

纳滤膜去除卡马西平的影响因素研究

黄裕¹, 张晗¹, 董秉直^{2*}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要:主要研究了纳滤膜去除饮用水中卡马西平 (CBZ) 的影响因素。首先比较了膜 NF270 和 NF90 去除 CBZ 的效果, 发现孔径较小的 NF90 对 CBZ 的去除效果远优于孔径较大的 NF270。其次考察了 CBZ 初始浓度、pH 值、离子强度和水温对去除率的影响。结果表明, pH 值的降低, 钙离子浓度的提高以及水温的提高会导致 CBZ 去除率的降低。初始浓度在 50 ~ 500 $\mu\text{g/L}$ 范围的变化不会对膜通量和 CBZ 的去除造成显著影响。试验表明, 筛分是纳滤膜去除不带电荷的 CBZ 的作用机制。

关键词:纳滤; 卡马西平; 膜通量; 去除率; 水处理

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301 (2011) 03-0705-06

Researches on Factors Affecting the Removal of Carbamazepine by Nanofiltration Membranes

HUANG Yu¹, ZHANG Han¹, DONG Bing-zhi²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The influence factors on removal of carbamazepine (CBZ) in drinking water by nanofiltration membrane was mainly investigated. The effect of CBZ removal by NF270 and NF90 was firstly compared and found that removal efficiency by NF90 with small pore size showed more effectively than removed by NF270 with large pore size. The next experiment focused on the effect of various factors on removal with respect to CBZ initial concentration, pH, ionic strength and water temperature. The results showed that removal efficiency reduced with decreased pH and increased Ca^{2+} concentration and water temperature. The effect of initial concentration in the range of 50-500 $\mu\text{g/L}$ on flux and CBZ removal was insignificant. It can be concluded that the retention of non-ionic CBZ by loose NF membrane was strongly dependent on the mechanism of steric (size) exclusion.

Key words: nanofiltration; carbamazepine (CBZ); membrane flux; removal efficiency; water treatment

药品和个人护理用品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs^[1]) 是继杀虫剂、内分泌干扰物 (EDCs) 之后, 最新归类的水中痕量有机污染物, 在水环境中普遍存在。尽管 PPCPs 的开发初衷是为人畜提供有益的服务, 但这类物质在自然界中稳定存在, 难生物降解, 具有生物积累性和长期危害性, 对生态系统会产生深远且不可恢复的影响。镇静抗惊厥类药物卡马西平 (carbamazepine, CBZ) 属于典型的 PPCPs, 其在污水处理厂中去除比例很低^[2,3], 所以在地表水、地下水、饮用水中都被频繁检出, 且浓度较高, 受到广泛关注, 已有研究者将之列为人影响水环境的一种指示化合物^[4]。目前, 卡马西平在德国已被认定为新型污染物和监控对象, 其水质标准也已制订^[5]。

纳滤 (NF) 由于其截留颗粒尺寸比超滤小, 透过率比反渗透大, 操作压力相对低, 因而近十几年来得以迅速发展。目前, 国外对于纳滤膜去除 PPCPs 已经进行了较为详细的研究, 一般认为静电排斥作用、筛分作用以及疏水性吸附^[6~14] 是主要的分离机制;

纳滤膜的性质 (截留相对分子质量、孔隙度、亲/疏水性、荷电性、表面形态等)、PPCPs 的性质 (相对分子质量、分子的大小形状、极性、酸解离常数、亲/疏水性、扩散系数等) 以及溶液的化学性质和组成等^[15] 则是影响纳滤对 PPCPs 去除率的重要因素。在国内, 纳滤膜工艺去除饮用水中 PPCPs 的研究尚处于起步阶段, 而纳滤膜去除 CBZ 更是鲜有报道。本试验主要研究纳滤膜对饮用水中 CBZ 的去除效果及其各种因素对去除的影响, 以期为该工艺将来运用于实际提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 聚酰胺复合膜

本试验采用美国陶氏公司 NF270 和 NF90 聚酰胺复合膜, 具体参数见表 1。每次试验更换一张新

收稿日期: 2010-04-08; 修订日期: 2010-07-22

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划项目 (2006BAJ08B02); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07421-006)

