

水中新型污染物双酚 A 及其去除研究进展

叶 敏 韦宇颖 (深圳安吉尔饮水产业集团有限公司, 广东 深圳 518108)

摘 要: 双酚 A 是一种典型的环境内分泌干扰物, 类属于环境激素类物质。作为广泛使用的塑化剂, 普遍用于塑料行业、电子行业。材料的合成及分解过程中, 易导致双酚 A 单体残留, 进而迁移到环境和食品中, 对水环境和人体健康产生潜在影响。双酚 A 的毒理及降解是研究者高度关注的研究重点, 本文综述了双酚 A 在水处理系统的处理工艺以及技术发展现状, 其中光氧化催化-膜滤结合的新型处理技术可实现对双酚 A 高达 98% 以上的去除效果, 应用前景良好。

关键词: 水环境; 新型污染物; 双酚 A; 去除工艺

双酚 A (bisphenol A, BPA) 学名为 2,2-双(4-羟苯基)丙烷, 分子式为 $C_{15}H_{16}O_2$, 白色至淡褐色片状或粉末状固体, 略微带有酚的气味。溶于碱溶液、乙醇、丙酮、乙酸、乙醚和苯, 微溶于四氯化碳, 在水中的溶解度极小。属于人工合成有机物, 广泛用于工业原材料的生产制备, 如合成聚碳酸酯 (PC) 和环氧树脂等材料等高分子材料。

BPA 是一种环境类激素, 具有一些雌性激素所特有的毒性, 可以同雌激素受体产生相互影响, 长时间低剂量暴露, 会对人体的内分泌系统、神经系统、免疫系统和生殖系统等构成危害, 甚至存在诱发癌症的风险^[1-4]。我国是生产和使用环氧树脂与聚碳酸塑料的大国, BPA 可通过多种途径释放到水环境中并造成严重污染。水中 BPA 的重要来源, 一是大量使用 BPA 生产工业品和日用品的企业排放的污水; 二是 BPA 制品在使用过程中单体溶出, 其中以聚碳酸酯制成的医用软管中 BPA 水溶出率约为较高^[5-6]。城市水处理系统不能将污染物 100% 完全去除, 痕量残留直接进入饮用水源; 另外通过食物链在自然界的生物作用, 使被排放到环境中的 BPA 在生物体中的含量远高于水环境中的含量, 从而产生生物放大现象。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 规定生活饮用水及其水源中的 BPA 限值为 0.01mg/L, 《食品安全国家标准食品接触用塑料树脂》(GB 4806.6-2016) 规定食品接触材料中 BPA 的迁移量限量为 0.6mg/kg, 不得用于生产婴幼儿专用食品接触材料及制品。在水和食品等方面人类健康面临极大的安全风险。对 BPA 的毒理、污染及降解去除的研究近些年已成为国际上的研究热点。针对 BPA 的去除技术可以分为传统常规处理技术和新型深度处理技术。

1 传统常规处理技术

混凝沉淀法:

在混凝剂的作用下, 分离去除废水中的细小悬浮颗粒、重金属及有机物等。试验研究表明, 常规处理工艺对 BPA 的去除率为 30% 左右。采用 $FeCl_3$ 作为混凝剂, 当 BPA 和 $FeCl_3$ 的质量比为 1:2 时, 最高能达到 25% 去除效率^[7]。采用 PACl 作为混凝剂对 BPA 进行混凝试验, 最高去除率仅为 32%^[8]。常规的混凝沉淀工艺对水中的

BPA 有一定的处理效果, 但处理效果不理想, 易受水样成分和水温环境的影响。

2 新型深度处理技术

2.1 高级氧化法

利用羟基自由基 ($\cdot OH$) 极强的氧化性能和很高的反应活性将有机污染物 (以及部分无机污染物) 降解, 并将裂解碎片氧化成小分子产物 $-CO_2$ 、 H_2O 和无机离子的化学氧化技术, 其出色的氧化能力和高的处理效率能显著降低水中有机污染物浓度水平, 高级氧化法是二十一世纪水处理手段中倍受欢迎的技术手段。

