

水环境中邻苯二甲酸酯去除研究进展

霍明昕, 宋郭静, 杨武, 吴敌, 周宇, 吕婷婷

东北师范大学环境学院, 长春 130024

摘要 近年来, 邻苯二甲酸酯(PAEs)类物质被广泛应用到增塑剂、个人护理品中, 并成为环境中常见的污染物之一, 因其具有拟/抗雌激素活性、拟/抗雄激素活性、拟/抗甲状腺激素活性等内分泌干扰特性而受到广泛关注。本文在概述环境中 PAEs 污染现状的基础上, 总结了水环境中 PAEs 的最新去除方法, 重点介绍了高级氧化法对 PAEs 的去除及在处理过程中其内分泌干扰效应的变化, 在此基础上对未来水环境中 PAEs 处理的重要发展方向进行展望。

关键词 邻苯二甲酸酯; 高级氧化法; 联用技术

中图分类号 X703

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.20.014

Progress of the Removal of Phthalic Acid Esters in Water Environment

HUO Mingxin, SONG Guojing, YANG Wu, WU Di, ZHOU Yu, LÜ Tingting

School of Environment, Northeast Normal University, Changchun 130024, China

Abstract Phthalic acid esters (PAEs) have been widely used in plasticizers and personal care products in recent years, and become one of the most common pollutants in the environment. They have received an extensive attention because of a series of endocrine disrupting activities such as the (anti) estrogenic activity, the (anti) androgen activity and the (anti) thyroid hormone activity. The latest removal methods of PAEs in the aquatic environment are reviewed, with an overview of PAEs and their pollution situation in the aquatic environment worldwide. The advanced oxidation processes for the removal of PAEs and the endocrine disrupting effects during the processes are specially addressed, some important development methods for the removal of PAEs in the aquatic environment are proposed.

Keywords phthalic acid esters; advanced oxidation processes; combined technique

0 引言

邻苯二甲酸酯(PAEs)作为一种重要的化工原料已被广泛使用近 50a, 主要用作增塑剂^[1]以提高高分子聚合物的柔韧性、可加工性、持久性, 同时也被用在个人护理品(香水、洗涤剂、化妆品等)、特定的医疗器械、药物、涂料和工业塑料中。

由于 PAEs 与塑料分子间以氢键或范德华力连接, 因此容易迁移到环境中^[2]。近年来, PAEs 在河流、湖泊等多种水环境中都有检出^[6], 逐渐成为环境中常见的污染物。研究表明 PAEs 具有拟/抗雌激素活性^[4]、拟/抗雄激素活性^[5], 最近研究发现 PAEs 及其代谢产物还是潜在的甲状腺激素干扰物^[6], 干扰生物体内分泌系统的正常运转, 可严重威胁人类健康, 因此全面了解水环境中 PAEs 的污染现状, 提出有效的 PAEs 控制方法是非常必要的。

1 PAEs 概述

PAEs 由一个刚性平面芳环和两个可塑脂肪侧链组成, 其结构决定了 PAEs 的生殖毒性, 几种常见 PAEs 的化学结构如表 1 所示。Foster 等^[7]以发育期的 SD 大鼠为试验材料, 发现脂肪侧链含有 4~6 个碳的 PAEs 会诱导睾丸萎缩, 而脂肪侧链少于或多于 4~6 个碳的 PAEs, 并不显示出明显的诱导活性。Howdeshell 等^[8]研究了 PAEs 暴露对处于性别分化期的胎儿的影响, 得出同样的结构-活性关系。

相比其他 PAEs, 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)显示出更强的生殖毒性^[9]。在众多 PAEs 中 DEHP 是环境中最丰富的, 其溶解度较低且具有较长支链^[9], 年产量占全世界 PAEs 产量的 50%^[11], 它正逐渐成为城市污水和污泥中常见的有机污染物之一^[12], 已被美国 EPA 列

收稿日期: 2013-03-22; 修回日期: 2013-05-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(51238001); 中央高校基本科研业务费专项(11SSXT139)

作者简介: 霍明昕, 教授, 研究方向为水处理技术与理论研究, 电子邮箱: huomx097@nenu.edu.cn

为优先控制的污染物^[2]。在中国,DEHP已被列入《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)明确控制的非常规指标物质,标准规定其限值为 $8\mu\text{g/L}$ 。因DEHP具有生殖毒性,正逐渐被邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)等具有更长侧链的、低毒性的PAEs替代^[13]。DBP也是常见的PAEs之一,同样是美国EPA优先控制污染物之一,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定其限值为 $3\mu\text{g/L}$,它具有较弱的雌激素活性和抗雌激素效应,被认为是城市污水中广泛存在的有机污染物之一,很难通过常规活性污泥法去除^[14]。

表1 常见PAEs的性质

Table 1 Characteristics of several common PAEs

名称	CAS 编号	分子量	$\log K_{ow}$
DMP	131-11-3	194.2	1.61 ^[10]
DEP	84-66-2	222.2	2.38 ^[10]
DnOP	117-84-0	390.6	8.06 ^[10]
BBP	85-68-7	312.4	4.59 ^[10]
DBP	84-74-2	278.4	4.45 ^[10]
DEHP	117-81-7	390.6	7.50 ^[10]
DIDP	68515-49-1	446.7	10.0 ^[10]
DINP	68515-48-0	418.6	9.0 ^[10]

注: K_{ow} 为正辛醇/水分配系数。

Notes: K_{ow} means n-octanol/water partition coefficient.

