

二氧化锰氧化降解五氯酚的动力学模拟研究

赵玲^{1,2}, 彭平安²

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤生物与生物化学研究室, 南京 210008; 2. 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, 广州 510640)

摘要: 研究了五氯酚(PCP)在二氧化锰(MnO_2)氧化作用下的降解反应动力学, 并讨论了无机离子和有机组分对 PCP 降解动力学的影响. 采用 n 级反应速率模型对 PCP 降解动力学进行非线性拟合, 结果显示 $n > 0.999$, 这表明一级反应速率模型适用于模拟 PCP 降解反应. 在保证 95% 置信区间的条件下, 采用准一级反应速率模型对 0.5 h 内的 PCP 降解动力学进行了非线性拟合, 得到的离心法和维生素 C 破坏法下 PCP 降解表观速率常数 k_{obs} 分别是 2.86 和 2.14 h^{-1} . 二价金属离子的加入能降低 PCP 的 k_{obs} ; 当超过 MnO_2 初始浓度 2% 以上的 Mn^{2+} 存在时, Mn^{2+} 能对 PCP 的 k_{obs} 产生显著影响, 而其它不同类型和浓度的离子对 k_{obs} 不产生显著影响. 8 种酚酸中的咖啡酸、丁香酸和五倍子酸对 k_{obs} 的抑制作用达到了显著性水平; 而肉桂酸、香豆酸、阿魏酸和邻(对)羟基苯甲酸的影响不明显. 研究表明, 降低 PCP 降解速率的主要原因是由于导致 PCP 在 MnO_2 表面的吸附作用减弱或在 MnO_2 表面与 PCP 发生竞争反应造成的.

关键词: 五氯酚; 二氧化锰; 反应动力学; 无机离子; 有机组分

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-0972-06

Oxidation Kinetics of Pentachlorophenol by Manganese Dioxide

ZHAO Ling^{1,2}, PENG Ping-an²

(1. Department of Soil Biology and Biochemistry, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Experiments were conducted to determine oxidation kinetics of pentachlorophenol (PCP) using manganese dioxide (MnO_2) as an oxidant. The influence of cosolutes (e.g. inorganic ions and organic substances) on the reaction kinetics was also assessed. When simulating the kinetics of PCP with n -order reaction model by a non-linear curve fitting approach, the reaction order n is over 0.999, which suggests that the first order reaction model fit the degradation kinetics of PCP. The apparent rate constant k_{obs} values are 2.86 h^{-1} for the centrifugation method and 2.14 h^{-1} for the ascorbic acid method by non-linear fitting the kinetics of PCP for 0.5 h reaction using pseudo-first-order model under the 95% confidence limits. The addition of bivalent metal ions causes the considerable reduction of the apparent rate constants. The significant effect on the k_{obs} of PCP occurs when the concentration of Mn^{2+} above 2% of the initial MnO_2 is added as the co-solute, but no significant influence on the k_{obs} of PCP for the presence of other ions. The presence of caffeic acid, syringic acid or gallic acid reduces the reaction rate of PCP significantly. Oppositely, no considerable decrease of k_{obs} is observed in experiments with the addition of cinnamonic acid, coumaric acid, ferulic acid or ortho (para)-hydroxybenzoic acid. These experimental results demonstrate that the decrease of PCP adsorbed to MnO_2 considerably or the action of competing against PCP reacted with MnO_2 is the dominant factor that slows down the transformed rate of PCP oxidation by MnO_2 .

Key words: pentachlorophenol; manganese dioxide; reaction kinetics; inorganic ions; organic substances

五氯酚(PCP)自 20 世纪 30 年代以来作为杀虫剂、防腐剂等曾被广泛使用. PCP 被包括我国在内的许多国家列为环境优先监测污染物之一^[1]. 进入环境的 PCP 可能经历不同的转化途径, 如生物降解、挥发和光降解等. 除了微生物降解和光降解是引起 PCP 在环境中衰减的主要途径外^[2,3], 由铁、锰矿物引起的氧化降解也是酚类污染物消除的重要途径^[4]. 本研究以 PCP 为对象, 考察无机离子和取代酚酸等有机组分对二氧化锰(MnO_2)引起的 PCP 氧化降解动力学的影响. 为了便于比较各种环境因素对目标污染物降解动力学的影响, 通常选用合适的数

