

双酚 A 在 Suwannee 富里酸溶液中的光解

杨洪生, 杨曦*, 展漫军, 张爱茜

(南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 以 Suwannee 河富里酸 (SRFA) 为光敏化剂, 采用中压汞灯模拟阳光, 研究了双酚 A (BPA) 在 SRFA 溶液 ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \sim 50.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 中的光解动力学. 结果表明 BPA 的光解符合一级反应动力学, 并且随着 SRFA 浓度的增加, BPA 的光解速率从 $0.93 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 迅速增大到 $16.54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. 采用分子探针方法和电子自旋共振技术 (ESR) 证实了 SRFA 在光照过程中能够产生羟基自由基和单重态氧, 同时通过不同的曝气条件研究了激发三重态富里酸的电子能量转移. 研究结果表明 BPA 在 SRFA 溶液中的光解历程可能与激发三重态富里酸的能量转移密切相关. 最后采用 GC/MS 鉴定了 BPA 在 SRFA 体系中的光解产物, 探讨了 BPA 在 SRFA 体系中可能的反应历程.

关键词: 双酚 A; 富里酸; 光解; 活性氧

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)04-0040-05

Photodegradation of Bisphenol A in Presence of Suwannee River Fulvic Acid

YANG Hong-sheng, YANG Xi, ZHAN Man-jun, ZHANG Ai-qian

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Under simulated solar irradiation, the degradation of bisphenol A (BPA) was studied in the presence of Suwannee River Fulvic Acid (SRFA). The results demonstrate that the photodegradation of BPA followed a pseudo-first-order kinetics and the photodegradation rate increased rapidly with increasing initial concentration of SRFA. Hydroxyl radical, singlet oxygen were found in the SRFA solutions of BPA with molecular probes and the technique of electronic spin resonance. The electronic energy transfer of triplet state fulvic acid was also studied with various aerated conditions. The results showed that the photodegradation of BPA was related with triplet state fulvic acid. The photodegradation products of BPA in the presence of SRFA were identified with GC/MS methods. The photodegradation pathways of BPA were also discussed.

Key words: bisphenol A; fulvic acid; photodegradation; reactive oxygen species

双酚 A (2, 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, BPA) 是生产聚碳酸酯、环氧树脂等树脂的重要单体, 有着非常广泛的工业应用. 由于 BPA 在环境中分布广、浓度高^[1,2], 且具有内分泌干扰性^[3,4], 其环境行为日益引起关注. 目前, 国内外对 BPA 的降解研究多集中在生物降解以及光催化处理方面^[5~7], 而对于其在天然水环境中可能发生的各种光化学转化机制缺乏必要的研究. 在天然水体中的富里酸是一类结构复杂的大分子, 含有大量由苯环、羧基、羰基等组成的发色团^[8], 具有光化学活性, 阳光辐射下可产生活性氧 (Reactive Oxygen Species, ROS) 等活泼中间体, 从而影响着有机污染物的光解历程^[9,10].

本文研究了 BPA 在 Suwannee 河富里酸溶液中的光解动力学, 鉴定了体系中的活性中间体和 BPA 的光解产物, 探讨了活性氧在 BPA 光解过程中的重要作用, 并提出了 BPA 在 SRFA 溶液中可能的光解途径.

1 材料与方法

1.1 试剂

双酚 A, 分析纯, 上海化学试剂有限公司; SRFA 购自国际腐殖质协会 (IHSS); DMPO (5, 5-dimethylpyrrolidine N-oxide), Aldrich 公司; TMP (2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidone), 分析纯, 廊坊市龙泉助剂有限公司; BSTFA (N, O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide), Supelco 公司; 乙腈, 色谱纯, Tedia 公司; 其余试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 BPA 的直接光解

收稿日期: 2004-10-22; 修订日期: 2005-01-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20207004); 国家科技攻关计划重大项目 (2003BA808A17); 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2002413)

作者简介: 杨洪生 (1979~), 男, 硕士研究生, 主要从事环境污染化学研究.

* 通讯联系人, E-mail: yangxi@nju.edu.cn

pH6.5、7.0、9.0、11.0 的 $10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ BPA 溶液置于 NDC-2 型光化学反应器(南京大学与南京长宁无线电厂联合研制)的 50 mL 石英试管中,以 500 W 中压汞灯(北京电光源研究所)为光源,置于 Pyrex 玻璃柱形水套中.光照一定时间后取样,用 Agilent 1100 HPLC 分析. HPLC 分析条件为: Discovery C_{18} 柱($5\mu\text{m}$, $150\text{ mm}\times 4.5\text{ mm}$);柱温为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,流动相为乙腈/水 = 60/40;检测波长为 228 nm .