臭氧对 BPA 氧化降解效果较好, 臭氧接触时间对去除率的影响很小, 投量对 BPA 去除率影响较明显, 在臭氧投量 2.0mg/L 时, 对 1mg/LBPA 去除率可达到 90%; 光催化氧化降解 BPA 的效果也较高, 投量是 1.8g/L, 初始 BPA 浓度 41.08mg/L, BPA 的最大去除率为 82.3%^[9]。水中有机物的光降解研究主要采用 TiO_2 光催化氧化和光-Fenton 氧化等技术。

2.2 膜滤技术

膜处理技术能有效去除水中农药类、人工合成类以及天然雌激素等多种内分泌干扰物质, 去除率较高。膜处理技术主要包括微滤、超滤、纳滤和反渗透, 对环境激素有不同程度的去除效果, 应用前景很大。膜滤对环境激素去除机理是吸附、截留和电荷排斥等作用, 主要取决于环境激素的物理-化学性质 (如分子大小、溶解度、扩散系数及极性)、膜的特性 (如渗透性、孔径、疏水性一级电荷) 以及膜的操作条件 (如膜通量、膜压) 等。膜滤技术去除环境激素与膜的种类有很大关系, 超滤膜 (UF) 处理工艺对饮用水中 BPA 的去除效果能达到 92% 以上, 纳滤 (NF) 的去除率更高, 在天然有机物存在的情况下, 截留率能达到 94% 以上^[10-12]。Comerton 等在试验中发现 MF 对 BPA 的表面吸附作用明显, 去除甚至高于 UF 和 NF^[13]。

膜生物反应器是一种高效污水处理工艺, 其结合膜分离和生物处理方法, 由于膜对活性污泥的截留作用, MBR 可维持较长的污泥停留时间, 富集更加丰富的生物相, 有利于其对难降解污染物的去除。研究表明, 生物降解是 MBR 去除 BPA 的主要途径, 去除率 > 93%^[14]。

2.3 组合处理技术

膜滤技术具有的优势使其在水处理领域得到日益广泛的应用,但是在实际的运行过程中,限制膜滤技术在水处理领域进一步推广应用的是膜污染问题。膜污染导致膜通量下降和跨膜压差上升,使膜的产水能力下降,也可能会影响膜对水中污染物的去除效能。国内外许多学者开展了大量的膜污染机理研究,通过膜前的预处理来降低膜污染,预处理技术被认为是降低膜污染的有效途径。目前,在国内外低压膜滤技术的研究和应用中,最具可行性和实用性的预处理方法主要:混凝、吸附、高级氧化以及它们的组合工艺。

2.3.1 混凝-超滤组合技术

与高截留精度的纳滤和反渗透工艺相比,超滤工艺去除小分子的BPA污染物效果一般,主要是依靠膜表面结构的吸附作用实现。应用混凝剂作为膜前预处理,可以明显改善膜污染,絮凝剂在膜表面形成污染层,继而有效拦截BPA。

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混凝-超滤组合技术和PACl 混凝-超滤组合技术对BPA有较好的去除效果, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、PACl 投量为12mg/L时,两种技术对BPA去除率最大为40.2%和53.9%^[15]。

2.3.2 光催化氧化-膜组合技术

光催化氧化-膜组合工艺是一种新型的膜组合工艺,目前的光催化氧化-膜组合工艺中,所使用的膜的种类主要有:纳滤膜、超滤膜、微滤膜和膜蒸馏。利用膜反应鉴于水质的复杂性和多样性,传统水处理工艺已然无法达到有效的去除效果,传统工艺和深度处理工艺的高效结合成为了保障水环境安全的关键技术。

研究表明, TiO_2 光催化氧化-超滤组合技术中 TiO_2 投量为1g/L时,对BPA去除率最大为98.2%^[15]。初始污染物浓度对光催化氧化-膜组合技术出水影响较小,对于天然水体中低浓度的BPA,光催化-超滤组合技术对BPA的去除效果最好。

