

刘延湘, Vu ThiThu Anh 吴峰. 2009 草酸促进双酚 A 在黏土矿物悬浮液中光降解研究 [J]. 环境科学学报, 29(12): 2585-2590

Liu Y X, Vu ThiThu Anh W u F. 2009 Oxalate enhanced bisphenol A photodegradation in clay mineral suspensions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(12): 2585-2590

草酸促进双酚 A 在黏土矿物悬浮液中光降解研究

刘延湘¹, Vu ThiThu Anh^{2,3}, 吴峰^{3*}

1 江汉大学化学与环境工程学院, 武汉 430056

2 越南科学与技术院海洋地质与地球物理研究所, 河内 100803

3 武汉大学资源与环境学院, 武汉 430072

收稿日期: 2009-04-08 修回日期: 2009-06-04 录用日期: 2009-10-22

摘要: 选择两种常见的天然黏土矿物高岭石和蒙脱石, 研究了有机污染物双酚 A (BPA) 在其表面的吸附及草酸对黏土矿物悬浮液中 BPA 光降解的影响。结果表明, BPA 在两种黏土矿物表面的吸附量较小, 吸附符合 Langmuir 等温式。在 250W 金属卤化物灯 ($\lambda \geq 360\text{nm}$) 照射下, 草酸可显著促进 BPA 在高岭石和蒙脱石悬浮液中的光降解, 降解动力学符合 Langmuir-Hinshelwood 方程。降解速率受 pH 值的影响较大, pH = 4.0 时速度最快, 光降解速率同时受草酸浓度的影响。最后, 通过分析矿物中铁的化学环境及反应过程中铁浓度变化, 分析了草酸促进 BPA 在黏土矿物悬浮液中光降解的可能机制。

关键词: 草酸; 双酚 A; 天然高岭石; 天然蒙脱石; 光降解

文章编号: 0253-2468(2009)12-2585-06 中图分类号: X131 文献标识码: A

Oxalate enhanced bisphenol A photodegradation in clay mineral suspensions

LU Yanxiang¹, Vu ThiThu Anh^{2,3}, WU Feng^{3*}

1 School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056

2 Institute of Marine Geology and Geophysics-Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi Vietnam 100803

3 School of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072

Received 8 April 2009 received in revised form 4 June 2009; accepted 22 October 2009

Abstract The effects of oxalate on the adsorption and photodegradation of bisphenol A (BPA) were investigated using the natural clay minerals kaolinite and montmorillonite in a clay mineral/oxalate system. Little BPA was adsorbed onto the clay minerals and the adsorption isotherms of BPA followed the Langmuir adsorption model. BPA photodegradation under a 250W metal halide lamp ($\lambda \geq 365\text{nm}$) irradiation can be greatly enhanced by the presence of oxalate in the clay mineral suspension. The photodegradation rate of BPA fit the Langmuir-Hinshelwood equation well and the ratio of photodegradation was dependent on the pH of the solution. BPA was most effectively degraded at pH 4.0. The results also indicated that the photodegradation rates were affected by the oxalate concentrations. The proposed mechanism of BPA photodegradation in our experiments is dependent on the presence of iron and its interaction with oxalate.

Keywords oxalate; bisphenol A (BPA); natural kaolinite; natural montmorillonite; photodegradation

1 引言 (Introduction)

黏土矿物普遍存在于自然界中, 是人类自古以来就广泛利用的天然材料。由于其强大的吸附能力和离子交换能力, 作为环境友好的矿物材料广泛应用于生产、生活的许多领域。同时, 作为土壤、大气、水体漂浮颗粒和沉积物的主要成分之一, 黏土矿物可以参与水解、自动氧化、光催化氧化还原等一系列

重要的化学行为, 可对有机碱、杀虫剂、卤代烷烃、苯、氯苯、硝基苯等类有机化合物进行表面催化降解, 因而在环境污染物的迁移转化中具有非常重要的作用 (Stucki 2002, 2006; Kim *et al.*, 2004)。

光化学过程是天然环境中污染物迁移转化的重要过程之一, 土壤中常见组分, 如蒙脱石、高岭石、针铁矿、腐殖酸等, 能够通过能量转移反应 (energy transfer reactions)、光引发的氧化