1.2.2 BPA 在不同浓度的 SRFA 溶液中的光解

SRFA 储备液浓度为总有机碳浓度(Shimadzu 2200 总有机碳分析仪测定). $10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ BPA 与不同浓度 SRFA 的混合溶液(pH6.5)置于 NDC-2 型光化学反应器中进行光解,一定时间后采样, HPLC 测定 BPA 浓度.

1.2.3 活性中间体的鉴定

3 份 $50.0\text{ mL } 10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ BPA 与 $10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SRFA 的混合溶液,其中 2 份中分别含有 $100.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 异丙醇和 $6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaN}_3$,然后进行光照实验,一定时间后采样, HPLC 测定 BPA 的浓度.

3 份 $50.0\text{ mL } 10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ BPA 与 $10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SRFA 的混合溶液,其中 2 份分别用 N_2 和空气曝气 1 h,然后进行光照实验,一定时间后采样, HPLC 测定 BPA 的浓度.

DMPO($0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 TMP($0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)分别作为 $\text{OH}\cdot$ 和 $^1\text{O}_2$ 的捕获剂,采用 ESR(德国 Bruker EMX10/12)鉴定了 $50.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SRFA 溶液中光照(180 W 高压汞灯)后产生的 $\text{OH}\cdot$ 和 $^1\text{O}_2$. ESR 在 X 波段工作,调制频率 100 kHz,调制幅度 0.1 mT ,中心磁场强度 348.12 mT ,扫描时间 167 s,扫描宽度 5 mT ,微波频率 9.77 GHz .

1.2.4 SRFA 溶液中 BPA 光解产物的鉴定

$50.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SRFA 溶液、 $10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ BPA 与 $10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SRFA 的混合溶液光照 10 h 后,分别用 30 mL、30 mL、40 mL 二氯甲烷萃取 3 次,用无水 Na_2SO_4 干燥有机相,然后旋转蒸发至约 2 mL,高纯 N_2 吹干,加入 0.1 mL BSTFA 进行硅烷化,最后进行 GC/MS 分析. GC/MS 分析条件为:美国 HP 公司 GC5890/MS5971 型色质联用仪($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\mu\text{m}$ HP-5 熔融石英毛细管柱);气化室温度为 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$;程序升温: $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,再以 $6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$,并保持 10 min;载气为

He;流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;离子源为 EI, 70 eV .

2 结果和讨论

2.1 BPA 的直接光解

BPA 的 UV-Vis 谱图上有 2 个吸收峰: 228 nm (强吸收)和 275 nm (弱吸收). 实验中采用 Pyrex 玻璃滤去 280 nm 以下的紫外光. BPA 的直接光解受 pH 影响非常大,在 pH 6.5 时 BPA 在 4 h 内的光解率仅为 4.3%,而随着 pH 的增加,其光解速率迅速增加,当 pH 11.0 时,在 3 h 后已经检测不到 BPA,这是由于随着 pH 的增加, BPA 中的酚羟基失去质子的能力越大,失去质子后,紫外吸收红移^[11],使得 BPA 能够更多地吸收 290 nm 以上的紫外光.

2.2 BPA 在 SRFA 溶液中的光解动力学

在 pH6.5 时, BPA 的直接光解非常缓慢,而 SRFA 的存在可导致其光解半衰期迅速下降(表 1). 当 $c_{\text{SRFA}} = 1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BPA 的光解半衰期为 745 min,而 $c_{\text{SRFA}} = 50.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其光解半衰期只有 42 min,表明 SRFA 对 BPA 有非常显著的光敏化效应. 这是由于富里酸分子中含有大量的发色团,能够吸收光子,形成激发态,促进 BPA 的光解,以及生成各种活性物质. 在所研究的浓度范围($1.0\sim 50.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)内, BPA 光解速率随着 SRFA 浓度的增加而增加,但 SRFA 浓度的增加,必然导致溶液的透光性下降和 SRFA 淬灭效应的增强,减缓 BPA 的降解.

