

二氧化钛复合

光催化剂吸附/光催化降解
协同去除新型有机污染物

罗利军 潘学军 蒋峰芝 著

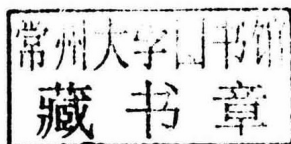
非外借



科学出版社

二氧化钛复合光催化剂吸附/光催化降解协同去除新型有机污染物

罗利军 潘学军 蒋峰芝/著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书介绍二氧化钛复合光催化剂吸附/光催化降解协同去除新型有机污染物代表双酚 A 和 17 α -乙炔基雌二醇。主要综述新型有机污染物的危害、污染现状、去除方法以及吸附/光催化协同技术去除这类污染物的研究进展。重点介绍 7 种二氧化钛复合光催化剂的制备、结构以及与吸附/光催化降解性能之间的关系,为环境中低浓度、难生物降解的新型有机污染物的有效去除提供可能。

本书可作为高等院校环境、材料、化学等专业本科生和研究生的课外读物,也可供相关领域的科研工作者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

二氧化钛复合光催化剂吸附/光催化降解协同去除新型有机污染物/罗利军, 潘学军, 蒋峰芝著. —北京: 科学出版社, 2019. 9

ISBN 978-7-03-060537-5

I. ①二… II. ①罗… ②潘… ③蒋… III. ①二氧化钛—光催化剂—吸附法—应用—有机污染物—污染防治②二氧化钛—光催化剂—有机物降解—应用—有机污染物—污染防治 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 028469 号

责任编辑: 郑述方/责任校对: 彭 映
责任印制: 罗 科/封面设计: 墨创文化

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

成都锦瑞印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 9 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2019 年 9 月第一次印刷 印张: 9 1/4

字数: 200 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

低浓度、高毒性新型有机污染物的污染控制是环境领域关注和治理的热点和难点问题。这类污染物包括药物、个人护理品、内分泌干扰物、表面活性剂、消毒副产物、农药、阻燃剂和各种工业添加剂。其中，环境中高毒性、低浓度、疏水性的环境内分泌干扰物（endocrine disrupting chemicals, EDCs）对人类健康和生态环境带来极大危害。二氧化钛（ TiO_2 ）光催化是一种绿色、环保及最有前途的水处理技术之一。然而，由于 TiO_2 的低比表面积和亲水性使其对疏水性的 EDCs 基本没有吸附能力，只有在高浓度的情况下，利用 TiO_2 处理水中 EDCs 才能取得较好的降解效果，而实际每升水体中只有几纳克到几微克，远达不到实验降解的浓度要求，所以实际处理效果不佳。为了解决这个问题，制备具有吸附能力的 TiO_2 复合光催化剂降解水中低浓度的环境内分泌干扰物成为目前研究的重要课题。

本书共分 10 章，主要综述 EDCs 及其去除方法以及吸附/光催化协同技术去除这类污染物的进展。重点阐述 TiO_2 /疏水改性沸石（介孔硅）、 TiO_2 /石墨烯和 TiO_2 /生物质炭三种类型光催化剂的合成、结构表征以及通过吸附/光催化降解协同去除新型有机污染物。讨论这三类催化剂的制备和降解条件的优化以及复合材料的微观结构与吸附/光催化降解性能之间的内在关系。

本书主要内容是著者多年从事 EDCs 的分析检测、环境化学行为研究、纳米材料的合成和表征以及利用纳米材料通过吸附/光催化技术去除这类污染物的研究成果，同时也参考了国内外学者的最新研究成果。其中第 3 章由张学嘉完成，第 7 章、第 8 章由杨焜完成，其余各章由罗利军完成，全书由潘学军、蒋峰芝、罗利军和赵世民负责总体规划和统稿。

本书著写工作得到了许多专家、学者的帮助和支持，并提供了很多宝贵建议及意见，著者对他们表示衷心的感谢，对引用相关文献的作者致以由衷的谢意。

本书由云南民族大学高水平民族大学建设学院特区项目资助出版，同时感谢国家自然科学基金项目（21763032，21767030）、云南省应用基础研究计划重点项目（2013FA005）和云南省自然科学基金面上项目（2016FB014）在研究内容方面给予的资助。

