

二氧化锰氧化降解双酚 A 的动力学

高娜, 于志强*, 廖汝娥, 彭平安

中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640

摘要: 以室内实验方法, 在 25 °C 室温下, 以二氧化锰为氧化剂, 研究了 pH 4.12 的水溶液中双酚 A 降解的反应动力学, 并讨论了反应溶液的 pH 对反应动力学的影响。动力学研究采用了批处理实验方法和螺旋盖反应瓶-振荡器反应体系。结果表明, 在无二氧化锰的条件下, 双酚 A 的浓度在 1 周内检测没有明显的变化。在二氧化锰存在的条件下, 双酚 A 对二氧化锰的氧化作用具有较强的反应感受性。pH 一定的条件下, 当二氧化锰相对过量时, 在 1 小时之内, 反应遵循准一级反应动力学, 双酚 A 降解速率随其自身及二氧化锰浓度的增大而增大。随着反应的进行, 双酚 A 的降解速率变慢, 反应遵循的不是简单的准一级反应动力学而是复合的反应动力学。此外, 随着溶液 pH 值由 3.5 升高至 6.6, 双酚 A 的降解速率显著下降。

关键词: 氧化降解; 双酚 A; 二氧化锰; 反应动力学

中图分类号: X142

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0431-04

双酚 A (bisphenol A, BPA), 简称双酚基丙烷, 主要用于生产聚碳酸酯(PC)、环氧树脂、聚砜树脂、聚苯醚树脂等高分子材料^[1]。2004 年全球 BPA 的产能约为 3 600 kt^[2]。BPA 被广泛应用于附着剂、保护涂层、建材、光学透镜、纸涂层及电子器件的包覆材料等。由于 BPA 的广泛应用, BPA 成为普遍存在于各环境介质的毒害污染物。由于其具有内分泌干扰作用, 可对生态系统的安全和人体健康产生严重的潜在危害。因此, 与 BPA 相关的降解及污染后的修复研究成为环境科学领域的重要问题。

氧化降解毒害有机物具有高效率、经济等优点, 近年来越来越多的应用于修复被污染的环境。据文献报道可知, 大多数的酚类有机化合物易于发生氧化反应, 化合物自身发生聚合作用, 降低它们在环境中的流动性和生物利用性, 从而降低毒性, 起到环境修复和净化的作用。常用的氧化剂有氧化还原酶和金属氧化物等。目前文献报道漆酶、锰酶、辣根过氧化物酶以及大豆过氧化物酶^[3-6]体系内 BPA 的降解反应。锰氧化物作为一类常见的矿物组分和重要的氧化剂, 能促进酚类化合物、苯胺、脂肪胺、和杂环类的化合物发生非生物降解反应^[7-10], 然而对于 BPA 的研究鲜有报道。本文以二氧化锰 (MnO_2) 为氧化剂, 通过实验测定 BPA 氧化降解的反应动力学, 并进一步探讨了 pH 值对反应动力学的影响。

1 材料与方法

1.1 反应试剂与材料

双酚 A 购于 Sigma-Aldrich 公司 (99%)。冰乙酸、甲醇、乙腈, 液相色谱纯, 购于 Merck 公司。乙酸钠、氯化钠、维生素 C, 分析纯, 广州试剂厂。实验中所用缓冲液 (pH 3.5~6.6, 5 mmol·L⁻¹) 由不同比例的乙酸和乙酸钠溶液配制, 并用 0.01 mol·L⁻¹ 氯化钠调节溶液的离子强度。二氧化锰购于 Acros Organics 公司。X-衍射扫描得知其晶体位向 (d) 为 2.42, 2.12, 1.64, 1.43 Å, 表明该二氧化锰的结晶性很差。用 BET 气体法 (N_2) 测得其比表面积是 73.6 m²·g⁻¹。

