

超声对水中双酚 A 的降解动力学及影响因素

张可佳, 高乃云, 黎雷, 马艳

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用 800 kHz 频率的超声对双酚 A(BPA)的降解效果和动力学规律进行研究. 通过投加不同的物质(如叔丁醇、 H_2O_2 、腐殖酸)和向水中曝气等, 考察不同因素对超声降解 BPA 的影响. 结果表明, 超声对 BPA 的降解过程符合准一级动力学, 其降解速率随 BPA 初始浓度的增加而降低. 投加叔丁醇明显抑制 BPA 的降解, 证明 BPA 的降解途径主要是羟基自由基($\cdot OH$)氧化. 当投加 H_2O_2 浓度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ 时, 能将 BPA 的降解速率提高 32%; 随着 H_2O_2 投加量的进一步增加, 与 BPA 的摩尔比 >200 时, 降解速率不升反降. 溶液中存在腐殖酸会同 BPA 竞争 $\cdot OH$, 并随着腐殖酸浓度的增加, BPA 的降解速率下降. 额外曝气会干扰 BPA 分子靠近空化泡界面, 阻碍与 $\cdot OH$ 的反应, 不利于 BPA 的降解.

关键词: 超声; 双酚 A; 自由基氧化; H_2O_2 ; 腐殖酸

中图分类号: X 524

文献标识码: A

Kinetics and Influence Factors of Ultrasonic Degradation of Bisphenol A in Water

ZHANG Kejia, GAO Naiyun, LI Lei, MA Yan

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The effect and kinetics of degradation of bisphenol A (BPA) by ultrasonic at the frequency of 800 kHz were studied. The effects of some additives, such as *t*-butyl alcohol, H_2O_2 , humic acid and air bubbles, were investigated as external factors. The results show that the ultrasonic degradation of BPA follows a pseudo-first order kinetic model and the rate constant decreases with the increasing initial concentration. It is identified that hydroxyl radical is a major participant in the ultrasonic degradation of BPA by *t*-butyl alcohol. The rate constant increases by 32% at low H_2O_2 concentration of $0.1 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$. However, the degradation of BPA is hindered with the further addition of H_2O_2 . The boundary point of the molar rate is about 200:1 between H_2O_2

and BPA. Moreover, humic acid in aqueous solution hinders the degradation of BPA and the rate constant decreases with the increasing humic acid dose. The common bubbles added can prevent BPA from closing to the interface of cavitation bubble and reacting with $\cdot OH$, which is adverse to the degradation of BPA.

Key words: ultrasonic; bisphenol A; radical oxidation; H_2O_2 ; humic acid

双酚 A(BPA)与雌激素受体具有一定的亲和力, 对生物体内的内分泌系统的干扰性大, 是一种典型的内分泌干扰物(EDCs). 由于 BPA 是合成树脂的重要原料而应用广泛, 造成对水体的污染较为普遍. 近 20 多年来 BPA 在水中的浓度成增长趋势^[1]. 我国近几年在珠江流域, 松花江流域, 钱塘江流域和武汉地区的湖泊和河流都检测到 BPA, 最大浓度达到几百 $\text{ng} \cdot L^{-1}$. 而我国生产和进口 BPA 的数量还在逐年上升. 如果不严格控制, 由 BPA 造成的水环境污染问题将更加严重. 目前, 水处理厂的传统工艺不能将 BPA 有效去除, 且生成的副产物具有更强的内分泌干扰作用^[2]. 高级氧化技术(AOT)被认为是降解 BPA 的较为有效的方法之一, 其中 O_3 氧化、可见光-芬顿氧化以及 TiO_2 光催化氧化等技术已证实能有效地降解水中的 BPA^[3-4].

