

城市污水中邻苯二甲酸酯的研究与防治对策

王俊安 李 冬 郑晓英 郝瑞霞 张 杰

(北京工业大学水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室,北京 100022)

摘要 邻苯二甲酸酯具有环境激素作用,可对人类健康造成慢性危害。城市污水是邻苯二甲酸酯在环境中的主要载体。邻苯二甲酸酯的去除主要有活性炭吸附、光催化氧化和生物降解三种途径。分离和培养高效降解邻苯二甲酸酯的菌株,进行生物降解研究,是今后城市污水中邻苯二甲酸酯研究的重点方向。

关键词 邻苯二甲酸酯 环境激素 城市污水 生物降解

Progress of the research on degradation of Phthalic Acid Esters in municipal sewage and countermeasures

Wang Junan, Li Dong, Zheng Xiaoying, Hao Ruixia, Zhang Jie

(Beijing Key Lab of Water Quality Science and Water Environmental Restoration Engineering, College of Municipal and Architectural, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Phthalic Acid Esters (PAEs), exhibit their properties as environmental hormone. They can do harm to human health in a chronic way. Municipal sewage is the main carrier of PAEs in environment. There are three approaches to reduce PAEs such as photolysis, active carbon adsorption and biodegradation. For the research on PAEs in municipal sewage, efforts will be focused on separating and cultivating efficiently bacterium and doing biodegradation in the future.

Keywords: Phthalic Acid Esters; Environmental hormone; Municipal sewage; Biodegradation

0 前言

邻苯二甲酸酯(Phthalic Acid Esters, 简称 PAEs, 别名酞酸酯)是一类重要的有机化合物,主要用于塑料改性添加剂、农药、涂料、印染、化妆品、油漆和香料的生产。近来研究将 PAEs 归类于环境激素(又称环境荷尔蒙 environmental hormone, 内分泌干扰物 endocrine disrupting chemicals, 简称 EDCs),它可对生物的正常行为及生殖、发育相关的正常激素的合成、储存、分泌、体内输送、结合及清除等过程产生障碍作用^[1]。美国国家环保局(EPA)将六种 PAEs 列入 129 种重点控制的污染物名单^[2]中,包括邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二

二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)。我国优先污染物黑名单^[3]中列出了三种 PAEs,即 DMP、DBP、DOP。

城市水体是 PAEs 污染物在环境中进行迁移转化的主要载体。日本环境厅公布的十年环境调查亦表明了水中存在 PAEs。我国也在地表水、饮用水和城市污水中检测出 PAEs。PAEs 对人体健康已构成了潜在危害,城市水体中的 PAEs 污染问题亟待解决。随着城市污水处理量的不断增加和对污水深度处理水质要求的不断提高,通过有效去除城市污水中的 PAEs,可以减少环境中的 PAEs,避免二次污染,从而保护人类健康。因此,对于城市污水中 PAEs 进行研究将成为污水再生资源化的研究热点。

北京工业大学研究生科技基金资助课题(ykj-2006-008)。

1 PAEs的性质和对城市水体的污染途径

PAEs大多是无色油状粘稠的液体,有些带有微弱特殊气味。由于其水溶性低,正辛醇-水分配系数高,一般难溶于水,易溶于有机溶剂和类酯,蒸汽压较低,常温下不易挥发,属于中等极性物质,通常可用邻苯二甲酸酐与各种醇类之间的酯化反应制取。

PAEs与聚烯烃类塑料分子之间由氢键或范德华力连接,彼此保留各自相对独立的化学性质,因此可由塑料中迁移到外环境,造成对空气、水和土壤的污染。PAEs对城市水体污染的主要途径是含有该类化合物工业废水的排放,据报道^[4],生产PAEs的废水中PAEs含量可达1 000 mg/L。城市聚合物水管道的使用,固体废弃物的堆放和雨水淋洗以及聚氯乙烯树脂(PVC)塑料的缓慢释放也使城市水体受到PAEs的污染。另外,土壤中的PAEs通过土壤浸润作用和大气中的PAEs通过沉降或雨水淋洗而转入水环境中。

因此,寻找PAEs的无污染替代材料,控制PAEs对城市水体的污染途径,是一种有效防止城市水体受PAEs污染的方法。而对于已经迁移到城市水体中的PAEs污染物质,需要研究有效的去除方法,避免二次污染。

2 城市水体中PAEs的检测方法研究

2.1 样品前处理

液液萃取(Liquid-Liquid Extraction, LLE)是最初环境样品中广泛应用的样品前处理方法,如美国环保局测定城市和工业废水中PAEs的标准方法606^[5]。LLE的缺点是:耗用有机溶剂量大,易引入新干扰,费时。

