

纳滤去除水中内分泌干扰物双酚 A 和四溴双酚 A 的研究

张阳¹, 胡锦涛¹, 李光哲¹, Christel Causserand², Pierre Aimar²

(1. 沈阳师范大学化学与生命科学学院, 沈阳 110034; 2. Laboratoire de Génie Chimique, Université Paul Sabatier, Toulouse 31062, France)

摘要:用死端过滤法考察纳滤膜 Desal 5 DK 处理水中内分泌干扰物双酚 A (BPA) 和四溴双酚 A (TBBPA) 的效率, 并研究吸附对纳滤截留有机分子的影响. 结果表明, 纳滤膜 Desal 5 DK 对 BPA 的表观截留率随累积吸附量的增加而降低, 从初始的 89% 降至达到平衡状态时的 47%, BPA 累积吸附量相应达到约 $30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$. 较高压力时, 吸附层较高的溶质浓度引起膜通量下降. 虽然 Desal 5 DK 对 TBBPA 累积吸附量达到 $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$, 但由于分子量较大和分子结构复杂, 截留率较高 ($>95\%$). $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力下解吸时 TBBPA 分子由于位阻效应几乎不能透过纳滤膜; 而 BPA 则扩散通过纳滤膜, 并且在流出 30 mL 时浓度达到峰值, 流出的 BPA 总量约占总吸附量的 30%.

关键词:纳滤; 双酚 A; 四溴双酚 A; 吸附; 截留率

中图分类号:X52; TQ028.8 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2010)06-4513-05

Removal of Bisphenol A and Tetrabromobisphenol A by Nanofiltration Membrane from Water Source

ZHANG Yang¹, HU Jin-ying¹, LI Guang-zhe¹, Christel Causserand², Pierre Aimar²

(1. College of Chemistry and Life Science, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China; 2. Laboratoire de Génie Chimique, Université Paul Sabatier, Toulouse 31062, France)

Abstract: The removal efficiency of BPA and TBBPA by nanofiltration membrane Desal 5 DK has been investigated with a lab-scale dead-end filtration module and the role of adsorption of two molecules on membrane was also explored to understand the filtration mechanism. The results showed that the R_{obs} of BPA decreased from 89% to 47% as the accumulated adsorption quantity of BPA onto the membrane increased to $30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$. The high BPA concentration in adsorption layer caused the water flux decline especially at high pressure. The high TBBPA rejection of over 95% by Desal 5 DK was obtained due to the molecular weight and molecular structure although the accumulated adsorption quantity of TBBPA reached $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$. The desorption test showed that the TBBPA could not pass through the membrane for its structure at the $5 \times 10^5 \text{ Pa}$, while BPA could diffuse through the membrane and the peak concentration was obtained after 30 mL filtration. The quantity of BPA released from the membrane contributed 30% of the total amount adsorbed by the membrane Desal 5 DK.

Key words: nanofiltration; bisphenol A (BPA); tetrabromobisphenol A (TBBPA); adsorption; rejection

双酚 A [bisphenol A, BPA, 2, 2-bis (4-hydroxyphenyl) propane, CAS No. 80-05-7] 作为重要的化工原料, 主要用于生产环氧树脂、聚碳酸酯并添加至食品和饮料包装中以维持其热稳定性, 此外还用于阻燃剂四溴双酚 A 的生产. 自从 1993 年 Krishnan 报道 BPA 具有雌激素活性后, 这种内分泌干扰物就一直受到世界各国的关注^[1-3]. 四溴双酚 A (tetrabromobisphenol A, TBBPA, CAS No. 79-94-7) 作为反应型或添加型溴化阻燃剂, 在电子工业的应用中愈加广泛. 由于 BPA 和 TBBPA 的大量生产和广泛使用, 现已在多种环境介质中如大气、污水、污泥、土壤和生物体中检出二者的残留, 造成的环境污染问题日趋严重^[4-7].

