

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020111501

吴星悦, 孙敦宇, 季秋忆, 等. 氯代有机磷酸酯阻燃剂的去除技术研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(3): 1022-1034.

WU Xingyue, SUN Dunyu, JI Qiuyi, et al. Advances in the removal technology of chlorinated organophosphate flame retardants[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (3): 1022-1034.

氯代有机磷酸酯阻燃剂的去除技术研究进展*

吴星悦^{1,2} 孙敦宇¹ 季秋忆¹ 何 欢^{1**} 杨绍贵¹ 李时银¹

(1. 南京师范大学环境学院, 南京, 210023; 2. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210023)

摘 要 有机磷酸酯类阻燃剂 (organophosphate flame retardants, OPFRs) 作为溴代阻燃剂的替代品得到广泛使用, 其中氯代有机磷酸酯 (chlorinated organophosphates, Cl-OPEs) 因其在多种环境介质中检出浓度较高、生物毒性强且难以生化降解越来越受到关注. 目前 Cl-OPEs 的降解技术研究集中在水解、微生物降解和光降解三个方面; 同时, 以复合金属/半导体基光催化剂、活化过硫酸盐和可持续光能体系为优化方向的高级氧化技术 (AOPs) 日渐成为主流. 本文综述了 Cl-OPEs 不同降解途径的研究进展, 其中重点介绍了 4 种光降解 Cl-OPEs 方法的原理、特点、效果和影响因素, 通过分析比较不同降解途径的优势和不足, 对未来 Cl-OPEs 降解的研究方向和前景提出了展望.

关键词 氯代有机磷酸酯阻燃剂, 降解途径, 光催化, 水解, 生物降解.

Advances in the removal technology of chlorinated organophosphate flame retardants

WU Xingyue^{1,2} SUN Dunyu¹ JI Qiuyi¹ HE Huan^{1**} YANG Shaogui¹ LI Shiyin¹

(1. School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing, 210023, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract Organophosphate flame retardants (OPFRs) have been widely used as an alternative to brominated flame retardants, of which chlorinated organophosphates (Cl-OPEs) have received increasing attention because of their high abundance in various environmental media, significant biotoxicity and strong resistance to conventional biochemical degradation. Efforts on Cl-OPEs degradation techniques are mainly focused on three aspects as follows: hydrolysis, microbial degradation and photodegradation. Meanwhile, advanced oxidation technologies (AOPs) with composite metal/semiconductor based photocatalysts, activated persulphates and sustainable light energy systems are becoming the mainstream. In this paper, advances in different degradation pathways of Cl-OPEs are reviewed. The principles, characteristics, effects and influencing factors of four photodegradation methods of Cl-OPEs were emphatically introduced. By analyzing and comparing the advantages and disadvantages of different degradation systems, the research direction and prospect of future degradation of Cl-OPEs are put forward.

Keywords chlorinated organophosphate flame retardants, degradation pathways, photocatalysis, hydrolysis, biodegradation.

2020 年 11 月 15 日收稿(Received: November 15, 2020).

* 国家自然科学基金 (41671493) 和水体污染控制与治理国家科技重大专项 (2017ZX07202-004) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41671493) and the Major Science Technology Program for Water Pollution Control and Treatment (2017ZX07202-004).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 025-85891755; E-mail: huanhe@njnu.edu.cn

有机磷酸酯 (organophosphorus esters, OPEs) 是一类重要的有机磷阻燃剂 (organophosphate flame retardants, OPFRs), 主要以磷作为支架, 用链烃、芳香烃或卤代烃取代磷酸上的氢原子组成. 按性质的差异, OPEs 可划分为卤代和非卤代有机磷阻燃剂^[1], 前者主要是氯代有机磷酸酯 (Chlorinated organophosphates, Cl-OPEs), 主要包括磷酸三 (2-氯乙基) 酯 (TCEP), 磷酸三 (2-氯丙基) 酯 (TCPP) 和磷酸三 (1,3-二氯-2-丙基) 酯 (TDCPP) 等. 20 世纪 80 年代之后, 随着溴代阻燃剂在世界范围内的禁用, OPFRs 因具有良好的阻燃效果及其低烟、低毒、低卤等特点, 得到了广泛应用^[2], 2015 年全球 OPFRs 消耗量达到 68 万 t^[3]. 鉴于 OPEs 是以简单物理添加而非键合的方式添加到材料中, 可以通过挥发和表面磨损进入环境, 近年来, OPEs 在室内灰尘^[4-5]、大气^[6-7]、水体^[8-13]、土壤^[14]、沉积物^[11,15]、生物体^[12,16]、污泥^[11,17]和垃圾填埋场^[18]等多种环境介质中频繁检出. 尽管确切的人体暴露数据还比较有限, 大量利用斑马鱼、大型蚤、小鼠等模式生物或借助体外细胞进行的试验表明, OPEs 具有多种毒性效应或指向了明显的致毒趋势, 如急性毒性^[19-22]、生殖与发育毒性^[22-30]、神经毒性^[24,31-34]、脏器毒性^[35]、基因毒性和致突变性^[19,36-38]、内分泌干扰性^[39-43]和致癌性^[20,44]. 表 1 列出了主要 OPEs 的基本信息.

表 1 主要 OPEs 名称和理化性质
Table 1 Names and Physicochemical properties of the major OPEs

化合物名称及简写 Compounds and Abbreviation	CAS	分子式 Molecular formula	取代基 Substituent	lgK _{ow}	V _p (Torr)
磷酸三乙酯 (Triethyl phosphate, TEP)	78-40-0	C ₆ H ₁₅ O ₄ P		0.80	3.93×10 ⁻¹
磷酸三正丁酯 (Tri-n-butyl phosphate, TnBP)	126-73-8	C ₁₃ H ₂₇ O ₅ P		4.00	1.13×10 ⁻³
磷酸三异丁酯 (Tri-iso-butyl phosphate, TiBP)	126-71-6	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P		3.60	1.28×10 ⁻³
磷酸三丁氧基乙酯 (Tributoxyethyl phosphate, TBEP)	78-51-3	C ₁₈ H ₃₉ O ₇ P		3.75	2.50×10 ⁻⁸
磷酸三 (2-氯乙基) 酯 (Tri(2-chloroethyl)phosphate, TCEP)	115-96-8	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P		1.44	6.13×10 ⁻²
磷酸三 (2-氯丙基) 酯 (Tri(1-chloro-2-propyl)phosphate, TCPP)	13674-84-5	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P		2.59	2.02×10 ⁻⁵
磷酸三 (1,3-二氯-2-丙基) 酯 (Tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate, TDCPP)	13674-87-8	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P		3.65	7.36×10 ⁻⁸
磷酸三苯酯 (Triphenyl phosphate, TPhP)	115-86-6	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P		4.59	6.28×10 ⁻⁶
磷酸三甲苯酯 (Tricresyl phosphate, TCrP)	1330-78-5	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P		5.11	6.00×10 ⁻⁷
三苯基氧化膦 (Triphenylphosphine oxide, TPPO)	791-28-6	C ₁₈ H ₁₅ OP		2.83	2.62×10 ⁻⁸

注: Kow 为正辛醇-水分配系数, V_p 为蒸汽压. Note: Kow is the *n*-octyl alcohol-water distribution coefficient, V_p is the vapor pressure.

随着研究的深入, Cl-OPEs 作为特殊的一类 OPEs 越来越受到学界关注. 首先, Cl-OPEs 是环境赋存最广的一类 OPEs, 在各介质的检出组成中占据主导地位, 其浓度水平为 ng·L⁻¹—μg·L⁻¹ (水体和垃圾渗滤液), pg·m⁻³ (空气), ng·g⁻¹ (土壤、室内灰尘、生物体和沉积物). 例如, TCPP 和 TCEP 被证实是水环境中丰度最高的两种 OPEs^[8-10], 浓度分别可达 921 ng·L⁻¹ (TCPP) 和 268 ng·L⁻¹ (TCEP)^[10]; 以 TCPP 为主的 Cl-OPEs 在我国土壤 OPEs 中占 74% 以上^[14]; TCEP 在我国城市家庭和大学宿舍室内灰尘中的含量高达 208 μg·g⁻¹^[5]; TCPP 在德国北海大气 OPEs 中的占比高达 60%±16%^[7], TCPP 和 TDCPP 是韩国石注人工湖沉积物中的主导 OPEs^[45], 其中 TCPP 浓度达到 2500 ng·g⁻¹. 其次, Cl-OPEs 具有显著、广泛的生物毒性效应. 一方面, 在所有 OPEs 表现出的生物毒性种类中均观察到 Cl-OPEs, 且只有 Cl-OPEs 被报道具有致癌性^[44]; 另一方面, 研究也证实 Cl-OPEs 中的 TDCPP 生物毒性极强, 例如 TDCPP 对虹鳟鱼的 96 h-LC₅₀ 仅为 1.1 mg·L⁻¹^[20], 对斑马鱼仔鱼和胚胎的 116 h-LC₅₀ 仅为 7 mg·L⁻¹^[19], 室内灰尘中的 TDCPP 可能引起男性激素水平改变和精液质量显著下降^[29], 其代谢物双 (1,3-二氯-2-丙基) 磷酸盐 (BDCPP) 对斑马鱼胚胎是比本体强 4 个数量级的致畸剂^[31] 等. 另外, Cl-OPEs 是最难降解的一类 OPEs, 由于其

