

复合垂直流人工湿地处理有机磷阻燃剂的研究进展

彭静¹, 罗超¹, 何文辉¹, 杨树东^{2*}, 何旭东^{3*}, 赵斌¹

¹玉溪师范学院, 化学生物与环境学院, 云南 玉溪

²云南炳森环境工程有限公司, 云南 玉溪

³玉溪市三湖生态环境保护研究与工程管理中心, 云南 玉溪

收稿日期: 2023年3月6日; 录用日期: 2023年4月7日; 发布日期: 2023年4月14日

摘要

随着溴代阻燃剂的全球禁用, 有机磷阻燃剂(OPFRs)以低烟、无毒、低卤、无卤等优点逐渐取代溴代阻燃剂。但由于其热稳定性不佳, 挥发性大且常以非化学键的方式添加在产品中, 因此极易扩散到周围环境中。目前, 在水体、沉积物、生物体等中已检测出OPFRs的存在。人工湿地是由湿地基质、微生物、植物等建成模拟天然湿地的一种处理污水技术, 由于其投资少、运行成本低等明显优势, 目前在污水处理中已然成为主力军。本文运用文献法对人工湿地处理OPFRs的应用进行了阐述, 总结了复合垂直流人工湿地对OPFRs的处理效果, 为去除水体中的OPFRs带来一些帮助。

关键词

有机磷阻燃剂, 人工湿地, 处理机制, 研究进展

Research Progress of Composite Vertical Flow Artificial Wetland Treatment of Organic Phosphorus Flame Retardants

Jing Peng¹, Chao Luo¹, Wenhui He¹, Shudong Yang^{2*}, Xudong He^{3*}, Bin Zhao¹

¹ College of Chemistry, Biology and Environment, Yuxi Normal University, Yuxi Yunnan

² Yunnan Bingsen Environmental Engineering Co., Ltd., Yuxi Yunnan

³ Research and Engineering Management Center of Sanhu Ecological Environmental Protection of Yuxi City, Yuxi Yunnan

Received: Mar. 6th, 2023; accepted: Apr. 7th, 2023; published: Apr. 14th, 2023

*共同通讯作者。

文章引用: 彭静, 罗超, 何文辉, 杨树东, 何旭东, 赵斌. 复合垂直流人工湿地处理有机磷阻燃剂的研究进展[J]. 环境保护前沿, 2023, 13(2): 278-285. DOI: 10.12677/aep.2023.132037

Abstract

With the global disability of the bromine flame retardant, organic phosphorus flame retardants (OPFRs) gradually replaced bromine flame retardants with the advantages of low smoke, non-toxic, low halogen, and halogen-free. However, due to its poor thermal stability, large volatility, and often adding non-chemical bonds to the product, it is easy to spread in the surrounding environment. At present, the existence of OPFRs has been detected in water bodies, sediments, and organisms. Artificial wetlands are a kind of sewage technology that simulates natural wetlands from wetland matrix, microorganisms, plants, etc., and has become the main force in sewage treatment due to its obvious advantages such as investment and low operating costs. This article uses the literature method to explain the application of OPFRs for artificial wetlands, summarizes the processing effect of composite vertical flow artificial wetland on OPFRs, and helps some help to remove OPFRs in the water body.

Keywords

Organic Phosphorus Flame Retardant, Artificial Wetland, Processing Mechanism, Research Progress

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

有机磷阻燃剂是一种人工合成的磷酸酯类衍生物，大多都是以物理方式添加至材料中，其燃烧时以产生磷酸聚合物炭化层达到阻燃的效果[1]。凭借其生产成本低、阻燃效果好、生产操作简单等优势逐步取代了溴代阻燃剂。目前广泛运用于塑料、建材、家具、电子、纺织等行业。于2001年，全球的OPFRs的用量总计达到了13.02万t，2004年则达到了21万t [2]。据统计，我国早在2011年其使用量已达到50万t，并以5万t/年的趋势在逐年增长[3]；截至到2021年，其在全球的消耗量超过300万t。随着OPFRs的广泛运用，其对环境造成的污染也是不言而喻。由于其常以添加剂的形式出现且热稳定性不佳，因此常通过挥发、浸出等方式暴露到环境中。同时，随着OPFRs使用量以及排放量的增加，人类暴露于OPFRs的风险也会逐渐上升[4]。

