

活性炭吸附水中酚类内分泌干扰物试验研究

刘桂芳, 李旭春, 马 军, 郭洪光
(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 考察了两种不同表面化学性质粉末活性炭 (WP 及其改性炭 WPN) 对松花江原水和砂滤水中六种加标酚类内分泌干扰物的去除情况。试验结果表明, 活性炭对六种目标物的吸附能力与其憎水性 ($\log K_{ow}$) 有关, 依次为: 4-n-NP > E1 > DES > EE2 > E2 > BPA; 活性炭吸附降低了水中的 TOC 与 UV_{254} 值, 同时也去除了水中大部分的内分泌干扰物, WP 和 WPN 两种活性炭对江水和砂滤水中六种目标物的去除率分别为 26.82% ~ 85.97% 和 74.62% ~ 96.64%, 其中 WPN 的吸附效果相对较好。试验结果还表明, 活性炭对酚类内分泌干扰物的吸附能力受水中有机物与活性炭物化性质的影响较大, 通过一定的改性处理获得孔结构与表面化学性质均有利于去除水中有机污染物的活性炭, 并将其用于给水的深度处理, 对于提高活性炭的吸附能力、使用寿命及确保出水水质安全都具有重要意义。

关键词: 内分泌干扰物; 活性炭吸附; 固相萃取; 改性活性炭

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2008)21-0052-05

Removal of Phenolic Endocrine Disrupting Chemicals from Water by Activated Carbon Adsorption

LIU Gui-fang, LI Xu-chun, MA Jun, GUO Hong-guang

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Removal of six phenolic endocrine disrupting chemicals from Songhua River water and sand-filtered water by adsorption on two powdered activated carbons (WP and WPN) was investigated, where the surface chemical properties of adsorbents were different. The results indicate the adsorption capacities for various targets on powdered activated carbons have a relation to their hydrophobic properties ($\log K_{ow}$), and the sequence is 4-n-NP > E1 > DES > EE2 > E2 > BPA. Furthermore, the values of TOC and UV_{254} are decreased by activated carbon adsorption. A majority of endocrine disrupting chemicals are eliminated simultaneously. The removal rates of six targets from Songhua River water and sand-filtered water are 26.82% to 85.97% and 74.62% to 96.64% respectively. The WPN has better adsorption efficiency. It is obvious that the removal efficiencies of phenolic endocrine disrupting chemicals by activated carbon adsorption are affected by organic compounds as well as physical and chemical properties of adsorbents. Therefore, an activated carbon with the pore structure and surface chemistry favorable for adsorption of organic compounds is obtained by modification and used in advanced water treatment, which is important to improve the ability and life-span of adsorbent and to guarantee the security of water quality.

基金项目: 教育部知识创新工程重大项目培育基金资助项目 (705013)

Key words: endocrine disrupting chemicals; activated carbon adsorption; solid phase extraction; modified activated carbon

近年来,内分泌干扰物的水环境污染问题已经引起了人们的广泛关注,特别是在作为饮用水源的地表水中也检测到了大量的内分泌干扰物质(EDCs),主要包括天然的与合成的固醇类激素、植物雌激素、杀虫剂、表面活性剂以及多氯联苯等物质^[1,2],其中极具代表性的固醇类激素有雌激素酮(E1)、雌二醇(E2)、乙炔基雌二醇(EE2)及乙烯雌酚(DES),这些物质作为人畜排泄物而大量进入水环境,并对生物体表现出极强的内分泌干扰作用^[3];同时,大量的合成工业化合物(如邻苯二甲酸酯类、环氧树脂和壬基酚聚氧乙烯醚)在使用和处理过程中会产生具有雌激素活性的双酚A(BPA)和壬基酚(4-n-NP),从而对生态环境造成严重威胁^[4]。有研究表明,上述六种物质在污(废)水、地表水、地下水以及饮用水中都被检出,且在浓度极低时便会对生物体产生内分泌干扰作用^[5,6]。

粉末活性炭虽已被广泛用于去除水中的微量有机污染物,但对其吸附水中内分泌干扰物的研究报道还很少。笔者以地表水中典型酚类内分泌干扰物E1、E2、EE2、DES、4-n-NP及BPA为目标物,结合实际考察了粉末活性炭对加标六种物质的松花江原水及给水处理厂砂滤水的处理情况。