对生物和化学降解的抵制倾向,以活性污泥法为基础的常规污水处理技术收效甚微^[46],改性沸石^[47]和碳纳米管^[48]等吸附剂被报道可以有效地吸附水中的 Cl-OPEs,但后续处理较为棘手,在此背景下,高级氧化技术(AOPs)在 Cl-OPEs 降解上得到应用.然而,Cristale 等的研究表明 TCEP、TDCPP 和 TCPP 在 AOPs 的应用中也是最顽固的 OPFRs^[49],例如,UV/H₂O₂ 过程中,TCPP、TCEP 和 TDCPP 烷基链上的 Cl 的存在显著降低了·OH 对烷基磷酸酯的反应活性,有机物如腐殖质对 UV 的辐射吸收抑制了 H₂O₂ 的消耗,增大了污水处理厂(WWTP)废水中 Cl-OPEs 的去除难度.

由于 Cl-OPEs 在环境中检出浓度较高、毒性效应显著且难以生化降解,亟需研究控制 Cl-OPEs 的替代处理技术.目前,在 Cl-OPEs 降解领域三种具有代表性的探索方向是水解、微生物降解和光降解.近来,以复合金属/半导体基光催化剂、强自由基发生基质(例如过硫酸盐的活化溶液)和可持续光能体系为优化方向的光催化氧化技术日渐流行.本文综述了 Cl-OPEs 的 3 种主要降解途径和机理,其中重点介绍了光降解 Cl-OPEs 的方法、特点和效果,通过分析比较不同降解途径的优势与不足,对未来 Cl-OPEs 降解的研究方向和前景提出展望.

1 氯代有机磷酸酯的水解(Hydrolysis of chlorinated organophosphate)

1.1 Cl-OPEs 的水解途径

有机磷物质的水解可以通过两条途径进行:(1) OH⁻和 H₂O 攻击 P 原子,该亲电位点较“硬”,反应条件较为苛刻;(2) H₂O 攻击烷氧基上的 α-碳,该亲电位点较“软”,反应较易进行^[50].这两条途径的断键机理如图 1 所示^[51].

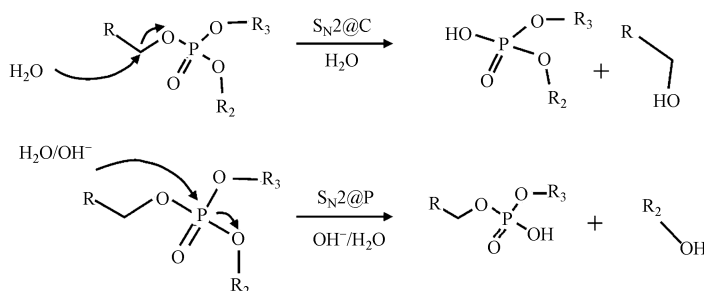


图 1 有机磷物质水解的两种断键机理^[51]

Fig.1 Two bond breaking mechanisms for the hydrolysis of organophosphorus^[51]

1.2 Cl-OPEs 水解的 pH 依赖性

鉴于 OPEs 的基本分子结构(即酯键),磷酸酯与磷酸的非生物水解与它们在水环境中的稳定性密切相关,已有研究证实 OPEs 的水解具有显著的 pH 依赖性,而对于含有特征官能团 Cl 原子的 Cl-OPEs,这种依赖性表现为碱性 pH 有利于水解.早年间,曾有报道称 TCPP 在海洋固体废物处理场的渗滤液中不会发生非生物降解^[52].近来,Su 等将 16 种 OPEs 划分为烷基侧链(通式 C_nH_{2(n+1)})、氯化烷烃侧链(通式 C_nH_xCl_y, x+y=2(n+1))、芳基侧链等类型,分别在 pH=7、9、11、13 时水解^[53],降解动力学表明不同支链类型 OPEs 的稳定性排序:烷基>含氯烷烃>芳基,3 种主要 Cl-OPEs 即 TCEP、TCPP、TDCPP 半衰期分别为 0.083、11、0.044 d,降解速率常数分别为 8.36、0.0621、15.6 d⁻¹,三者均在 35 d 内被广泛降解.在 pH=13 的溶液中观察到 Cl-OPEs 降解速度比烷基 OPEs 快得多,例如,尽管每个取代基只有一个原子(Cl 原子或 H 原子)的差异,TEP 的 t_{1/2, pH=13} 为 16 d,而 TCEP 的 t_{1/2, pH=13} 仅为 0.083 d.水解产物筛选和质量平衡研究表明 Cl-OPEs 碱基催化水解的最终产物是二酯而非推测中的单酯,可能是二酯磷酸在碱性条件下被脱质子到相应的共轭碱后性质相当稳定导致的.近来,Wu 等通过化合物特异性同位素分析方法(CSIA)表征了 OPEs 在水生环境中依赖于水解过程的同位素分馏模式^[54],发现在较低的 pH (pH=2–7)下有显著的碳分馏,但在较高的 pH (pH=12)下无明显的碳分馏,在任何水解实验中都没有观察到氢的分馏,表明酸性或中性条件下造成 C—O 键的断裂,碱性水解则造成 P—O 键的断裂,进一步区分了两种不同的 pH 依赖的水解途径.

1.3 矿物催化水解 Cl-OPEs

近两年的研究发现矿物催化水解是实际土壤或水生环境 Cl-OPEs 控制中一个重要的潜在途径.

Fang 等报道了 TDCPP、TCPP、TCEP 等 8 种 OPEs 在没有和存在金属氧化物矿物情况下的水解^[55]. 通常 Cl-OPEs 在中性 pH 条件的均相溶液中水解缓慢, 半衰期 $t_{1/2}$ >2 年, 但在矿物悬浮液中(pH=6, 25℃, 矿物表面积负载为 15 m²·L⁻¹), $t_{1/2}$ 可缩短至不到 10 d, 其中三价铁系氢氧化物和氧化物(α -FeOOH、 γ -FeOOH 和 α -Fe₂O₃)催化效果最好, 铝和硅氧化物(Al₂O₃ 和 SiO₂)催化作用不明显. 以代表性的铁系矿物针铁矿为例证实了表面相互作用是促进水解反应的关键, 这种相互作用取决于矿物表面和 OPFR 的结构, 进一步阐明了溶解金属离子和矿物表面催化有机磷酸酯水解反应的 3 种机理, 包括表面金属原子与磷酸盐中心直接配位使 S_N2@P 反应更易进行, 表面金属原子与酯基直接配位削弱其与磷中心的键合从而促进裂解, 以及形成表面 Fe(III)羟基物种来提高矿物-水界面上的亲核剂浓度从而促进水解反应. 另外, 转化产物的高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱分析(HPLC-Q-TOF-MS)证实酯水解为活性降解途径, 单个 OPE 的 k_B 值是高度可变的, 并且与相应的醇离去基的酸离解常数(pK_a)密切相关, 矿物与 OPEs 的相互作用是速率控制的, 可以通过调控反应速率促进 Cl-OPEs 的矿物水解.

2 氯代有机磷酸酯的微生物降解(Microbial degradation of chlorinated organophosphates)

2.1 Cl-OPEs 生物降解性能

微生物降解方法因能有效避免由化学降解方法产生的二次污染而受到关注. WWTPs 中使用的活性污泥法对芳基和非卤代烷基 OPFRs 有一定的降解效果, 但无法降解 Cl-OPEs, 因为活性污泥菌胶团中的微生物没有能使 Cl-OPEs 磷酸键断裂的特异性酶. 微生物降解法的突出特点是选择性好、降解率高、成本低廉和环境友好, 研究的重难点在于筛选出能降解目标化合物的菌种.