2. 有机磷阻燃剂研究现状

高分子材料的阻燃研究源于古代为减少天然纤维素材料(如棉花、木材)的燃烧性而做的努力。最早报道阻燃进展的人可能是希腊历史学家Herodotus (公元前484~431年)，法国著名的化学家J. L. Guy-Lussc则对阻燃进行了首次系统科学的研究。而我国对阻燃剂和防火涂料的研究开发都是60年代后才逐步发展起来[5]。

随着经济的飞速发展，由人工合成和天然的聚合物材料[6]广泛应用于生活、航空、建筑、医学、工业等各个领域，使得火灾日趋频繁，造成的损失和潜在危险日益严重，而阻燃剂能够阻止高分子材料被引燃或抑制火焰传播而被广泛应用[7] [8]。起初，卤系阻燃剂凭借其阻燃效率高、价格低等优点在阻燃领

域占有重要地位, 但因其对环境及人体产生巨大危害而被有机磷阻燃剂所取代。有机磷系阻燃剂具有无卤、高效、低毒、低烟等优点[9], 符合阻燃剂的发展方向, 其用量也获得高速增长。有机磷系阻燃剂包括磷酸酯、麟酸酯、亚磷酸酯、有机磷盐、聚合物磷(麟)酸酯等[10], 目前, 有机磷系阻燃剂市场仍然以添加型为主[11]。

2.1. 磷酸酯类阻燃剂

磷酸酯类阻燃剂是应用最广的阻燃剂之一, 具有阻燃与增塑两大功能, 分为有卤类和无卤类两大类, 前者其阻燃功能更高, 其主要功能为增塑, 后者则向着无毒阻燃剂的方向发展[10]。

Lee 等[12]通过混合环氧树脂、磷酸三苯酯和 ABS, 制成一系列配比不同的 ABS/TPP/epoxy 化合物, 通过测量极限氧指数研究评估 TPP (磷酸三苯酯)与 EP 在 ABS 中的协同阻燃性能, LOI 数值表明, 当 TPP 与 EP 质量比为 4:6, 总添加量为 25%时, 阻燃 ABS 极限氧指数达 38%, 具有极强的阻燃性能。彭治汉[13]为达到对聚烯烃的高效阻燃性, 合成了 TTBP、PDTP、TDPP 三种含溴笼状磷酸酯阻燃剂, 分析发现, 三种均具有较好的热稳定性, 具有较好的阻燃配伍性能。郑学明等[14]将溶于甲苯的苯酚在五口烧瓶中进行电动搅拌并加入三氯氧磷(POCL₃)和氢氧化钠水溶液, 经过一系列反应后合成 TPP (磷酸三苯酯), 其通过碱法合成的 TPP 较传统的方法(冷法、热法)相比, 具有污染小、腐蚀性小、操作条件温和等优点, 可使 POCL₃ 的收率达 90%, 苯酚收率达 95%。

2.2. 麟酸酯类阻燃剂

麟酸酯类阻燃剂也是应用最广泛的有机磷系阻燃剂之一, 具有较好的稳定性, 且耐水耐溶剂, 因而具有持久的阻燃性[15]。目前, 麟酸酯的研究方向主要集中在反应型麟酸酯和含氮麟酸酯阻燃剂等方面。丁思月等[16]以乙二醇和甲基磷酸二甲酯(DMMP)为原料, 钛酸四丁酯为催化剂, 采用无溶剂酯交换法, 得到了一系列相对分子质量 < 1000 g/mol 的新型低聚有机麟酸酯阻燃剂, 将 12 份该阻燃剂加入聚氨酯硬泡中, 聚氨酯硬泡的极限氧指数为 26.8%, 具有较好的力学性能和阻燃性能。宦双燕[17]将甲醛、亚磷酸、丙烯酰胺混合, 合成一系列反应型麟酸酯阻燃剂, 在实验室中, 将其固定在棉织物上, 可以熄灭离火, 表现出了良好的阻燃性, 且试验后的棉布样品, 其手感与原先基本无异。

