

UV/H₂O₂工艺降解水中17 α -乙炔基雌二醇

李青松,高乃云*,马晓雁,赵建夫,朱志良 (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 UV/H₂O₂ 间歇式光氧化反应器去除饮用水中低浓度 17 α -乙炔基雌二醇(EE2)。结果表明,在原水中 EE2 浓度约为 650 μ g/L、UV 光强 154 μ W/cm²、H₂O₂ 投加量 5mg/L、反应时间 30min 条件下,EE2 的去除效率可达到 90%;光降解过程符合拟一级反应动力学模型;EE2 的光降解速率常数随着 H₂O₂ 投加量和光强的增加而增加。较低的反应液 pH 值有助于 EE2 的光降解。UV/H₂O₂ 联用工艺对 EE2 的去除具有协同作用。阴离子 HCO₃⁻、NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻对 EE2 光降解反应有抑制作用。

关键词: UV/H₂O₂; 饮用水; 内分泌干扰物; 17 α -乙炔基雌二醇

中图分类号: TU991.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2006)05-0515-04

Degradation of 17 α -ethynyestradiol in water by UV/H₂O₂ technology. LI Qing-song, GAO Nai-yun*, MA Xiao-yan, ZHAO Jian-fu, ZHU Zhi-liang (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2006,26(5): 515~518

Abstract: The 17 α -ethynyestradiol (EE2) of low concentration in drinking water was removed adopting UV/H₂O₂ batch photo-oxidation reactor. The removal efficiencies of EE2 could be measured up to 90% under the conditions that the EE2 concentration in raw water was about 650 μ g/L, the UV light intensity was 154 μ W/cm², the H₂O₂ input amount was 5mg/L, the reaction time was 30min. The photo degradation process coincided the pseudo-first order, reaction dynamic model. The photodegradation rate constant of EE2 increased with the increasing of H₂O₂ input amount and light intensity. Lower solution pH value of reaction liquor was helpful to EE2 photodegradation. Combined process of UV/H₂O₂ possessed the coordination action for removing EE2; the common anions such as HCO₃⁻、NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻ had inhibitory action on EE2 photodegradation.

Key words: UV/H₂O₂; drinking water; endocrine disruptor; 17 α -ethynyestradiol

近年来,水体中雌激素和外源雌激素的环境效应引起了人们的极大关注^[1]。17 α -乙炔基雌二醇(EE2)是用作口服避孕药的一种人工合成的雌激素,是一种重要的内分泌干扰物。雌激素在极低的浓度下就能表现出较强的生物效应,它可以干扰胎儿的性别差异、造成生殖器癌变、改变葡萄糖和脂肪的新陈代谢^[2]。

传统的水和废水处理方法不能有效地去除外源性雌激素^[2]。研究表明,UV/H₂O₂ 能有效降解去除水中大量有毒有害有机污染物,且不产生污泥,对环境要求不严格^[3,4],一些难降解的有机物经 UV/H₂O₂ 处理后可分解为易于被微生物降解的中间产物^[5]。本研究利用UV/H₂O₂ 反应器就各操作因素对 EE2 去除影响进行实验研究,为该工艺实际应用于饮用水深度处理,降解水中有机微

污染物质提供依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与试验水质

试验所用EE2为色谱纯(购自Aldrich公司)。乙腈为HPLC级(Sigma公司)。H₂O₂浓度30%(分析纯)。Na₂SO₄、NaCl、Na₂CO₃、NaNO₃和NaHCO₃均为化学纯。

分别采用蒸馏水和市政管网自来水配制EE2反应液。蒸馏水pH 7.13~7.56、TOC1.37~1.67mg/L、

收稿日期: 2006-02-17

基金项目: 上海市科学技术委员会基础研究重点项目(05JC14059); 国家“863”项目(2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目(2003BA808A17)