近十年来, 被报道的可生物降解的 OPEs 主要是非卤代烷基磷酸酯中的 TBP^[56-62] 和芳香族磷酸酯中的 TPhP^[63-66], 针对 Cl-OPEs 的生物降解展开研究的主要是日本学者 Takahashi 领导的课题组, 主要目标化合物为 TCEP 和 TDCPP^[67-72]. 虽然研究规模较小, 但该团队在筛选、培养、分离有效菌种, 优化降解条件, 细胞系统设计, 解毒技术开发, 基因工程, 产物鉴定等方面做了一系列细致而深入的工作. 具有降解 Cl-OPEs 能力的微生物及其降解性能总结见表 2. 由于 TCEP 和 TDCPP 各自的代谢产物 2-氯乙醇(2-CE)和 1,3-二氯-2-丙醇(1,3-DCP)也具有毒性, 仅用目标化合物的去除率不足以完整评估其微生物降解效果, 相关研究中特别引入“解毒率”这一概念来量化用微生物方法去除目标化合物以及各自的致毒代谢产物的程度.

表 2 具有降解 Cl-OPEs 性能的微生物及其降解性能总结

Table 2 Summary of (Cl-OPEs)-degrading bacterial species and their performance

菌种 Bacterial species	Cl-OPEs及代谢物 Cl-OPEs and metabolites	降解/解毒率 Degradation/detoxification rate	参考文献 Reference
(TCEP) <i>Acidovorax</i> spp., <i>Sphingomonas</i> spp. (TDCPP) <i>Acidovorax</i> spp., <i>Aquabacterium</i> spp., <i>Sphingomonas</i> spp.	TCEP TDCPP	100% (6 h, [TCEP] ₀ =20 μmol·L ⁻¹) 100% (3 h, [TDCPP] ₀ =20 μmol·L ⁻¹)	[67]
(TCEP) <i>Sphingobium</i> sp.strain TCM1, (2-CE) <i>Xanthobacter</i> <i>autotrophicus</i> strain GJ10	TCEP 2-CE	最佳条件测试: 降解100% (30℃, pH=8.5, [Co ²⁺]=50 μmol·L ⁻¹ , OD ₆₆₀ =0.8, [TCEP] ₀ =10 μmol·L ⁻¹) 解毒100% (24 h, [2-CE] ₀ =180 μmol·L ⁻¹) 分步解毒: 降解/解毒100% (①4 h, [TCEP] ₀ =10 μmol·L ⁻¹ ; ②144 h, [2-CE] ₀ =29 μmol·L ⁻¹)	[68]
(TDCPP) <i>Sphingobium</i> sp.strain TCM1, (1,3-DCP) <i>Arthrobacter</i> sp.strain PY1	TDCPP 1,3-DCP	最佳条件测试: 降解100% (30℃, pH=8.5, [MOPS]=50 mmol·L ⁻¹ , [TDCPP] ₀ =50 μmol·L ⁻¹) 解毒100% (35℃, pH=9.5, [Tris-H ₂ SO ₄]=50 mmol·L ⁻¹ , [1,3-DCP] ₀ =5 mmol·L ⁻¹) 同时解毒: 降解/解毒率100% (12 h, 30℃, pH=9, [Tris-H ₂ SO ₄]=50 mmol·L ⁻¹ , [TDCPP] ₀ =53.2 μmol·L ⁻¹ ,)	[69]

续表 2

菌种 Bacterial species	Cl-OPEs及代谢物 Cl-OPEs and metabolites	降解/解毒率 Degradation/detoxification rate	参考文献 Reference
<i>Pseudomonas</i> spp. <i>Sphingobium</i> spp.	TCEP TCPP	(48.37±9.52)%—(82.28±7.48)%	[73]

2008 年, Takahashi 等以 TCEP 或 TDCPP 为唯一磷源, 尝试富集具有降解 Cl-OPEs 性能的菌种, 首次报道了能降解 TCEP 和 TDCPP 的微生物^[67], 降解 TCEP 和 TDCPP 的优势菌种 *Acidovorax*-和 *Sphingomonas*-属可分别催化氯醇脱卤和 OPEs 的磷酸酯键裂解. 接着, 该团队就 TCEP 和 TDCPP 及各自代谢产生的氯醇 2-CE 和 1,3-DCP 分别设计了完全解毒的细胞系统^[68-69]. 一方面, 利用 TCM1 菌株和 2-CE 降解菌(*Xanthobacter autotrophicus* 菌株 GJ10)开发了 TCEP 的两步反应解毒技术^[68], 包括 TCEP 在静息细胞 TCM1 的作用下 24 h 内水解成 2-CE, 然后在生长细胞 GJ10 的作用下经过 144 h 降解所有生成的 2-CE, 联合反应完全解毒 9.6 μmol·L⁻¹ TCEP. 另一方面, 开发了使用菌株 TCM1 和 *Arthrobacter* sp. 株 PY1 同时降解 1,3-DCP 而使 TDCPP 完全解毒的技术^[69]. 由于 TCM1 静息细胞对 TDCPP 脱磷和菌株 PY1 静息细胞对 1,3-DCP 脱卤的最佳条件相似, 采用两种菌株同时对 TDCPP 及其代谢物进行降解以缩短反应时间, 在 30 ℃、pH=9.0、[Tris-H₂SO₄]=50 mmol·L⁻¹ 菌株 PY1 细胞 OD₆₆₀=4.0 的情况下, 12 h 内实现了 TDCPP 的完全解毒. 这两个系统的设计为微生物解毒潜在的有毒持久性有机磷化合物开辟了一条道路.

此外, 该团队在基因工程和降解路径推导方面也取得了一些研究成果, 降解路径的推导依赖于产物鉴定, 主要手段有离子色谱法^[57] 或衍生化气相色谱法^[60]. Abe 等从能够降解 TCEP 和 TDCPP 的两种菌株 *Sphingobium* sp. TCM1 和 *Sphingobium* sp. TDK1 中纯化克隆出两种卤代烷基磷水解酶, 并分别命名为 TDK-HAD 和 TCM-HAD, 这两种磷酸三酯酶成功降解了 Cl-OPEs, 同时也能广泛降解溴化有机磷(如 TDBPP)和三芳基磷酸盐(如 TCP 和 TPhP)^[70]. 有机磷化合物对微生物细胞生长的利用被认为是由三种类型的磷酸酯酶介导的: 磷酸三酯酶(PTE), 磷酸二酯酶(PDE)和磷酸单酯酶(PME). Takahashi 等利用 TCEP 对 *Sphingobium* sp.菌株 TCM1 进行碱性磷酸酶基因鉴定并推导了 TCEP 分步降解的路径^[72], 如图 2 所示, TCEP 在菌株 TCM1 中的代谢包括全部 3 种磷酸酯酶, 在每一步中, 磷酸酯键中的一个被水解生成 2-CE, 最后一步生成 Pi 用于细胞生长.

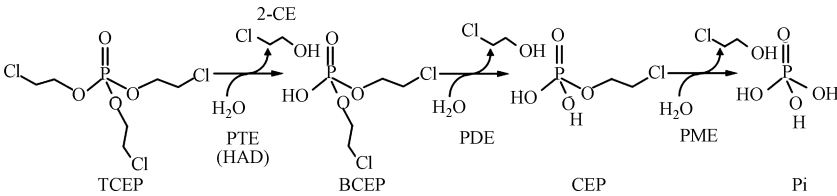


图 2 TCEP 在 *Sphingobium* sp.菌株 TCM1 中可能的降解途径^[72]
Fig.2 Possible degradation pathway of TCEP in *Sphingobium* sp. Strain^[72]

2.2 Cl-OPEs 生物修复案例

Cl-OPEs 生物降解的最新进展源于针对混合 OPFRs 废水的实地生物修复案例. Liu 等建立了综合垂直流人工湿地(IVCWs)以研究短期暴露于 3 种 OPFRs(TCrP, TCEP, TCPP)后的环境行为和根际微生物反应^[73], 揭示了利用 IVCWs 处理以 Cl-OPEs 为主的 OPFRs 混合污染的潜力. 研究发现, 在处理低碳/氮比废水时, IVCWs 对 OPFRs 废水既表现出良好的 TN 去除效果((628.13±110.63) mg·m⁻²·d⁻¹), 又具有相当的 OPFRs 去除效率((48.37%±9.52)%—(82.28%±7.48%)); 对比高疏水化合物磷酸三甲苯(TCrP)在土壤、火成岩、沸石和植物组织中的吸附, Cl-OPEs 则更容易被吸收并转移到植物体内; OPFRs 与根际微生物的丰度、多样性和氮相关的微生物之间存在显著的相互作用; *Pseudomonas* 属和 *Sphingobium* 属可能对混合 OPFRs 具有生物降解功能.

