

饮用水中内分泌干扰物双酚 A 的臭氧氧化降解研究

徐斌, 高乃云*, 芮敏, 王虹, 伍海辉

(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: 采用臭氧氧化工艺对饮用水中内分泌干扰物双酚 A 特性进行了研究. 研究表明: 在原水浓度为 1.0mg/L 左右, 臭氧总投加量为 1.0、1.5 和 2.0mg/L 条件下, 30min BPA 去除率可达 70%、82% 和 90%. 通过考察不同臭氧投加量、不同本底条件、不同 BPA 初始浓度和不同臭氧投加时间对 BPA 臭氧氧化的影响, 分析得出臭氧投加量对 BPA 的降解占主导地位, 而臭氧接触时间对去除效果的影响很小; 采用紫外波长扫描确定在臭氧降解 BPA 的同时生成了在 UV₂₅₄ 上有吸收的产物. 通过考察臭氧氧化双酚 A 过程中 UV₂₅₄ 的变化, 提出低臭氧投加量下 BPA 不能完全被氧化, 而采用缩短臭氧投加时间、加大臭氧投加量以及提高水中余臭氧浓度等方法, 有利于水中 BPA 的完全降解.

关键词: 饮用水; 内分泌干扰物; 双酚 A; 臭氧氧化; 副产物

中图分类号: R123.6; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0294-06

Degradation of Endocrine Disruptor Bisphenol A in Drinking Water by Ozone Oxidation

XU Bin, GAO Naiyun, RUI Min, WANG Hong, WU Haihui

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

Abstract: The ozone oxidation of endocrine disruptor (bisphenol A) in drinking water was investigated. With the initial concentration of 1.0mg/L, the removal efficiency of BPA (bisphenol A) could be measure up to 70%, 82%, 90% when the dosage of ozone was 1mg/L, 1.5mg/L, 2mg/L respectively within 30 minutes. The impacts of BPA degradation under the conditions of different ozone dosages, different water background value, different BPA initial concentration and different ozone adding time were analyzed. The results show that ozone dosage play a dominant role during the process of BPA degradation, while the impact of the contact time could be ignored. The UV wavelength scanning is used to conform that the by-products were produced, which can be absorbed at UV₂₅₄, and the UV₂₅₄ keeps changing with the ozonation process. From the change of UV₂₅₄, it can be drawn that BPA can not be completely degraded with low ozone dosage, while less adding time of total ozone dosage, high ozone dosage, improvement of dissolved ozone concentration will do great contribution to the extent of BPA degradation.

Key words: drinking water; endocrine disruptor; bisphenol A; ozone oxidation; by-products

双酚 A [Bisphenol A (BPA), C₁₅H₁₆O₂, 分子量 228] 作为合成树脂的组成物质原料, 是重要的化工原料. 已有研究证实, 双酚 A 与雌激素受体具有一定的亲和力^[1], 它具有雌激素作用, 有与雌激素相类似的化学结构, 一旦进入体内, 可引起精子量减少等生殖功能异常. 美国国家环保局、日本、世界野生动物基金会等均明确将双酚 A 列为环境内分泌干扰物^[2]. 1998 年夏季, 日本在全国选择 130 个取样点进行了内分泌干扰物污染状况的紧急调查, 其中 88 处检出了双酚 A^[2], 从调查情况看, 双酚 A 在水体中的分布还是很普遍的, 且近 20 多年来水中 BPA 的浓度呈增加趋势^[3,4]. 我国目前还没有开展内分泌干扰物的大规模调查, 梁增辉、王福玉等人在天津南郊采集的沟渠水样中也检出了双酚 A, 初步测定双酚为 1.52μg/L^[5]. 我国是双酚 A 的使用大国, 预计到 2005 年我国双酚 A 需求量将达到 40 万 t^[6], 如果不严格控制, 由双酚 A 造成的环境污染

问题将会非常严重.

目前国内饮用水中内分泌干扰物去除研究尚在起步阶段, 采用臭氧氧化对饮用水中双酚 A 的去除研究尚少见报导. 本文主要研究在饮用水环境下对双酚 A 的臭氧直接氧化去除的过程及机理, 以及在自来水本底条件下进行的臭氧氧化去除双酚 A 的试验.

