

阻垢剂的可生物降解性研究

魏刚 许亚男 熊蓉春*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 参照 OECD 301B 标准, 以降解过程中的二氧化碳生成量作为表征指标, 研究了五种常用阻垢剂和两种新型阻垢剂的可生物降解性, 得出了阻垢剂的可生物降解性数据、生物降解规律及聚合物分子结构与可生物降解性的关系。研究结果表明, 增加聚羧酸阻垢剂分子结构中羧基的数目、酯基支链以及向主链中插入氮、氧元素, 均可提高其可生物降解性, 后两种方法特别有效。

关键词: 阻垢剂; 聚羧酸; 分子结构; 可生物降解性

中图分类号: TQ 085.4

阻垢剂广泛用于锅炉水处理和循环冷却水处理过程中, 在节约用水、安全生产和环境保护方面起着重要作用。目前国内外普遍应用的阻垢剂主要是聚羧酸盐类和有机膦酸盐类。对这些阻垢剂的研究, 一般都着重在提高阻垢性能方面。随着“绿色化学”^[1]概念的提出, 阻垢剂的分子设计、研制、生产与应用也必须考虑与自然环境的相容性, 不能在环境中长期积累而成为环境不可控制的污染物。因此, 可生物降解性已经成为评价阻垢剂性能的一个新的重要标准。然而, 对于大多数阻垢剂, 尚缺乏可生物降解性的研究和可供参考的数据。本文参照国际上广泛采用的 OECD 301B 标准^[2], 对五种常用阻垢剂与两种新型阻垢剂的可生物降解性进行了评价, 并探讨了阻垢剂分子结构与可生物降解性之间的关系。

1 实验部分

1.1 实验药品

聚丙烯酸(PAA), 丙烯酸-丙烯酸甲酯-丙烯酸羟乙基酯共聚物(AA-MAA-HEA), 丙烯酸-丙烯酸羟丙基酯共聚物(AA-HPA), 马来酸酐-丙烯酸共聚物(MA-AA), 均为工业品, 北京通州水处理剂厂; 水解聚马来酸酐(HPMA), 瑞士 Ciba 公司; 聚天冬氨酸(PASP), 聚环氧琥珀酸(PESA), 自制^[3,4]。

1.2 可生物降解性的测定

1.2.1 接种菌液 将 100 g 菜园土放入 1 000 mL 去氯水中, 搅拌后沉淀 30 min。用粗滤纸过滤, 弃去最初 200 mL 滤液, 其余滤液备用。

1.2.2 营养盐及其用量 有机物生物降解所需的无机营养盐为: 磷酸盐缓冲液(每升水中含 KH_2PO_4 8.5 g, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 28.5 g, Na_2HPO_4 17.7 g, NH_4Cl 1.7 g), 氯化钙溶液(每升水中含 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 27.5 g), 硫酸镁溶液(每升水中含 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 21.5 g), 氯化铁溶液(每升水中含 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.25 g)及维生素溶液(每升水中含酵母膏 150 mg)。在实验中, 以上营养盐溶液体积浓度均为 1 mL/L。

1.2.3 生物降解实验 在 2 000 mL 已加入营养盐的溶液中加入一定量的阻垢剂, 使溶液中受试阻垢剂完全降解的理论生成量 $n(\text{CO}_2)$ 为 10 mmol, 再加入 1 mL 接种液。将以上配制好的反应液置于 25 的恒温水浴中, 以 12 L/h 的流量通入不含 CO_2 的空气, 生物降解的实际生成量 $n(\text{CO}_2)$ 由 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 吸收后用标准盐酸溶液滴定。受试物的降解率按下式计算:

$$\text{降解率} = \frac{n(\text{CO}_2)_{\text{实际}}}{n(\text{CO}_2)_{\text{理论}}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 受试阻垢剂的可生物降解性

阻垢剂的可生物降解性的实验结果见表 1。在试验条件下, 7 种阻垢剂的降解性从难到易的顺序已在表中排出。根据实验结果并参考 OECD 标

收稿日期: 2000-11-22

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(96-A12-08-04-05)

第一作者: 男, 1944 年生, 教授

* 通讯联系人

因而降解性能得到显著提高。后两种物质的分子结构同 PAA 的分子结构相比,其显著特点就是分子链节中羧基的数目有所增加,可见,增加分子链中羧基数目对提高生物降解性能有利。

