

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201707148

高铁酸盐氧化法降解四溴双酚 A 及生物毒性控制

韩琦¹,董文艺^{1,2},王宏杰^{1,2},宋欣¹,田宇¹

(1. 哈尔滨工业大学深圳研究生院 土木与环境工程学院,广东 深圳 518055;2. 深圳市水资源利用与
环境污染控制重点实验室(哈尔滨工业大学深圳研究生院),广东 深圳 518055)

摘要:为考察高铁酸盐氧化法对四溴双酚 A 的降解规律、毒性控制效能和降解机理,利用烧杯试验研究了氧化剂投加量、溶液 pH 对四溴双酚 A 降解的影响,利用发光细菌考察急、慢性生物毒性的变化及控制效果,并提出可能性降解机理.结果表明,高铁酸盐可高效地降解四溴双酚 A,当两者质量浓度均为 0.15 mg/L 时,在不同 pH 条件下(6.0~9.0)四溴双酚 A 均能被完全降解.更高毒性有机中间产物的积累导致反应初期水样的急、慢性毒性有所增强,但随着反应时间延长高铁酸盐氧化法对急、慢性毒性均有良好的控制效果,最佳反应 pH 为 8.0,此时急、慢性毒性当量分别降低至 0.02 和 10.5 TU.机理分析表明,四溴双酚 A 的降解途径主要包括加成反应、 β 位断裂反应、去质子化反应和脱溴反应.

关键词:高铁酸盐;四溴双酚 A;生物毒性;降解产物;降解机理

中图分类号: TU991.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2018)08-0051-05

Degradation of tetrabromobisphenol A and toxicity controlling by ferrate(VI) oxidizing technology

HAN Qi¹, DONG Wenyi^{1,2}, WANG Hongjie^{1,2}, SONG Xin¹, TIAN Yu¹

(1. School of Civil and Environment Engineering, Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, Guangdong, China; 2. Shenzhen Key Laboratory of Water Resource Utilization and Environmental Pollution Control (Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School), Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: The work is to investigate the degradation of TBBPA and its toxicity controlling by ferrate(VI) oxidizing technology. The effects of oxidant dosage and solution pH on TBBPA degradation was evaluated through the beaker tests. The variation and controlling of the acute and chronic toxicity was investigated, and the possible degradation mechanism was proposed. The results of the experiments showed that, TBBPA could be effectively degraded by ferrate(VI) oxidation. When the concentrations of ferrate(VI) and TBBPA were both 0.15 mg/L, TBBPA could be thoroughly degraded under different pH (6.0-9.0) conditions. The acute and chronic toxicity of water samples, enhanced at the initial reaction stage due to the accumulation of more toxic organic intermediates, could be impressively controlled by ferrate(VI) oxidizing technology with the prolonging of the reaction time. The optimum pH was 8.0, under which condition the acute and chronic toxicity were decreased to 0.02 TU and 10.5 TU respectively. The analysis of mechanism showed that the degradation pathway of TBBPA mainly included the addition reaction, the beta scission, the deprotonating reaction and the debromination reaction.

Keywords: ferrate(VI); tetrabromobisphenol A (TBBPA); toxicity; degradation products; mechanism

四溴双酚 A (TBBPA) 是目前产量和使用量最大的溴代阻燃剂,广泛应用于电子、化工、交通、建材等材料制造中. TBBPA 在生产、使用及废物处置过程中会释放到环境中,目前已在 水体、沉积物、生物组织、污水厂污泥、大气等多种介质中检出 TBBPA^[1]. 毒理学研究证实, TBBPA 具有多种急、慢性生物毒性,且具有很高的污染持久性和生物累积性,对水生生物、动植物、人体均会造成不利影

响^[2]. 因此,有必要研发 TBBPA 的高效降解技术. 近年来,针对 TBBPA 的降解技术主要有生物降解技术^[3]、物理吸附技术^[4]和化学高级氧化技术^[5-6]. 这些技术往往侧重于 TBBPA 物质本身的脱除,缺乏对反应过程中生物毒性变化、控制的研究及机理分析. 相关研究表明, TBBPA 在降解过程中,可能生成毒性更强的脱溴产物,如三溴、二溴、一溴类有机中间产物甚至溴酸盐副产物等^[7-8]. 因此,亟需研发更安全稳定 TBBPA 降解技术.