超声辐射作为一种高级氧化技术逐步应用于饮用水和污水处理领域中去除各种难降解有机物; 同时采用超声技术无需额外投加药剂或氧化剂, 具有操作控制方便、反应效率高和不易造成二次污染等优点^[5]. 超声辐射降解有机污染物主要是通过 2 种途径: (1) 利用空化泡崩溃时产生的超高温 ($> 5000^\circ\text{C}$) 和超高压 (50 MPa), 将水中有机物的化学键

收稿日期: 2010-09-16

基金项目: 国家科技重大专项资助(2008ZX07421-002); 2008ZX07421-004; 国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2006BAJ08B06)

第一作者: 张可佳(1983—), 女, 工学博士, 主要研究方向为饮用水深度处理. E-mail: zkj1025@163.com

通讯作者: 高乃云(1950—), 女, 教授, 工学博士, 博士生导师, 主要研究方向为水处理理论与技术. E-mail: gaonaiyun@sina.com

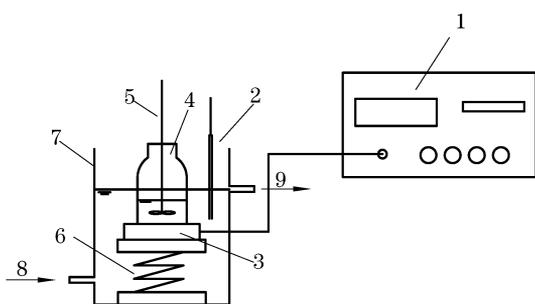
断裂;(2)超声裂解水时能形成大量的自由基,如 $\cdot\text{OH}$,对污染物进行氧化分解.

目前,国内采用超声降解水中 BPA 的研究尚鲜见报道,国外的研究始于 2006 年,对 BPA 的超声降解也主要集中于超声频率、输出功率等超声自身因素的分析.本试验主要研究高频率超声在辐射过程中对 BPA 作用的主要途径及动力学特征;以及通过添加不同的物质,如叔丁醇(*t*-butyl alcohol, TBA)、 H_2O_2 、腐殖酸(humic acid, HA)和向水中曝气等,来考察不同环境因素对超声降解 BPA 的影响,以评价对受 BPA 污染的自然水体采用超声技术修复的可行性.最后初步探讨了在实际饮用水处理中采用超声的应用前景.

1 材料与方法

1.1 试验设备

本试验采用智能化超声实验仪器(SF800,最大输出功率 100 W,中国科学院声学研究所东海研究站),换能器为底座式(图 1).一定浓度的 BPA 溶液 100 mL 装入 250 mL 的玻璃容器中,完全浸没在连续流的冷却套内,以保证反应温度维持在 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$.气泵(ACO-9610,中国海利公司)用于在超声辐射过程中,向水溶液中曝气,曝气量可通过气体流量计调节.



1-超声发生器;2-温度计;3-底座式换能器;4-玻璃容器;
5-搅拌器;6-伸缩架;7-冷却套;8-进水;9-出水

图 1 超声试验装置

Fig.1 Experimental apparatus of ultrasonic

1.2 试剂

试验所用 BPA 为色谱纯(购自 Aldrich,纯度 99%),其储备液用 Milli-Q 水配制,质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.其他试剂(浓度为 30%的 H_2O_2 、叔丁醇和腐殖酸等)均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.反应溶液用反渗透膜出水($\text{DOC} < 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)配制.

1.3 试验方法

设定超声频率为 800 kHz,输出功率为 100 W,声能密度为 $1 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}$.用反渗透膜出水将 BPA 储备液稀释成一定浓度,加入磷酸缓冲溶液保证反应液 $\text{pH} = 7$.当进行影响因素研究时,在溶液中投加不同浓度的叔丁醇, H_2O_2 ,腐殖酸或曝气.于不同时刻取样,每次取样量为 1 mL,进行液相色谱检测浓度.

1.4 分析方法

BPA 的浓度用高效液相色谱仪(岛津 LC-2010AHT)测定,色谱柱为 Agilent BDS-C18 反相色谱柱(填料粒径 $5 \mu\text{m}$,柱长 150 mm,柱直径 4.6 mm).测试条件为:流量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,流动相体积配比为甲醇:Milli-Q 水=70:30;检测波长 280 nm;柱温 40°C ;分析时间 6 min;进样量 $50 \mu\text{L}$.