2.3. 盐类有机磷阻燃剂

盐是一类含磷有机化合物, 是早期开发的织物阻燃剂, 因其在使用过程中可能产生氯甲醚(一种致癌物质)而很少使用。近年来, 磷酸铵盐成为了主要发展的阻燃剂, 被广泛应用于塑料、橡胶及涂料等的阻燃, 在膨胀型阻燃体系中研究较多[10]。李来丙[18]选用三聚氰胺、磷酸、PER (季戊四醇)为合成原料, 以乙醇为介质合成 PPMS (膨胀型阻燃剂季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐), 当其用量 > 30%时, 其对 TPU (聚氨酯弹性体)的阻燃级别达到 UL 94 V-0 级, 阻燃效果优于 APP (市售阻燃聚磷酸铵)。喻龙宝等[19]以 PER 为炭源、多聚磷酸为酸源、三聚氰胺为气源合成膨胀型阻燃剂季戊四醇多聚麟酸酯三聚氰胺盐, 将其运用于阻燃环氧树脂中, 发现其具有较好的阻燃性能。

3. 有机磷阻燃剂的危害

3.1. 对人体的危害

由于有机磷阻燃剂的广泛使用, 其污染已遍布全球, 对人类的健康危害已不容小觑。丁锦建等[20]通过研究不同人群通过饮水摄入的 OPFRs 暴露剂得出以自来水为主要饮用水的不同人群日均摄入为 6.1~7.1 ng/kg bw/day 相对处比较高的暴露水平。李晓辉等[21]通过研究发现 OPFRs 可改变胎盘中孕酮

的生物合成影响生殖和胎儿发育且通过体内外实验及人群调查发现 OPFRs 对动物和人类的大脑及神经组织具有毒性效应以及引发脊柱动物的骨发育毒性。朱元申等[22]由公式

“ $\sum_{(evdi)} = [(C_H F_H) + (C_O F_O) + (C_E F_E)] m_{IR} / m_{BW}$ ”(式中： $\sum_{(evdi)}$ 通过灰尘暴露 OPFRs 的总量($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$), 以每 kg 体重计； C_H 、 C_O 、 C_E 分别为家庭、工作场所和其他场所中灰尘的 OPFRs 质量分数($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), F_H 、 F_O 、 F_E 分别为在该场所的暴露时长占一天中的比例, m_{IR} 为日均灰尘暴露量($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$), m_{BW} 为体重(kg)得出呼吸道暴露相对于胃肠道摄取的暴露程度更为严重, 其对儿童表现的更为显著, 易造成生长发育迟缓、低出生体重等不良影响。

综上所述, OPFRs 可通过呼吸道、食物、水等途径进入人体并对人体健康造成不良影响。

3.2. 对环境的危害

全球各国研究人员对不同环境介质中 OPFRs 的检测结果表明, OPFRs 已广泛存在于世界范围及各种非生物介质中, 如室内大气(如居住区、学校宿舍、剧院)、海洋、湖泊、土壤、极地地区、饮用水、食物等[23]; 特别是从不同的水体中均检测出了 OPFRs, 其检出浓度见表 1: 不同水体中检出的 OPFRs 浓度。而有机磷阻燃剂已成为人们日常生活中必不可少的需求品, 其造成的火灾等安全隐患也得到了极大的重视。

陈世存[7]研究发现 OPFRs 在灰尘、空气、土壤、水体中均检测出且其进入环境后, 会通过食物链等一系列途径进入动植物体内, 对其造成不良影响。耿存珍等[2]发现 OPFRs 在水体中残留会增加水体中磷元素的含量, 从而加重水体富营养化, 且其还会进入水生生物体内, 对鱼类等水生生物造成危害。由此, 可看出 OPFRs 对环境造成危害大多会反馈于动植物体内, 造成不良影响。

Table 1. OPFRs concentration detected in different water bodies ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

表 1. 不同水体中检出的 OPFRs 浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

OPFRs 种类	污染进水	污染出水	地表水	地下水	饮用水	海水	河流	降雨
TCPP (磷酸三(2-氯丙基)酯)	18,000	24,000	26,050	379	5,791	1,795	82	170.2
TCEP (磷酸三氯乙酯)	1,000	890	3,700	688	485	318	99	617.9
TDGP (磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯)	820	740	145	20	532	250	377.9	-
TnBP (磷酸三丁酯)	52,000	6,100	960	83	1,679	213	100	-
TPhP (磷酸三苯酯)	14,000	3,500	-	830	-	85	-	33~170
TBEP (磷酸三丁氧基乙酯)	35,000	30,000	200	652	1,616	94	350	6

