

全氟羧酸在 185 nm 真空紫外光下的降解研究

陈静, 张彭义*, 刘剑

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:以全氟辛酸为代表的全氟羧酸是一类新的持久性有机污染物, 广泛地存在于各种环境介质. 研究了全氟辛酸、全氟庚酸、全氟己酸、全氟戊酸和全氟丁酸等 5 种全氟羧酸在 185 nm 真空紫外光下的光降解行为, 以发展 1 种有效降解全氟羧酸的方法. 结果表明, 全氟羧酸在 185 nm 紫外光照下发生显著地降解并生成氟离子, 而在 254 nm 紫外光照下降解不明显. 反应 6h 后, 全氟丁酸降解率达到 60% 以上; 而其它 4 种全氟羧酸的降解率达到 90% 以上, 脱氟率在 21% ~ 71% 之间, 表现出随碳链增长而降低的趋势. 氮气、空气、氧气等 3 种反应气氛对全氟羧酸在 185 nm 紫外光下的降解与脱氟没有显著影响. LC/MS 分析表明, 全氟辛酸光降解时逐级生成短链的全氟庚酸、全氟己酸、全氟戊酸和全氟丁酸. 全氟羧酸在 185 nm 光照下首先发生脱羧反应, 脱羧后的自由基与水反应生成少 1 个碳原子的全氟羧酸和氟离子.

关键词:全氟羧酸; 全氟辛酸; 光解; 脱氟; 真空紫外光; 持久性有机物

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)04-0772-05

Photodegradation of Perfluorinated Carboxylic Acids by 185 nm VUV Light

CHEN Jing, ZHANG Peng-yi, LIU Jian

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) especially perfluorooctanoic acid (PFOA) are a new type of persistent and bioaccumulative organic pollutants, and they have been widely detected in various environmental media. Photodegradation of five types of PFCAs i. e. PFOA, perfluoroheptanoic acid (PFHpA), perfluorohexanoic acid (PFHxA), perfluoropentanoic acid (PFPeA) and perfluorobutanoic acid (PFBA) by 185 nm vacuum ultraviolet (VUV) were examined to develop an effective method to deal with PFCAs pollution. All five PFCAs degrade significantly under the irradiation of 185 nm light and fluoride ion correspondingly forms, though PFCAs hardly degrade under irradiation of 254 nm UV light. After 6h irradiation by 185 nm light, more than 60% of PFBA degrades, while other four PFCAs degrade more than 90%, and defluorination ratio range from 71% to 21% decreasing with increasing carbon atoms contained by PFCAs. Three reaction atmosphere i. e. nitrogen, air and oxygen have no significant effect on degradation and defluorination of PFCAs. LC/MS measurement shows, PFOA degrades to PFHpA, PFHxA, PFPeA and PFBA step by step. Under irradiation of 185 nm light, PFCA firstly is decarboxylated, and the radical thus formed reacts with water to form shorter-chain PFCA and fluoride ion.

Key words: perfluorinated carboxylic acids (PFCAs); perfluorooctanoic acid (PFOA); photolysis; defluorination; vacuum ultraviolet; persistent organic pollutants (POPs)

进入新世纪以来, 一类新型的环境持久性有机物——全氟取代有机酸逐渐引起环境科学家和环境管理部门的关注^[1~4], 其中最受关注的为全氟辛酸(PFOA)和全氟辛基磺酸(PFOS). 这类物质被作为表面活性剂广泛用于工业中, 例如用作照相平版术中的表面处理剂和聚合物合成、灭火和纸张保护过程中的乳化剂^[1,2]. 由于这类物质具有生物累积和生物放大效应^[3~5], 国内外许多研究发现, 短链和长链的全氟取代有机酸广泛存在于大气、水体、生物体和人体, 甚至在极地地区也检测到了这类物质^[6~10]. 因此, 开展 PFCAs 降解方法的研究, 尤其是找到 1 种常温常压下降解 PFCAs 的方法具有十分重大的理论意义和应用价值.

