

沸石滤柱对饮用水中邻苯二甲酸酯的去除

高旭¹, 李怀茂¹, 郭劲松¹, 余仲勋¹, 王峰青², 陆磊²

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 重庆市水务集团股份有限公司, 重庆 400013)

摘要:通过对沸石滤柱吸附去除饮用水中微量邻苯二甲酸酯(又称为酞酸酯, phthalate esters, PAEs)的研究, 探讨其工程应用的可行性。邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP) 4种PAEs被选作目标物质。控制沸石滤柱的空床接触时间为12~18 min, 使DMP、DBP、DOP及DEHP 4种酯类进水浓度皆为20~100 $\mu\text{g}/\text{L}$; 通过高效液相色谱法(HPLC)测定出水中每种PAE的浓度。研究发现, 总PAEs的去除率在24.7%~33.8%之间; 随着进水浓度的增加, DMP、DBP的去除率下降, DEHP、DOP去除率上升。

关键词:沸石; 吸附; 邻苯二甲酸酯; 饮用水; 内分泌干扰物质

中图分类号: TU991.24 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2009)05-0128-04

Removal of Phthalate Esters from Drinking Water with Zeolite Filter Column

GAO Xu¹, LI Huai-mao¹, GUO Jin-song¹, YU Zhong-xun¹, WANG Feng-qing², LU Lei²

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Chongqing Water(group) Corporation Limited, Chongqing 400013, P. R. China)

Abstract: The feasibility using zeolite filter column was investigated to remove phthalate esters from drinking water through a bench scale study. Dimethyl phthalate (DMP), dibutyl phthalate (DBP), dioctyl phthalate (DOP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) were selected as the representative target contaminants, and the each PAE influent concentration of the zeolite filter column is about 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~100 $\mu\text{g}/\text{L}$. The four sorts of PAE were determined with the high performance liquid chromatography(HPLC) at the condition of the zeolite filter column's empty bed contact time (EBCT) from 12 min to 18 min. The results indicated that the removal efficiency of total PAEs (contain DMP, DBP, DOP and DEHP) was fluctuating within 24.7%~33.8%; with the increase of the influent concentration, the removal rate of DMP and DBP decreased while DEHP and DOP increased.

Key words: zeolites; adsorption; phthalate esters; drinking water; endocrine disrupting chemicals

邻苯二甲酸酯(Phthalate Esters, PAEs)是一类常用的塑料增塑剂, 在聚氯乙烯薄膜、人造革、软管、日用品、医疗用品上都有广泛应用; 还多用作农药载体、染料、化妆品、润滑剂、去泡剂等的生产原料, 且该类物质也属于干扰内分泌的环境激素类物质^[1-3]。PAEs类化合物中已有6种被美国环保局列为优先

控制污染物, 3种被中国列入环境优先控制污染物黑名单^[4-5], 中国新颁布的生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)也将邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯作为控制指标之一^[6]。塑料制品的全球性大量应用导致PAEs在环境中无处不在。目前, PAEs在全球主要工业国的生态环境中已达到了普遍检出的程度。

收稿日期: 2009-02-20

基金项目: 重庆市科技攻关计划项目(CSTC2006AB7055); 重庆大学研究生科技创新基金(200911A1B0080324)

作者简介: 高旭(1971-), 男, 副教授, 博士, 主要从事饮用水新出现污染物处理、水处理热力学研究, (Email) gaouxu@cqu.edu.cn。

在土壤、河流、湖泊、海洋底质、饮用水、垃圾场乃至食品中都曾检测到 PAEs 的存在^[7-8]。在重庆以嘉陵江和长江为水源的城市水厂进水中也发现 PAEs 类物质广泛分布,部分已接近地面水环境标准值^[9]。

目前研究饮用水深度处理去除 PAEs 的工艺主要是臭氧-活性炭工艺^[10-11];该工艺能显著地去除 PAEs,活性炭吸附是去除 PAEs 的主要单元。但是活性炭的成本较高,使用上受到一定的限制。

