

Fenton 试剂降解内分泌干扰物双酚 A 的研究

胡 玲¹, 高乃云²

(1. 上海市自来水奉贤有限公司, 上海 201400; 2. 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: 采用单独 Fe^{2+} 、单独 H_2O_2 和单独 Fenton 试剂去除水中内分泌干扰物双酚 A (BPA), 考察了 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的投加量、pH 值以及 BPA 初始浓度对 BPA 降解效果的影响。研究表明, 单独 Fe^{2+} 和单独 H_2O_2 都不能有效去除 BPA, 而 Fe^{2+} 与 H_2O_2 联用后生成的 Fenton 试剂对 BPA 具有良好的去除效果。在 BPA 初始浓度为 5 mg/L、 Fe^{2+} 投加量为 5.6 mg/L (以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 计)、 H_2O_2 投量为 7 mg/L、pH 值为 3.94 的条件下, 反应 30 min 后对 BPA 的去除率高达 99.12%。在低投加量范围内, 随着 Fe^{2+} 和 H_2O_2 投量的增加, 对 BPA 的去除率迅速提高, 当其投量提高到一定水平后则去除率不再提高。pH 值对 BPA 的降解影响显著, 当 pH 值为 3.94 时对 BPA 的去除率最高。BPA 初始浓度对其降解效果几乎没有影响。

关键词: Fenton 试剂; 双酚 A; 降解

中图分类号: X703 文献标识码: C 文章编号: 1000-4602(2011)07-0080-04

Degradation of Bisphenol A in Water by Fenton Reagent

HU Ling¹, GAO Nai-yun²

(1. Shanghai Waterworks Fengxian Co. Ltd., Shanghai 201400, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Single Fe^{2+} , single H_2O_2 and single Fenton reagent were used to remove endocrine disrupting chemical bisphenol A (BPA) from water. The effects of dosages of Fe^{2+} and H_2O_2 , pH value and initial concentration of BPA on degradation efficiency of BPA were investigated. The results show that BPA can not be effectively removed by single Fe^{2+} and single H_2O_2 . However, Fenton reagent ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) is able to degrade BPA effectively. The removal rate of BPA in 30 min comes to 99.12% when the initial concentration of BPA is 5 mg/L, the dosage of Fe^{2+} is 5.6 mg/L, the dosage of H_2O_2 is 7 mg/L, and pH value is 3.94. In the range of low dosages, the removal rate of BPA rises with the increase of Fe^{2+} and H_2O_2 dosages. After their dosages reach certain levels, the removal rate increases no longer. The effect of pH value is very marked, and the removal rate of BPA is the highest when pH is 3.94. The initial concentration of BPA does not nearly affect its degradation efficiency.

Key words: Fenton reagent; bisphenol A (BPA); degradation

双酚 A (BPA) 是苯酚、丙酮的衍生物, 为白色至淡褐色片状或粉末, 主要用于生产聚碳酸酯、环氧树脂

脂等高分子产品,也可用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂、农药等精细化工产品^[1]。由于它在食品包装方面广泛应用,其安全性日益受到关注。美国国家环保局(USEPA)、日本、世界野生动物基金组织等均明确将 BPA 列为环境内分泌干扰物。胡建英等人用 SPE-LC-MS 对杭州钱塘江流域中的 BPA 进行了检测,在 10 个采样点均检出 BPA,浓度范围为 0.33~25.09 ng/L。BPA 不仅能通过其生产或加工厂的废液排放直接进入水体环境,而且还能通过塑料残片以及垃圾渗滤液间接进入河道水体,从而对环境造成污染^[2,3]。目前,国内外正对 BPA 的降解工艺进行逐步深入的研究。

Fenton 试剂氧化属于高级氧化技术(AOPs)的一种,它是利用标准氧化还原电位较高的 $\cdot\text{OH}$ 来氧化水中污染物^[4~6]。与其他传统水处理方法相比, $\cdot\text{OH}$ 可无选择地直接与污染物反应,反应效率高。由于 Fenton 试剂氧化技术采用 H_2O_2 作为氧化剂,既便宜易得又没有二次污染,能将污染物彻底无害化,在对内分泌干扰物的去除研究中具有广泛的应用前景。笔者以 BPA 为水中内分泌干扰物的代替目标污染物,主要研究了 Fenton 试剂氧化工艺对其降解效果及主要影响因素,并初步探讨了该工艺降解水中 BPA 的动力学模型,以期对水中内分泌干扰物的彻底无害化提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验药剂: BPA 为色谱纯,纯度 >99%,其熔点为 155℃、沸点为 398℃(101.3 kPa)、密度为 1.195 g/cm³(25℃)、溶解度为 120~300 mg/L、辛醇/水分配系数(K_{ow})为 3.4;双氧水采用 30% 的过氧化氢分析纯;七水硫酸亚铁为分析纯,配制成浓度为 1 g/L 使用,现配现用;硫代硫酸钠为分析纯;HCl 溶液由分析纯浓盐酸稀释而成、NaOH 溶液则由分析纯固体 NaOH 溶解配制而成。