高铁酸盐氧化法是一种新型、高效、环保型水处理技术,对微生物、无机污染物、有机难降解物及实际废水均有良好的处理效果,且无臭氧、氯化时的消

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 深圳市知识创新计划基础研究项目(JCYJ20160318093930497)

作者简介: 韩琦(1986—),女,博士研究生;

董文艺(1967—),男,教授,博士生导师

通信作者: 王宏杰,31490763@qq.com

毒副产物风险^[9]. 本研究将高铁酸盐氧化法应用于 TBBPA 降解, 除研究目标污染物本身的脱除, 深入研究反应过程中的急、慢性生物毒性变化及控制情况, 并利用气相-质谱联用仪 (GC-MS/MS) 检测中间产物, 分析毒性与中间产物之间的内在联系, 在此基础上推测其反应机理.

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂: 四溴双酚 A 粉末 (色谱纯)、高铁酸钾粉末 (纯度 97%)、盐酸羟氨 (分析纯), 发光细菌冻干粉、大型蚤 (从华南环境科学研究所水生毒理实验室引种) 等.

仪器: Eppendorf 5418 离心机、美国 Waters Acquity HClass 超高效液相色谱 (UPLC)、美国 SDIX DeltaTox 毒性检测仪、恒温培养箱、日本奥林巴斯荧光显微镜、美国 Milli-Q 超纯水净化系统.

1.2 实验方法

实验在 500 mL 锥形瓶中进行 (利用暗箱进行避光处理), TBBPA 溶液提前 24 h 配制 (本研究中, pH 为 7.0、温度为 (25 ± 1) °C 时, 1 L 去离子可溶解 TBBPA 0.15 mg). 反应开始时, 称取一定质量的高铁酸钾粉末投加至锥形瓶中并快速连续搅拌. 反应在一定的时间点取样 20 mL, 并立即用 20 μ L 0.1 mol/L 的盐酸羟氨终止反应. 样品经 5 000 r/min 的转速离心 5 min, 转移上清液以备后续检测.

1.3 分析方法

TBBPA 浓度采用 UPLC 检测, 色谱条件: 色谱柱为 Waters BEHC18 (1.7×100 mm); 柱温 30 °C; 采用等度洗脱, 流动相甲醇/水 (体积比) 70/30; 流速 0.5 mL/min; 进样量 1 μ L; 采用 Acquity UPLC TUV 检测器, 检测波长为 210 nm.

生物毒性采用 USEPA 提出的毒性当量 TU 值 (toxicity unit) 来表示, 即用原废水浓度 (按 100% 计) 除以半致死浓度 LC50、半效应浓度 EC50 或最大无效应浓度 NOEC 的所得值. 其中, 急性生物毒性采用发光细菌法测定 (GB/T 15441—1995), 测定反应过程中水样对发光细菌的发光度, 计算发光细菌发光度的相对抑制率 T (如式 (1) 所示), 得出水样对于发光细菌的半效应浓度, 然后根据毒性当量的计算公式, 即可得出水样的急性毒性当量 TU 值. 当原水对于发光细菌的毒性较低, 不能产生半数效应, TU 值按 50% 的部分计算. 比如, 若原水对于发光细菌的发光度衰减率为 20% 时, $20/50 = 0.4$, 其毒性当量为 0.4 TU.

$$T/\% = \frac{X_0 - X_t}{X_0} \times 100. \quad (1)$$

式中: X_0 为反应前水样对发光细菌的发光度; X_t 为反应 t 时间水样对发光细菌的发光度.

慢性生物毒性采用大型蚤 14 d 毒性测试法, 参考 OECD 大型蚤 21 d 慢性毒性测试标准方法进行, 获得实验组中水样对于大型蚤死亡率的 14 d 最大无效应浓度, 然后根据毒性当量的计算公式, 得出水样对于大型蚤的慢性毒性当量 TU 值.