沸石是一族具有连通孔道,呈架状构造的含水铝硅酸盐矿物,目前已经在水环境治理领域有较广泛的应用,多用于选择性吸附去除有机污染物、氨氮、重金属离子、降低氟含量和消除放射性物质,并且在给水滤料方面也有了一些运用^[12]。因为吸附的极性选择趋势,采用沸石对 PAEs 的去除目前研究极少,但有人发现在臭氧降解 DMP 的过程中加入高硅沸石有助于提高效率^[13];还有研究表明,改性的斜发沸石对邻苯二甲酸二丁酯降解优势菌有较强的吸附作用,以斜发沸石为载体制作的固定化微生物对邻苯二甲酸二丁酯的 24 h 降解率可达到 89.9%^[14]。沸石由于价格低廉,将其作为替代性填料进行研究有重要的实用意义。

该文旨在研究 4 种典型 PAEs(邻苯二甲酸二甲酯(C₁₀H₁₀O₄, DMP, 分子量 194.2)、邻苯二甲酸二丁酯(C₁₆H₂₂O₄, DBP, 分子量 278.34)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(C₂₄H₃₈O₄, DEHP, 分子量 390.57)、邻苯二甲酸二辛酯(C₂₄H₃₈O₄, DOP, 分子量 390.54)在沸石滤柱中的吸附去除性能。

1 试验装置与检测方法

1.1 试验装置

沸石滤柱总高 2.0 m,内径 0.1 m,滤料层高 1.2 m,承托层厚 0.2 m。实验装置进水采用配水,用分析纯级的 4 种 PAEs 配制成浓溶液,与自来水混合,经过折流混合箱混合后流入沸石滤柱,进入滤柱的浓度通过计量泵和进水的流量计按比例调节到需要范围。水样取自沸石滤柱的进水、40 cm 滤层出水、80 cm 滤层出水、120 cm 滤层出水。根据中国城市供水水质监测网重庆监测站多年的监测结果,重庆市饮用水源水中 DBP 的浓度均值在 20 μg/L 左右,故拟定实验中的滤柱进水的各目标物质浓度为 20 μg/L。同时为了研究该工艺抗污染物冲击负荷能力,结合水环境中该类物质浓度^[15],选取 4 种酯类浓度分别为 20 μg/L、60 μg/L、100 μg/L。试验装置及流程图见图 1。

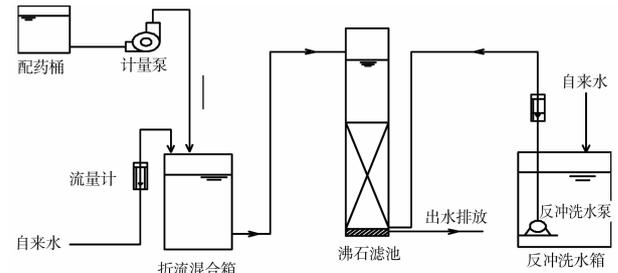


图 1 实验装置及流程图

1.2 检测方法

1.2.1 分析方法和药剂 采用高效液相色谱进行水中 PAEs 检测,高效液相色谱采用 Agilent 1100 液相色谱仪,DAD(二极管阵列)检测器,Zorbax SB-C18 色谱柱(150×4.6 mm)。美国 Zymark 全自动固相萃取仪,美国 CA 全自动浓缩仪;水样前处理采用固相萃取法(SPE),SPE 小柱为美国 IST 公司产 C18 小柱(500 mg,6 mL);甲醇为色谱纯,邻苯二甲酸酯类化合物为国家标物中心提供。

1.2.2 样品前处理 将 1 L 水样接入已活化的 C18 萃取小柱,以每分钟 5~10 ml 流量通过小柱。待水样富集完毕后,以 5 ml 纯水清洗小柱,然后在 4 000 转/min 的离心机上脱水 10 min,然后用氮气干燥 30 min。再用 8 mL 甲醇洗脱小柱(洗脱 2 次)。洗脱液收集于 15 mL 尖底浓缩管中,置于自动浓缩器中,浓缩、定容至 1.0 mL。