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No 40503016); 湖北省教育厅资助项目 (No B200734003)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No 20477031) and the Education Department of Hubei Province (No B20077031)

作者简介: 刘延湘 (1966—), 副教授 (博士); * 通讯作者 (责任作者), E-mail: fengwu@whu.edu.cn

Biography: LIU Yanxiang (1966—), associate professor (Ph. D.); * Corresponding author; E-mail: fengwu@whu.edu.cn

(photoinduced oxidation) 或有效的光散射 (efficient light scattering) 影响有机物的光解 (Miller *et al.*, 1979; Mathew *et al.*, 1996). 大量研究表明, 在光照下, 有机多羧酸能够与铁离子或氧化物组成类光-Fenton系统, 产生 H_2O_2 和 $\cdot OH$, 氧化降解有机污染物 (Li *et al.*, 2007). 低分子有机酸在陆地和水生生态系统中广泛存在, 也是土壤、大气、水体悬浮物和沉积物中的主要溶解性有机质 (Jones 1998; Strobel 2001). 水体中低分子有机酸, 如乙酸、草酸、酒石酸、丙二酸、琥珀酸等, 浓度高达 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 其中, 草酸浓度最高 (Stumm *et al.* 1984). 高岭石和蒙脱石的表面特性会因吸附二元羧酸盐而发生显著改变, 并受被吸附羧酸碳链长度、pH 值和黏土矿物类型的影响 (Kang *et al.*, 2007). 在利用酸改性的商用蒙脱石 KSF 光催化降解有机物的实验中发现, 加入几种低分子有机酸, 可以提高有机物的降解率 (Liu *et al.*, 2008). 因此, 可以确信将草酸加入到天然黏土矿物中, 组成黏土矿物-草酸悬浮光化学系统, 通过草酸在天然黏土矿物表面吸附作用及光引发的光化学过程, 促进系统中存在的有机污染物的转化.

研究表明, 释放到环境中的内分泌干扰物, 如双酚 A (BPA)、17 α -乙炔雌二醇 (E_2) 和 17 β -雌二醇 (EE_2) 除与水体混合外, 还经历与悬浮物、沉积物或土壤的吸附、生物降解和光降解等过程, 这些过程直接影响着环境激素在环境中的存在状态及其生态毒理效应 (Shareef *et al.*, 2006). 鉴于此, 本研究选择两种常见的天然黏土矿物高岭石 (1:1 型) 和蒙脱石 (2:1 型), 以 BPA 为对象, 研究其在草酸与天然黏土矿物组成的悬浮体系中的光化学过程及相关因素的影响, 并通过分析黏土矿物结构中存在的形态, 探讨可能存在的反应机制, 以期认识黏土矿物、有机羧酸在环境中污染物迁移转化中的作用及拓展黏土矿物在污染控制方面的应用提供指导.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 试剂与仪器

试剂: 高岭石购自 Sigma-Aldrich 公司, 产地为德国, 为天然高岭石; 蒙脱石购自 Alfa Aesar 公司, 产地为美国, 为天然蒙脱石. 双酚 A (CP, 天津市大茂化学仪器供应站)、草酸钠 (AR)、甲醇 (色谱纯), 其他试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水.

仪器: LG-10ATVP 型高压液相色谱仪 (Shimadzu 日本)、multi N/C 2100 TOC 分析仪 (Analytik Jena AG, 德国)、分光光度计 (Shimadzu 日本)、LD5-2A 高速离心机 (北京医用离心机厂)、pH 320-S 精密数字酸度计 (梅特勒公司)、恒温振荡器 (ZHWY-100A, 上海智城分析仪器制造有限公司)、光化学反应器 (自制).

2.2 实验方法

2.2.1 吸附实验 吸附实验采用振荡平衡法, 称取天然黏土矿物 0.2 g 于 250 mL 锥形瓶中, 分别用容量瓶配制 10、20、40、80、160 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 的 BPA 溶液各 100 mL 并加入到锥形瓶中, 放置于摇床. 避光振动 12 h 后, 取样约 4 mL 于 2 支小离心管中, 于 10000 r min^{-1} 高速离心 30 min, 上清液马上用 0.22 μm PT 膜过滤. 滤液中的 BPA 浓度用 HPLC 分析测定.