中间产物定性分析采用气相色谱-质谱联用仪 (Agilent7890A/GC-5975C MS). 预处理方法: 将 20 mL 水样加入分液漏斗, 加入 5 mL 萃取剂二氯甲烷和 1 g 氯化钠进行振荡萃取, 静置分层后取下层萃取液, 萃取液经无水硫酸钠脱水及玻璃纤维滤膜过滤后转移至 10 mL 氮吹管中. 同一水样经上述重复萃取两次后, 所得萃取液经氮吹浓缩处理, 吹至近干后加入 1 mL 二氯甲烷. 气相色谱条件: 色谱柱为 HP-5 型石英毛细管柱 ($30 \text{ m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$), 载气为氦气, 流速 1 mL/min; 进样口温度 260 °C, 进样量 1 μ L, 分流比 10:1. 升温程序: 柱温 40 °C, 保持 3 min; 以 15 °C/min 升温速率升至 300 °C, 保持 10 min; 最后升温至 325 °C, 保持 3 min; 升温程序总运行时间为 25.67 min. 质谱条件: 质量扫描区间 50~560 m/z , 离子源 230 °C, 电子轰击源 EI 为 70 eV, 四级杆温度 150 °C.

2 结果与讨论

2.1 TBBPA 的降解

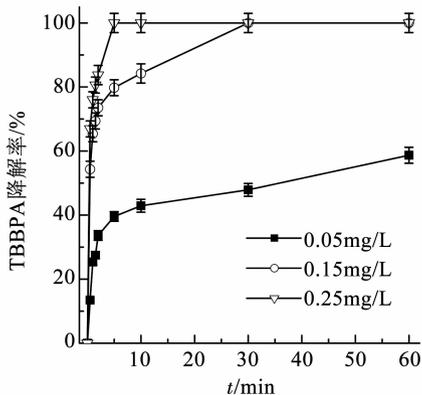
首先考察高铁酸盐氧化法在不同氧化剂投加量和不同 pH 条件下对 TBBPA 的降解, 结果见图 1.

由图 1(a) 可知, 高铁酸盐氧化法对 TBBPA 具有很好的降解效果. 当高铁酸盐的质量浓度仅为 0.15 mg/L 时, 经 30 min 接触反应即可将 TBBPA 彻底降解; 当高铁酸盐的质量浓度增加至 0.25 mg/L 时, 完全降解 TBBPA 所需的反应时间缩短至 5 min. 高铁酸盐投加质量浓度的增加, 使得溶液中高铁酸盐主要反应成分 (单质子酸 HFeO_4^-) 的浓度增加, 从而增加了与目标污染物 TBBPA 的有效碰撞机率, 有利于 TBBPA 的降解. 另外, 高浓度 TBBPA 降解结果显示, 当氧化剂质量浓度为 0.5 mg/L、TBBPA 质量浓度为 1.0 mg/L 时, 经 30 min 接触氧化, TBBPA 的去除率也可达 93.0%.

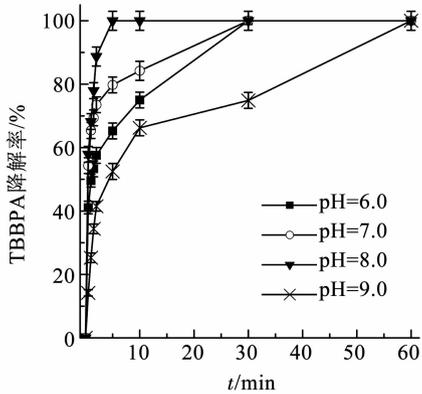
由图 1(b) 可知, 当高铁酸盐质量浓度为 0.15 mg/L 时, TBBPA 在初始溶液 pH 为 6.0~9.0 条件下均能完全脱除, 且最佳 pH 为 8.0, 此时彻底去除 TBBPA 所需反应时间最短, 仅需 5 min. 溶液

pH 增加,高铁酸盐自分解反应减弱,氧化剂更加稳定,能更有效地参与降解反应,因此,完全降解 TBBPA 所需时间逐渐缩短.但 pH 大于 8.0 时,单质子酸 HFeO_4^- 的存在比例较低,反应体系的氧化能力降低,不利于 TBBPA 的降解^[10],故 TBBPA 完全脱除所需时间延长.

综上,高铁酸盐氧化法在较宽范围的 TBBPA 浓度和溶液 pH 条件下均可高效降解 TBBPA.



