Fe^0/PDS 降解 BP-9 的影响因素分析与风险评价

徐彬焜， 彭明国， 李志宏， 沈一君， 杜尔登
（常州大学 环境与安全工程学院，江苏 常州 213164）

摘 要： 采用零价铁（Fe^0）活化过硫酸钠（PDS）高级氧化技术降解水中典型二苯甲酮类防晒剂（BP-9），评估各因素对 BP-9 去除率的影响。结果表明，Fe^0/PDS 工艺对 BP-9 有良好的去除效果，BP-9 去除率随 BP-9 初始浓度的增加而减小，随 PDS 投量的增加而增大。Fe^0 的最佳投加量为 0.5 mmol/L，酸性条件下 Fe^0/PDS 工艺对 BP-9 的去除效果明显优于碱性条件，反应体系中 Cl^-、CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_4^{2-} 均能抑制 BP-9 的降解，且 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的抑制效果最明显。生物毒性试验表明，Fe^0/PDS 工艺降解 BP-9 过程中，其毒性并未完全被去除，对生态环境构成潜在威胁。

关键词： Fe^0/PDS 工艺； 二苯甲酮-9； 影响因素； 风险评价
中图分类号： TU993.3 **文献标识码：** C **文章编号：** 1000-4602(2018)19-0101-05

Degradation of BP-9 by Fe^0/PDS Process: Influencing Factors Analysis and Risk Assessment

XU Bin-kun, PENG Ming-guo, LI Zhi-hong, SHNE Yi-jun, DU Er-deng
(*School of Environmental & Safety Engineering*, *Changzhou University*, *Changzhou* 213164, *China*)

Abstract: The typical organic sunscreen—benzophenone-9 (BP-9) in water was degraded by advanced oxidation technology of Fe^0/PDS, and the effects of influencing factors on the removal rate of BP-9 were evaluated. The results showed that Fe^0/PDS process had a good removal effect on BP-9. The removal rate of BP-9 decreased with the increase of the initial BP-9 concentration, and it increased with the increase of PDS dosage. The optimal dosage of Fe^0 was 0.5 mmol/L. The removal rate was higher in acidic condition than that in alkaline condition. The presence of Cl^-, CO_3^{2-}, HCO_3^- and SO_4^{2-} all inhibited the degradation of BP-9, and the inhibitory effects of HCO_3^- and CO_3^{2-} were the most significant. Biological toxicity experiment showed that the toxicity of BP-9 was not completely removed after its degradation by Fe^0/PDS process, which posed a potential threat to the ecological environment.

Key words: Fe^0/PDS process; benzophenone-9; influencing factor; risk assessment

二苯甲酮类紫外防晒剂具有良好的防晒效果，广泛应用于化妆品及个人护理用品中[1]，其通过生活污水排放、游泳等多种渠道进入环境介质中[2]。研究表明，此类化合物对内分泌系统具有明显的干扰效应，可对生态环境造成潜在危害[3]。近年来，由于活化过硫酸盐高级氧化工艺中可产生硫酸根自由基（$SO_4^-\cdot$），其较高的氧化还原电位可以有效去除水体中的有机污染物，并具有工艺简单、条件温和等优点，引起了广大科研人员的关注。有研究人员采用 Fe^{2+} 活化 $S_2O_8^{2-}$，但发现 Fe^{2+} 对污染物的降解

基金项目：国家水体污染控制与治理科技重大专项（2017X07202004）
通信作者：彭明国 E-mail:pmg@cczu.edu.cn

效率低，且 Fe^{2+} 会与 SO_4^- ·反应，因此试验过程中需严格控制 Fe^{2+} 的投加量。而 Fe^0 活化方式简单且降解率较高，可以在正常温度和压力下快速反应，是当前最为广泛的活化方式。Lee 等[4] 采用 Fe^0/PS 溶液降解 PFOA，降解率约为 60%，比只添加 PS 溶液的降解率提高了近一倍。杨世迎等[5] 在研究 Fe^0/PS 工艺降解苯胺时发现，在 Fe^0 填充量为 60 g 的条件下，苯胺的降解率高达 84%。