纳滤(NF)是介于超滤和反渗透之间的一种新型压力驱动膜分离技术. 近年来, 纳滤膜独特的分离性能使其在去除水中天然有机物(natural organic matter, NOM)、环境内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs)、药物和个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)^[8-13]等低浓度有机物中发挥重要作用, 可实

收稿日期: 2009-08-07; 修订日期: 2010-01-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(20706038); 沈阳市大型科学仪器设备共享服务专项(2007GX-33); 教育部留学回国人员科研启动基金项目; 沈阳师范大学实验中心主任基金项目(SY200701)

作者简介: 张阳(1975~), 女, 博士后, 主要研究方向为微污染水源水深度处理, E-mail: zyywjb1975@hotmail.com

现“最大程度地去除原水中的有毒有害物质”的水质目标^[4]。

本研究考察了纳滤去除水中内分泌干扰物双酚 A 和四溴双酚 A 的效率,同时探索分离过程中吸附在纳滤截留有机分子中的作用,以便深入理解纳滤膜去除环境内分泌干扰物的机制,以期为深入推广纳滤膜在饮用水生产中的应用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 膜及实验物

实验选用 Osmonics 的纳滤膜 Desal 5 DK,基本性质见表 1。BPA 和 TBBPA 的基本理化性质见表 2。

表 1 纳滤膜 Desal 5 DK 的性质

Table 1 Basic characteristics of nanofiltration membrane Desal 5 DK

指标	参数
切割分子量(MWCO) / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	200
$r_{\text{pore}} / \text{nm}$	0.47
最大压力 $\times 10^5 / \text{Pa}$	40
表面电荷(中性 pH 条件)	负电荷

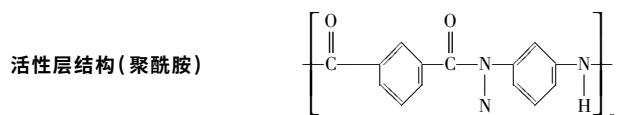
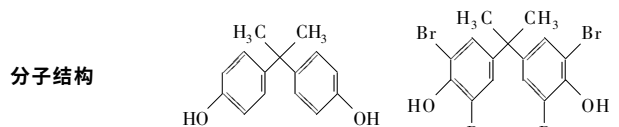


表 2 实验分子的理化性质

Table 2 Chemical and physical properties of molecules in the experiments

参数	BPA	TBBPA
分子量 / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	228.29	543.92
溶解度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	120 ~ 300	0.72 (15℃)
$\lg K_{\text{ow}}$	3.4	5.9 ~ 6.2
$\text{p}K_{\text{a}}$	9.6 ~ 10.2 ^[1]	$\text{p}K_{\text{a1}}$ 7.5, $\text{p}K_{\text{a2}}$ 8.5



1.2 膜组件及流程

死端过滤膜组件及流程见图 1^[5]。

1.3 实验方法

每次实验采用新膜(膜有效面积 35.2 cm^2)。使用之前先用超纯水浸泡 24 h,然后在 $20 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下压实 2 h,考察膜片纯水渗透性能,并测定该膜对部分分子的截留能力。

实验时设定不同压力,按既定时间间隔取样,测定流出液和浓缩液中 BPA 或 TBBPA 的浓度,计算表观截留率并测定水通量。表观截留率的计算公式

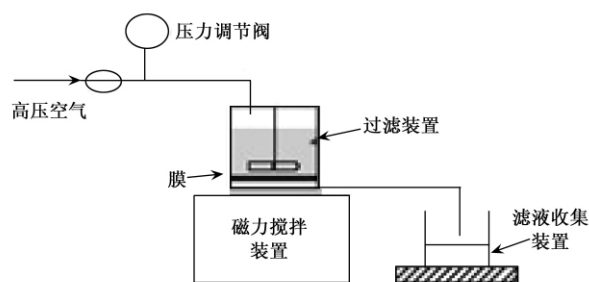


图 1 死端过滤流程示意

Fig. 1 Schematic process of dead-end filtration system

如下:

$$R_{\text{obs}} = (1 - c_p/c_r) \times 100\%$$

式中, c_p 、 c_r 分别表示某组分在流出液中和截留液中的浓度,单位 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据质量平衡计算纳滤膜对 BPA 或 TBBPA 的吸附量。