钠、氯化钠、维生素 C, 分析纯, 广州试剂厂。实验中所用缓冲液 (pH 3.5~6.6, 5 mmol·L⁻¹) 由不同比例的乙酸和乙酸钠溶液配制, 并用 0.01 mol·L⁻¹ 氯化钠调节溶液的离子强度。二氧化锰购于 Acros Organics 公司。X-衍射扫描得知其晶体位向 (d) 为 2.42, 2.12, 1.64, 1.43 Å, 表明该二氧化锰的结晶性很差。用 BET 气体法 (N_2) 测得其比表面积是 73.6 m²·g⁻¹。

1.2 实验方法

称取一定量 (2.5~10 mg) MnO_2 于 15 mL 带有 Teflon 内垫的玻璃反应瓶中, 随后加入 10 mL 初始浓度为 0.043 8~0.087 7 mmol·L⁻¹ 的 BPA 溶液, 避光条件下置于 25 °C 的恒温振荡器中反应, 转速设为 200 r·min⁻¹。依照预定的反应时间取出 2 个平行样品并中止反应, 随后进行 BPA 浓度分析。中止反应的方式有 2 种: (1) 离心法, 即将含有 MnO_2 的反应悬浮液高速离心 (3 500 r·min⁻¹) 后, 取出一定量的上清液进行分析; (2) 维生素 C 破坏法, 将维生素 C 的饱和溶液加入样品瓶中, 直至反应瓶中的 MnO_2 固体全部消失, 转化成可溶的 Mn^{2+} 。

1.3 分析方法

BPA 的浓度采用 Agilent 1100 型高效液相色谱测定, 色谱柱: Phenomenex C 18 反相柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相: 乙腈: 水溶液 = 65: 35; 流速为 0.6 ml·min⁻¹; 荧光检测器: 发射波长为 278 nm, 吸收波长为 314 nm, 此液相条件下, BPA 保留时间为 6.5 min。

2 结果与讨论

2.1 降解反应动力学模型的探讨

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40573060)

作者简介: 高娜 (1980 年生), 女, 博士研究生, 研究方向为环境中毒害有机物的环境行为。E-mail: gaonashuangji@126.com

收稿日期: 2009-03-04

BPA在二氧化锰氧化作用下的反应动力学如图1所示。当体系内无 MnO_2 时, BPA浓度在一周内检测没有明显变化, 表明该反应体系没有光降解、微生物降解等其他反应发生。当二氧化锰存在时, BPA在反应初始的1小时内降解速率较快, 之后其降解速率逐渐趋于平缓, 显著偏离表观一级动力学。此类现象也在二氧化锰引发的诸如氯酚类、胺类等化合物的其他氧化降解体系中常见^[11-13]。主要原因在于: 当BPA反应一段时间后, 锰氧化物表面的吸附位大部分被之前产生的中间产物以及 Mn^{2+} 所占据, 导致BPA吸附到 MnO_2 表面的几率下降, 目标污染物的降解速率趋缓^[11]。因此, 锰氧化物界面有机污染物的降解动力学研究中, 主要集中在符合一级动力学反应的反应阶段^[14]。本研究中, 选取符合一级动力学反应的1 h时间段, 采用非线性拟合法模拟BPA的降解动力学, 得出 MnO_2 降解BPA的表观速率常数(K_{obs}), 再利用表观速率常数来研究反应体系内部因素的影响。

此外如图1所示, 两种不同中止氧化降解反应的方式其降解动力学曲线有一定差异。利用维生素C (Vc) 破坏法可将 MnO_2 完全破坏, 使吸附在矿物表面但尚未发生反应的BPA完全释放到反应的溶液体系中, 因此该中止反应的方法与离心法略有差异, 但测得的BPA浓度稍微高于离心法的, 这说明吸附作用造成了部分BPA的消失。由图1可以看出, 吸附的量只占到BPA初始量的极少部分。此实验采用离心法中止反应。