二苯甲酮 -9（BP -9）是一种典型的二苯甲酮（BPs）类有机化合物，笔者采用 Fe^0/PDS 工艺处理含有 BP -9 的微污染水，分析 PDS 投加量、pH 值、BP -9 初始浓度、Fe^0 投加量和阴离子（Cl^-、CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_4^{2-}）对处理效果的影响，研究降解过程的一级反应动力学。另外，比较了单一 PDS、单一 Fe^0 及 Fe^0/PDS 工艺对 BP -9 的降解效果，并评估 Fe^0/PDS 工艺降解 BP -9 的生态风险，旨在为 Fe^0/PDS 工艺的实际应用提供参考。

1　材料与方法

1.1　试验试剂

试验试剂：碳酸钠、盐酸、过硫酸钠（$Na_2S_2O_8$）、零价铁（粒径为 20 ~40 μm，比表面积约为 5.2 m^2/g）、氢氧化钠、碳酸氢钠、BP -9（分析纯）、甲醇（色谱纯）、超纯水。

1.2　试验方法

将一定浓度的 BP -9 溶液与 PDS 溶液加入烧杯中，按照比例投加一定质量的 Fe^0 金属粉体，采用磁力搅拌器匀速搅拌。在 12 min 内每隔 2 min 取样 1 次，用 0.45 μm 玻璃纤维膜过滤后加入进样瓶中，并用 50 μL 甲醇中止反应，采用 HPLC - MS/MS 测定 BP -9 浓度。

1.3　分析方法

采用 HPLC - MS/MS 测定 BP -9 浓度。质谱条件：负离子模式，扫描模式为反应监测扫描（SRM），*m/z* 为 216.3/228.8；色谱条件：Waters Atlantis dC18 色谱柱（3 μm，4.6 mm ×100 mm），进样量为 5.0 μL，柱温为 30 ℃，流速为 1.5 mL/min，波长为 254 nm，流动相为甲醇与水，采用梯度洗脱方式。

1.4　生态风险评估

选择费氏弧菌（*Vibrio fischeri*）作为典型发光细菌，在毒性测试前加入浓度为 1 mol/L 的 Na_2SO_3 中止反应，然后测定 BP -9 在降解过程中的毒性变化。试验采用生物毒性检测仪检测 *Vibrio fischeri* 在降解前后发光强度的变化，通过计算样品对发光细菌的抑制率来表示毒性大小。发光细菌发光强度的相对抑制率 I 按式（1）计算。

$$I = (1 - \frac{I_1}{I_0}) \times 100\% \tag{1}$$

式中，I_1 为样品的发光强度；I_0 为对照组的发光强度。

2　结果与讨论

2.1　工艺类型的影响

在 BP -9 浓度为 5 mg/L、Fe^0 投加量为 0.5 mmol/L、PDS 浓度为 1 mmol/L 的条件下，分析单一 Fe^0、单一 PDS 和 Fe^0/PDS 工艺降解 BP -9 的效果，结果如图 1 所示。

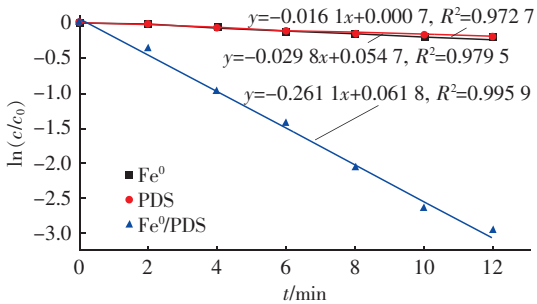


图 1　Fe^0、PDS 和 Fe^0/PDS 工艺降解 BP -9 的反应速率

Fig. 1　First-order kinetics of BP-9 degradation by Fe^0, PDS and Fe^0/PDS

从图 1 可知，单一 Fe^0 或单一 PDS 在 12 min 内对 BP -9 的去除率分别为 9.2% 和 8.8%，说明单一 Fe^0 或单一 PDS 难以去除 BP -9。而 Fe^0/PDS 工艺在 12 min 内对 BP -9 的去除率高达 98.2%，去除效果明显升高。这是因为反应体系中的 Fe^0 促进 PDS 产生了 SO_4^- ·，SO_4^- ·具有较强的氧化能力，可以有效去除 BP -9[6]。