由于著者水平有限，书中难免会有疏漏之处，恳请读者批评指正。

著者

2018年10月

目 录

第 1 章 环境内分泌干扰物概述	1
1.1 环境内分泌干扰物	1
1.2 双酚 A、17 β -雌二醇和 17 α -乙炔基雌二醇简介	3
1.2.1 双酚 A、E2 和 EE2 的性质	3
1.2.2 双酚 A、E2 和 EE2 在水体中的污染现状	4
1.2.3 双酚 A、E2 和 EE2 的危害	5
1.2.4 EDCs 的去除方法	6
1.3 吸附-光催化协同去除有机污染物的研究进展	14
1.3.1 分子筛/TiO ₂ 复合光催化剂	15
1.3.2 碳质材料/TiO ₂ 复合光催化剂	17
1.3.3 吸附剂类载体负载 TiO ₂ 的制备方法	21
1.4 目的和意义	24
参考文献	24
第 2 章 实验部分	35
2.1 实验材料及仪器设备	35
2.1.1 实验材料	35
2.1.2 仪器设备	36
2.2 实验方法	36
2.2.1 TiO ₂ 复合光催化剂的制备	36
2.2.2 结构表征	37
2.2.3 吸附和光催化性能测试	39
2.2.4 双酚 A 和 EE2 分析方法的建立	39
2.2.5 吸附和光催化降解相关计算	40
第 3 章 TiO ₂ /改性 H β 复合材料对双酚 A 的去除研究	42
3.1 引言	42
3.2 实验部分	42

3.2.1	改性 H β (50)沸石的制备	42
3.2.2	TiO ₂ /改性 H β (50)复合材料的制备	43
3.3	结果与讨论	43
3.3.1	XRD 分析	43
3.3.2	XRF 分析	44
3.3.3	比表面积分析	44
3.3.4	SEM 分析	45
3.3.5	TEM 及 EDS 分析	45
3.4	TiO ₂ /改性 H β 复合材料对双酚 A 的去除研究	47
3.4.1	TiO ₂ 与改性 H β 沸石载体的质量比例对 TiO ₂ /改性 H β 复合材料性能的影响	47
3.4.2	H β (50)沸石改性前后负载 TiO ₂ 复合材料的吸附—光催化性能研究	48
3.4.3	TiO ₂ /T-H β (50)复合材料对双酚 A 的去除研究	49
3.5	本章小结	50
	参考文献	50
第 4 章 TiO₂/苯基介孔硅核/壳光催化剂的制备及吸附/光催化降解双酚 A 的研究		51
4.1	引言	51
4.2	实验部分	51
4.2.1	TiO ₂ /苯基介孔硅核/壳材料的制备	51
4.2.2	吸附双酚 A 研究	52
4.3	结果与讨论	52
4.3.1	结构表征	52
4.3.2	核/壳光催化剂对双酚 A 的吸附研究	56
4.3.3	核/壳光催化剂对双酚 A 的光催化降解性能研究	56
4.4	本章小结	58
	参考文献	58
第 5 章 TiO₂/还原氧化石墨烯复合光催化剂的制备及吸附/光催化降解双酚 A 的研究		60
5.1	引言	60

5.2	实验部分	60
5.2.1	氧化石墨的合成	60
5.2.2	氧化石墨烯溶液的制备	61
5.2.3	TiO ₂ /还原氧化石墨烯复合光催化剂的制备	61
5.3	结果与讨论	62
5.3.1	表征与分析	62
5.3.2	吸附和光催化性能研究	66
5.4	本章小结	71
	参考文献	72
第6章	水热合成表面氟化 TiO₂/RGO 复合光催化剂及吸附/光催化降解双酚 A 的研究	74
6.1	引言	74
6.2	实验部分	74
6.3	结果与讨论	75
6.3.1	材料的表征与分析	75
6.3.2	吸附和光催化性能研究	82
6.4	本章小结	91
	参考文献	92
第7章	TiO₂/RGO 复合光催化剂的制备及其降解 EE2 的研究	95
7.1	引言	95
7.2	实验部分	95
7.3	结果与讨论	95
7.3.1	表征与分析	95
7.3.2	复合光催化剂的性能研究	100
7.4	本章小结	105
	参考文献	105
第8章	表面氟化 TiO₂/RGO 复合光催化剂的制备及其降解 EE2 的研究	107
8.1	引言	107
8.2	实验部分	107

8.3	结果与讨论	108
8.3.1	表征与分析	108
8.3.2	复合光催化剂的性能研究	112
8.4	本章小结	117
	参考文献	118
第9章	生物模板法制备 TiO₂/木炭复合光催化剂及吸附/光催化降解协同去除双酚 A 的研究	120
9.1	引言	120
9.2	实验部分	121
9.2.1	生物模板的前处理	121
9.2.2	TiO ₂ /木炭复合光催化剂的制备	121
9.3	结果与讨论	122
9.3.1	表征与分析	122
9.3.2	吸附/光催化协同去除水中双酚 A 研究	129
9.4	本章小结	132
	参考文献	133
第10章	结论与展望	136
10.1	结论	136
10.2	展望	139

