

水体中酮硝基麝香的臭氧氧化降解研究

方一丰 蔡兰坤 林逢凯 陆 柱

(华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘 要 采用臭氧氧化水体中的酮硝基麝香, 考察 pH、 H_2O_2 等因素对降解程度的影响, 结果表明提高初始 pH 能加快酮硝基麝香的氧化降解, 当 pH 为 12 时, 反应时间 1 h, 酮硝基麝香几乎完全去除, 浓度为 2 mol/L 和 5 mol/L 的 H_2O_2 存在有利于 O_3 分解生成 $\cdot OH$ 自由基, 使得酮硝基麝香的氧化降解速率加快, 当 H_2O_2 浓度超过 5 mol/L, H_2O_2 会成为 $\cdot OH$ 的清除剂, 降低 $\cdot OH$ 利用率; 无论 O_3 单独作用和 O_3/H_2O_2 协同作用, 酮硝基麝香降解符合准一级动力学规律; 酮硝基麝香氧化降解产物包括甲酸、二乙酸和硝酸根等, 其中硝基从苯环上脱落降低了硝基麝香对环境的风险。

关键词 人工硝基麝香 臭氧氧化 pH 过氧化氢 臭氧

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2008)08-1048-05

Degradation of synthetic musk ketone in water with ozone oxidation

Fang Yifeng Cai Lankun Lin Fengkai Lu Zhu

(College of Resource & Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The degradation of musk ketone in water with ozone was studied and the impact of value of pH and concentration of hydrogen peroxide on degradation was also investigated. The experimental results showed that the degradation of musk ketone was accelerated when the value of pH was improved. The musk ketone was almost all degraded at the pH of 12 within an hour. The additive of 2 or 5 mol/L concentration of hydrogen peroxide was beneficial of decomposition of ozone to hydroxyl radical which improved the degradation rate of musk ketone. The hydrogen peroxide was acted as a free radical scavenger which decreased the utilization efficiency of hydroxyl radical when the concentration of hydrogen peroxide was over 5 mol/L. The degradation law of musk ketone was satisfied with the rule of pseudo-first order reaction kinetics under the action of ozone or the hydrogen peroxide/ozone combined together. The degradation products of musk ketone included formic oxalic and nitrate radical. The removal of nitro group from benzene ring was lessened the deterioration of musk ketone to the environment.

Key words synthetic nitro-musk; ozone oxidation; pH; hydrogen peroxide/ozone

麝香香味纯正、浓郁, 是香料家族中佼佼者, 天然麝香产品价格昂贵, 来源有限, 远远不能满足人们的需要。随着分离、有机合成等技术的发展, 合成麝香在香料中的比重越来越大, 它作为天然麝香的廉价的替代品, 广泛应用于化妆品、洗涤用品和护肤品等产品中。

近年来, 人工麝香作为一类新出现的污染物对生态环境造成的风险有所报道^[1]。硝基麝香是一类开发最早、由一系列高度烷基取代的硝基类化合物, 包括葵子硝基麝香、酮硝基麝香、二甲苯硝基麝香和西藏硝基麝香等, 分子结构式如图 1 所示。

它们极性较小, 难于生物降解, 容易在生态链中富集, 在使用后通过各种渠道进入环境中, 并且能在环境中长期共存。1981 年第一次在日本水域中及

水体鱼类中检测出酮硝基麝香, 它们具有神经毒性和致癌作用^[2]。最近的研究表明硝基麝香能破坏人的免疫能力^[3]。它们难于被环境中的生物体所降解, 化学氧化是一条可行性的降解途径。

臭氧是一种无色有特殊气味的氧化性气体, 臭氧化过程涉及臭氧和 $\cdot OH$ 2 种强氧化剂。在碱性条件下, 臭氧能通过活泼的羟基自由基 $\cdot OH$ 与有机物进行加合、取代、断键等反应, 无选择性地氧化有机物; 同时 H_2O_2 存在能与臭氧协同反应生成 $\cdot OH$, 提高氧化能力。本文研究臭氧化对水中酮

基金项目: 校优秀青年教师科研基金 (YB0157101)