2 PAEs 污染现状

PAEs与塑料分子间以氢键或范德华力连接,因而容易迁移到各种水体中,目前已在地表水^[15-20]、地下水^[21,22]、饮用水^[23,24]等水体中检出。Fromme等^[15]测定德国地表水、污水处理厂出水中PAEs的含量,发现DEHP是水体中主要的PAEs,其在地表水、污水厂出水中的浓度分别为 $0.33\sim 97.8\mu\text{g/L}$ 、 $1.74\sim 182\mu\text{g/L}$ 。Horn等^[16]调查加拿大圣劳伦斯河水中的DEHP,发现其浓度为 $180\mu\text{g/L}$ 。

中国各大水体都不同程度地受到PAEs污染,其中以DBP和DEHP的污染相对较重。Yuan等^[17]于2000年对台湾地区河水中的PAEs进行调查,发现台湾几条主要河流都严重受到DEHP和DBP污染,DEHP在河水中最大浓度可达 $18.5\mu\text{g/L}$,DBP在河水中浓度范围为 $1.0\sim 13.5\mu\text{g/L}$ 。张彦鹏等^[18]采集长江武汉段水体样品,测定水样中的DEHP和DBP的平均浓度分别为 1.437 和 $1.382\mu\text{g/L}$,同时分析认为长江武汉段河水中PAEs的主要来源是武汉市及周边地区塑料制品的生产和使用。沙玉娟等^[19]采集黄河中下游12个断面的水样,分析PAEs在黄河水体中的分布特征,结果表明在小浪底—东明桥之间,干流水相PAEs浓度范围为 $3.99\sim 45.45\mu\text{g/L}$,支流浓度远高于干流浓度。陆继龙等^[20]采集第二松花江中下游水样,分析得出第二松花江中下游PAEs主要以DBP和DEHP为主,浓度范围分别为 $\text{N.D.}\sim 5616.80\mu\text{g/L}$ 和 $\text{N.D.}\sim 1752.65\mu\text{g/L}$,含量明显高于上述水体。一般来说,地表水中PAEs含量为 $\mu\text{g/L}$ 级,而地下水中PAEs的含量要低于地表

水。王程等^[21]对武汉市地下水中PAEs含量进行测定,检出的PAEs种类主要有DBP、DEHP和邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP),最高浓度分别达 1023.8 、 481.0 、 237.8ng/L ,并确定了PAEs污染物的主要来源。张英等^[22]调查东莞地区地下水水样,发现该地区PAEs分布以邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP)和DEHP为主,并且地下水与地表水中PAEs的分布特征存在明显相似性。吴平谷^[23]、李玲^[24]等分别对杭州地区、宁夏地区的饮用水进行调查,发现饮用水也受到PAEs污染,并且也以DBP和DEHP为主,这表明传统工艺对于PAEs的去除效果并不明显,亟需采用多种深度饮用水处理技术,以生产更加优质、安全的饮用水。

水环境中的PAEs污染,尤其是饮用水中的PAEs污染引起了人们的广泛关注,学者们一直在努力尝试各种去除方法与技术,以期得到良好的去除效果。

3 水环境中PAEs的去除方法

3.1 吸附

吸附对于处理较大的含PAEs的废水是有效的。常见的吸附剂有活性炭、活性焦炭、碳分子筛、碳纤维、离子交换树脂、氢氧化镁、天然吸附剂(如烟煤、腐殖酸、海藻)等。近些年发展起来的新型材料相对于活性炭等传统吸附剂来说较易回收,因而在去除PAEs方面有着良好的发展前景^[25,26]。

Mohan等^[27]研究了在温度为 30°C ,搅拌速度为 100r/min ,pH值为7,活性炭浓度为 0.1g/L 的条件下活性炭对水溶液中邻苯二甲酸二乙酯(DEP)的吸附效果,结果表明活性炭对水环境中DEP的吸附速率常数随着时间的变化而变化,大致趋势为:DEP在水溶液中的去除速率开始比较迅速,随着时间的延长,去除速率逐渐降低,直到平衡,在 120min 吸附达到平衡。尽管活性炭常被用于PAEs污染物的去除,但当其吸附饱和和有机污染物后需要洗脱,再生成本较高且不利于环保。Fang等^[28]采用活性污泥和胞外聚合物(EPS)作为吸附剂,研究两种吸附剂对DEP和DBP的去除效率,结果表明活性污泥对DBP具有很强的吸附能力,其吸附效率可达99%,并且其吸附效率与DBP的初始浓度无关。但初始浓度却影响活性污泥对DEP的吸附,其吸附效率仅为 $24.5\%\sim 46.2\%$ 。EPS对DEP的去除效率为 $31.5\%\sim 38.8\%$,对DBP的去除效率可达 $58.8\%\sim 80\%$ 。活性污泥和EPS对DBP的吸附效率要高于DEP,可能原因是活性污泥对PAEs的去除效率随着PAEs疏水性的增加而增加,考虑到大量的PAEs,尤其DEHP的疏水性要比DBP更强,因此活性污泥被认为是去除实际污水中PAEs的比较有前景的吸附剂。王龙等^[29]采用液相共沉淀法制备新型无机功能材料Mg/Al水滑石,发现制得的吸附剂对邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、DEHP、邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)吸附行为符合Langmuir和Freundlich吸附等温方程,PAEs在Mg/Al水滑石上的吸附是色散力、诱导力、取向力和氢键力等多种作用力协同作用的结果。鉴于水滑石类材料热稳定性好,且吸附饱和后可高温再生,如果能优化其吸附性能和应用条