表 1 pH=6.5 时 $10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ BPA 在不同浓度 SRFA 溶液中的光解 ($n=7$)

Table 1 The photolysis of BPA in the SRFA solution at pH6.5 ($n=7$)				
c_{SRFA}	$k\times 10^3$	半衰期	6 h 时光解率	r
$/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$/\text{min}^{-1}$	$/\text{min}$	$/\%$	
1.0	0.93	745	27.7	0.997
5.0	3.26	213	69.1	0.998
10.0	6.42	108	90.6	0.998
50.0	16.54	42	99.2	0.942

2.3 活性氧的鉴定

2.3.1 羟基自由基 ($\text{OH}\cdot$)

$\text{OH}\cdot$ 具有很强的氧化性和非选择性,能够促使许多有机污染物发生光解^[11]. 在光照条件下,富里酸分子中的醌/氢醌结构能够从 H_2O 中抽取一个 H,形成 $\text{OH}\cdot$ 和半醌自由基^[11]. 异丙醇作为 $\text{OH}\cdot$ 典型的淬灭剂,其与 $\text{OH}\cdot$ 的反应速率常数为 $1.9\times 10^{10}\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[12]. 实验结果(图 1)显示,不含异丙醇的体系光照 4 h 后 BPA 在 SRFA 溶液中降解了

82.1%,而在含有过量异丙醇的体系中,BPA在4h后仅降解了41.6%,表明体系中有 $\text{OH}\cdot$ 形成。

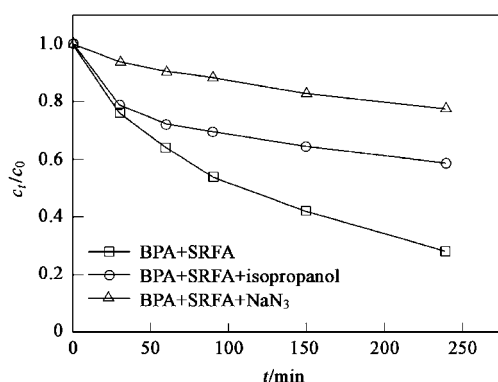


图1 在SRFA溶液中异丙醇与叠氮化钠对BPA光解的淬灭效应

Fig.1 The quenching effect of isopropanol and azide on photolysis of BPA in the SRFA solution

DMPO是 $\text{OH}\cdot$ 典型的捕获剂,其与 $\text{OH}\cdot$ 反应生成稳定的顺磁性的加合物 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$,其特征谱线为1:2:2:1^[13](图2)。根据ESR图谱计算得到 $g = 2.0058$,超精细分裂常数 $a_N = a_H = 1.5 \text{ mT}$ 。在ESR图谱中 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 的信号比较弱,表明在光照过程中 $\text{OH}\cdot$ 的稳态浓度是非常低的。此外由于甲醇对 $\text{OH}\cdot$ 具有淬灭作用,使得 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 的信号变得更加微弱。

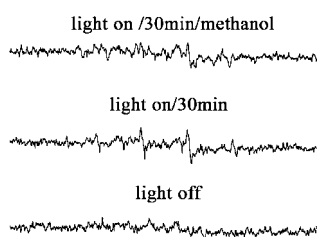


图2 DMPO·OH的ESR图谱

Fig.2 ESR spectra of $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ adducts

2.3.2 单重态氧($^1\text{O}_2$)

激发三重态的富里酸能够将能量转移给溶解氧分子而形成 $^1\text{O}_2$ 。 NaN_3 能够淬灭 $\text{OH}\cdot$ 和 $^1\text{O}_2$,反应速率常数^[12]分别为 1.2×10^{10} 和 $7.9 \times 10^8 \text{ mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1}$ 。图1显示过量的 NaN_3 明显抑制了BPA在SRFA溶液中的光解,光照4h后BPA仅降解了22.6%,其抑制效应要高于异丙醇的抑制效应,表明体系在光照过程中不仅产生了 $\text{OH}\cdot$,还产生了 $^1\text{O}_2$ 。TMP是 $^1\text{O}_2$ 典型的捕获剂,能与 $^1\text{O}_2$ 反应生成稳定的顺磁性的加合物2,2,6,6-四甲基哌啶酮

氮氧化物(TEMPO),其特征谱线为1:1:1^[14]。图3表明SRFA体系在该光照条件下有 $^1\text{O}_2$ 生成,计算得到 $g = 2.0061$,超精细分裂常数 $a_N = a_H = 1.61 \text{ mT}$ 。