1.2.3 检测分析条件 采用外标法定量分析。色谱柱温 35℃,检测器波长 228 nm,进样体积 20 μL,流动相为甲醇与水,流量为 1.0 ml/min,流量梯度为 0 至 4 min 采用甲醇:水=75:25,9 至 13 min 采用 100%甲醇。

2 结果与讨论

2.1 进水为 20 μg/L 时,不同滤层高度出水中 PAEs 浓度

控制滤速为 4 m/h(相应的 1.2 m 高沸石滤层的空床接触时间为 18 min),滤柱进水的各目标物质浓度为 20 μg/L,测定不同厚度滤层出水的各目标物质浓度(40 cm 滤层、80 cm 滤层、120 cm 滤层),算出不同滤层高度下的去除率。沸石滤柱各厚度滤层水样的检测结果平均值如表 1 和图 2。

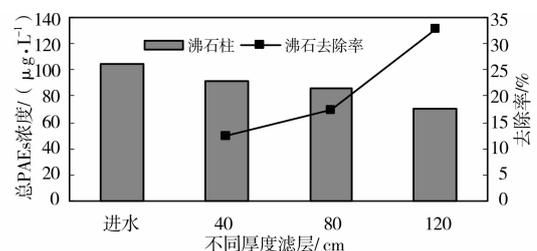


图 2 沸石滤柱各滤层出水总 PAEs 检测情况

表 1 沸石滤柱各滤层出水检测情况

沸石层高度/cm	DMP		DBP		DOP		DEHP	
	浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%						
(进水)	28.58		23.69		20.56		31.60	
40	27.40	4.10	19.76	16.61	18.01	12.42	26.16	17.21
80	25.58	10.52	19.43	18.02	17.38	15.51	23.77	24.80
120	18.14	36.53	18.00	24.03	14.18	31.05	19.85	37.23

由表 1 和图 2 可见,在该浓度进水时,对于沸石滤柱,总 PAEs 和单种 PAEs 的出水浓度,均随滤层厚度增加而逐渐下降。沸石滤柱对总 PAEs 的去除率为 32.8%,4 种邻苯二甲酸酯的去除率在 24.0%~37.2% 范围内,去除率最高为 DEHP,最低为 DBP。

另外,随着滤层厚度的增加,总 PAEs 及 DMP、DBP、DOP、DEHP 去除率增加值大幅上升。如 DMP 的去除率在滤层厚度为 40 cm 时,去除率仅为 4.10%,滤层厚度增加到 80 cm 时,去除率增加了 6.4%,但滤层厚度由 80 cm 增加到 120 cm 时,去除率大幅增加了 26.0%。这说明在一定填料高度下,滤层厚度是吸附效果的主要控制因素。随着滤层厚度的增加,它的影响逐步增强。由此可见,沸石填料层厚度应不低于 120 cm。

2.2 不同空床接触时间对 PAEs 去除率影响

控制沸石滤柱进水的各目标物质浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{L}$,调节进水流速,使其在 1.2 m 高沸石滤层中的空床停留时间(EBCT)分别为 12 min、14.4 min、18 min,测定不同接触时间下出水中 DMP、DBP、DOP、DEHP 的浓度,算出不同空床停留时间下的去除率。空床接触时间对去除率的影响见图 3。

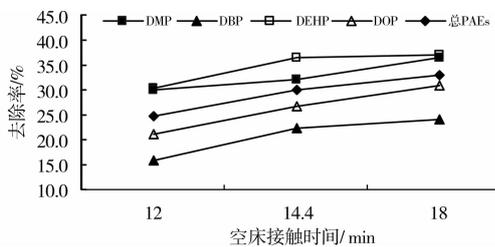


图 3 4 种邻苯二甲酸酯在不同空床接触时间时的出水去除率

由图 3 可以看出,对于沸石滤柱,总 PAEs 和单种 PAEs 的出水浓度,均随空床接触时间增加而逐渐下降。接触时间为 18 min 时,沸石滤柱对总 PAEs 的去除率为 32.8%,4 种邻苯二甲酸酯的去除率在 24.0%~37.2% 范围内,去除率最高为 DEHP,最低为 DBP。