2.2.2 光反应实验 取 500 mL 的容量瓶, 配制 BPA 浓度为 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 水溶液, 倒入 1000 mL 的圆柱形玻璃质反应器中, 加入 2.5 g 实验黏土矿物, 搅拌成为黏土矿物用量为 5 g L^{-1} 的悬浊液, 用稀 HCl 调节其 pH = 4.0, 用 250 W 的金属卤化物灯 ($\lambda \geq 365 \text{ nm}$) 照射. 间隔取样, 样品立即用高速离心机 (10000 r min^{-1}) 分离 30 min, 上清液再用 0.22 μm PT 膜过滤, 清液用 HPLC 分析测定其中的 BPA 浓度.

2.2.3 BPA 的 HPLC 分析 BPA 采用高效液相色谱仪测定, 色谱条件: SUPELCO 561C-18 柱 (15 $\text{cm} \times 4.6 \text{ mm}$, 5 μm), 流动相为 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}} = 70:30$, 流速为 1.0 mL min^{-1} , 紫外检测器波长 $\lambda = 280 \text{ nm}$, 进样体积为 20 μL .

2.2.4 铁的分析 天然高岭石、天然蒙脱石化学组成中的总铁量用 X-射线荧光 (XRF) 分析法测定; 自由铁的量用 CBD (Citrate-Bicarbonate-Dithionite) 处理前后总铁量的差值. CBD 处理的步骤是: 先将一定量的黏土矿物放入离心管中, 加入 0.3 mol L^{-1} 的柠檬酸和 1 mol L^{-1} 的碳酸氢钠溶液, 水浴加热到 70°C, 加入 1 g 连二亚硫酸钠, 恒温 15 min, 然后离心去除清液, 再反复用去离子水清洗, 直到去除颗粒物中的铁离子和加入的盐, 干燥后经 XRF 分析测定样品中的铁含量 (Mehra *et al.* 1960). 光反应过程中的亚铁浓度采用邻菲罗啉分光光度法分析测定.

3 结果 (Results)

3.1 吸附等温式

实验在避光条件下采用振荡平衡法研究了

BPA 在天然高岭石、天然蒙脱石矿物表面的吸附等温式,并计算得到最大吸附量 q_m 、吸附平衡常数 K ,结果见表 1 由表 1 可知, BPA 在两种黏土矿物表面

的吸附等温式为 Langmuir 型,表明 BPA 在两种矿物表面属于单层化学吸附.两种矿物表面对 BPA 的吸附作用较小,最大吸附量为高岭石 > 蒙脱石.

表 1 BPA 在黏土矿物表面吸附拟合的 Langmuir 等温式及吸附常数

Table 1 Adsorption isotherms of BPA onto the clay minerals

黏土矿物	拟合方程	R^2	$q_m / (\text{mg g}^{-1})$	$K / (\text{L mol}^{-1})$
高岭石	$1/q_e = 0.1426 + 11.0571/C$	0.997	7.01	1.29×10^4
蒙脱石	$1/q_e = 0.2193 + 15.14/C$	0.995	4.56	1.45×10^4

注: q_e 为平衡吸附量 ($\mu\text{mol g}^{-1}$); C 为 BPA 平衡浓度 ($\mu\text{mol L}^{-1}$).

3.2 草酸对高岭石、蒙脱石悬浮液中 BPA 光降解的影响及降解动力学

由于草酸与 BPA 之间不存在化学反应,而且草酸在溶液中对实验用 250W 金属卤化物灯光源没有吸收,因此, BPA 在草酸溶液中也不存在光化学作用.在黏土矿物用量为 1g L^{-1} , $\text{pH} = 4.0$ 的条件下,

分别研究了 BPA 在高岭石、蒙脱石悬浮液中光降解速度及加入 $1000\mu\text{mol L}^{-1}$ 草酸对其光降解的影响,结果如图 1 所示.由图 1 可知, BPA 在光照条件下是稳定的,不发生直接光解,而在 1g L^{-1} 高岭石、蒙脱石悬浮液中光照 1h 的降解率分别约为 5% 和 7%,说明两种黏土矿物对 BPA 的光降解存在不同作用,这与黏土矿物本身的结构、组成及表面的特性有关.从图 1 中还发现,在同样的条件下加入 $1000\mu\text{mol L}^{-1}$ 草酸, BPA 的光解速率有异常显著的提高,1h 的光反应, BPA 在高岭石、蒙脱石悬浮液中的降解率分别达到 96%、95%.