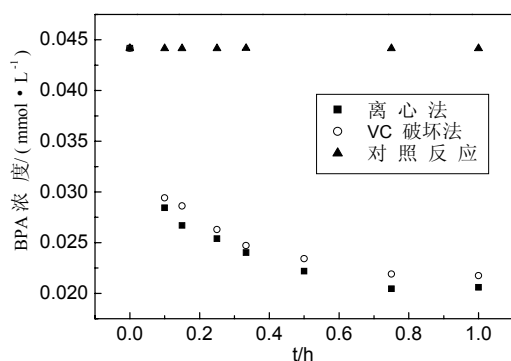


图1 pH=4.12时, 双酚A在二氧化锰氧化作用下的降解反应进程

Fig. 1 Time course of BPA oxidation by MnO_2 at pH 4.12

2.2 BPA 和 MnO_2 的初始浓度对降解动力学的影响

表1列出了不同的BPA和 MnO_2 的初始浓度降解反应动力学的影响(表观速率常数和半衰期)。从表1中可以看出, 当 MnO_2 初始浓度固定为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解反应表观速率常数随BPA初始浓度升高而增大。反之, 固定BPA初始浓度不变, MnO_2

表1 不同初始浓度条件下的双酚A降解反应的表观速率常数和半衰期

Table 1 The apparent rate constant K_{obs} and half-life $\tau_{1/2}$ obtained under different initial conditions

Run	pH	$[\text{MnO}_2]_0^a$ /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$[\text{BPA}]_0^b$ /($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	K_{obs}^c / h^{-1}	$\tau_{1/2}$ /h
BPA	4.12	0.5	0.0438	8.55 ± 1.17	0.081
	4.12	0.5	0.0658	9.51 ± 1.48	0.073
	4.12	0.5	0.0877	10.75 ± 1.70	0.064
MnO_2	4.12	0.5	0.0438	8.55 ± 1.17	0.081
	4.12	0.75	0.0438	13.22 ± 0.96	0.052
	4.12	1	0.0438	18.89 ± 1.07	0.037

注: ^aManganese dioxide, ^bBisphenol A, ^c95%以上置信水平。

的初始浓度从 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 降解反应表观速率常数明显随 MnO_2 初始浓度升高而增大。

据文献报道^[9], MnO_2 引发的非生物氧化降解反应, 通常是毒害有机物先吸附到 MnO_2 表面, 形成表面复合物, 再在复合体内发生电子转移作用, 进行氧化还原反应。其氧化降解反应的速率通常由毒害污染物的理化性质(如 K_{OW} 、 pK_a 等)和矿物表面的氧化活性点决定。本研究中, 吸附对氧化降解反应的影响较小(图1), 故 K_{obs} 与BPA及 MnO_2 之间初始浓度的关系主要由矿物表面的氧化活性点决定。文献报道每 m^2 的 MnO_2 含有 8×10^{18} 个活性的Mn原子^[15]。本研究中所用的 MnO_2 , 测得比表面积为 $73.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 因此每mg的 MnO_2 约含有 $9.78 \times 10^{-4} \text{ mmols}$ 的反应活性点。即使当BPA的初始浓度设定为 $0.0877 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而相应 MnO_2 的初始输入量最小为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在10 mL的反应体系中仍含有约 $8.7 \times 10^{-4} \text{ mmols}$ 的BPA分子和 $4.9 \times 10^{-3} \text{ mmols}$ 的活性Mn原子, 也就是说, 本文中任何反应体系中设定的反应条件均有足够的 MnO_2 表面活性点供BPA反应。显而易见, 本研究中的反应条件下, 升高 MnO_2 (更多表面活性点)或BPA(更多分子参与反应)浓度均可加快体系的降解反应速率。

2.3 体系 pH 值对降解动力学的影响

表2列出了BPA在pH3.5到6.6范围内相应的表观速率常数和半衰期的结果。图2以表观速率常数的对数与pH作图, 可以看出, 体系的pH值对BPA降解反应的影响很明显。总体来说, 随着pH值的增加, BPA降解速率显著的下降。

pH对反应动力学的影响通常表现在两方面: (1) 毒害污染物在反应体系中的赋存形态。 MnO_2 引发的降解反应通常需要化合物首先以分子状态吸附到矿物表面, 进而在表面产生自由基进行聚合等反应。若毒害污染物在一定pH反应体系中部分

