

水体系中 EDTA-Fe(II)/K₂S₂O₈ 降解敌草隆的研究

张金凤, 杨曦*, 郑伟, 孔令仁, 王联红

(南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 对水体系中 EDTA-Fe(II)/K₂S₂O₈ 降解敌草隆的方法进行了研究. 在综合考虑经济性和降解率的前提下, 提出了反应的最佳条件: K₂S₂O₈ 初始浓度为 2.0 mmol·L⁻¹, Fe(II)初始浓度为 1.0 mmol·L⁻¹, EDTA 初始浓度为 0.5 mmol·L⁻¹, 反应时间为 300 min, pH = 7.0, 最终 0.1 mmol·L⁻¹ 敌草隆降解率可达 67.6%. 同时, 采用分子探针竞争实验鉴定了体系中产生的硫酸根自由基和羟基自由基, 并采用 LC/MS 法鉴定了敌草隆的主要降解产物, 从而探讨了敌草隆在 EDTA-Fe(II)/K₂S₂O₈ 体系中可能的降解途径.

关键词: 敌草隆; 过硫酸钾; Fe(II); EDTA; 硫酸根自由基; 羟基自由基

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2008)05-1239-05

Degradation of Diuron by Persulfate Oxidation Activated by EDTA-Ferrous Ion in Aqueous System

ZHANG Jin-feng, YANG Xi, ZHENG Wei, KONG Ling-ren, WANG Lian-hong

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The method of diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] degradation by persulfate oxidation activated by EDTA-ferrous ion in aqueous system was conducted. Based on both of the degradation performance and the operating costs, optimal reaction condition was proposed. Operating at K₂S₂O₈ initial concentration 2.0 mmol·L⁻¹, Fe(II) initial concentration 1.0 mmol·L⁻¹, EDTA initial concentration 0.5 mmol·L⁻¹, reaction time 300 min and pH = 7.0, about 67.6% of 0.1 mmol·L⁻¹ diuron was degradation. Hydroxyl radicals and sulfate radicals produced in the system were determined by molecular probes (ethanol and *tert*-butanol) methods. The degradation products of diuron were identified with LC/MS methods and the degradation pathways of diuron were discussed.

Key words: diuron; persulfate; ferrous ion; EDTA; sulfate radical; hydroxyl radical

硫酸根自由基(SO₄^{·-})因其氧化性与羟基自由基(·OH)相当^[1], 近年来在降解有机污染物方面的应用开始引起关注^[2]. 通常, 可以通过过渡金属离子(如二价 Fe)与过硫酸钾反应生成 SO₄^{·-}^[3]. 敌草隆[N-(3,4-二氯苯基)-N', N'-二甲基脲, Diuron]是一种常见的除草剂, 在土壤、水体中有较高的残留量, 且具有一定的环境效应^[4].

为了促进 SO₄^{·-} 的高效生成, 有必要控制体系中亚铁的形态^[5,6]. 本实验选择体系的初始 pH 值为 7.0, 以 EDTA 作为螯合剂^[7], 研究了 EDTA-Fe(II)/K₂S₂O₈ 体系中 K₂S₂O₈、Fe(II)、EDTA 初始浓度对敌草隆降解率的影响, 采用分子探针的竞争性实验鉴定了体系中的活性中间体, 并用 LC/MS 法鉴定了敌草隆的主要降解产物, 初步探讨了敌草隆在 EDTA-Fe(II)/K₂S₂O₈ 体系中可能的降解途径.

1 材料与方法

1.1 试剂

敌草隆, 分析纯, Sigma-Aldrich 公司; K₂S₂O₈, 分

析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; FeSO₄·7H₂O, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; EDTA, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 乙醇, 分析纯, 南京化学试剂有限公司; 叔丁醇, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 敌草隆的降解

在 250 mL 的玻璃反应器中, 先加入 50 mL 0.3 mmol·L⁻¹ 的敌草隆溶液, 然后加入 50 mL 的 EDTA-Fe(II)溶液, 最后加入 50 mL 的 K₂S₂O₈ 溶液, 磁力搅拌器搅拌, 一定时间取样, 测定敌草隆的浓度.

1.2.2 活性中间体的分子探针竞争实验

在最佳反应条件下, K₂S₂O₈ 溶液加入前, 以 500/1(醇/氧化剂)的摩尔比^[8]分别加入过量的乙醇和叔丁醇到反应体系中, 一定时间取样, 测定敌草隆

收稿日期: 2007-05-21; 修订日期: 2007-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578074, 20207004)

作者简介: 张金凤(1982~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染防治化学.

* 通讯联系人, E-mail: yangxi@nju.edu.cn

的浓度.