作者简介: 黄裕 (1986 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: yuzi19860228@163.com

* 通讯联系人, E-mail: dongbingzhi@online.sh.cn

表 1 试验所用膜的主要特性参数

Table 1 Properties of the membranes used in this study

型号	脱盐率(MgSO ₄ 2 000 mg·L ⁻¹)	平均孔径/nm	接触角/(°)	pH 范围(连续运行)	纯水通量/L·(m ² ·h·bar) ⁻¹
NF270	>97%	0.84 ^[16]	23.4 ^[16]	3~10	16.5±0.5
NF90	>97%	0.68 ^[16]	42.2 ^[16]	3~10	9±0.5

膜,膜保存在 Milli-Q 超纯水中,4℃ 保存,使用前至少浸泡 48 h.

1.2 溶液组成和化学试剂

试验用卡马西平 (CBZ) 购置于 Sigma-Aldrich 公司,为色谱纯(纯度 >99%) 试剂. 先用少量甲醇溶解 100 mg CBZ,后用超纯水定容至 1 L,配成储备液待用.

背景电解液为 1 mmol/L NaHCO₃ 和 20 mmol/L NaCl^[6]. 每次试验将 CBZ 储备液用 Milli-Q 去离子水稀释,然后加入背景电解液中,配成所需浓度. 分析纯 CaCl₂ 根据所需浓度加入 CBZ 溶液中. 用 1 mol/L HCl 和 NaOH 调节水样至所需 pH 值.

1.3 试验装置及过程

此试验采用错流纳滤形式. 装置如图 1 所示. 有效膜面积为 60 cm². 离心泵为 IWAKI 设备公司生产,型号为 MGP-M256B220. pH 调节采用 METTLER TOLEDO-Seven Easy pH 仪. 恒温装置为精宏 DKB-1615 型低温恒温槽.

此试验过程中浓水和出水均回流至料液罐中. 操作压力采用阀门调节,进水压力控制在 0.4 MPa,膜装置的回收率控制在 1% 左右,即出水流速是进水流速的 1%.

每次试验采用一张新膜,先用 Milli-Q 去离子水预压 2 h 左右,直至获得稳定通量,然后将体积为 5 L 的 CBZ 水样进行过滤. 过滤试验时间为 5.5 h,期间取样 9 次以上,每次取样记录通量 J .

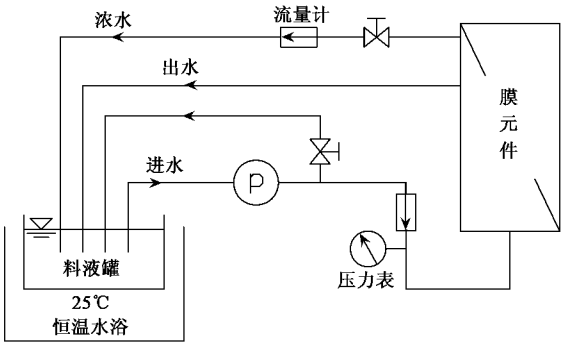


图 1 纳滤膜试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the NF filtration test unit

1.4 CBZ 主要物理化学性质

CBZ 的主要物理化学性质见表 2.

表 2 卡马西平 (CBZ) 的主要物理化学性质

Table 2 Physicochemical properties of CBZ

项目	参数
CAS 号	298-46-4
分子式	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
相对分子质量	236.3
分子体积/nm ³	0.693 ^[17]
溶解度(水,25℃)/mg·L ⁻¹	17.7
辛醇/水分配系数 logK _{ow}	2.45 ^[6]
pK _a	2.3 ^[6] ; N/A ^[7]
亨利系数/Pa·m ³ ·mol ⁻¹	1.08E-5 ^[7]
分子结构式 ^[13]	

1.5 分析方法

采用 Agilent1200 高效液相色谱仪 (HPLC) 分别测定进水和出水中 CBZ 的浓度. 采用 Zorbax Eclipse Plus C18 色谱柱 (Agilent; 4.6 mm × 150 mm; 5 μm); 流动相为甲醇和超纯水; 流速 1.0 mL/min; 柱温 35℃; 进样体积 50 μL; 采用紫外 (UV) 检测器, 波长 285 nm. 外标法定量, 标准曲线拟合度 >99.9%.