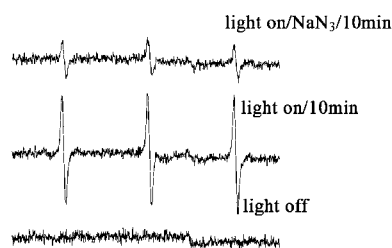


图3 $\text{TMP}\cdot^1\text{O}_2$ 的ESR图谱

Fig.3 ESR spectra of $\text{TMP}\cdot^1\text{O}_2$ adducts

2.3.3 能量转移

由于 $^1\text{O}_2$ 的激发能级为 $94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,富里酸的光激发态能级可达 $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[15],而根据MOPAC分子软件包计算,BPA的激发单重态能级约为 $180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,因此当溶液中含有溶解氧时,激发三重态的富里酸可将能量转移给基态分子氧,形成活性较低的 $^1\text{O}_2$,在一定程度上会抑制BPA的降解。

从图4可以看出在不同的曝气条件下,BPA的光解率是不一样的,其光解速率为:氮气>正常>空气。同时根据2.3.2的结果,SRFA在光照过程中形成的激发三重态,一部分将能量转移给溶解氧,形成 $^1\text{O}_2$,同时一部分直接将能量转移给BPA分子,引起BPA的直接光解,两者之间可能处于一种动态的平衡过程中。在空气曝气的情况下,使得平衡偏向前者,BPA的光解受到抑制,而在 N_2 曝气的条件下,平衡偏向后者,BPA的光解加快。

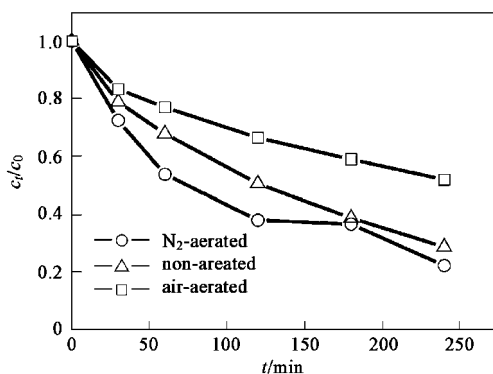


图4 不同曝气条件下BPA的光解

Fig.4 The photodegradation of BPA in N_2 , air and non-aerated solutions of SRFA

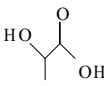
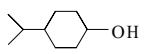
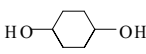
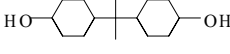
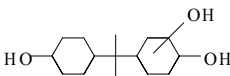
2.4 BPA 在 SRFA 溶液中光解产物的分析

SRFA 光解产物十分复杂,其中很多产物带有羟基、羧基等极性基团,沸点高,不易气化,为了便于 GC/MS 分析,采用 BSTFA 进行硅烷化.根据碎片

离子的 m/z ,并与 SRFA 直接光解的 GC/MS 图谱的比较,推测了 BPA 在 SRFA 溶液中光解的主要产物,其结构见表 2.

2.5 BPA 在 SRFA 溶液中的光解历程探讨

表 2 BPA 在 SRFA 溶液中光解产物的结构推测
Table 2 Proposed products of BPA in SRFA solution

编号	t_R/min	主要碎片离子(m/z)	推测的结构	硅烷化后的分子量
I	12.06	234, 219, 191, 147, 117, 73		234
II	17.63	308, 218, 205, 147, 133, 73		308
III	19.75	206, 191, 135, 115, 95, 73		206
IV	20.50	254, 239, 223, 133, 112, 73		254
V	35.50	372, 357, 207, 191, 151, 107		372
VI	37.38	460, 445, 357, 167, 105, 73		460

SRFA 在光照过程中产生 $\text{OH}\cdot$,与 BPA 反应生成羟基与 BPA 的加合物(VI).SRFA 的激发三重态将能量转移给 BPA,使 BPA 激发,通过一系列的复杂反应生成产物(I、II、III、IV).SRFA 体系中产生的 $^1\text{O}_2$,由于能量较低,使 BPA 发生降解的效率很低,但 $^1\text{O}_2$ 可以通过一系列的转化反应生成其它氧化性更强的自由基,促进 BPA 的光解.

根据以上分析,BPA 在 SRFA 溶液中的光解历程可能如图 5.

3 结论

(1) 在低 pH 时 BPA 的直接光解非常缓慢,而当体系 pH 增加时,由于去定域化效应,使得 BPA 的光解速率迅速增加.

