效果不佳。针对上述问题,可以从以下5个方面深入研究。

(1)微生物降解技术。进一步完善难降解氯代OPFRs及其中间产物的降解机理,利用和提高微生物降解过程中分泌酶的量、种类和活性来促进二者的降解;另外,基于环境耐受力强的高效氯代OPFRs降解菌株开发混合菌群,提高降解菌株(群)的环境适应性,充分利用菌株间的共代谢作用降解OPFRs。

(2)高级氧化技术。开发更为高效、经济、易回收的氧化剂,降低反应门槛,减少氧化剂用量,提高中间产物的矿化度,避免二次污染。

(3)滤膜和吸附材料技术。研发可有效截留亲水性OPFRs的成本低、寿命长、无二次污染的新型材料。

(4)生态修复技术。完善湿地微生物、植物蒸腾和光降解对OPFRs去除(降解)途径和机制,将有毒中间产物的矿化程度纳入评价人工湿地去除OPFRs效果的标准中。

(5)开展微生物降解技术与生态修复技术、高级氧化技术以及滤膜和吸附材料技术的综合联用,研发稳定、经济和高效的技术组合,解决成本高、去除率低和二次污染等问题,实现更高的处理效率和更广泛的应用前景。

### 参考文献

- [1] CHEN Meihong, MA Wanli. A review on the occurrence of organophosphate flame retardants in the aquatic environment in China and implications for risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2021, 783: 147064.
- [2] 张丽, 张少峰, 于硕. 水环境中的有机磷阻燃剂及其生物富集和生物转化研究进展[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(3): 78-94.
- [3] ZHANG Li, ZHANG Shaofeng, YU Shuo. Organophosphorus flame retardants in aquatic environment: A review on occurrence, bioaccumulation and metabolism[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(3): 78-94.
- [4] 孙敦宇, 杨绍贵, 向伟铭, 等. 有机磷酸酯阻燃剂降解方法的研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(2): 474-486.
- [5] SUN Dunyu, YANG Shaogui, XIANG Weiming, et al. Research progress on degradation methods of organophosphorus flame retardants[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(2): 474-486.
- [6] 刘佳. 有机磷酸酯类阻燃剂化学氧化及微生物降解过程的机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
- [7] LIU Jia. Mechanisms study on characterizing chemical oxidation and biodegradation of organophosphorus ester flame retardants[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [8] 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.
- [9] SHI Yali, GAO Lihong, LI Wenhui, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of organophosphate flame retardants and plasticizers in urban surface water in Beijing, China[J]. Environmental Pollution, 2016, 209: 1-10.
- [10] ZHONG Mingyu, TANG Jianhui, GUO Xinyu, et al. Occurrence and spatial distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in the Bohai, Yellow and East China Seas[J]. The Science of the Total Environment, 2020, 741: 140434.
- [11] ZHONG Wenjue, CUI Yannan, LI Ruixuan, et al. Distribution and sources of ordinary monomeric and emerging oligomeric organophosphorus flame retardants in Haihe Basin, China[J]. Science of the Total Environment, 2021, 785: 147274.
- [12] WANG Xiaolei, ZHU Lingyan, ZHONG Wenjue, et al. Partition and source identification of organophosphate esters in the water and sediment of Taihu Lake, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 360: 43-50.
- [13] 徐怀洲, 王智志, 张圣虎, 等. 有机磷酸酯类阻燃剂毒性效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(3): 19-30.
- [14] XU Huaizhou, WANG Zhizhi, ZHANG Shenghu, et al. Research progress on toxicity effects of organophosphate flame retardants[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(3): 19-30.
- [15] 张振飞, 吕佳佩, 裴莹莹, 等. 北京某污水处理厂及接纳水体中典型有机磷酸酯的污染特征和风险评估[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1368-1376.
- [16] ZHANG Zhenfei, LÜ Jiawei, PEI Yingying, et al. Pollution characteristics and risk assessment of typical organophosphate esters in Beijing municipal wastewater treatment plant and the receiving water[J]. Environmental Science, 2020, 41(3): 1368-1376.
- [17] LI Shenghong, ZHU Fenfen, ZHANG Dongrui, et al. Seasonal concentration variation and potential influencing factors of organophosphorus flame retardants in a wastewater treatment plant[J].