试验主要的考察参数为 CBZ 去除率 $R(\%)$ 和通量 $J[\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$, 计算公式如下:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} \times 100\%$$

$$J = \frac{Q}{A \cdot t}$$

式中, c_p 为渗透液中 CBZ 的浓度, μg/L; c_f 为进水原液中 CBZ 的浓度, μg/L; Q 为渗透液体积, L; A 为膜面积, m²; t 为时间, h. 试验将通量 J 与纯水通量 J_0 的比值 J/J_0 作为通量的表达形式.

2 结果与讨论

2.1 孔径不同的纳滤膜去除 CBZ 效果的比较

试验采用配水方式,在背景电解液中配制初始浓度约为 100 μg/L 的 CBZ 溶液. 同时,由于天然水

体通常呈弱碱性,因此本试验中 pH 调至 8.0 左右,温度控制在 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. 用 NF270 和 NF90 膜分别进行试验,结果见图 2.

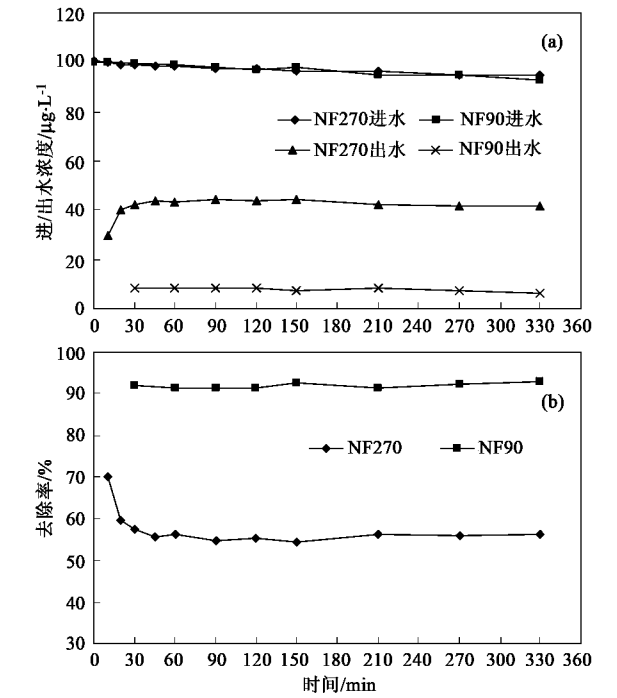


图 2 膜 NF270 和 NF90 对 CBZ 的去除效果
Fig.2 Removal efficiency of CBZ by NF270 and NF90 membranes

由图 2 可以看到,随着过滤的进行,进水的 CBZ 浓度呈逐渐下降的趋势. 这说明 2 种纳滤膜对 CBZ 都有一定的吸附. CBZ 的辛醇/水分配系数 $\log K_{ow}$ 为 $2.45 < 2.7$,属于弱疏水性物质^[18]. 虽然 NF270 和 NF90 都属于亲水性的膜^[16],但后者的接触角大于前者,所以 NF90 较 NF270,亲水性稍弱. NF270 的浓度下降为 5.5%,NF90 为 7.4%,NF90 对 CBZ 的吸附大于 NF270. 先前的文献也指出,疏水性较强的纳滤膜更有利于吸附疏水性有机物,这与本研究的结果相符^[15]. 过滤稳定时,NF270 和 NF90 的去除率约为 56%和 92%,后者对 CBZ 的去除明显优于前者,这可解释为 NF90 的孔径小于 NF270 的缘故(见表 1). 由此可知,对于 CBZ,纳滤膜的去除机制主要是筛分作用,与 Nghiem 等^[6]的分析结果一致.

由图 3 可知,NF90 的通量明显低于 NF270. 由于 NF90 的膜孔小于 NF270,因而会产生较大的膜阻力,导致更低的通量.