学模型, 对其动力学数据进行拟合, 通过拟合得到的表观速率常数来比较各因素的影响程度. 目前, 国内外对 MnO_2 氧化降解有机污染物的动力学大多数运用准一级反应动力学方程进行线性拟合, 即将初始反应阶段的污染物浓度取对数后, 对反应时间进行线性回归, 得到表观反应动力学常数 k_{obs} ^[5~7]. 但由于半对数易造成 k_{obs} 的误差范围增大而降低了 k_{obs}

收稿日期: 2007-05-14; 修订日期: 2007-07-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(40332019)

作者简介: 赵玲(1977~), 女, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为环境化学, E-mail: zhaoling@issas.ac.cn

的精确度, 因此, 为了避免由线性回归法模拟造成的这一缺点, 本研究探讨合适的数学模型对 PCP 的降解动力学进行了非线性模拟, 以便改进对 PCP 降解动力学的模拟方法, 应用非线性回归法模拟各种影响因素作用条件下 PCP 的表现速率常数 k_{obs} , 并对各反应条件下的 k_{obs} 与对照反应的 k_{obs} 之间的差异采用 t 检验法进行检验, 以便对各因素的影响做出统计分析.

1 材料与方法

1.1 实验材料

五氯酚(99%)、阿魏酸(99%)、香豆酸(98%)、肉桂酸(99%)、对羟基苯甲酸(99%)、邻羟基苯甲酸(98%)、丁香酸(98%)、咖啡酸(99%) 和五倍子酸(99%) 购于 Aldrich-Sigma 公司; 冰乙酸、甲醇、乙腈、液相色谱纯, 购于 Merck 公司; MnSO_4 、 CaCl_2 、 ZnCl_2 、 MgCl_2 、 KCl 、 NaSO_4 、 NaCl 、 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 NaNO_3 , 分析纯, 广州试剂厂. 溶液均用二次蒸馏水配制. 实验中所用的缓冲液由乙酸和乙酸钠溶液配制. 用 0.01 mol/L NaNO_3 调节溶液的离子强度. MnO_2 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 和 1.43 Å, 表明该 MnO_2 的结晶性很差. 用 BET 法测得其比表面积是 73.6 m^2/g .

1.2 实验方法

称取 MnO_2 粉末于 8 mL 玻璃瓶中, 加入 5 mL 初始浓度为 0.02 mmol/L PCP 的储备液($\text{pH} = 4.12$), 使 MnO_2 的初始浓度为 0.5 g/L, 盖上带有 Teflon 内垫的盖子, 将反应瓶平放入 25℃ 的恒温振荡器中, 转速设为 200 r/min, 并避光反应. 设基质对照(不加 MnO_2)和空白对照(不加 PCP). 以定期取出 2 个平行样品进行分析. 2 种方法用于中止反应: 离心法, 即将含有 MnO_2 的反应悬浮液高速离心后, 取出一定量的上清液进行分析; Vc 破坏法, 即取出反应样品后, 立即加入过量的维生素 C 溶液, 将体系中剩余的 MnO_2 全部转化成可溶的 Mn^{2+} 离子^[5].

在 $\text{pH} 4.12$ 、初始浓度为 0.02 mmol/L 的 PCP 和 0.5 g/L MnO_2 的反应体系中, 分别加入 MnSO_4 使体系中初始的 Mn^{2+} 浓度分别为 MnO_2 初始浓度的 0.1%、0.5%、2% 和 10%; 加入 CaCl_2 使体系中初始的 Ca^{2+} 浓度分别为 MnO_2 初始浓度的 1%、5%、10% 和 20%; 分别加入 KCl 、 MgCl_2 、 ZnCl_2 、 Na_2SO_4 、 NaCl 使体系中 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 初始浓度分别为 MnO_2 初始浓度的 10% 和 87%, 以研究加入阴、阳

离子对 PCP 转化动力学的影响. 此外, 在 $\text{pH} = 4.12$ 、初始浓度为 0.02 mmol/L 的 PCP 和 0.5 g/L MnO_2 的反应体系中, 分别加入 0.04 mmol/L 的阿魏酸、香豆酸、肉桂酸、咖啡酸、对羟基苯甲酸、邻羟基苯甲酸、丁香酸和五倍子酸, 使这些酚酸的初始浓度是 PCP 的 2 倍, 以研究有机组分对 PCP 动力学的影响. 同时, 以 0.04 mmol/L 各酚酸和 0.5 g/L 的 MnO_2 (不加 PCP) 作为对照样品.