- Environmental Research, 2021, 199: 111318.
- [13] 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: 自然科学版, 2016, 44(3): 98-103.
- PANG Long, ZHANG Xiaojing, PANG Rong, 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.
- [14] BERNE C, ALLAINMAT B, GARCIA D. Tributyl phosphate degradation by *Rhodospseudomonas palustris* and other photosynthetic bacteria[J]. Biotechnology Letters, 2005, 27(8): 561-566.
- [15] LIU Jia, LIN Hai, DONG Yingbo, et al. Elucidating the biodegradation mechanism of tributyl phosphate (TBP) by *Sphingomonas* sp. isolated from TBP-contaminated mine tailings[J]. Environmental Pollution, 2019, 250: 284-291.
- [16] LI Xianjun, REHEMAN A, WU Wei, et al. The genome analysis of halotolerant *Sphingobium yanoikuyae* YC-XJ2 with aryl organophosphorus flame retardants degrading capacity and characteristics of related phosphotriesterase [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2020, 155: 105064.
- [17] XIANG Dao feng, BIGLEY A N, REN Zhongjie, et al. Interrogation of the substrate profile and catalytic properties of the phosphotriesterase from *sphingobium* sp. strain TCM1: An enzyme capable of hydrolyzing organophosphate flame retardants and plasticizers[J]. Biochemistry, 2015, 54(51): 7539-7549.
- [18] WEI Kun, YIN Hua, PENG Hui, et al. Bioremediation of triphenyl phosphate by *Brevibacillus brevis*: Degradation characteristics and role of cytochrome P450 monooxygenase [J]. Science of the Total Environment, 2018, 627: 1389-1395.
- [19] BERNE C, MONTJARRET B, GUOUNTTI Y, et al. Tributyl phosphate degradation by *Serratia odorifera* [J]. Biotechnology Letters, 2004, 26(8): 681-686.
- [20] KULKARNI S V, MARKAD V L, MELO J S, et al. Biodegradation of tributyl phosphate using *Klebsiella pneumoniae* sp. S3 [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014, 98(2): 919-929.
- [21] RANGU S S, BASU B, MURALIDHARAN B, et al. Involvement of phosphoesterases in tributyl phosphate degradation in *Sphingobium* sp. strain RSMS [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, 100(1): 461-468.
- [22] 王俊欢, 李先军, 吴巍, 等. 混合菌群 YC-BJ1 对有机磷阻燃剂的降解及 16S rRNA 基因多样性分析 [J]. 生物工程学报, 2019, 35(11): 2050-2060.
- WANG Junhuan, LI Xianjun, WU Wei, et al. Characterization and 16S rRNA gene-based metagenomic analysis of the organophosphorous flame retardants degrading consortium YC-BJ1 [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2019, 35(11): 2050-2060.
- [23] YANG Yuanyu, YIN Hua, PENG Hui, et al. Biodegradation of triphenyl phosphate using an efficient bacterial consortium GYY: Degradation characteristics, metabolic pathway and 16S rRNA genes analysis [J]. Science of the Total Environment, 2020, 713: 136598.
- [24] YU Yuanyuan, MO Wentao, ZHU Xifen, et al. Biodegradation of tricresyl phosphates isomers by a novel microbial consortium and the toxicity evaluation of its major products [J]. The Science of the Total Environment, 2022, 828: 154415.