3 氯代有机磷酸酯的光降解(Photodegradation of chlorinated organophosphate)

高级氧化技术(AOPs)是去除水溶液中难降解有机污染物的有效技术,包括臭氧化、光催化氧化、芬顿氧化、硫酸根自由基氧化等^[74],其本质是通过各种途径生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和硫酸盐自由基($\cdot\text{SO}_4^-$),借助活性自由基反应将大分子有机物降解成小分子,最终降解成 CO_2 和 H_2O 。 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的氧化还原电位分别为1.9—2.7 V和2.5—3.1 V,具体电位取决于溶液pH^[75]。在诸多AOPs中,光氧化的降解和解毒潜力越来越受到关注,该方法的吸引力来源于三方面:(a)添加光氧化剂不会进一步污染环境;(b)有希望将太阳光用作光源;(c)是低成本的补救方法,可在现场进行^[76]。使用光氧化降解手段处理CI-OPEs在近十年、尤其是近3年得到了较快的发展。

按光源的不同,光氧化降解CI-OPEs可分为紫外光(UV)降解和可见光(Vis)降解。鉴于CI-OPEs的降解难度和高能量UV降解的稳定、高效性能,UV是学者开展CI-OPEs降解研究的首选光源。然而,由于CI-OPEs侧链烷基缺乏发色团,没有吸收波峰,很难直接光解,通常需要采用基于UV的复合光降解技术。按研究历程有三种复合思路:UV结合生成 $\cdot\text{OH}$ 的氧化剂如 H_2O_2 、 O_3 ^[49,54,75,77-84],UV结合催化剂如 TiO_2 和MOF材料^[85-90],UV结合生成 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的氧化剂如过硫酸盐PS/PMS^[83,89,91-93]。UV和这些额外添加的试剂协同生成大量的 $\cdot\text{OH}$ 或 $\cdot\text{SO}_4^-$ 有效降解CI-OPEs。能量较低的可见光在应用于CI-OPEs降解时则往往需要耦合性能更优良的光催化剂,如N、S共掺杂 TiO_2 和优化的MOF材料,或者外加过硫酸盐形成活化体系才能达到不错的降解效果^[89,94-95],但其对可见光的利用揭示了构建可持续光能体系的趋势。

3.1 紫外光降解

3.1.1 UV/ H_2O_2

在含有氧化剂 H_2O_2 的UV照射水中能形成大量的 $\cdot\text{OH}$,引发了UV/ H_2O_2 在全规模的水处理厂降解微污染有机物中的设计和实施^[96]。CI-OPEs在UV-C范围内是较差的光吸收剂,空白实验也表明 H_2O_2 不能单独促进化合物的降解,故UV/ H_2O_2 是UV和 H_2O_2 光解生成 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解污染物的协同作用^[80]。

多项研究表明,UV/ H_2O_2 是降解CI-OPEs有效、可靠的技术,其光降解性能参数和效率见表3。目前,使用UV/ H_2O_2 降解OPEs的研究已经比较体系化,内容包括探究支链结构、光强、pH、底物浓度、氧化剂浓度、天然有机物的竞争性等因素对降解效率的影响,用 C/C_0 、 Cl^- 和 PO_4^{3-} 和总有机碳(TOC)量化降解效率,测定二级反应速率 k_{OH} 以模拟自然水域中的污染物氧化,探究降解前后的生物毒性和生物利用性的变化,以及推导特定目标物的降解路径等。

表3 光降解CI-OPEs的方法和效率总结

Table 3 Summary of methods, efficiency and kinetics of photodegradation of CI-OPEs					
方法 Methods	CI-OPEs浓度 CI-OPEs concentration	关键试剂 Key reagents	照射波长 Irradiation wavelength	光降解效率 Photodegradation efficiency	参考文献 Reference
UV/ H_2O_2	5 mg·L ⁻¹ TCEP	50 mg·L ⁻¹ , 30% H_2O_2	254 nm	>95%	[77]
UV/ H_2O_2	143 mg·L ⁻¹ TCEP	5 mmol·L ⁻¹ , 30% H_2O_2	200—420 nm	(1 h)>85%	[80]
UV/ H_2O_2	50 μg·L ⁻¹ TCPP	30% H_2O_2	254 nm	(1 h)97%	[81]
	50 μg·L ⁻¹ TCEP			(1 h)91%	
UV/ H_2O_2	50 μg·L ⁻¹ TDCPP			(1 h)84%	
UV/ H_2O_2	500 μg·L ⁻¹ TCEP	1.5 mg·L ⁻¹ , 30% H_2O_2	200—400 nm	(6 h)100%	[82]
UV/ H_2O_2	500 mg·L ⁻¹ TCEP	30% H_2O_2 , 50 mg·L ⁻¹	185—400 nm	(13 h)97%	[54]
UV/ H_2O_2	5 mg·L ⁻¹ TCPP	30% H_2O_2 , 0.1 mmol·L ⁻¹	200—400 nm	(15 h)96%	[75]
UV/ H_2O_2	4 mg·L ⁻¹ TCPP	30% H_2O_2	200—400 nm	(25 min)96.1%	[84]
UV/ TiO_2 (P ₂₅)	4 mg·L ⁻¹ TCPP	1000 mg·L ⁻¹ TiO_2 -P ₂₅	365 nm	(12 h)80%	[85]
UV/ TiO_2 -001	4 mg·L ⁻¹ TCPP	1000 mg·L ⁻¹ TiO_2 -001	365 nm	(6 h)100%	[85]
UV/ TiO_2 (P ₂₅)	1 mg·L ⁻¹ TCEP	70 mg·L ⁻¹ TiO_2	254 nm	(10 min)99%	[86]
UV/ TiO_2 (P ₂₅)	1 mg·L ⁻¹ TCPP	100 mg·L ⁻¹ TiO_2	254 nm	(25 min)100%	[90]

续表 3

方法 Methods	Cl-OPEs浓度 Cl-OPEs concentration	关键试剂 Key reagents	照射波长 Irradiation wavelength	光降解效率 Photodegradation efficiency	参考文献 Reference
UV/MIL-101(Fe)/PS	1 mg·L ⁻¹ TCEP	500 mg·L ⁻¹ MIL-101(Fe) 500 mg·L ⁻¹ PS	420 nm	(3 h)>80%	[89]
UV/PS	1 mg·L ⁻¹ TCEP	500 mg·L ⁻¹ PS	280 nm	(3 h)>95%	[89]
UV/PS	1 mg·L ⁻¹ TCEP	175 μmol·L ⁻¹ PS	254 nm	(30 min)99%	[91]
UV/PMS	1 mg·L ⁻¹ TCEP	20 mg·L ⁻¹ PMS	365 nm	(30 min)94.6%	[92]
UV/PS	1 mg·L ⁻¹ TCPP	75 mg·L ⁻¹ PS	254 nm	(25 min)98.2%	[93]
模拟太阳光/ TiO ₂ (P ₂₅)	250 μg·L ⁻¹ TCPP	50 mg·L ⁻¹ TiO ₂	290—800 nm	(2 h)95%	[97]
Vis/N、-TiO ₂	100 μg·L ⁻¹ TCPP	250 mg·L ⁻¹ N、S-TiO ₂	400—800 nm	(2 h)65%—70%	[94]
Vis/GO@MIL-101(Fe)/H ₂ O ₂	1 mg·L ⁻¹ TCEP	500 mg·L ⁻¹ GO@MIL-101(Fe) 165 mmol·L ⁻¹ 30% H ₂ O ₂	420 nm	(30 min)95%	[95]

OPEs 支链的分子结构显著影响 UV/H₂O₂ 条件下·OH 对目标物的降解速率. Watts 等研究了 TCEP、TCPP、TBP 和 TBEP 等 4 种磷酸三酯的二阶反应速率, $k_{\text{OH, TCEP}}=5.6\times10^8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{\text{OH, TCPP}}=1.98\times10^8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{\text{OH, TBP}}=6.4\times10^9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{\text{OH, TBEP}}=1.03\times10^{10}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 排序为 TBEP> TBP> TCEP> TCPP^[78], 即烷基 OPEs 的降解速率高于 Cl-OPEs, 与水解时的规律一致. Cl-OPEs 支链上的 Cl 原子显著降低了 H 原子的可用性, 导致降解速率较慢. 另外, 随着烷基链的卤化, 碳链数和加成物 α 链上的杂原子(O)也影响了·OH 攻击的速率. 理论上, TCPP 在每个碳链上比 TCEP 多一个碳, 降解速率应高于 TCEP, 然而实验结果正相反, 很可能是受 TCPP 的 α-碳处附加的—CH₃ 的影响. 此后, He 等在超纯水中, 用 250 W 紫外光照射 50 mg·L⁻¹ H₂O₂ 降解 TCPP^[75], 动力学计算表明速率常数为 0.0035 min⁻¹ ($R^2=0.9871$), 降解率达到 96%, 但 TOC 去除率仅有 43.02%, 证实了 TCPP 的矿化难度较大.

