

Research on UV Degradation of Indole

Wen Shi¹, Xian Li², Yunqi Liu¹, Chenting Zhu¹, Yujing Liu¹, Shunan Shan^{1,3*}, Yongming Zhang³

¹Department of Chemistry, College of Life and Environmental Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai

²Experimental Center, College of Textiles, Donghua University, Shanghai

³Department of Environmental Engineering, College of Life and Environmental Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai

Email: *shanshunan@163.com

Received: Oct. 18th, 2016; accepted: Nov. 4th, 2016; published: Nov. 7th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The effects of UV intensity, pH value, hydroxyl radical, hydroxyl radical inhibitor, ordinary organics, alkalinity, and humic acid on the degradation efficiency of indole by ultraviolet light were studied for the first time. The results show that UV intensity, hydroxyl radical, and alkalinity can accelerate degradation efficiency, and hydroxyl radical inhibitor and humic acid inhibit it, while ordinary organic anion has little influence on it. For pH value, the degradation efficiency of indole increases when $\text{pH} > 7$, while it almost remains unchanged when $\text{pH} \leq 7$.

Keywords

Ultraviolet Light, Degradation, Indole

紫外光降解吲哚的研究

施雯¹, 李娴², 刘云琦¹, 朱晨婷¹, 刘玉晶¹, 单树楠^{1,3*}, 张永明³

¹上海师范大学生命与环境科学学院化学系, 上海

²东华大学纺织学院实验中心, 上海

³上海师范大学生命与环境科学学院环境工程系, 上海

Email: *shanshunan@163.com

收稿日期: 2016年10月18日; 录用日期: 2016年11月4日; 发布日期: 2016年11月7日

*通讯作者。

摘要

本文首次对吡啶溶液进行紫外光降解研究,主要考查了紫外辐射强度、pH值、羟基自由基、自由基抑制剂、水中常见无机阴离子、碱度及腐殖酸等因素对吡啶降解的影响。结果表明,紫外辐射强度、羟基自由基和碱度都会促进吡啶降解,自由基抑制剂和腐殖酸起抑制作用,而常见无机阴离子对吡啶降解影响不大。对于pH值而言,当 $\text{pH} \leq 7$ 时其影响不大,当 $\text{pH} > 7$ 时会加速吡啶降解。

关键词

紫外光, 降解, 吡啶

1. 引言

焦化废水是由原煤的高温干馏、煤气净化和化工产品精制过程中产生的,是一种含有大量有毒有害物质的废水。含有数十种无机和有机化合物,其中无机化合物主要是大量氨盐、硫氰化物、硫化物、氰化物等,有机化合物除酚类外,还有单环及多环的芳香族化合物,含氮、硫、氧的杂环化合物等[1] [2]。焦化废水中含有的多种高污染难降解有机物,尤其是酚类化合物以及杂环类有机化合物等,在焦化废水中占40%左右[3],属于典型的难降解工业废水。其中喹啉、吡啶、吡啶是焦化废水中三种比较典型的难降解有机物,虽然含量不多,但其毒害作用较大,化学结构具有较高的稳定性,难以被生物降解。

吡啶($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$)是焦化废水中的典型污染物之一,又称2,3-苯并吡咯,是典型的含氮杂环化合物,而且也广泛存在于医药废水、染料废水中。对动物和人体具有毒性、致突变性和致癌性,且在较高级的生物体中有通过食物积累的可能性,对环境有较大威胁,已日益引起人们的关注,其毒性给环境和人体健康都造成严重危害[4] [5]。吡啶呈弱碱性,难以生物降解,在传统的好氧生物处理工艺中去除率很低[6]。传统的活性污泥法不能有效地降解杂环化合物,只能将其富积在污泥中[3] [7]。作为典型的杂环化合物,吡啶有恶臭,是一种生物难降解物质,其生物降解速率常数为 $8.7 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ [8]。由于它的水溶性和扩散性较好,在自然界中分布极广。