此外，采用一级反应动力学拟合活化过硫酸盐反应，结果表明 3 种工艺降解 BP -9 的过程均符合一级反应动力学。单一 Fe^0 和单一 PDS 的反应速率常数很低，分别为 0.029 8 和 0.016 1 min^{-1}，而 Fe^0/PDS 工艺对 BP -9 的降解反应速率常数为 0.261 1 min^{-1}，反应速率常数明显增大，说明 Fe^0/PDS 工艺大大加快了 BP -9 的降解。

2.2　BP -9 初始浓度的影响

在 Fe^0 投加量为 0.5 mmol/L、PDS 浓度为 1

mmol/L 的条件下,分析 BP－9 初始浓度对降解效果的影响,结果见图 2。可知,当 BP－9 的初始浓度为 1 mg/L 时,反应速率常数为 1.357 4 min^{-1}。在 BP－9 初始浓度从 1 mg/L 增至 5 mg/L 的过程中,反应速率常数逐渐减小,当初始浓度为 5 mg/L 时,反应速率常数为 0.657 7 min^{-1}。这是由于在不同反应体系中,Fe^0 与 PDS 产生的 SO_4^- ·浓度基本相同,然而随着 BP－9 初始浓度的增加,单位体积内的 BP－9 与 SO_4^- ·的反应竞争增强,产生的 SO_4^- ·无法满足 BP－9 的需求,从而影响了 BP－9 的降解效果[7~9]。

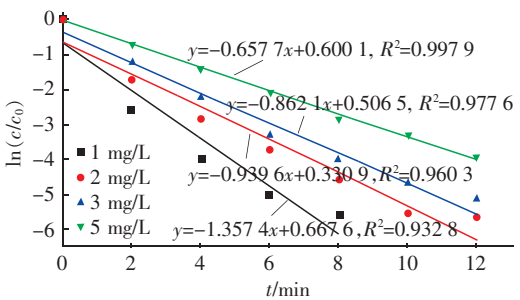


图 2　BP－9 初始浓度对其降解效果的影响

Fig. 2　Effect of initial BP-9 concentration on its degradation

2.3　PDS 投加量的影响

在 BP－9 初始浓度为 5 mg/L、Fe^0 投加量为 0.5 mmol/L的条件下,分析 PDS 投加量对 BP－9 降解效果的影响,结果如图 3 所示。

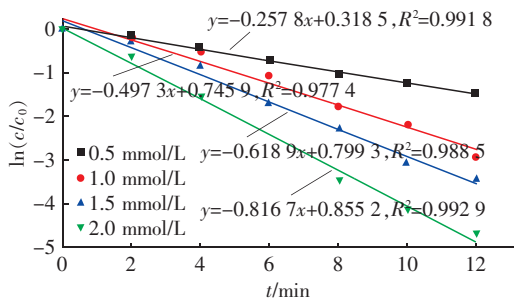


图 3　PDS 投加量对 BP－9 降解效果的影响

Fig. 3　Effect of PDS dosages on BP-9 degradation

由图 3 可知,当 PDS 投加量从 0.5 mmol/L 增加到 2.0 mmol/L 过程中,反应速率常数从 0.257 8 min^{-1}增加到 0.816 7 min^{-1}。这是因为随着 PDS 投量的增加,反应体系中产生了更多的 SO_4^- ·,加快了反应的进行。同时发现,当 PDS 投加量超过 1.5 mmol/L 时,反应速率常数增幅明显变缓。研究表明,若 PDS 投加过量,则过量的 $S_2O_8^{2-}$ 会与 SO_4^- ·反应而出现淬灭现象[10],导致 BP－9 降解速率下降。在本试验中,并未出现反应速率常数随投量增加而下降的情况,说明 PDS 的投加量并未过量。