1 材料与方法

1.1 试验流程

试验流程图如图 1 所示. 采用完全混合间歇式反应器, 反应器内充满一定浓度的 BPA 溶液, 利用

收稿日期: 2004-12-31; 修订日期: 2005-03-01

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目(2003BA808A17)

作者简介: 徐斌(1976~), 男, 博士后, 主要研究方向为饮用水处理技术.

* 通讯联系人

内循环泵和反应器上部的搅拌器使溶液充分混合. 发生器产生的臭氧通过内循环管路上文丘里水射器均匀吸入, 臭氧投加量通过臭氧管路上的流量计精确计量, 反应后臭氧尾气由活性炭破坏装置处理后排出.

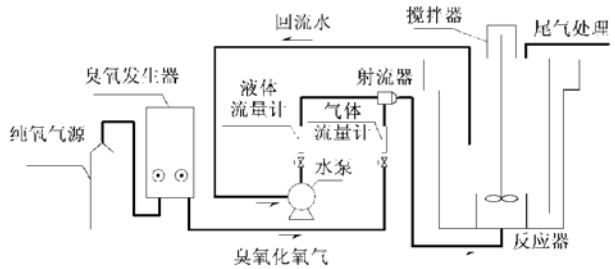


图 1 试验工艺流程
Fig. 1 Schematic diagram of experiment system

1.2 试验设备

试验中所用主要设备如表 1 所示.

表 1 试验中所用设备

Table 1 Apparatus for the experiments

序号	名称	规格
1	臭氧发生器	G11 型臭氧发生器, Pacific ozone(USA)
2	水泵	管道增压泵, 流量为 0.5~ 1.0m ³ /min, H= 10m
3	搅拌机	单相交流串激电机, 180W, 设定 100r/ min
4	反应器	自制, 体积 140L

1.3 试验方法

(1) 试验配水和取样 为保证 BPA 浓度的稳定, 实验采用配制原水. 将色谱纯的双酚 A 溶于去离子水中配制成 200mg/L 的母液, 采用市政管网中的自来水稀释到试验所需浓度注入反应器中. 试验过程中取样后及时进行水质分析.

(2) 试验测定方法 试验中各指标分析方法如表 2 所示.

表 2 试验中各指标分析方法

Table 2 Analyzed methods for parameters

序号	项目	方法
1	臭氧浓度	碘量法
2	TOC	TOC-VCPH(岛津)
3	UV ₂₅₄	UV 755B, 1cm 石英比色皿
4	UV 扫描	UV 758
5	双酚 A	高效液相色谱仪 LC-2010AHT(岛津)

(3) 双酚 A 分析方法 双酚 A 浓度变化用高效液相色谱仪(岛津 LC-2010AHT) 测定; 采用 shim-pack VP-ODS 色谱柱(150mm × 4.6mm i. d.); 流动相为乙腈; 分析时间 5min, 柱温 35℃. 双酚 A 出峰

时间和色谱图如图 2 所示. 实验所用双酚 A 为色谱纯, ALDRICH 生产, 纯度为 > 99%, 结构式见图 3.

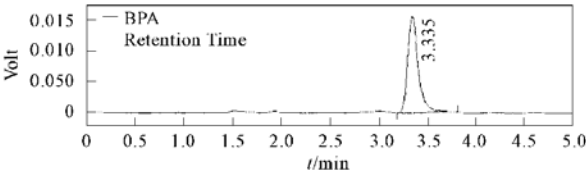


图 2 双酚 A HPLC 色谱图
Fig. 2 HPLC chromatogram of BPA

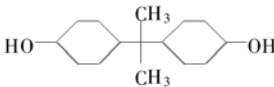


图 3 双酚 A 分子结构式
Fig. 3 Molecular structure of bisphenol A

2 结果与分析

2.1 臭氧氧化双酚 A 的效果

2.1.1 不同臭氧投加量条件下 BPA 去除效果

反应器中 BPA 初始浓度约为 1.0mg/L, 间歇流条件下, 利用泵使反应器中水进行循环, 回流水吸收一定量臭氧进入反应器. 30min 内分别向反应器均匀投加 1.0、1.5 和 2.0mg/L 臭氧, 在 3 种不同臭氧总投加量条件下 BPA 去除率随时间的变化如图 4 所示.

