

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.19.014

基于生物毒性评价的高铁酸盐降解TBBPA研究

韩琦^{1,2}, 董文艺², 王宏杰², 余波平^{1,2}, 顾玉蓉³

(1. 深圳市环境科学研究院, 广东 深圳 518001; 2. 哈尔滨工业大学<深圳> 土木与环境工程学院, 广东 深圳 518055; 3. 深圳职业技术学院 材料与环境工程学院, 广东 深圳 518055)

摘要: 系统考察了在不同Fe(VI)/TBBPA(1:1~5:1)、pH(5.0~9.0)和温度(10~50℃)条件下,高铁酸盐氧化法对四溴双酚A(TBBPA)的降解效果以及对急性、慢性、遗传毒性的控制情况,利用潜在生态毒性效应指数(PEEP)对处理后废水的综合生物毒性进行评价。结果表明,当Fe(VI)/TBBPA为4:1、pH为7.0、温度为25~30℃时,TBBPA可被完全降解。TBBPA本身以慢性毒性为主(TU高达41.7),急性、遗传毒性均较低,高铁酸盐氧化法在降解TBBPA过程中可有效控制废水的各项毒性。当Fe(VI)/TBBPA为4:1时,急性、慢性毒性可分别降至0.06、0.95 TU,均满足美国废水排放毒性标准;水样致突变比均小于2.0,无遗传毒性风险。综合生物毒性评价表明,高铁酸盐氧化法在较低的Fe(VI)/TBBPA(4:1)、较宽的pH范围(5.0~9.0)和温度范围(20~30℃)范围内均可控制PEEP低于2.0,出水无毒性风险,表现出较强的适应性。

关键词: 高铁酸盐氧化法; 四溴双酚A; 急性毒性; 慢性毒性; 生物毒性评价

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)19-0095-06

Ferrate(VI) for Degradation of Tetrabromobisphenol A Based on Biotoxicity Evaluation

HAN Qi^{1,2}, DONG Wen-yi², WANG Hong-jie², YU Bo-ping^{1,2}, GU Yu-rong³

(1. Shenzhen Academy of Environmental Sciences, Shenzhen 518001, China; 2. School of Civil and Environment Engineering, Harbin Institute of Technology <Shenzhen>, Shenzhen 518055, China; 3. School of Material and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Under different Fe(VI)/TBBPA ratios (1:1~5:1), pH (5.0~9.0) and temperatures (10~50℃), the ferrate(VI) oxidation for the degradation of tetrabromobisphenol A (TBBPA) and the control of acute, chronic and genetic toxicities were investigated, and the comprehensive biotoxicity of the treated wastewater was evaluated by potential ecotoxic effect index (PEEP). When the ratio of Fe(VI) to TBBPA was 4:1, the pH was 7.0, and the temperature was 25~30℃, the TBBPA could be completely degraded. The TBBPA itself mainly demonstrated chronic toxicity (TU value as high as 41.7), and both of its acute and genetic toxicities were low. The ferrate oxidation effectively controlled the toxicity of wastewater in the

基金项目: 深圳市科技计划资助项目(JCYJ20220531091403007、JCYJ20220531094416037); 国家自然科学基金资助项目(42107396)

通信作者: 顾玉蓉 E-mail: 651863124@qq.com

degradation of TBBPA. When the ratio of Fe(VI) to TBBPA was 4:1, the acute and chronic toxicities were reduced to 0.06 TU and 0.95 TU, respectively, and the corresponding toxicity controlling rates met the toxicity standards of wastewater discharge in the United States. In addition, the mutagenic ratio of water sample was less than 2.0, indicating that there was no genotoxicity risk. The comprehensive biotoxicity evaluation showed that the ferrate oxidation method could control the PEEP below 2.0 at low Fe(VI)/TBBPA ratio (4:1) and wide pH range (5.0–9.0) and temperature range (20–30 °C), and there was no toxicity risk of the effluent. The results demonstrated that the method had strong adaptability.