UV/H₂O₂ 体系中 TCEP 的去除效果与 H₂O₂ 的投加量及其氧化特性密切相关. 一方面, 调控初始 H₂O₂ 浓度对 TCEP 的去除非常关键. 在 5 mg·L⁻¹ TCEP, pH=7 碳酸盐缓冲溶液中外加 50 mg·L⁻¹ 30% H₂O₂, 用低压汞灯(λ=254 nm)照射, 降解率达 95% 以上^[77]. 但³¹P 核磁共振波谱法对 UV/H₂O₂ 体系的监测表明, 使用高浓度的氧化剂来改善混合 OPEs 中 TCEP 的去除可能会导致·OH 氧化的抑制, 使得 TCEP 无法完全降解^[82]. 以反应时间 1 h 为基本条件考察 H₂O₂ 用量对 UV/H₂O₂ 降解 143 mg·L⁻¹ TCEP 的影响^[80], 发现增加 H₂O₂ 的用量提高了 Cl⁻和 PO₄³⁻浓度, 5 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 性价比最高, 在最佳条件下, TCEP 去除率大于 85%, 产生的 Cl⁻和 PO₄³⁻、以及总有机碳(TOC)去除率分别达到了 86%、94% 和 97%. 另一方面, 研究发现 H₂O₂ 作氧化剂去除 Cl-OPEs 时自身具有高效低耗的优势. 例如, 在 UV/H₂O₂ 和 O₃ 氧化的对比研究^[49,78,81] 中, 两者在纯水、腐殖酸(HA)溶液和城市二级废水等不同水基质中都能快速降解 OPEs, 但 UV/H₂O₂ 对目标 Cl-OPEs 的去除率更高, 且达到同等氧化效果的能耗更低. 需要注意的是, HA 和城市二次出水中复杂基质材料的竞争性氧化会通过目标物竞争紫外光和·OH 抑制 UV/H₂O₂ 对 Cl-OPEs 的降解.

3.1.2 UV/M(光催化剂)

光催化技术及光催化材料的研究是目前最为活跃的研究方向之一. 使用光催化技术降解 Cl-OPEs 的优势在于不需使用昂贵的氧化剂, 也不易产生毒性更高的中间产物.

TiO₂ 及其改性产品是最常用和最早实现商品化的光催化剂, 具有催化活性高、应用范围广、清洁无二次污染、价格低廉等优点. TiO₂ 的禁带宽度大(3.2 eV), 产生的光生电子和空穴氧化还原电势高, 且稳定性强, 因而在光催化剂向有机半导体基/金属基高分子纵深发展的今天, TiO₂ 仍然被广泛应用于实际工程领域中污染物的去除. UV/TiO₂ 在降解 Cl-OPEs 上的有效性很早就得到了证实. 刘青等采用商品化的 TiO₂-P₂₅ 在 UV 下降解 TCPP^[85], UV 和 P₂₅ 联合作用下 12 h 降解率达到 80%, 用高温醇热法进一步合成暴露(001)活性晶面 TiO₂, 与其特征波长 365 nm 的紫外光联合作用, 90 min TCPP 降解率超过 50%, 360 min 内完全降解, 最优催化加投加量为 1 g·L⁻¹. 中性和酸性时的降解率要略微大于碱性条件, 但不同 pH 下 TCPP 在 6 h 内降解率都达到 90%, 表明改性催化剂 TiO₂-001 的 pH 适应性更强, 有潜

力应用于不同酸碱度 TCPP 废液的处理。

天然有机物、无机离子和腐殖酸能够显著影响 UV/TiO₂ 对 Cl-OPEs 的降解。有报道称光催化降解 TCEP 的效率受 pH、天然有机物和阴离子影响很大, 在实际的水处理过程中, TCEP 很难完全矿化^[86]。Tang 等在使用 UV/TiO₂ 光催化降解 TCEP、TCPP 和 TDCPP 时重点考察了无机离子和腐殖酸的作用^[87], 结果表明无机离子如 PO₄³⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 和 HA 均能抑制降解, 抑制能力排序 PO₄³⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻, 抑制效果随离子浓度的增加而增强, 主要的 2 个抑制机制为: (1) 无机离子或 HA 与 TCEP 竞争 ·OH; (2) 无机离子和 HA 抢占 TiO₂ 的表面活性位点, 发生表面结合氧化, 降低了 TiO₂ 的催化作用。

金属-有机骨架(MOFs)是一类具有超高的比表面积、较高且可调的孔隙率和开放的金属位点的新材料, 作催化剂时具有多相催化后易回收分离、可循环使用的优点。光和 MOFs 的结合是降解 Cl-OPEs 的新方向。Hu 等制备了禁带宽度为 2.41 eV 的高纯度规整晶体 MIL-101(Fe), 结合 UV 在过硫酸盐体系中降解 TCEP^[89], 合成的 MIL-101(Fe)可利用短波可见光(400—520 nm)和紫外光(200—400 nm), 被光激活的 MIL-101(Fe)使 Fe(Ⅲ)转化为 Fe(Ⅱ), 进而使 S₂O₈²⁻进一步转化为中心点 SO₄^{·-}, 和 ·OH 共同氧化降解 TCEP。尽管 420 nm 辐照、酸性 pH、高温、加入 S₂O₈²⁻都能促进 TCEP 的降解, 该体系的实验室最高去除率仅停留在(3 h)80%—85%, 小于 UV/PS 体系达到的最高去除率(280 nm, 3 h)95%—100%, 表明 MOF 材料在去除 TCEP 上的性能表现不够理想, 但 420 nm/MIL101(Fe)/PS 体系比均相 UV/PS 体系在实际水基质中去除 TCEP 方面表现更佳, 意味着它将是一种潜在的水体污染去除技术。显然, 基于 MOFs 的多相光催化在实际水体中的稳定性、可用性等方面的应用存在很大的挑战。

3.1.3 UV/PS 和 UV/PMS(过硫酸盐)

活化过硫酸盐(包括过二硫酸盐 PS 和过一硫酸盐 PMS)由于操作简单、氧化性高、应用广泛, 被认为是处理 OPEs 的有前景的技术, 其原理主要是活化产生硫酸根自由基(·SO₄⁻)氧化降解 OPEs。以 ·SO₄⁻为主要反应物种相比以 ·OH 为主要反应物种有一些优势, 比如氧化电位更高、对目标物污染物选择性强、产生更少的有害副产物等。以 Co²⁺或 Fe²⁺为典型的过渡金属、紫外光照射和加热都能激发 PM/PMS 从而产生 ·SO₄⁻, 但是外加重金属有二次污染的风险, 加热涉及能耗问题, 因此在实际水处理中, UV/PS 和 UV/PMS 的可行性更高。从降解效率来看, UV/过硫酸盐在所有方法里是最高效的, 在目标污染物浓度都为 1 mg·L⁻¹ 的情况下, 不同研究显示出的降解效率结果较为一致。Ou 等研究了 TCEP 在 254 nm UV/PS 体系下的降解效果, 结果表明该方法对 TCEP 有较高的转化效率(0.1217 min⁻¹), 30 min 降解率达 99%, 证明 UV/PS 是一种高效的方法^[91]。类似地, Xu 等研究了 UV/PMS 体系下 TCEP 的降解情况, 30 min 降解率达 94.6%, 同时发现 Fe³⁺可以提高降解效果, 而阴离子和 HA 则会抑制降解作用, 降解效果在纯水、自来水、合成水(含 NaHCO₃、CaSO₄·2H₂O、MgSO₄ 和 KCl)、二沉池水、九乡河水中依次递减^[92]。Yu 等利用 UV/PS 降解 TCPP, 反应符合准一级动力学, 25 min 降解率为 98.2%, 表观速率常数 *k*_{obs} 为 0.1653 min⁻¹, 随着光催化反应的进行, TCPP 通过活化的硫酸根诱导的选择性电子转移反应转化为 12 种降解中间体。阴离子的存在和高 pH 对降解效率有显著的抑制作用, 说明实际水处理过程中 TCPP 很难完全矿化, 与使用 UV/H₂O₂ 方法时得出的结论一致^[93]。