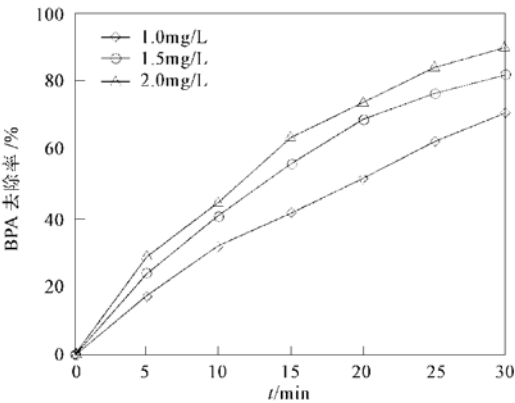


图 4 不同臭氧总投加量下 BPA 的去除率
Fig. 4 Removal efficiency of BPA varied with ozone dosage

从图 4 可以看出, 保证臭氧连续投加条件下, 反应进行到 30min 后, 分别在 1.0、1.5 和 2.0mg/L 的臭氧总投加量条件下, BPA 去除率分别为 70%、82% 和 90%. 可见, 随着臭氧投加量的增加, BPA 去除率也同时升高. 单独臭氧氧化对饮用水中 BPA 具

有很好地去除效果。

2.1.2 不同初始浓度 BPA 的降解

臭氧对不同初始浓度 BPA 的降解不同, 30min 内连续均匀投加 1mg/L 臭氧, 不同初始浓度 BPA 随臭氧累计投加量的去除率和不同 BPA 初始浓度与单位臭氧降解 BPA 量的关系分别如图 5 和图 6 所示。

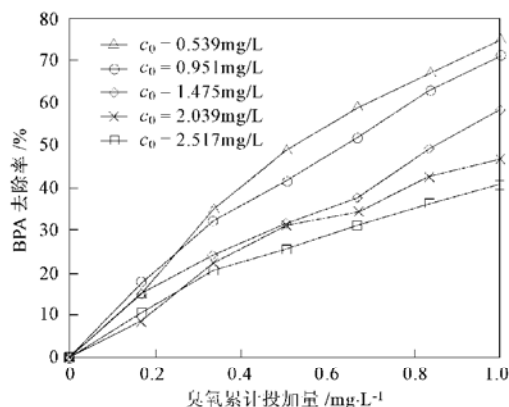


图 5 不同初始浓度下, BPA 去除率随臭氧累计投加量变化

Fig. 5 Removal efficiency of BPA varied with cumulative dosage of ozone BPA under different initial concentration

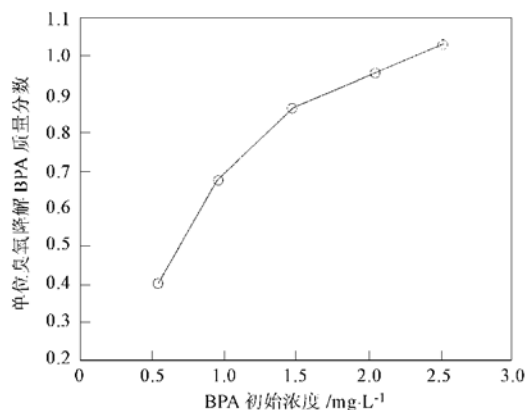


图 6 不同初始浓度与单位臭氧降解 BPA 的关系

Fig. 6 Relationship between different initial concentration of BPA and the amount of degradation by unit ozone

由图 5 可知, 投加 1mg/L 臭氧后, BPA 初始浓度分别为 0.539、0.951、1.475、2.039 和 2.517 mg/L 的去除率分别为 74%、71%、58%、47% 和 41%。随着 BPA 初始浓度的增大, BPA 去除率反而降低, 但单位臭氧降解 BPA 的量随着 BPA 初始浓度的增加而增大, 且有倾向于恒定的趋势。其主要原因: ①高初始浓度条件下在相同时间内有较多的 BPA 同臭氧作用; ②低初始浓度条件下与臭氧亲电