2.4　Fe^0 投加量的影响

在 BP－9 初始浓度为 5 mg/L、PDS 投加量为 1 mmol/L 条件下,分析 Fe^0 投加量对 BP－9 降解效果的影响,结果如图 4 所示。

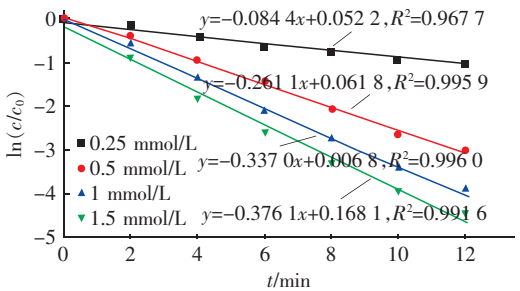


图 4　Fe^0 投加量对 BP－9 降解效果的影响

Fig. 4　Effect of Fe^0 dosages on BP-9 degradation

由图 4 可知,当 Fe^0 投加量为 0.25、0.5、1、1.5 mmol/L 时,反应速率常数分别为 0.084 4、0.261 1、0.337 0、0.376 1 min^{-1}。可以看出,反应速率常数随 Fe^0 投量的增加而增大。但当 Fe^0 投量超过 0.5 mmol/L 时,反应速率常数的增幅变小,这是由于随着反应的进行,释放出的 Fe^{2+} 活化 $Na_2S_2O_8$ 达到饱和,过量的 Fe^{2+} 会与产生的 SO_4^- ·反应生成 Fe^{3+}。

试验过程中,采用邻二氮菲分光光度法测定体系中铁离子浓度,发现前期铁离子浓度增速较快,而后增速变缓,反应后期铁离子浓度为 1～3 mg/L,这与 Zhao 等[11]在采用 Fe^0 增强 4－氯苯酚氧化过程中铁离子浓度变化趋势一致。刘文霞[12]也得到了类似的结论。

2.5　pH 值的影响

在 PDS 投加量为 1 mmol/L、BP－9 初始浓度为 5 mg/L 条件下,采用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 HCl 调节溶液 pH 值,分析 pH 值对 BP－9 降解效果的影响,结果如图 5 所示。可知,不同 pH 值条件下,降解 BP－9 的反应速率常数随着 pH 值的增加而减小,且酸性条件下 BP－9 的去除效果明显高于中性和碱性条件。在不同 pH 值条件下,自由基的数量是不一样的,酸性环境中,反应体系中 H^+ 与 $S_2O_8^{2-}$ 反应生成 $HS_2O_8^-$,$HS_2O_8^-$ 进一步生成更多的 SO_4^- ·,因而在酸性条件下具有更好的降解效果。pH 值为 11 的强碱性环境中,·OH 为主要自由基,但活性自

由基的浓度较低，导致了降解效果较差。

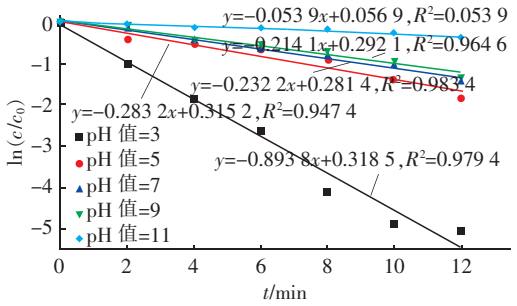


图 5　pH 值对 BP－9 降解效果的影响

Fig. 5　Effect of pH values on BP-9 degradation

2.6　阴离子的影响

水体中往往存在大量阴离子，如 Cl^-、CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_4^{2-} 等[13]。在 BP－9 初始浓度为 5 mg/L、PDS 投加量为 1 mmol/L 条件下，分析 Cl^-、CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_4^{2-}（投加量均为 1 mmol/L）对 BP－9 降解效果的影响，结果如图 6 所示。