1.3 分析方法

五氯酚浓度采用 Agilent 1100 型的高效液相色谱仪测定, 色谱柱: Phenomenex C-18 反相柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm); 流动相是乙腈: 乙酸(0.1%, 体积比)水溶液 = 85:15; 流速为 0.8 mL/min; 进样量为 20 μL ; 检测波长为 214 nm, 在此条件下, PCP 的保留时间为 7 min. 其它酚酸的检测波长分别为: 香豆酸和阿魏酸 245 nm; 肉桂酸 280 nm; 咖啡酸、对羟基苯甲酸和邻羟基苯甲酸 250 nm; 丁香酸 288 nm. 五倍子酸未检测到.

2 结果与讨论

2.1 五氯酚表观反应动力学的拟合

五氯酚在 MnO_2 氧化作用下的反应动力学如图 1 所示. 无 MnO_2 时, PCP 浓度没有明显地变化. 当 MnO_2 存在时, PCP 的浓度下降得很快, 在反应 0.5 h 后逐渐变慢. 在 MnO_2 氧化氢醌、酚和胺类化合物的研究中也观测类似于本实验的反应动力学特征^[5-7]. 造成 PCP 在 0.5 h 后反应变慢的原因是: 一方面随着反应的进行, PCP 的降解产物和 MnO_2 的还原产物 Mn^{2+} 吸附到 MnO_2 的表面, 减少了 PCP 在 MnO_2 表面的反应活性位点; 另一方面, PCP 的降解

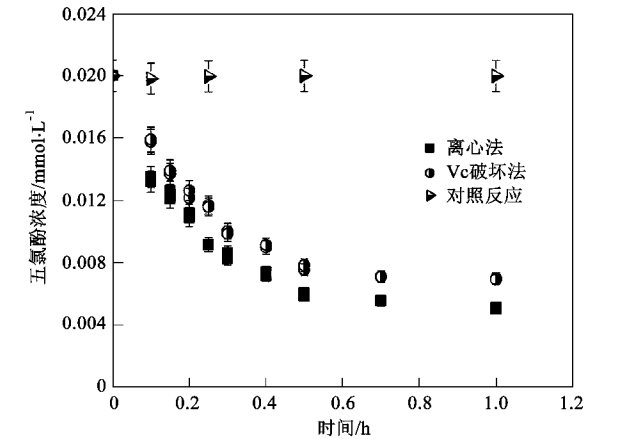


图1 体系 $\text{pH} = 4.12$ 时五氯酚在二氧化锰氧化作用下的降解反应进程

Fig.1 Time course of PCP oxidation by MnO_2 at $\text{pH} 4.12$

反应可能逐渐达到了平衡状态。

目前,国内外对 MnO_2 氧化降解有机污染物的动力学大多数采用准一级反应动力学方程对反应的初始阶段进行线性拟合,即将初始反应阶段的污染物浓度取对数后,对反应时间进行线性回归,得到表观反应动力学常数 k_{obs} 。由于半对数易造成 k_{obs} 的误差范围增大而降低了 k_{obs} 的精确度,因此,为了避免由线性回归法模拟造成的这一缺点,本研究采用了 OriginPro 6.1 的数据分析软件对 PCP 的降解动力学进行了非线性模拟,即直接采用污染物浓度对反应时间进行非线性拟合。同时,为了更准确地模拟 PCP 的降解动力学,本研究采用通用的反应速率方程对图 1 中 PCP 的降解动力学数据进行模拟。通用的反应速率方程为:

$$\text{rate} = \frac{d[\text{PCP}]}{dt} = -k[\text{PCP}]^n[\text{MnO}_2]^\alpha[\text{H}^+]^\beta \quad (1)$$