3 结论

由于新型污染物来源广泛、种类多样,且对人类健康和生态环境的潜在影响尚处于研究阶段,相关的环保法律法规不完善,引起研究者的广泛关注。水环境中的环境内分泌干扰物(EDCs),药品与个人护理用品(PPCPs),全氟类有机化合物(PFCs),溴化阻燃剂(BFRs)等新型污染物的健康风险评估及防控,亟需理论创新和技术发展。现有研究技术对BPA的去除具有一定成效,传统絮凝沉淀处理法效果不明显,深度处理技术以光氧化催化-膜滤结合的技术效果最好,具有良好的应用前景。根据污染物的特性进行优选和调控,对无机-有机复合絮凝技术,混凝/膜滤技术,光催化氧化/膜滤技术或其他新型处理技术的深入研究,有巨大的发展前景。

参考文献:

[1] MARIA S, SABRINA A, SERGIO B, et al. Current

Knowledge on Endocrine Disrupting Chemicals(EDCs) from Animal Biology to Humans, from Pregnancy to Adulthood: Highlights from a National Italian Meeting[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2018, 19(6): 1647-1690.

[2] LI, MENG KE, HU, et al. A magnetic separation fluorescent aptasensor for highly sensitive detection of bisphenol A[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2018, 266: 805-811.

[3] MARÍA G E E, LESLY T B, JESUS O V. Toxic Effects of Bisphenol A, Propyl Paraben, and Triclosan on *Caenorhabditis elegans*[J]. Int J Environ Res Public Health, 2018, 15(4): 684.

[4] YOUSSEF M, EL DIN E, ABUSHADY M, et al. Urinary bisphenol A concentrations in relation to asthma in a sample of Egyptian children[J]. Human & Experimental Toxicology, 2018, 37(11): 1180-1186.

[5] Hayashima Y, Matsuda R, Haishima Y, et al. Validation of HPLC and GC-MS systems for bisphenol-A Leached from hemodialyzers on the basis of FUMI theory[J]. Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2002, 28(5): 421-429.

[6] Krishnan A V, Ststhis P, Permeth S F, et al. Bisphenol A: An Estrogenic Substance is Released from Poly autoclaving[J]. Endocrinology, 1993, 132(11): 2279-2286.

[7] 徐国想, 阮复吕. 铁系和铝系无机絮凝剂的性能分析[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(6): 52-55.

[8] 邵晓玲, 文刚, 马军. 松花江及哈尔滨市饮用水雌激素活性的调查与分析[J]. 环境科学, 2009, 30(5): 1362-1367.

[9] 杜尔登, 张申耀, 冯欣欣, 等. 光催化氧化降解内分泌干扰物双酚A的响应面分析与优化[J]. 环境工程学报, 2014, 12(8): 5124-5128.

[10] 王琳. 低压膜去除饮用水中内分泌干扰物的研究[D]. 济南: 同济大学, 2007.

[11] 孙晓丽, 王磊, 程爱华, 等. 腐殖酸共存条件下双酚A的纳滤分离效果研究[J]. 水处理技术, 2008, 34(6): 16-18.

[12] 朱安娜, 祝万鹏, 张玉春. 纳滤过程的污染问题及纳滤膜性能的影响因素[J]. 膜科学与技术, 2003, 1(5): 43-49.

[13] Anna M Comerton, Robert C Andrews, David M Bagley, et al. Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds[J]. J Membr Sci, 2007, 303: 267-277.

[14] 陈健华, 黄霞, 李舒渊, 等. 膜-生物反应器和传统活性污泥法去除两种内分泌干扰物的比对研究[J]. 环境科学学报, 2008, 28(3): 433-439.

[15] 郭婷婷等. 典型新兴有机污染物的去除机制与技术研究[M]. 北京: 北京工业大学, 2018.