由于 NF90 对 CBZ 的去除率已达到 90% 以上,考虑到改变影响因素若能提高去除率,那么提高的空间则不大,所以为了更好地表征去除率的变化情况,后续试验均采用 NF270 膜.

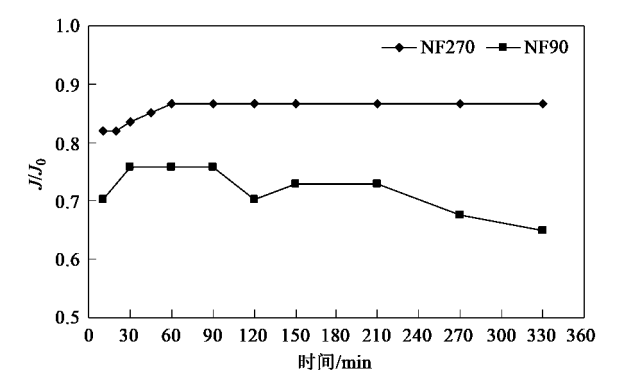


图 3 膜 NF270 和 NF90 过滤过程中通量变化
Fig.3 Changes of permeate flux with the nanofiltration process of NF270 and NF90 membranes

2.2 初始 pH 对 CBZ 去除的影响

在背景电解液中配制初始浓度约为 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 CBZ 溶液. 温度控制在 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,调节 pH 值至 3.5、5.0、7.0、8.0、9.5 进行试验,结果见图 4.

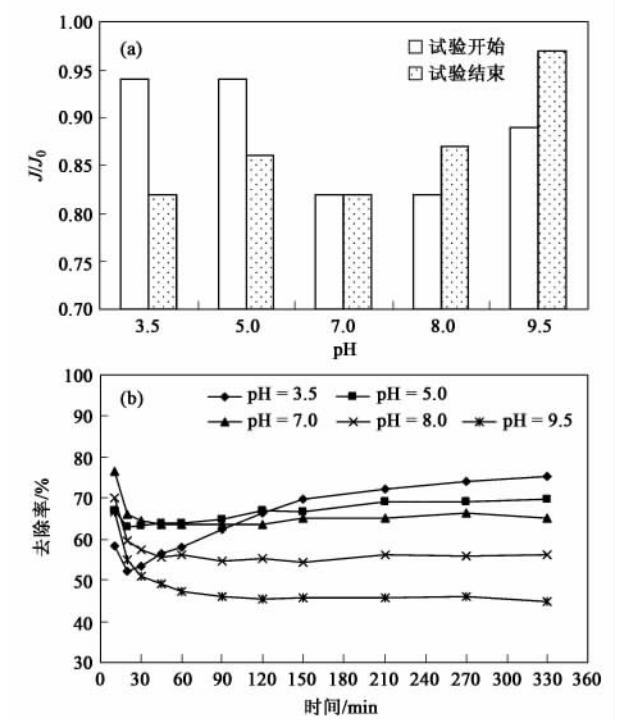


图 4 pH 对通量和 CBZ 去除的影响
Fig.4 Effects of pH on flux and removal of CBZ

从图 4(a)看出,膜通量对于不同的 pH,呈不同的变化趋势. 酸性条件下,通量有明显的下降;中性时,膜通量没有变化;碱性条件下的通量反而有所上升. 在较低的 pH 时,膜的极性官能团被掩蔽,使得官能团之间的相斥作用减弱,产生膜孔的收缩,从而增加了膜阻,导致通量下降;在较高的 pH 时,官能

团之间的相斥作用增强,导致膜孔的扩张,降低了膜阻,从而促进了通量的增加^[19]。

从图 4(b) 可知,随着 pH 的降低,CBZ 的去除率呈明显增加的趋势.这是由于 pH 的降低导致膜孔收缩,筛分作用得到加强,从而去除率增加的缘故。

2.3 初始浓度对 CBZ 去除的影响

在背景电解液中加入不同体积的 CBZ 储备液,使之浓度分别达到 50、100、300、500 $\mu\text{g/L}$,温度控制在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$,调节 pH 值至 8.0 进行试验,结果如图 5 所示。