Key words: ferrate(VI) oxidation; tetrabromobisphenol A; acute toxicity; chronic toxicity; biotoxicity evaluation

四溴双酚A(TBBPA)是全球产量和使用量最大的溴化阻燃剂之一,主要用作塑料制品添加剂^[1]。由于具有多种急性、慢性生物毒性,TBBPA对生态环境和人类健康构成威胁^[2-4]。目前,针对TBBPA的研究大部分局限于对其本身的去除,而对降解过程中水样的毒性评价相对较少,且往往采用单一的急性毒性检测方法,缺乏慢性、遗传毒性等综合研究,难以全面评估降解技术的脱毒减害效果^[5-6]。潜在生态毒性效应指数(PEEP)可结合不同类型(急性、慢性、遗传等)的毒性检测结果,能够较全面评价废水的毒害效应^[7]。目前,美国、加拿大、法国等国家均已将PEEP法应用于对城镇污水、工业废水等不同类型的水质毒性评价中^[8-10]。

近年来,新型、环保、高效水处理氧化药剂高铁酸盐受到越来越多专家和学者的青睐,广泛应用于微生物、无机污染物、有机难降解污染物、实际废水等处理中,具有处理效果良好、无消毒副产物风险等优点^[11-12]。因此,笔者对高铁酸盐氧化法降解TBBPA过程中水样的多种毒性(急性、慢性和遗传毒性)进行评价,并利用PEEP对综合生物毒性进行分析,探索其对生物毒性的控制效果。

1 材料与方法

1.1 实验药品与仪器

本研究所用化学药品主要包括优级纯的高铁酸钾、TBBPA、酵母提取物、胰蛋白胨、组氨酸、生物素以及分析纯的盐酸羟胺、柠檬酸、葡萄糖等试剂。生物药品主要包括发光细菌冻干粉和鼠伤寒沙门氏菌(TA100菌株),所需大型蚤由其他实验室引种并培养、驯化所得。

本研究所用仪器设备主要包括Acquity HClass超高效液相色谱(UPLC,美国Waters)、DeltaTox毒

性检测仪(美国SDIX)、气相色谱-质谱联用仪(Agilent7890A/GC-5975C MS)、荧光显微镜(日本奥林巴斯)、超纯水净化系统(美国Milli-Q)等。

1.2 实验方法

反应开始前,用超纯水将TBBPA固体粉末充分溶解配制成0.28 μmol/L溶液。反应在1 000 mL锥形瓶中进行,锥形瓶放入水浴恒温振荡器充分搅拌,同时采取一定的避光措施。反应开始时,将一定高铁酸钾粉末投加至TBBPA溶液反应瓶并迅速搅拌均匀。每隔一定时间取出20 mL水样,用盐酸羟胺(10 μL,0.1 mol/L)终止反应,将水样离心后取上清液进行后续检测。

1.3 分析方法

水样的急性毒性采用发光细菌法(GB/T 15441—1995),利用毒性检测仪测定发光细菌的发光度(X),经计算得到水样对发光细菌的半效应浓度(EC50);慢性毒性参考OECD大型蚤21 d慢性毒性测试标准方法,获得水样对大型蚤死亡率的最大无效应浓度(NOEC);急性和慢性毒性均转化成毒性当量(TU)进行分析^[13]。遗传毒性采用平板掺入法(GB 15193.4—1994)的Ames实验,获得处理水样和对照组(未处理水样)的平均回变菌落数,两者比值即为致突变比(MR)。美国废水排放毒性标准要求急性毒性<0.3 TU,慢性毒性<1 TU^[14];当MR≥2时,测试水样为致突变阳性,即具有致突变性。

反应过程中水样的TBBPA浓度经UPLC检测,采用Waters BEH C18色谱柱(1.7 μm×100 mm)、Acquity UPLC TUV检测器,流动相为V/V=70/30的甲醇与水,进样量、流速、柱温及检测波长分别为1 μL、0.5 mL/min、30 °C、210 nm。

综合生物毒性评价采用PEEP法,如下所示:

$$PEEP = \lg \left[1 + n \left(\frac{\sum_{i=1}^N TU_i}{N} \right) Q \right] \quad (1)$$

式中: TU_i 为已获得的毒性当量; N 为参与评价的生物毒性指标数; n 为阳性结果测定数; Q 为计算小时排水量。废水风险评估的 PEEP 分级标准^[13] 为: 当 $PEEP \leq 1.99$ 时, 无毒; 当 $2 \leq PEEP \leq 2.99$ 时, 微