1 试验材料与方法

1.1 活性炭的制备与表征

试验用粉末活性炭由WV A1100研磨而成(记为WP),进一步将WP在600℃、氮气保护下还原处理3 h获得改性炭WPN。两种活性炭的比表面积(S_{BET})、表面官能团以及等电点(pH_{PZC})的表征情况见表1。

表1 活性炭的表面物化性质

Tab 1 Physical and chemical characteristics of activated carbons surface

活性炭类型	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$-\text{OH} / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$-\text{COOR} / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$-\text{COOH} / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	碱位 / $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	pH_{PZC}
WP	1 777	0.07	0.27	0.28	0.32	4.95
WPN	1 760	0.08	0.11	0	0.45	6.87

活性炭的孔径分布测定结果表明,WP与WPN主要由0.7~2 nm的微孔结构组成,其次为少量2~4 nm的中孔结构。

1.2 目标物储备液的配制及实际水质

六种目标物EDCs纯度均高于99%,性质参数见表2。各目标物储备液(10 mmol/L)采用甲醇溶液配制,于4℃冰箱中保存。工作溶液为实际水样(江水与砂滤水)进一步稀释得到,六种目标物的初始浓度均为100 nmol/L。有研究表明,水溶液中的甲醇在活性炭上的吸附量很小,平衡浓度为964 mg/L时,最大吸附量仅为7 mg/g,因此认为目标物溶液配制过程中引入的甲醇不会对其在活性炭上的吸附产生影响。此外,江水与砂滤水经0.7 μm玻璃纤维膜过滤后的水质参数情况见表3。

表2 目标雌激素的性质参数

Tab 2 Property parameters of target estrogens

目标物	$\lg K_{\text{ow}}$	pKa	溶解度 / $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
BPA	3.32	9.6/10.2	525.6~1 314.1
E1	3.43	10.4	111.0
E2	3.94	10.4	13.2
EE2	4.15	10.4	38.1
DES	5.07	10.2	44.7
4-n-NP	5.76	10.7	31.8

表3 水质参数

Tab 3 Parameters of water quality

项目	TOC / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	UV ₂₅₄ / cm^{-1}	SUVA / $(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	pH	电导率 / $(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$	浊度 / NTU
江水	4.77	0.099	2.07	8.17	202	0.52
砂滤水	3.32	0.057	1.72	7.66	208	0.20

1.3 活性炭吸附EDCs的试验方法

取一定体积的EDCs储备液,加入到经0.7 μm玻璃纤维膜过滤的水样(江水和砂滤水)中,控制初始EDCs浓度为100 nmol/L,粉末活性炭投量为150 mg/L,体系pH任意无缓冲,采用静态摇瓶试验在25℃和150 r/min的恒温水浴振荡器中振荡吸附4 h,停止吸附后将水样经0.7 μm的玻璃纤维膜过滤,进行常规指标检测并进行固相萃取富集,检测EDCs的剩余浓度。

1.4 水样的富集与分析方法

将取回的松花江原水与水厂砂滤水立刻用0.7 μm的玻璃纤维膜过滤,同时将两水样各分为3个2 L的过滤水样,分别向6个水样中加入EDCs储备

液,使两种水样中 EDCs 的初始浓度分别为 10、50、100 mmol/L,在磁力搅拌器上混合 4 h 后用活化过的 C_{18} 柱进行萃取富集,水样流速为 15 mL/min,洗脱液为甲醇、丙酮及二氯甲烷。

目标物浓度采用高效液相色谱仪 (HPLC, Waters) 梯度洗脱检测,采用 Symmetry[®] C_{18} 柱 (4.6 μ m \times 15 cm, 5 μ m - Waters) 分离目标物,流动相为乙腈和水,流速为 1 mL/min,检测波长为 224 nm,进样量为 10 μ L,柱温为 30 $^{\circ}$ 。

分子质量分布采用 HPLC 检测,水样直接经过 Ultrahydrogel[™] 250 型凝胶柱 (7.8 mm \times 300 mm) 分离检测,流动相为 pH = 6.86 的磷酸盐缓冲溶液,流速为 0.5 mL/min,检测波长为 254 nm,进样量为 100 μ L,保留时间为 30 min。

