

水溶液中 α -萘乙酸的光降解研究*

周祖飞 蒋伟川 刘维屏

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘要 为了解 α -萘乙酸(NAA) 在环境中滞留、迁移和转化等行为, 以低功率紫外灯和荧光灯为光源, 对水溶液中的 NAA 进行光降解. 研究表明, 主波长为 254nm 的紫外光能有效降解 NAA, 降解呈一级动力学反应; 而主波长为 365nm 的长波光对 NAA 几乎不降解; 添加 TiO_2 能有效催化 NAA 的降解. 采用 GC-MS 技术鉴定了几种光降解主要产物, NAA 的光降解包括氧化脱羧和芳环的氧化断裂过程.

关键词 光降解, α -萘乙酸, 紫外光.

α -萘乙酸(以下简称 NAA) 是一种广谱型植物生长调节剂, 至今仍在果树、棉花、蔬菜等多种作物上使用, 用于谷类作物增产显著^[1, 2]. NAA 属于低毒类农药, 能通过食道引起中毒, 对肝、肾有损害, 国内外已有许多学者研究了它的药理性和毒性^[3, 4]. 但有关该农药在环境中的光化学转化行为尚未见公开报道. 本文研究了 NAA 在水溶液中的光降解动力学情况; 探讨了光辐射波长、不同载气、 TiO_2 半导体催化剂等因素对光降解的影响; 通过鉴定 4 种主要光解中间体, 推测 NAA 降解的途径. 这一工作有助于全面了解 NAA 在环境中的滞留、迁移、转化等行为, 为正确评价使用 NAA 对环境的污染状况及粮食作物的安全性提供科学依据.

1 实验部分

1.1 试剂

α -萘乙酸: 由上海曹扬第二试剂厂提供, 纯度 98%; 二氧化钛(锐钛型), 上海钛白粉厂; 其余化学试剂均为分析纯试剂.

1.2 仪器

高效液相色谱: 美国 Spectra Physics 公司生产, 带 Spectra 100U V-VIS 检测器和 SP4270 积分仪. 8W 荧光灯和紫外杀菌灯: 上海电光器件厂. 光降解器: 自制(见参考文献 5). 色谱联用仪: 美国 Finnigan MAT SSQ 7000 型. 紫外分光光度计: Beckman DU-50 型.

1.3 实验过程

光降解器置于一直径为 40cm 的铝制圆筒内, 铝筒壁上等距离固定着 3 支相同波长的紫外灯和荧光灯, 光距可调整(本实验控制光距在 10cm). 由于生铝片具有良好的反光效果, 光解器内的溶液受到比较均匀的光辐射. 实验时, 控制进口恒温水在 25°C, 由鼓气口通不同的载气, 流速约 300ml/min. 光照过程中定时取样, 在 HPLC 上检测 NAA 的残留浓度. 当试液加 TiO_2 粉末时, 样品经 10000r/min 高速离心 20min, 上层清液过滤, 再由 HPLC 分析 NAA 的残留量. 色谱条件为: SPHERI-5 RP18 柱, 220 $\times$ 4.6mm; 流动相为: 甲醇: 水= 70: 30; 流速: 0.5ml/min; 紫外检测器波长 λ = 281nm.

1.4 光解产物的鉴定

为确定萘乙酸光解中间体的结构, 光照 2h 后, 样品经三氯甲烷萃取, 萃取液直接进 GC/MS 分析. 色谱柱为 30mSE-54 弹性石英毛细管柱, 柱温以 6°C/min 的速度从 80°C 升至 250°C. MS 电子轰击源为 70eV, 扫描速度为 1 次/S.