件,必将在水体 PAEs 去除方面显示出优势。

3.2 生物降解

生物降解技术以其效率高、成本低等显著优点而备受人们青睐。研究发现,假单胞菌^[29]和白腐真菌^[30]能高效降解 PAEs。在使用纯微生物降解 PAEs 基础上,部分学者采用固定化细菌和其他生物强化方法提高 PAEs 生物降解效率^[31]。采用生物降解方法处理实际废水中的 PAEs 正逐渐成为研究热点。

Huang 等^[32]采用厌氧-缺氧-好氧活性污泥处理系统研究水力停留时间(HRT)和污泥停留时间(SRT)对 DEHP 的去除情况,结果表明 HRT 在 5~14h 时对 DEHP 的去除无显著影响。然而,较长 HRT 增加了 DEHP 在系统内的积累,也增加了 DEHP 在污泥中的停留。较长 SRT 能够提高 DEHP 的降解率, SRT 为 10d 时,DEHP 的去除率仅为 88%,当 SRT 从 15d 增加到 25d 时,去除率高于 96%。营养物质(氮和磷)和 DEHP 去除的最优 HRT 和 SRT 分别为 8h 和 15d,此时,约 71%的 DEHP 通过活性污泥系统得到降解,26%累积在系统中,2%被排放到出水中,1%仍停留在污泥中。溶解氧对 DEHP 的去除有显著影响,研究发现厌氧、缺氧、好氧反应器对 DEHP 的去除效率分别为 15%,19%,62%。郑晓英等^[33]研究发现,污泥中 PAEs 好氧生物降解速率常数随 PAEs 相对分子质量的增大而减少,以分子连接性指数描述的空间结构参数是影响受试物好氧生物降解性能的重要因素。Kong 等^[34]取哈尔滨城市污水处理厂原污水和污水处理系统不同处理阶段的出水进行分析,结果表明通过厌氧/好氧(A/O)过程可去除大多数 PAEs。尽管生物降解 PAEs 的效率高于其他处理方法,但生物降解仍有一定局限性,主要是反应周期较长,且含有较长烷基链的 PAEs 很难通过生物降解,同时还有产生二次污染的风险^[35],单酯和邻苯二甲酸是 PAEs 的主要降解中间产物^[29,30]。

3.3 水解作用和光解作用

自然环境下 PAEs 的水解和光解作用速度非常慢^[36],自然环境中含长侧链的 PAEs 很难降解。但基于 PAEs 的水解特性和光解特性,已先后发展起来的光化学氧化等高级氧化工艺对 PAEs 的降解具有良好效果,并被广泛用于 PAEs 的去除。

Lertsirisopon 等^[36]评价了自然水体环境条件下水解作用和光解作用对 PAEs 去除的贡献,发现 pH 值对 DEHP 的水解和光解作用影响都不显著,尤其在中性 pH 值条件下,DEHP 几乎不发生水解和光解过程。而对于 DINP,即使在中性 pH 值条件下也能被有效降解。虽然 DINP 的产量和 DEHP 的相差不多,但环境中经常被检出的却是 DEHP,Lertsirisopon 等的研究在一定程度上解释了上述情况。自然环境下,尽管光降解速率不高,但由于水解速度较慢,光解作用仍然起主要作用。

3.4 高级氧化法

高级氧化法因其具有高效降解有机物的特点而逐渐成为处理 PAEs 研究的热点。其原理是加入或者产生能够氧化高度稳定的分子的高度反应性微粒·OH。·OH 具有很强的氧

化性,不但能完全矿化 PAEs,而且没有选择性。当然此法也有一定的缺陷,比如经高级氧化法处理后的 PAEs 的副产物仍具有内分泌干扰性,甚至比未氧化前毒性更大^[37]。因此,在处理过程中不应仅仅关注 PAEs 本身的去除情况,更应注意它经过处理后的内分泌干扰性,在这一领域应加强化学分析与生物测试结合的研究以全面评价各种处理方法的处理效果。

3.4.1 光化学氧化

光化学氧化是在光的辐射下降解有机物,主要包括光化学氧化法、光化学催化氧化法。这一领域的研究主要集中在操作参数的优化,催化剂的制备与合成,副产物的鉴别,处理前后雌激素活性变化的检测。