2 结果与讨论

2.1 EDCs 加标萃取回收率

六种 EDCs 在江水和砂滤水中的加标萃取回收率情况见图 1。

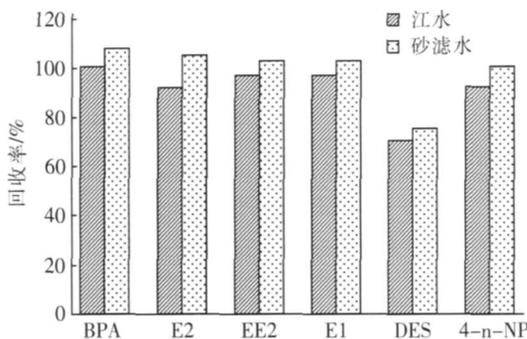


图 1 实际水样中加标 EDCs 的萃取回收率

Fig 1 SPE recovery efficiency of target EDCs in real water background

从图 1 可知,目标物在江水和砂滤水中的萃取回收率达到了 70.43% ~ 108.18%,说明建立的富集方法可行;此外,江水中目标物的回收率均低于砂滤水的,这主要是由于每种目标物的分子结构中均含有酚羟基官能团,会与江水中大量的天然有机物分子之间形成氢键^[7],从而影响其回收率。

2.2 活性炭的吸附效果

2.2.1 对 TOC、UV₂₅₄ 的去除效果

投加活性炭后江水和砂滤水中的 TOC 与 UV₂₅₄ 浓度均出现不同程度的降低,具体的去除率见表 4。

由表 4 可知,活性炭吸附 4 h 后,对两种水样中 TOC 的去除率达到了 41.3% ~ 63.8%,说明活性炭

对水中有机污染物具有一定的去除能力,去除率较低可能是由于活性炭结构以微孔为主所致。此外,活性炭吸附对水中含双键小分子物质的去除能力相对较差(对 UV₂₅₄ 的去除率仅为 11.2% ~ 30.2%),分析原因可能是由于水中共存的大分子憎水性有机物在吸附过程中通过竞争作用抑制了含双键小分子物质的吸附。

表 4 活性炭对 TOC 与 UV₂₅₄ 的平均去除率

Tab 4 Average removal efficiency of TOC and UV₂₅₄ in real water by adsorption of activated carbons %

项目	江水		砂滤水	
	TOC 去除率	UV ₂₅₄ 去除率	TOC 去除率	UV ₂₅₄ 去除率
WP	41.3	11.2	55.7	27.9
WPN	56.0	24.8	63.8	30.2

由表 4 还可看出,WPN 对 TOC 和 UV₂₅₄ 的去除效果更好,说明改性处理在一定程度上提高了活性炭对水中有机污染物的去除能力。试验结果还表明,在活性炭的实际应用过程中,对水体采取一定的预处理措施可提高活性炭的净化能力和使用寿命。

2.2.2 活性炭对 EDCs 的吸附效果

两种粉末活性炭对加标江水中六种 EDCs 的吸附情况见图 2。

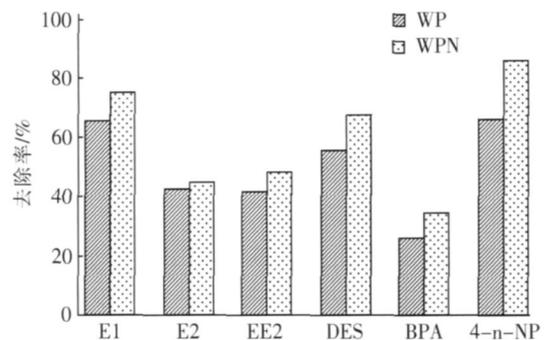


图 2 活性炭对加标江水中 EDCs 的处理效果

Fig 2 Removal efficiency of EDCs spiked in raw water by two activated carbons

由图 2 可知,WP 与 WPN 对六种 EDCs 的去除能力为:4-n-NP > E1 > DES > EE2 > E2 > BPA,除 E1 外,活性炭对其他目标物的吸附能力与目标物相应的正辛醇/水分配系数 ($\log K_{ow}$) 大小顺序一致,这意味着在目标物初始浓度与吸附条件相同的情况下,目标物的憎水性直接影响到活性炭的吸附效果^[8]。Choi 等^[9]在研究活性炭吸附实际水中内分泌干扰物时也发现,同一体系中对具有较高 $\log K_{ow}$ 值的壬基酚比双酚 A 表现出了更高的活性炭吸附