第 1 章 环境内分泌干扰物概述

1.1 环境内分泌干扰物

环境的持续恶化是 21 世纪的主题之一，大气污染和水污染一直是困扰我们的两大问题，已严重影响了人们的日常生活和生存空间。在这种背景下，环境污染的防治必然成为社会关注的热点和重点。作为环境工作者，控制污染，保护环境，开发高效节能、绿色环保安全的技术是工作重点，也是义不容辞的责任。我国水资源总量为 2.8 万亿 m^3 ，水资源总量占世界第 6 位，但由于人口基数大，人均占有量很低，约为世界人均的 1/4，使得我国是 13 个人均水资源极度匮乏的国家之一。然而，在日常生产和生活中，大量有毒有害污染物通过废水、废气、废渣和农药等多种途径不断进入水体，造成水体严重污染。有媒体报道指出，中国城市水域受污染率高达 90% 以上，已经严重影响人们的生产和生活，甚至直接威胁到人体健康和生物的生存。因此，水污染的防治已经成为社会和国家的重点工作之一。目前，种类繁多的人用与兽用药物、个人护理品、内分泌干扰物、表面活性剂、全氟化合物、饮用水消毒副产物、农药、溴化阻燃剂和各种工业添加剂等微污染物引起了环境科学工作者和社会的广泛关注，是未来水污染治理重点关注的领域。其中，环境内分泌干扰物（endocrine disrupting chemicals, EDCs）是指由于介入生物体内荷尔蒙的合成、分泌、体内输送、结合、反应或消除，干扰生物体正常性的维持，从而危害生殖、发育或行为等生物过程的外源性化学物质^[1]。1996 年，Colborn^[2] 等所著的 *Our Stolen Future* 揭露了生物体长期暴露于低浓度而且具有类激素功能的化学物质时，将可能会出现发育异常、生殖障碍及代谢紊乱等症状，该书出版后引起了许多发达国家和地区对 EDCs 的关注。1998 年，欧洲环境毒理学和化学学会将 EDCs 列为当年年会的重要主题，在这之后，日本、美国、经济合作与发展组织以及世界野生动物基金会等相继对环境中 EDCs 的污染现状、分布特征、环境风险及环境管理等作了相关的讨论和总结，并提出了研究和治理 EDCs 的整体规划和实施方案^[3]。2000 年，英国皇家学会出版的 *Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs)* 一书中，EDCs 被认为是对人类和动物内分泌系统的正常功能造成恶性影响的物质。大量野外研究表明：在鱼类、两栖类、鸟类和哺乳动物中都发现了与 EDCs 效应直接相关的生物损害，如出现生殖紊乱和性器官变形、性逆转及引起雌性化等相关问题。环境中的许多化学物质具有内分泌干扰作用（表 1.1），这些化合物性质差异极

大,既有难降解的持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) (如多氯联苯、二噁英、有机氯农药等),又有易分解的动物及人类排泄的激素、生育控制药物 (类固醇类,图 1.1)、塑料添加剂及洗涤剂降解产物 (酚类,图 1.2)、天然植物激素、极性除草剂、杀虫剂、微生物毒素以及某些重金属等。

表 1.1 EDCs 的分类

类别	举例
植物雌激素	香豆雌酚、染料木黄酮和玉米赤霉烯酮等
天然雌激素	雌酮、 17β -雌二醇和雌三醇等
人工合成药用雌激素	己烯雌酚、 17α -乙炔基雌二醇、己烷雌酚、炔雌醇、炔雌醚和溴奈酚等
烷基酚及双酚类化合物	壬基酚、辛基酚、枯烯基酚、双酚 A 和双酚 F 等
农药类	六六六、对硫磷、甲草胺、杀草强、多菌灵、六氯苯、林丹 (β -666)、灭蚁灵、灭敌威和二溴氯丙烷等
邻苯二甲酸酯类	邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯三甲酸二 (2-乙基) 己酯和邻苯二甲酸苄酯等
多溴联苯与二噁英类	多溴联苯、多氯联苯、二噁英、呋喃类和苯并芘等
表面活性剂	烷基酚聚氧乙烯醚等
重金属类	铅、镉、汞、砷和三丁基锡等