光化学氧化可分为直接紫外(UV)光解、UV/氧化剂间接光解,使用较普遍的氧化剂是 H₂O₂ 和 O₃。Lau 等^[38]研究了在波长为 254nm 的 UV 光照射下,DBP 在不同 pH 值下的直接光解情况,考察了反应动力学和降解机理,发现 90%的 DBP 能在 1h 内被降解,采用 254nm UV 光降解 DBP 是相对较迅速且清洁的处理方法,采用此方法既能降低毒性又能抑制雌激素活性。刘芃岩等^[39]研究发现以 UV/H₂O₂ 工艺降解 DMP,当 DMP 初始浓度为 10mg/L、H₂O₂ 浓度为 20mg/L 时,经光照 45min 后,DMP 的降解率可达 90%以上。Oh 等^[37]集中对比研究用低压汞灯 254nm 紫外照射的直接光解和间接光解(O₃/UV)DEP 的效果,研究表明臭氧辅助下的紫外光解效率由单一紫外降解的 22%提升到 93%,其原因可能是在降解过程中羟基自由基占主导。臭氧剂量为 4mg/(L·min)时,超过 93%的 DEP 都能被矿化,但因光解过程的不完全矿化产生副产物,使得即使 DEP 完全被去除,出水仍表现出弱的内分泌干扰活性。

光催化氧化是在光化学氧化基础上加入催化剂,可分为以紫外光-芬顿(Fenton)试剂为主的均相光催化和以 TiO₂ 半导体催化剂为主的非均相光催化。Yang 等^[40]研究 Fenton 试剂降解 DEP 的反应动力学,发现经 UV 照射,可大大提高 DEP 的降解率。非均相光催化处理 PAEs 是近年研究的热点,Kaneco 等^[41]研究悬浮态 TiO₂ 降解 DBP,确定最优催化剂浓度为 50μg/mL,温度为 20℃,pH 值为 6.0。Ooka^[42]等比较未经处理的和经水热法制备的 TiO₂ 柱状黏土降解 DBP、DEP、DMP,发现降解效率随 PAEs 疏水性的提高而得到加强,即 DBP>DEP>DMP。随后,又进一步比较了 4 种不同疏水性 TiO₂ 柱状黏土对 DBP 和 DMP 的降解,发现两种物质的降解随着黏土表面疏水性的提高(吸附能力也提高)而增强^[43]。Chang 等^[44]研究 Pt/Al₂O₃ 催化剂催化氧化 DMP,发现 Pt/Al₂O₃ 催化剂的加入可促进自由基的生成,处理效果优于 UV/O₃、Pt/O₃、O₃。由于反应条件的限制,光催化氧化同光化学氧化一样,在处理有机物时会产生多种副产物致使降解不够彻底,有时内分泌干扰性不但不降反而升高,这成为两种方法需要克服的问题。

3.4.2 臭氧氧化及催化臭氧氧化

臭氧是一种优良的氧化剂,反应条件温和,不产生二次污染,但是反应有很强的选择性^[45],氧化 PAEs 的能力非常有

限,需要采用其他高级氧化法催化臭氧氧化,提高臭氧利用效率,以提高污染物的矿化程度。

Li 等^[46]研究发现臭氧氧化降解 DBP 的速率与臭氧浓度成正比,而且在反应最初 15min 最快。同时发现矿化作用比氧化母体化合物要慢得多,是由于在反应过程中形成了与臭氧反应性较低的有机酸。Hammad 等^[47]研究了臭氧对废水中 DEHP 的去除情况,探讨了 pH 值、过渡金属离子、颗粒活性炭 (GAC) 对其去除的影响。发现 DEHP 的降解速率常数与臭氧衰减有良好的相关性 ($R^2=0.96$),表明臭氧分解成羟基自由基对于 DEHP 的去除作用非常大。Wen 等^[48]研究臭氧和 $\cdot\text{OH}$ 氧化 4 种 PAEs 的氧化动力学,经直接氧化法和竞争动力学法测得二级反应速率常数分别为 $0.06\text{--}0.1\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 和 $(3\text{--}5)\times 10^9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$,试验过程中选择 DEP 作为代表性物质,测定其在 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 过程中毒性的变化,发现经处理后抑制率从 36% 降到检测限以下,表明催化臭氧是一种非常有效的降解 DEP 及其毒性的方法,但不能将 DEP 完全矿化。研究发现单独臭氧法去除 PAEs 雌激素活性的能力较差^[49],目前研究正着眼于将臭氧和其他高级氧化法联用,如与 $\text{UV}^{[57]}$ 或者 $\text{UV}/\text{TiO}_2^{[46]}$ 联用可提高降解速率和矿化程度,最终实现降低水中内分泌干扰效应的目的。