* 责任作者, 教授, gaonaiyun@sina.com

浑浊度0NTU、电导率<20μs/cm、UV₂₅₄<0.006cm⁻¹；自来水pH6.95~7.43、TOC4.601~7.023mg/L、浑浊度0.15~0.45NTU、电导率606~720μS/cm、UV₂₅₄0.090~0.123cm⁻¹。

1.2 装置与运行

降解反应在一个6L的管状不锈钢反应器中进行.反应器分为2段,每段高为40cm,直径为10cm,2段间加装一循环泵,保证试验进行过程中溶液各部分均匀混合.反应器中一段内置14W低压汞灯(GPH287T5L/4P USA LIGHT SOURCES INC.),工作波长为254nm,紫外灯外罩有一层石英玻璃套管,通过改变灯管的数量来改变光强.光强测定采用北京师范大学光电仪器厂生产的紫外测光仪,光强测定点距紫外灯管10cm.

试验在完全混合间歇式条件下运行.反应器内加入一定浓度的EE2配水水样,然后加入一定量的H₂O₂和不同浓度的阴离子,启动水泵完全混合2min后开启紫外灯,并开始计时.在设定的时间间隔内,取30mL水样进行水质分析.

1.3 EE2的测定

采用高效液相色谱仪(岛津LC-2010AHT)测定EE2的浓度.工作条件:色谱柱为shim-pack VP-ODS(150mm×4.6mm i.d.),流动相为乙腈和水(50:50),流动相流速0.8mL/min,检测波长为200nm,最低检测限(以信噪比大于3计)为1μg/L.

2 结果与讨论

2.1 UV/H₂O₂对水溶液中EE2的降解效率

由图 1 可见,单独投加 H₂O₂ 对溶液中 EE2 几乎没有去除效果,单独 UV 光辐照时溶液中 EE2 的浓度变化也很小.自来水中 EE2 光降解的一级反应速率常数为 0.0075min⁻¹,60min 仅降解 35%左右.采用 UV/H₂O₂ 时,EE2 的降解速率显著增加,自来水中 EE2 光降解的一级反应速率常数为 0.0630min⁻¹,30~40min 去除率可达 99%以上.

2.2 光强对光降解反应的影响

由图 2 可见,UV/H₂O₂ 工艺对 EE2 的去除效果相当明显.EE2 在不同光强条件的光降解反应均很好地符合一级反应动力学模型(表 1).光降解

反应的一级反应速率常数受光强影响较大.将不同光强下的一级反应速率常数进行拟合,得到如下式:

$$K=2.0\times10^{-4} I +0.0202 \quad (R^2=0.8884) \quad (1)$$

式中:K 为一级反应速率常数,min⁻¹;I 为辐照光强(μW/cm²).

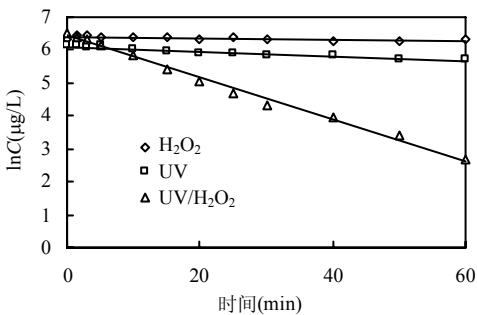


图 1 UV、H₂O₂ 和 UV/H₂O₂ 对自来水中 EE2 的降解拟合曲线

Fig.1 Degradation fitting curve of EE2 in tap water by UV, H₂O₂ and UV/H₂O₂
光强为154μW/cm², [EE2]₀= 650μg/L, [H₂O₂]₀=5mg/L, pH值为6.95~7.43

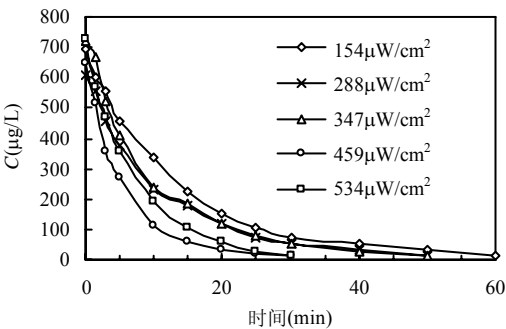


图 2 不同光强下EE2光降解曲线

Fig.2 photodegradation curve of EE2 at different UV light intensities
[EE2]₀=650μg/L,[H₂O₂]₀=5mg/L, pH 值为 6.95~7.43.