固相萃取(Solid-Phase Extraction, SPE)是20世纪70年代初发展起来的样品前处理技术,它采用高效、高选择性的固定相,与LLE相比,能显著减少溶剂用量,简化样品预处理过程。在美国EPA建立的分析水样方法中,已允许使用SPE代替LLE处理试样^[6]。SPE在处理大量样品时,仍是一项费时、费力的工作,且所用萃取柱成本较高。

固相微萃取(Solid-Phase Microextraction, SPME)是20世纪90年代发展起来的一种新型、高效的样品预处理技术。SPME是一种无溶剂萃取技术,具有操作时间短、样品用量少、重现性好、精密度

高、检出限低等优点。在美国EPA建立的分析水样方法中,已允许使用SPE代替液液萃取处理试样^[7]。但萃取头寿命短、成本高、容易产生过饱和现象^[8]。

液相微萃取(Liquid-Phase Microextraction, LPME)是一种经济、快速的样品预处理方法,其所用有机溶剂少,操作简便,成本低,而且能解决SPME过程中产生的过饱和问题^[9]。李敏霞等^[10]建立了水试样中5种痕量邻苯二甲酸酯的单液滴液相微萃取-气相色谱检测方法,确定了对单液滴液相微萃取的最佳试验条件。试验表明,DMP、DEP、DBP、DEHP和DOP的方法检出限分别为0.042 $\mu\text{g/L}$ 、0.003 7 $\mu\text{g/L}$ 、0.009 7 $\mu\text{g/L}$ 、0.045 $\mu\text{g/L}$ 和0.23 $\mu\text{g/L}$ 。将该方法应用于某江水、湖水、自来水和饮用纯净水试样的检测,相对标准偏差(RSD)在1.4%~14.0%;回收率在90.8%~107%。本方法简单、快速并且成本低、可信度高。

2.2 样品分析测试

对于PAEs的分析,国际上一般采用气相色谱-质谱联用(Gas Chromatography-Mass, GC-MS)技术^[11,12]和高效液相色谱法(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)^[13]。美国环保局的规范方法是气相色谱-电导检测器-质谱联用技术(Gas Chromatography-Electrical Conductivity Detector-Mass, GC-ECD-MS)。日本采用GC-MS和HPLC测定PAEs,国内外已有的报道以气相色谱法(Gas Chromatography, GC)较为普遍。

GC具有较高的灵敏度,但检测器易受其他有机物的污染,因而灵敏度变动较大,对样品的前处理要求较高。GC-MS可以定性定量分析城市污水中的PAEs。HPLC分离和分析PAEs具有灵敏度高、选择性好、快速简便的优点。我国规定了水和废水中DMP、DBP、DOP的液相色谱法(HJ/T 72—2001)^[14],方法最低检出限DMP=0.1 $\mu\text{g/L}$ 、DBP=0.1 $\mu\text{g/L}$ 、DOP=0.2 $\mu\text{g/L}$ 。色谱条件为:流动相:99%正己烷+1%异丙醇,流速:1.5 mL/min左右,色谱柱:腈基柱30 cm×4 mm,检测器:紫外检测器,工作波长224 nm。液相色谱-质谱联用技术(Liquid Chromatography-Mass, LC-MS)是对有机物进行定性定量检测的高效简便的方法,近几年得

到了快速发展,已被用于测定环境样品中的 PAEs^[15]。LC-MS 具有良好的灵敏度和选择性,几乎通用的多残留检测能力,以及简化样品检测前净化过程等优点。

对于城市污水中 PAEs 的检测方法的确定,需根据具体样品的特性如:样品中 PAEs 浓度以及内含干扰物质的种类和浓度等,寻找经济、简便、省时且精确的检测方法。因此,SPME 或 SDME 与 GC、HPLC 和 MS 的联用技术将是检测城市污水中 PAEs 时需要重点研究开发的技术。

3 城市污水中 PAEs 的降解途径研究

3.1 活性炭吸附

活性炭工艺是去除水中微污染有机物成熟有效的方法之一。PAEs 为疏水性化合物,容易被水中悬浮颗粒物质吸附,水中的 PAEs 可以用活性炭来吸附以达到去除的目的。刘军等^[16]研究了活性炭吸附对饮用水中进水浓度 PAEs 均为 200 $\mu\text{g/L}$ 时 DMP、DEP 和 DBP 的去除效果,研究表明,当 PAEs 的进水浓度均为 200 $\mu\text{g/L}$ 时,活性炭能完全去除水中的 DMP、DEP 和 DBP。