试验仪器: DC-506 型六联搅拌器; PHS-3C 型 pH 计; LC-2010AHT 型高效液相色谱仪。

试验用水:将色谱纯的 BPA 溶于去离子水中配制成 100 mg/L 的母液,用蒸馏水将其稀释到所需浓度待用,试验水样总体积为 1 L,初始 pH 值稳定在 5.40~5.50 之间,温度为室温。

1.2 试验方法

试验采用容积为 1 L 的搅拌杯,置于六联搅拌

器上,搅拌速度为 150 r/min,采用 Fenton 试剂降解 BPA,于不同时间分别取样测定其剩余浓度,采用硫代硫酸钠作为 Fenton 试剂的淬灭剂。分别进行不同 Fe^{2+} 浓度、不同双氧水投加量、不同 pH 值以及不同 BPA 初始浓度条件下 BPA 降解程度的对照试验。

BPA 浓度采用高效液相色谱仪测定,采用 Shim-pack VP-ODS 色谱柱(150 mm×4.6 mm),流动相中乙腈:蒸馏水=50:50(体积比),分析时间为 5.5 min,柱温为 35℃。

2 结果与分析

2.1 单独 Fe^{2+} 、 H_2O_2 和 Fenton 降解 BPA 的效果

配制相同浓度(初始浓度约为 5 mg/L,下同)的 BPA 反应液,pH 值均调节到 4 左右,考察单独 Fe^{2+} 、 H_2O_2 对 BPA 的降解情况。工况 I: Fe^{2+} 投加量(以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 计,下同)为 5.6 mg/L、 H_2O_2 投加量为零;工况 II: Fe^{2+} 投加量为零、 H_2O_2 投加量为 7 mg/L;工况 III: Fe^{2+} 投加量为 5.6 mg/L、 H_2O_2 投加量为 7 mg/L。

结果表明,单独 Fe^{2+} 或单独 H_2O_2 对 BPA 的降解能力均很差,几乎可以忽略不计,但二者联用后产生了显著的降解效果,在反应前 5 min,Fenton 试剂对 BPA 的去除率为 87.79%,30 min 后去除率高达 99.12%。 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下产生了具有强氧化能力和高电负性或亲电子性(电子亲和能力为 569.3 kJ)的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 具有相当高的氧化电极电位(2.80 V),远远高于过氧化氢本身(1.77 V),仅次于氟(2.87 V),具有非常强的氧化能力,它能高效氧化降解水体中的有机物,使其最终矿化为 CO_2 、 H_2O 等小分子物质。

2.2 Fenton 试剂降解 BPA 的影响因素

2.2.1 Fe^{2+} 投量对 BPA 降解效果的影响

配制相同浓度的 BPA 反应液, H_2O_2 的投量恒为 7 mg/L,初始 pH 值调节到 4, Fe^{2+} 的投加量分别控制在 0、1.4、2.8、4.2 和 5.6 mg/L,考察 Fe^{2+} 的投加量对 BPA 降解效果的影响,结果见图 1。可知,随着 Fe^{2+} 投量的增大,相同时间内对 BPA 的去除率提高。这是因为 Fe^{2+} 是催化产生 $\cdot\text{OH}$ 的必要条件,无 Fe^{2+} 时, H_2O_2 难以分解产生 $\cdot\text{OH}$;当 Fe^{2+} 投量过低时, $\cdot\text{OH}$ 的产量很低,对 BPA 的降解率受到抑制;随着 Fe^{2+} 投量的增大, $\cdot\text{OH}$ 的产率得到提高,故对 BPA 的去除率提高。由图 1 还可知,当 Fe^{2+} 在

低投量区(0~2.8 mg/L)变化时,对BPA的去除率增幅明显大于在高投量区(2.8~5.6 mg/L)的。这表明对于一定浓度的 H_2O_2 而言, $\cdot OH$ 的产率有限,即使增加 Fe^{2+} 投量,对BPA的去除率提高也不明显。