加成后有机物电子云密度降低, 与臭氧进一步反应的难度加大, 臭氧利用率降低^[7]。

2.1.3 不同本底条件下 BPA 的降解

在不同臭氧累计投量条件下, 臭氧化对不同本底中相同初始浓度约为 1.0mg/L 双酚 A 的氧化效果如图 7 所示。本底有机物含量高的水降解 BPA 达 99%, 臭氧累计投加量需 3.5mg/L; 而本底中有机物含量低的水降解 BPA 达 99%, 臭氧累计投加量只需 2.5mg/L。自来水中天然有机物及其他竞争反应是造成这一现象的主要原因。

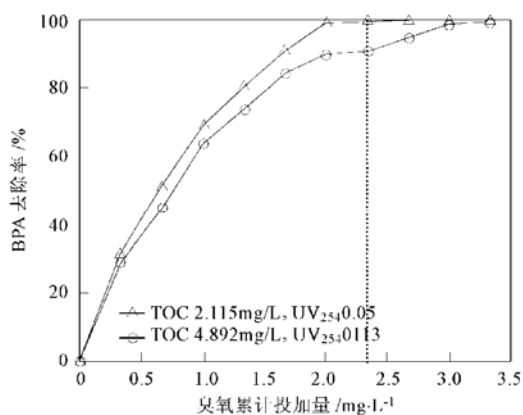


图 7 不同本底条件下 BPA 去除率随臭氧累计投加量变化

Fig. 7 Degradation of BPA varied with cumulative dosage of ozone under different conditions of water background

2.2 BPA 臭氧氧化产物分析

2.2.1 UV 光谱图

反应器中 BPA 初始浓度约为 2.0mg/L, 在 30min 内向反应器均匀投加 1.0mg/L 臭氧, 将原水及不同处理时间的水样进行紫外波长扫描测量, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 在波长为 200~215nm 和 235~275nm 两处的吸光度变化较大。在波长 200~215nm 处, 随着通入臭氧时间的增长, 其吸光度降低, 同时在波长 235~275nm 范围内吸光度有明显升高。试验过程中测量 DOC, 发现虽然 BPA 的去除率很高, 但 DOC 在 5.02mg/L 左右波动, 变化趋势缓慢, 说明在本研究的臭氧直接氧化试验条件下, 不能实现 BPA 的完全矿化去除, 在臭氧降解 BPA 的同时生成了在 UV₂₅₄上有吸收的产物。