高级氧化技术可以很高效的处理一些不能难降解的物质,它一般包括强氧化剂氧化(臭氧,过氧化氢),紫外光解、紫外光催化等过程,促使反应进行以使污染物较快的降解。紫外光(UV)降解作为一种简单的高级氧化技术是去除水中污染有机物切实有效的方法,对于解决越来越严重的水源污染问题具有非常现实的意义。目前,国内外人们对吡啶的生物降解进行了有益的探索,已初步确定了吡啶生物降解的途径,并研究了在不同环境条件下(包括厌氧、好氧等)吡啶的生物降解过程,然而,对于吡啶紫外降解的相关研究还是个空白。本文将对低浓度吡啶紫外光降解的一些影响因素进行初步探讨,主要考查紫外辐射强度、pH值、自由基抑制剂、羟基自由基、腐殖酸、碱度及水中常见阴离子对紫外光去除吡啶去除效能的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验药品

吡啶、85%磷酸、氢氧化钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、叔丁醇、过氧化氢、碳酸氢钠,氯化钠、硫酸钠和硝酸钠,均为AR级,甲醇(HPLC级)购自于上海国药集团。

模拟含有吡啶废水:首先取用吡啶并用纯水配置浓度为1000 mg/L的母液置于冰箱中避光保存,在进行实验设计时,将其稀释并配制为20 mg/L的250 mL溶液进行紫外光解实验。

2.2. 仪器表征

吡啶的浓度由岛津的高效液相色谱仪(SPD-15C 检测器, LC-15C 泵)采用外标法进行测试, 其条件设置参数: 紫外检测器波长为 270 nm, 色谱柱为 hypersilODS2 的 C18 柱(250 mm × 4.6 mm × 5 μm), 流动相为甲醇-1%乙酸水溶液($V_{\text{甲醇}}:V_{1\% \text{乙酸水}} = 7:3$), 流速为 1 ml/min, 柱温为 30℃, 进样量为 20 μL。

2.3. 实验过程

本研究用紫外光解装置为一个密闭箱体内, 顶端固定一定数量紫外灯管(254 nm, 8 W, Phillip), 箱体底部放置一个培养皿, 培养皿距离紫外灯管 10 cm。在紫外光解时, 用空气泵向其内液体鼓气。在实验室, 主要控制紫外光辐射强度、pH 值、羟基自由基、自由基抑制剂、水中常见阴离子、碱度及腐殖酸等几种影响因素, 对紫外去除吡啶的去除设计实验。

3. 结果与讨论

3.1. 吡啶紫外光解机理可能性分析

在紫外光解过程中, 吡啶溶液原液为浅黄色, 随着光照时间延长黄色加深, 最后变为黄棕色并伴有少许褐色沉淀。Peng Xu 等[9]提到含氮杂环化合物的降解与其化学结构有关, 在该过程中伴随着含氮杂环的破坏打开, 是个亲电反应过程, 最高占据分子轨道的能量(E_{HOMO})影响着该过程, E_{HOMO} 为负值, 其值越低代表电子与体系的结合度越紧密, 该物质就越难降解, 吡啶的 E_{HOMO} 为 -9.54 eV, 相对于吡啶和咪唑来说更难降解。作者还提到了物质分子结构中含有最充足电荷的反应活性点, 通过半经验 PM3 方法和 GC-MS 测得的中间产物证明了吡啶的活性点在为 6、7、8 位(图 1), 即在这三点吡啶最容易发生化学反应。如前所述, 鉴于吡啶紫外光解的研究较少, 加之本研究检测方法的限制, 故其光解的中间产物和相关机理无可参考, 我们暂且认为其在紫外光照射下, 吡啶从上述 3 个活性点开环, 从而进行下一步的反应, 最终达到矿化。

3.2. 紫外光辐照强度的影响

在紫外光解反应器中, 将 20 mg/L 的吡啶溶液装入培养皿中, 通过调整紫外灯管的数量来控制辐照强度。结果如图 2 所示, 随着辐照强度的增大, 吡啶降解的越快, 这说明在高强度紫外辐照下, 会有更多的吡啶分子发生化学键断裂。但是从能源消耗角度进行考虑, 过高能量的紫外光解可能会带来不必要的浪费, 故在后续的研究中, 紫外光辐照强度控制在 1.1 mW/cm^2 。