收稿日期: 2007-10-10; 修订日期: 2008-03-10

作者简介: 方一丰 (1973~), 男, 工学博士, 讲师, 研究领域: 污染控制与治理。E-mail: yffang@ecust.edu.cn

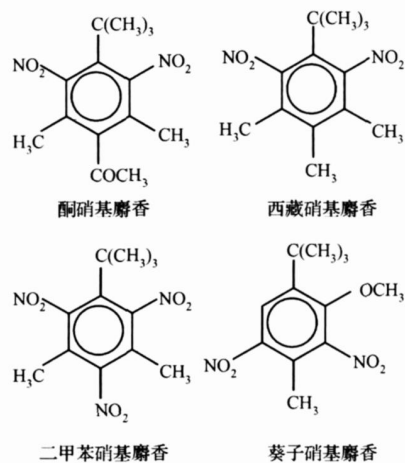


图 1 硝基麝香的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of nitro musk

硝基麝香的处理效果和氧化反应动力学,研究 pH、H₂O₂ 等因素对臭氧氧化能力的影响,探讨酮硝基麝香在臭氧中的降解过程及其反应产物。

1 材料与方法

1.1 实验流程

实验使用的设备包括臭氧发生器、流量计、水泵、射流器和反应器等,其流程见图 2。

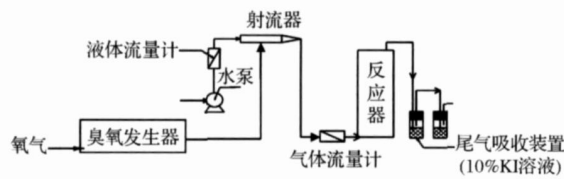


图 2 实验工艺流程图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental system

反应器内充满一定浓度的酮硝基麝香水溶液,臭氧发生器内产生的臭氧通过文丘里水射器均匀吸入,臭氧投加量通过臭氧管路中的流量计精确计量,生成的尾气由 10%的 KI 溶液吸收同时测定其浓度。

1.2 实验方法

配制酮硝基麝香水溶液放入反应器内,反应器体积为 1 L,调节 pH 值,通入臭氧气体,进气臭氧浓度为 25 mg/L,流量为 20 L/h,在不同的反应时间取样,经过 0.45 μmol/L 滤膜后,分析酮硝基麝香和反应产物的浓度。

1.3 分析方法

水溶液中酮硝基麝香由高效液相色谱仪测定 (Agilent1100 series,美国 Agilent 公司):可变波长检

测器,检测波长 230 nm;流动相:甲醇/水/磷酸 (35/65/0.2);流速 1.0 mL/min;柱温 30 °C;进样量 20 μL。

反应产物由 GC/MS 测定。GC 测定条件:30 m × 0.25 mm × 0.25 μm 毛细管气相色谱柱,80 °C 保持 20 min,升温速率 15 °C/min;He 载气,流速 0.8 mL/min,分流比 20 :1。MS 条件:EI 电源,70 eV;质量范围 m/z 30~500;接口温度 280 °C。

水中的有机酸及 NO₃⁻ 离子采用离子色谱仪测定 (792Basic IC,瑞士 Metrohm 公司),其中阴离子有机酸分离柱,4.0 mm × 250 mm;淋洗液:NaHCO₃/Na₂CO₃;流速 0.7 mL/min;进样量 20 μL。DOC (溶解性有机碳)采用 EleMentor High TOC 分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 值下臭氧对酮硝基麝香的氧化效果

酮硝基和 DOC 浓度随不同 pH 值的变化情况见图 3。反应器内酮硝基麝香的浓度为 1 mg/L,反应的起始 pH 分别为 3,7,10 和 12,时间为 60 min。

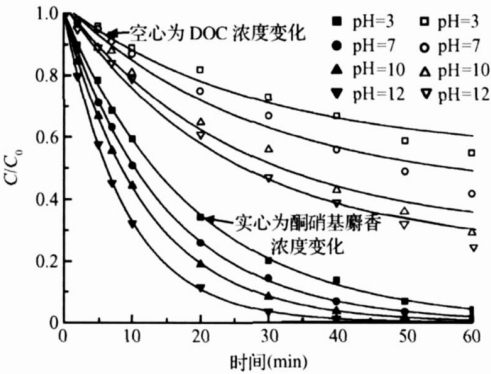


图 3 不同 pH 的酮硝基麝香和 DOC 的浓度变化情况

Fig. 3 Change of concentrations of musk ketone and DOC at different pH

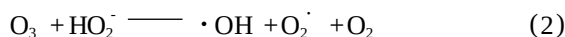
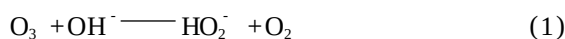
随着 pH 增加,酮硝基降解速度加快,由于反应过程中有酸性产物生成,反应结束后溶液的 pH 下降 (见表 1)。DOC 降解没有酮硝基麝香降解彻底,说明酮硝基麝香在臭氧氧化中没有完全矿化,有相