1.3 分析方法

HPLC 测定敌草隆浓度,其检测条件为:Agilent 1100 型高效液相色谱;Discovery C₁₈ 柱(150 mm×4.5 mm,5 μm);柱温 30℃;流速 1 mL·min⁻¹^[9,10];流动相为甲醇/水(体积比)=70/30^[11];紫外检测波长 254 nm^[12].

LC/MS 鉴定敌草隆降解产物:从玻璃反应器中取 10 mL 反应液,用 10 mL 乙醚萃取 3 次,合并萃取液,旋转蒸发至近干,加入 1.00 mL 甲醇,进行 LC/MS 分析(Thermo(美国)LCQ Advantage MAX).色谱条件:Agilent Zorbax RX-C₁₈ 柱(2.1 mm×150 mm, 5 μm);流动相为甲醇/水(体积比)=70/30;流速 0.2 mL·min⁻¹;柱温 30℃;进样量 10 μL.质谱条件:ESI (+/-)离子源;喷雾电压 5.00 kV;毛细管电压 45 V;毛细管温度 175℃;鞘气流速 18 单位;毛细管温度 275℃,毛细管电压 19 V.

2 结果与讨论

2.1 EDTA 初始浓度对敌草隆降解的影响

初始 pH = 7.0, 在 [diuron] = 0.1 mmol·L⁻¹、[K₂S₂O₈] = 2.0 mmol·L⁻¹、[Fe(Ⅱ)] = 1.0 mmol·L⁻¹ 条件下,改变 EDTA 初始浓度,敌草隆降解率变化如图 1 所示.从图 1 可以看出,随着 EDTA 初始浓度增加,敌草隆降解率也相应增加,尤其当 EDTA 初始浓度为 0.5 mmol·L⁻¹ 时,反应 300 min 后,敌草隆降解率达到 67.6%,而当 EDTA 初始浓度增加到 1.0 mmol·L⁻¹ 和 2.0 mmol·L⁻¹ 时,敌草隆降解率反而减小到 59.3%和 24.1%,可能是由于过量的 EDTA 和敌草隆竞争 SO₄^{·-},从而引起敌草隆降解率下降.因此确定 EDTA 加入量为 0.5 mmol·L⁻¹.

2.2 Fe(Ⅱ) 初始浓度对敌草隆降解的影响

初始 pH = 7.0, 在 [diuron] = 0.1 mmol·L⁻¹、[K₂S₂O₈] = 2.0 mmol·L⁻¹、[EDTA] = 0.5 mmol·L⁻¹ 条件下,改变 Fe(Ⅱ) 初始浓度,敌草隆降解率变化如图 2 所示.从图 2 可以看出,随着 Fe(Ⅱ) 初始浓度增加,敌草隆降解率也相应增加,尤其当 Fe(Ⅱ) 初始浓度为 1.0 mmol·L⁻¹ 时,反应 300 min 后,敌草隆降解率达到 67.6%,而当 Fe(Ⅱ) 初始浓度增加到 2.0 mmol·L⁻¹ 时,敌草隆降解率并没有增加,反而减小到 37.5%.Fe(Ⅱ) 初始浓度进一步增加不但没有促进反而抑制了敌草隆降解,这个现象与 Liang 等^[3] 的实验结果类似,他们认为过量的未整合态 Fe(Ⅱ)

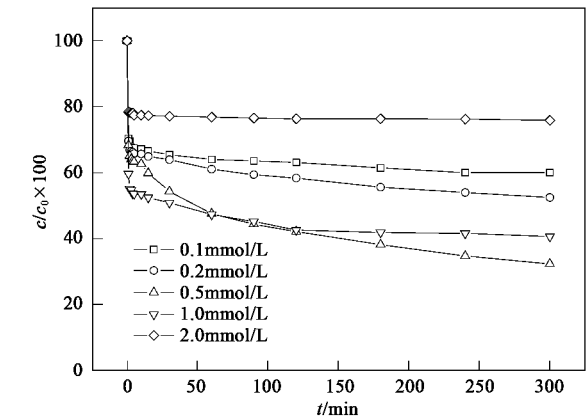


图 1 EDTA 初始浓度对敌草隆降解的影响
Fig.1 Influence of EDTA initial concentration on diuron degradation

和敌草隆竞争 SO₄^{·-}, 同时发现过量的未整合态 Fe(Ⅱ)使过硫酸盐消耗增加.因此确定 Fe(Ⅱ)加入量为 1.0 mmol·L⁻¹.