2.2.2 臭氧氧化过程中 UV₂₅₄的变化

UV₂₅₄是指在波长为 254 nm 处的单位比色皿光程下的紫外吸光度, UV₂₅₄可以作为总有机碳 (TOC)、溶解性有机碳 (DOC) 以及三卤甲烷

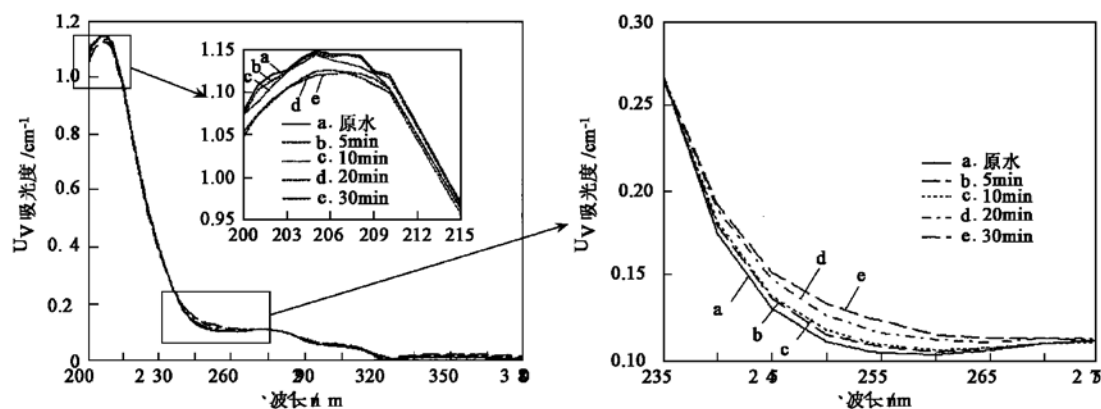
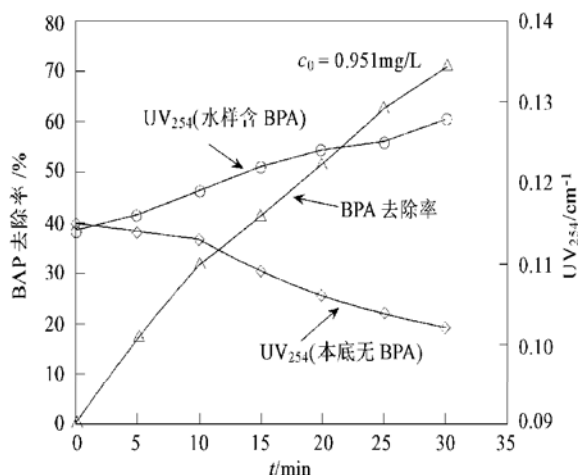
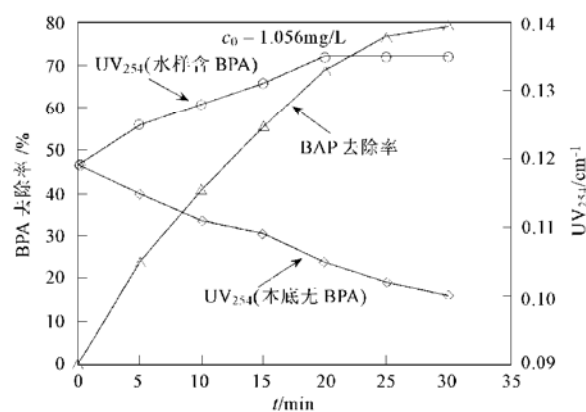
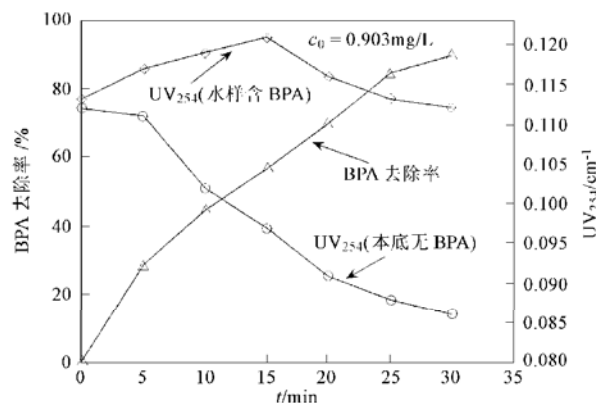


图 8 原水及臭氧氧化后水样的紫外光谱图

Fig. 8 UV spectrogram of water before and after ozone oxidation

(THMs)的前驱物(THMFP)等指标的替代参数. 同时, UV_{254}/DOC , 即单位溶解性有机碳的紫外吸收值, 可以反映水中有机物的芳香构造化程度, 简称芳香度^[7]. 由臭氧氧化过程中 UV 吸收分析结果可知, 臭氧降解 BPA 的同时生成了在 UV_{254} 上有吸收的产物, 导致水样 UV_{254} 的升高. 试验过程中另设置无双酚 A 投加水样的臭氧氧化过程, 获得其 UV_{254} 的本底无 BPA 投加变化值. 无 BPA 的情况和在初始 BPA 浓度约为 1.0mg/L 的情况下, 30min 内臭氧总投加量分别为 1.0、1.5 和 2.0mg/L 时 BPA 的去除率和 UV_{254} 随时间的变化规律分别如图 9~ 图 11 所示.

图 9 臭氧投加量 1mg/L 时 BPA 去除率和 UV_{254} 随时间的变化Fig. 9 Removal efficiency of BPA and UV_{254} varied with ozonation time under dosage 1mg/L of ozone图 10 臭氧投加量 1.5mg/L 时 BPA 去除率和 UV_{254} 随时间的变化Fig. 10 Removal efficiency of BPA and UV_{254} varied with ozonation time under dosage 1.5mg/L of ozone图 11 臭氧投加量 2.0mg/L 时 BPA 去除率和 UV_{254} 随时间的变化Fig. 11 Removal efficiency of BPA and UV_{254} varied with ozonation time under dosage 2.0mg/L of ozone