2 结果与讨论

2.1 波长对 NAA 光解的影响

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996-07-08

从 NAA 水溶液的紫外吸收图(图 1)可知,

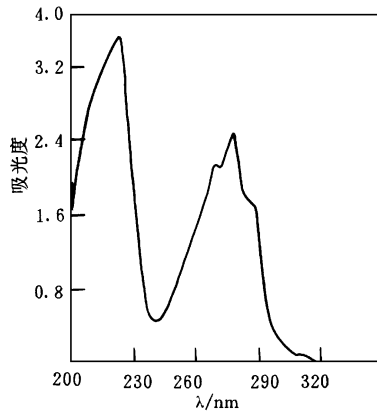


图 1 NAA 的紫外吸收谱图

NAA 在 223nm 和 281nm 处各有一个最大吸收峰, 在 300nm 以上无吸收峰, 光化学反应较难进行. 黑炽荧光灯的主辐射波长在 365nm, 用它照射 3h, NAA 只降解 5.3%. 自然界中可见光的波长范围主要在 290nm 以上, 由此可知, NAA 在太阳光下降解十分缓慢. 而主波长在 254nm 的紫外光能直接作用有机物分子^[6], 浓度为 50mg/L 的 NAA 被辐射 3h 后, 只剩下 6.93mg/L, 降解率 86%(图 2).

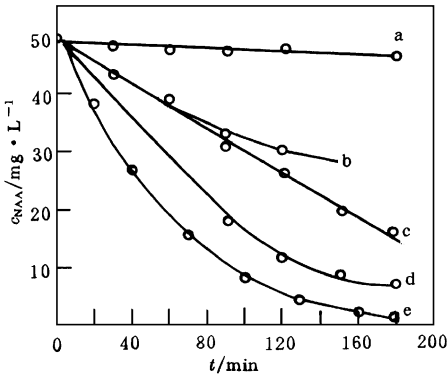


图 2 NAA 在不同条件下的光降解

a. 365nm b. 365nm+ TiO₂ c. 254nm+ N₂
d. 254nm e. 254nm+ TiO₂

设 c 为 NAA 的残留浓度, 以 $\ln c$ 对时间 t 作图, 得到的直线关系表明 NAA 的光解基本符合一级动力学反应(见图 3): $\ln c = -0.011509t + 3.9629$, 相关系数 $r = 0.9961$, 半衰期为 60min.

2.2 载气对光解的影响

NAA 在空气和氮气等不同气氛中光降

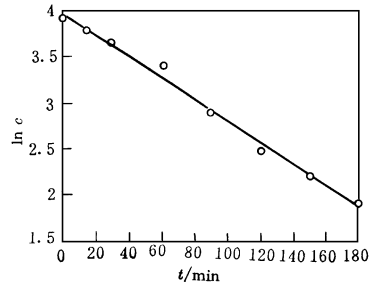


图 3 NAA 在紫外光照下的降解动力学曲线

解, 表现出不同的降解速率和产物. 图 4 显示了 25℃ 时浓度为 50mg/L 的 NAA 分别通空气和氮气用 254nm 紫外光照射 1.5h 后的 HPLC 图. 由图 4 可知, 氧气参与的光解反应速率比氮气保护下光解快得多, 中间产物也复杂. 结合后面鉴定的光解产物, 不难看出, NAA 的光降解

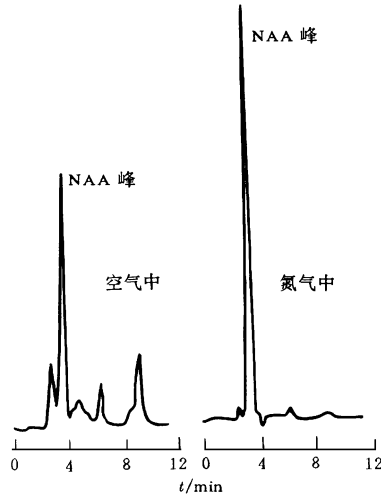


图 4 NAA 光降解产物的 HPLC 图

主要表现为氧化过程, 试液中的溶解氧作为电子消除剂形成 O_2^- , 进一步形成 H_2O_2 , 增加了具有强氧化能力的 $\cdot OH$ 和 $O_2^{\cdot -}$ ^[7].