式中, k 为反应的速率常数; n 为 PCP 的反应级数, α 和 β 分别为 MnO_2 和 H^+ 的反应级数。当反应体系中 MnO_2 的量和 pH 值保持不变时,方程(1)可以简化为:

$$\text{rate} = \frac{d[\text{PCP}]}{dt} = -k_{\text{obs}}[\text{PCP}]^n \quad (2)$$

当 $n = 1$ 时,可得出方程(2)的积分形式,即方程(3):

$$c_t = c_0 e^{-k_{\text{obs}} t} \quad (3)$$

式中, k_{obs} 为表观反应的速率常数; c_0 为反应物(如 PCP)的初始浓度; c_t 为反应物(如 PCP)在反应到 t 时刻测得的浓度。

当 $n \neq 1$ 时,可得出方程(2)的积分形式,即方程(4):

$$c_t = [c_0^{1-n} - k_{\text{obs}}(1-n)t]^{1/(1-n)} \quad (4)$$

式中, k_{obs} 、 c_0 、 c_t 的含义方程(3)中所述。根据上述方程(3)和(4),应用软件 OriginPro 6.1 分别对 PCP 进行了 n 级和一级反应动力学的非线性模拟。结果如图 2 所示,一级模型和 n 级模型对 PCP 动力学模拟得到的 k_{obs} 十分接近;但 n 级模型得到的 k_{obs} 的误差范围值比一级模型 k_{obs} 的高出 1 个数量级。同时,图 2(a)中的 2 种中止反应方法得到的 n 均 > 0.999 ,非常地接近 1。由此可见,准一级反应动力学模型适用于 PCP 降解动力学的模拟。对 PCP 整个反应过程的模拟看出,在 0.5 h 后的反应明显偏离了拟合曲线;同时反应进行到 0.5 h 时已有超过 70% 的 PCP 被降解,说明反应进行到 0.5 h 时已逐渐达到了平衡状态,满足动力学拟合的要求。因此,对 0.5 h 前的反应动力学进行拟合更为合理。其模拟结果如图 3 所示,离心法和 Vc 破坏法得到 k_{obs} 对 0.5 h 内的动力

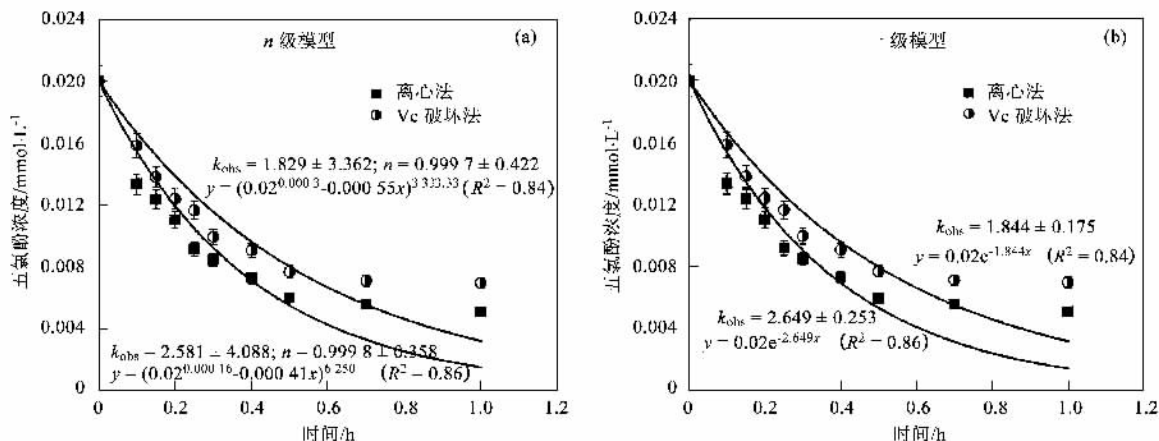


图 2 用 n 级反应动力学模型和一级反应动力学模型对五氯酚 1 h 反应动力学的模拟

Fig.2 Simulation of reaction kinetics of PCP after 1 h reaction by n -order model and first-order model