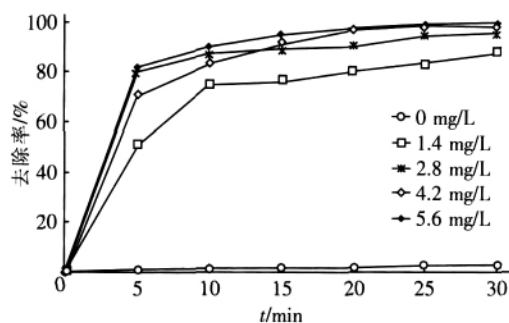


图1 Fe^{2+} 投量对Fenton试剂降解BPA的影响

Fig. 1 Effect of Fe^{2+} dosages on degradation of BPA by Fenton reagent

2.2.2 H_2O_2 投量对BPA降解效果的影响

配制相同浓度的BPA反应液, Fe^{2+} 的投加量恒为5.6 mg/L,初始pH值调节到4, H_2O_2 投量分别控制在0、1、3、5和7 mg/L,考察 H_2O_2 投量对BPA降解效果的影响,结果见图2。

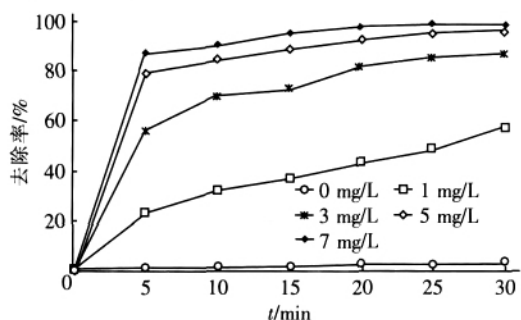


图2 H_2O_2 投量对Fenton试剂降解BPA的影响

Fig. 2 Effect of different dosages of H_2O_2 on degradation of BPA by Fenton reagent

在Fenton反应体系中, H_2O_2 作为提供 $\cdot OH$ 的载体,其投量对BPA的降解效果起着重要作用。当 H_2O_2 投量达到7 mg/L时,反应仅5 min时对BPA的去除率就高达87.79%,反应30 min后基本全部去除。

当 H_2O_2 投量从零提高到3 mg/L时,反应30 min时对BPA的去除率从2.43%提高到87.11%;进一步增加其投量则对BPA的去除率增幅明显趋缓,投加7 mg/L的 H_2O_2 反应30 min时的去除率比

投加5 mg/L的 H_2O_2 反应30 min时的仅提高了2.44%。这是因为 H_2O_2 除了作为提供 $\cdot OH$ 的载体外,同时还是 $\cdot OH$ 的捕获剂,过量的 H_2O_2 会与 $\cdot OH$ 发生反应,所以当 H_2O_2 投量达到一定值时,再增加其投量对BPA的去除率提高不明显。

2.2.3 pH值对BPA降解效果的影响

依旧保持BPA的初始浓度在5 mg/L左右, Fe^{2+} 投量恒为5.6 mg/L, H_2O_2 投量恒为7 mg/L,控制pH值分别为1.95、2.97、3.94、4.87和5.99,考察pH值对BPA降解效果的影响。结果表明,Fenton试剂对BPA的降解效果受pH值的影响显著。当pH值=3.94时,BPA的降解效果最好,pH值过高或过低都会降低降解效率。当pH值过低时, H_2O_2 通过形成 $H_3O_2^+$ 变得很稳定,极大地降低了它与 Fe^{2+} 反应的能力,且溶液中 H^+ 浓度过高会导致 Fe^{3+} 不能顺利地被还原成 Fe^{2+} ,催化反应受阻,从而影响Fenton试剂的氧化能力。而当pH值过高时, Fe^{2+} 不稳定,易氧化形成氢氧化铁络合物,使得溶解性的铁离子减少,很难建立有效的氧化还原体系,进而使得BPA的降解效率降低。

2.2.4 BPA的初始浓度对其降解效果的影响

试验中 Fe^{2+} 的投量恒为5.6 mg/L, H_2O_2 的投量恒为7 mg/L,初始pH值调节到4,分别控制BPA的初始浓度为9、7、5和2.5 mg/L,考察BPA的初始浓度对其降解效果的影响。结果表明,在不同的BPA初始浓度下,Fenton试剂对其均有较好的去除效果,可见BPA的初始浓度对Fenton试剂降解BPA的影响不大。

3 结论

① 单独 Fe^{2+} 和单独 H_2O_2 对BPA都没有明显的降解效果,二者联用后形成的Fenton试剂能有效地降解BPA, H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下大大地提高了 $\cdot OH$ 的产生率。