2.3 聚羧酸分子中酯基支链的影响

图 2 是 AA 的二元和三元共聚物以及 PAA 的生物降解性能曲线。AA 二元聚合物与三元聚合物产生的 CO_2 量比接种物所产生的 CO_2 量要大,但在反应的后阶段其 PCD 曲线基本上与接种物和聚丙烯酸的 PCD 曲线平行,表明受试阻垢剂在实验后期产生的 CO_2 量几乎与微生物内源呼吸产生的 CO_2 量相当,即生物降解过程已经几乎不再进行。

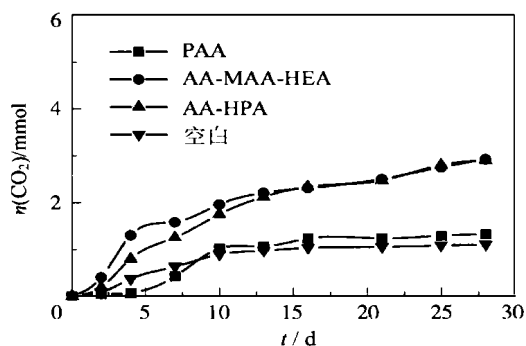
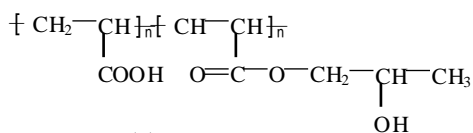


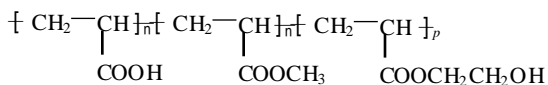
图 2 AA-HPA、AA-MAA-HEA 的可生物降解性

Fig. 2 The biodegradability of AA-HPA and AA-MAA-HEA

从共聚物(4)、(5)的分子结构看,与 AA 相比,两者均引入了带有酯基基团的支链,新官能团改变了分子链上电子云的分布,产生较大的电子离域,有利于生物反应的进行。在 AA-HPA 共聚物的降解过程中,可以认为生物作用首先发生在 HPA 的支链中,而降解的产物中可能还会含有大段的 PAA 链节,因而难以进一步降解。实验结果也表明,该物质降解的速度越来越慢,降解的程度也不是很高。对于 AA-MAA-HEA 也有类似的过程,由于分子链中含酯基支链数目增多,所以降解性能稍好一些。因此,酯基支链对生物降解性能有促进作用,但由于位于支链位置,所以增强的效果不是很显著。



(4) AA-HPA



(5) AA-MAA-HEA

2.4 向聚羧酸分子主链中插入氮的降解作用

图 3 是 PASP 的生物降解性能曲线。可以看出,这种阻垢剂的可生物降解性很好。虽然在实验初期降解率不很高,但在随后的时间内产生的 CO_2 量迅速增多。这一实验结果说明,PASP 的降解需要一个短期驯化过程。

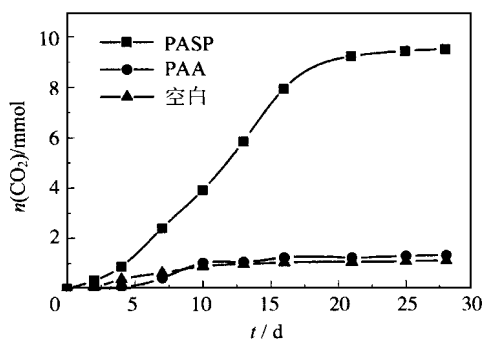
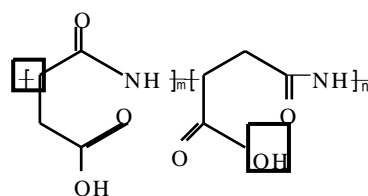


图 3 PASP 的可生物降解性

Fig. 3 The biodegradability of PASP

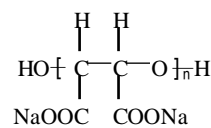
PASP 是一种聚氨基酸,分子链中含有、两种异构体,结构如(6)。它具有非常好的生物降解性能,且、异构体的含量对降解性能无影响^[9]。同样是聚羧酸,PAA 不能降解而 PASP 的生物降解性能却非常好,这可能与分子链中插入了 N 原子有很大的关系。