目前关于 PFCAs 降解的研究也有一些报道. 虽然国内有得到降解 PFOA 的微生物菌株的报道^[11], 但似乎很难令人信服. 国外迄今也未有报道 PFOA

的微生物降解. 化学降解方面则有一些新的报道, 除高温燃烧和热解之外, 日本国家产业技术综合研究院(national institute of advanced industrial science and technology, AIST)的 Hori 等在 2003 ~ 2006 年间连续报道了采用光催化和光化学方法降解全氟羧酸(PFCAs)^[12~17], 即用 200 W 汞灯作为光源(主要波段 220 ~ 460 nm), 以水溶性的杂多酸($H_3PW_{12}O_{40}$)作为均相催化剂, 光催化反应在一定的氧气压力下(0.55 MPa)进行. 此外, 他们采用过硫酸钾($K_2S_2O_8$)替代氧气作为光化学氧化剂, 在 0.48 MPa 氧压和常温下将 C4 ~ C9 的 PFCAs 光解. 以上研究主要利用

收稿日期: 2006-06-06; 修订日期: 2006-08-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(20577026); 中国博士后基金项目(023207006)

作者简介: 陈静(1975 ~), 女, 博士后, 主要研究方向为水体污染控制, E-mail: chjing@mail. tsinghua. edu. cn

* 通讯联系人, E-mail: zpy@mail. tsinghua. edu. cn

紫外光将催化剂和氧化剂激活来促使 PFCA_s 降解,而 PFCA_s 直接光解则非常微弱.

本研究采用能发射 185 nm 真空紫外光的低压汞灯,连续照射水相中 PFCA_s (C4 ~ C8),考察 PFCA_s 光解行为以及反应氛围(氧气、氮气和空气)对 PFCA_s 光解行为的影响,并讨论了 PFCA_s 光解途径.

1 材料与方法

1.1 材料

全氟丁酸(perfluorobutanoic acid, PFBA, 99%)、全氟戊酸(perfluoropentanoic acid, PFPeA, 97%)、全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA, 96%)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA, 96%)购于 Aldrich 化学试剂公司(新泽西,美国);全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA, 97%)购于 Sigma-Aldrich 化学试剂公司(东京,日本).

1.2 实验

分别采用 2 种 15W 的低压汞灯(广东雪莱特光电股份有限公司,佛山)作为光源,1 种主波长为 254 nm(以下简称 254 nm),另 1 种除 254 nm 主波长外,还能发射少量的 185 nm 真空紫外光(以下简称 185 nm).反应器为圆柱状,紫外光源位于反应器中央,并用石英管将其与反应区隔开,反应器外有冷凝水水套,以保证实验过程反应体系保持恒温(图 1).取样口设在反应器的中部,取样软管为聚四氟乙烯材质.反应区内外直径分别为 2.5 cm 和 5.5 cm,有效体积为 800 mL.气体从反应装置底部鼓入,气流量由流量计控制为 100 mL·min⁻¹.

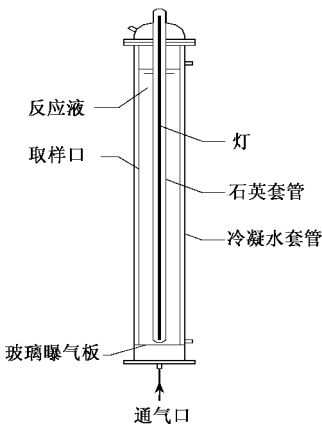


图 1 光解反应装置示意

光强采用紫外辐照计(检测主波长 254 nm,北京师范大学光电仪器厂)测量,反应区内外直径处的

光强平均值分别为 4.3 mW/cm² 和 1.5 mW/cm²,光强的波动小于 ± 10%,低压汞灯在打开 2 min 后基本达到稳定,因此可以忽略光强不稳带来的影响.