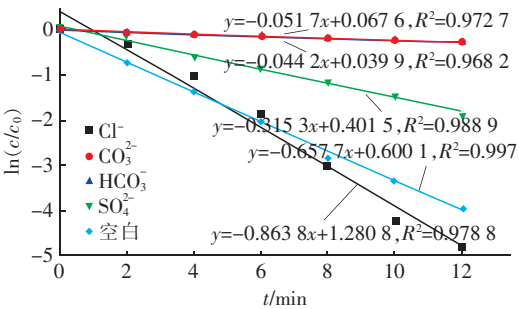


图 6　阴离子对 BP－9 降解效果的影响

Fig. 6　Effect of different anions on BP-9 degradation

从图 6 可以看出，不同阴离子对 BP－9 降解效果的影响是不同的。不投加任何阴离子时反应速率常数为 0.657 7 min^{-1}，投加 Cl^- 时反应速率常数为 0.863 8 min^{-1}，说明反应体系中氯离子对降解反应速率影响较小。而投加 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 后，BP－9 降解的反应速率常数分别为 0.044 2 与 0.051 7 min^{-1}，可见 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 对零价铁活化过硫酸钠降解 BP－9 的抑制作用明显，这可能是由于反应体系中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的存在会增加溶液中 OH^- 的浓度，OH^- 与 Fe^{3+} 反应生成 $Fe(OH)_3$，从而使反应体系中的 Fe^{2+} 更多地转化成 Fe^{3+}，抑制了 $SO_4^-\cdot$ 的生成，对降解反应表现出抑制作用。SO_4^{2-} 的存在也会抑制反应体系中 $SO_4^-\cdot$ 的生成，这是由于 SO_4^{2-} 会与 $SO_4^-\cdot$ 反应生成催化活性较低的 $S_2O_8^-\cdot$[14]，但相比于 CO_3^{2-} 和 HCO_3^-，其抑制作用不明显。

2.7　发光细菌毒性测试

BP－9 降解过程中，发光细菌的相对抑制率如图 7 所示。可以看出，反应开始前 BP－9 溶液对发光细菌的相对抑制率为 53.7%，在反应前 4 min，随着 BP－9 浓度的降低，相对抑制率随着时间的延长稍有增加，4 min 时达到 74.9%。经过 12 min 的降解，基本去除了水中的 BP－9，但此时溶液对发光细菌的抑制率为 66.4%，说明 Fe^0/PDS 工艺在降解 BP－9 过程中形成的中间物质毒性可能不低于 BP－9，因此 BP－9 的降解并不意味着生态风险的降低。

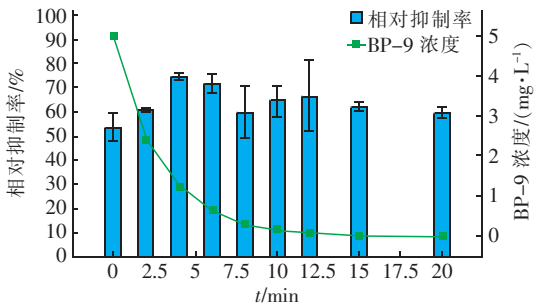


图 7　发光细菌抑制率的变化

Fig. 7　Change of bioluminescence inhibition rate

3　结论

①　Fe^0/PDS 工艺降解 BP－9 的过程符合一级反应动力学，且去除效果优于单一 Fe^0 和单一 PDS 工艺。

②　溶液中存在的 Cl^-、CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_4^{2-} 等阴离子均能抑制 BP－9 的降解，且 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的抑制作用较为明显。

③　Fe^0/PDS 工艺降解 BP－9 过程中生成的中间产物的毒性并不比 BP－9 低，因此 BP－9 的降解并不意味着生态风险的降低。

参考文献：

[1]　刘辉. 典型二苯甲酮类紫外防晒剂的毒性效应与两种氧化降解机理研究[D]. 南京：南京大学，2015.
Liu Hui. Study on the Toxicities and Two Oxidation Degradation Mechanisms of Typical Benzophenone-type UV Filters[D]. Nanjing：Nanjing University，2015（in Chinese）.

[2]　刘奇. 二苯甲酮类紫外防晒剂的氯化转化及毒性评价[D]. 兰州：兰州理工大学，2013.
Liu Qi. Chlorined Transformation and Toxicity Assessment of Benzophenones-type UV Filters[D]. Lanzhou：

Lanzhou University of Technology,2013(in Chinese).