在光降解反应过程中,底物 (BPA) 浓度的对数值 $\ln(C/C_0)$ 与光照时间 t 之间呈线性关系,表明底物 (BPA) 的光降解为一级反应.在 BPA 起始浓度分别为 5、10、20、40、60、 $80\mu\text{mol L}^{-1}$ 时,对应的起始速率 (v) 等于一级反应动力学常数 (k) 与其起始浓度 (C) 的乘积,所得数据按 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 方程拟合,得到的动力学方程和反应速率常数 (k_L) 见表 2 由表 2 可知, BPA 在黏土矿物/草酸体系中的光降解速率用 L-H 方程拟合具有良好线性关系,且在蒙脱石/草酸体系中的降解速率大于在高岭石/草酸体系中的降解速率.

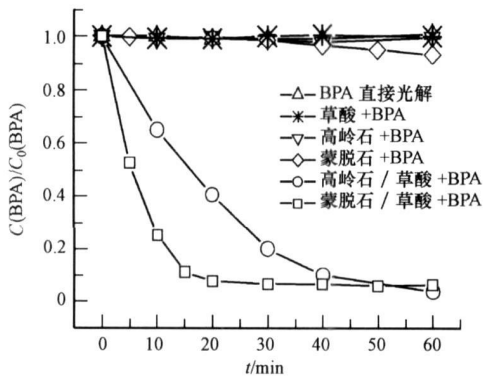


图 1 草酸对黏土矿物悬浮液中 BPA 光降解的影响 (高岭石 1g L^{-1} , 蒙脱石 1g L^{-1} , [草酸] = $1000\mu\text{mol L}^{-1}$, [BPA] = $20\mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4.0$)

Fig 1 Oxalate effects on BPA photodegradation in kaolinite and montmorillonite suspensions (clay mineral 1g L^{-1} , [BPA] = $20\mu\text{mol L}^{-1}$, [oxalate] = $1000\mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4.0$)

表 2 反应体系中 BPA 的光降解动力学

Table 2 Kinetics analysis of the photodegradation of BPA in suspensions

体系	BPA 起始浓度 $C / (\mu\text{mol L}^{-1})$	起始速率 $v / (\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1})$	L-H 方程	R^2	反应速率常数 $k_L / (\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1})$
高岭石 / 草酸	5	0.133	$1/v = 0.982 + 32.261/C$	0.9974	1.018
	10	0.242			
	20	0.430			
	40	0.536			
	80	0.637			
蒙脱石 / 草酸	10	0.668	$1/v = 0.503 + 5.719/C$	0.9973	1.988
	20	1.640			
	40	12.57			
	60	1.970			
	80	2.330			

注: 实验条件为高岭石 5g L^{-1} , 蒙脱石 1g L^{-1} , [草酸] = 1000mol L^{-1} , [BPA] = 20mol L^{-1} , $\text{pH} = 4.0$

3.4 pH 值的影响

实验选择 pH 值变化范围为 2.0~10.0 测定了两种黏土矿物/草酸体系中 BPA 的光降解速率. 两种体系中, pH 对 BPA 光降解速率常数 k 的影响如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 在酸性 (pH = 5) 条件下, 两种黏土矿物/草酸体系中 BPA 的光降解速率均比在碱性溶液中快, 而且 pH = 4.0 时, 达到最大值, 光降解速率为蒙脱石 > 高岭石.