4. 运用复合垂直流人工湿地处理有机磷阻燃剂的处理方法

4.1. 处理机制

垂直潜流人工湿地(Vertical flow constructed wetland, VFCW), 具有抗水力负荷能力强、占地面积小、水处理效果稳定等优点, 由下行垂直流和上行垂直流组成, 同时提供好氧和厌氧的环境[24], 改善了潜流人工湿地中的溶解氧状态, 有利于湿地中有机物和氨氮的高效去除, 其剖面图见图 1: 复合垂直流人工湿地剖面图。

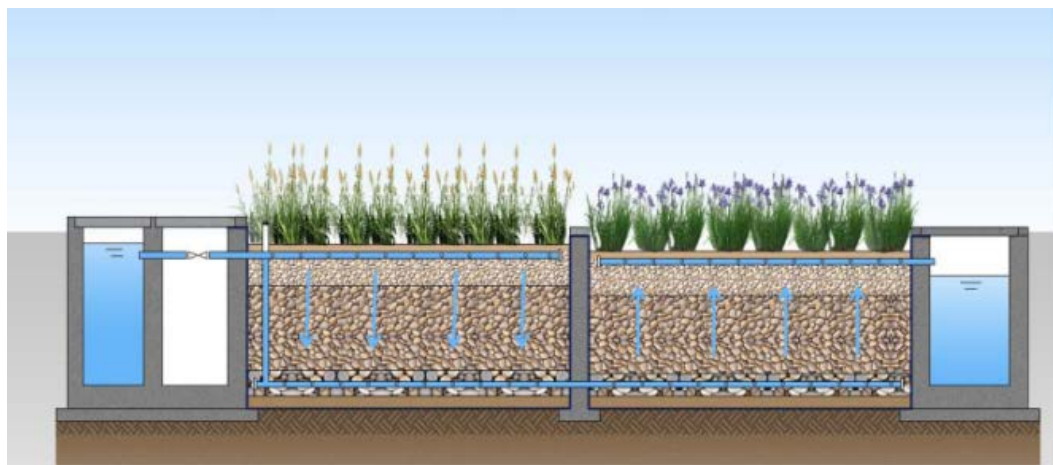


Figure 1. Composite vertical streaming artificial wetland section map
图 1. 复合垂直流人工湿地剖面图

4.1.1. 湿地植物

植物去除有机磷的过程包括吸附, 吸收和转化[25]。植物发达的根系增加了植物与污水的接触面积, 增强了人工湿地的水力停留时间, 增加了植物对水中有机磷的吸收。湿地植物不仅能够直接吸收湿地中的污染物, 根系分泌物[26]和泌氧作用还能为微生物提营养物质并促进好氧微生物的活性进一步降解污染物。

当有机磷阻燃剂被湿地植物的根茎表面吸附时, 一部分通过扩散作用进入到植物内部累积、运输、降解和蒸腾挥发, 另一部分保留在根茎表面的有机磷也可能降解于根系分泌物及细胞外酶[27], 使有机磷阻燃剂在根部表面得到转化。

植物体内, 与菖蒲(432.95 ng/gdw)、香蒲(665.21 ng/gdw)比, 风车草(1288.82 ng/gdw)对有机磷阻燃剂有较好累积效果[25]。可能因风车草量多且细长的须状根更利于疏水性物质吸附, 而根部较低含水率对细胞内物化反应可能产生部分抑制[28], 使有机磷阻燃剂在风车草根中更易被截留。

4.1.2. 基质

人工湿地的基质对污染物具有截留、沉降、吸附、过滤作用, 湿地填料粒径越小, 孔隙率越高, 比表面积越大, 吸附点位越多[29], 污染物越容易被吸附, 有机磷阻燃剂复杂的官能团能和基质中的含氧官能团在吸附中产生氢键作用加强其对 TCPP 的吸附, 有研究表明具备优秀吸附性能的填料在人工湿地中对有机磷阻燃剂的去除起重要作用。