1.4 分析方法

为模拟自然水体中 BPA 和 TBBPA 的实际浓度,以放射性标记的 ^{14}C -BPA 和 ^{14}C -TBBPA 配制浓度范围为 $1 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液。利用液闪计数器(Packard Instrument Scintillation)检测放射性分子,最低检出浓度为 $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 ^{14}C -BPA 比放射性(specific activity)为 $1947 \text{ dpm} \cdot \text{ng}^{-1}$, ^{14}C -TBBPA 比放射性(specific activity)为 $298 \text{ dpm} \cdot \text{ng}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 纳滤膜 Desal 5 DK 的基本截留性能

通常情况下,同种膜的纯水渗透通量由于膜预处理方式的不同而会略显差异,即使同一张膜的不同部分之间也会发生变化。本研究中每一组实验采用的新膜片经过超纯水浸泡 24 h、压实 2 h 后,分别在 5×10^5 、 10×10^5 、 15×10^5 、 $20 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力下测定纯水通量,并计算出其纯水渗透性能大约在 $1.0 \times 10^{-11} \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$,与之前 Straatsma 等^[6]报道的较为一致。

纳滤膜 Desal 5 DK 对中性不带电荷分子截留率见表 3。89% 的葡萄糖截留率与膜生产厂家提供的 MWCO 一致。由于棉子糖和蔗糖分子具有较大分子量而导致筛分效应(sieving mechanism),因此纳滤膜对其显示出良好的去除性能。相同离子强度下 Desal 5 DK 对氯化钙截留率高达 92%,而对氯化钠截留率较低。通常认为由于纳滤膜的道南效应,对溶液中的高价离子具有较高去除率。此外由于水合离子的大小($r:\text{Na}^+ = 0.161 \text{ nm}; \text{Ca}^{2+} = 0.233 \text{ nm}$)和扩散系数 [$D (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \times 10^{-9}:\text{Na}^+ 1.33; \text{Ca}^{2+} 0.78$]

表 3 纳滤膜的基本截留性能 (20×10^5 Pa)Table 3 Rejection of molecules by Desal 5 DK (20×10^5 Pa)

参数	葡萄糖 (2 000 mg · L ⁻¹)	棉子糖 (2 000 mg · L ⁻¹)	蔗糖 (2 000 mg · L ⁻¹)	氯化钙 (IS:100 mmol · L ⁻¹)	氯化钠 (IS:100 mmol · L ⁻¹)
分子量 / g · mol ⁻¹	180	594.5	342	111	58.5
R_{obs} / %	89	100	98	92	23

的不同也会影响离子过膜传质行为,从而引起截留率的差异^[17]。

2.2 纳滤膜 Desal 5 DK 去除 BPA 的研究

2.2.1 Desal 5 DK 对 BPA 的截留率和吸附能力

由图 2 可以看出,纳滤膜 Desal 5 DK 对 BPA 的表观截留率随流出体积的增加而逐渐降低,从初始的 89% 降至达到平衡状态时的 47%。与此同时, BPA 的累积吸附量也达到约 $30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 。由此可见,目前在纳滤和反渗透中常用切割分子量 (molecular weight cut-off, MWCO) 来作为衡量膜截留有机物性能的指标并不准确。由于在测定 MWCO 时所使用标准物如聚乙二醇或糖类的理化性质常完全不同于 BPA 这类有机物,因此本实验中使用的纳滤膜 Desal 5 DK 的 MWCO 为 $200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,并不能很好地预测对环境激素类有机污染物如分子量为 $228 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 BPA 的截留能力。因此,对于既定的环境污染物分子,某种纳滤膜膜表面或膜孔必须要和目标分子发生充分的理化相互作用如吸附后,才可以预测其截留性能^[18,19]。