- [25] KAWAGOSHI Y, NAKAMURA S, NISHIO T, et al. Isolation of aryl-phosphate ester-degrading bacterium from leachate of a sea-based waste disposal site [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2004, 98(6): 464-469.
- [26] 卫昆. 磷酸三苯酯的微生物降解机制及其降解产物毒性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- WEI Kun. Biodegradation mechanism of triphenyl phosphate and toxicity of its metabolites [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [27] WANG Junhuan, KHOKHAR I, REN Chao, et al. Characterization and 16S metagenomic analysis of organophosphorus flame retardants degrading consortia [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 380: 120881.
- [28] FENG Mi, ZHOU Jiahua, YU Xiaolong, et al. Insights into biodegradation mechanisms of triphenyl phosphate by a novel fungal isolate and its potential in bioremediation of contaminated river sediment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127545.
- [29] TAKAHASHI S, OBANA Y, OKADA S, et al. Complete detoxification of tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate by mixed two bacteria, *Sphingobium* sp. strain TCM1 and *Arthrobacter* sp. strain PY<sub>1</sub> [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2012, 113(1): 79-83.
- [30] TAKAHASHI S, MIURA K, ABE K, et al. Complete detoxification of tris(2-chloroethyl) phosphate by two bacterial strains: *Sphingobium* sp. strain TCM1 and *Xanthobacter autotrophicus* strain GJ10 [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2012, 114(3): 306-311.
- [31] LIANG Yi, ZHOU Xiangyu, WU Yiding, et al. Rhizobiales as the key member in the synergistic tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) degradation by two bacterial consortia [J]. Water Research, 2022, 218: 118464.
- [32] TAKAHASHI S, SATAKE I, KONUMA I, et al. Isolation and identification of persistent chlorinated organophosphorus flame retardant-degrading bacteria [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2010, 76(15): 5292-5296.
- [33] 周月英, 徐琿, 刘祖发. 水体中有机磷酸酯 Fenton、电-Fenton 的降解特性 [J]. 科学技术与工程, 2018, 18(2): 186-192.
- ZHOU Yueying, XU Hui, LIU Zufa. Characteristic of the degradation of OPEs in water by Fenton and EF-Fenton process [J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(2): 186-192.
- [34] LIU Hang, YIN Hua, YU Xiaolong, et al. Amino-functionalized MIL-88B as heterogeneous photo-Fenton catalysts for enhancing tris-(2-chloroisopropyl) phosphate (TCPP) degradation: Dual excitation pathways accelerate the conversion of Fe<sup>III</sup> to Fe<sup>II</sup> under visible light irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 425: 127782.
- [35] HU Han, ZHANG Haixuan, CHEN Ya, et al. Enhanced photocatalysis degradation of organophosphorus flame retardant using MIL-101(Fe)/persulfate: Effect of irradiation wavelength and real water matrixes [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 273-284.
- [36] 于晓龙. 三-(2-氯异丙基)磷酸酯的紫外驱动高级氧化降解机制及其降解产物毒性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2019.