毒; 当 $3 \leq PEEP \leq 3.99$ 时, 中毒; 当 $4 \leq PEEP \leq 4.99$ 时, 高毒; 当 $PEEP \geq 5$ 时, 剧毒。

2 结果与讨论

2.1 高铁酸盐氧化法对 TBBPA 的降解效果

考察 $Fe(VI)/TBBPA$ 、pH 和温度对高铁酸盐氧化法降解 TBBPA 效果的影响, 结果见图 1。

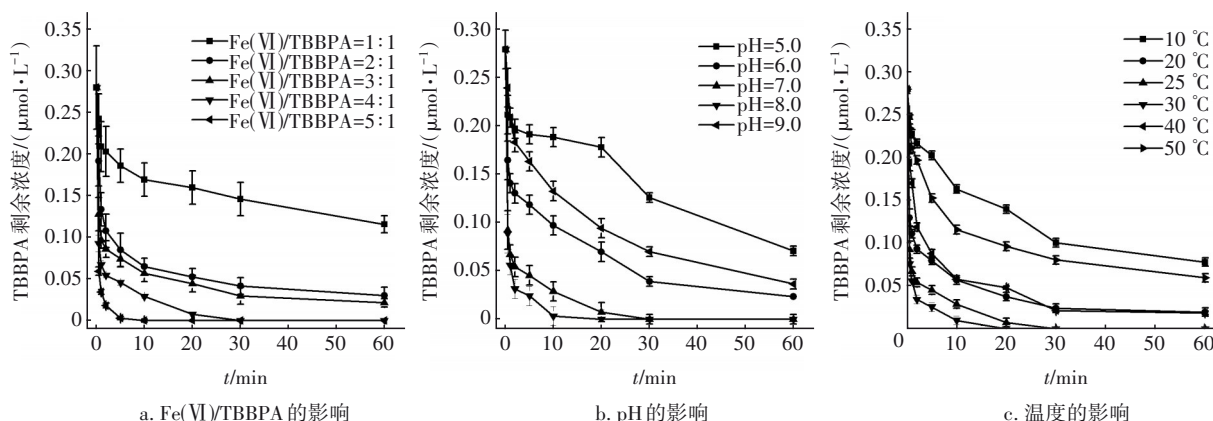


图1 高铁酸盐氧化法对 TBBPA 的降解效果

Fig.1 Degradation effect of ferrate oxidation method on TBBPA

由图 1(a) 可知, 高铁酸盐氧化法可高效降解水中 TBBPA。当 $Fe(VI)/TBBPA$ 从 1:1 升高至 3:1 时, 经 60 min 接触氧化, TBBPA 降解率从 58.69% 增加至 92.36%; 当 $Fe(VI)/TBBPA$ 为 4:1 时, 30 min 内即可实现 TBBPA 的完全去除; 而当 $Fe(VI)/TBBPA$ 继续升高至 5:1 时, TBBPA 被完全降解所需时间大幅缩减至 10 min, 可见增大氧化剂投加量可有效提高高铁酸盐氧化法对 TBBPA 的降解效能。本研究选取 $Fe(VI)/TBBPA$ 为 4:1, 作为后续影响因素和生物毒性控制研究的氧化剂投加量。

由图 1(b) 可知, 高铁酸盐氧化法在较宽的初始溶液 pH 范围 (6.0~9.0) 内均可保持良好的 TBBPA 降解效果, 去除率在 86.97% 以上。当反应体系的 pH 从 5.0 升高至 9.0 时, TBBPA 的降解呈先升高后降低的趋势, 较优的 pH 为 7.0 和 8.0, 分别在 30 和 20 min 时实现 TBBPA 的完全降解。同时, 由图 1(c) 可知, 当温度从 10 °C 升高至 25 °C 时, 高铁酸盐对 TBBPA 的降解率从 72.12% 升高至 100%; 较优的温度范围为 25~30 °C, TBBPA 完全被降解且所需时间由 30 min 降至 20 min; 当温度继续升高至 40 °C 甚至 50 °C 时, 高铁酸盐对 TBBPA 的降解效果减弱。