火山岩和沸石作为人工湿地中良好的吸附剂, 有孔隙率高, 比表面积大, 离子交换能力强等特点。火山岩(66.94~435.01 ng/gdw)和沸石(58.71~407.74 ng/gdw)中有机磷阻燃剂的含量显著高于土壤(19.62~149.94 ng/gdw) [25] [27]。另外, 有机磷阻燃剂具有较强的疏水性($\log K_{ow} = 2.59$), 使其与火山岩和沸石内部的疏水作用强烈, 到达内部可吸附点位, 能有效吸附有机磷阻燃剂。

4.1.3. 微生物

微生物能与复合垂直流人工湿地系统协同作用[30], 通过生物降解过程减轻有毒有害污染物的浓度的同时增强湿地植物的抵抗力, 并促进植物对污染物吸收。此外, 湿地填料中微生物将有机污染物的氧化分解后可为基质吸附提供新的活性位点, 使人工湿地对有机污染物的降解作用可持续进行。

有研究表明, 湿地中细菌、真菌和一些原生动物等微生物体内具有有机磷酸酶基因能对有机磷阻燃剂起到降解作用, 如不动杆菌、假单胞菌属、木霉和酵母菌等[31], 当微生物暴露在有机磷污染物中时, 有

机磷酸酶基因会诱导相应的磷酸酶合成[32],有效降解有机磷污染物,另外,人工湿地中微生物会附着在基质、悬浮颗粒、湿地植物的根和茎表面,不断生长繁殖并形成生物膜,进一步对有机磷阻燃剂进行降解。

4.2. 处理方法

目前,现有城市污水处理厂的除磷工艺主要针对无机磷或天然有机磷,而对一些难降解有机磷酸酯和氯代有机磷阻燃剂的去除效果不佳,市面上现存主要的有机磷治理技术其优缺点如表 2:国内外现有技术处理有机磷阻燃剂的优缺点。

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 $82.28\% \pm 7.48\%$;典型氯代 OPFRs,如 TCEP 去除率为 $(48.37\% \pm 9.52\%)$,TCPP 去除率为 $(63.76\% \pm 10.25\%)$ [20]。

高玉珊等[25]通过构建复合垂直流人工湿地(IVCWS)以探究不同进水 C/N 比是否曝气等运行工况下系统对 TCPP 的去除效率影响,得出当 C/N = 3 时,TCPP 在 IVCWs 中有一定去除效果,与单纯曝气比, C/N = 6 及碳氧联合更能显著提高 TCPP 去除率 TCPP 的有效去除表明,IVCWS 可作为含 OPFRs 废水更经济便利的替代处理方式。肖海文等[33]以 TCPP 和 TCEP (磷酸三(2-氯)乙酯)为目标污染物,通过试验研究在间歇进水复合垂直流人工湿地中的去除效果、沿程去除情况以及在基质和植物内的累积量,通过物料平衡分析其在人工湿地系统中的输入、输出、累积和转化量,得出复合垂直流人工湿地在 HRT 为 5.6 d,间歇运行模式下,对水中 TCPP 和 TCEP 有良好去除,在种植植物并稳定运行后平均去除率分别达到 $74.1\% \pm 5.3\%$ 和 $49.3\% \pm 5.5\%$ 。杨钦清等[34]模拟城镇污水处理厂污染物排放一级 B 标(GB18918-2002)的废水条件,引入 TCPP 和 TCEP 各约 1 mg/L,得出当人工湿地装置在水力停留时间 HRT 为 2.6 d,水力负荷 HLR 为 $0.37 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 的条件下时,对其去除率分别达到 66.94%、45.97%,均高于目前已有的生化法污水处理厂对 OPFRs 的去除率的报道。

Table 2. The advantages and disadvantages of existing technology treatment of organic phosphorus retardant at home and abroad

表 2. 国内外现有技术处理有机磷阻燃剂的优缺点

有机磷治理技术	优点	缺点
光催化降解	可有效去除有机磷农药,有机磷阻燃剂可在清水中被 TiO_2 光催化降解	治理成本高,难以去除复杂水体中的有机磷阻燃剂,可能生成毒性更强的降解产物,催化剂本身可能具有环境风险
高级氧化		
活性污泥法 (污水处理厂)	可有效去除有机磷农药和非氯代有机磷阻燃剂	难以去除氯代有机磷阻燃剂,污泥中可能发生蓄积
人工湿地(生物修复)	高效环保,可有效去除有机磷农药,对有机磷阻燃剂有一定的处理效果	填料可能发生堵塞,长期处理效果不稳定,对有机磷阻燃剂的研究较少