2 结果与讨论

2.1 BPA 降解动力学

在试验前期考察过不同超声频率(200, 400, 670 和 800 kHz)和不同声能密度(0.25, 0.5 和 $1 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}$)对降解 BPA 的影响,得出在此范围内频率越高,声能密度越大,降解效果越好的结论(具体数据未在本文中列出).本研究中,采用超声频率为 800 kHz,声能密度为 $1 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}$ (输出功率 100 W,反应溶液 100 mL),溶液 $\text{pH} = 7$,研究了不同初始质量浓度的 BPA($0.5, 1, 2$ 和 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的降解情况,结果如图 2a 所示.可以看出,BPA 的浓度随着时间的延长而降低.经过 60 min 的超声辐射,初始浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BPA 几乎完全去除,即使初始浓度达 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率也有 88.5%.Colussi 等^[6]从理论上分析出超声诱发液体中有机物的转化过程通常符合准一级动力学反应,如下:

$$\ln(c/c_0) = kt \quad (1)$$

式中: c_0 为 BPA 初始浓度; c 为 t 时刻的 BPA 浓度; t 为反应时间; k 为反应速率常数.试验所得的数据点能较好地拟合准一级动力学模型(图 2b),其反应速率常数 k 和相关系数 R^2 见表 1.从表 1 可以看出,超声对 BPA 的降解符合准一级动力学反应. BPA 的初始浓度对反应速率常数 k 有影响,随着浓度的增加, k 值呈非线性降低.这与严格意义上的一级动力学的速率常数 k 与反应物的初始浓度无关的说法不太一致.主要是因为 BPA 为非挥发性和疏水性的物质,其分子主要在空化泡界面上进行反应. Torres 等^[7]曾采用 LC-MS 鉴别出超声降解 BPA 的副产物,

主要为有机酸和其他极性官能团,它们更容易存在于液相中和空化泡的界面上,从而与 BPA 形成竞争. BPA 的初始浓度越大,造成副产物在空化泡界面的密度越大,阻碍了 BPA 的降解.

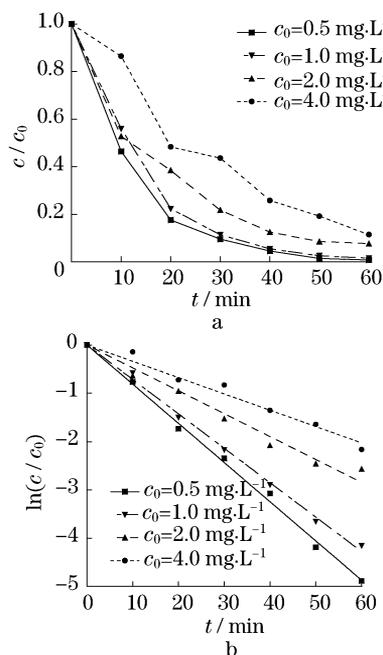


图 2 BPA 初始浓度对超声降解的影响

Fig. 2 Effect of initial concentrations of BPA on ultrasonic degradation

表 1 不同 BPA 初始浓度下的准一级动力学模型的拟合参数

Tab. 1 Fitting parameters of kinetics models (pseudo-first order) under different initial concentrations of BPA

BPA 初始浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	反应速率常数 k/min^{-1}	相关系数 R^2
0.5	0.081 ± 0.002	0.996 5
1.0	0.069 ± 0.004	0.994 5
2.0	0.044 ± 0.002	0.980 3
4.0	0.036 ± 0.001	0.992 0

2.2 叔丁醇的影响

叔丁醇是有效的 $\cdot\text{OH}$ 猝灭剂(如式(2)所示),能迅速捕获 $\cdot\text{OH}$ 而生成惰性中间产物^[8]. 通过加入不同浓度的叔丁醇考察超声降解 BPA 的主要途径是空化泡崩溃时高温高压的裂解反应,还是水解产生 $\cdot\text{OH}$ 的化学氧化作用. 试验投加叔丁醇的浓度分别为 1, 5 和 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 与未投加叔丁醇时 BPA 的降解情况进行比较. 如图 3 所示, 加入叔丁醇后所得的数据点仍能较好地拟合准一级动力学模型($R^2 > 0.98$). 叔丁醇明显抑制了 BPA 的降解, 且随着叔丁醇浓度的增加, 降解速率也迅速减慢. 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

的叔丁醇将 BPA 的反应速率降低到 0.009 min^{-1} , 在经历 60 min 后去除率仅为 40% 左右. 叔丁醇容易与空化泡内产生的 $\cdot\text{OH}$ 反应, 阻碍 $\cdot\text{OH}$ 在空化泡界面的聚集; 同时叔丁醇经超声作用产生的中间产物多是挥发性物质, 其富集在空化泡内部降低了反应温度, 减少了 $\cdot\text{OH}$ 的形成. 由于叔丁醇的存在, 使溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 大量减少, 从而导致 BPA 的降解速率减小. 由此可见在超声降解 BPA 过程中, $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用是引起 BPA 浓度减少的主要途径. Hamdaoui 等^[9] 也通过投加叔丁醇, 有效地抑制了超声降解 4-氯酚的速率, 从而证明了 4-氯酚降解的主要机理是 $\cdot\text{OH}$ 的化学氧化.