3.3. pH 值的影响

不同水体中 pH 值差异较大, 本研究通过调整磷酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠和氢氧化钠浓度来控制体系 pH 值在 3~11 间变化。从图 3 中可以看出, 在中性和酸性条件下, 吡啶的紫外光解速率差异不太明显, 随着 pH 值的下降, 降解速率略有降低。但是当 pH 变成碱性后, 吡啶的紫外光解效率明显提高, 可见偏碱性条件对吡啶紫外光解有促进作用。Heaney. H. 等提到吡啶的 N-H 键在 DMSO 中的 pKa 值为 21, 在强碱作用下极易发生完全去质子化反应[10]。除此之外, 含氮杂化中与氮连接的第一个碳上(图 1 中⑧位)的氢也具有较强的酸性[11]。所以在偏碱性条件和紫外光协同作用下, 含氮杂环更容易被破坏与打开, 从而加速了吡啶的降解。另, 从图 3 可以看出, pH 为 9 和 11 时, 降解效率差异不大, 可以推断虽然碱性环境有利于加速吡啶紫外光解, 但碱性大小不影响含氮杂环的破坏速率。

3.4. 羟基自由基抑制剂的影响

由于许多高级氧化的原理都涉及到羟基自由基($\cdot\text{OH}$)与目标物的直接作用, 所以会考查 $\cdot\text{OH}$ 对反应的

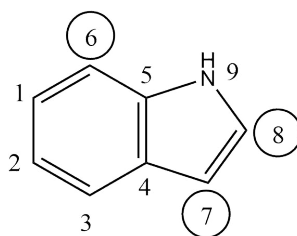


Figure 1. Active sites of indole (location of the atoms are labelled in circle)

图 1. 吲哚活性点图(用圆圈标记的原子)

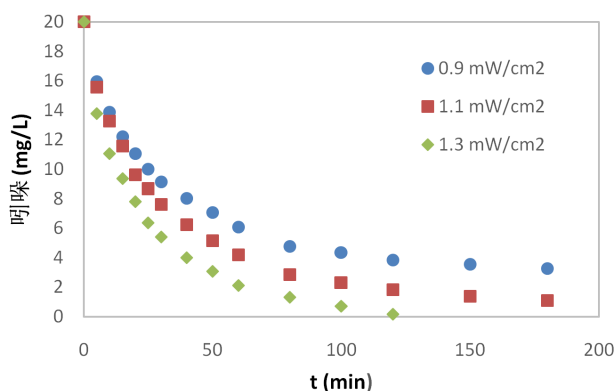


Figure 2. The impact of UV intensities on indole degradation

图 2. 紫外光辐照强度对吲哚降解的影响

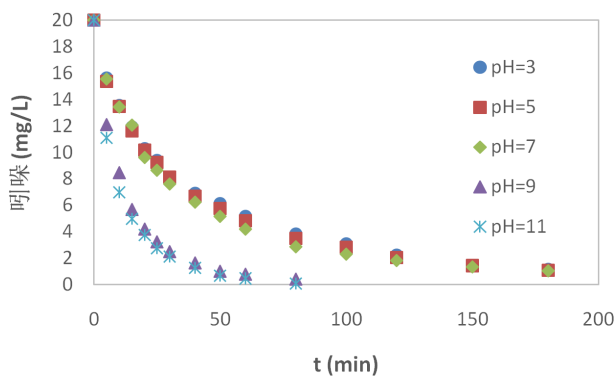


Figure 3. The impact of pH values on indole degradation

图 3. pH 值对吲哚光解的影响

影响, 而叔丁醇作为一种常见的 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂经常被采用。如果紫外光与吲哚的反应机理是由于 $\cdot\text{OH}$ 的产生而氧化了吲哚, 那么随着叔丁醇的加入, 会大大的抑制紫外光对吲哚的去除效果。本实验中涉及三种不同浓度的叔丁醇(500/1000/2000 mg/L), 观察其对吲哚紫外光解的影响。图 4 可以看出叔丁醇在紫外光对吲哚的去除中, 有一定的抑制作用, 但作用不是非常明显, 并且随着叔丁醇的浓度增大其抑制作用变化不大, 这说明吲哚的紫外光解反应过程可能并不是主要由于 $\cdot\text{OH}$ 产生而引起的。

3.5. 过氧化氢的影响

过氧化氢(H_2O_2)作为一种强的氧化剂可以将水中的有机或者无机的毒性污染物氧化成无毒或者较易为微生物分解的化合物。但一般来说, 无机物对 H_2O_2 的反应较有机物快, 且因传质的限制, 水中极微量