从图 9、图 10 可以看出 BPA 初始浓度均为 1.0 mg/L 左右, 臭氧总投加量为 1.0 mg/L 和 1.5 mg/L

时, 臭氧氧化 BPA 具有较好的效果, 但同时应注意 UV_{254} 呈不断上升趋势, 同时无 BPA 的本底的

UV₂₅₄下降,有BPA的水样UV₂₅₄与无BPA的本底UV₂₅₄差距越来越大.由图11可知,BPA初始浓度为1.0mg/L左右,臭氧投加量为2.0mg/L条件下,UV₂₅₄在降解过程中升到最高点后又有下降的趋势,但有BPA的水样的UV₂₅₄与无BPA的本底所测得UV₂₅₄差值越来越大,30min后最大差值为0.026cm⁻¹.从上可以得知UV₂₅₄产生的比降解的多,BPA降解的产物浓度是逐渐积累而增大,可见,臭氧在短时间、低剂量下不能完全氧化BPA.

图12考察了不同臭氧累计投量下,臭氧化对初始浓度约为1.0mg/L双酚A的氧化效果及UV₂₅₄的变化.图12表明,在臭氧投加量为3.5mg/L时,BPA能从约1.0mg/L降解到0.001mg/L以下,UV₂₅₄有先升高后降低的趋势,有BPA的水样的UV₂₅₄与无BPA的本底所测得UV₂₅₄差值也有先增大后变小的趋势.从图12中虚线左右两边可以看出,在臭氧累积投加量至3.5mg/L,降解BPA达99%以上时有BPA的水样中UV₂₅₄与无BPA的本底的UV₂₅₄差值开始变小,在臭氧投加量足够(约为6.0mg/L)的情况下,BPA的产物部分也能被臭氧降解.这说明BPA的臭氧产物也可以被臭氧氧化,但臭氧投加量需非常大.

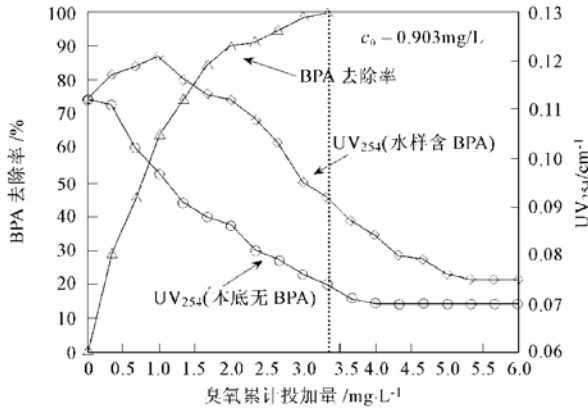


图12 臭氧累计投加量与BPA去除率、UV₂₅₄在有、无BPA情况下的关系
Fig. 12 Relationship between cumulative dosage of ozone and BPA removal efficiency, change of UV₂₅₄ with and without BPA degradation

2.3 臭氧投加时间对BPA降解的影响

试验中臭氧是通过射流方式均匀投加的,预定的臭氧总投加量由臭氧发生器的开启时间控制,即在规定的时间内均匀投加一定量的臭氧.在相同BPA初始浓度(约1.0 mg/L),相同臭氧投加量(1.0

mg/L),不同臭氧投加时间(7、9、12、17和34min)条件下BPA降解和UV₂₅₄变化见图13和表3.7min内投加1.0mg/L臭氧和34min内投加1.0mg/L臭氧后BPA的降解率相近,BPA降解率几乎不随BPA与臭氧接触时间的改变而变化.这一现象表明臭氧降解BPA的过程中,BPA与臭氧的反应活性很高,可以在短时间内降解BPA,臭氧投加量对BPA的降解占主导地位,而BPA与臭氧接触时间的影响很小.