(6) PASP

2.5 向聚羧酸分子主链中插入氧的降解作用

向聚羧酸分子主链中插入氧,可得到聚氧羧酸,其典型代表是 PESA。从结构式(7)可见,PESA 的分子中无氮无磷,不会引起水体的富营养化,这对环境保护是极为有利的^[4]。试验结果表明,PESA 的可生物降解性也非常好(图 4)。



(7) PESA

PESA 在降解前也需要一个短期的驯化时间,随后生物降解过程进行得很迅速,并且 CO_2 产生量与时间基本上呈直线性变化,具有良好的可生物降

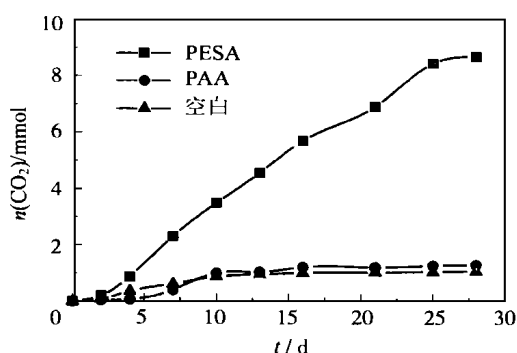


图4 PESA的可生物降解性

Fig. 4 The biodegradability of PESA

解性。

与 PAA 相比, PESA 的每个聚合单元多了一个羧基基团, 且在主链上多了一个氧原子。其降解性能大大提高的试验结果说明, 氧原子的插入有利于生物降解性能的提高。

3 结 论

采用 OECD 301B 标准, 通过试验研究, 得出五种常用阻垢剂和两种新型阻垢剂的可生物降解性数据。其中, PAA 难降解; AA-HPA、AA-MAA-HEA 和 HPMA 可降解; MA-AA、PESA 和 PASP 易降解。

向难降解的聚丙烯酸分子链中增加羧基基团可能会对生物降解性能有促进作用。向难降解的聚羧酸分子中增加酯基支链会促进降解, 但效果不很明

显; 向难降解的聚羧酸分子主链中插入氧原子或氮原子, 可使其可生物降解性大大提高。

参 考 文 献

- [1] 熊蓉春. 绿色化学与 21 世纪水处理剂发展战略. 环境工程, 2000, 18(2): 22~25
- [2] OECD. OECD Guideline for testing of chemicals. 1992. 18
- [3] 熊蓉春, 董雪玲, 魏 刚. 绿色生物高分子聚天冬氨酸的合成及其阻垢性能研究. 工业水处理, 2001, 21(1): 17~20
- [4] 熊蓉春, 魏 刚, 周 娣. 绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸的合成. 工业水处理, 1999, 19(3): 11~13
- [5] 陈勇生, 陈丽侠. 32 种芳香化合物好氧生物降解性表征. 环境化学, 1997, 16(1): 43~48
- [6] 戴树桂, 庄源益. 合成有机物结构-生物降解性关系的研究. 环境化学, 1995(4): 357
- [7] Dias F F, Alexander M. Effect of Chemical Structure on the Biodegradability of Aliphatic Acids and Alcohols. Appl Environ Microbiol, 1971, 22(6): 1114~1118
- [8] Niemi G J, Veith G D, Regal R R, et al. Structural Features Associated with Degradable and Persistent Chemicals. Environ Toxicol Chem, 1987, 6: 515~527
- [9] Ross R J, Kim C, Shannon J E. Polyaspartate Scale Inhibitors-Biodegradable Alternatives to Polyacrylates. Materials Performance, 1997, 36(4): 53~57

A study on biodegradability of scale inhibitors

WEI Gang XU Ya-nan XIONG Rong-chun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: According to OECD 301B standard, the biodegradability of five common and two new types of scale inhibitor were studied by using the production of carbon dioxide (PCD) as a token. The data and rules of the biodegradability, and the relation between the molecular structure of polymer and the biodegradability were also obtained. Increasing the number of carboxyl group or ester branched chain, as well as inserting nitrogen or oxygen element into the backbone of the molecules of polycarboxylates could improve their biodegradability, and the latter was especially effective.

Key words: scale inhibitor; polycarboxylate; molecular structure; biodegradability