学数据做出的拟合曲线与实验点符合得很好 ($R^2 > 0.95$),离心法和维生素 C 破坏法下 PCP 降解表观速率常数 k_{obs} 分别是 2.81 和 2.14 h^{-1} ,得到离心法条件下的 PCP 降解动力学方程为:

$$y = 0.02e^{-2.86x} \quad (5)$$

和维生素 C 破坏法下的 PCP 降解动力学方程为:

$$y = 0.02e^{-2.14x} \quad (6)$$

方程(5)和(6)经自然对数转换后化为一元线性回归方程,通过 t 检验,2 个线性回归方程的回归系数,即 k_{obs} 的差异不显著 ($t = 1.65 < t_{0.05,10} = 2.228$)^[8],这表明离心法和维生素 C 破坏法 PCP 降解速率的差异不显著。

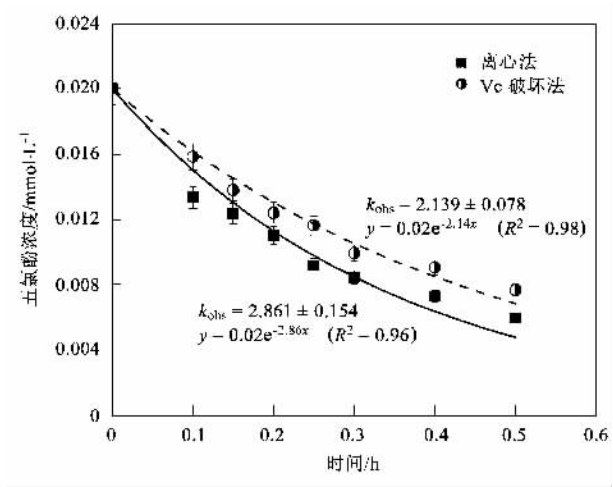


图 3 用一级反应动力学模型对五氯酚 0.5 h 内反应动力学的模拟

Fig.3 Simulation of reaction kinetics of PCP for 0.5 h reaction by first-order model

在上述所得结论的基础上,为了保证 95%的置信区间,本研究对无机离子和有机组分作用下 PCP 的反应动力学均采用一级反应动力学模型,对 0.5 h 内离心法测得的数据进行非线性拟合,其结果列入表 1 和表 2 中.

表 1 背景电解质对五氯酚的表现反应速率常数和半衰期的影响

Table 1 Effect of background electrolyte chemistry on the apparent reaction rate constant k_{obs} and half-life $\tau_{1/2}$ of pentachlorophenol

背景离子	背景离子 ¹⁾ /%	k_{obs} ²⁾ /h ⁻¹	$\tau_{1/2}$ /h	t_c ³⁾
对照	0.0	2.86 ± 0.154	0.24	
Mn ²⁺	0.1	2.73 ± 0.176	0.25	0.176
	0.5	2.60 ± 0.177	0.27	0.465
	2.0	0.36 ± 0.018	1.93	4.969
	10.0	0.18 ± 0.006	3.85	5.366
Ca ²⁺	1.0	2.66 ± 0.114	0.26	0.339
	5.0	2.48 ± 0.173	0.28	0.575
	10.0	1.94 ± 0.107	0.36	1.705
	20.0	1.80 ± 0.079	0.39	1.993
Zn ²⁺	10.0	2.12 ± 0.184	0.33	1.239
Mg ²⁺	10.0	2.58 ± 0.322	0.27	0.371
K ⁺	10.0	2.90 ± 0.248	0.24	0.060
SO ₄ ²⁻	10.0	2.83 ± 0.214	0.24	0.725
Cl ⁻	87.0	3.34 ± 0.195	0.21	0.048

1) 背景离子的初始浓度占 MnO₂ 初始浓度的百分含量;2) 95% 置信区间;3) t_c 为加入离子后与未加离子 PCP 降解动力学常数的差异采用 t 检验的计算值(总自由度均为 9)

表 2 8 种取代酚酸对五氯酚表现速率常数和半衰期的影响

Table 2 Effect of several substituted phenolic acids on the apparent rate constant and half-life of pentachlorophenol