5. 有机磷阻燃剂发展展望

随着经济的飞速发展,人工合成和天然的聚合物材料在航空、建筑、生活等领域广泛应用,同时,有机磷阻燃剂在预防和降低火灾伤害方面取得了巨大成就,使得有机磷阻燃剂的使用量与日俱增,但其在环境中的残留量也随之增多,由此带来的对人体健康的潜在威胁已经不容忽视。现在,在许多国家和地区的水体、室内空气、大气、土壤及沉积物中,甚至是在极地地区及人体尿液中[2],都有 OPFRs 的检出。因此,有机磷阻燃剂的研究方向应朝着环保、安全、使用便捷,兼具增塑、阻燃等多功能化,以及使用量小、热稳定性好的阻燃效率及防熔滴性俱佳的阻燃型、膨胀型有机磷阻燃剂方向发展。

6. 结语

OPFRs 作为一种新型的有机污染物,广泛地分布于全球范围及各种非生物介质中。而随着作为持续性有机污染物溴代阻燃剂在全球范围内被不同程度地禁用,有机磷阻燃剂凭借其高效、低烟、低毒、无卤等优点逐步取代溴代阻燃剂。但其广泛运用却导致其污染也遍布全球,对人体健康和环境造成不良影响。而目前关于人工湿地对有机磷阻燃剂类污染物去除的研究较为有限,且对有机磷阻燃剂在人工湿地系统的迁移转化过程及去除机制也尚不清楚。因此,我们除了针对目前市面上存在的去除有机磷阻燃剂的方法进行不断完善外,更应该加大宣传力度,让人们认识到有机磷阻燃剂好处的同时,更应认识到有机磷阻燃剂的产生及其危害,增强人们对环境的保护意识。

基金项目

大学生创新创业训练计划项目(202111390021, 2021A029)。

参考文献

- [1] 徐莹莹, 赵秋雨, 常志淼, 于翔霏. 有机磷阻燃剂水体污染处理技术的研究进展[J/OL]. 工业水处理, 1-17[2022-07-06]. <https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2022-0308>
- [2] 耿存珍, 段玉双, 王艺璇, 胡飞, 杨永亮, 夏延致. 有机磷系阻燃剂的全球污染现状[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 124-133.
- [3] 王晓伟, 刘景富, 阴永光. 有机磷酸酯阻燃剂污染现状与研究进展[J]. 化学进展, 2010, 22(10): 1983-1992.
- [4] 张晓华, 赵繁荣, 胡建英. 我国人群有机磷阻燃剂暴露评估及其健康风险[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(3): 155-165.
- [5] 王玉忠. 阻燃剂的发展史及聚酯纤维的阻燃改性[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 1997(1): 45-54.
- [6] 贺峥杰, 陈文彬, 唐除痴. 有机磷阻燃剂研究进展[J]. 化学工业与工程, 1997, 14(3): 43-49+54.
- [7] 陈世存, 陶芳, 丁锦建, 洪文俊, 郭良宏. 新型有机磷阻燃剂环境污染物的研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(4): 949-963.
- [8] 石延超, 王国建. 有机磷阻燃剂的合成及在阻燃高分子材料中的应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(5): 167-175. <https://doi.org/10.16865/j.cnki.1000-7555.2016.05.032>
- [9] 蔡哲, 张宏, 贺红武. 有机磷阻燃剂研究新进展[J]. 精细化工中间体, 2010, 40(4): 6-13+45. <https://doi.org/10.19342/j.cnki.issn.1009-9212.2010.04.002>
- [10] 王洋. 有机磷系阻燃剂的合成与应用研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [11] 杨荣杰, 李向梅. 中国阻燃工业与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [12] Lee, K., Kim, J., Bae, J., et al. (2002) Studies on the Thermal Stabilization Enhancement of ABS; Synergistic Effect by Triphenyl Phosphate and Epoxy Resin Mixtures. *Polymer*, **43**, Article ID: 2249-2253. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00024-1)
- [13] 彭志汉, 欧育湘. 含溴笼状磷酸酯的合成和热重分析研究[J]. 化学通报, 1998(8): 39-42.
- [14] 郑学明, 刘凤林, 巫云龙. 碱法合成磷酸三苯酯的研究[J]. 河北化工, 1992(4): 23-25.
- [15] 王会生, 潘志权. 有机磷阻燃剂的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(1): 13-16.
- [16] 丁思月, 姚玥玮, 方雯莹. 反应型低聚有机磷酯阻燃剂的合成与应用[J]. 聚氨酯工业, 2012, 27(6): 17-20.
- [17] 宦双燕. 含 1, 3, 2-二氧杂甲苯结构的磷-氮系膨胀型阻燃剂的合成和阻燃性能研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中师范大学, 2001.
- [18] 李来丙. 季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐的合成及其应用[J]. 中国塑料, 2017, 31(6): 105-110. <https://doi.org/10.19491/j.issn.1001-9278.2017.06.018>
- [19] 喻龙宝, 黄竹谋, 康文彬, 施亚玉, 周铭. 膨胀型阻燃剂季戊四醇多聚磷酸酯三聚氰胺盐的合成及其对环氧树脂阻燃性影响的研究[J]. 涂料工业, 2010, 40(3): 14-17.
- [20] 丁锦建. 典型有机磷阻燃剂人体暴露途径与蓄积特征研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2016.