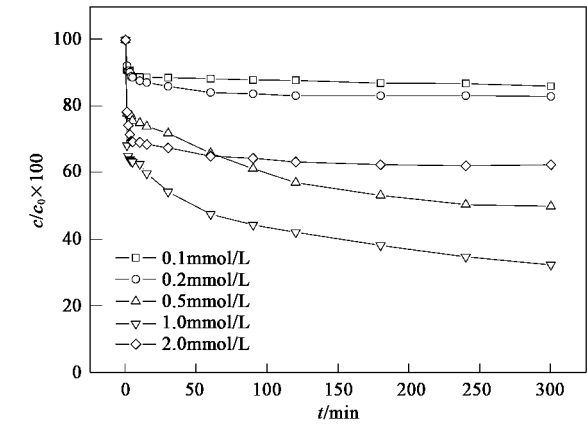


图 2 Fe(Ⅱ) 初始浓度对敌草隆降解的影响
Fig.2 Influence of Fe(Ⅱ) initial concentration on diuron degradation

2.3 EDTA/Fe(Ⅱ) 摩尔比恒定下摩尔加入量对敌草隆降解的影响

初始 pH = 7.0、[diuron] = 0.1 mmol·L⁻¹、[K₂S₂O₈] = 2.0 mmol·L⁻¹, 同时固定 EDTA/ Fe(Ⅱ) 的摩尔比为 1/2, Fe(Ⅱ) 初始浓度从 0.1 mmol·L⁻¹ 增加到 2.0 mmol·L⁻¹, 敌草隆降解率变化如图 3 所示. 与图 2 比较发现, 在 Fe(Ⅱ) 初始浓度相同条件下, 固定 EDTA/ Fe(Ⅱ) 摩尔比时, 敌草隆降解率要相对高些. 因此适当加入整合剂 EDTA 有助于敌草隆降解.

2.4 K₂S₂O₈ 初始浓度对敌草隆降解的影响

初始 pH = 7.0, 在 [diuron] = 0.1 mmol·L⁻¹、[EDTA] = 0.5 mmol·L⁻¹、[Fe(Ⅱ)] = 1.0 mmol·L⁻¹

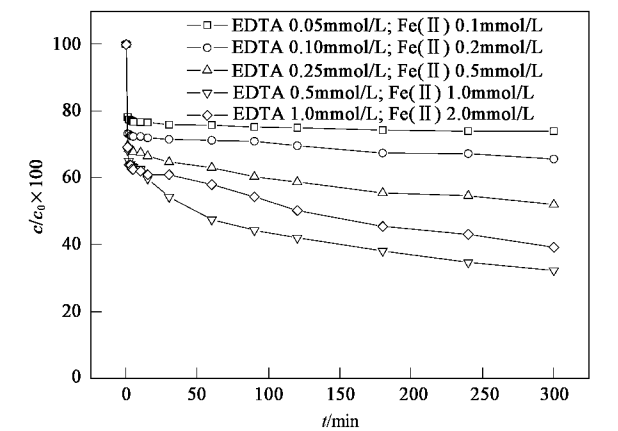


图3 固定 EDTA/ Fe(Ⅱ) 摩尔比, 改变摩尔加入量对敌草隆降解的影响

Fig.3 Influence of addition at a fixed EDTA/ Fe(Ⅱ) molar ration on diuron degradation

条件下, 改变 K₂S₂O₈ 初始浓度, 敌草隆降解率变化如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 随着 K₂S₂O₈ 初始浓度增加, 敌草隆降解率也相应增加, 尤其当 K₂S₂O₈ 初始浓度为 2.0 mmol·L⁻¹ 时, 反应 300 min 后, 敌草隆降解率达到 67.6%, 而当 K₂S₂O₈ 初始浓度增加到 3.0 mmol·L⁻¹ 时, 敌草隆降解率达到 69.9%, 敌草隆的降解率增加很小. 从经济角度考虑, 确定 K₂S₂O₈ 加入量为 2.0 mmol·L⁻¹.

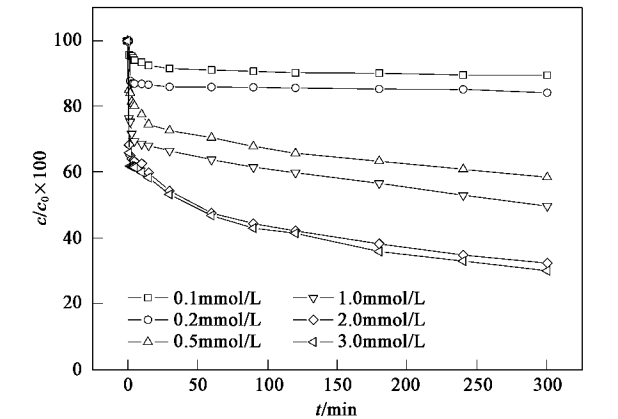


图4 K₂S₂O₈ 初始浓度对敌草隆降解的影响

Fig.4 Influence of K₂S₂O₈ initial concentration on diuron degradation

2.5 活性中间体的鉴定

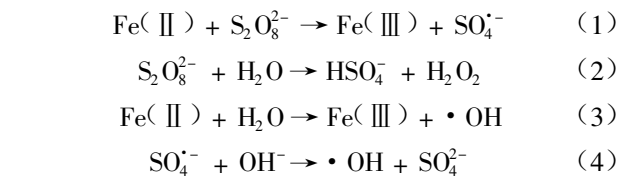
为了鉴定 EDTA-Fe(Ⅱ)/K₂S₂O₈ 体系中生成的自由基, 采用 Mulle 等^[13,14] 的方法, 即利用自由基与特定分子探针之间的反应速率差异来判断自由基存在的可能性. 研究表明^[15], 乙醇(Et-OH)与 SO₄⁻ 反应速率常数(*k*₁)为 1.6 × 10⁷ ~ 7.7 × 10⁷ L/(mol·s),