面对日益严峻的水资源危机,有必要对城市污水进行回用。而对城市污水进行深度处理时,可以考虑采用活性炭工艺去除城市污水二级出水中的微污染物质及微量 PAEs。不足的是,活性炭吸附难以实现对城市污水中高含量 PAEs 的有效去除。

3.2 光催化氧化

PAEs 在紫外光区(200~400 nm)有吸收,因此当该化合物暴露于紫外线时可以发生光解反应,从而得以去除。金朝晖等^[17]对 DBP、DEHP 在模拟水样及实际水体表面的光催化降解进行了研究,结果表明,在 H_2O_2 存在的情况下,当催化剂 TiO_2 浓度为 2 g/L, pH 为 6 时,有利于 DBP、DEHP 的降解,其光催化降解符合一级动力学过程。

考虑到光催化氧化降解 PAEs 的条件,光催化氧化法仅适合降解少量水体中的 PAEs。从 PAEs 本身性质而言,它的水解和光解速率较慢,不便去除日益增长的城市污水中的 PAEs。

3.3 生物降解

城市污水中的 PAEs 为有机污染物,可作为一些微生物代谢所必需的碳源或能源。在城市污水的

处理过程中,存在能够降解 PAEs 的微生物。曾锋等^[18,19]从处理石化厂废水的活性污泥中分离出 PAEs 降解菌 FSI(荧光假单胞菌 *Pseudomonas Fluorescens*),并研究了 FSI 对 DMP、DEP 降解的规律。试验表明,菌株 FSI 对 DMP、DEP 的生物降解反应符合一级动力学特征,FSI 对 DEP 具有高效降解的作用。Chang 等^[20]从河底沉积物和石化淤泥中分离出 DK4(*Sphigomonas sp.*)和 O18(*Corynebacterium sp.*)两种菌株,并进一步研究,在不同温度(20~40℃)和 pH(5~9)下,DK4 和 O18 两种菌株在 7 d 内可以将 DEP、DPrP、DBP、DHP、DEHP、DCP、BBP 和 DPP(含量分别为 5 mg/L)完全降解。王建龙等^[21,22]利用驯化活性污泥降解废水中的 DMP、DBP 和 DOP,研究表明,初始浓度为 100 mg/L 的 DMP,3 d 时降解率为 90%,5 d 时降解率达到 100%;8 d 时 DBP 的降解率超过 90%;DOP 的降解速率较慢,8 d 时其降解率仅为 20%左右。这三种 PAEs 的生物降解过程均符合一级动力学反应。

因此,通过对环境中能够降解 PAEs 的菌株进行培养和分离,可用于城市污水中 PAEs 的生物降解。由于城市污水的实际处理工艺大多采用活性污泥法,生物降解将成为去除城市污水中 PAEs 的主要途径。但是,生物处理过程中,菌株的筛选和培养费时费力,并且技术要求较高,有关高效专性或兼性降解 PAEs 菌株的研究将是今后研究的难点和重点。

4 结论与展望

(1) 城市水体是 PAEs 污染物在环境中进行迁移转化的主要载体,对于城市污水中 PAEs 的研究将成为污水再生资源化的一个研究重点。

(2) 控制 PAEs 向外环境释放,必要时限制 PAEs 的使用,如:研究廉价替代材料,减少含 PAEs 塑料包装的使用,从而减少 PAEs 向城市污水中的迁移,避免二次污染,实现源头控制。

(3) 对城市污水中的 PAEs 进行准确高效的分析检测,是研究城市污水中 PAEs 的前提条件。在保证高回收率的前提下,城市污水中 PAEs 的分析检测方法,应向省时、省力、廉价、对环境无污染、微型化和自动化的方向发展。

(4) 鉴于对城市污水的处理主要采用活性污泥

法,活性污泥法去除污染物的主要机理是吸附、生物降解和沉降作用,对于城市污水中 PAEs 的去除,亦采用生物降解法。因此,分离和培养高效专性或兼性降解 PAEs 的菌株,并结合实际污水处理工艺进行生物降解成为今后需要研究的重点方向。