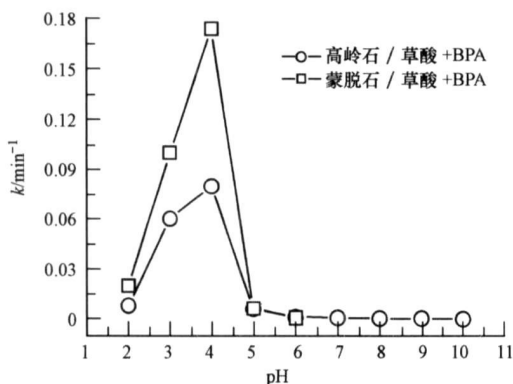


图 2 pH 值对 BPA 光降解的影响

Fig. 2 pH effects on BPA photodegradation

3.5 草酸浓度的影响

实验条件下, 在 $100 \sim 4000 \mu\text{mol L}^{-1}$ 范围内改变草酸浓度对体系中 BPA 光降解的影响结果如表 3 所示. 从表 3 可以看出, 随着草酸浓度从 $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ 增大到 $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$, BPA 的光降解速率常数 (k) 也随之增大, 当草酸浓度进一步增大时, BPA 的降解速率常数就开始减小. 这是由于在反应体系中, 在矿物表面存在 BPA、草酸的竞争吸附, 当草酸浓度为 $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ 时, 草酸在矿物表面的作用及与铁形成的配合物的浓度可能是处于最佳平

表 3 草酸浓度对黏土矿物悬浮液中 BPA 光降解的影响

Table 3 Effect of oxalate concentrations on BPA photodegradation in clay mineral suspensions

体系	草酸浓度 / ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	k / min^{-1}
高岭石 / 草酸	0.1	0.0071
	0.5	0.0350
	1.0	0.0800
	2.0	0.0650
	4.0	0.0490
蒙脱石 / 草酸	0.5	0.0350
	1.0	0.1680
	2.0	0.1620
	4.0	0.0950

注: 实验条件同表 2

衡状态, 产生的活性氧自由基能最大化降解 BPA; 当草酸浓度再增加时, 大量的草酸离子会与 BPA 竞争矿物表面, 因此, 会减少 BPA 在矿物的吸附. 同时, 过量的草酸也会消耗体系中的活性氧自由基, 不利于 BPA 的降解.

4 讨论 (Discussion)

黏土矿物具有较大的比表面积, 但由于同质替换的原因, 使其带永久负电荷, 因而不利于非极性分子的吸附. BPA 是疏水性有机物 ($\log K_{ow} = 2.20$), 不易溶于水 (溶解度为 $480 \sim 1300 \mu\text{mol L}^{-1}$) (Ying *et al.*, 2003). 研究表明, BPA 在土壤和沉积物表面的吸附很快, 但由于颗粒溶胀能力较差, 对这些物质的吸附量较小 (Shareef *et al.*, 2006). 从 BPA 在高岭石、蒙脱石表面的吸附实验结果可以看出, 高岭石、蒙脱石对 BPA 的吸附量较小, 吸附为非线性吸附, 符合 Langmuir 等温式. BET- N_2 吸附方法测定高岭石、蒙脱石的比表面积分别为 $99.224 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 虽然蒙脱石的比表面积比高岭石大, 但对 BPA 的最大吸附量反而小, 这与 BPA 在此酸度下的存在形态及两种黏土矿物的表面电荷的特性有关. 由于高岭石结构单元层外表有 OH^- 存在, 其对阴离子交换能力相对较高且吸附量受 pH 的影响较大, pH < 6.0 时的吸附量较大, 而 pH > 6.0 条件下的吸附量较小. 因此, pH 值会影响 BPA 在反应体系中的光降解速率, 且在蒙脱石中大于在高岭石中的速率常数. 这是由于在黏土矿物结构中, 断键边缘的表面羟基 (八面体 Al-OH 和四面体 Si-OH) 对于黏土矿物的表面反应, pH 值是一个重要的影响因素 (Tambacz *et al.*, 2004). 当 pH 小于 6.5 时, 由于边缘 Al-OH 点位的质子化, 增加了矿物表面的正电荷, 静电吸附有利于带负电荷的分子, 如草酸阴离子、BPA 分子的吸附; 而在碱性条件下, BPA 分子离解成酚氧负离子, 增大了与矿物表面的排斥力. 另外, pH 值会影响草酸在溶液中的存在形态和在矿物表面的作用, 特别是与矿物表面铁及溶解铁的配合作用, 进而影响了光活性物质, 如铁草酸盐的形态和浓度. 当 pH = 4 时, 在均相草酸铁体系中, 铁主要以具有较高的光化学活性的 $\text{Fe}^{\text{III}} (\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}} (\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 形式存在 (Bahmer *et al.*, 1999), 此时 BPA 具有较高的光反应速率常数.