溶液初始 pH 和温度影响结果表明, 高铁酸盐氧化法在合适的环境中可发挥较优的降解效能, 这

与其他研究结果类似^[15-16]。从高铁酸盐分子结构可知, 其在水溶液中为三质子酸 ($pK_1=1.6$ 、 $pK_2=3.5$ 、 $pK_3=7.23$), 在溶液初始 pH 分别为 3.5~7.23 和 >7.23 范围内, 高铁酸盐主要以 $HFeO_4^-$ 和 FeO_4^{2-} 形式存在, 两者的氧化能力均高于质子形态高铁酸盐, 有利于 TBBPA 的氧化降解; 但在较高 pH 溶液中, TBBPA ($pK_1=7.5$ 、 $pK_2=8.5$) 主要以 $TBBPA^-$ 、 $TBBPA^{2-}$ 这种电负性较强的盐形式存在, 不利于高铁酸盐氧化法降解 TBBPA^[17]。另外, 当溶液温度较低时, 高铁酸盐与 TBBPA 之间的有效碰撞次数较少, 反应不完全; 而当温度较高时, 高铁酸盐在溶液中的自分解反应加快, 对接触氧化反应不利。

2.2 急性毒性评价

考察 $Fe(VI)/TBBPA$ 、pH 和温度对反应过程中水样急性毒性的影响, 结果见图 2。

反应开始前水样的急性毒性当量为 0.5 TU, TBBPA 本身的急性毒性较低。由图 2 可知, 高铁酸盐氧化法可有效控制水样的急性毒性, 当 $Fe(VI)/TBBPA$ 从 1:1 升高至 4:1 时, 反应结束后水样的急性毒性从 0.26 TU 降至 0.06 TU; 当 $Fe(VI)/TBBPA$ 继续升高至 5:1 时, 急性毒性为 0.02 TU, 控制率高达 96%, 并且均满足美国废水排放急性毒性标准 (<0.3 TU)。

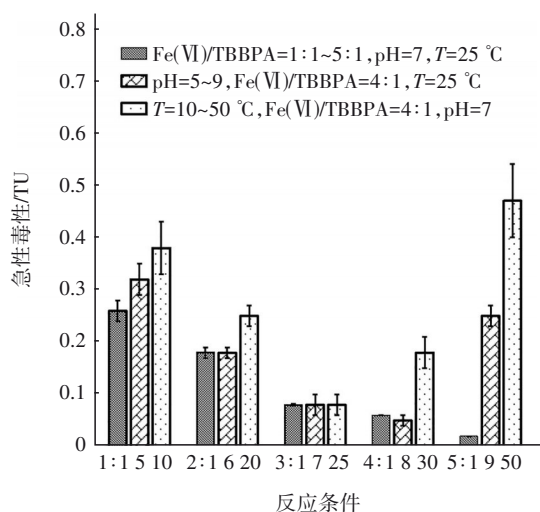


图2 反应过程中急性毒性的变化

Fig.2 Variation of acute toxicity during the reactions

与高铁酸盐氧化法降解TBBPA的规律相似,随着pH和温度升高,水样的急性毒性控制效果也呈先增强后减弱的趋势,最佳急性毒性控制效果所需pH和温度分别为8.0和25 °C,此时水样的急性毒性当量分别为0.05和0.08 TU,满足排放标准。