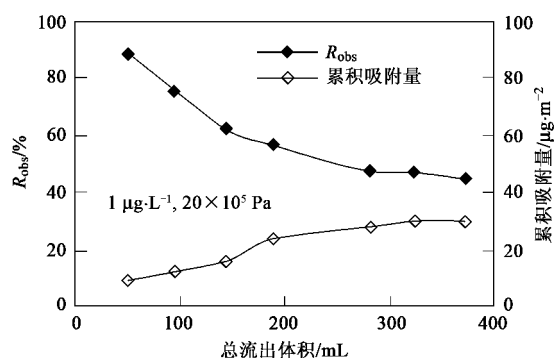


图 2 BPA 截留率和累积吸附量随流出体积的变化

Fig. 2 Changes of R_{obs} and accumulated quantity of BPA adsorbed by Desal 5 DK versus total volume filtered

为了考察同一张纳滤膜片在过滤状态下对 BPA 的最大吸附能力,采用逐级过滤 (step-stage filtration),即每过滤浓度为 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BPA 溶液 300 mL 后,补充同样浓度的新溶液而保持膜不变。由图 3 可以看出,在较低压力 (5×10^5 、 10×10^5 Pa) 下, BPA 累积吸附量由 $30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高至 45

$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$,而当压力逐步提高至 15×10^5 Pa、 20×10^5 Pa 时, BPA 累积吸附量保持在 $51 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 。这说明尽管压力提高,但是膜表面和孔内的吸附位点已经达到饱和, BPA 分子向这些位点的吸附与解吸达到平衡,与此同时, BPA 分子在膜孔内的扩散也达到了动态平衡,此时所表现的表观截留率 (R_{obs}) 也处于稳定,约为 44%,实际上这种表观截留率可以称为是纳滤膜 Desal 5 DK 对 BPA 截留性能的真正体现。

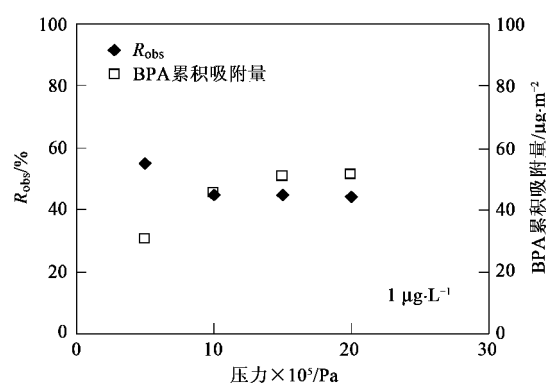


图 3 逐级过滤时 BPA 截留率和累积吸附量随压力的变化

Fig. 3 Changes of R_{obs} and accumulated quantity of BPA adsorbed by Desal 5 DK versus pressure during step-stage filtration

2.2.2 纳滤 BPA 过程中水通量的变化

选用 1 、 5 、 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同浓度溶液过滤 300 mL 后, BPA 吸附达到平衡,此时水通量降低至稳定 ($J_{stabilized}$) 状态。图 4 显示较低压力下,随着进水溶液浓度的升高,校正水通量 (normalized water flux, $J_{stabilized}/J_0$) 略有增加。但是当压力提高时,校正水通量随着 BPA 溶液浓度增加而降低。这是因为在较高压力下膜初始通量一般较高,而且 BPA 分子向膜面迁移加快,膜面处的溶质浓度比主体溶液中溶质的浓度高很多,将堵塞膜的表面,从而造成膜面有效面积的减小和过滤阻力的上升,引起水通量降低^[20]。尤其当浓度升高时,由于吸附层的存在引起膜面 BPA 浓度升高,从而导致通量下降更为明显 (见图 4)。