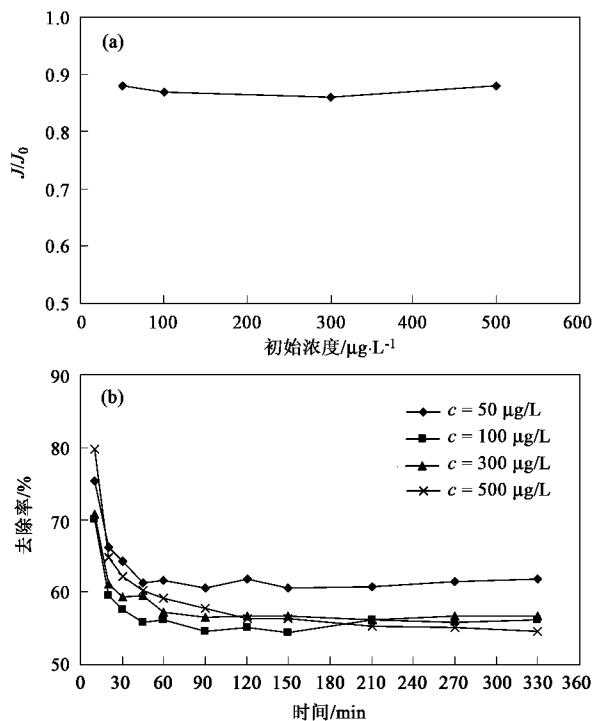


图 5 初始浓度对通量和 CBZ 去除的影响

Fig. 5 Effects of initial concentration on flux and removal of CBZ

由图 5(a) 可以看出,当 CBZ 初始浓度为 50 ~ 500 $\mu\text{g/L}$ 时,通量基本保持不变,这说明水中的微量 CBZ 不会对纳滤膜的通量造成影响。

由图 5(b) 可知,当 CBZ 的初始浓度在 50 ~ 500 $\mu\text{g/L}$ 时,CBZ 的去除率在 55% ~ 62% 之间,没有明显变化.这与 Schäfer^[20]、Zhang^[21]、王琳^[22] 等用膜滤法去除内分泌干扰物(EDCs)的研究结果一致,这一现象可以解释为目标污染物在主体溶液与膜之间的分配系数是恒定的,所以初始浓度的变化对目标污染物的去除并没有显著的影响。

2.4 离子强度对 CBZ 去除的影响

采用投加氯化钙的方式以模拟水体硬度,考察

不同离子强度对纳滤去除 CBZ 的影响.配制 3 种钙离子浓度为 5、10 和 15 mmol/L 的水样.CBZ 的初始浓度约为 100 $\mu\text{g/L}$,温度控制在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$,pH 值调节至 8.0.结果如图 6 所示。