3.4.3 超声波氧化

超声波氧化高效、无二次污染,是一种有潜力的均相催化技术^[50]。目前对超声降解 PAEs 的研究还较少,Yim 等^[51]研究了 200kHz 下 DMP、DEP、DBP 的降解情况,发现所研究物质的降解速率都符合假一级动力学,相应的半衰期分别为 17.9, 11.8, 6.9min,气液接触面 (pH 值为 4~11) 或者空化泡 (pH 值 > 11) 是其反应点。2004 年,Psillakis 等^[52]研究了 6 种 PAEs 在 80kHz 的降解情况,发现高分子量的 DBP、邻苯二甲酸苯甲基丁基酯 (BBP)、DEHP 在 30~60min 被完全去除,弱疏水性的 DMP、DEP 更耐超声处理,需要延长超声降解时间才可被去除。通过加入 NaCl 可降低溶解度,从而提高极性强的 DMP、DEP、DBP、BBP 的降解速率,另一方面,加盐可改变蒸汽压从而使空化泡数量减少,导致非极性酯类如 DEHP、DOP 的降解效率降低。李花等^[53]采用频率为 20kHz 的低频超声降解 DMP,发现降解效果较差。超声降解有机物的程度有限,外加芬顿试剂可催化超声氧化,有机物的降解率明显提高。

3.5 微波催化氧化

微波是指波长为 1mm 到 1m 之间 (频率为 300~300000MHz) 的电磁波,具有物理、化学和生物学的效应,但目前最常用的是微波加热。20 世纪 80 年代后期将微波应用于水处理,通过微波辐照降低水中有机污染物浓度,特点是快速、高效、无污染^[54]。微波处理常与活性炭及一些具有磁性的过渡金属等催化剂建立微波诱导催化反应,提高污染物去除率。张国宇等^[55]研究在活性炭存在下利用微波辐照处理邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 生产废水的可行性,DOP 氧化分解过程发生在活性炭催化剂表面,是活性炭吸附-微波诱导氧化协同作用的结果,此法操作方便,反应彻底,无二次污染,为处

理 DOP 提供了一种新型物理化学处理技术。田园等^[56]以活性炭为催化剂,采用微波辐照处理高浓度 DOP 生产废水,考察各种因素对废水 COD 去除率的影响,经过优化各种条件,COD 去除率可达到 86.3%,同时发现再生后的活性炭可重复利用。

3.6 高能辐照技术

高能辐照技术氧化水中有机有毒污染物能力较强,可同时处理众多难降解污染物,可以不添加任何化学药剂,不产生二次污染^[57],在水处理方面具有一定的研究和应用价值。辐照技术根据辐照源类型不同一般可分为两类,即来自 ^{60}Co 辐照源的 γ 辐照和来自电子加速器的高能电子束。赵永富等^[58]以 DMP、DEP 和 DBP 为研究对象进行 γ 辐照降解研究,发现这 3 种 PAEs 能被 γ 射线有效降解,辐照剂量为 0.8kGy 时,12mg/L DMP、DEP 和 DBP 降解率分别为 96.6%、94.5% 和 86.2%,要实现 PAEs 的完全去除还需要更高剂量的辐照。研究还发现在不添加任何氧化剂的前提下,采用 0.1~0.2kGy 剂量辐照可使饮用水中微量 DMP、DEP、DBP 完全去除。刘宁等^[59]研究了 DBP 在氧化 (乙腈/水)、还原 (甲醇/水、特丁醇/水)、纯水 3 种体系下的电子束辐照降解效应,DBP 辐照降解遵循一级动力学方程。在辐照剂量仅为 0.5kGy, DBP 浓度为 7.8mg/L 时,除特丁醇/水溶液外, DBP 降解率已达 85% 以上,表明电子束是降解 DBP 的一种有效方法,对 DBP 电子束辐照降解机理的初步探讨认为,电子束辐照过程非常复杂,有氧化反应、聚合反应等多种反应发生。为提高高能辐照去除 PAEs 的能效,赵永富等^[57]研究了影响辐照去除能效的主要因素,发现在试验浓度范围内 (2.5~40mg/L),就某类 PAEs 而言,影响辐照降解能效的主要因素是 PAEs 初始浓度、体系 pH 值和共存物质,射线类型和气氛条件的作用次之,其中 γ 射线辐照比电子束辐照能量利用率更高,说明辐照存在剂量率效应。与常规高级氧化技术相比,高能辐照技术更快速、彻底、清洁。当前废旧放射源收储是 γ 辐照亟待解决的难题^[58],而电子束辐照因无废源处理之忧已成为辐照加工业的未来发展方向^[58]。

3.7 联用技术

除了目前使用较多的生物降解、高级氧化等方法外,生物方法与物理化学方法的联用技术近年来受到研究者的广泛关注,将二者联用可充分发挥各自的优势,提高处理效率、降低处理成本,是未来水环境中 PAEs 处理的重要发展方向。

Li 等^[60]比较研究了经普通臭氧处理、颗粒活性炭催化臭氧处理与生物处理联用这两种技术对 DMP、DEP、DBP、DEHP 的去除情况。结果发现使用活性炭预氧化提高了出水的可生物降解性,生物处理后的出水中 DMP 和 DEP 几乎得到 100% 的去除。Chen 等^[61]使用光-芬顿处理与生物处理联用去除废水中的 DEHP,发现经过光-芬顿预处理的含 DEHP 的废水毒性降低。经光-芬顿法预处理后的出水是可生物降解的,随后进入生物处理系统进行处理,DEHP 能达到完全的矿化。说明光-生物联用系统对于含 DEHP 废水的处理是有效的,而且也是一种非常有潜力的方法。