2.3 纳滤膜 Desal 5 DK 去除 TBBPA 的研究

图 5 显示 Desal 5 DK 对 TBBPA 有相当高的去

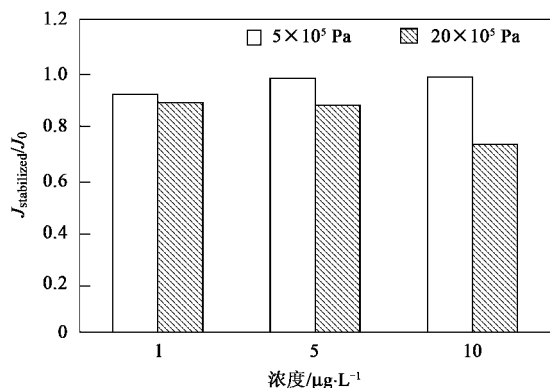


图4 纳滤过程中水通量的变化

Fig. 4 Changes of normalized water flux during nanofiltration at different concentrations

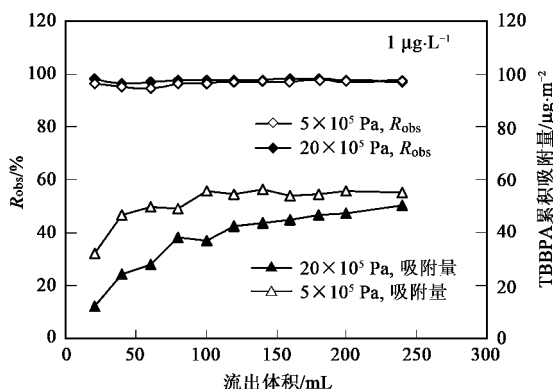


图5 TBBPA 截留率和累积吸附量随流出体积的变化

Fig. 5 Changes of R_{obs} and accumulated quantity of TBBPA adsorbed by Desal 5 DK versus total volume filtered

除效果 ($> 95\%$)。从 TBBPA 的分子量及分子结构来看是较为合理的,但是如果从探究纳滤膜对该分子的吸附能力来看,吸附仍然发生(见图6),过滤时累积吸附量可以达到 $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 。一般来说,纳滤/反渗透截留溶质的能力受到溶质与膜特性、供料液组分以及操作条件等3方面的影响。而去除溶质的机制则可以基于以下的一种或几种联合作用:孔径排斥(筛分效应或位阻效应),电荷相斥(电性作用或道南平衡),溶质、溶剂与膜之间的理化相互作用^[1]。对于 TBBPA,虽然 Desal 5 DK 对其有吸附,但是位阻效应对膜截留能力占主导地位,从而截留率较高。

2.4 解吸研究

当 TBBPA 和 BPA 的逐级过滤实验完成后,在纳滤组件中加入 300 mL 超纯水(milliQ water),然后在 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力下过滤,考察膜上吸附的 TBBPA

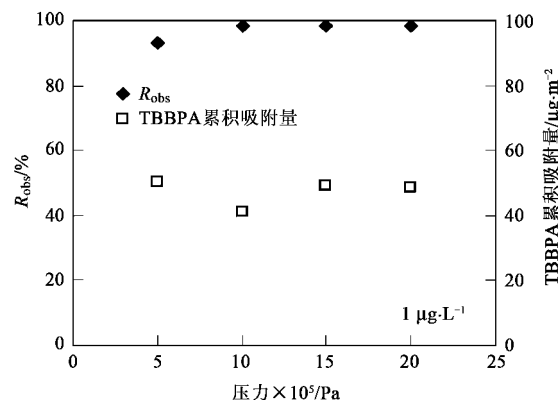


图6 逐级过滤时 TBBPA 截留率和累积吸附量随压力的变化

Fig. 6 Changes of R_{obs} and accumulated quantity of TBBPA adsorbed by Desal 5 DK versus pressure during step-stage filtration