表 1 酮硝基麝香臭氧氧化实验起始和结束时的 pH

Table 1 pH at beginning and end of experiment	
实验开始 pH	实验结束 pH
3	2.6
7	6.5
10	8.9
12	10.3

当一部分转化成含碳链的中间产物。

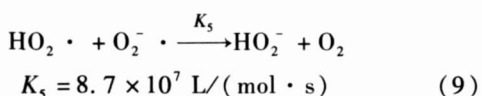
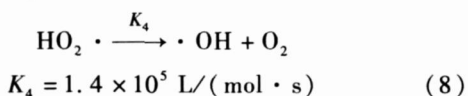
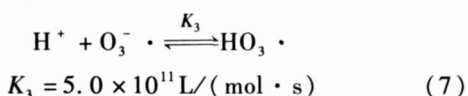
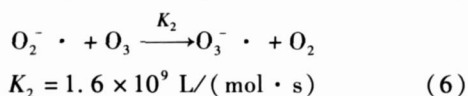
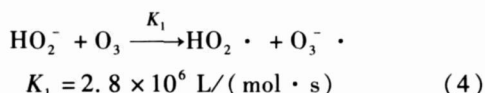
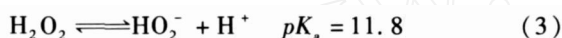
pH对臭氧氧化能力的影响可用以下方程式表示^[4]:



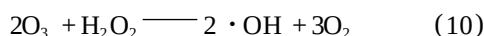
初始 pH增加, HO_2^- 浓度加大, 促进反应向右移动, 有利于 HO_2^- 生成。臭氧在碱性溶液中分解产生的 HO_2^- 能诱发自由基 $\cdot\text{OH}$ 生成, 它比其他的氧化剂有更高的电极电势, 能快速无选择与废水中有机物进行反应, 使得反应由原来臭氧氧化主导转向由自由基 $\cdot\text{OH}$ 氧化主导, 酮硝基麝香的降解速率加快, 同时溶液的 pH下降。

2.2 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 对酮硝基麝香的降解作用

H_2O_2 能促进 O_3 生成 $\cdot\text{OH}$, 整个链反应可用以下反应式表示^[5]:



当 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 的摩尔比为 1/2 时, 产生 $\cdot\text{OH}$ 的效率最高, 两者总的反应式为^[5]:



实验中加入的 H_2O_2 为 1 mL, 浓度范围为 1~10 mol/L, pH 为 10。按照进气臭氧浓度 25 mg/L、流量 20 L/h, 反应时间为 60 min 计算, 反应器内臭氧浓度为 10.4 mol/L, 图 4 是在不同 H_2O_2 的浓度酮硝基麝香的降解情况。

从图 4 中可以看出, 加 2~5 mol/L 浓度的 H_2O_2 能够显著提高酮硝基麝香的去除速率, 但当 H_2O_2 浓度超过 5 mol/L, 酮硝基麝香的去除速率不如添加低浓度的 H_2O_2 , 说明 H_2O_2 达到一定浓度后, 会成为 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂, 消耗部分 $\cdot\text{OH}$, 可用下列反

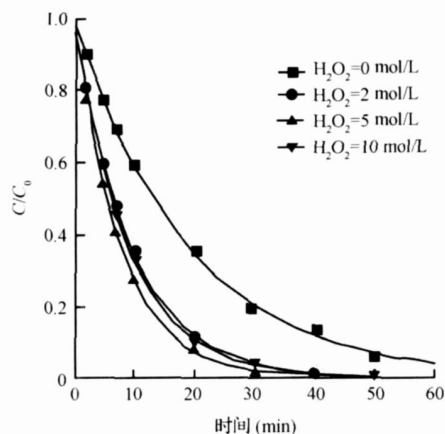
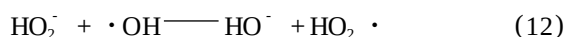
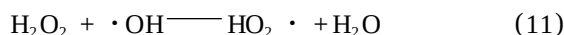


图 4 在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 反应体系中酮硝基麝香的降解情况

Fig. 4 Degradation of musk ketone by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

应式表示^[5]:



$\cdot\text{OH}$ 会与过量的 H_2O_2 反应, 降低其利用效率。

2.3 酮硝基麝香臭氧氧化降解动力学

酮硝基麝香的臭氧氧化降解动力学可用下式表示:

$-\frac{dC}{dt} = kC^m C_{\text{O}_3}^n$ 假定液相中臭氧浓度基本保持不变, 上式可以简化为:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{\text{obs}} C^m$$

k_{obs} 与羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的生成速率、中间产物的生成和 pH 等因素相关, 对本文各实验数据进行拟和, 可知酮硝基麝香臭氧氧化过程符合准一级动力学方程, 反应级数 $M=1$, 同时求出 k_{obs} 的值, 拟合情况见图 5 和图 6, 具体反映常数值见表 2 和表 3。

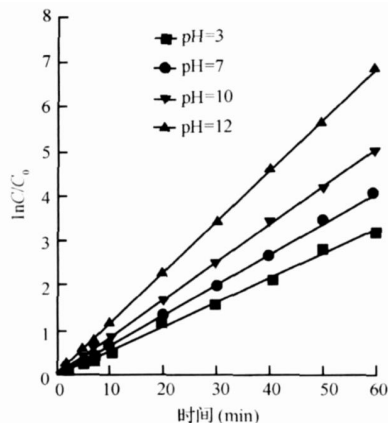


图 5 不同 pH 的 $\ln C/C_0$ 对时间的拟合

Fig. 5 $\ln C/C_0$ to time fitted curve at varying pH

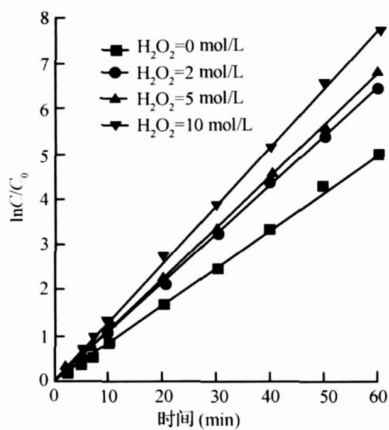


图 6 不同 H_2O_2 浓度的 $\ln C/C_0$ 对时间的拟合

Fig. 6 $\ln C/C_0$ to time fitted curve at different H_2O_2 concentrations

表 2 不同 pH 的酮硝基麝香的反应速率常数

Table 2 Rate constants of reaction at different initial pH

pH	反应速率常数 (min^{-1})	半衰期 (min)
3	0.0536	12.9
7	0.0675	10.3
10	0.0834	8.3
12	0.113	6.13

注: pH 提高, 反应速率常数增加半衰期缩短

表 3 不同 H_2O_2 浓度酮硝基麝香速率常数

Table 3 Rate constants of reaction at different H_2O_2 concentrations

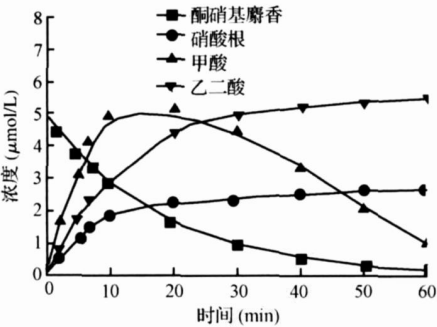
H_2O_2 浓度 (mol/L)	反应速率常数 (min^{-1})	半衰期 (min)
0	0.0834	8.13
2	0.108	6.42
5	0.129	5.37
10	0.112	6.19

过氧化氢浓度在 2~5 mol/L 范围, 反应速率常数增加, 半衰期缩短, 当浓度提高到 10 mol/L, 反应速率常数减少, 半衰期拉长。

2.4 酮硝基麝香臭氧降解过程及中间产物

根据 GC-MS 检测结果, 酮硝基麝香降解的主要中间产物有苯甲酸、苯酮和一些不饱和脂肪酸等, 根据离子色谱 IC 分析, 降解的最终产物主要为甲酸、二乙酸和硝酸根等小分子化合物, 浓度变化见图 7。

反应过程中生成的有机酸会中和 HO^- 离子, 使得溶液 pH 下降, 与实验结果相符。



($C_0 = 4.95 \mu\text{mol/L}$; pH = 10)

图 7 臭氧氧化酮硝基麝香和反应产物浓度的变化

Fig. 7 Variation of concentration of musk ketone and degradation of production with ozonation time

酮硝基麝香中的硝基比较稳定, 邻位的甲基是供电子基团, 能满足硝基对电子的需求。但反应系统产生的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 可以攻击邻位甲基上的氢, 生成芳香羧酸, 然后开环, 硝基从链上脱落下来, 氧化成硝酸根离子。硝基从苯环上脱落能降低了硝基麝香对环境的风险。

臭氧分解的次生氧化剂 $\cdot\text{OH}$ 是氧化有机物的主要物质。酮硝基麝香与一个 $\cdot\text{OH}$ 可能发生的反应如图 8 所示。