2.3 TiO₂ 对 NAA 的光催化作用

半导体 TiO_2 颗粒能强烈吸收短波光, 产生的电子-空穴对能使大多数有机物发生氧化还原反应^[8]. 本实验在 254nm 紫外光照射下, 往试液里添加 100mg/L 的 TiO_2 粉末, 其降解速率大大提高, 也符合一级动力学反应, 速度常数 $K = 0.019334\text{min}^{-1}$, 降解速率是未加 TiO_2 时的 1.7 倍, 光解半衰期从 60min 缩短至 39min. 用 365nm 光照时, 原来几乎不降解的试液, 添

加TiO₂粉末后,也有一定的降解(见图2)。

2.4 光解产物的鉴定及反应机理的推测

NAA 在主波长为 254nm 紫外光辐射并添加TiO₂粉末时,反应器内溶液的颜色由无色变为淡黄色,随着光照时间的延长,颜色逐渐加深.利用GC/MS对光解产物进行分离鉴定,其降解产物的总离子流色谱图见图5,主要色谱峰经MS鉴定结果见表1。

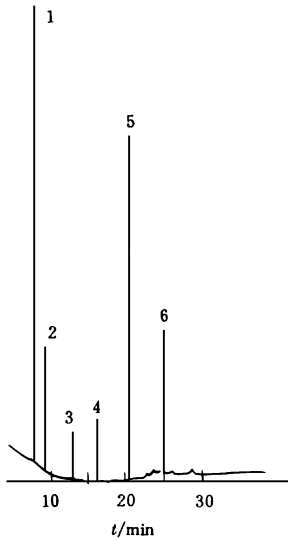


图5 NAA 光解产物的总离子流色谱图

1. α-萘甲醛 2. α-萘甲醇 3. NAA
4. 5,6-二羧-2-羟-苯乙酸内酯 5. β-萘苯醚 6. 未知

表1 NAA 的主要光降解产物

峰号	分子量	MS 主要碎片 (m · e ⁻¹)	结构式	名称
1	156	128 77 51		α-萘甲醛
2	158	129 115 63		α-萘甲醇
4	222	149 83		5,6-二羧-2-羟-苯乙酸内酯
5	220	191 165 115 51		β-萘苯醚

通过对表1中光解产物的分析,结合NAA分子结构的特点^[9],可以看出,NAA 的降解首先是萘环α位烷基的氧化和萘环上的-H被-OH取代,然后是α位脱羧反应,接着萘环被进一步氧化,开环断裂为邻苯二甲酸及其衍生物,因为有几种降解物的质谱图上都发现m/e = 149 的碎片.综合以上分析,推测NAA 光解反应可能按图6的2种途径进行。

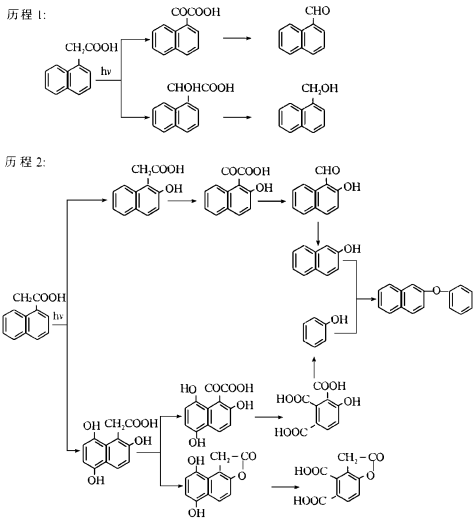


图6 NAA 光解反应的可能途径

3 结论

- (1)α-萘乙酸在可见光下降解缓慢,主波长为 254nm 的紫外光降解速率明显大于主波长为 365nm 的光降解速率.
- (2)锐钛型TiO₂粉末对NAA 的光降解有很好的催化作用.在 254nm 紫外光辐射下,光解半衰期从 60min 缩短至 39min.
- (3)NAA 在氧气存在时光降解较易进行,该反应对NAA 属动力学一级反应.其光降解主要表现为氧化脱羧作用,芳环上的-H被-OH 所取代,继而萘环被断裂氧化成邻苯二甲酸及其衍生物.

参 考 文 献

1 王焕民等.新编农药手册.北京:农业出版社.1980:627
(下转第 41 页)

性在下降到一定程度后保持平稳. 这表明, 此时滤料表面的 Mn^{2+} 氧化速度与吸附速度达到了新的平衡. 由于细菌已被杀灭, 生物催化活性已不存在, 此时的催化活性应归因于化学催化. 笔者发现熟料表面存在着一种含锰化合物, 其结构与六方晶系的 $Al_5Mn_{18} \cdot 8H_2O$ 相似, 含 $Ca : Mn : Fe \approx 10 : 70 : 15$ (原子)^[8]. 很可能这种物质就具备催化 Mn^{2+} 氧化的能力.