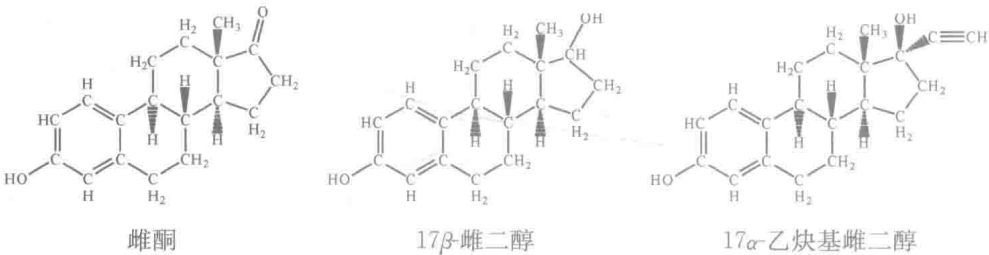


图 1.1 类固醇类 EDCs 的化学结构

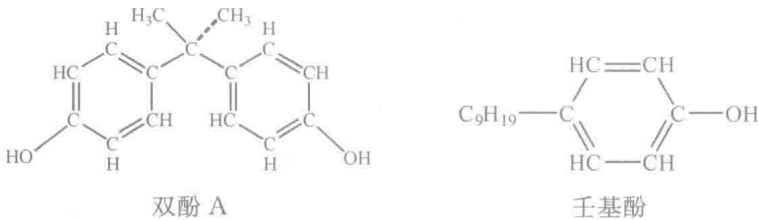


图 1.2 酚类 EDCs 的化学结构

从表 1.1 可知,EDCs 部分来自自然释放的植物雌激素,但更多的是人为排放,如农药生产、化学工业合成及使用过程中产生的工业废水排放,人畜排泄的尿液、粪便中含有的荷尔蒙和人工甾体类有机物 (避孕药等)。这些 EDCs 在每升水体中的浓度不定,通常以纳克或微克计。它们具有毒性持久性、危害潜伏性、毒性大、浓度低、疏水性强,可通过食物链富集,逐级放大,对野生生物和食物链高端的人

类的健康生存及持续繁衍构成严重威胁。野外调查和实验室研究表明^[4,5]：EDCs能够造成动物生殖紊乱、性器官变异、性逆转和雌性化等生物损坏，导致人类不孕不育、肥胖、糖尿病、免疫功能下降、心脏病、肿瘤及神经缺陷等疾病的发生率增加。其中， 17β -雌二醇和 17α -乙炔基雌二醇分别是雌激素效应最强的天然雌激素和人工合成药用雌激素，雌激素相对活性分别为100和246，即使在极低浓度下（ng/L）均有很强的内分泌干扰效应。

1.2 双酚 A、 17β -雌二醇和 17α -乙炔基雌二醇简介

1.2.1 双酚 A、E2 和 EE2 的性质

双酚 A、 17β -雌二醇（E2）和 17α -乙炔基雌二醇（EE2）分别是化工原料、天然雌激素和人工合成激素的代表。它们的分子结构如图 1.1 和图 1.2 所示，其理化性质如表 1.2 所示。从表 1.2 可知，双酚 A 常温下是白色结晶鳞片，通常易溶于乙醇、丙酮、乙醚和苯等有机溶剂，难溶于水，是一种疏水性很强的有机化合物。由于双酚 A 结构有两个芳香环、烷基侧链及两个羟基，因此，双酚 A 在水溶液中可以电离，带负电。双酚 A 是生产聚碳酸酯、环氧树脂等多种高分子材料的主要化工原料，也可用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂、热稳定剂、橡胶防老剂、农药、涂料和燃料等精细化工产品，社会需求量巨大。据统计，2012 年我国双酚 A 的消费量大约为 50 万 t，全球每年双酚 A 产量为 300 万 t^[6]。E2 是人体内卵巢成熟滤泡分泌的一种自然雌激素，能增进和调节女性器官及第二性征的正常发育。一般认为 E2 是雌激素效应最强的天然雌激素，是一种雌性激素类药物，与孕激素结合用于避孕，也可以用于一些女性疾病如乳腺癌的治疗，临床用于卵巢机能不全或卵巢激素不足引起的各种症状治疗。EE2 是人工合成的雌激素，与炔诺酮配制成避孕药，经口服进入人体后被胃肠道吸收，它可以抑制排卵，从而达到避孕的效果，每年开的处方药量大约为 100 kg^[7]，一般经肝脏代谢后，EE2 分别以 62% 和 38% 通过粪便和尿液排出，最终到达污水处理厂。它一般由 9-羟甲基二酮发酵成雌酚酮，然后经乙炔化制备而得。它为四环分子结构，并且以苯环和芳香环为其明显特征，第一个环为酚环，故具有弱酸性。

表 1.2 双酚 A、E2 和 EE2 的物理化学性质

性质	双酚 A	E2	EE2
分子式	$C_{15}H_{16}O_2$	$C_{18}H_{24}O_2$	$C_{20}H_{24}O_2$
外观和性状	白色晶体，片状或颗粒状	白色或乳白结晶性粉末	白色或奶白色结晶粉末，无气味
pK_a	9.6~10.2	10.5~10.7	
摩尔质量（g/mol）	228.29	272.39	296.4