去除率;其中表现出较高吸附能力的 E1 与其具有相对较低的 $\log K_{ow}$ 值相悖,可能是由于其分子结构中含有酮基团 $C=O$ 较其他目标物结构中酚羟基 $C-OH$ 的憎水性更强所致。Fukuhara 等^[10]在考察活性炭对水中 E1 与 E2 的吸附性能时也发现,相同条件下活性炭对 E1 的吸附率比 E2 的高 8%;而 Ren 等^[11]在研究活性污泥对雌激素的吸附行为时也发现了类似的结论,均认为较高的吸附能力可能是由于 E1 分子结构中 $C=O$ 所致。

图 3 是 WP 与 WPN 吸附加标砂滤水中六种 EDCs 的情况。

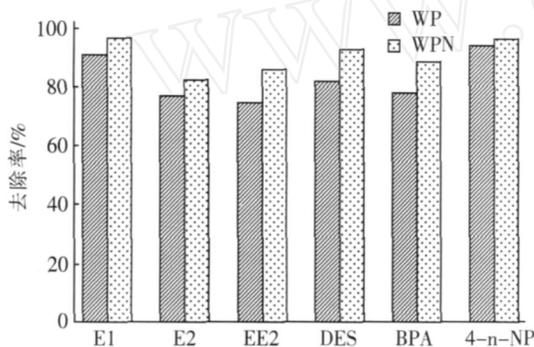


图 3 活性炭对加标砂滤水中 EDCs 的处理效果

Fig 3 Removal efficiency of EDCs spiked in sand-filtered water by two activated carbons

由图 3 可知,两种活性炭对 6 种目标物的去除效果均较好,去除率达到了 74.62%~96.64%。

对比图 2 与图 3 发现,活性炭对于砂滤水中的 EDCs 表现出了相对更好的去除能力。Yoon 等^[8]认为 SUVA 能够反映出水中所含有机物的亲憎水性,即较低的 SUVA 值代表水中亲水性有机物含量较高,反之憎水性有机物含量较高。从两种水质情况看,江水的 SUVA 值相对较高,说明憎水性有机物含量更高,从而不利于活性炭对 EDCs 的有效吸附,故 WP 与 WPN 对江水中 EDCs 的去除率相对较低;此外,由于江水中存在大量的天然有机物(NOM),其浓度远高于 EDCs,其中分子质量与目标物相近的 NOM 通过直接竞争吸附位而降低了活性炭对微量目标物的吸附能力,而分子质量更大的 NOM 则通过吸附在活性炭表面引起微孔阻塞,也抑制了 EDCs 的吸附去除^[12],这也是江水中 EDCs 去除率较低的一个重要原因。

根据上述结果可知,WPN 对 TOC、UV₂₅₄ 和 EDCs 的去除效果相对较好,考虑到酚类化合物在活

性炭表面的吸附主要遵循 — 色散作用理论,分析原因可能是江水与砂滤水的 pH 值分别为 8.17 和 7.66,结合目标物的电离常数 pKa 值可知,江水与砂滤水中的每种目标物都将以分子形态存在,而 WP 与 WPN 的等电点分别为 4.95 和 6.87,这使得在吸附体系中 WP 表面将带有很强的负电荷,大大削弱了目标物分子与活性炭表面局部石墨层之间的 — 色散作用,从而不利于吸附反应的发生;此外,WPN 表面具有相对更多的酸性含氧官能团,使其亲水性更强,更加不利于有机化合物的吸附,因此 WP 对 EDCs 的吸附能力较差。

2.2.3 有机物的分子质量分布变化

粉末活性炭吸附前、后江水和砂滤水中有机物的分子质量分布表明,WP 与 WPN 对两种水样中大分子物质(在 $t = 21$ min 时出峰)的去除能力十分有限,而对大部分的小分子物质(在 $t = 24$ min 时出峰)则表现出了很好的去除效果。Hopman 等^[13]认为只具有较小微孔结构的活性炭,由于尺寸排阻效应将对大分子天然有机物表现出较差的吸附能力。由于试验中所选用的活性炭主要由较小微孔组成,故活性炭的结构可能是影响其对大分子物质去除能力的一个主要原因。Ding 等^[14]采用具有不同孔径分布的五种活性炭吸附去除纯水和天然水中的莠去津,通过将孔径分布与 NOM 引起的孔阻塞程度进行定量,确定活性炭孔径分布在 1.5~5 nm 的表面积越大,NOM 引起的孔阻塞效应越小,即增加此孔径范围的孔体积能够减轻 NOM 的阻塞,提高活性炭对微量莠去津的去除效率。这与本研究结论相一致,即具有较小微孔结构的活性炭对江水中 EDCs 表现出了较差的吸附能力。因此,在实际水处理过程中,选用具有较多中孔结构的活性炭,能够提高处理过程效率,特别是通过一定的改性处理以获得孔结构与表面化学性质均有利于去除水中有机污染物的活性炭十分重要。