1.3 分析

1.3.1 F 离子的测定

离子色谱仪(IC)测定反应液中的 F 离子(761 compact IC, Metrohm),离子色谱由手动进样器(进样量为 20 μL)、脱气装置、泵、预分离柱(4.6 mm. i. d., 10 cm 长, TSKguard column Super IC-A, Japan)、分离柱(4.6 mm. i. d., 15 cm 长, TSKgel Super IC-Anion, Japan)、柱温箱(柱温 40℃)、抑制型电导检测器组成.流动相为 Na₂B₄O₇ (5 mmol/L)、H₃BO₃ (12 mmol/L)和 NaHCO₃ (0.5 mmol/L)混合液,流速为 1 mL·min⁻¹.检测限为 0.01 mg·L⁻¹.

1.3.2 PFCA_s 的测定

PFCA_s 由液相色谱(SHIMADZU, LC-10AD)电导检测器 (SPD-10A)测定.分离柱: DBS C18 column (250 mm × 4.6 mm, Supelco),流动相: 20 mmol/L 的 KH₂PO₄ 水溶液和甲醇的混合液(体积比为 35:65),流速: 0.4 mL·min⁻¹,柱温: 40℃.进样量: 20 μL.在测定的浓度量程范围内(1 ~ 50 mg·L⁻¹),PFCA_s 的浓度与峰面积成线性关系(R² = 0.998 8).

高效液相色谱(Alliance 2695)-质谱(ZQ 4000, Waters, USA)(HPLC/MS)仪识别 PFCA_s 的光解产物.色谱柱为 DBS C18 column (250 mm × 4.6 mm, Supelco),流动相: 2 mmol/L CH₃COONH₄ (A)和甲醇(B)的混合液,采用梯度洗脱模式: 0 ~ 10 min, 20% ~ 100% B; 10 ~ 12 min, 100% B; 12 ~ 20 min, 100% ~ 20% B.流速 0.2 mL·min⁻¹,柱温: 40℃.进样量: 20 μL.电离源为电喷雾电离源负源(ESI),喷雾器压力: -4.5 kV,雾化温度: 160℃.载气为氮气,流速为 250 L·h⁻¹.选择性监测离子质荷比(m/z)为 213, 263, 313, 363, 413 的带负电准分子离子(表 1).运行时间为 25 min, 2 个连续进样之间有 5 min 冲洗管路的时间.

表 1 PFCA_s 基本信息

Table 1 PFCA _s bearing C4 ~ C8 perfluoroalkyl group				
分析物	缩写	分子量	分子式	m/z
全氟丁酸	PFBA	214	CF ₃ (CF ₂) ₂ COOH	213
全氟戊酸	PFPeA	264	CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH	263
全氟己酸	PFHxA	314	CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH	313
全氟庚酸	PFHpA	364	CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH	363
全氟辛酸	PFOA	414	CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH	413

2 结果与分析

2.1 PFCA_s 的光解行为

本实验选用浓度为 0.1 mmol/L 的 PFCAs (21.4 mg·L⁻¹ PFBA、26.4 mg·L⁻¹ PFPeA、31.4 mg·L⁻¹ PFHxA、36.4 mg·L⁻¹ PFHpA、41.4 mg·L⁻¹ PFOA), 反应气氛分别为氧气、氮气和空气, 分别在 185 nm 和 254 nm 光照下, 研究 PFCAs 的光解行为. 图 2 为在 185 nm 灯光照下, 氮气气氛中 PFCAs 的降解和脱氟行为. 其中降解率指反应 *t* 时间溶液中 PFCAs 减少量与反应 0 时刻的比率, 而脱氟率指反应 *t* 时刻溶液中 F 离子含量与 PFCAs 母物质中总 F 含量的比率. 从图 2 可以看出, 在真空紫外灯的照射下, PFCAs 均发生明显降解, 除了 PFBA, C5 ~ C8 的 PFCAs 在 360 min 的降解率均在 90% 以上. 而反应 360 min 时, 除了 PFPeA 的脱氟率达到了 60% 以上, 其余 PFCAs 的脱氟率均在 25% 左右, 尽管 PFCAs 在 240 min 的