续表

性质	双酚 A	E2	EE2
溶解度 (水, 20~25 °C, mg/L)	120~300	3.9~13.3	4.8~19.1
熔点/°C	150~155	175~180	182~183
辛醇-水分配系数 (Kow)	3.4	3.94	4.15
蒸气压/Pa	5.3×10^{-6}	2.3×10^{-10}	4.5×10^{-11}

1.2.2 双酚 A、E2 和 EE2 在水体中的污染现状

双酚 A、E2 和 EE2 等几种典型的内分泌干扰物在生产和使用过程中会通过各种途径进入水体, 造成水体污染。双酚 A 可在江河水、湖泊水、生活污水和污水处理厂进出水口中被大量检出, 甚至在部分饮用水中都有被检出, 其浓度分布表现出很大的差异性^[8]。王彬博士^[9]对滇池水体及 22 条入滇河道中壬基酚二氧乙烯醚、壬基酚单氧乙烯醚、4-壬基酚、双酚 A、枯烯基酚和 4-t-辛基酚等六种酚类污染物的检测结果显示, 滇池水体中双酚 A 的浓度可达到 15.48~406.07 ng/L (丰水期) 和 50.62~530.33 ng/L (枯水期), 22 条入滇河流的浓度为 35.28~1080.97 ng/L。刘晶靓博士^[10]对滇池中的典型野生鱼类 (鲤鱼、鲫鱼和银白鱼) 样品中双酚 A、EE2 等进行检测, 结果发现鱼类肌肉中的双酚 A 浓度 (10.1~83.3 ng/L) 是滇池典型鱼类中污染最严重的酚类 EDCs, 且预测出滇池水体中 E2 的浓度达 10.2 ng/L。本课题组的黄斌博士^[11]对滇池水体及 22 条入滇河道中 EE2 的检测结果显示, 滇池水体中 EE2 平均浓度为 3.19 ng/L, 最高浓度可达 4.36 ng/L, 22 条入滇河流中 EE2 平均浓度为 10.12 ng/L, 最高浓度可达 61.48 ng/L。山东师范大学的王辉^[12]对济南不同地区水体中的雌激素进行检测, 发现医院出水中 E2 的含量最高, 竟高达 137.1 ng/L。Tan^[13]等报道了澳大利亚昆士兰东南部污水处理厂出水中双酚 A 的浓度为 50.0~450.0 ng/L。周海东^[14]等采集了北京市三个污水厂的进出水样及其处理工艺过程中各阶段的水样, 进行分析和检测, 在检出的五种类固醇类 EDCs 中, EE2 的含量最高, 为 78~115 ng/L。Johnson^[15]等对欧洲多个国家的污水厂的出水水样进行分析检测, EE2 浓度为 0.8~2.8 ng/L。Pessoa^[16]等对巴西 5 个不同工艺的污水处理厂的进出水口的雌激素进行检测, 结果发现 EE2 的进出水口的最高浓度分别达到 3180 ng/L 和 124 ng/L。Li^[17]等对广州瓶装水和自来水进行双酚 A 等有害化学物质的检测, 21 个瓶装水样品中有 17 个被检出双酚 A 浓度在 17.6~324 ng/L, 而来自 6 个自来水厂的水样中有 5 个被发现含有双酚 A, 最高可达 317 ng/L。同济大学的李青松博士^[18]对杨树浦水厂的取样分析显示原水中 E2 的浓度在 0~20 ng/L。从以上分析可知, 双酚 A、E2 和 EE2 广泛存在于污水处理厂进出水口和地表水, 甚至存在于水厂原水或瓶装水中, 已严重威胁到饮用水的安全。

1.2.3 双酚 A、E2 和 EE2 的危害

双酚 A、E2 和 EE2 等几种典型的内分泌干扰物均具有明显的内分泌干扰效应。双酚 A 在每升水体中的浓度分布有很大的差异性，其浓度范围为几纳克到几微克^[8,19]，然而大量动物实验研究表明低浓度的双酚 A 具有微弱的雌激素作用以及相对较强的抗雄激素作用，长期接触会引起慢性中毒。双酚 A 进入生物体后能与 E2 竞争地与雌激素受体 (ER)、谷胱甘肽硫转移酶和人雌激素受体 β 结合，还可以与雄激素受体 (AR)、糖皮质激素受体 (细胞核受体 GR) 和甲状腺激素受体 (TR) 相结合，产生雌激素的效应^[20]。这些作用机制可对生物体的各个系统造成严重的危害，主要表现为生殖毒性^[21,22]、神经毒性^[23]、免疫毒性^[24-27] 及致癌致畸^[28]，也可能是肥胖、糖尿病^[29] 和儿童性早熟产生的诱因^[29]。