表 2 体系 pH 对表观速率常数和半衰期的影响
Table 2 Effect of pH on the apparent reaction rate, half -life $\tau_{1/2}$

pH	$[\text{MnO}_2]_0$ /($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{BPA}]_0$ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	K_{obs} / h^{-1}	$\tau_{1/2}$ /h
3.5	0.25	0.043 8	8.70 ± 0.96	0.080
4.12	0.25	0.043 8	8.52 ± 1.14	0.081
4.4	0.25	0.043 8	8.12 ± 1.37	0.085
4.7	0.25	0.043 8	6.70 ± 0.98	0.103
5.0	0.25	0.043 8	6.37 ± 1.06	0.109
5.9	0.25	0.043 8	5.87 ± 1.19	0.118
6.22	0.25	0.043 8	5.29 ± 0.72	0.131

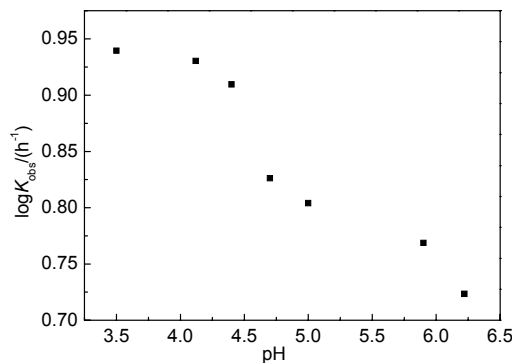
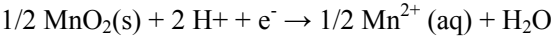


图 2 体系 pH 对表观速率常数的影响
Fig. 2 Effect of pH on the apparent rate constant

或全部以离子状态存在，则会导致氧化降解反应减缓或不发生。由于 BPA 的电离常数 ($\text{p}K_{\text{a}}$) 为 10.3，因此在 pH 3.5~6.6 范围内，BPA 全部以分子状态存在，其在溶液中的存在形式基本不受溶液 pH 的影响。计算公式如下所示：

$$\frac{[\text{BPA}^-]}{[\text{BPA}]_{\text{total}}}(\%) = 1 - \frac{[\text{BPA}]}{[\text{BPA}]_{\text{total}}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_{\text{a}} - \text{pH}}}$$

(2) 反应机理。对于 MnO_2 引发的氧化降解反应体系，反应发生时矿物表面将会发生电子转移作用， H^+ 参与反应。具体反应如下：



因此随着 pH 的降低，反应体系中可供参加氧化还原反应的质子增加数逐渐增加，致使反应速率加快。此外，随着 pH 的降低， MnO_2 表面的还原电位将增加^[9, 16]，亦会加快降解反应的速率。

3 结论

双酚 A 对二氧化锰的氧化作用具有较强的反应感受性。二氧化锰氧化降解双酚 A 反应在 1 h 之内遵循准一级反应动力学，随后遵循复合的反应动力学。在开始反应的 1 h 内采用非线性拟合法得到的结果与实际的反应动力学曲线拟合的较好（95% 以上置信水平），从而缩小表观速率常数的误差范围。在 pH 一定的条件下，当二氧化锰相对双酚 A 过量时，双酚 A 的降解速率随体系内双酚 A 和二

氧化锰浓度的增大而增大。在 pH 改变条件下，双酚 A 的降解速率随 pH 值增大而降低。

参考文献：

[1] 洗燕萍, 郭新东, 杜志峰, 等. 奶瓶中双酚 A、烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚残留量的高效液相色谱-荧光测定法[J]. 现代食品科技, 2008, 24(5): 493-495.
XIAN Yanping, GUO Xindong, DU Zhifeng, et al. Determinaion of bisphenol A, alkylphenols and alkylphenol ethoxylates residues in nursing bottle by HPLC-RF[J]. Modern Food Science and Technology, 2008, 24(5): 493-495.

[2] 薛祖源. 双酚 A 生产工艺现状及展望[J]. 化工设计, 2006, 16(2): 7-12.
XUE Zuyuan. Current Situation and Prospect of Bisphenol A Production Process Technology[J]. Chemical Engineering Design, 2006, 16(2): 7-12.