(a) 氧化剂量对 TBBPA 降解的影响



(b) pH 对 TBBPA 降解的影响

图 1 高铁酸盐氧化法对 TBBPA 的降解

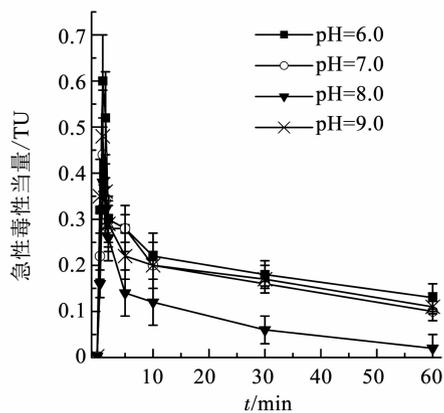
Fig. 1 Degradation of TBBPA by ferrate(VI) oxidation

2.2 生物毒性的变化及控制

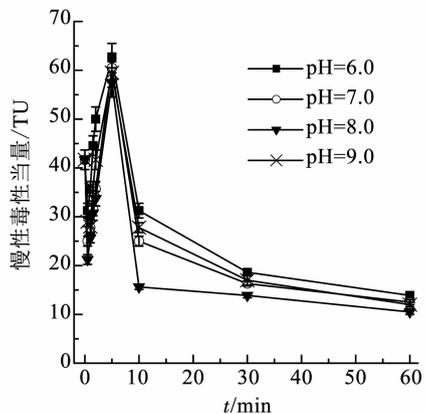
在氧化剂和 TBBPA 质量浓度均为 0.15 mg/L 时,研究不同 pH 条件下高铁酸盐降解 TBBPA 反应过程中水样的生物毒性变化及控制情况,包括急性毒性和慢性毒性,结果如图 2 所示.由图 2 可知,溶液 pH 对生物毒性的影响与其对 TBBPA 降解的影响一致,随着溶液 pH 的增加,急性毒性和慢性毒性均呈先减弱后增强的趋势.当溶液 pH 从 6.0 升高至 8.0 时,由于 TBBPA 降解速度逐渐加快,完全脱除 TBBPA 所需时间也随之缩短(如图 1(b)所示),因此,水样的生物毒性控制效果也逐渐增强.当溶液 pH 为 8.0 时,生物毒性具有最佳的控制效果,此时急性和慢性毒性当量分别为 0.02 和 10.5 TU.

由图 2(a)可知,随着 TBBPA 的降解,急性毒性呈先升高后降低的趋势.反应开始前,毒性当量仅为

0.003 TU,说明 TBBPA 本身的急性毒性很低.反应 2 min 内,急性毒性迅速升高,最高达 0.6 TU.随着反应时间的延长,毒性当量逐渐降低,当反应至 60 min 时,不同 pH 反应体系中的急性毒性均被控制在 0.15 TU 以下.由图 2(b)可知,TBBPA 本身具有较高的慢性毒性,其毒性当量高达 41.67 TU.反应开始后,慢性毒性先略有降低、继而迅速升高,在 5 min 时达到最高值,最高可达 62.5 TU.随着反应的深入,慢性毒性逐渐减弱,当反应 60 min 后,毒性当量均可控制在 15 TU 以下,相对初始毒性,水样的毒性控制率高达 74.8%.



(a) 急性毒性



(b) 慢性毒性

图 2 反应过程中生物毒性的变化及控制情况

Fig. 2 Variation and controlling of toxicity during the reactions

为了解释反应初期毒性升高的现象,利用 GC-MS/MS 仪器对反应过程中的中间产物进行定性分析,结果如表 1 所示.可以看出,反应过程中生成了三溴双酚 A、双酚 A、多个二溴酚类物质及苯酚类物质,毒理学数据表明,这些中间产物的 LD_{50} (大鼠,口径)分别为 2 000、2 400、282、270 mg/kg,低于 TBBPA 的 LD_{50} (3 160 mg/kg),表明这些中间产物的毒性均比 TBBPA 高很多^[11-12].正是这些更高毒性中间产物的生成使得反应初期水样的生物毒性升高.以较高毒性的二溴苯酚为例,定量结果显示(图 3),在高铁酸盐降解 TBBPA 反应初期,2,6-二