和 BPA 的过膜释放情况,结果见图7。在逐级过滤状态下,TBBPA 和 BPA 对膜的亲和力相似(累积吸附量均达到 $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 左右),但是由于 TBBPA 分子量较大和分子结构复杂,无法通过纳滤膜的膜孔,导致解吸时流出液浓度保持在较低水平;而 BPA 则以较高的流出液浓度扩散通过纳滤膜,并且在流出体积 30 mL 时浓度达到峰值,净计算流出的 BPA 总量占总吸附量的 30% 左右。膜的解吸过程与活性炭等介质吸附不同,当进行解吸实验时,BPA 分子具有双向迁移途径,即除过膜扩散外,还有在本体溶液中反向扩散的行为,但是本解吸实验中测得的 BPA 在本体溶液中的浓度极低,说明过膜扩散占据重要比例。这种由于吸附作用导致的 BPA 截留形成了污染物 BPA 的“库”,当进水水质相对较好(本实验中为超纯水),这些累积在膜上的 BPA 分子就会释放到介质中,在实践中会导致潜在的污染物二次污染风险。

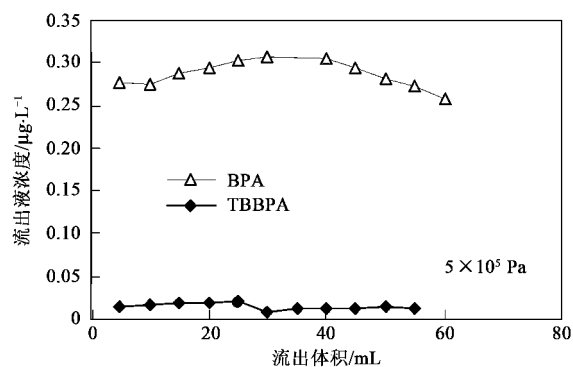


图7 TBBPA 和 BPA 在纳滤膜 Desal 5 DK 的解吸情况

Fig. 7 Desorption of TBBPA and BPA across the membrane Desal 5 DK

曾有文献报道 NF/RO 出水中内分泌干扰物质 17β -雌二醇 (17β -estradiol, MW: $279 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 以

0.3 ng · L⁻¹ 的浓度出现^[22]。以上现象说明在“微污染物-纳滤膜”相互作用形成的微观界面体系中,膜可以成为污染物的浓度富集带和再次释放源。这个微界面从热力学角度看是污染物化学反应平衡中趋向低能量的稳定区域,从动态学角度看,微界面又是污染物迁移转化中的载体和途径^[23]。

3 结论

(1) 纳滤膜 Desal 5 DK 对 BPA 的表观截留率由初始的 89% 降至达到平衡状态时的 47%, 累积吸附量达到约 30 μg · m⁻²。逐级过滤后 BPA 累积吸附量达到动态平衡, 保持在 51 μg · m⁻²。这时表观截留率(R_{obs}) 约为 44%, 说明纳滤对能与膜发生吸附的有机分子的截留能力必须要二者充分发生作用后才可估算。解吸时释放的 BPA 约占总吸附量的 30% 左右。

(2) 虽然 TBBPA 在膜面累积吸附量达到 50 μg · m⁻², 由于其较大分子量和复杂分子结构, 位阻效应对膜截留性能占主导地位, Desal 5 DK 对 TBBPA 去除率 > 95%。解吸时释放的 TBBPA 量很少。

(3) 纳滤膜对相对分子质量在 200 左右的有机分子如 BPA 并不能完全去除, 而且当进水水质变化时, 吸附的污染物分子又可以再次释放, 这对膜技术在微污染水深度处理的应用提出了新的挑战。

致谢: 感谢法国国家农业科学研究院图卢兹分院 (INRA, Toulouse) 的 Anne Hillenweck 为本研究提供 ¹⁴C-BPA 和 ¹⁴C-TBBPA 分子。