K 随着 UV 辐射量的增加而线性增加.因此,可以通过增加紫外照射光强,来提高 EE2 光氧化降解的效率.

2.3 EE2初始浓度对光降解反应的影响

4组不同初始浓度的EE2光降解反应均较好地符合一级反应动力学模型(表2).随着初始浓度

的增加,EE2的反应速率常数逐渐降低.EE2初始浓度为1337μg/L时,一级反应解速率常数较小,其余浓度的一级反应速率常数均在0.0630min⁻¹左右.可以认为初始浓度为430~792μg/L时,EE2的初始浓度对降解基本上没有影响.

表 1 不同光强时 EE2 一级反应动力学参数
Table 1 Photodegradation kinetic parameters of EE2 at different UV light intensities

光强(μW/cm ²)	一级反应动力学方程	K(min ⁻¹)	R ²
154	lnc=-0.0630t+6.4260	0.0630	0.9916
288	lnc=-0.0706t+6.2739	0.7060	0.9932
347	lnc=-0.0801t+6.4607	0.0801	0.9935
459	lnc=-0.1267t+6.5400	0.1267	0.9984
534	lnc=-0.1334t+6.2977	0.1334	0.9869

表 2 不同初始浓度下 EE2 一级反应动力学参数
Table 2 Photodegradation kinetic parameters of EE2 at different initial concentrations

EE2初始浓度(μg/L)	一级反应动力学方程	K(min ⁻¹)	R ²
430	lnc=-0.0636t+6.0237	0.0636	0.9953
691	lnc=-0.0630t+6.4260	0.0630	0.9916
792	lnc=-0.0628t+6.5577	0.0628	0.9925
1337	lnc=-0.0394t+7.1342	0.0394	0.9891

注: 光强为 154μW/cm², [H₂O₂]₀=5mg/L,pH 值为 6.95~7.43

2.4 pH值对光降解反应的影响

表3列出了不同pH值时EE2的光降解一级反应动力学拟合方程.考察不同pH值时的反应速率常数,可得到如下关系:

$K=-0.0055\text{pH}+0.1034(R^2=0.8403)$ (2)

式中: pH为反应液初始pH值.

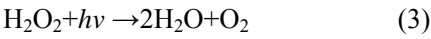
表 3 不同初始pH值时自来水中EE2的光降解一级反应动力学参数

Table 3 Photodegradation kinetic parametrrs of EE2 in tap water at different pH values

初始pH值	一级反应动力学方程	K(min ⁻¹)	R ²
4.10	lnc=-0.0823t+6.40002	0.0823	0.9950
5.53	lnc=-0.0672t+6.2977	0.0672	0.9957
7.05	lnc=-0.0630t+6.4260	0.0630	0.9916
8.15	lnc=-0.0610t+6.4624	0.0610	0.9939

注: 光强为 154μW/cm², [EE2]₀=650μg/L, [H₂O₂]₀=5mg/L

pH8.15的溶液中EE2的反应速率常数比pH4.10时降低了25.89%,K随着反应液初始pH值的升高而降低.碱性环境中H₂O₂由光分解为H₂O和O₂,而不是生成OH[·].^[6]



在碱性环境中会生成HO₂⁻,而HO₂⁻将消耗溶液中的OH[·]和残留的H₂O₂^[5].酸性环境中H₂O₂较稳定,UV照射下可以产生更多的OH[·].^[7],从而使EE2的降解速率加快.