3 结论

试验所用粉末活性炭(WP 与 WPN)对松花江及其砂滤水中 TOC 的去除率为 41.3%~63.8%,对 UV₂₅₄ 的去除率为 11.2%~30.2%,实际水样中大分子天然有机物在很大程度上影响着活性炭的净化能力,应用过程中对水体采取一定的预处理措施十分必要。

江水和砂滤水中共存的有机化合物通过竞

争吸附抑制了活性炭对目标 EDCs 的吸附能力,使得两种活性炭对江水中目标物的整体去除率为 26.82% ~ 85.97%,对砂滤水中 EDCs 的去除率为 74.62% ~ 96.64%。在实际应用时将活性炭用于深度处理过程对于提高活性炭的吸附能力、使用寿命及确保出水水质安全都具有一定的意义。

有机物分子质量分布结果表明,在实际水处理过程中,选用具有较多中孔结构的活性炭能够提高处理效率,特别是通过一定的改性处理方法,获得孔结构与表面化学性质均有利于去除水中有机污染物的活性炭则十分重要。

参考文献:

- [1] Layton A C, Gregory B W, Seward J R, *et al* Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in tennessee USA [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34 (18): 3925 - 3931.
- [2] Ingrand V, Herry G, Beausse J, *et al* Analysis of steroid hormones in effluents of wastewater treatment plants by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2003, 1020 (1): 99 - 104.
- [3] Zacharewski T. In vitro bioassays for assessing estrogenic substances [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31 (3): 613 - 623.
- [4] Kuch H M, Ballschmiter K. Determination of endocrine disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI) MS in the pictogram per liter range [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35 (15): 3201 - 3206.
- [5] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al* Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999 - 2000: a national reconnaissance [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36 (6): 1202 - 1211.
- [6] Rodriguez-Mozaz S, de Alda M J, Barceló D. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1045 (1 - 2): 85 - 92.
- [7] Jin X, Hu J Y, Ong S L. Influence of dissolved organic matter on estrone removal by NF membranes and the role of their structures [J]. *Water Res*, 2007, 41 (14): 3077 - 3088.
- [8] Yoon Y, Westerhoff P, Snyder S A, *et al* HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol on powdered activated carbon [J]. *Water Res*, 2003, 37 (14): 3530 - 3537.
- [9] Choi K J, Kim S G, Kim C W, *et al* Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: an itrool, nonylphenol and bisphenol - A [J]. *Chemosphere*, 2005, 58 (11): 1535 - 1545.
- [10] Fukuhara T, Iwasaki S, Kawashima M, *et al* Adsorbability of estrone and 17 β -estradiol in water onto activated carbon [J]. *Water Res*, 2006, 40 (2): 241 - 248.
- [11] Ren Y X, Nakano K, Nomura M, *et al* A thermodynamic analysis on adsorption of estrogens in activated sludge process [J]. *Water Res*, 2007, 41 (11): 2341 - 2348.
- [12] Pelekani C, Snoeyink V L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution [J]. *Carbon*, 2000, 38 (10): 1423 - 1436.
- [13] Hopman R, Siegers W G, Kruithof J C. Organic micropollutant removal by activated carbon fiber filtration [J]. *Water Supply*, 1995, 13 (3 - 4): 257 - 261.
- [14] Ding L, Snoeyink V L, Mariñas B J, *et al* Effects of powdered activated carbon pore size distribution on the competitive adsorption of aqueous atrazine and natural organic matter [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42 (4): 1227 - 1231.

电话: 13946039635

E-mail: liuguifang@126.com

收稿日期: 2008 - 05 - 16

保护自然 保护水源 行胜于言