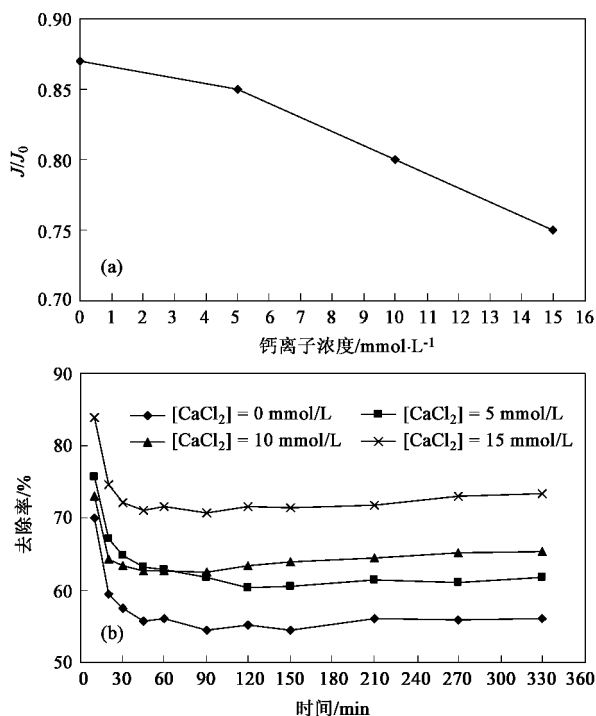


图 6 钙离子浓度对通量和 CBZ 去除的影响

Fig. 6 Effects of Ca^{2+} concentration on flux and removal of CBZ

由图 6(a) 可知,随着钙离子浓度的变大,通量有明显下降的趋势.因为钙离子等二价阳离子会压缩膜表面的双电层厚度,中和或削弱了膜表面的负电荷,使得膜表面官能团相互的排斥作用减弱,导致膜孔径变小^[19,23],从而降低了通量。

由图 6(b) 可以看出,CBZ 的去除率随着钙离子浓度的增加而明显增加. Boussahel^[24] 和 Koyuncu^[25] 等的试验也得到了相同的结论.膜孔径的减小,纳滤膜对 CBZ 的截留作用增强,导致了去除率的提高.也有不少研究指出,离子强度的变化对本身孔径较大的膜影响较大^[9,24],这与本研究的结论一致。

2.5 水温对 CBZ 去除的影响

调节进水水温分别至 12、17、25、35 $^\circ\text{C}$,考察温度变化对纳滤去除 CBZ 的影响.在背景电解液中配制 CBZ 初始浓度约为 100 $\mu\text{g/L}$,pH 值调节至 8.0,结果见图 7。

从图 7(a) 可以明显看出,水温越高,膜通量越大,这可容易从水温的变化导致水的黏度变化,从而影响了膜对水的阻力方面得到解释,水温越高,黏性

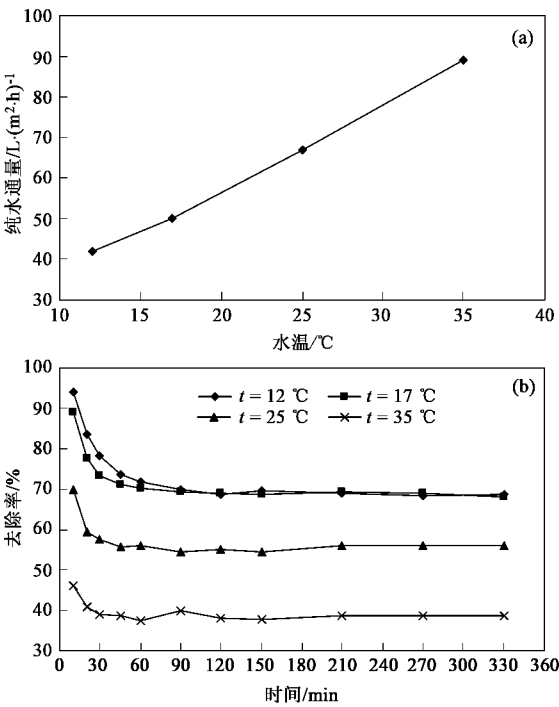


图7 水温对通量和CBZ去除的影响

Fig.7 Effects of feed water temperature on flux and removal of CBZ

系数越小,流动性强,通量大。

从图7(b)可知,水温的变化同样显著影响CBZ的去除效果。当水温为35℃时,去除率仅为38%;而当水温降低至25℃时,去除率提高到56%;水温降至17℃时,去除率进一步提高到68%;但继续降低水温没有引起去除率的变化。显然,这种变化很难由水的黏度变化来解释。一种可能的原因是,由于热胀冷缩的缘故,膜孔随水温的变化产生了微小的变化。由于NF270的膜孔径大约为0.84 nm^[16],截留相对分子质量为385 ± 13^[26],这与CBZ的尺寸接近(见表2)。因此,膜孔的细微变化会引起CBZ去除效果的较大变化。水温的降低引起膜孔径的缩小,导致筛分作用的增强,从而提高了CBZ去除效果。

3 结论

(1)纳滤膜对CBZ的去除依赖于膜孔径的大小,孔径较小的纳滤膜NF90的去除率可达90%以上;孔径较大的纳滤膜NF270去除效果一般。

(2)pH、钙离子浓度、水温的变化都会影响膜孔径的大小,从而导致膜通量和去除率的变化。随着pH值的降低,钙离子浓度的提高,CBZ的去除率都会减小;低温时,CBZ去除率明显高于高温时。初始浓度在50 ~ 500 μg/L范围内变化时对膜通量和

CBZ的去除没有造成显著影响。

(3)筛分作用是纳滤膜去除不带电荷的CBZ的主要机制。

参考文献:

[1] Daughton C G, Ternes T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change [J]. Environmental Health Perspect, 1999, **107**: 907-938.