另外,随着接触时间的增加,总 PAEs 及 DMP、DBP、DOP、DEHP 去除率也随之增加,但增加的幅度有限。如 DEHP 的去除率在空床接触时间为

12 min 时,去除率为 30.20%,空床接触时间增加到 14.4 min 时,去除率增加到 36.40%,但当接触时间增加到 18 min 时,去除率仅为 37.20%。这说明随着时间的增加,它的影响减弱。由此可见,空床接触时间有一定限值。由图 2 可以看出空床接触时间在 14.4 min 以上后作用效果不大,接触时间应控制在 14.4 min 以下。

2.3 不同进水浓度下 PAEs 去除率影响

调节计量泵和进水的流量比,使 4 种 PAEs 进水浓度分别为 20、60、100 $\mu\text{g}/\text{L}$,并保持沸石滤柱空床接触时间为 14.4 min,不同进水浓度对 PAEs 去除率的影响见图 4。

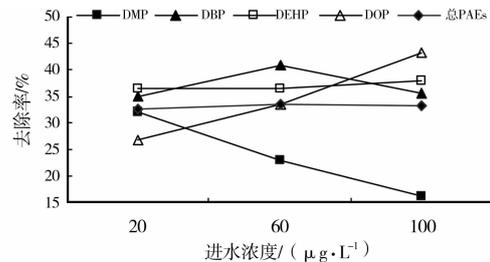


图 4 4 种邻苯二甲酸酯在不同进水浓度下的去除率

由图 4 可以看出,对于沸石滤柱,各酯类的去除率随着进水浓度的变化体现不同的趋势:DMP 随着进水浓度的增加而显著降低,DBP 先增加后降低,DEHP 则有微小的增加,DOP 随着浓度的增加显著增加。说明随着污染物浓度的提高,分子量大的 PAEs 更易被沸石吸附,这与吸附质的性质有关。

沸石是极性的吸附剂,不仅色散力很大,还有较大的静电力。这是因为孔隙中含有阳离子,骨架氧含有负电荷,这样在阳离子的周围便形成强大的电场。但是对于非极性的 PAEs 来说,静电力的作用相对较小,可以认为色散力起重要作用。色散力来源于分子附件其他分子诱导所致的瞬间偶极矩。当一个分子接近一个电子分布略微偏移的另一个分子时,会产生瞬间偶极矩,接近该分子的电子会稍微偏移,产生偶极-偶极吸引力即色散力。色散力与分子的表面区域成正比^[16]。分子中电子数愈多、原子数愈多、原子半径愈大,色散力也越强。因此,对于 PAEs 来说,大分子量的 PAEs(如 DEHP 和 DOP),

其含有的碳链更长,原子数也更多,其色散力较大,也可能比较容易被去除。

沸石的孔径分布均匀,与一般物质的分子大小相当,因而具有分子筛的选择吸附性。在不同的进水浓度时,沸石滤柱对总PAEs的去除率在32.6%~33.5%之间,变化幅度很小。这是因为分子筛孔径均一,而且只有表面的沸石分子起到吸附作用,所以对PAEs的去除率比较固定。沸石的孔径约在1 nm以下,而分子的最小直径约0.28 nm,因此沸石所能吸附的就是在0.28~1 nm之间的所有分子,包括有机、无机的分子。甲苯的分子尺寸约为0.67,邻二甲苯的分子尺寸约为0.69 nm,据此估计邻苯二甲酸酯的分子直径在0.7~1 nm左右,这在沸石的孔径范围附近。这也同时说明沸石对PAEs的吸附能力与其分子筛孔径的范围是相对应的。

上述结论也说明了沸石滤料在给水处理中去除PAEs具有可行性。虽然沸石单独去除邻苯二甲酸酯的水质不能达标,但考虑到沸石去除PAEs具有一定的效果,而且沸石滤料相对廉价,可以考虑研究沸石与臭氧、活性炭协同处理PAEs的研究。这对于降低水厂运行成本来说是有着积极作用的。

3 结论

1) 进水浓度为20 $\mu\text{g/L}$,沸石滤层厚度是吸附效果的主要控制因素,不低于1.2 m;