生殖毒性主要表现在对男性生殖系统的损害及功能异常，如导致精子畸形率升高，精液量和精子数减少，精子活动度降低，睾丸和附睾萎缩等；也可引起女性生殖系统的损害及功能异常，如性分化异常、性发育提前、子宫内膜异位、乳腺癌及卵巢癌的发病率增加等。Li^[30] 研究发现长期暴露在高浓度双酚 A 中的男性工人比未暴露在双酚 A 中的男性工人的性功能障碍发病率高。Hatef^[31] 研究发现环境中的双酚 A 可造成雄性金鱼卵黄蛋白原增加、雄激素减少、精子成熟度和活力下降。E2 的内分泌干扰效力是壬基酚的千万倍^[32]，在极其微弱的浓度下 (1 ng/L) 便会导致雄性生物产生明显的内分泌混乱效应。Irwin^[33] 等通过对养殖场附近池塘中的生物进行研究，发现受到过量 E2 的影响的雌性水龟体内的卵黄蛋白原含量较正常值明显偏高，可能改变雌龟的生理机能和产蛋率从而影响种群的生殖适应性。Govoroun^[34] 等给虹鳟鱼喂食 E2，通过对类固醇酶基因表达的研究表明，E2 能够抑制雄性虹鳟鱼的精巢的 P450c17、 3β -HSD 和 P45011 β 基因的 mRNA 表达，说明 E2 能够在转录上游控制基因。李洁斐^[35] 研究了在 EE2 暴露的条件下，对斑马鱼生长发育的影响，结果表明暴露于 EE2 后斑马鱼的体重和体长都有所降低，实验组中还出现了雌鱼比例升高、鱼体的性腺发育缓慢等现象。而 EE2 对生物体的生殖发育的影响，并不仅仅在受暴露的个体本身，在某些情况下也将影响到个体的后代。Korsgaard^[36] 等研究了 EE2 对怀孕石斑鱼的影响，结果表明 EE2 可导致石斑鱼产生卵黄原蛋白原，使得母体血浆和卵巢流体之间的循环钙质流失，长时间的 EE2 暴露可能会影响胚胎的生长和骨骼形成。刘宝敏^[37] 研究了 EE2 暴露对美国红鱼的影响，其实验结果证明 EE2 可导致美国红鱼幼鱼个体异常，甚至死亡，还会引起美国红鱼的肾脏指数、肝脏指数和胰脏指数出现变化。以上所提到的证据都表明了，EE2 的强雌激素活性严重威胁生物体的健康。

神经毒性主要体现在使灵长类动物神志不清等方面。神经毒性主要表现在对神经元的伤害。Leranth^[38] 等研究了一些灵长类动物，发现它们在暴露于 50 $\mu\text{g}/(\text{kg}/\text{d})$

剂量的双酚 A 环境中, 神经元被明显伤害, 引起神经毒性。

致癌致畸主要体现在畸形和雌雄同体等方面。李国超^[39]研究了 E2 对斑马鱼的影响, 实验结果证明 E2 能够延迟斑马鱼的胚胎孵化时间, 使斑马鱼出现畸形甚至死亡的现象。1994 年, Purdom 等人^[40]报道了在英国城市污水厂附近, 出现了鱼类的雌雄同体现象, 他们认为污水厂中 EE2 的释放是产生鱼类雌雄同体的主要原因。

除此之外, 雌激素还可引起儿童性早熟。Dodds^[41]等人研究了双酚 A 与 ER 作用, 发现双酚 A 能诱导人类乳腺癌细胞 (MCF-7) 的孕酮受体表达水平升高, 并刺激 MCF-7 细胞增殖。复旦大学的蔡德培课题组^[42]研究了双酚 A 对未成年大鼠的雌激素活性, 结果表明双酚 A 在达到有效剂量后即能够发挥拟雌激素作用, 和靶细胞上的 ER 结合, 造成发育不良、性早熟的现象。