参考文献:

- [1] Aruna V K, Peter S, Suzanne F P, *et al.* Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving [J]. *Endocrinol*, 1993, **132**: 2279-2286.
- [2] Toshinari S, Yoshiona K, Ichiro T, *et al.* Environmental fate of Bisphenol A and its biological metabolites in river water and their xeno-estrogenic activity [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 2389-2396.
- [3] Staples C A, Dom P B, Klecka G M, *et al.* A review of the environmental fate, effects and exposures of Bisphenol A [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(10): 2149-2173.
- [4] 刘红玲, 刘晓华, 王晓祎, 等. 双酚 A 和四溴双酚 A 对大型溞和斑马鱼的毒性 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(8): 1784-1787.
- [5] 毛丽, 孙兆海, 余益军, 等. 可溶性有机物对四溴双酚 A 的增溶作用研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(1): 184-190.
- [6] 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**: 1202-1211.
- [7] 王燕春, 刘后凯, 赵庆祥. 双酚 A 废水的污染状况及处理技术 [J]. *城市环境与城市生态*, 2005, **18**(4): 15-18.
- [8] Braeken L, Van der Bruggen B. Feasibility of nanofiltration for the removal of endocrine disrupting compounds [J]. *Desalination*, 2009, **240**(1-3): 127-131.
- [9] Long D N, Andrea I S, Menachem E. Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 7698-7705.
- [10] Ismail K, Osman A A, Mark R W, *et al.* Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes [J]. *J Membr Sci*, 2008, **309**(1-2): 94-101.
- [11] Van der Bruggen B, Mänttari M, Nystrom M. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review [J]. *Sep Purif Technol*, 2008, **63**(2): 251-263.
- [12] Zhang Y, Causserand C, Aimar P, *et al.* Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production [J]. *Water Res*, 2006, **40**(20): 3793-3799.
- [13] Van der Bruggen B, Everaert K, Wilms D, *et al.* Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation [J]. *J Membr Sci*, 2001, **193**(2): 239-248.
- [14] 俞三传, 高从塔, 张慧. 纳滤膜技术和微污染水处理 [J]. *水处理技术*, 2005, **31**(9): 6-9.
- [15] Causserand C, Aimar P, Cravedi J P, *et al.* Dichloroaniline retention by nanofiltration membranes [J]. *Water Res*, 2005, **39**(8): 1594-1600.
- [16] Straatsma J, Bargeman G, Van der Horst H C, *et al.* Can nanofiltration be fully predicted by a model [J]. *J Membr Sci*, 2002, **198**(2): 273-280.
- [17] Bargeman G, Vollenbroek J M, Straatsma J, *et al.* Nanofiltration of multi-component feeds: interactions between neutral and charged components and their effect on retention [J]. *J Membr Sci*, 2005, **247**(1-2): 11-20.
- [18] 杨敏, 豆小敏, 张昱. 固液界面吸附机制与模型 [J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(10): 1581-1585.
- [19] Kimura K, Amy G, Drewes J, *et al.* Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection [J]. *J Membr Sci*, 2003, **221**(1-2): 89-101.
- [20] Van der Bruggen B, Braeken L, Vandecasteele C. Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds [J]. *Sep Purif Technol*, 2002, **29**(1): 23-31.
- [21] Bellona C, Drewes J E, Xu P, *et al.* Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment-a literature review [J]. *Water Res*, 2004, **38**(12): 2795-2809.
- [22] Salvesson A T, Requa D A, Whitley R D, *et al.* Potable versus reclaimed water Quality, Regulatory Issues, Emerging Concerns [R]. WEFTEC, Anaheim CA: Proceedings of Annual Conference Water Environment Federation, 2000.
- [23] 汤鸿霄. 环境纳米污染物与微界面水质过程 [J]. *环境科学学报*, 2003, **23**(2): 146-155.