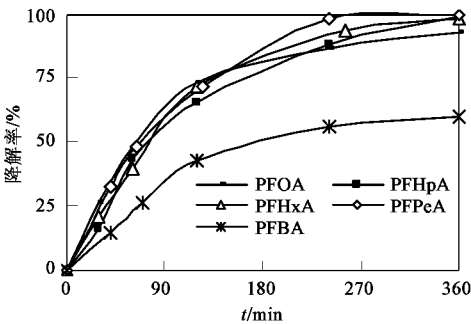


图 2 氮气气氛中 PFCAs 在 185 nm 灯照射下的降解和脱氟行为

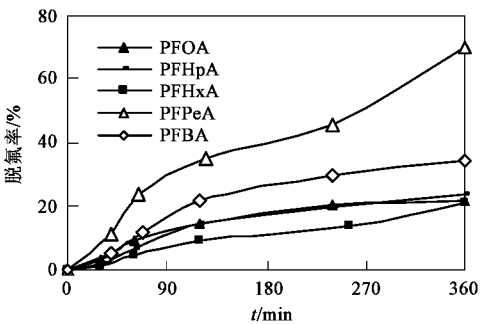
Fig.2 Degradation and defluorination of PFCAs by 185 nm light under nitrogen atmosphere

表 2 PFCAs 在 185 nm 紫外光照下不同气氛中的降解和脱氟率			
Table 2 Degradation and defluorination of PFCAs by 185 nm light under different atmosphere			
反应物	反应气氛	降解率/%	脱氟率/%
PFOA	N ₂	93	21.63
	Air	92	23.53
	O ₂	95	20.91
PFHpA	N ₂	100	23.78
	Air	99.23	24.71
	O ₂	98.46	21.97
PFHxA	N ₂	99.56	58.20
	Air	99.23	58.88
	O ₂	99.15	57.91
PFPeA	N ₂	96.78	71.51
	Air	99.76	70.39
	O ₂	99.65	69.54
PFBA	N ₂	60.35	34.06
	Air	60.34	33.66
	O ₂	62.31	34.60

2.2 光解产物

PFCAs 光解反应的中间产物由 HPLC/MS 鉴定识别. 从质谱分析可以看出 PFCAs 光解产物主要是

光照后, 降解率已没有显著增加, 但其脱氟率依然随着光照时间而显著增加, 说明除了 PFCAs 母物质之外, 还有其它的物质 (生成的中间产物) 在不断的脱氟. 表 2 列出了 3 种气氛下, PFCAs 的降解和脱氟率. 从表 2 可以看出, 反应气氛对 PFCAs 的降解影响不显著, PFCAs 在 3 种气氛下的降解率和脱氟率均非常相近. 除了 PFBA 之外, 全氟羧酸 (C5 ~ C8) 的光解行为与其链长之间有相关性, 随着链长的增加, 其脱氟率逐渐降低, 说明全氟羧酸最终矿化的程度随着链长的增大而减弱. 同时, 还考察了 PFCAs 在紫外光照射下 (254 nm 灯) 的光解行为. 结果表明, PFCAs 均没有发生明显的降解和脱氟, 脱氟率和降解率均不超过 5%, 说明 PFCAs 在紫外光下不易发生明显光解.



短链的 PFCAs. 图 3 为氮气气氛下 185 nm 真空紫外光照 120 min, PFOA 光解产物的色谱图. 从图 3 可以看出, PFOA 降解的产物为 C4 ~ C7 的 PFCAs. 图 4 显示了氮气气氛, PFOA 真空紫外光解生成的短链 PFCAs 含量随反应时间的变化. 从图 4 可以看出, 反应开始, PFOA 迅速发生降解, 同时检测到 PFHpA, 并且随着反应时间的延长, 短链 PFCAs, 如 PFHpA 和 PFHxA, 含量增加, 达到最大值后再降低. 随着 PFCAs 链长的减少, 其达到浓度最大值的时间逐渐延后. 尽管不同气氛下, PFOA 的降解和脱氟行为显示了微弱的差异, 但是其降解产物却相同, 均为短链的 PFCAs. 其它短链 PFCAs (如 PFHpA, PFHxA, PFPeA, PFBA) 的光降解路径与 PFOA 类似, 均是在光照下, 随着反应时间逐步脱去 CF₂, 生成短链的 PFCAs.