② 在Fenton试剂降解BPA的过程中,适当提高 Fe^{2+} 投量能有效提高对BPA的去除率,但当 Fe^{2+} 投量达到一定值后, $\cdot OH$ 的产生率主要受 H_2O_2 浓度的控制,再提高 Fe^{2+} 投量对BPA去除率的提高不明显。

③ H_2O_2 作为提供 $\cdot OH$ 的载体,其投量的提高对BPA的去除效果有显著影响;同时 H_2O_2 又是 $\cdot OH$ 的捕获剂,当其投量达到一定值后,再提高其

(下转第86页)

组分的 STHMFP 值可知,疏水性有机物是三卤甲烷的主要前体物质。

④ SUVA 与 STHMFP 整体上具有一致性,即 SUVA 值高的组分其 STHMFP 值也相对较高,反之亦然;但是也不能简单地将 SUVA 与氯化活性(即 THMs 的生成能力)完全等同。

通过比较我国东北地区 3 种水库水中有机物的特征,可知虽然各水库水的水质有一定差异,但其三卤甲烷前体物的特征相同,因此可采用相同的处理技术去除三卤甲烷前体物,以控制三卤甲烷的生成,从而达到饮用水的安全标准。

参考文献:

- [1] Christensen J B, Christensen T H. The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater [J]. *Water Res* 2000, 34(15): 3743–3754.
- [2] Lin C F, Lin T Y, Hao O J. Effects of humic substance characteristics on UF performance [J]. *Water Res*, 2000, 34(4): 1097–1106.
- [3] White D M, Garland D S, Narr J *et al.* Natural organic matter and DBP formation potential in Alaskan water supplies [J]. *Water Res* 2003, 37(4): 939–947.
- [4] Hem L J, Efraimsen H. Assailable organic carbon in mo-

lecular weight fractions of natural organic matter [J]. *Water Res* 2001, 35(4): 1106–1110.

- [5] 陶澍, 邓宝山, 张朝生, 等. 引滦水中天然有机化合物的形态及紫外吸收特征 [J]. *环境科学*, 1993, 14(1): 13–16.
- [6] Carroll T, King S, Gray S R *et al.* The fouling of micro-filtration membranes by NOM after coagulation treatment [J]. *Water Res* 2000, 34(11): 2861–2868.
- [7] Ma H, Allen H E, Yin Y J. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent [J]. *Water Res* 2001, 35(4): 985–996.
- [8] Panyapinyopol B, Marhaba T F, Kanokkantarapong V *et al.* Characterization of precursors to trihalomethanes formation in Bangkok source water [J]. *J Hazard Mater*, 2005, 120(1/3): 229–236.
- [9] 吴一蓁, 高乃云, 乐林生. 饮用水消毒技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [10] 乔春光, 魏群山, 王东升, 等. 南方天然水体 DOM 的化学分级、变化特征及三卤甲烷生成势 (THMFP) 特性研究 [J]. *环境科学学报* 2006, 26(6): 944–948.

E-mail: zhoultf@126.com

收稿日期: 2010-09-12

(上接第 82 页)

投量会导致过量的 H_2O_2 捕获其自身产生的 $\cdot OH$, 从而使得对 BPA 的去除率不再提高。

④ pH 值对 Fenton 试剂降解 BPA 有显著影响, 当 pH 值为 3.94 时能达到最佳去除效果。

⑤ BPA 的初始浓度对 Fenton 试剂降解 BPA 的影响不大。

参考文献:

- [1] Watabe Y, Kondo T, Imai H. Reducing bisphenol A contamination from analytical procedures to determine ultralow levels in environmental samples using automated HPLC microanalysis [J]. *Anal Chem* 2004, 76(1): 105–109.
- [2] Rodriguez-Mozaz S, López de Alda M J, 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]. *J Chromatogr A* 2004, 1045(1/2): 85–92.

- [3] Staples C A, Dom P B, Klecka G M *et al.* A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A [J]. *Chemosphere* 1998, 36(10): 2149–2173.
- [4] Katsumata H, Kawabe S, Kaneco S *et al.* Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem* 2004, 162(2/3): 297–305.
- [5] Ioan I, Wilson S, Lundanes E *et al.* Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation [J]. *J Hazard Mater* 2006, 142(1/2): 559–563.
- [6] Kusic H, Koprivanac N, Bozic A L *et al.* Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study [J]. *J Hazard Mater* 2006, 136(3): 632–644.

电话: 13818904196

E-mail: huling021@163.com

收稿日期: 2010-10-12