酚酸	分子结构 ¹⁾	[酚酸] ₀ /mmol·L ⁻¹	[PCP] ₀ /mmol·L ⁻¹	k_{obs} ²⁾ /h ⁻¹	$\tau_{1/2}$ /h	t_c ³⁾
对照		0.00	0.02	2.86 ± 0.154	0.24	
肉桂酸	(COOH—CH=CH—) ⁴⁾	0.04	0.02	2.81 ± 0.122	0.25	0.008
		0.04	0.00	0.06 ± 0.012	11.55	
香豆酸	4(COOH—CH=CH—)	0.04	0.02	1.54 ± 0.121	0.45	0.354
		0.04	0.00	3.99 ± 0.471	0.17	
阿魏酸	2(OCH ₃), 4(COOH—CH=CH—)	0.04	0.02	0.66 ± 0.287	1.05	1.224
		0.04	0.00	9.33 ± 1.916	0.07	
咖啡酸	2(OH), 4(COOH—CH=CH—)	0.04	0.02	0.32 ± 0.051	2.17	2.986
		0.04	0.00	44.85 ± 1.129	0.015	
邻羟基苯甲酸	2(COOH)	0.04	0.02	2.22 ± 0.796	0.31	0.131
		0.04	0.00	27.12 ± 2.229	0.025	
对羟基苯甲酸	4(COOH)	0.04	0.02	1.66 ± 0.104	0.42	0.348
		0.04	0.00	0.70 ± 0.071	0.99	
丁香酸	2(OCH ₃), 4(COOH), 6(OCH ₃)	0.04	0.02	0.41 ± 0.047	1.69	2.601
		0.04	0.00	52.66 ± 5.989	0.013	
五倍子酸 ⁵⁾	2(OH), 4(COOH), 6(OH)	0.04	0.02	0.21 ± 0.058	3.301	3.728

1) 取代基前面的数字是指它在苯酚的芳香环上的位置; 2) 95% 置信区间; 3) t_c 为加入酚酸后与未加酚酸 PCP 降解动力学常数的差异采用 t 检验的计算值(总自由度均为 10); 4) 取代基在苯环上, 分子结构中无酚羟基; 5) 五倍子酸在 HPLC 上未检测到

2.2 无机离子对反应动力学的影响

无机离子对 MnO₂ 氧化氢醌、酚和胺等化合物的抑制作用已有报道^[5,6]. 为了了解不同类型的无机

离子对 PCP 降解的影响, 本研究采用一系列不同电荷性质和浓度的离子作为背景电解质, 分析其对 PCP 降解动力学的影响. 表 1 列出了不同背景电解

质条件下 PCP 表观反应速率常数和半衰期的结果, 以及外加离子作用下与对照反应中 PCP 的 k_{obs} 差异采用 t 检验法的计算结果。

由表 1 中的结果可以看出, Mn^{2+} 的加入对 PCP 降解反应的抑制作用最为明显, 其次是 Ca^{2+} , 且随着加入浓度的增加, 其抑制作用也显著地增强。查表可知: $t_{0.05,9} = 2.262^{[9]}$, 对比表 2 中 t_c 值与 $t_{0.05,9} = 2.262$, 发现当加入的 Mn^{2+} 的浓度达到 MnO_2 初始浓度的 2% 和 10% 时, $t_c > t_{0.05,9} = 2.262$, 表明这 2 种条件下 PCP 的降解速率与未加入离子时的存在着显著性差异; 而加入 10% 的 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 时, 虽然也降低 PCP 的降解速率, 但表现出来抑制作用达不到显著水平。一价 K^+ 加入和阴离子 SO_4^{2-} 与 Cl^- 的加入都没有降低反应速率, 尤其是 Cl^- 的加入还加快了反应的速率, 但这些影响在统计上都没有达到显著水平。这可能是由于一价 K^+ 和阴离子在 MnO_2 表面的吸附作用不显著, 相反, 它们的加入提高了反应体系的离子强度, 从而不影响或促进了反应速率。而 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 这 4 种二价阳离子对反应速率的抑制作用主要是由于 MnO_2 表面在 pH 4.12 时呈现出负电性, 通过电荷间的相互作用, 4 种二价阳离子能够吸附到 MnO_2 表面, 占据反应活性点, 从而降低了 PCP 与 MnO_2 表面结合的几率。此外, 由于 Mn^{2+} 在 MnO_2 表面还能够发生氧化还原反应被 MnO_2 氧化为 Mn^{3+} [10], 而使 Mn^{2+} 对 PCP 的降解表现出更显著的阻碍作用。此实验结果也证实 Mn^{2+} 对 PCP 降解的抑制作用是图 1 中 PCP 反应到 0.5 h 后明显变慢原因之一。