通过曲线 2、3 的比较发现, 经 $HgCl_2$ 处理的熟料的活性比灭菌熟料的活性要低. 这可能是由于 Hg^{2+} 与 Mn^{2+} 有竞争性吸附的原因. 因而, 灭菌熟料(曲线 2)更接近于熟料原来具有的表面化学状态. 从曲线 2 可以推知, 化学活性约占总活性的 20%. 不过这个比例未必具有普遍意义, 因为 Mn^{2+} 催化氧化的产物的结构, 也就是滤料的表面化学结构取决于反应所处的热力学环境^[9], 不同结构的产物未必具有相同或相近的催化氧化能力.

3 结 语

在熟料表面存在着一个复杂的微生物群落, 其中有大量的具有 Mn^{2+} 氧化能力的细菌. 这个复杂的微生物群落的存在与稳定对于滤料活性表面的存在与稳定是至关重要的. 来自于 Mn^{2+} 氧化细菌的活性, 是滤料除锰活性的主要部分. 化学催化活性不仅只占了一小部分, 而且

它本身也是生物催化氧化的产物. 因此, 微生物 (Mn^{2+} 氧化细菌及其它组成微生物群落所必需的微生物) 在除锰过程中扮演了重要的角色. 在进行工艺设计时应当充分考虑这一点, 为微生物群落的生长和稳定提供条件.

致谢 感谢吉林大学分子生物学系王宗睦、刘兰英、朴真三等教授在实验过程中给予的帮助. 感谢吉林大学化学系门瑞芝、邹明珠、白求恩医科大学侯芳玉等教授对实验工作所惠予的宝贵意见. 石玉华同志协助整理本文, 在此也向她表示感谢.

参 考 文 献

1

李圭白, 刘超. 地下水除铁除锰(第二版). 北京: 中国建筑工业出版社. 1989: 79- 92

2

Vandenabeele J D, de Beer et al. . Microb. Ecol. , 1992, **24**: 91- 108

3

Seppanen H T. J. IWEM. 1992, **6**: 333- 341

4

Ehrlich H L. Appl. Microbiol. . 1963, **11**: 15- 19

5

de Vrind-de Jong E W et al. . Appl. Environ. Microbiol. , 1990, **56**: 3458- 3462

6

翁酥颖, 戚蓓静等. 环境微生物学, 北京: 科学出版社. 1985: 69

7

Buchanan R E, Gibbons N E eds. Bergey's Manual of Determinative Bacteriology (8th ed.). Baltimore: Williams & Wilkins, 1974: 1268

8

刘德明, 徐爱军等. 中国给水排水, 1990, **6**(4): 42- 49

9

Hastings V D, Emerson S. Geochem. Cosmochem. Acta. 1986, **50**: 1819- 1824

(上接第 37 页)

2

Worthing C R and Hance R J. The Pesticide Manual(9th edition). London: Published by The British Crop Protection Council, 1991: 607- 608

3

Gardiner F E. Science, 1939, **90**: 208

4

Shindy W W et al. . J. Agric. Food Chem. , 1973, **21**: 629

5

刘维屏等. 中国环境科学, 1995, **15**(4): 311- 315

6

Ralph W Matthews et al. . J. Photochem. Photobiol. A: chem. , 1992, **66**: 355- 366

7

Turchi C S et al. . J. Catalysis, 1990, **122**: 178

8

Ralph W Matthews. Wat. Res. , 1990, **24**(5): 653

9

孙国萍. 微生物学报, 1995, **35**(6): 421- 426

dexes controlled in producing.

Key words: dye intermediates, J-acid, wast eliquor, ex- traction, resource recovery.

Study On Full-scale Test of Biological Contact Oxidation Pretreatment in Drinking Water Treatment from Huaihe River Source Water (Bengbu Reach). Liu Wen jun, He Beiping et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084), Lu jianhong et al. (Bengbu Water Company, Bengbu, 233000): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(1), 1997, pp. 20– 22

In this study, the test of full-scale biological contact oxidation pretreatment in drinking water treatment was discussed, which is first in domestic. The results demonstrated that biological pretreat process can remove organic compounds and ammonia of source water by 13. 6%– 20. 5% and 70%– 90% respectively when the ratio of water to air is 1 : 1; the key factor to affect the biological pretreat process performance is dissolved oxygen and temperature.