3 讨论

在全氟羧酸中, 除羧基 (—COOH) 碳外, 其余碳均与氟相连, 由于氟的电负性远大于碳的电负性, 所以 C—F 键的共价电子对显著地偏向于 F 原子一

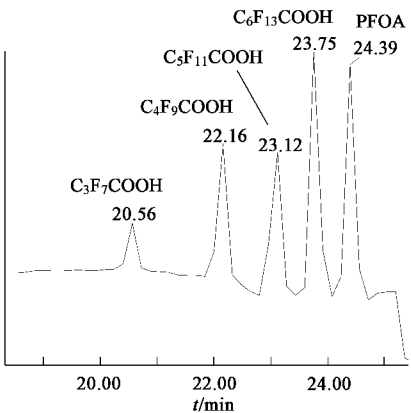


图 3 氮气气氛中真空紫外光照 2 h 后 PFOA 光解产物色谱图

Fig.3 TIC chromatogram of PFOA degradation products after 2 hours irradiation by 185 nm light under nitrogen atmosphere

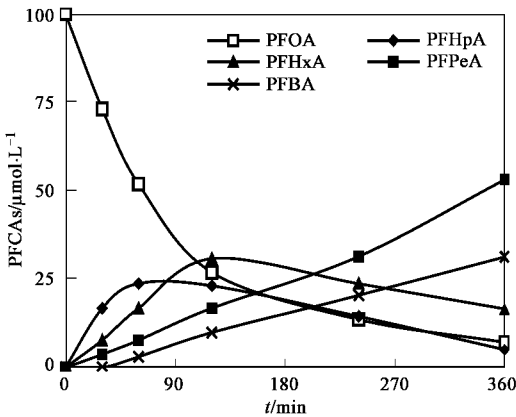


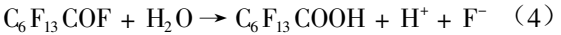
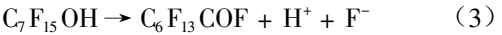
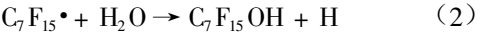
图 4 氮气气氛中 PFOA 光解产物随光照时间的变化

Fig.4 Time dependence of PFOA and its degradation products under nitrogen atmosphere

侧,即 F 原子具有偏负电荷,而 C 原子则具有偏正电荷.从有机化合物的化合价态角度看,PFCAs 中 C 原子已经处于较高的价态,要想通过取代与之相连的 F 来氧化的途径是不可能的(由于氟的电负性最大,无论什么元素替代 F 不可能使得碳原子所带的电荷更偏向于与之成键的元素).所以,如果要通过氧化的途径,只能使 C—C 键断裂,即将 C 原子替换为更高电负性的元素,如 O,实际上日本国家产业技术综合研究院 Hori 等^[12~17]对全氟羧酸的光化学降解方法就是通过这一途径.据文献报道^[17]以及本实验测定,全氟羧酸在深紫外 ~ 200 nm 区有显著吸收,而对 > 200 nm 光吸收能力则非常弱.因此,185 nm 光照射下,PFCAs 均发生了光解反应,而在 254 nm 光照射下,PFCAs 发生光解反应的能力则较弱.

根据文献报道^[12~17]以及实验获得信息,可以推

测 PFCAs 光解途径.以 PFOA 为例,PFOA 在 185 nm 光照下,PFOA 被激发,处于较高能量的激发态很不稳定,容易发生裂解,光照下促使 C₇F₁₅ 与 COOH 之间的 C—C 键断裂(式 1),即发生脱羧反应.生成的 C₇F₁₅·在水中水解生成不稳定的醇类物质 C₇F₁₅OH (式 2),然后该醇类物质脱去 1 个 HF^[18]生成酰基氟(式 3),最后酰基氟水解生成 PFHpA(式 4).