参考文献

- Harrison PTC, Holmes P, Humfrey CDN. Reproductive health in humans and wildlife: are adverse trends associated with environmental chemical exposure. *The Science of the Total Environment*, 1997, 205: 97~106
- 中国环境优先监测课题组. 环境优先污染物. 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- 中国环境优先监测课题组. 中国环境优先污染物黑名单研究. 中国环境监测总站研究报告, 1989
- 依兹麦罗夫主编. 郑乃彤等译. 环境中常见污染物(第三辑). 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- 中国环境监测总站译. 美国 EPA 标准方法. 城市和工业排水中有机化合物的分析方法. 环境监测资料, 1986, 3~4
- 戴树桂, 张东梅, 张仁江, 等. 固相萃取技术预富集环境水样中邻苯二甲酸酯. *环境科学*, 2000, 21(2): 66~69
- Penalver A, Pocurull E, Borrull Fet al. Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *J Chromatogr A*, 2000, 872: 191~201
- de Fátima alpendurade MJ. *Chrom atogr. A*, 2000, 889: 3~14
- Ramón Batlle, Cristina NerinJ. *Chrom AtogrA*, 2004, 1045(122): 29~35
- 李敏霞, 吴京洪, 曾玮, 等. 液相微萃取-气相色谱法测定水样中邻苯二甲酸酯. *分析化学*, 2006, 34(8): 1172~1174
- Gabtiela Prokupkova, Katerina Holadova, Jan Poustka, Jana Hajsova. Development of a solid-phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 457: 211~223
- Luks-Betlej K, Popp P, Janoszka B, Paschke H. Solid-phase microextraction of phthalates from water. *J Chromatogr A*, 2001, 938: 93~101
- Jara S, Lysebo C, Greibrokk T, et al. Determination of phthalates in water samples using polystyrene solid-phase extraction and liquid chromatography quantification. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 407: 165~171
- HJ/T 72~2001 水质 邻苯二甲酸二甲(二丁、二辛)酯的测定 液相色谱法
- John KB. Characterization of phthalate plasticizers by HPLC/thermospray mass spectrometry. *J Pharmaceutical and biomedical analysis*, 1996, 15: 145~148
- 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. *环境科学*, 2003, 24(4): 77~80
- 金朝晖, 黄国兰, 柴英涛, 等. 水体表面微层中酞酸酯的光降解研究. *环境化学*, 1999, 18(2): 109~114
- 曾锋, 傅家漠, 盛国英, 等. 不同菌源的微生物对邻苯二甲酸二乙酯生物降解性的比较. *环境科学*, 2000, 21(1): 62~65
- 曾锋, 傅家漠, 盛国英, 等. 不同菌源的微生物对邻苯二甲酸二甲酯生物降解性的比较. *应用与环境生物学报*, 1999, 5(supple): 102~104
- Chang B V, Yang C M, Cheng C H, et al. Biodegradation of phthalate esters by two bacteria strains. *Chemosphere*, 2004, 55: 532~538
- Wang J L, Liu P, Qian Y. Biodegradation of phthalic acid esters by activated activated sludge. *Environment International*, 1996, 22(6): 737~741
- 王建龙, 吴立波, 施汉昌, 等. 驯化活性污泥降解邻苯二甲酸酯化合物的研究. *环境科学*, 1998, (1): 18~20

电话: 13811377861

E-mail: wangjunan@emails.bjtu.edu.cn

收稿日期: 2007-01-31

天津东丽污水处理厂扩建工程全面动工

天津市滨海新区现有 5 座污水处理厂, 处理能力为 15.1 万 m^3/d 。预计到“十一五”末期, 滨海新区城市污水排放量将达到 140 万 m^3/d 。目前天津开发区、塘沽区、汉沽区、大港区、保税区、天津港以及滨海休闲旅游度假区、散货物流加工区、空港物流加工区、东丽湖地区、海河下游工业区和葛沽等地区的污水处理设施正加快建设。这些污水处理设施建成后, 将为滨海新区提供再生水 70 万~80 万 m^3/d , 中水回用率达到 30%。

全国最大的污水处理厂改扩建工程——东丽污水处理厂改扩建工程已经全面动工, 项目建成后, 东丽污水处理厂将成为天津首座污水处理能力达到一级的环保企业。此项工程总投资达 4 亿元, 工程竣工后, 可使 COD、氨氮的排放量降低 50%, 出水水质达到国家一级标准, 可直接用于景观水体补充、园林绿地浇灌、工业生产用水、道路喷洒、建筑施工和农业灌溉等, 工程预计 2010 年整体完工。此次改扩建工程组成部分之一的东丽再生水厂建设已经接近尾声, 计划于 2008 年前建成投入生产, 这将是天津建成的第三座再生水厂。东丽再生水厂设计生产能力为 5 万 m^3/d , 建成后将使天津的再生水生产能力提升至 17 万 m^3/d , 其产品将主要用于天津东、北郊区电厂的设备冷却。