Key words: drinking water, biological pretreatment, pilot scale test, Huaihe River.

Degradation of Black Liquor Lignin Produced from Kraft Pulping Process of Pine by White-Rot Fungi.

Lin Lu, Yang Gao et al. (State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510641): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(1), 1997, pp. 23– 25

Black liquor lignin is the main pollutant in the black liquor produced from kraft pulping process of paper-making raw materials. In this paper, effect of white-rot fungi on degradation of black liquor lignin produced from pine kraft cook was studied. Results showed that white-rot fungus could degrade more than 74. 5% of black liquor lignin in the medium after 10 days of culture, the main part of black liquor lignin degraded was in the range of 1500– 3000kD of molecular weight. Culture factors such as carbon and nitrogen source, pH value in the medium and temperature exerted during the culture had an important role respectively on the effect of degrading black liquor lignin by white-rot fungus.

Key words: white-rot fungus, black liquor from kraft pulping process, sulfonate lignin, biodegradation.

Pilot Scale Petrochemical Wastewater Treatment Using Inner Loop Fluidized Bed Bioreactor. Zou Ping, Wang Chengwen and Qie Yi (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(1), 1997, pp. 26– 29

A Pilot scale experiment on petrochemical wastewater treatment using inner loop fluidised bed bioreactor and floatation process was conducted. The effluent COD from the process is about 200 and 100 mg/L when influent COD is 800 and 500mg/L, respectively. The loading rate of the bioreactor can be achieved above 15kgCOD/(m³.d).

Key words: inner loop fluidised bed bioreactor, petrochemical wastewater, floatation process.

Investigation of the Landfill Gas Composition and Its Yield in South China. L. Y. Chan and S. C. Lee (Dept. of Civil and Structural Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong), Y. Q. in (Institute of Environmental Science, Zhongshan University, Guangzhou, 510275): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(1), 1997, pp. 30– 34

Five landfill gas monitoring wells were installed and the composition of landfill gases were monitored in Wufengshan landfill in Foshan, south China. For the wells located in the late landfilled region, CH₄ and CO₂ concentrations of landfill gases are high and stable. For the wells located in the early landfilled region, CH₄ and CO₂ concentrations of landfill gases are low and variable. In the last field measurement, the gases in the well located in early landfilled region has lost the characters of landfill gas. It's implication is that the biological decomposition process of the refuse underground has completed or the anaerobic environment has been destroyed. It just lasted for about 4 years and is much shorter than the expected time of 10– 20 years. The differences of landfill gas between Foshan Wufengshan landfill and Hong Kong Shuen Wan landfill were compared and discussed. The yield of landfill gas in Wufengshan landfill was estimated according to the original carbon component of the refuse.

Key words: landfill, waste gas, biological decomposition, monitoring well, CH₄, CO₂, gas yield, Foshan.

Photolysis of α -Naphthaleneacetic Acid in Aqueous Solution. Zufei Zhou, Weichuan Jiang and Weiping Liu (Dept. of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(1), 1997, pp. 35– 37

Photolysis of α -naphthaleneacetic acid (NAA) has been investigated at 25°C in aqueous solutions by irradiation at different wavelengths. The shorter wavelength of 254nm is considerably more effective in promoting degradation than wavelength of 365nm. The primary degradation of NAA follows a pseudo-first-order kinetics. The photolysis half-life and rate constant were determined to be 60min and $1.15 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ respectively. The optimum photolysis rate has been observed using TiO₂ powder as photocatalyst. Several reaction intermediates were identified using GC/MS technique. The photolysis of NAA involves decarboxylation and oxidation on aromatic ring. On the basis of the analytical data, a mechanism of the process has been proposed.

Key words: photolysis, α -naphthaleneacetic acid, ultraviolet light.

Mn²⁺-Oxidizing Bacteria and the Mn²⁺-Removing Activity of the Filter Sand Used in Water Plants. Bao Zhi-rong et al (Dept. Molecular Biology, Jilin Univ,