2) 进水浓度为20 $\mu\text{g/L}$,空床接触时间为12~18 min时,沸石对总PAEs的去除效率在24.7%~32.8%之间。当空床接触时间大于14.4 min时,其对PAEs去除率影响减弱;

3) 空床接触时间为14.4 min时,在进水浓度分别为20~100 $\mu\text{g/L}$ 时,沸石对总PAEs的去除效率在32.6%~33.8%之间;随着进水浓度的增加,小分子量的DMP、DBP的去除率下降,大分子量的DEHP、DOP去除率上升。

参考文献:

- [1] HARRS C A, HENTTU P, PARKER M G, et al. The estrogenic activity of phthalate esters in vitro[J]. Environ Health Perspect, 1997, 105(8): 802-811.
- [2] 邱东茹, 吴振斌, 贺锋. 内分泌扰乱化学品对动物的影响和作用机制[J]. 环境科学研究, 2000, 13(6): 52-55.
- QIU DONG-RU, WU ZHEN-BIN, HE FENG. Effects of endocrine disrupting chemicals on animals and mechanisms of action[J]. Research of Environmental Sciences, 2000, 13(6): 52-55.
- [3] MOORE N P. The oestrogenic potential of the phthalate esters[J]. Reprod Toxicol, 2000, 14(3): 183-192.
- [4] USEPA. List of substances on IRIS: United State Environmental Protection Agency[S]. Integrated Risk System Information, 2000.
- [5] 阎吉昌. 环境分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 98-99.
- [6] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 2006.
- [7] PETERSEN JH, BREINDAHL T. Plasticizers in total diet samples, baby food and infant formulae[J]. Food Addit & Contam, 2000, 17: 133-141.
- [8] GU JD, LI JX, WANG YY. Biochemical pathway and degradation of phthalate ester isomers by bacteria[J]. Water Sci & Technol, 2005, 52: 241-248.
- [9] 郭志顺, 罗财红, 张卫东, 等. 三峡库区重庆段江水中持久性有机污染物污染状况分析[J]. 中国环境监测, 2006, 22(4): 45-48.
- GUO ZHI-SHUN, LUO CAI-HONG, ZHANG WEI-DONG, et al. The analysis of the persistent organic pollution in the Three Gorges Region in Chongqing[J]. Environmental Monitoring in China, 2006, 22(4): 45-48.
- [10] LIA LAI-SHENG, ZHU WAN-PENG, TENG YI-ZHANG, et al. AC/O₃-BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135: 129-133.
- [11] 刘军, 王珂, 贾瑞宝, 等. 臭氧-活性炭工艺对饮用水中邻苯二甲酸酯的去除[J]. 环境科学, 2003, 24(3): 77-80.
- LIU JUN, WANG KE, JIA RUI-BAO, et al. Removal of phthalate esters from drinking water using ozone-GAC process[J]. Environmental Science, 2003, 24(3): 77-80.
- [12] 陈彬, 吴志超. 沸石在水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2006, 26(8): 9-12.
- CHEN BIN, WU ZHI-CHAO. Application of zeolite to water treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2006, 26(8): 9-12.
- [13] CHEN YI-HUNG, SHANG NENG-CHOU, HSIEH Da-CHENG. Decomposition of dimethyl phthalate in an aqueous solution by ozonation with high silica zeolites and UV radiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(2/3): 260-268.
- [14] 王琳, 罗启芳. 多种载体对邻苯二甲酸二丁酯降解优势菌吸附性能的比较[J]. 卫生研究, 2005, 34(6): 653-655.
- WANG LIN, LUO QI-FANG. Adsorptive properties of various carriers on dibutyl phthalate degradation bacteria[J]. Journal of Hygiene Research, 2005, 34(6): 653-656.
- [15] 刘宇飞. 活性炭和沸石滤柱对邻苯二甲酸酯的去除效果试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [16] WADE L G, JR. 有机化学[M]. 万有志, 译. 北京: 化学工业出版社, 2006.

(编辑 胡英奎)