[3] CAZA N, BEWTRA J K, BISWAS N, et al. Removal of phenolic compounds from synthetic wastewater using soybean peroxidase[J]. Water Research, 1999, 33: 3012-3018.

[4] HUANG Q G, WALTER J W JR. Transformation and removal of bisphenol A from aqueous phase via peroxidase-mediated oxidative coupling reactions: efficacy, products, and pathways[J]. Environment Science & Technology, 2005, 39: 6029-6036.

[5] TANAKA T, TONOSAKI T, NOSE M, et al. Treatment of model soils contaminated with phenolic endocrine-disrupting chemicals with laccase from trametes sp. in a rotating reactor[J]. Journal of Bioscience Bioengineering, 2001, 92: 312-316.

[6] SUZUKI K, HIRAI H, MURATA H, et al. Removal of estrogenic activities of 17 beta-estradiol and ethinylestradiol by ligninolytic enzymes from white rot fungi[J]. Water Research, 2003, 37: 1972-1975.

[7] SHINDO H, HUANG P M. Role of Mn(IV) oxide in abiotic formation of humic substances in the environment[J]. Nature, 1982, 298: 363-365.

[8] BALDWIN D S, BEATTIE J K, COLEMAN L M, et al. Hydrolysis of an organophosphate ester by manganese dioxide. Environment Science & Technology, 2001, 35(4): 713-716.

[9] ZHANG H, HUANG C. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides[J]. Environment Science & Technology, 2003, 37(11): 2421-2430.

[10] SHIN J Y, CHENEY M A. Abiotic transformation of atrazine in aqueous suspension of four synthetic manganese oxides[J]. Colloids and Surface A: Physicochem Eng. Aspects, 2004, 242: 85-92.

[11] KLAUSEN J, HADERLEIN S B, SCHWARZENBACH R P. Oxidation of substituted anilines by aqueous MnO_2 : Effect of co-solutes on initial and quasi-steady-state kinetics[J]. Environment Science & Technology, 1997, 31(9): 2642-2649.

[12] ZHANG H, HUANG C. Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide[J]. Environment Science & Technology, 2005, 39: 4474-4483.

[13] ZHANG H, HUANG C. Reactivity and transformation of antibacterial N-oxides in the presence of manganese oxide[J]. Environment Science & Technology, 2005, 39(2): 593-601.

[14] RUBERT K F, PEDERSENT J A. Kinetics of oytetracycline reaction

- with a hydrous manganese oxide[J]. Environment Science & Technology, 2006, 40(23): 7216-7221.
- [15] ZHAO Ling, YU Zhiqing, PENG Ping'an, et al. Oxidation kinetics of pentachlorophenol by manganese dioxide[J]. Environment Toxicology and Chemistry[J]. 2006, 25, 2912-2919.
- [16] STONE A T. Reductive dissolution of manganese (III/IV) oxides by substituted phenols[J]. Environment Science & Technology, 1987, 21: 979-988.

Oxidation Kinetics of Bisphenol A by Manganese Oxide

Gao Na, Yu Zhiqiang, Liao Ru'e, Peng Ping'an

State key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China

Abstract: In this study, oxidative transformation of bisphenol A (BPA) facilitated by manganese oxide (MnO_2) was examined in the controlled temperature ($25\text{ }^\circ\text{C}$) and batch experiment using screw-cap glass bottle coupled to completely mixed shaker system. The reaction kinetics and the effect of pH on initial reaction rate were discussed in this paper. The control experiment indicated that no any degradation of BPA was found when MnO_2 did not occurred in the reaction system. The result of kinetics showed that BPA was highly susceptible to oxidation by MnO_2 . With an excess of MnO_2 and at a constant pH, the transformation rate of BPA follows the simple pseudo-first-order kinetics and increase with the concentration of BPA and MnO_2 within one hour, then the loss of BPA slows as the reaction proceeding and deviates from the simple pseudo-first-order kinetics. Furthermore, the transformation rate decreases significantly as the pH of the reaction mixture increases from 3.5 to 6.6.

Key words: oxidative transformation; bisphenol A; manganese oxide; reaction kinetic