2.3 慢性毒性评价

考察Fe(VI)/TBBPA、pH和温度对反应过程中水样慢性毒性的影响,结果见图3。

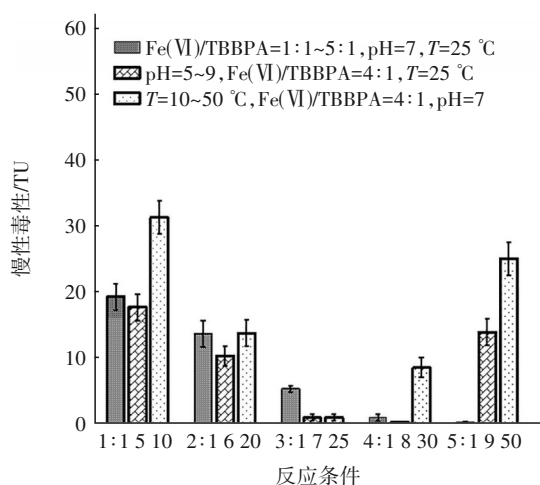


图3 反应过程中慢性毒性的变化

Fig.3 Variation of chronic toxicity during the reactions

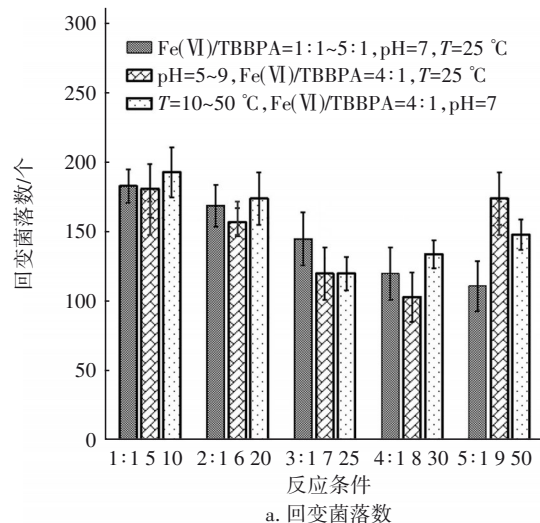
TBBPA具有较高的慢性毒性,毒性当量高达41.7 TU。由图3可知,高铁酸盐氧化法对反应过程中水样的慢性毒性控制效果较急性毒性略差。当Fe(VI)/TBBPA从1:1升高至3:1时,反应结束后水样的慢性毒性从19.23 TU降低至5.32 TU,未达到美国废水排放慢性毒性标准(<1.0 TU);当提高Fe(VI)/

TBBPA至4:1和5:1时,处理后水样的慢性毒性当量下降至0.95和0.28 TU,控制率分别为97.72%和99.33%,且均满足废水排放要求。

高铁酸盐氧化法在较优的初始溶液pH(8.0)条件下可将水样的慢性毒性控制到0.23 TU,控制率高达99.45%,满足美国废水排放慢性毒性标准;而当其在较优温度(25 °C)条件下时,慢性毒性当量仍有0.95 TU,虽已达标但仍有轻微的慢性毒性风险。分析原因可知,TBBPA本身急性毒性较低,相对于慢性毒性可忽略不计,在TBBPA降解过程中生成的有机中间产物也可能具有较高的慢性毒性。前期研究结果表明,高铁酸盐氧化法在降解TBBPA过程中生成的三溴双酚A、二溴苯酚类物质、叔丁基苯等中间产物的LD₅₀(大鼠,经口)分别为2 000、282、2 600 mg/kg,需将这些中间产物进一步降解才可完全控制水样的慢性毒性,可以通过提高Fe(VI)/TBBPA、延长高铁酸盐接触时间等方法来实现^[18]。

2.4 遗传毒性评价

考察Fe(VI)/TBBPA、pH和温度对高铁酸盐氧化法降解TBBPA过程中水样遗传毒性的影响,结果见图4。经遗传毒性实验,阳性对照组的平均回变菌落数为1 000+。由图4(a)可知,实验组TA100菌株的回变菌落数范围为(111±18)~(193±18)个,且相对于空白组[未接种水样,(160±12)个],实验组的回变菌落数均无明显增多,表明水样存在较低的遗传毒性风险。以不同Fe(VI)/TBBPA(1:1~5:1)条件为例,进一步计算水样的MR。由图4(b)可知,MR为0.35~1.20,均低于2,说明高铁酸盐氧化法降解TBBPA后水样不具有致突变性。