的有机物难以被过氧化氢氧化,对于高浓度难降解的有机污染物,仅使用 H_2O_2 效果也不十分理想。而紫外光的引入,大大提高了过氧化氢的处理效果,使其成为一种很具吸引力的废水处理新技术。 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的主要反应机理[12]是在紫外光照射下产生的羟基自由基对有机物的进一步氧化。

在之前对苯并三唑的紫外光解研究中[13],极少量的 H_2O_2 (0.01 mg/L)加入就会明显加速其降解。对于吲哚(见图 5), H_2O_2 的浓度同样进行数量级倍数的增大,但是在一定范围内(0.01~10 mg/L),其对吲哚的降解影响微乎其微。然而当浓度升至 100 mg/L 以上,特别是 1000 mg/L 时在 20 min 内吲哚就快速完成了降解。除此之外,在高浓度 H_2O_2 存在下的吲哚紫外光解过程中溶液颜色逐渐变淡,这与单独紫外光解出现的颜色加深相比完全不同,说明在紫外光作用下,低浓度的 H_2O_2 加入释放的 $\cdot\text{OH}$ 不足以破坏吲哚,只有当 $\cdot\text{OH}$ 浓度累积到一定程度后,才会对吲哚开环产生质变影响,故高浓度的 H_2O_2 加入的吲哚光解是一种以 $\cdot\text{OH}$ 为主导的反应过程。

3.6. 腐殖酸的影响

腐殖酸是动植物遗骸,主要是植物的遗骸,经过微生物的分解和转化,以及一系列的化学过程和积累起来的一类有机物质。它是由芳香族及其多种官能团构成的高分子有机酸,具有良好的生理活性和吸收、络合、交换等功能。腐殖酸在地面水源中含量最高,是水体色度的主要成分,是饮用水处理中主要去除的对象。天然水体中溶解态腐殖质含量一般在 10 mg/L 左右,在溶解有机质中所占比重可高达 90%,是天然水体中最主要的有机物。本研究以腐殖酸代表天然有机物(NOM),向配水中投加一定量的腐殖酸以模拟天然水体,讨论其对吲哚降解的影响。

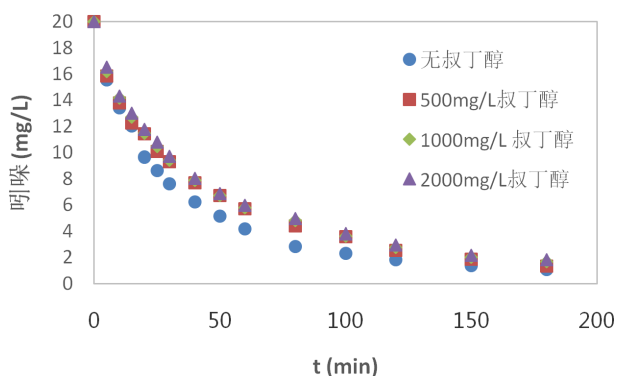


Figure 4. The impact of t-butanol on indole degradation

图 4. 叔丁醇对吲哚光解的影响

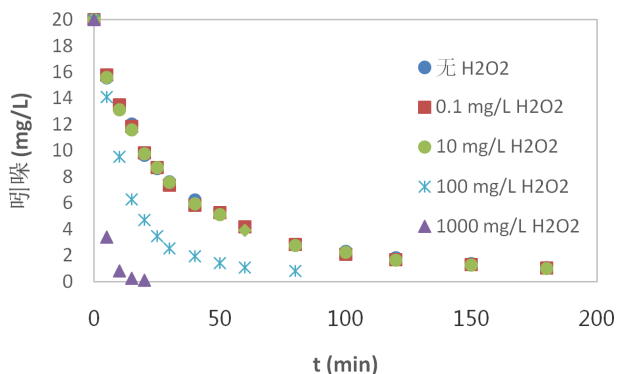


Figure 5. The impact of hydrogen peroxide on indole degradation

图 5. 过氧化氢对吲哚光解的影响

在本研究中,先准确称量一定量腐殖酸在研钵中研碎,然后将其溶于4%氢氧化钠溶液中,在水浴中加热并搅拌24 h使其溶解。溶解完毕后用0.45 μm 的醋酸纤维膜过滤,除掉不溶的成分,最后用盐酸或氢氧化钠调节至中性,定容后即腐殖酸储备液,浓度为500 mg/L(以TOC计)。然后将其分别稀释至1、5、10 mg/L,进行腐殖酸的影响研究。从图6中可以看出,腐殖酸对于吲哚的去除有着明显的抑制作用,随着腐殖酸浓度增加,吲哚的去除率明显降低。这说明水中的腐殖酸对紫外光同样也有强烈的吸收,其会分担部分紫外光照的能量,减缓对吲哚的降解。