2.3 有机组分对反应动力学的影响

在土壤和自然水体中存在着大量的腐殖酸等天然有机质, 而这些天然有机质的存在能显著地影响 PCP 在环境中的命运。由于腐殖酸存在着组分的不均一性和结构的复杂性, 因此常用腐殖酸的前身物替代腐殖酸来评价其对土壤等介质中 PCP 转化反应的影响 [11]。本实验以 8 种不同结构和取代类型的酚酸作为腐殖酸的代表, 研究其对 MnO_2 氧化 PCP 的降解作用的影响。酚酸的分子结构、降解表观速率常数以及酚酸作用下与对照反应中 PCP 的 k_{obs} 差异采用 t 检验法的计算结果列入表 2 中。

根据酚酸的分子结构, 可将这 8 种酚酸分为 2 类: 一类是以肉桂酸结构为母体, 若其乙烯基的对位被羟基取代的是香豆酸; 若其间位和对位分别被甲氧基和羟基取代的是阿魏酸; 若其间对位均为羟

基取代的是咖啡酸。另一类是以苯甲酸结构为母体, 若羧酸基团的(邻)对位被羟基取代的是(邻)对羟基苯甲酸; 若对位羟基的两侧分别被甲氧基或羟基取代, 所得化合物分别是丁香酸和五倍子酸。这些酚酸作为腐殖酸的前身物在自然界中都能检测到。这 8 种酚酸均按照五氯酚初始浓度的 2 倍加入到反应体系中, 并以仅有酚酸和 MnO_2 的反应体系作对照反应, 在降解过程中同时测定 PCP 和酚酸的浓度。由于五倍子酸在 HPLC 上未能被分析到, 所以未对其浓度做检测。对比表 2 中 PCP 在酚酸作用下和对照反应的表现速率常数 k_{obs} 可以看出, 除了肉桂酸对 PCP 降解速率无明显抑制作用, 其余几种酚酸不同程度降低了 PCP 的降解速率。查表可知: $t_{0.05,10} = 2.228^{[9]}$, 对比 t 检验法计算得到的各酚酸作用下 PCP 的 k_{obs} 与对照反应中的 k_{obs} 差异值 t_c , 其中咖啡酸、丁香酸和五倍子酸的 $t_c > t_{0.05,10} = 2.228$, 表明这 3 种酚酸对 PCP 降解速率的阻碍作用达到了显著性水平, 其它 5 种酚酸的影响作用在统计上都没有达到显著水平。同时, 由表 2 中酚酸在 MnO_2 作用下的降解速率常数可知, 本实验中对 PCP 降解反应表现出抑制作用的酚酸自身的降解速率也非常地快, 如咖啡酸和丁香酸, 其表观速率常数高出 PCP 的 1 个数量级; 而对 PCP 降解速率无明显影响的肉桂酸, 自身降解速率也低于 PCP 的 2 个数量级。同时, 从这几种酚酸的结构可以看出, 咖啡酸和五倍子酸中含有较多的酚羟基; 而肉桂酸却不含有酚羟基; 这说明了酚酸在 MnO_2 表面的吸附和转化作用主要发生在酚羟基部分。由于阿魏酸、咖啡酸或丁香酸分子中酚羟基的邻位含有给电子基团(如 $-\text{OCH}_3$ 或 $-\text{OH}$), 使得这些分子中酚羟基官能团的电子密度较高, 更易被 MnO_2 氧化。已有研究也证明, 电负性较强的氯原子使 PCP 的氧化比未取代酚更难进行 [12]。因此, 自身比 PCP 更易被氧化的酚酸能对 PCP 的降解起到阻碍作用。但邻羟基苯甲酸和对羟基苯甲酸对 PCP 的影响却不遵循这一规律, 这可能是由于邻羟基苯甲酸分子在 pH 4.12 的反应体系中, $\text{p}K_a$ 值为 2.98 的羧基离解为羧酸氧负离子, 给电子效应使得分子中的羟基在 MnO_2 作用下更易被氧化; 而对羟基苯甲酸在 pH 4.12 条件下, 其羧基不离解, 通过分子内的 $\text{p}-\pi$ 共轭作用, 羧基对酚羟基产生的是吸电子作用, 使得对羟基苯甲酸较难被氧化, 从而减弱了其降解速率。但由于酚酸也能吸附到 MnO_2 表面, 占据 MnO_2 表面的反应活性点, 因而自身降解较慢的