a. 回变菌落数

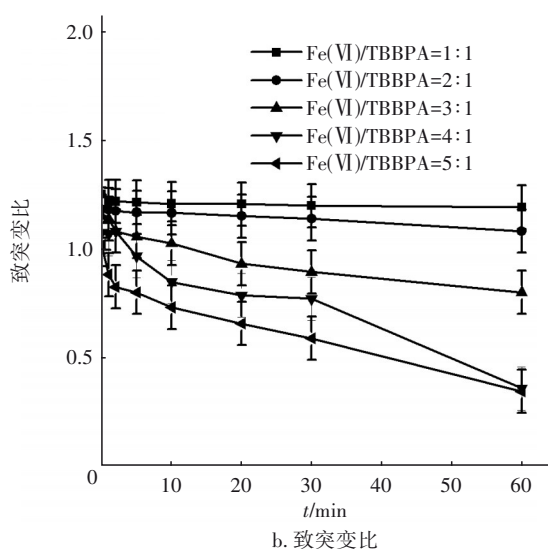


图4 反应过程中遗传毒性的变化

Fig.4 Variation of genotoxicity during the reactions

2.5 综合生物毒性评价

基于急性、慢性和遗传毒性的评价结果,进一步计算不同反应条件下水样的综合生物毒性,结果见图5。

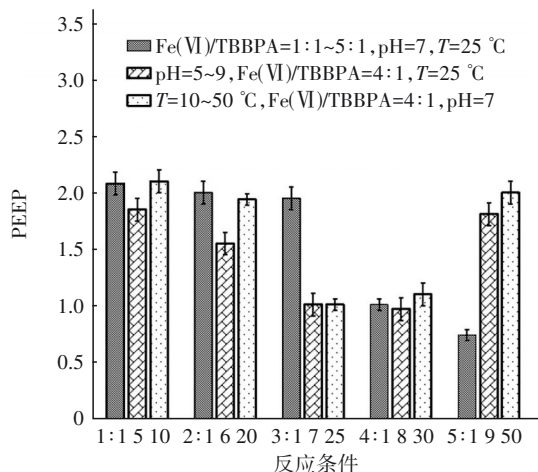


图5 综合生物毒性评价

Fig.5 Evaluation of comprehensive biotoxicity

经计算,原水初始综合毒性PEEP为2.24,属于微毒性。当Fe(VI)/TBBPA从1:1升高至3:1时,PEEP从2.09降低至1.96,处理后水样毒性得到有效控制;当Fe(VI)/TBBPA增加至4:1和5:1时,PEEP降至1.02和0.75,出水均安全无毒性风险。

选取Fe(VI)/TBBPA为4:1对反应体系在不同pH和温度条件下的PEEP进行计算,结果表明,高铁酸盐氧化法在降解TBBPA过程中对环境具有较强的适应性,在较宽的pH(5.0~9.0)和温度(20~

30 °C)条件下均可有效控制废水的综合生物毒性,处理后出水PEEP均在2.0以下,无毒性风险。

3 结论

① 高铁酸盐氧化法可以有效降解水中的TBBPA,当Fe(VI)/TBBPA为4:1、pH为7.0、温度为25 °C时,0.28 μmol/L的TBBPA可被完全去除。

② TBBPA本身具有较低的急性毒性(0.5 TU)、较高的慢性毒性(41.7 TU),而其遗传毒性风险也较低。高铁酸盐氧化法在降解TBBPA过程中可有效控制水样的各项生物毒性,且随着Fe(VI)/TBBPA的增加,高铁酸盐氧化法对反应过程中的急性、慢性毒性控制得更快,控制效果更显著。

③ 当Fe(VI)/TBBPA为4:1时,反应后水样的急性、慢性毒性分别为0.06、0.95 TU,均达到美国废水排放毒性标准;且处理后水样MR为0.35~1.20,无遗传毒性风险。

④ 综合生物毒性评价结果表明,TBBPA本身属微毒性,在较低高铁酸盐浓度[Fe(VI)/TBBPA为4:1]时,即可将PEEP降至1.02,处理后水样的毒性得到有效控制;且高铁酸盐氧化法在较宽的pH(5.0~9.0)和温度(20~30 °C)范围内,均使PEEP降至2.0以下,处理出水均安全无毒性风险,表现出较强的适应性。

参考文献:

- [1] 张雨山,高春娟,蔡荣华. 溴系阻燃剂的应用研究及发展趋势[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(5): 460-466.
ZHANG Yushan, GAO Chunjuan, CAI Ronghua. Application of brominated flame retardants and its development [J]. Chemical Industry and Engineering, 2009, 26(5): 460-466 (in Chinese).
- [2] ZHOU X, GUO J, ZHANG W, et al. Tetrabromobisphenol A contamination and emission in printed circuit board production and implications for human exposure [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 273(6): 27-35.
- [3] STIEGER G, SCHERINGER M, NG C A, et al. Assessing the persistence, bioaccumulation potential and toxicity of brominated flame retardants: data availability and quality for 36 alternative brominated flame retardants [J]. Chemosphere, 2014, 116: 118-123.