3.7. 碱度的影响

在实际水体中,地表水中碱度(以碳酸钙计)一般为几十至几百 mg/L。水中的碱度主要有三类:强碱、弱碱和强碱弱酸盐。水中碱度一般指重碳酸盐碱度、碳酸盐碱度和氢氧化物碱度。这些碱度与水中 pH 值有关,碳酸在水体中有三种型体:碳酸(H_2CO_3)、碳酸氢根(HCO_3^-)、和碳酸根(CO_3^{2-})。本实验中处理的吲哚溶液,在反应过程中实测其 pH 值在6.5~7.5之间,此 pH 值范围内, HCO_3^- 占总碱度的90%以上,因此,此处讨论的主要是 HCO_3^- 碱度的影响。

本文取 HCO_3^- 碱度范围为100~500 mg/L,这样使得碱度足够大,可以足够对 $\cdot\text{OH}$ 进行抑制,并与纯吲哚溶液处理效果进行比较,如图7所示,碳酸氢根的存在对吲哚光解有促进作用,分析原因可能是由于 HCO_3^- 的加入可以使溶液的pH值升高,从而导致吲哚开环,加快吲哚的降解,这一结果与3.3中所述pH值影响结果相吻合。另外,我们也可以看出 HCO_3^- 在100~500 mg/L范围内其浓度大小对吲哚加速降解影响不大。

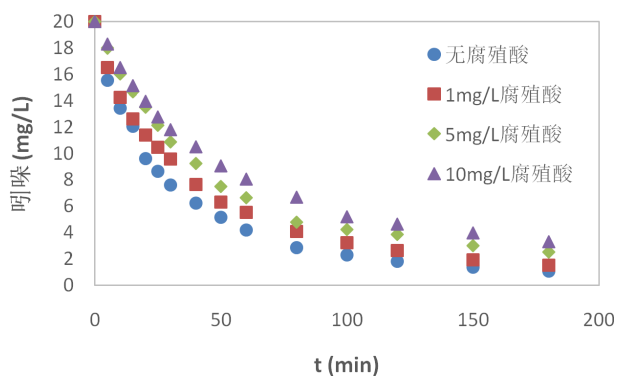


Figure 6. The impact of humic acid on indole degradation

图6. 腐殖酸对吲哚光解的影响

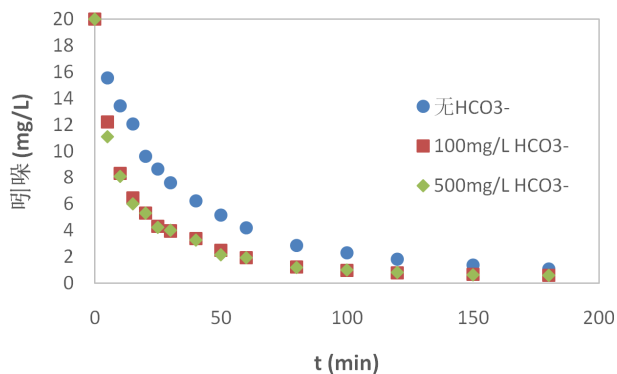


Figure 7. The impact of alkalinity on indole degradation

图7. 碱度对吲哚光解的影响

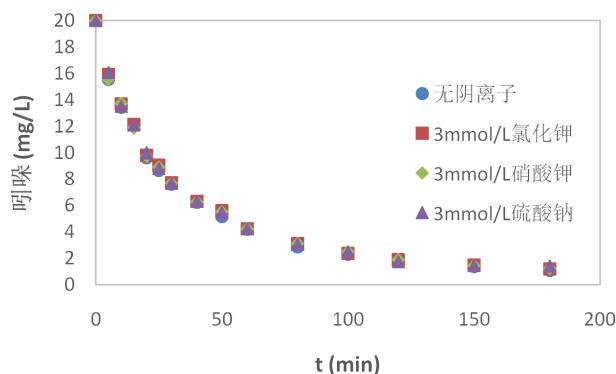


Figure 8. The impact of three ordinary anions on indole degradation

图 8. 三种无机阴离子对吲哚光解的影响

3.8. 常见无机阴离子的影响

硝酸根离子(NO_3^-)、硫酸根离子(SO_4^{2-})、氯离子(Cl^-)为自然水体中常见阴离子,考虑它们分别对吲哚光解影响时,均取 3 mmol/L,基本接近自然水体中的含量,结果如图 8 所示。可以看出,水中无机阴离子的存在,对吲哚的去除并无大影响。