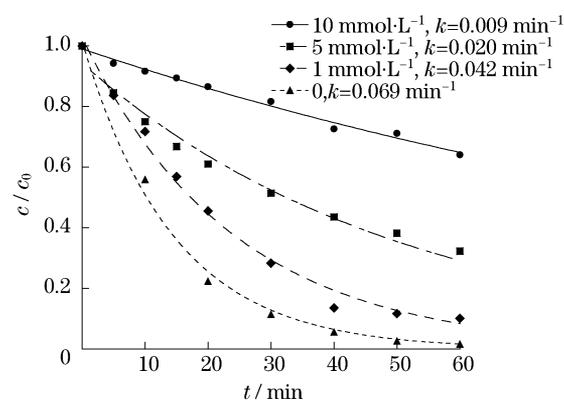


图 3 不同浓度的叔丁醇对超声降解 BPA 的影响

Fig. 3 Effect of different concentrations of t-butyl alcohol on ultrasonic degradation of BPA

2.3 不同 H_2O_2 浓度的影响

在超声的作用下, H_2O 能产生大量的自由基, 同时自由基 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 又能组合成 H_2O_2 , 具体反应如式(3) - (6)所示^[10]. 因此 H_2O_2 是超声反应中重要的产物之一, 同时其氧化还原电位是 1.77 V, 常与其他高级氧化技术联用以促进反应进行.



本试验加入适量的 H_2O_2 , 以研究 H_2O_2 在超声反应中所起的作用. H_2O_2 的投加量分别是 0.1, 1, 10 和 100 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, BPA 的初始质量浓度为 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. H_2O_2 存在下的超声降解 BPA 仍符合准一级动力学模型, 其反应速率和相关系数见表 2. 结果表明, 当投加的 H_2O_2 浓度为 0.1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 能促进 BPA 的降解, 反应速率提高了 32%. 当 H_2O_2 与 BPA

的摩尔比达到 200 : 1 时,开始阻碍 BPA 的降解. 随着 H_2O_2 投加量的增加,阻碍作用越明显. 当 H_2O_2 浓度为 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其反应速率只有未投加 H_2O_2 的 49%. 赵朝成等^[11]研究处理含酚废水, Song 等^[12]降解微囊藻毒素-LR 过程中均得出了类似的结论:低浓度的 H_2O_2 能促进污染物的降解,高浓度的 H_2O_2 会起到阻碍作用. 这是因为当溶液中 H_2O_2 的浓度较小时,根据 H_2O_2 分解的机理可知,随着 H_2O_2 的增加,水解产生的 $\cdot\text{OH}$ 绝对数量增加,从而促进 BPA 的降解率提高. 当溶液中的 H_2O_2 浓度达到一定值后,再提高其浓度, H_2O_2 就会与 $\cdot\text{OH}$ 发生副反应,起到猝灭 $\cdot\text{OH}$ 的作用,其反应方程如下:



当 H_2O_2 浓度较高时,上述副反应不可忽略,生成的 $\cdot\text{HO}_2$ 容易进一步发生反应,如下:



此反应不仅消耗了 $\cdot\text{OH}$,而且造成了 H_2O_2 的无效分解,降低了 H_2O_2 的实际利用率,从而出现了溶液中 H_2O_2 的浓度不断增加,BPA 的去除率不升反降的现象. 此外也说明了原液中通过超声自身产生的 H_2O_2 浓度不会过高,对 BPA 的降解仍起到了一定的促进作用. 但要进一步提高超声降解 BPA 的反应速率,额外投加 H_2O_2 不是一个值得推荐的方法.