在高岭石、蒙脱石悬浮液中加入草酸可以显著促进 BPA 的光降解, 这可能与草酸在矿物表面的作

用及矿物中铁的存在形态有关. 一般认为, 铁在黏土矿物中存在的形态有表面配位吸附态 (surface complex with iron)、离子交换态 (ion exchangeable iron)、结构态 (structural iron) 3种. 其中, 表面配位吸附态和离子交换态的铁在溶液条件下比较容易去除, 称为自由铁 (free iron), 是反应中活性较高的一部分, 其浓度可以用 CBD 处理后测定 (Merola *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2006), XRF 分析结果表明, 高岭石、蒙脱石含铁量 (以 Fe_2O_3 计) 分别为 0.60%、4.28%, 自由铁 (以 Fe_2O_3 计) 分别为 0.13%、0.17%. 高岭石中铁含量及自由铁相对较少, 因此, 在光反应中产生的自由基少, BPA 的降解速率慢.

在反应体系中加入草酸, 在酸性或中性条件下, 草酸与黏土矿物表面之间存在很强的相互作用. 研究认为, 多价有机酸阴离子能够与铁、铝氧 (氢氧) 化物矿物在适当的酸度下牢固结合 (Kang *et al.*, 2007; Siffert *et al.*, 1991), 这种作用对矿物的溶解有重要影响. 与单独的无机酸相比, 有机酸可以促进简单 $Fe(III)$ 、 Al 氧化物的溶解. 研究表明, 多价有机酸阴离子由于能够与矿物表面金属形成二齿、单核内层配位, 从而加速矿物的溶解速率 (Miller *et al.*, 1979; Oliver *et al.*, 1979). 所以, 黏土矿物中的自由铁在草酸的作用下, 通过配合溶解和光还原溶解 (Liang *et al.*, 2007; Waite *et al.*, 1984), 不断溶解进入溶液, 主要的反应过程如下:

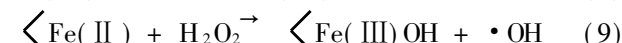
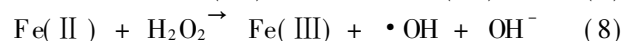
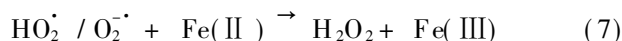
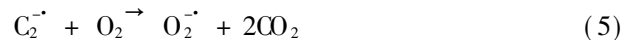
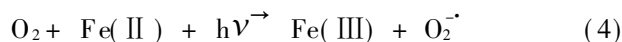
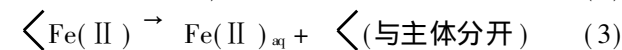
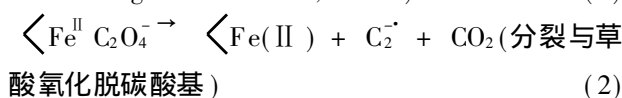
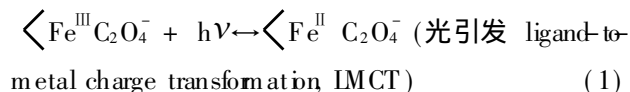


图 3 结果表明, 光反应过程中亚铁的浓度随时间延长不断增加, 同时, pH 值升高 (反应 (6), 反应 (8)). 在黏土矿-草酸体系中, 通过光解草酸与溶解态 $Fe(III)$ 形成稳定的配合物, 黏土矿物表面光催化作用, 以及进行的光-Fenton 反应等, 加速了 $Fe(III)$ / $Fe(II)$ 光化学循环, 产生较多的氧化物种, 从而促

进 BPA 的氧化降解.