2.5 H₂O₂初始浓度对光降解反应的影响

由表 4 可见,在 H₂O₂ 不同初始浓度下,EE2 的降解曲线呈一级反应动力学形式,随着 H₂O₂ 投加量的增加,EE2 的一级反应速率常数也随之增加.但 H₂O₂ 初始浓度为 15mg/L 时,降解速率常数有所下降.这是因为 H₂O₂ 一方面通过紫外光产生强氧化性的 OH[·],使 EE2 的降解速率变快;但另一方面若 H₂O₂ 浓度过高,过量的 H₂O₂ 会与 OH[·] 反应生成 HO₂[·],而 HO₂[·] 的氧化性能弱于 OH[·] 的氧化性能^[7].

表 4 不同H₂O₂初始浓度时自来水中EE2的光降解一级反应动力学参数

Table 4 Photodegradation kinetic parameters of EE2 in tap water at different H₂O₂ concentrations

H ₂ O ₂ 投加量(mg/L)	一级反应动力学方程	K(min ⁻¹)	R ²
2.5	lnc=-0.0434t+6.3689	0.0434	0.9890
5	lnc=-0.063t+6.4260	0.0630	0.9916
7.5	lnc=-0.0838t+6.4710	0.0838	0.9929
10	lnc=-0.1399t+6.485	0.1399	0.9860
15	lnc=-0.1338t+6.4867	0.1338	0.9959

注: 光强为 154μW/cm², [EE2]₀=650μg/L, pH 值为 6.95~7.43

2.6 水体中常见阴离子对光降解反应的影响

EE2 在蒸馏水中的一级反应速率常数为 0.1324min⁻¹,比在自来水中的降解速率增大了近一倍.由表 5 可见,当溶液中存在 Cl⁻、HCO₃²⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻时,EE2 的降解速率常数将变小,减少范围为 0.76%~57.16%.其中 HCO₃⁻的抑制作用更为明显,NO₃⁻的抑制影响较小.4 种离子的浓度均为 5mmol/L 时,对光降解速率的抑制影响程度为

$\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$.

表5 不同阴离子初始浓度时蒸馏水中EE2的光降解一级反应动力学参数
Table 5 Degradation kinetic parameters of EE2 in distilled water at different initial anions concentrations

阴离子	初始浓度 (mmol/L)	一级反应动力学方程	K (min^{-1})	R^2	K 减少 率(%)
Cl^-	0.5	$\ln c = -0.1193t + 6.203$	0.1193	0.9809	9.89
Cl^-	5	$\ln c = -0.0937t + 6.1984$	0.0937	0.9551	29.23
Cl^-	10	$\ln c = -0.093t + 6.6568$	0.0930	0.9923	29.76
HCO_3^-	0.5	$\ln c = -0.1314t + 6.2161$	0.1314	0.9916	0.76
HCO_3^-	2	$\ln c = -0.1023t + 6.040$	0.1023	0.9782	22.73
HCO_3^-	5	$\ln c = -0.0567t + 6.2842$	0.0567	0.9338	57.16
SO_4^{2-}	0.5	$\ln c = -0.1278t + 6.312$	0.1278	0.9821	3.47
SO_4^{2-}	2	$\ln c = -0.1173t + 6.315$	0.1173	0.9908	11.40
SO_4^{2-}	5	$\ln c = -0.0575t + 6.4358$	0.0575	0.9909	56.57
NO_3^-	0.5	$\ln c = -0.1251t + 6.0956$	0.1251	0.9861	5.51
NO_3^-	2	$\ln c = -0.1219t + 6.0392$	0.1219	0.9922	7.93
NO_3^-	5	$\ln c = -0.1121t + 6.0195$	0.1121	0.9932	7.78

注: 光强为 $154\mu\text{W}/\text{cm}^2$, $[\text{EE}2]_0=650\mu\text{g}/\text{L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=5\text{mg}/\text{L}$,
pH 值为 6.95~7.43

Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等在光照下可能会产生 $\text{OH}\cdot$ 从而增强高级氧化体系的氧化效率;但另一方面,它们又是自由基的捕获基,对 $\text{OH}\cdot$ 具有一定消耗作用,不利于有机污染物的降解^[8].