表 2 H_2O_2 对超声降解 BPA 的影响

Tab.2 Effect of H_2O_2 on ultrasonic degradation of BPA

H_2O_2 初始浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	反应速率常数 k (min^{-1})	相关系数 R^2
0	0.069 ± 0.004	0.994 5
0.1	0.091 ± 0.002	0.998 2
1	0.050 ± 0.001	0.997 9
10	0.041 ± 0.002	0.990 5
100	0.034 ± 0.001	0.989 9

2.4 腐殖酸的影响

腐殖质(HS)是天然溶解性有机物(DOM)的主要组成部分,包括腐殖酸和富里酸. 本试验通过在反渗透膜出水中投加腐殖酸以模拟天然地表水,从而研究天然水体中,超声降解 BPA 的情况. 图 4 显示了不同浓度(DOC = 2.5, 5 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的腐殖酸与 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BPA 共存时的降解情况. 腐殖酸的加入会阻碍 BPA 的降解速率. 当腐殖酸的初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, BPA 的降解速率仅为原来的 42%. Naddeo 等^[13]曾报道过超声单独降解腐殖酸的研究,他们认为腐殖酸经过 2 种途径被降解: $\cdot\text{OH}$ 氧化和热分解. 当腐殖酸分子在气相中或破碎的空化

泡边界时,很容易受到 $\cdot\text{OH}$ 的轰击被氧化. 而如前所述, BPA 不易进入空化泡内部,而只能在边界被 $\cdot\text{OH}$ 氧化. 腐殖酸则能够进入空化泡的气相中,更易获得其内部的 $\cdot\text{OH}$, 在竞争中更具有优势,从而降低了 BPA 的降解速率. 由此可见,天然水体中其他 DOM 的存在会与 BPA 竞争 $\cdot\text{OH}$, 使得 BPA 占有 $\cdot\text{OH}$ 的绝对数量减少,影响了 BPA 的超声降解.

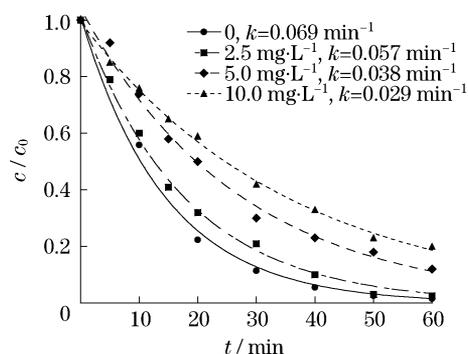


图 4 腐殖酸对超声降解 BPA 的影响

Fig.4 Effect of humic acid on the ultrasonic degradation of BPA

2.5 曝气的影响

许多学者的研究表明,溶解气体种类的不同会导致超声辐射有机物的降解途径和生成活性自由基的数量和种类不同^[14],但很少研究曝气量不同对超声降解效果的影响. 本试验在超声辐射过程中向溶液中曝气,通过调节通气量的大小来考察对 BPA 降解速率的影响(图 5). BPA 初始质量浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,曝气量为 $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,结果如图 5 所示. 曝气阻碍了 BPA 的降解,并随着曝气量的增加,降解速率降低. 从理论上讲,溶液中溶解了更多的空气,空气中含有的 N_2 和 O_2 ,经过超声能生成更多的 $\cdot\text{OH}$ 及其他一些自由基,如 $\cdot\text{NO}_2$ 和 $\cdot\text{NO}_3$ (见式(9)~(12)^[14]),能促进有机污染物的降解. 但在本试验中,额外曝气会阻碍 BPA 的降解. 主要是因为 BPA 的非挥发性和疏水性,使得 BPA 与 $\cdot\text{OH}$ 接触的范围有限,仅在空化泡的界面,因此其降解速率不是与溶液中产生自由基的数量直接相关,而是与自由基接触的几率相关. 微孔曝气头产生的气泡直径为 $0.2 \sim 0.5 \text{ cm}$,而超声产生的空化泡直径为 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$. 普通气泡的加入,干扰了 BPA 分子靠近空化泡界面,从而阻碍了 BPA 与 $\cdot\text{OH}$ 反应. 且进入的普通气泡越多,这种干扰作用越明显.



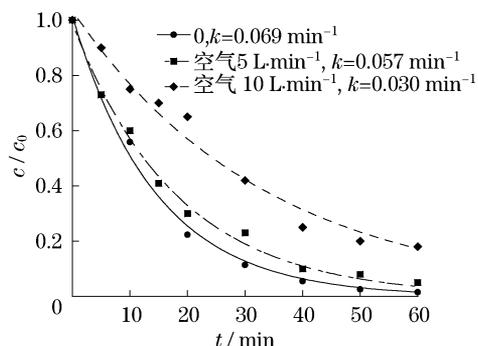


图 5 曝气对超声降解 BPA 的影响

Fig.5 Effect of aeration on the ultrasonic degradation of BPA

3 结论

(1) 高频率(800 kHz)下的超声降解 BPA 符合准一级动力学模型,其降解速率随 BPA 初始浓度的升高而降低.