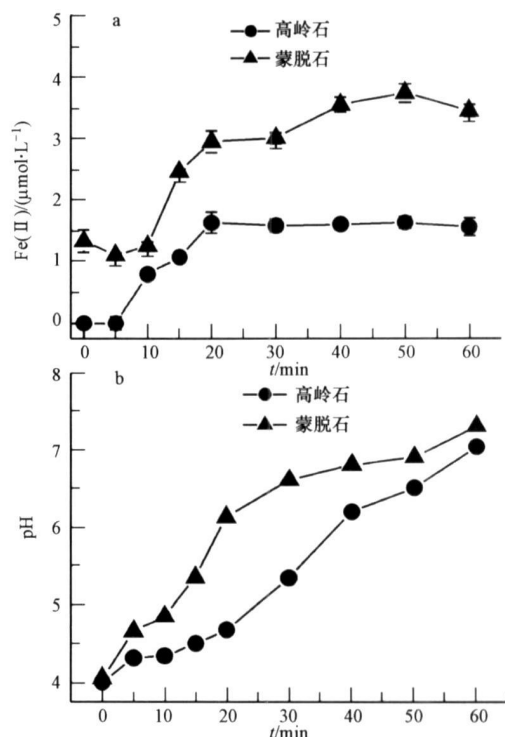


图 3 光反应过程中 $Fe(II)$ 浓度及 pH 的变化 (a $Fe(II)$, b pH)

Fig. 3 Change of the ferrous ion concentration and pH during irradiation (a $Fe(II)$, b pH)

黏土矿物中表面的自由铁容易通过草酸作用溶解进入溶液, 结构铁在反应中是否也可能通过各种途径参与光化学过程? 本文用 CBD 方法处理去除黏土矿物中的自由铁, 研究结构铁对光降解的作用, 结果如图 4 所示. 通过比较 CBD 处理前后光催

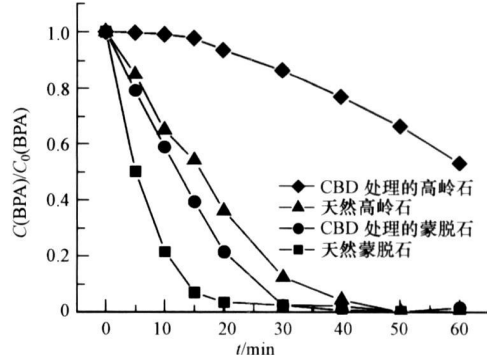


图 4 CBD 处理前后黏土矿物悬浮液中 BPA 光降解的比较 (高岭石 $1 g \cdot L^{-1}$, 蒙脱石 $1 g \cdot L^{-1}$, [草酸] = $1000 \mu mol \cdot L^{-1}$, [BPA] = $20 \mu mol \cdot L^{-1}$, pH = 4.0)

Fig. 4 Comparisons of the photodegradation rate of BPA in suspensions before and after CBD treatment (clay mineral $1 g \cdot L^{-1}$, [BPA] = $20 \mu mol \cdot L^{-1}$, [oxalate] = $1000 \mu mol \cdot L^{-1}$, pH = 4.0)

化降解 BPA 的速度, 结果发现, 去除自由铁后 BPA 的降解速率显著减小, 但 BPA 仍可在体系中较快地降解, 说明黏土矿物仍然通过表面与溶解氧的作用及结构铁与草酸的作用产生羟基自由基降解 BPA.

5 结论 (Conclusions)

1) BPA 在天然高岭石、蒙脱石中表面存在少量的吸附, 吸附符合 Langmuir 等温式.

2) 在金属卤化物灯照射下, BPA 在两种黏土矿物悬浮液中, 反应 1h 只有不到 10% 的去除率; 当加入 $1000\mu\text{mol L}^{-1}$ 草酸时, 可以显著提高 BPA 的光降解, 光照 1h, BPA 的去除率可以达到 95% 以上.

3) BPA 的光降解遵从 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程, 在 $\text{pH} = 2.0 \sim 4.0$ 范围内, 光降解速度随体系 pH 的增大而增大, 然后迅速降低; 光降解速度同时受草酸浓度的影响.

4) 由于黏土矿物特殊的表面结构及组成中铁的存在形态不同, 在草酸作用下, 通过表面配位作用及光还原作用, 可使结构态和自由态的铁不断溶解入溶液中, 参与光化学反应, 最终促进 BPA 的光降解.