3.2 可见光降解

在光催化降解污染物的过程中, 材料的选择与制备对于降解性能至关重要。尽管无毒、低成本的 TiO₂ 具有良好的化学稳定性, 但其禁带宽度较大(-3.2 eV)只能吸收紫外光, 造成太阳光的利用率严重受限(小于 5%)。尽管利用可见光降解 Cl-OPEs 的研究非常有限, 但其体现了光催化发展从紫外光向可见光转变的趋势。在光源选择发生转变的同时, 学者也在积极探索光催化剂和光催化体系的优化, 催化剂的优化表现为从以 TiO₂ 为典型的无机催化剂转向表面掺杂高聚合 TiO₂ 或有机高分子 MOF 材料, 体系优化表现为从较为简单的 UV/TiO₂、UV/H₂O₂ 体系转向光/复合金属或半导体基光催化材料/过硫酸盐的多相光催化体系。例如, Antonopoulou 等通过模拟太阳光, 使用 TiO₂ 作为催化剂降解溶解在纯水水中的 TCPP, 降解速率在 0.0141—0.142 min⁻¹(C₀=25—500 μg·L⁻¹)之间, 处理后毒性降低^[97]。通过掺杂改性等手段可以拓宽 TiO₂ 的光响应至可见波段, 采用 N、S 掺杂改性 TiO₂ 对 TCPP 也进行了催化降解^[94], 在 UV-Vis 照射下, N、S 共掺杂的 TiO₂ 是去除 TCPP 的最具光活性的催化剂, 但 6 h 内, TCPP 的去除率也不足 65%。Lin 等则在 MIL-101(Fe)的基础上附载了氧化石墨烯, 制备 MOF 材料 GO@MIL-101

(Fe), 并在此基础上开发了可见光/MOF/H₂O₂的光催化体系增强可见光条件下对 TCEP 的降解能力, 附载了氧化石墨烯后, MIL-101(Fe)材料电位从 2.41 eV 降低到 2.71 eV, 从而对光的吸收范围从 520 nm 扩展到 570 nm. GO 的高电导率实现了快速活化和电子转移, 30 min TCEP 降解率达 95%, 且 GO@MIL-101(Fe)在水中稳定^[95].

4 氯代有机磷酸酯降解的安全风险评估(Safety risk assessment of chlorinated organophosphate degradation)

随着研究的深入, Cl-OPEs 降解的安全风险越来越受到关注, 这种风险主要源于降解过程中产生的高毒性含氯中间产物. 由于 pH 依赖和矿物催化的水解方法研究尚不充分, 微生物降解方法虽然选育菌种受限但本身可以完全解毒代谢产物, 对 Cl-OPEs 降解的安全风险探究主要聚焦在 UV/H₂O₂、UV/TiO₂、UV/PS 等光降解方法研究方面.

UV/H₂O₂ 降解 Cl-OPEs 前后生物毒性的变化最早引发注意, 但毒性结论并不统一, 其升高或降低可能取决于受试生物. 例如, 用盐湖卤虫卵进行 UV/H₂O₂ 降解 TCEP 前后的急性毒性测试, 不论是单一 TCEP 还是混合 OPEs 降解, LC₅₀ 都升高, 表明急性毒性降低^[82]. 使用大肠杆菌评估 TCP 在 UV/H₂O₂ 降解前后的毒性, 显示活性氧(ROS)和细胞凋亡减少, 大肠杆菌的膜电位(MP)升高, 生物分子功能得到修正, 说明 TCP 降解后毒性降低^[84]. 然而, 根据发光菌实验数据, 随着反应的进行, TCP 产物的毒性明显增加^[75]. 上述结果表明, 需要更多降解前后的毒性变化案例佐证和完善现有的研究结果.

UV/TiO₂ 降解 Cl-OPEs 的安全风险评估的研究热点是中间产物的蛋白质组学分析, 因为蛋白质相互作用是揭示 Cl-OPEs 及其中间体在蛋白质组水平上生物分子影响的重要视角. Ye 等研究了 UV/TiO₂ 非均相光催化降解水中 TCEP 及其对细菌蛋白质组的影响^[86], 自组装紫外辐射装置在投加 70 mg·L⁻¹ TiO₂ 的情况下, 对 1 mg·L⁻¹ TCEP 10 min 降解率达到 99%, ·OH 是主要的反应物种, 降解过程符合准一级动力学模型, $k_{\text{obs}}=0.3167 \text{ min}^{-1}$; 对代谢反应、途径和网络的蛋白质组学分析发现初步降解产物能被大肠杆菌通过细胞代谢进行转运和利用; 观察到抗逆性下降趋势, 处理后产物毒性明显减弱, 表明 UV/TiO₂ 体系下矿化不完全的 TCEP 的羟基化和脱氯作用对其解毒同样有效. 随后 Yu 等将目标转向 TCP, 发现 Cl⁻和 PO₄³⁻的释放产生了 6 个稳定的中间产物, 将蛋白质组学分析与 KEGG 代谢网络分析相结合, 同样得出了毒性降低的结论, 说明 UV/TiO₂ 也是一种安全高效的 TCP 控制方法^[90].

UV/PS 降解 Cl-OPEs 不但高效, 且毒理学评价证实其安全风险较小. 例如, Ou 等观察到 TCEP 在 254 nm UV/PS 体系下降解中间产物的毒性降低^[91]. Xu 等使用流式细胞术(FCM)分析对降解中间混合物进行的毒理学评价显示, 细胞内活性氧(ROS)和细胞凋亡率明显下降, 细胞膜电位(MP)较原 TCP 升高, 细胞周期分析表明这些降解产物对大肠杆菌 DNA 生物合成的负面影响也有所减弱, 说明经过 UV/PS 处理后降解产物的毒性明显降低^[92]. UV/过硫酸盐能在部分矿化 Cl-OPEs 的同时进行有效解毒, 提示其能控制废/污水中 Cl-OPEs 的污染.

另外, 对于 MOFs 材料或可见光催化降解 Cl-OPEs, 因为降解效果不够理想, 降解机制尚不清楚, 所以研究还未拓展到安全风险评估方面.

5 结论与展望(Conclusion and prospects)

Cl-OPEs 在环境中的高丰度、高毒性和难降解性使其去除技术成为研究热点. 本文主要介绍了 3 种代表性的去除技术, 包括 pH 依赖的水解、特异性磷酸水解酶促进的微生物降解和光驱动的高级氧化降解, 另外还讨论了各种降解方法的安全风险. 总的来说, 碱性条件和矿物催化有利于 Cl-OPEs 水解, 但这方面研究仅限于实验室领域; 微生物降解具有彻底矿化和完全解毒 Cl-OPEs 的潜力, 不足在于前期选育菌种和反应用时过长, 且需要依靠两种菌株共同解毒, 在实际水生或土壤环境中还可能面临低温制约; 光驱动的高级氧化技术通过激发催化剂或氧化剂生成具有高度活性的·OH 和·SO₄以降解 Cl-OPEs, 优点为成本低、二次污染小、有希望将阳光用作光源、可在现场进行, 是未来主要的研究方向. 在诸多光催化氧化方法中, UV/H₂O₂ 方法有效、可靠、成熟, 相比 O₃ 氧化和 UV/HOCl 更高效和低耗, 但用该方法去除 TCP 矿化度较低; UV/M(光催化剂)方法的优势是不需外加氧化剂, 然而, 近年广

受关注的 MOFs 材料作为降解 CI-OPEs 的催化剂时性能不够理想, 受 pH 影响大且稳定性不足; UV/PS 和 UV/PMS 方法操作简单, 对污染物选择性强, 无二次污染, 降解效率最高, 且能在部分矿化条件下实现有效解毒, 提示其能控制实际废/污水中 CI-OPEs 的污染; 可见光降解 CI-OPEs 的优点在于对太阳光的利用, 但由于其能量较低, 往往需要耦合性能优良的光催化剂或外加高浓度的氧化剂才能保证降解效果, 实际环境中杂质能级的引入和催化剂本身性能缺陷可能增加空穴-电子复合的几率, 进而影响光催化性能, 该方法同时面临技术和成本的挑战. 中间产物毒性评价已经成为 CI-OPEs 去除研究的重要一环, 其中 UV/TiO₂、UV/PS 已经被证实是高效且安全的降解方法, UV/H₂O₂ 降解前后的生物毒性变化仍有争议, 常用的风险评估方法包括急性毒性测试、蛋白质组学分析和流式细胞术等.

因此, 未来 CI-OPEs 的降解研究应集中开发和优化高效、绿色、无二次污染的技术. 水解方面要补充基于实际水生环境和土壤基质的实验数据, 尤其关注天然 pH 条件下降解稳态 CI-OPEs 的新方法、新材料研发. 微生物降解方面应注意选育能在降解目标物的同时降低其毒性的高效菌株. 当然, 研究着力点仍应放在光催化和高级氧化技术的联用方面, 侧重点包括: (1) 光催化剂性能的提升, 通过改性和引入适当的有机高分子材料优化催化效果; (2) 反应体系的设计优化; (3) 含氯中间产物的毒性评价方法优化; (4) 开发新型可见光驱动光催化剂以拓展光响应范围, 并促进电荷有效利用.