对羟基苯甲酸也抑制了 PCP 的降解速率. 酚酸只是腐殖酸组分的某一个部分, PCP 与腐殖酸等有机质间的实际相互作用可能复杂多, 但应包括本实验中酚酸与 PCP 在 MnO_2 氧化条件下的相互作用. 综上所述, 无论是无机离子还是有机组分对 PCP 在 MnO_2 的转化反应起抑制作用主要包括与 PCP 竞争 MnO_2 表面反应活性点和与 MnO_2 间发生氧化还原反应.

3 结论

- (1) 研究证明准一级反应动力学模型适合于模拟 0.5 h 内的 PCP 的降解动力学; 采用非线性拟合法得到结果与实际的反应动力学符合得较好, 并缩小了拟合得到的表观速率常数的误差范围.
- (2) 二价的金属阳离子对 PCP 的降解速率起抑制作用, 且随离子浓度的升高而增强. 在 2% 或 10% 的 Mn^{2+} 作用下对 PCP 的 k_{obs} 的影响达到了显著性水平; 而 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、阴离子以及一价阳离子对 PCP 降解速率的影响作用不显著.
- (3) 能形成腐殖酸的一些酚酸化合物对 PCP 的降解表现出抑制作用, 其中咖啡酸和丁香酸等比 PCP 更易被 MnO_2 的酚酸对 PCP 降解的抑制作用也更为显著.

参考文献:

[1] 王连生. 环境化学进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995. 315-322.

[2] 董爱明. 氯酚类化合物生物降解的研究现状及其应用前景 [J]. 净水技术, 1996, **55**: 18-22.

[3] Czaplicka M. Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution (Review) [J]. J Hazard Material B, 2006, **134**: 45-49.

[4] Stone A T, Morgan J J. Reduction and dissolution of manganese (Ⅲ) and manganese (Ⅳ) oxides by organics: 2. Survey of the reactivity of organics [J]. Environ Sci Technol, 1984, **8**: 617-624.

[5] Zhang H C, Huang C H. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(11): 2421-2430.

[6] 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.

[7] Stone A T, Morgan J J. Reduction and dissolution of manganese (Ⅲ) and manganese (Ⅳ) oxides by organics: 1. Reaction with hydroquinone [J]. Environ Sci Technol, 1984, **18**(6): 450-456.

[8] 王琼, 苏智先, 周平, 等. 不同生境中慈竹克隆生长的密度调节 [J]. 西华师范大学学报(自然科学版), 2004, **25**(4): 380-387.

[9] 方萍, 何延. 试验设计与统计 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2003. 304.

[10] Junta J L, Hochella M F Jr. Manganese (Ⅱ) oxidation at mineral surfaces: A microscopic and spectroscopic study [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, **58**: 4985-4999.

[11] Morimoto K, Tatasumi K. Effect of humic substances on the enzymatic formation of OCDD from PCP [J]. Chemosphere, 1997, **34**: 1277-1283.

[12] Ukrainczyk L, McBride M B. The oxidative dechlorination reaction of 2,4,6-trichlorophenol in dilute aqueous suspensions of manganese oxides [J]. Environ Toxicol Chem, 1993, **12**: 2005-2014.