- [21] 李晓辉, 刘嘉颖, 邵兵. 有机磷酸酯阻燃剂健康危害研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(17): 5595-5603. <https://doi.org/10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2022.17.052>
- [22] 朱元申, 杨敏娟, 黄云彪, 赵宜静. 有机磷阻燃剂对人群健康影响的研究进展[J]. 环境与职业医学, 2022, 39(11): 1310-1317.
- [23] 周启星, 赵梦阳, 来子阳, 李学彦. 有机磷阻燃剂的环境暴露与动物毒性效应[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(5): 1-11.
- [24] Brix, H. and Arias, C.A. (2005) The Use of Vertical Flow Constructed Wetlands for on-Site Treatment of Domestic Wastewater: New Danish Guidelines. *Ecological Engineering*, **25**, 491-500. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2005.07.009>
- [25] 高玉珊. 复合垂直流人工湿地对代表性有机磷的净化研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2020.
- [26] 雷旭, 李冰, 李晓, 董玉峰, 王璐, 庄砚冰, 朱健. 复合垂直流人工湿地系统中不同植物根际微生物群落的研究[C]//中国水产学会. 2014年中国水产学会学术年会论文摘要集. 2014.
- [27] 陈永华, 吴晓芙, 何钢, 等. 人工湿地污水处理系统中的植物效应与基质酶活性[J]. 生态学报, 2009, 29(11): 6051-6058.
- [28] 周俊威, 王强强, 蔡贤雷, 等. 风车草对人工湿地基质微生物多样性的影响[J]. 浙江农业科学, 2022, 63(4): 767-771.
- [29] 葛晓红, 付伟章, 栗婷婷, 宋开付, 耿淑英. 垂直流人工湿地处理系统填料选择的研究[C]//工业建筑杂志社. 环境工程 2017 增刊 2: 2017 年卷. 北京: 工业建筑杂志社, 2017: 58-61.
- [30] 杜刚, 黄磊, 高旭, 等. 人工湿地中微生物数量与污染物去除的关系[J]. 湿地科学, 2013, 11(1): 13-20.
- [31] 黄德锋, 李田, 陆斌. 复合垂直流人工湿地污染物去除及微生物群落结构的 PCR-DGGE 分析[J]. 环境科学研究, 2007, 20(6): 137-141.
- [32] 常军军, 吴苏青, 梁康, 等. 复合垂直流人工湿地微生物特征对典型污水的响应差异[J]. 环境科学研究, 2016, 29(8): 1200-1206.
- [33] 肖海文, 雷雨田, 杨清钦, 翟俊, 覃文翊, 刘艺. 有机磷阻燃剂在复合垂直流人工湿地中的迁移和转化[J/OL]. 土木与环境工程学报(中英文): 1-10[2023-04-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1218.TU.20220508.2002.002.html>
- [34] 杨钦清. 复合垂直流人工湿地对有机磷阻燃剂的去除效果试验研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2020.