- YU Xiaolong. Degradation mechanism of tris-(2-chloroisopropyl) phosphate by ultraviolet driving aops and toxicity evaluation of its degradation products [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [37] 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: 11-18.
- [38] JIN Xiaohui, PELDSZUS S, HUCK P M. Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes [J]. Water Research, 2012, 46(19): 6519-6530.
- [39] GRANZOTO M R, SEABRA I, MALVESTITI J A, et al. Integration of ozone, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and GAC in a multi-barrier treatment for secondary effluent polishing: Reuse parameters and micropollutants removal [J]. Science of the Total Environment, 2021, 759: 143498.
- [40] KRZEMINSKI P, SCHWERMER C, WENNERBERG A, et al. Occurrence of UV filters, fragrances and organophosphate flame retardants in municipal WWTP effluents and their removal during membrane post-treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 323: 166-176.
- [41] WANG Wei, DENG Shubo, LI Danyang, et al. Sorption behavior and mechanism of organophosphate flame retardants on activated carbons [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332: 286-292.
- [42] WANG Wei, DENG Shubo, LI Danyang, et al. Adsorptive removal of organophosphate flame retardants from water by non-ionic resins [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 354: 105-112.
- [43] LIU Tao, LU Shaoyong, WANG Ruowei, et al. Behavior of selected organophosphate flame retardants (OPFRs) and their influence on rhizospheric microorganisms after short-term exposure in integrated vertical-flow constructed wetlands (IVCWs) [J]. Science of the Total Environment, 2020, 710: 136403.
- [44] QIN Pan, LU Shaoyong, LIU Xiaohui, et al. Removal of tri-(2-chloroisopropyl) phosphate (TCPP) by three types of constructed wetlands [J]. Science of the Total Environment, 2020, 749: 141668.
- [45] WANG Qingzhi, ZHAO Hongxia, XU Ling, 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.
- [46] BONATO T, BEGGIO G, PIVATO A, et al. Maize plant (*Zea mays*) uptake of organophosphorus and novel brominated flame retardants from hydroponic cultures [J]. Chemosphere, 2022, 287: 132456.
- [47] 高玉珊, 王焕华, 许仕荣, 等. 复合垂直流人工湿地对有机磷阻燃剂的净化 [J]. 中国环境科学, 2020, 40(7): 3003-3009.
- GAO Yushan, WANG Huanhua, XU Shirong, et al. Study on purification of organophosphorus flame retardants by integrated vertical-flow constructed wetlands [J]. China Environmental Science, 2020, 40(7): 3003-3009.
- [48] CRISTALE J, DANTAS R F, DE LUCA A, et al. Role of oxygen and DOM in sunlight induced photodegradation of organophosphorus flame retardants in river water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 323(Pt A): 242-249.
- [49] 刘佳. 有机磷酸酯阻燃剂污染现状及降解过程研究进展 [J]. 应用化工, 2018, 47(12): 2705-2710.
- LIU Jia. Review of contamination status and degradation processes of organophosphate ester (OPE) flame retardants [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(12): 2705-2710.
- [50] ZHANG Dongrui, LI Shenghong, ZHU Fenfen, et al. The influence of an upgrade on the reduction of organophosphate flame retardants in a wastewater treatment plant [J]. Chemosphere, 2020, 256: 126895.
- [51] YE Jinshao, LIU Juan, LI Chongshu, et al. Heterogeneous photocatalysis of tris(2-chloroethyl) phosphate by UV/TiO<sub>2</sub>: Degradation products and impacts on bacterial proteome [J]. Water Research, 2017, 124: 29-38.
- [52] LIU He, LIANG Jiahao, DU Xiaodong, et al. Degradation of tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) by thermally activated persulfate: Combination of experimental and theoretical study [J]. Science of the Total Environment, 2022, 809: 152185.
- [53] ABDULLAH A M, O'SHEA K E. TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of the flame retardant tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in aqueous solution: A detailed kinetic and mechanistic study [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 377: 130-137.
- [54] LIN Jialing, HU Han, GAO Naiyun, et al. Fabrication of GO@MIL-101 (Fe) for enhanced visible-light photocatalysis degradation of organophosphorus contaminant [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 33: 101010.
- [55] 王晓红, 林盛, 都志民, 等. 山东省徒骇河——马颊河流域城市污水处理厂运行效果及费用分析 [J]. 环境污染与防治, 2015, 37(2): 21-25.
- WANG Xiaohong, LIN Sheng, DU Zhimin, et al. Analysis on the running effect and operation cost of a typical county municipal sewage treatment plant in Tuhai and Majia Rivers Basin of Shandong Province [J]. Environmental Pollution & Control, 2015, 37(2): 21-25.
- [56] 贺婷婷. 石子河人工湿地水质净化工程设计 [J]. 中国给水排水, 2018, 34(14): 50-53.
- HE Tingting. Design of constructed wetland project for water purification in shizihe area [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(14): 50-53.
- [57] 张黎. 辽河流域城镇污水处理厂运行费用分析 [J]. 环境保护与循环经济, 2015, 35(11): 50-54.
- ZHANG Li. Operation cost analysis of urban sewage treatment plant in Liaohu River Basin [J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2015, 35(11): 50-54.
- [58] 柴子绯, 褚红. 膜技术在高氨氮废水中的应用 [J]. 水处理技术, 2015, 41(8): 103-106.
- CHAI Zifei, CHU Hong. Application of membrane technology in wastewater with high content of ammonia nitrogen [J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(8): 103-106.
- [作者简介] 徐莹莹(1984—), 博士, 副研究员. E-mail: xuyingying.1019@aliyun.com. 通讯作者: 于翔菲, 博士, 讲师. E-mail: yuxiangfei@jlu.edu.cn.
- [收稿日期] 2023-02-20(修改稿)