4. 结论

本文首次对吲哚溶液进行紫外光降解研究,主要考查了几种因素对吲哚降解的影响。结果表明,紫外辐射强度、羟基自由基和碱度都会促进吲哚降解,紫外辐射强度越大降解越快,羟基自由基只有达到一定浓度时才会加速吲哚降解,而碱度(HCO_3^-)在 100~500 mg/L 范围内其浓度大小对吲哚加速降解影响不大。自由基抑制剂和腐殖酸均起抑制作用,但着叔丁醇的抑制作用不是非常明显。而常见无机阴离子对吲哚降解影响不大。对于 pH 值而言,当 $\text{pH} \leq 7$ 时其影响不大,当 $\text{pH} > 7$ 时会加速吲哚降解。

基金项目

2016 年度上海师范大学大学生创新创业训练计划项目。

参考文献 (References)

- [1] 宫磊, 徐晓军. 焦化废水处理技术的新进展[J]. 工业水处理, 2011(24): 9-11.
- [2] 张瑜, 江白茹. 钢铁工业焦化废水治理技术研究[J]. 工业安全与环保, 2002(28): 5-7.
- [3] Luthy, R.G. and Harrison, W. (1983) Removal of Organic Contaminants from Coal Conversion Process Condensates. *Water Pollution Control Federation*, **55**, 196-207.
- [4] Merabet, S., Bouzaza, A. and Wolbert, D. (2009) Photocatalytic Degradation of Indole in a Circulating up Flow Reactor by UV/TiO₂ Process-Influence of Some Operating Parameters. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1244-1249. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.047>
- [5] 李咏梅, 赵建夫, 顾国维. 含氮杂环化合物在厌氧和缺氧条件下的降解研究[J]. 上海环境科学, 2003(22): 86-88.
- [6] 马娜, 李咏梅, 顾国维. 含氮杂环化合物吲哚的缺氧降解性能研究[J]. 上海环境科学, 2003(22): 734-737.
- [7] Qian, Y., Wen, Y. and Zhang, H. (1994) Efficiency of Pre-Treatment Methods in the Activated Sludge Removal of Refractory Compounds in Coke-Plant Wastewater. *Water Research*, **28**, 701-710. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90150-3](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(94)90150-3)
- [8] 何苗, 张晓健, 瞿福平, 顾夏声. 杂环化合物好氧生物降解性能与其化学结构相关性的研究[J]. 中国环境科学, 1997(17): 199-202.
- [9] Xu, P., Han, H., Zhuang, H., Hou, B., Jia, S., Wang, D., Li, K. and Zhao, Q. (2015) Anoxic Degradation of Nitrogen-

- ous Heterocyclic Compounds by Activated Sludge and Their Active Sites. *Journal of Environmental Sciences*, **31**, 221-225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.034>
- [10] Heaney, H. and Ley, S.V. (1974) 1-Benzylindole. *Organic Syntheses*, **54**, 58. <http://dx.doi.org/10.15227/orgsyn.054.0058>
- [11] Bergman, J. and Venemalm, L. (1992) Efficient Synthesis of 2-Chloro-, 2-Bromo-, and 2-Iodoindole. *The Journal of Organic Chemistry*, **57**, 2495-2497. <http://dx.doi.org/10.1021/jo00034a058>
- [12] Weiss, J. (1952) The Free Radical Mechanism in the Reactions of Hydrogen Peroxide. *Advances in Catalysis*, **4**, 343-365. [http://dx.doi.org/10.1016/s0360-0564\(08\)60618-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0360-0564(08)60618-5)
- [13] 王李婷, 陈娅, 杜林泽, 周洋, 谢钰蓉, 单树楠, 张永明. 苯并三唑紫外光解影响因素的研究[J]. 自然科学, 2015(3): 105-112.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ojs@hanspub.org