参考文献 (References)

- [1] ANDRESEN J A, GRUNDMANN A, BESTER K. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 332(1-3): 155-166.
- [2] DODSON R E, PEROVICH L J, COVACI A, et al. After the PBDE phase-out: A broad suite of flame retardants in repeat house dust samples from california [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(24): 13056-13066.
- [3] YAN S H, WU H M, QIN J H, et al. Halogen-free organophosphorus flame retardants caused oxidative stress and multixenobiotic resistance in Asian freshwater clams (*Corbicula fluminea*) [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 225: 559-568.
- [4] ALI N, DIRTU A C, VAN DEN EEDE N, et al. Occurrence of alternative flame retardants in indoor dust from New Zealand: Indoor sources and human exposure assessment [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(11): 1276-1282.
- [5] HE C T, ZHENG J, QIAO L, et al. Occurrence of organophosphorus flame retardants in indoor dust in multiple microenvironments of southern China and implications for human exposure [J]. *Chemosphere*, 2015, 133: 47-52.
- [6] 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.
- [7] MOLLER A, XIE Z Y, CABA A, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in the atmosphere of the North Sea [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3660-3665.
- [8] BOLLMANN U E, MOLER A, XIE Z Y, et al. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in coastal and marine surface waters [J]. *Water Research*, 2012, 46(2): 531-538.
- [9] REGNERY J, PUTTMANN W. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany [J]. *Water Research*, 2010, 44(14): 4097-4104.
- [10] WANG R M, TANG J H, XIE Z Y, 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.
- [11] 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.
- [12] SUNDKVIST A M, OLOFSSON U, HAGLUND P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, 12(4): 943-951.
- [13] 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.
- [14] WANG Y, YAO Y, LI W, et al. A nationwide survey of 19 organophosphate esters in soils from China: Spatial distribution and hazard assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 528-535.
- [15] TAN X X, LUO X J, ZHENG X B, et al. Distribution of organophosphorus flame retardants in sediments from the Pearl River Delta in South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 544: 77-84.
- [16] KIM J W, ISOBE T, CHANG K H, et al. Levels and distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in fishes from Manila Bay, the Philippines [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3653-3659.
- [17] FU L, DU 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.
- [18] QI C D, YU G, ZHONG M M, et al. Organophosphate flame retardants in leachates from six municipal landfills across China [J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 836-844.

- [19] LIU C S, WANG Q W, LIANG K, et al. Effects of tris (1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate and triphenyl phosphate on receptor-associated mRNA expression in zebrafish embryos/larvae [J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, 128: 147-157.
- [20] ORGANIZATION W H. Environmental Health Criteria 209: Flame retardants: Tris-(chloropropyl) phosphate and tris-(2-chloroethyl) phosphate [J]. Geneva: WHO, 1998
- [21] CRISTALE J, GARCIA VAZQUEZ A, BARATA C, et al. Priority and emerging flame retardants in rivers: Occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment [J]. *Environment International*, 2013, 59: 232-243.
- [22] 皮天星, 蔡磊明, 蒋金花, 等. 新型阻燃剂TCPP对斑马鱼的毒性研究 [J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 247-256.
PI T S, CAI L M, JIANG J H, et al. Toxicity of a new flame retardant TCPP to zebrafish [J]. *Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(2): 247-256(in Chinese).
- [23] WANG Q, LAI N L S, WANG X, et al. Bioconcentration and transfer of the organophorous flame retardant 1, 3-dichloro-2-propyl phosphate causes thyroid endocrine disruption and developmental neurotoxicity in zebrafish larvae [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(8): 5123-5132.
- [24] WANG Q, LAM J C W, MAN Y C, et al. Bioconcentration, metabolism and neurotoxicity of the organophorous flame retardant 1, 3-dichloro 2-propyl phosphate (TDCPP) to zebrafish [J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 158: 108-115.
- [25] 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.
- [26] WANG Q, LAM J C W, HAN J, et al. Developmental exposure to the organophosphorus flame retardant tris (1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate: Estrogenic activity, endocrine disruption and reproductive effects on zebrafish [J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 160: 163-171.
- [27] MCGEE S P, COOPER E M, STAPLETON H M, et al. Early zebrafish embryogenesis is susceptible to developmental TDCPP exposure [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2012, 120(11): 1585-1591.
- [28] LIJ H, SU G, ZOU M, et al. Effects of tris (1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate on growth, reproduction, and gene transcription of *daphnia magna* at environmentally relevant concentrations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(21): 12975-12983.
- [29] MEEKER J D, STAPLETON H M. House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(3): 318-323.
- [30] FARHAT A, CRUMP D, CHIU S, et al. In ovo effects of two organophosphate flame retardants-TCPP and TDCPP-on pipping success, development, mrna expression, and thyroid hormone levels in chicken Embryos [J]. *Toxicological Sciences*, 2013, 134(1): 92-102.
- [31] NOYES P D, HAGGARD D E, GONNERMAN G D, et al. Advanced morphological-behavioral test platform reveals neurodevelopmental defects in embryonic zebrafish exposed to comprehensive suite of halogenated and organophosphate flame retardants [J]. *Toxicological Sciences*, 2015, 145(1): 177-195.
- [32] DISHAW L V, POWERS C M, RYDE I T, et al. Is the PentaBDE replacement, tris (1, 3-dichloropropyl) phosphate (TDCPP), a developmental neurotoxicant? Studies in PC12 cells [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2011, 256(3): 281-289.
- [33] YUAN L, LI J, ZHA J, et al. Targeting neurotrophic factors and their receptors, but not cholinesterase or neurotransmitter, in the neurotoxicity of TDCPP in Chinese rare minnow adults (*Gobiocypris rarus*) [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 208: 670-677.
- [34] 顾杰, 吴江, 王宏烨, 等. 有机磷酸酯对斑马鱼的早期神经毒性作用研究 [J]. *生态毒理学报*, 2019, 14(5): 152-158.
GU J, WU J, WANG H Y, et al. Study on the early neurotoxicity of organophosphate on zebrafish [J]. *Journal of Ecotoxicology*, 2019, 14(5): 152-158(in Chinese).
- [35] LIU C, SU G, GIESY J P, et al. Acute exposure to tris (1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCIPP) causes hepatic inflammation and leads to hepatotoxicity in zebrafish [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19054.
- [36] LI F, CAO L, LI X, et al. Affinities of organophosphate flame retardants to tumor suppressor gene p53: An integrated in vitro and in silico study [J]. *Toxicology Letters*, 2015, 232(2): 533-541.
- [37] LI J, GIESY J P, YU L, et al. Effects of Tris (1, 3-dichloro-2-propyl) Phosphate (TDCPP) in *tetrahymena thermophila*: Targeting the ribosome [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 10562.
- [38] KRIVOSHIEV B V, DARDENNE F, BLUST R, et al. Elucidating toxicological mechanisms of current flame retardants using a bacterial gene profiling assay [J]. *Toxicology In Vitro*, 2015, 29(8): 2124-2132.
- [39] LIU X, CAI Y, WANG Y, et al. Effects of tris (1, 3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP) and triphenyl phosphate (TPP) on sex-dependent alterations of thyroid hormones in adult zebrafish [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 170: 25-32.
- [40] LIU X, 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: 173-181.
- [41] CHEN G, JIN Y, WU Y, et al. Exposure of male mice to two kinds of organophosphate flame retardants (OPFRs) induced oxidative stress and endocrine disruption [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2015, 40(1): 310-318.
- [42] 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.
- [43] FERNIE K J, PALACE V, PETERS L E, et al. Investigating endocrine and physiological parameters of captive american kestrels exposed by diet to selected organophosphate flame retardants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(12): 7448-7455.
- [44] VAN DER VEEN I, DE BOER J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [45] LEE S, CHO H J, CHOI W, et al. Organophosphate flame retardants (OPFRs) in water and sediment: Occurrence, distribution, and hotspots of contamination of Lake Shihwa, Korea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 130: 105-112.