责任作者简介: 吴峰 (1972—), 副教授, 博导. 研究方向为环境光化学、高级氧化技术、新型污染物的环境分析化学和元素生物地球化学循环.

参考文献 (References)

- Baher M E, Sulzberger B. 1999. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: Effects of pH and oxalate [J]. *Environ Sci Technol* 33: 2418—2424
- Jones D L. 1998. Organic acids in the rhizosphere—A critical review [J]. *Plant and Soil* 205: 25—44
- Kang S, Xing B. 2007. Adsorption of dicarboxylic acids by clay minerals as examined by in situ TR-FTIR and ex situ DRIFT [J]. *Langmuir* 23: 7024—7031
- Kin J W, Dong H, Seabaugh J, *et al* 2004. Role of microbes in the smectite-to-illite reaction [J]. *Science* 303: 830—832
- Li F B, Li X Z, Li X M, *et al* 2007. Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution [J]. *J Colloid Interface Sci* 311: 481—490
- Liang L Y, Hofmann A, Gu B H. 2000. Ligand-induced dissolution and release of ferrihydrite colloids [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(12): 2027—2037
- Liu Y X, Zhang X, Guo L, *et al* 2008. Photodegradation of bisphenol A in the montmorillonite KSF suspended solutions [J]. *Ind Eng Chem Res* 47 (19): 7141—7146
- Liu Y X, Li J, Wu F, *et al* 2008. Insight into heterogeneous photocatalytic degradation of phenol over montmorillonite KSF [J]. *Chemical Engineering Communications* 195(8): 988—997
- Mathew R, Khan S U. 1996. Photodegradation of metolachlor in water in the presence of soil mineral and organic constituents [J]. *J Agric Food Chem*, 44: 3996—4000
- Mehra O P, Jackson M L. 1960. Fe oxide removal from soil and clays by a diionite-citrate system buffered with sodium carbonate [J]. *Clays and Clay Minerals* 7: 317—327
- Meroik R B, Fournier E D, McGuire M M. 2007. Spectroscopic investigations of Fe^{2+} complexation on nontronite clay [J]. *Langmuir* 23: 1223—1226
- Miller G C, Zepp R C. 1979. Effect of suspended sediments on photolysis rates of dissolved pollutants [J]. *Water Res* 13: 453—459
- Oliver B G, Cosgrove E G, Carey J H. 1979. Effect of suspended sediments on the photolysis of organics in water [J]. *Environ Sci Technol* 13: 1075—1079
- Shareef A, Angove M J, Wells J D, *et al* 2006. Sorption of bisphenol A, 17 α -ethynylestradiol and estrogen to mineral surfaces [J]. *J Colloid and Interface Science* 297: 62—69
- Siffert C, Sulzberger B. 1991. Light-induced dissolution of hematite in the presence of oxalate: A case study [J]. *Langmuir* 7: 1627—1634
- Song W J, Cheng M M, Ma J H, *et al* 2006. Decomposition of hydrogen peroxide driven by photochemical cycling of iron species in clay [J]. *Environ Sci Technol* 40(15): 4782—4787
- Strobel B W. 2001. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—A review [J]. *Geoderma* 99: 169—198
- Stucki J W. 2006. Properties and behavior of iron in clay minerals // Bergaya F, Theng B G, Lagaly G (Eds). *Handbook of Clay Science* [M]. Amsterdam: Elsevier: 429—482
- Stucki J W, Lee K, Zhang L, *et al* 2002. The effects of iron oxidation state on the surface and structural properties of smectites [J]. *Pure Appl Chem*, 74: 2079—2092
- Stumm W, Fumer G, Wieland E, *et al* 1985. The effect of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates // Drever J I (Eds). *The Chemistry of Weathering* [M], Boston: D Reidel Publishing Co.: 55—74
- Tambacz E, Szekeres M. 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes [J]. *Appl Clay Sci* 27: 75—94
- Waite T D, Morel F M M. 1984. Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide in natural waters [J]. *Environ Sci Technol* 18: 860—868
- Yang G G, Kookana R S. 2003. Degradation of five selected endocrine-disrupting chemicals in seawater and marine sediment [J]. *Environ Sci Technol* 37: 1256—1260