4 展望

有关 PAEs 的去除研究已经取得一定进展, 吸附对于处理较大的含 PAEs 的废水是有效的, 但吸附剂的回收利用问题限制了它的广泛应用。生物降解处理 PAEs 效率高、成本低, 但反应周期较长, 也有产生二次污染的风险。高级氧化能够快速降解 PAEs, 对 PAEs 的矿化程度较高, 但此法成本较高, 且大多停留在实验室阶段, 经此法处理后的出水仍具有内分泌干扰性。微波催化氧化和高能辐照技术是新兴的处理技术, 可不添加化学药剂, 不产生二次污染, 但目前对这些新兴技术的研究还较少, 能否应用于实际中仍需进一步探索研究。

未来对于 PAEs 处理的研究重点应包括: 处理过程中更关注 PAEs 及其降解副产物的内分泌干扰效应的变化, 加强化学分析与生物测试结合这一领域的研究以全面评价各种处理方法的处理效果; 开发可回收利用、吸附性能优越的吸附材料; 尽量选择合适的处理技术以达到对环境影响程度最小的目标, 生物处理和物理法或化学法联用将是未来水环境中 PAEs 处理的重要发展方向; 加大对新兴技术的研究力度, 以期在实际工程中得到广泛应用。

参考文献 (References)

- [1] Murphy J. Additives for plastics handbook [M]. 2nd ed. New York: Elsevier, 2001.
- [2] 郑晓英, 周玉文, 王俊安. 城市污水处理厂中邻苯二甲酸酯的研究[J]. 给水排水, 2006, 32(3): 19-22.
Zheng Xiaoying, Zhou Yuwen, Wang Jun'an. Water & Wastewater Engineering, 2006, 32(3): 19-22.
- [3] 倪明. 邻苯二甲酸酯的污染现状及去除研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(4): 9-10.
Ni Ming. Technology of Water Treatment, 2010, 36(4): 9-10.
- [4] Jobling S, Reynolds T, White R, et al. A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic[J]. Environmental Health Perspectives, 1995, 103(6): 582-587.
- [5] Christen V, Crettaz P, Oberli-Schrämli A, et al. Some flame retardants and the antimicrobials triclosan and triclocarban enhance the androgenic activity *in vitro*[J]. Chemosphere, 2010, 81(10): 1245-1252.
- [6] Li N, Wang D H, Zhou Y Q, et al. Dibutyl phthalate contributes to the thyroid receptor antagonistic activity in drinking water processes [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(17): 6863-6868.
- [7] Foster P M, Lake B G, Cook M W, et al. Structure-activity requirements for the induction of testicular atrophy by butyl phthalates in immature rats: Effect on testicular zinc content [J]. Advances in Experimental Medicine and Biology, 1981, 136(part A): 445-452.
- [8] Howdeshell K L, Wilson V S, Furr J, et al. A mixture of five phthalate esters inhibits fetal testicular testosterone production in the Sprague Dawley rat in a cumulative, dose additive manner[J]. Toxicological Sciences, 2008, 105(1): 153-165.
- [9] Gray T J B, Gangolli S D. Aspects of the testicular toxicity of phthalate esters[J]. Environmental Health Perspectives, 1986, 65: 229-235.
- [10] Staples C A, Peterson D R, Parkerton T F. The environmental fate of phthalate esters: A literature review[J]. Chemosphere, 1997, 35(4): 667-749.
- [11] Lunberg P, Hogberg J, Garberg P, et al. Diethylhexyl phthalate [R]. Geneva: World Health Organization, 1992.
- [12] Scrimshaw M D, Lester J N. Fate and behaviour of endocrine disrupters in sludge treatment and disposal[C]//Birkett J W, Lester J N. Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. Washington DC: Lewis Publishers, 2003: 145-176.