[3] Zucchi S, Blüthgen N, Ieronimo A, *et al*. The UV-absorber benzophenone-4 alters transcripts of genes involved in hormonal pathways in zebrafish (*Danio rerio*) eleuthero-embryos and adult males[J]. Toxicol Appl Pharmacol,2011,250(2):137－146.

[4] Lee Y C, Lo S L, Chiueh P T, *et al*. Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation[J]. Water Res, 2010,44(3):886－892.

[5] 杨世迎,马楠,王静,等. 零价铁－过二硫酸盐连续运行体系去除水中硝基苯[J]. 环境科学学报,2014,34(4):920－924.
Yang Shiying, Ma Nan, Wang Jing, *et al*. Degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron/persulfate continuous operation system[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2014,34(4):920－924(in Chinese).

[6] He X X, Cruz A A D L, O'shea K E, *et al*. Kinetics and mechanisms of cylindrospermopsin destruction by sulfate radical-based advanced oxidation processes[J]. Water Res,2014,63:168－178.

[7] Gerber A, Krause M, Groneberg D. Particulate matter: short-term but high-impact exposure at public gathering in Germany[J]. Thorax,2014,69(10):954－955.

[8] Salari D, Niaei A, Aber S, *et al*. The photooxidative destruction of C. I. Basic Yellow 2 using UV/$S_2O_8^{2-}$ process in a rectangular continuous photoreactor[J]. J Hazard Mater,2009,166(1):61－66.

[9] 郭洪光,高乃云,张永吉,等. 水中环丙沙星的 UV 及 UV/H_2O_2 光化学降解[J]. 沈阳工业大学学报, 2011,33(4):468－475.
Guo Hongguang, Gao Naiyun, Zhang Yongji, *et al*. UV and UV/H_2O_2 photochemical degradation of ciprofloxacin in aqueous solution[J]. Journal of Shenyang University of Technology,2011,33(4):468－475(in Chinese).

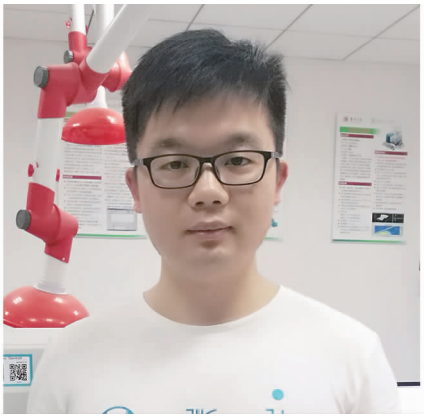
[10] 谢晓芳. 基于过硫酸盐活化硫酸自由基高级氧化技术降解废水中苯胺的研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.
Xie Xiaofang. Degradation of Aniline in Waste Water with Sulfate Radical Advanced Oxidation Technology Based on Activated Persulfate[D]. Guangzhou: South China University of Technology,2012(in Chinese).

[11] Zhao J Y, Zhang Y B, Xie Q, *et al*. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature[J]. Sep Purif Technol,2010,71(3):302－307.

[12] 刘文霞. 硫酸根对零价铁降解 1,1,1－三氯乙烷的影响[D]. 杭州:浙江大学,2010.
Liu Wenxia. Effect of Sulfate on 1,1,1-Trichloroethane Degradation by Zero-valent Iron[D]. Hangzhou: Zhejiang University,2010(in Chinese).

[13] Jia D M, Li Y J, Shang X X, *et al*. Iron-impregnated weakly basic resin for the removal of 2-naphthalenesulfonic acid from aqueous solution[J]. J Chem Eng Data, 2011,56(10):3881－3889.

[14] 徐朋飞,郭怡秦,王光辉,等. 紫外活化过硫酸盐对甲基橙脱色处理实验研究[J]. 环境工程,2017,35(11):58－61.
Xu Pengfei, Guo Yiqin, Wang Guanghui, *et al*. Experimental study on UV-activated persulfate for decolorization of methyl orange wastewater[J]. Environmental Engineering,2017,35(11):58－61(in Chinese).



作者简介:徐彬焜(1992－), 男, 江苏盐城人, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制与治理。

E－mail:982156005@ qq. com

收稿日期:2018－04－12