光解生成的 PFHpA,经与 PFOA 相似的降解途径,生成更短链的 PFHxA.而 PFHpA、PFPeA 和 PFBA 经与 PFOA 相似的途径光解,也是首先在 C_nF_{2n+1}与 COOH 之间断裂,然后经过水解脱氟形成短链的 PFCAs.总而言之,全氟羧酸通过逐步脱去 CF₂ 而逐步生成短链的全氟羧酸.

4 结论

(1)PFCAs 在 185 nm 光照下显著光解,而在 254 nm 光照下光解行为十分微弱.

(2)反应气氛(N₂、空气、O₂)对 PFCAs 的光解行为为无显著的影响.

(3)除 PFBA 外,PFCAs 的脱氟率随着链长的增加而减弱.

(4)PFCAs 光解产物为短链 PFCAs,并且 PFCAs 通过逐步脱去 CF₂ 生成短链 PFCAs.

参考文献:

[1] 3M Company. Sulfonatnd perfluorochemicals in the environment source, dispersion fate and effects [R]. 2000. US EPA, OPPT-2002-0043-0005.

[2] OECD. Cooperation on existing chemicals hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts [R]. 2002. ENV/JM/RD(2002)17.

[3] U. S. EPA. Preli minary risk assessment of the developmental toxicity associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts [R]. US EPA, 2003.

[4] US EPA. 3M Health and environmental assessment of perfluorooctane sulfonic acid and its salts [R]. US EPA. 2003. AR-226-1486.

[5] Smithwick M, Norstrom R J, Mabury S A, *et al.* Temporal trends of perfluoroalkyl conta minants in polar bears (Ursus maritimus) from two locations in the north American Arctic, 1972 ~ 2002 [J]. Environ. Sci. Technol., 2006, 40(4): 1139 ~ 1143.

[6] Holmstrom E K, Jamberg U, Bignert A. Temporal trends of PFOS and PFOA in guillemot eggs from the Baltic Sea, 1968-2003 [J]. Environ. Sci. Technol., 2005, 39(1): 80 ~ 84.

- [7] Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, *et al.* A global survey of perfluorinated acids in oceans [J]. *Mar. Pollut. Bull.*, 2005, **51**(8-12): 658 ~ 668.
- [8] Giesy J P, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**(7): 1339 ~ 1342.
- [9] Yeung L W Y, So M K, Jiang G B, *et al.* Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood samples from China [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **40**(3): 715 ~ 720.
- [10] Shoeib M, Harner T, Wilford B H, *et al.* Perfluorinated sulfonamides in indoor and outdoor air and indoor dust: occurrence, partitioning, and human exposure [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**(17): 6599 ~ 6606.
- [11] 薛学佳, 周钰明, 吴敏, 等. 含氟有机化合物优势降解菌的筛选 [J]. *环境科学与技术*, 2004, **27**(1): 11 ~ 13.
- [12] Hori H, Takano Y, Koike K, *et al.* Decomposition of environmentally persistent trifluoroacetic acid to fluoride ions by a homogeneous photocatalyst in water [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**(2): 418 ~ 422.
- [13] Hori H, Takano Y, Koike K, *et al.* Photochemical decomposition of entafluoropropionic acid to fluoride ions with a water-soluble heteropolyacid photocatalyst [J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2003, **46**(2): 333 ~ 340.
- [14] Hori H, Hayakawa E, Koike K, *et al.* Decomposition of nonafluoropentanoic acid by heteropolyacid photocatalyst $H_3PW_{12}O_{40}$ in aqueous solution [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **211**(1-2): 35 ~ 41.
- [15] Hori H, Hayakawa E, Einaga H, *et al.* Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**(22): 6118 ~ 6124.
- [16] Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E, *et al.* Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**(19): 7692 ~ 7697.
- [17] Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E, *et al.* Efficient photochemical decomposition of long-chain perfluorocarboxylic acids by means of an aqueous/liquid CO_2 biphasic system [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**(7): 2383 ~ 2388.
- [18] Nohar K, Toma M, Kutsuna S, *et al.* Cl atom-initiated oxidation of three homologous methyl perfluoroalkyl ethers [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**(1): 114 ~ 120.