- [13] Wittassek M, Wiesmuller G A, Koch H M, et al. Internal phthalate exposure over the last two decades—a retrospective human biomonitoring study [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2007, 210(3-4): 319-333.
- [14] Wang J L, Liu P, Shi H C, et al. Kinetics of phthalic acid ester degradation by acclimated activated sludge[J]. Process Biochemistry, 1997, 32(7): 567-571.
- [15] Fromme H, Kuchler T, Otto T, et al. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment [J]. Water Research, 2002, 36(6): 1429-1438.
- [16] Horn O, Nalli S, Cooper D G, et al. Plasticizer metabolites in the environment[J]. Water Research, 2004, 38(17): 3693-3698.
- [17] Yuan S Y, Liu C, Liao C S, et al. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments[J]. Chemosphere, 2002, 49: 1295-1299.
- [18] 张彦鹏, 周爱国, 刘存富, 等. 长江流域武汉段水体中邻苯二甲酸酯含量研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(11): 130-134.
Zhang Yanpeng, Zhou Aiguo, Liu Cunfu, et al. Environmental Science & Technology, 2011, 34(11): 130-134.
- [19] 沙玉娟, 夏星辉, 肖翔群. 黄河中下游水体中邻苯二甲酸酯的分布特征[J]. 中国环境科学, 2006, 26(1): 120-124.
Sha Yujuan, Xia Xinghui, Xiao Xiangqun. China Environmental Science, 2006, 26(1): 120-124.
- [20] 陆继龙, 郝立波, 王春珍, 等. 第二松花江中下游水体邻苯二甲酸酯分布特征[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(12): 35-37.
Lu Jilong, Hao Libo, Wang Chunzhen, et al. Environmental Science & Technology, 2007, 30(12): 35-37.
- [21] 王程, 刘慧, 蔡鹤生, 等. 武汉市地下水中酞酸酯污染物检测及来源分析[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(10): 118-122.
Wang Cheng, Liu Hui, Cai Hesheng, et al. Environmental Science & Technology, 2009, 32(10): 118-122.
- [22] 张英, 孙继朝, 陈玺, 等. 东莞地下水邻苯二甲酸酯分布特征及来源探讨[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(8): 57-61.
Zhang Ying, Sun Jichao, Chen Xi, et al. Environmental Pollution & Control, 2011, 33(8): 57-61.
- [23] 吴平谷, 韩关根, 王惠华, 等. 饮用水中邻苯二甲酸酯类的调查[J]. 环境与健康杂志, 1999, 16(6): 338-339.
Wu Pinggu, Han Guangen, Wang Huihua, et al. Journal of Environment and Health, 1999, 16(6): 338-339.
- [24] 李玲, 田晓梅, 张霞, 等. 宁夏地区饮用水中邻苯二甲酸酯类污染现状研究[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(11): 984-986.
Li Ling, Tian Xiaomei, Zhang Xia, et al. Journal of Environment and Health, 2010, 27(11): 984-986.
- [25] 王龙, 高旭, 郭劲松, 等. Mg/Al 水滑石对水中痕量邻苯二甲酸酯的吸附性能[J]. 重庆大学学报, 2010, 22(7): 91-96.
Wang Long, Gao Xu, Guo Jinsong, et al. Journal of Chongqing University, 2010, 22(7): 91-96.
- [26] 王龙, 高旭, 郭劲松, 等. Mg/Al 水滑石对水中痕量邻苯二甲酸酯的吸附动力学和热力学[J]. 环境工程学报, 2011, 5(11): 2537-2548.
Wang Long, Gao Xu, Guo Jinsong, et al. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(11): 2537-2548.
- [27] Mohan S V, Shailaja S, Krishna M R, et al. Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1-2):