溴苯酚的生成量迅速增加,在 5 min 内达最大值 8.30 $\mu\text{g/L}$;随着反应时间的延长,2,6-二溴苯酚又逐渐被降解,反应 60 min 后其质量浓度仅为 0.31 $\mu\text{g/L}$ 。结果表明,反应过程中 2,6-二溴苯酚的生成情况与水样的生物毒性变化规律一致。

为了进一步说明生物毒性变化原因,对各时间点水样在 220~320 nm 内进行紫外波谱扫描,结果如图 4 所示。可以看出,水样的紫外吸光度在反应

10 min 内呈升高趋势,说明在反应过程中生成了较多的含苯环类物质或不饱和键,而这些物质的毒性可能更高,导致水样的生物毒性升高;随着反应的进行,水样对紫外的吸光度值逐渐降低,说明中间产物被进一步降解,从而使水样的毒性降低。

综上,高铁酸盐降解 TBBPA 过程中水样的生物毒性先升高后降低趋势与更高毒性中间产物的积累及进一步降解密切相关。

表 1 高铁酸盐降解 TBBPA 过程中的有机中间产物

Tab. 1 Intermediates of TBBPA degradation by ferrate(VI) oxidation

序号	名称	t/min	分子式	结构式	m/z
1	2,6-二溴苯酚	6.92	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}$		252(100) 63(49) 143(19)
2	邻苯二甲酸	8.04	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$		164(100) 166(58) 78(38) 120(34)
3	双酚 A	9.07	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$		213(100) 228(22) 207(54) 84(40)
4	2,6-二溴对异丙烯基苯醌	9.86	$\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$		292(100) 290(56) 279(22) 132(44)
5	2,6-二溴-4-(1-甲基乙基)苯酚	10.06	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$		294(100) 297(56) 63(43) 131(18)
6	2,6-二溴对-(2-叔丁醇)苯酚	10.57	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$		309(100) 73(25) 279(13)
7	三溴双酚 A	16.22	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}_2$		451(100) 464(24) 449(90) 466(21)

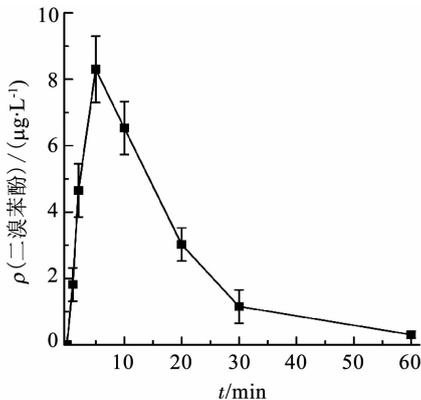


图 3 二溴苯酚生成情况

Fig. 3 Formation of 2,6-dibromophenol

2.3 降解机理分析

基于表 1 确定的有机中间产物并结合文献调研,提出了高铁酸盐降解 TBBPA 的可能性机理,结果如图 5 所示。

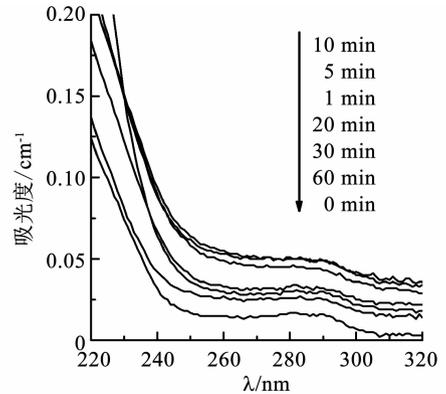


图 4 高铁酸盐降解 TBBPA 过程中紫外吸光度变化

Fig. 4 UV absorbance of TBBPA during its degradation by ferrate(VI)

一方面,由表 1 可知二溴类有机物是主要检出中间产物,其主要反应过程包括加成反应、 β 位断裂反应和去质子化反应^[13]。六价态的 HFeO_4^- 分子将一个 e^- 转移给 TBBPA 使其形成自由基态中间体,而 HFeO_4^- 还原成五价态的 H_2FeO_4^- ,中间体通过分子振动并断