HCO_3^- 是 $\text{OH}\cdot$ 的有效清除剂 $[k=8.5\times 10^6\text{L}(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}]$ ^[9].它与 $\text{OH}\cdot$ 反应生成氧化能力较弱的碳酸盐自由基,产生的碳酸盐自由基又会消耗溶液中的 H_2O_2 ,从而使 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化效率降低.相对于其他3种阴离子来说, HCO_3^- 使EE2降解速率下降最多.

硝酸盐在紫外光照下产生 $\text{OH}\cdot$ 可以提高氧化作用的效率.但另一方面,硝酸盐在紫外区具有较强的吸收,起着一种内在惰性滤层作用,阻止光线有效地通过溶液,从而使 H_2O_2 光解产生 $\text{OH}\cdot$ 效率降低.硝酸盐惰性滤层作用一般比产生 $\text{OH}\cdot$ 的作用强^[10].

3 结论

3.1 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺可以有效地降解水体中的EE2,其降解过程符合一级反应动力学模型.在 H_2O_2 投加量为 $5\text{mg}/\text{L}$,EE2 浓度在 $430\sim 792\mu\text{g}/\text{L}$

之间时,其光降解速率常数约为 0.0630min^{-1} .通过提高照射光强和在一定范围内增加 H_2O_2 的投入量,可以提高EE2的反应速率常数.较低的反应液pH 值有利于EE2 光降解反应的进行.

3.2 自来水中EE2 光降解速率常数比在蒸馏水中约低1 倍, HCO_3^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对EE2 的光降解有抑制作用,均能使光降解速率常数降低.

参考文献:

[1] Ying Guang-Guo, Kookana Rai S, Ru Ying-Jun. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment [J]. Environment International. 2002,8(6):545-551.

[2] Coleman Heather M, Eggins Brian R, *et al.* Photocatalytic degradation of 17- β -oestradiol on immobilised TiO_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000,24(1):L1-L5.

[3] Shen Y S, Wang D K. Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002,89(2-3):267-277.

[4] Benitez F J, Beltran-Heredia J, Acero J L, *et al.* Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes [J]. Chemosphere, 2000,41(8):1271-1277.

[5] Muruganandham M, Swaminathan M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with $\text{UV}-\text{H}_2\text{O}_2$ process [J]. Dyes and Pigments, 2004,62(3):269-275.

[6] Galindo C, Kalt A. $\text{UV}-\text{H}_2\text{O}_2$ Oxidation of mono azo dyes in aqueous media: a kinetic study [J]. Dyes and Pigments, 1998,40(1):27-35.

[7] CHu W. Modeling the quantum yields of herbicide 2,4-D decay in $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process [J]. Chemosphere, 2001,44(5):935-941.

[8] Rudder J D, Wiele T V, Dhooge W, *et al.* Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17a-ethynylestradiol (EE2) [J]. Water Research, 2004,38(1):184-192.

[9] Liao C H, Gurol M D. Chemical oxidation of hydrophilic decomposition of hydrogen peroxide [J]. Water Science and Technology, 1995,29(12):3007-3014.

[10] Sörensen M, Frimmel F H. Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process: Influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-1-naphthalenesulfonate, diphenyl -4-sulfonate and 4, 4'-diaminostilbene -2, 2'-disulfonate [J]. Water Research, 1997,31(11):2885-2991.

作者简介: 李青松(1979-),男,山东东明人,同济大学环境科学与工程学院市政工程系博士研究生,研究方向为给水理论与技术.发表论文 13 篇.