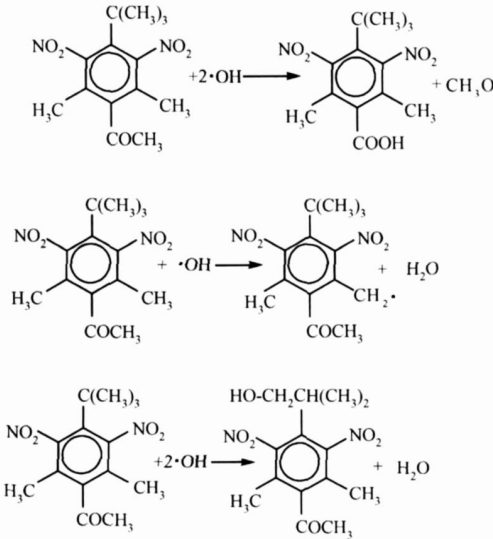


图 8 酮硝基麝香与羟基自由基的反应机制

Fig. 8 Mechanism of reaction between musk ketone and hydroxyl radical

在反应过程中,苯环上甲基的氢相继被 $\cdot\text{OH}$ 取代/消除,逐步生成羰基化合物,苯环上有2个羰基,环结构不稳定,发生开环,生成小分子有机酸等,最终逐渐生成二氧化碳、水和硝酸根等。

3 结 论

初始 pH 增加,能促使臭氧分解成 $\cdot\text{OH}$,使原本由臭氧氧化主导反应转向由 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化主导,有利于酮硝基麝香的降解。

H_2O_2 的存在能与 O_3 反应生成 $\cdot\text{OH}$,提高酮硝基麝香的氧化速率,当 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 的摩尔比超过1/2, H_2O_2 会充当 $\cdot\text{OH}$ 自由基清除剂,降低 H_2O_2 的利用率和酮硝基麝香的氧化速率。

酮硝基麝香的臭氧氧化降解符合准一级反应过程,pH值高低和 H_2O_2 浓度的大小对反应速率常数产生影响。

酮硝基麝香的臭氧氧化主要的中间产物有苯甲酸、苯酮和一些不饱和的脂肪酸,降解的最终产物有甲酸、二乙酸和硝酸根等小分子化合物,其中硝基从苯环上脱落降低了硝基麝香对环境的风险。

参 考 文 献

- [1] Kolpin D. W., Furlong E. T., Meyer M. T., *et al* Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999~2000: National reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, **2002**, 36(6): 1202~1212
- [2] Rinkus G. G., Butte W., Geyer H. J. Critical consideration on the analysis and bioaccumulation of musk xylene and other synthetic nitro musks in fish. *Chemosphere*, **1997**, 35(7): 1497~1507
- [3] Luckenbach T., Epel D. Nitromusk and polycyclic musk compounds as long-term inhibitors of cellular xenobiotic defense systems mediated by multidrug transports. *Environmental Health Perspectives*, **2005**, 113(1): 17~24
- [4] Staehelin J., Hoigne J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, **1982**, 16(10): 676~681
- [5] Glaze W. H., Kang J. W., Chanpin D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation. *Ozonation Science & Engineering*, **1987**, 9(4): 335~352

2008年度“奥加诺(水质与水环境)奖学金”征集公告

由中国科学院生态环境研究中心主办、日本奥加诺株式会社(ORGANO CORP.)和奥加诺(苏州)水处理有限公司赞助的面向全国研究生的第二届暨2008年度“奥加诺(水质与水环境)奖学金”征集工作已经开始,欢迎全国高等院校和科学研究机构在读或2008年应届毕业的水环境保护及水处理相关专业博士研究生与硕士研究生报名参选。

本奖励将设立:一等奖2名,奖金各10000元;二等奖8名,奖金各5000元;三等奖20名,奖金各2000元。最终评审会将于2008年10月底至11月初召开,具体会期与地点另行通知。

本奖励的主要研究范围包括:

污水和废水处理与循环利用

饮用水安全保障

水质分析与评价

天然水体和地下水污染控制与修复

其他与水质和水环境保护相关的科学与技术研究

详情请登陆中国科学院生态环境研究中心网站(www.rcees.ac.cn),在网站下载区“人事教育处”下载并按要求填写《奥加诺奖学金申请书》(中英文各一份),在2008年8月31日之前发送至评审办公室的电子信箱:organowaterprize@rcees.ac.cn。

奥加诺奖学金评审办公室

二〇〇八年六月三十日