[2] Reemtsma T, Weiss S, Mueller J, et al. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: A European perspective [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(17): 5451-5458.

[3] Zhang Y J, Geißen S U, Gal C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies [J]. Chemosphere, 2008, **73**: 1151-1161.

[4] Clara M, Strenn B, Kreuzinger N. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration [J]. Water Research, 2004, **38**: 947-954.

[5] Daughton C G. Non-regulated water contaminants: emerging research [J]. Environmental Impact Assessment Review, 2004, **24**(7/8): 711-732.

[6] Nghiem L D, Schäfer A I, Elimelech M, et al. Pharmaceuticals retention mechanisms by nanofiltration membranes [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**: 7698-7705.

[7] Kimura K, Toshima S, Amy G, et al. Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2004, **245**: 71-78.

[8] Kimura K, Amy G, Drewes J E, et al. Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2003, **227**: 113-121.

[9] Verliefde A R D, Cornelissen E R, Heijman S G J, et al. The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2008, **322**: 52-66.

[10] Nghiem L D, Schäfer A I, Elimelech M. Role of electrostatic interactions in the retention of pharmaceutically active contaminants by a loose nanofiltration membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2006, **286**: 52-59.

[11] Comerton A M, Andrews R C, Bagley D M, et al. Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds [J]. Journal of Membrane Science, 2007, **303**: 267-277.

[12] Yoon Y, Westerhoff P, Snyder S A, et al. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes [J]. Desalination, 2007, **202**: 16-23.

[13] Yoon Y, Westerhoff P, Snyder S A, et al. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals

- and personal care products [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, **270**: 88-100.
- [14] Kimura K, Amy G, Drewes J E, *et al.* Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes; an artifact leading to overestimation of rejection [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, **221**: 89-101.
- [15] 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 Research*, 2004, **38**: 2795-2809.
- [16] Nghiem L D, Vogel D, Khan S. Characterising humic acid fouling of nanofiltration membrane using bisphenol A as a molecular indicator [J]. *Water Research*, 2008, **42**: 4049-4058.
- [17] Comerton A M, Andrews R C, Bagley D M. The influence of natural organic matter and cations on the rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by nanofiltration[J]. *Water Research*, 2009, **43**: 613-622.
- [18] Nghiem L D, Hawkes S. Effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants [J]. *Desalination*, 2009, **236**: 273-281.
- [19] Braghetta A, DiGiano F A, Ball W P. Nanofiltration of natural organic matter; pH and ionic strength effects [J]. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 1998, **124**: 79.
- [20] Schäfer A I, Nghiem L D, Waite T D, *et al.* Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**: 182-188.
- [21] Zhang Y, Causserand C, Aimar P, *et al.* Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production [J]. *Water Research*, 2006, **40**: 3793-3799.
- [22] 王琳, 董秉直, 高乃云. 超滤去除水中内分泌干扰物(BPA)的效果和影响因素[J]. *环境科学*, 2007, **28**(2): 329-334.
- [23] 程爱华, 王磊, 王旭东, 等. 纳滤膜去除水中微量类固醇类雌激素[J]. *膜科学与技术*, 2008, **28**(5): 90-93.
- [24] Boussahel R, Montiel A, Baudu M. Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration [J]. *Desalination*, 1998, **145**: 109-114.
- [25] Koyuncu I, Arıkan O A, Wiesner M R, *et al.* Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, **309**: 94-101.
- [26] Comerton A M, Andrews R C, Bagley D M. The influence of natural organic matter and cations on fouled nanofiltration membrane effective molecular weight cut-off [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, **327**: 155-163.