1.2.4 EDCs 的去除方法

目前, EDCs 的去除研究主要通过微生物处理法、活性炭吸附法、膜过滤和化学高级氧化技术。

1. 去除方法简介

(1) 微生物处理法是利用从自然界筛选得到的或人工改造的细菌、真菌等微生物利用自身新陈代谢作用消耗水中有机污染物 (营养物质), 把有机物先经过生物转化降解成结构简单的代谢产物, 再矿化成无机物、 H_2O 和 CO_2 (有氧) 或 CH_4 (缺氧)。它是一种应用最久、最广, 处理费用低, 处理量大, 效果较好的一种方法。但由于水中 EDCs 浓度低、疏水性强, 在用微生物法处理这类污染物时, 需要特殊培养的菌种, 且要多种菌种协同作用, 且降解周期长、降解不完全。例如常用的微生物处理方法^[43] (活性污泥法) 在去除双酚 A 时去除率为 70%~90%, 而其代谢产物 [2,2-二(4-羟苯基)-1-丙醇和 2,3-二(4-羟苯基)-1,2-丙二醇] 无法再降解, 并且在厌氧条件下几乎不降解, 表现出较长的持久性。本课题组王彬^[9]对昆明市主城区八座污水处理厂进出水口的检测发现, 进水口和出水口双酚 A 的浓度分别为 458.58~1324.66 ng/L 和 81.77~531.85 ng/L, 去除率为 59.85%~90.77%。Roh^[44]等用接种了含有雌二醇降解菌株鞘氨醇单胞菌株 KC8 的活性污泥降解 E2, 结果发现 E2 的降解率可达 99%。但是, 在该实验中只有当固体保留时间超过 10 天以上时, 雌激素的去除率才能达到理想状态, 实验过程需要时间较长。Weber^[45]等使用传统的活性污泥工艺来去除 EE2, 结果表明 EE2 的去除效果很差, 即便是通过微生物驯化后, 活性污泥中可以用来降解 EE2 的微生物有所增加, 也不能有效地去除 EE2。李咏梅^[46]等利用 A²O (厌氧-缺氧-好氧) 工艺去除 EE2, 结果表明 EE2 的总去除率为 80%, 其中厌氧反应池、缺氧反应池和好氧反应池的去除率分别为 45%、21%和 34%。可见, 传统的活性污泥工艺对双酚 A、E2 和 EE2 的去除效果并不理想, 对这类污染物的去除主要靠活性污泥的吸附功能, 且出水依然可以检测到雌激素活性。

(2) 吸附法主要是吸附剂通过与污染物之间的相互作用(表面吸附、分配),把有机污染物从水相转移至固体相吸附剂中,然后使其与水体分离,从而实现污染物的有效分离去除。常用的吸附剂有活性炭^[47]、碳纳米管^[48]、介孔碳^[49]和石墨烯^[50]等碳质材料,高分子聚合物^[51],疏水性沸石分子筛^[52,53],有机、无机杂化介孔硅^[54]等。其中,由于活性炭具有发达的孔结构和巨大的比表面积,化学稳定性好,耐酸耐碱,且吸附能力强,是当今水处理技术中不可缺少的吸附剂,对有机物有较好的去除效果。Tsai^[55]等用煤质活性炭和椰子壳活性炭与安山岩、硅藻土、TiO₂和活性白土四种矿石材料对双酚A的吸附效果进行了对比研究,结果表明,活性炭能高效去除水中疏水性的双酚A,四种矿石的吸附能力与活性炭相比明显较弱。Kim^[56]等报道混凝、沉淀、过滤和消毒等工艺处理E2、EE2是无效的,但利用颗粒活性炭吸附,去除率可达99%。刘桂芳^[57]等研究了活性炭吸附水中EE2的效果,结果表明EE2的去除率只有40%~50%。主要原因是大分子化合物的存在会降低活性炭的吸附能力。总之,虽然吸附法取得了较好的效果,但该方法只是把有机污染物从水相转移至固相(固体吸附剂)中,不能彻底去除有机污染物,吸附剂吸附吸附质一段时间后开始解吸而重新进入水体,可能造成二次污染,且吸附剂的回收再利用是一个问题。

(3) 膜分离法去除有机污染物的机理是以选择性筛分作用为主,该方法的处理效果与有机物的浓度、疏水能力、分子大小、分子形状、离子电荷、膜的种类等因素有关。因为膜分离技术的去除效果主要通过目标物的大小、电荷斥力和对目标污染物的吸附作用实现的。依据膜孔径大小可分为微滤、超滤、纳滤和反渗透四种,可去除90%左右的有机污染物。Gómez^[58]等研究了用微滤膜、超滤膜和反渗透膜去除水中的双酚A,结果表明反渗透膜对双酚A截留能力最好,截留了85%,而微滤膜和超滤膜的截留能力只有50%~60%,截留能力主要与膜材料对双酚A的吸附能力相关。Cartinella^[59]应用正向渗透接触式膜分离污水中的雌激素,E2的去除率可达99%以上。Hu^[60]等研究了超滤膜去除EE2,结果表明在最优条件下,超滤膜对EE2的去除率可达90%以上。然而利用膜分离法去除水体中小分子量的有机污染物时效果较差,且利用膜分离法去除有机污染物时,膜孔易堵塞,需要再生,能耗大,且污染物只是被富集而未被降解等缺点限制了膜分离法的应用。