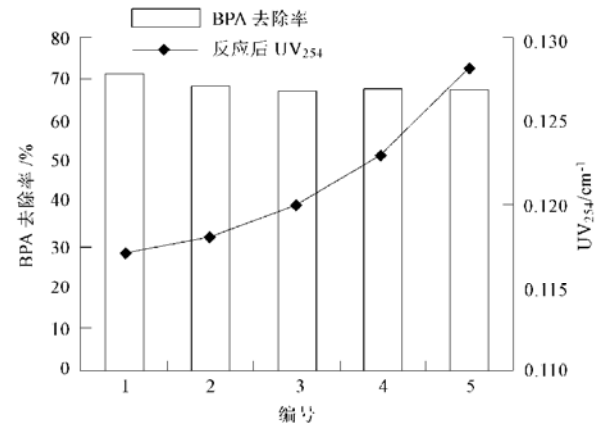


图13 不同臭氧投加时间下BPA降解和UV₂₅₄变化
Fig. 13 BPA degradation and change of UV₂₅₄ varied with ozone adding time

表3 不同臭氧投加时间BPA降解和UV₂₅₄变化
Table 3 BPA degradation and change of UV₂₅₄ varied with ozone adding time

图12中编号	1	2	3	4	5
投加时间/min	7	9	12	17	34
初始浓度/mg·L ⁻¹	1.109	1.009	1.064	1.048	0.951
末浓度/mg·L ⁻¹	0.363	0.328	0.35	0.334	0.276
UV ₂₅₄ 初始/cm ⁻¹	0.114	0.114	0.114	0.114	0.114
UV ₂₅₄ 末/cm ⁻¹	0.117	0.118	0.12	0.123	0.128

臭氧接触时间对BPA降解影响不大,但UV₂₅₄变化与臭氧接触时间有关.分析图3和表3中UV₂₅₄的变化,同一投加量下BPA与臭氧接触时间越长,UV₂₅₄增加得越大.这种现象表明,在保证BPA降解率不变的情况下,缩短BPA与臭氧接触时间,提高水中余臭氧浓度有利于降解BPA过程中UV₂₅₄值增加程度变缓.

3 结论

(1) 臭氧氧化工艺对饮用水中内分泌干扰物双

酚 A 具有良好的去除效果,随着臭氧投加量的增加,BPA 去除率同时升高.在原水浓度为 1.0mg/L 左右,臭氧投加量分别为 1.0、1.5 和 2mg/L 条件下 BPA 的去除率分别为 70%、82% 和 90%.

(2) 不同 BPA 初始浓度和相同初始浓度不同本底条件下对 BPA 的去除率均不同,自来水中天然有机物和其他竞争反应物会影响到臭氧对 BPA 的氧化效果.因此在自来水本底条件下进行的臭氧氧化去除双酚 A 的试验具有实际代表性.

(3) 臭氧直接氧化过程中,如臭氧投加量较低,虽然对 BPA 的去除率较高,但不能实现 BPA 的完全矿化去除,在臭氧氧化 BPA 的同时生成了在 UV_{254} 上易于吸收的产物.在臭氧投加量足够大的情况下,BPA 的产物能部分被臭氧降解.

(4) 臭氧降解 BPA 的过程中,BPA 与臭氧的反应活性较高,可以在短时间内降解 BPA,臭氧投加量对 BPA 的降解占主导地位,而臭氧接触时间的影响很小.同时,缩短臭氧投加时间,提高水中余臭氧浓度使降解 BPA 过程中 UV_{254} 值增加变缓.

参考文献:

- [1] 邓茂先. 环境雌激素双酚 A 的生殖毒理研究[J]. 环境与健康杂志, 2001, **18** (3): 134~ 136.
- [2] 齐文启, 孙宗光. 痕量有机污染物的监测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 10~ 20.
- [3] Charles A Staples, Philip B Dom, Gary M Klecka, Sandra T O' Blook. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol[A]. *Chemosphere*, 1998, **36**(10): 2149 ~ 2173.
- [4] Sara Rodriguez-Mozaz, Maria J López de Alda, Damià Barceló. 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~ 92.
- [5] 梁增辉, 何世华, 孙成均, 等. 引起青蛙畸形的环境内分泌干扰物的初步研究[J]. 环境与健康杂志. 2002, **19**(6): 419~ 421.
- [6] 贾凌志, 李君文. 环境中双酚 A 的污染及降解去除的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2004, **21** (2): 120~ 122.
- [7] 张全忠. 含酚废水的强化臭氧氧化处理[D]. 成都: 四川大学, 2001.
- [8] 蒋绍阶, 刘宗源. UV_{254} 作为水处理中有机物控制指标的意义[J]. 重庆建筑大学学报, 2002, **24** (2): 61~ 66.