- [46] MEYER J, BESTER K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2004, 6(7): 599-605.
- [47] GRIECO S A, RAMARAO B V. Removal of TCEP from aqueous solutions by adsorption with zeolites [J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 434: 329-338.
- [48] 严炜, 景传勇. 有机磷阻燃剂在不同含氧碳纳米管上的吸附行为 [J]. 环境化学, 2014, 33(10): 1692-1699.
Yan W, JING C Y. Adsorption behavior of organophosphate flame retardants on different oxygen-containing carbon nanotubes [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(10): 1692-1699 (in Chinese).
- [49] 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.
- [50] WU T, GAN Q, JANS U. Nucleophilic substitution of phosphorothionate ester pesticides with bisulfide (HS^-) and polysulfides (S_n^{2-}) [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(17): 5428-5434.
- [51] 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, 2714.
LIU J. Pollution status and degradation process of organophosphate flame retardants [J]. Applied Chemical Engineering, 2018, 47(12): 2705-2710, 2714 (in Chinese).
- [52] 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 & Waste Management, 1999, 1(1): 53-61.
- [53] SU G Y, LETCHER R J, YU H X. Organophosphate flame retardants and plasticizers in aqueous solution: pH-dependent hydrolysis, kinetics, and pathways [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(15): 8103-8111.
- [54] WU L, CHLADKOVA B, LECHTENFELD O J, et al. Characterizing chemical transformation of organophosphorus compounds by ^{13}C and ^2H stable isotope analysis [J]. Science of the Total Environment, 2018, 615: 20-28.
- [55] FANG Y, 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.
- [56] 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.
- [57] NANCHARAI Y V, REDDY G K K, MOHAN T V K, et al. Biodegradation of tributyl phosphate, an organophosphate triester, by aerobic granular biofilms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283: 705-711.
- [58] 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.
- [59] XIONG J, LI G, AN T. The microbial degradation of 2, 4, 6-tribromophenol (TBP) in water/sediments interface: Investigating bioaugmentation using *Bacillus* sp. GZT [J]. Science of the Total Environment, 2017, 575: 573-580.
- [60] RANGU S S, MURALIDHARAN B, TRIPATHI S C, et al. Tributyl phosphate biodegradation to butanol and phosphate and utilization by a novel bacterial isolate, *Sphingobium* sp strain RSMS [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014, 98(5): 2289-2296.
- [61] BERNE C, MONTJARRET B, GUOUNTTI Y, et al. Tributyl phosphate degradation by *Serratia odorifera* [J]. Biotechnology Letters, 2004, 26(8): 681-686.
- [62] 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.
Liu J. Mechanism of chemical oxidation and microbial degradation of organophosphate flame retardants [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019 (in Chinese).
- [63] WEI K, YIN H, PENG H, et al. Bioremediation of triphenyl phosphate in river water microcosms: Proteome alteration of *Brevibacillus brevis* and cytotoxicity assessments [J]. Science of the Total Environment, 2019, 649: 563-570.
- [64] HOU R, LUO X, LIU C, et al. Enhanced degradation of triphenyl phosphate (TPHP) in bioelectrochemical systems: Kinetics, pathway and degradation mechanisms [J]. Environmental Pollution, 2019, 254: 113040.
- [65] JURGENS S S, HELMUS R, WAAIJERS S L, et al. Mineralisation and primary biodegradation of aromatic organophosphorus flame retardants in activated sludge [J]. Chemosphere, 2014, 111: 238-242.
- [66] 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 K. Microbial degradation mechanism of triphenyl phosphate and toxicity of its degradation products [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018 (in Chinese).
- [67] TAKAHASHI S, KAWASHIMA K, KAWASAKI M, et al. Enrichment and characterization of chlorinated organophosphate ester-degrading mixed bacterial cultures [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2008, 106(1): 27-32.
- [68] 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.
- [69] 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 PY1 [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2012, 113(1): 79-83.
- [70] ABE K, YOSHIDA S, SUZUKI Y, et al. Haloalkylphosphorus hydrolases purified from *Sphingomonas* sp Strain TDK1 and *Sphingobium* sp strain TCM1 [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2014, 80(18): 5866-5873.
- [71] ABE K, MUKAI N, MOROOKA Y, et al. An atypical phosphodiesterase capable of degrading haloalkyl phosphate diesters from *Sphingobium* sp. strain TCM1 [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 2842.
- [72] TAKAHASHI S, KATANUMA H, ABE K, et al. Identification of alkaline phosphatase genes for utilizing a flame retardant, tris (2-

- chloroethyl) phosphate, in *Sphingobium* sp strain TCM1 [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2017, 101(5): 2153-2162.
- [73] LIU T, LU S Y, WANG R W, 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.
- [74] DIAO Z H, LIU J J, HU Y X, et al. Comparative study of Rhodamine B degradation by the systems pyrite/H₂O₂ and pyrite/persulfate: Reactivity, stability, products and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 184: 374-383.
- [75] HE H, JI Q, GAO Z, et al. Degradation of tri (2-chloroisopropyl) phosphate by the UV/H₂O₂ system: Kinetics, mechanisms and toxicity evaluation [J]. Chemosphere, 2019, 236: 124388.
- [76] LOHSE S, ROSENTERTER J J. Photooxidation of aqueous trichloroethylene using a buoyant photocatalyst with reaction progress monitored via micro-headspace GC/MS [J]. Microchemical Journal, 2006, 82(1): 66-72.
- [77] WATTS M J, LINDEN K G. Photooxidation and subsequent biodegradability of recalcitrant tri-alkyl phosphates TCEP and TBP in water [J]. Water Research, 2008, 42(20): 4949-4954.
- [78] 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.
- [79] SANTORO D, RAISEE M, MOGHADDAMI M, et al. Modeling hydroxyl radical distribution and trialkyl phosphates oxidation in UV-H₂O₂ photoreactors using computational fluid dynamics [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16): 6233-6241.
- [80] RUAN X C, AI R, JIN X, et al. Photodegradation of Tri (2-chloroethyl) phosphate in aqueous solution by UV/H₂O₂ [J]. Water Air and Soil Pollution, 2013, 224(1): 1406.
- [81] YUAN X J, 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.
- [82] ROCHA O R S D, DANTAS R F, NASCIMENTO JÚNIOR W J, et al. Organophosphate esters removal by UV/H₂O₂ process monitored by 31p nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2018, 35(2): 521-530.
- [83] TANG T, LU G N, WANG R, et al. Rate constants for the reaction of hydroxyl and sulfate radicals with organophosphorus esters (OPEs) determined by competition method [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 170: 300-305.
- [84] YU X, YIN H, PENG H, et al. Degradation mechanism, intermediates and toxicology assessment of tris-(2-chloroisopropyl) phosphate using ultraviolet activated hydrogen peroxide [J]. Chemosphere, 2020, 241: 124991.
- [85] 刘青. TiO₂光催化降解水体中氯代有机磷酸酯类阻燃剂研究[D]. 南京: 南京大学, 2013.
Liu Q. Photocatalytic degradation of chlorinated organophosphate flame retardants in water by TiO₂ [D]. Nanjing: Nanjing University, 2013 (in Chinese).
- [86] YE J, LIU J, LI C, et al. Heterogeneous photocatalysis of tris (2-chloroethyl) phosphate by UV/TiO₂: Degradation products and impacts on bacterial proteome [J]. Water Research, 2017, 124: 29-38.
- [87] TANG T, LU G, WANG W, et al. Photocatalytic removal of organic phosphate esters by TiO₂: Effect of inorganic ions and humic acid [J]. Chemosphere, 2018, 206: 26-32.
- [88] ABDULLAH A M, O'SHEA K E. TiO₂ 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.
- [89] HU H, ZHANG H X, CHEN Y, 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.
- [90] YU X, YIN H, YE J S, et al. Degradation of tris-(2-chloroisopropyl) phosphate via UV/TiO₂ photocatalysis: Kinetic, pathway, and security risk assessment of degradation intermediates using proteomic analyses [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 263-273.
- [91] OU H S, LIU J, YE J S, et al. Degradation of tris (2-chloroethyl) phosphate by ultraviolet-persulfate: Kinetics, pathway and intermediate impact on proteome of Escherichia coli [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 386-395.
- [92] XU X, CHEN J, QU R, et al. Oxidation of Tris (2-chloroethyl) phosphate in aqueous solution by UV-activated peroxymonosulfate: Kinetics, water matrix effects, degradation products and reaction pathways [J]. Chemosphere, 2017, 185: 833-843.
- [93] YU X, YIN H, PENG H, et al. Oxidation degradation of tris-(2-chloroisopropyl) phosphate by ultraviolet driven sulfate radical: Mechanisms and toxicology assessment of degradation intermediates using flow cytometry analyses [J]. Science of the Total Environment, 2019, 687: 732-740.
- [94] ANTONOPOULOU M, GIANNAKAS A, BAIRAMIS F, et al. Degradation of organophosphorus flame retardant tris (1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP) by visible light N, S-codoped TiO₂ photocatalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 318: 231-239.
- [95] LIN J, HU H, GAO N, 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.
- [96] KRUIJTHOF J C, KAMP P C, MARTIJN B J. UV/H₂O₂ treatment: A practical solution for organic contaminant control and primary disinfection [J]. Ozone-Science & Engineering, 2007, 29(4): 273-280.
- [97] ANTONOPOULOU M, KARAGIANNI P, KONSTANTINOI I K. Kinetic and mechanistic study of photocatalytic degradation of flame retardant Tris (1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP) [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 192: 152-160.