(2) 典型自由基抑制剂叔丁醇阻碍了 BPA 的降解,10 mmol·L⁻¹的叔丁醇将 BPA 的反应速率降低到 0.009 min⁻¹,仅为未投加叔丁醇时降解 BPA 速率的 13%,证明 BPA 分子的破坏主要是受到空化泡界面的·OH 氧化作用.

(3) 超声自身产生的 H₂O₂ 浓度较低,能促进 BPA 的降解;当 H₂O₂ 与 BPA 的摩尔比>200 时,H₂O₂ 会淬灭·OH,阻碍 BPA 的降解,因此超声辐射过程中不宜另外投加 H₂O₂ 作为协同作用的氧化剂.

(4) 腐殖酸与 BPA 共存时,会竞争·OH,影响 BPA 的超声降解,其降解速率随着腐殖酸浓度的增加而降低.额外曝气虽能提供更多的自由基,但普通气泡会扰乱空化泡的活动,阻碍 BPA 分子靠近·OH,不利于 BPA 的降解.

参考文献:

[1] Rodriguez-Mozaz S, Alda M J L, Barceló D. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1045(1-2): 85.

[2] Korshin G V, Kim J, Gan L. Comparative study of reactions of endocrine disruptors bisphenol A and diethylstilbestrol in electrochemical treatment and chlorination [J]. Water Research, 2006, 40(5): 1070.

[3] Deborde M, Rabouan S, Mazellier P, et al. Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution [J]. Water Research, 2008, 42(16): 4299.

[4] Katsumata H, Kawabe S, Kaneco S, et al. Degradation of bisphenol A in water by the photo-fenton reaction [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 162(2-3): 297.

[5] Hoffmann M R, Hua I, Hochemer R. Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1996, 3(3): S163.

[6] Colussi A J, Hung H M, Hoffmann M R. Sonochemical degradation rates of volatile solutes [J]. Journal of Physical Chemistry A, 1999, 103(15): 2696.

[7] Torres R A, Pétrier C, Combet E, et al. Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A: effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products [J]. Ultrasonic Sonochemistry, 2008, 15(4): 605.

[8] 马军, 李学艳, 陈忠林, 等. 臭氧氧化分解饮用水中嗅味物质 2-甲基异莰醇 [J]. 环境科学, 2006, 27(12): 2083.

MA Jun, LI Xueyan, CHEN Zhonglin, et al. Removal of 2-methylisoborneol in drinking water by ozonation [J]. Environmental Science, 2006, 27(12): 2083.

[9] Hamdaoui O, Naffrechoux E. Sonochemical and photsonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media [J]. Ultrasonic Sonochemistry, 2008, 15(6): 981.

[10] Nie M, Wang Q, Qiu G H. Enhancement of ultrasonically initiated emulsion polymerization rate using aliphatic alcohols as hydroxyl radical scavengers [J]. Ultrasonic Sonochemistry, 2008, 15(3): 222.

[11] 赵朝成, 陆晓华, 张英, 等. 超声-双氧水和亚铁离子体系处理含酚废水研究 [J]. 四川环境, 2004, 23(1): 11.

ZHAO Zhaocheng, LU Xiaohua, ZHANG Ying, et al. Experimental study on treatment of phenol-containing wastewater by ultrasound-hydrogen peroxide and ferrous ions [J]. Sichuan Environment, 2004, 23(1): 11.

[12] Song W H, Cruz A A D L, Rein K, et al. Ultrasonically induced degradation of microcystin-LR and -RR: identification of products, effect of pH, formation and destruction of peroxides [J]. Environmental Science Technology, 2006, 40(12): 3941.

[13] Naddeo V, Belgiorno V, Napoli R M A. Behaviour of natural organic matter during ultrasonic irradiation [J]. Desalination, 2007, 210(1-3): 175.

[14] Gülltekin I, Ince N H. Ultrasonic destruction of bisphenol A: the operating parameters [J]. Ultrasonic Sonochemistry, 2008, 15(4): 524.