(2) 在 pH6.5 的体系中,BPA 在 SRFA 溶液中的光解符合一级反应动力学,并且随着 SRFA 浓度的增加,BPA 的光解速率迅速增加.但当 SRFA 浓度较高时,SRFA 表现出一定光淬灭效应,使得 BPA 的光解速率的增加幅度有所减缓.

(3) SRFA 溶液在光照过程中能够生成活性很高的 $\text{OH}\cdot$,能够促进 BPA 的光解,但 $\text{OH}\cdot$ 在体系中的稳态浓度非常低.SRFA 光照后形成激发三重态,能够直接将能量转移给 BPA,使 BPA 发生降解,也能够将能量转移给溶解氧,形成活性比较低的 $^1\text{O}_2$,但 $^1\text{O}_2$ 可以转化为其它活性更高的活性氧,其转化效率还有待于深入研究.

(4) 在 SRFA 的光敏化作用下,BPA 发生了分子断裂,生成了小分子.此外产物 V 表明了体系中产生了 $\text{OH}\cdot$.BPA 在 SRFA 溶液中的光解历程及其中间体是十分复杂的,还有待于进一步研究.

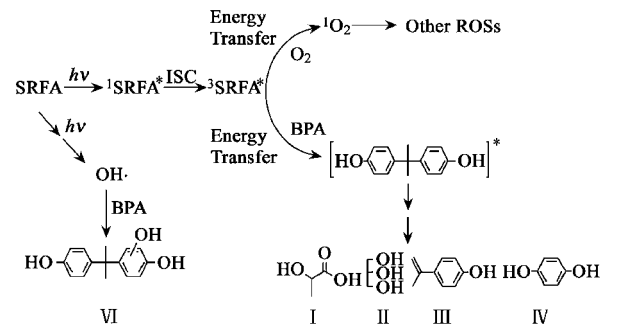


图 5 BPA 在 SRFA 溶液中可能的光解途径

Fig. 5 Possible photolysis pathways of BPA in SRFA solution

参考文献:

- [1] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al.* Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999 ~ 2000: a national reconnaissance[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(6):1202 ~ 1211.
- [2] Yamamoto T, Yasuhara A, Shiraishi H, Nakasugi O. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates[J]. *Chemosphere*, 2000, **42**(4):415 ~ 418.
- [3] Krishnan A, Stathis P, Permuth S, *et al.* An estrogenic substance is released from polycarbonates flasks during autoclaving[J]. *Endocrinology*, 1993, **132**(6):2279 ~ 2286.
- [4] Suzuki T, Nakagawa Y, Takano I, *et al.* Environmental fate of bisphenol A and its biological metabolites in river water and their xenoestrogenic activity[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**(8):2389 ~ 2396.
- [5] Staples C A, Dorn 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.
- [6] Suzuki T, Nakagawa Y, Takano I, *et al.* Environmental fate of Bisphenol A and its biological metabolites in river water and their Xenoestrogenic activity[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**(8):2389 ~ 2396.
- [7] 杨红, 杨克荣, 吴德生. 双酚 A 光催化降解研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2002, **12**(5):521 ~ 522.
- [8] Chen J, Gu B, Leboeuf E J, *et al.* Spectroscopic characterization of structural and functional properties of natural organic matter fractions[J]. *Chemosphere*, 2002, **48**:59 ~ 68.
- [9] Lindsey M E, Tarr M A. Inhibited hydroxyl radical degradation of aromatic hydrocarbons in the presence of dissolved fulvic acid[J]. *Wat. Res.*, 2000, **34**(8):2385 ~ 2389.
- [10] Zeng K, Hwang H M, Yu H T. Effect of dissolved humic substances on the photochemical degradation rate of 1-aminopyrene and atrazine[J]. *Int. J. Mol. Sci.*, 2002, **3**:1048 ~ 1057.
- [11] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M 著, 王连生, 等译. 环境有机化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 411 ~ 460.
- [12] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical review of rate constants of hydrate electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet / \text{O}^\bullet_2$) in aqueous solution[J]. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 1988, **17**(2):523.
- [13] Kaneko M, Kodama M, Inoue F. The localization of DMPO spin adducts of $\text{OH}^\bullet$ in endothelial cell exposed to hydrogen peroxide[J]. *Toxicology Letter*, 1995, **81**:73 ~ 78.
- [14] Moan J, Wold E. Detection of singlet oxygen production by ESR[J]. *Nature*, 1979, **279**:450 ~ 451.
- [15] Zepp R G, Schlottzauer P F, Sink R M. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: role of humic substances[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1985, **19**(1):74 ~ 81.