(4) 化学高级氧化技术法主要是指通过添加化学试剂(氧化剂)或产生强氧化能力的羟基自由基,通过氧化反应使有机污染物降解的方法,主要包括氯氧化法、臭氧氧化法、Fenton氧化法、电化学氧化法和光催化法。

氯氧化法等传统化学方法处理有机污染物不仅会因为加入大量的化学试剂而造成巨大的经济负担,还会因为有机污染物氧化降解不彻底,反而有可能产生环境激素效应和毒性更大的污染物。例如,Hu^[61]等对饮用水中的双酚A氯化途径和氯化产物进行了分析和研究,结果显示,处理过程产生的氯化衍生物的雌激素活性是双

酚 A 的 24 倍, 环境风险反而增大。

臭氧因具有很强的氧化能力, 常被用来净化和消毒处理废水, 在环境保护和化工等方面被广泛应用。目前已有文献报道利用臭氧氧化处理环境内分泌干扰物。刘桂芳等^[62]使用臭氧氧化法去除水中 EE2, 并优化了其反应条件, 结果表明, 当臭氧投加量为 63.6 μg/L 时, EE2 的去除率可以达到 90% 以上。但是, 由于臭氧制备的成本高、难度大, 因此臭氧氧化技术的应用前景受到限制。

Fenton 法在处理难降解有机污染物时具有独特的优势, 是一种很有应用前景的废水处理技术。H₂O₂ 在 Fe²⁺ 的催化作用下分解产生 ·OH, 其氧化电位达到 2.8V, 可将有机物氧化分解成小分子。Rosenfeldt^[63]研究了利用 UV/H₂O₂ 化学高级氧化技术处理水中的双酚 A、E2 和 EE2, 结果表明, 使用 UV/H₂O₂ (H₂O₂ 的浓度为 15 mg/L) 进行降解, 三种污染物的降解率就可以达到 90% 以上。

半导体光催化氧化技术是一种新的“环境友好型”的水处理技术, 对多种有机物有明显的降解效果, 在光照条件下, 半导体受激发产生的光生载流子参与有机污染物的氧化还原反应, 使得有机污染物最终变为无毒的 CO₂、H₂O 和无机小分子。Sun 等^[64]利用 TiO₂ 光催化降解水中的 EE2, 并对 EE2 可能的降解途径进行了探讨, 结果表明, pH=10 时, EE2 降解率可达 99%, EE2 的芳香环羟基化和芳香环上脂肪族碳的氧化是其主要降解途径。Ohko^[65]等人利用 TiO₂ 光催化剂降解水中双酚 A, 光催化降解 20h 后, 双酚 A 完全被矿化成二氧化碳和水等, 并对其降解中间体进行雌激素活性研究, 结果表明降解中间体无雌激素活性。已有文献报道, 利用 TiO₂ 光催化降解高浓度 (5mg/L) 的 17β-雌二醇 (E2)^[66] 和 17α-乙炔基雌二醇 (EE2)^[67], 取得较好的降解效果。与传统的物理法和微生物处理相比, 光催化法在光照条件下, 于室温可彻底降解污染物而不需要进一步的处理, 操作简单, 具有广阔的应用前景。然而实际被污染的每升水体中, 这类污染物的浓度仅为几纳克到几微克, 尚不能满足光催化降解实验要求的浓度, 因为常用的 TiO₂ 光催化剂的比表面积有限, 商品 TiO₂ (P25) 的比表面积较小 (50m²/g), 由于表面存在着大量羟基, 在紫外光的作用下主要表现为亲水性, 对这类疏水性的有机污染物基本没有吸附能力, 光催化剂表面的污染物浓度极低, 且大量研究表明, TiO₂ 表面生成的羟基自由基氧化有机物是光催化降解的第一步, 有机物在 TiO₂ 表面的吸附是决定光催化降解动力学的关键因素之一, 因此实际降解效果不好。更为严重的是这类污染物在实际水体中常与大量的极性天然有机质 [胡敏酸 (HA) 和富里酸 (FA)] 共存, 这些有机质可通过极性相互作用优先吸附至 TiO₂ 表面, 并对 TiO₂ 表面产生的羟基自由基有清除作用, 目标污染物的降解效率受到很大抑制^[68-70]。另一方面, 当 TiO₂ 光催化降解这类污染物时, 降解中间体可能造成更严重的二次污染的问题。Zhu 等^[71]研究发现, 利用 P25 光催化降解五氯苯酚 (5-CP) 时, 产生了毒性更大的二噁英类物质, 造成了更大的环境风险。