- 278–282.
- [28] Fang H H P, Zheng H H. Adsorption of phthalates by activated sludge and its biopolymers[J]. *Environmental Technology*, 2004, 25(7): 757–761.
- [29] Lee S M, Lee J W, Koo B W, et al. Dibutyl phthalate biodegradation by the white rot fungus, *Polyporus brumalis*[J]. *Biotechnology Bioengineering*, 2007, 97(6): 1516–1522.
- [30] Xu X R, Li H B, Gu J D. Biodegradation of an endocrine-disrupting chemical di-n-butyl phthalate ester by *Pseudomonas fluorescens* B-1 [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2005, 55(1): 9–15.
- [31] Wang J L, Liu P, Qian Y. Biodegradation of phthalic acid esters by immobilized microbial cells[J]. *Environment International*, 1997, 23(6): 775–782.
- [32] Huang M, Li Y, Gu G. The effects of hydraulic retention time and sludge retention time on the fate of di-(2-ethylhexyl) phthalate in a laboratory-scale anaerobic-anoxic-aerobic activated sludge system[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(17): 8107–8111.
- [33] 郑晓英, 周玉文, 王俊安. 污泥中邻苯二甲酸酯生物降解性与化学结构的相关性[J]. *工业用水与废水*, 2006, 37(5): 13–16.
Zheng Xiaoying, Zhou Yuwen, Wang Jun'an. *Industrial Water & Wastewater*, 2006, 37(5): 13–16.
- [34] Kong X J, Li D, Cao L Q, et al. Evaluation of municipal sewage treatment systems for pollutant removal efficiency by measuring levels of micropollutants[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(1): 59–66.
- [35] 李海涛, 黄岁樑. 水环境中邻苯二甲酸酯的迁移转化研究[J]. *环境污染与防治*, 2006, 28(11): 853–858.
Li Haitao, Huang Suiliang. *Environmental Pollution & Control*, 2006, 28(11): 853–858.
- [36] Lertsrisopon R, Soda S, Sei K, et al. Abiotic degradation of four phthalic acid esters in aqueous phase under natural sunlight irradiation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(3): 285–290.
- [37] Oh B S, Jung Y J, Oh Y J, et al. Application of ozone, UV and ozone/UV processes to reduce diethyl phthalate and its estrogenic activity[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 367(2–3): 681–693.
- [38] Lau T K, Chu W, Graham N. The degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: A photolysis and product study [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(8): 1045–1053.
- [39] 刘凡岩, 冯关涛, 刘金巍, 等. 邻苯二甲酸酯的光降解研究[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(5): 1049–1055.
Liu Pengyan, Feng Guantao, Liu Jinwei, et al. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(5): 1049–1055.
- [40] Yang G P, Zhao X K, Sun X J, et al. Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 126(1–3): 112–118.
- [41] Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T, et al. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution—kinetics, mineralization and reaction mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 125(1): 59–66.
- [42] Ooka C, Yoshida H, Horio M, et al. Adsorptive and photocatalytic performance of TiO₂ pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 41(3): 313–321.
- [43] Ooka C, Yoshida H, Suzuki K, et al. Highly hydrophobic TiO₂ pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 67(2–3): 143–150.
- [44] Chang C C, Chiu C Y, Chang C Y, et al. Combined photolysis and catalytic ozonation of dimethyl phthalate in a high-gravity rotating packed bed[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1): 287–293.
- [45] 颜高峰, 杨哲, 陈力行, 等. 吸附催化臭氧氧化去除造纸废水中特征污染物的研究[J]. *水处理技术*, 2010, 36(4): 89–96.
Yan Gaofeng, Yang Zhe, Chen Lixing, et al. *Technology of Water Treatment*, 2010, 36(4): 89–96.
- [46] Li L, Zhu W, Chen L, et al. Photocatalytic ozonation of dibutyl phthalate over TiO₂ film [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, 175 (2–3): 172–177.
- [47] Hammad K M, Jung J Y. Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(4): 690–696.
- [48] Wen G, Ma J, Liu Z Q, et al. Ozonation kinetics for the degradation of phthalate esters in water and the reduction of toxicity in the process of O₃/H₂O₂[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 195: 371–377.
- [49] Snyder S A, Wert E C, Rexing D J, et al. Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater[J]. *Ozone-Science and Engineering*, 2006, 28(6): 445–460.
- [50] 郭文娟, 张光明, 马军. 超声波催化臭氧去除滤后水中有害有机物[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(11): 54–56.
Guo Wenjuan, Zhang Guangming, Ma Jun. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(11): 54–56.
- [51] Yim B, Nagata Y, Maeda Y. Sonolytic degradation of phthalic acid esters in aqueous solutions: Acceleration of hydrolysis by sonochemical action [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106(1): 104–107.
- [52] Psillakis E, Mantzavinos D, Kalogerakis N. Monitoring the sonochemical degradation of phthalate esters in water using solid-phase microextraction[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(7): 849–857.
- [53] 李花, 沈耀良. 超声波/Fenton 工艺降解微量邻苯二甲酸二甲酯和壬基酚效能的研究[J]. *环境污染与防治*, 2012, 34(10): 66–70.
Li Hua, Shen Yaoliang. *Environmental Pollution & Control*, 2012, 34(10): 66–70.
- [54] 于美波, 陈红英, 王增长. 水中邻苯二甲酸酯类内分泌干扰物的去除方法[J]. *山西能源与节能*, 2010(2): 62–64.
Yu Meibo, Chen Hongying, Wang Zengzhang. *Shanxi Energy and Conservation*, 2010(2): 62–64.
- [55] 张国宇, 王鹏, 姜思朋, 等. 微波辐射处理酯化废水的工艺技术研究 [J]. *给水排水*, 2004, 30(8): 61–64.
Zhang Guoyu, Wang Peng, Jiang Sipeng, et al. *Water & Wastewater Engineering*, 2004, 30(8): 61–64.
- [56] 田园, 陈广春, 陈帅. 微波辐射处理高浓度邻苯二甲酸二辛酯生产废水[J]. *化工环保*, 2007, 27(5): 449–451.
Tian Yuan, Chen Guangchun, Chen Shuai. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2007, 27(5): 449–451.
- [57] 赵永富, 郑正, 汪昌保, 等. 高能辐射去除饮用水中邻苯二甲酸酯的影响因素[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(3): 430–435.
Zhao Yongfu, Zheng Zheng, Wang Changbao, et al. *China Environmental Science*, 2013, 33(3): 430–435.
- [58] 赵永富, 郑正, 郑宾国, 等. 辐射去除饮用水中的内分泌干扰物 PAEs [J]. *核技术*, 2012, 35(9): 680–684.
Zhao Yongfu, Zheng Zheng, Zheng Binguo, et al. *Nuclear Techniques*, 2012, 35(9): 680–684.
- [59] 刘宁, 徐刚, 吴明红, 等. 邻苯二甲酸二丁酯的电子束辐射降解[J]. *核技术*, 2008, 31(3): 209–213.
Liu Ning, Xu Gang, Wu Minghong, et al. *Nuclear Techniques*, 2008, 31(3): 209–213.
- [60] Li L, Zhu W, Zhang P, et al. AC/O₃-BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 135: 129–133.
- [61] Chen C Y, Wu P S, Chung Y C. Coupled biological and photo-Fenton pretreatment system for the removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from water[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(19): 4531–4534.

(责任编辑 王媛媛)