- [4] LYCHE J L, ROSSELAND C, BERGE G, *et al.* Human health risk associated with brominated flame-retardants (BFRs) [J]. *Environment International*, 2015, 74: 170–180.
- [5] LIU J, WANG Y, JIANG B, *et al.* Degradation, metabolism, and bound-residue formation and release of tetrabromobisphenol A in soil during sequential anoxic-oxic incubation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8348–8354.
- [6] ZHANG Y, TANG Y, LI S, *et al.* Sorption and removal of tetrabromobisphenol A from solution by graphene oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 222: 94–100.
- [7] COSTAN G, BIRMINGHAM N, BLAISE C, *et al.* Potential ecotoxic effects probe (PEEP): a novel index to assess and compare the toxic potential of industrial effluents [J]. *Environmental Toxicology and Water Quality*, 1993, 8(2): 115–140.
- [8] CASTILLO G C, VILA I C, NEILD E. Ecotoxicity assessment of metals and wastewater using multitrophic assays [J]. *Environmental Toxicology*, 2000, 15 (5): 370–375.
- [9] BLAISE C, KUSUI T. Acute toxicity assessment of industrial effluents with a microplate-based *Hydra attenuata* assay [J]. *Environmental Toxicology and Water Quality*, 1997, 12(1): 53–60.
- [10] BIRKHOLZ D A, BELTON K L, GUIDOTTI T L. Toxicological evaluation for the hazard assessment of tire crumb for use in public playgrounds [J]. *Journal of Air & Waste Management Association*, 2003, 53 (7): 903–907.
- [11] LIU X, GAROMA T, CHEN Z, *et al.* SMX degradation by ozonation and UV radiation: a kinetic study [J]. *Chemosphere*, 2012, 87(10): 1134–1140.
- [12] UMAR M, RODDICK F, FAN L H, *et al.* Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater — a review [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(8): 2197–2207.
- [13] 徐建英, 赵春桃, 魏东斌. 生物毒性检测在水质安全评价中的应用 [J]. *环境科学*, 2014, 35(10): 3991–3997.
- XU Jianying, ZHAO Chuntao, WEI Dongbin. Toxicity tests and their application in safety assessment of water quality [J]. *Environmental Science*, 2014, 35 (10): 3991–3997 (in Chinese).
- [14] 梁慧, 袁鹏, 宋永会, 等. 工业废水毒性评估方法与应用研究进展 [J]. *中国环境监测*, 2013, 29(6): 85–91.
- LIANG Hui, YUAN Peng, SONG Yonghui, *et al.* Progress on toxicity assessment methods of industrial wastewater and their applications [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2013, 29 (6): 85–91 (in Chinese).
- [15] LI Q, LI X, SUN J, *et al.* Removal of organic and inorganic matters from secondary effluent using resin adsorption and reuse of desorption eluate using ozone oxidation [J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126442.
- [16] SHU Y, HE M, JI J, *et al.* Synergetic degradation of VOCs by vacuum ultraviolet photolysis and catalytic ozonation over Mn-*x*Ce/ZSM-5 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 770–779.
- [17] LI N, ZHANG J, WANG C, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by tourmaline-TiO₂ composite catalyst [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52: 6937–6949.
- [18] DEBENEST T, GAGNÉ F, PETIT A N, *et al.* Ecotoxicity of a brominated flame retardant (tetrabromobisphenol A) and its derivatives to aquatic organisms [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2010, 152(4): 407–412.

作者简介: 韩琦(1986–), 女, 湖北枣阳人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为高级氧化技术降解有机污染物。

E-mail: 469071317@qq.com

收稿日期: 2022-10-08

修回日期: 2022-10-26

(编辑: 沈靖怡)