与·OH反应速率常数(*k*₂)为 1.2 × 10⁹ ~ 2.8 × 10⁹ L/(mol·s), *k*₁ 与 *k*₂ 比较接近; 而叔丁醇(TBA)与 SO₄⁻ 的反应速率常数(*k*₃)为 4.0 × 10⁵ ~ 9.1 × 10⁵ L/(mol·s), 与·OH的反应速率常数(*k*₄)为 3.8 × 10⁸ ~ 7.6 × 10⁸ L/(mol·s), *k*₄ 几乎是 *k*₃ 的1 000倍. 因此向 EDTA-Fe(Ⅱ)/K₂S₂O₈ 体系中加入过量叔丁醇, 通过比较敌草隆前后降解率的变化可以鉴定体系中是否有·OH生成; 向 EDTA-Fe(Ⅱ)/K₂S₂O₈ 体系中加入过量乙醇, 通过与加入叔丁醇体系的比较可以排除·OH的影响, 从而鉴定体系中是否有 SO₄⁻ 生成.

在反应最佳条件下, 向 EDTA-Fe(Ⅱ)/K₂S₂O₈ 体系中以 500/1 的摩尔比分别加入过量的叔丁醇和乙醇, 结果见表 1. 结果表明, 体系中加入过量的叔丁醇和乙醇后敌草隆的降解率明显受到抑制. 加入叔丁醇后, 敌草隆的降解率从 67.6% 下降到 30.3%, 表明体系中有·OH生成; 加入乙醇后, 敌草隆的降解率从 67.6% 下降到 13.9%, 抑制效果明显强于叔丁醇, 表明体系中还有 SO₄⁻ 生成.

表 1 加入叔丁醇和乙醇对敌草隆降解的影响			
Table 1 Influence of <i>tert</i> -butanol and ethanol addition on diuron degradation			
反应时间 /min	不加淬灭剂敌草隆的降解率/%	加入淬灭剂后敌草隆的降解率/%	
		TBA	Et-OH
60	52.4	28.7	11.9
120	67.6	29.8	12.7
180	57.8	30.2	12.9
240	61.8	30.3	13.9
300	65.2	30.3	13.9

EDTA-Fe(Ⅱ)/K₂S₂O₈ 体系中生成的·OH和 SO₄⁻ 具有强氧化能力, 能够降解敌草隆. 其中 SO₄⁻ 是由 Fe(Ⅱ) 与 K₂S₂O₈ 反应生成的(式 1). ·OH 的生成主要有 2 个途径: ① K₂S₂O₈ 在酸性条件(pH 为 3~7)下水解生成了 H₂O₂(式 2)^[4], 然后 H₂O₂ 与 Fe(Ⅱ) 发生 Fenton 反应生成·OH(式 3); ② 体系中生成的 SO₄⁻ 通过链传递过程生成·OH(式 4)^[16].



2.6 敌草隆在 EDTA-Fe(Ⅱ)/K₂S₂O₈ 体系中的降解机理

敌草隆在 EDTA-Fe(Ⅱ)/K₂S₂O₈ 体系中的降解产物经过 LC/MS 分析, 产物主要为图 5 中的

I [m/z 195, 181, 179, 163]、 II [m/z 215, 143, 72]、
III [m/z 219, 127, 162]、 IV [m/z 246, 217, 188, 202]、
V [m/z 264, 217].

根据分析结果, 提出敌草隆在 EDTA-Fe(II)/
K₂S₂O₈ 体系中的降解途径, 如图 5 所示. 在 EDTA-Fe
(II)/K₂S₂O₈ 体系中, Fe(II) 与 K₂S₂O₈ 反应生成

SO₄⁻, 同时 Fe(II) 与 K₂S₂O₈ 水解产生的 H₂O₂ 反应
生成·OH. 生成的自由基进攻敌草隆分子结构上 2
个不同的位置: 第一, 进攻苯环上的氯原子生成相应
的羟基化合物 I 和 II; 第二, 进攻二甲基脲基团上的
甲基生成相应的醛类和羧酸类降解产物 (III, IV,
V).

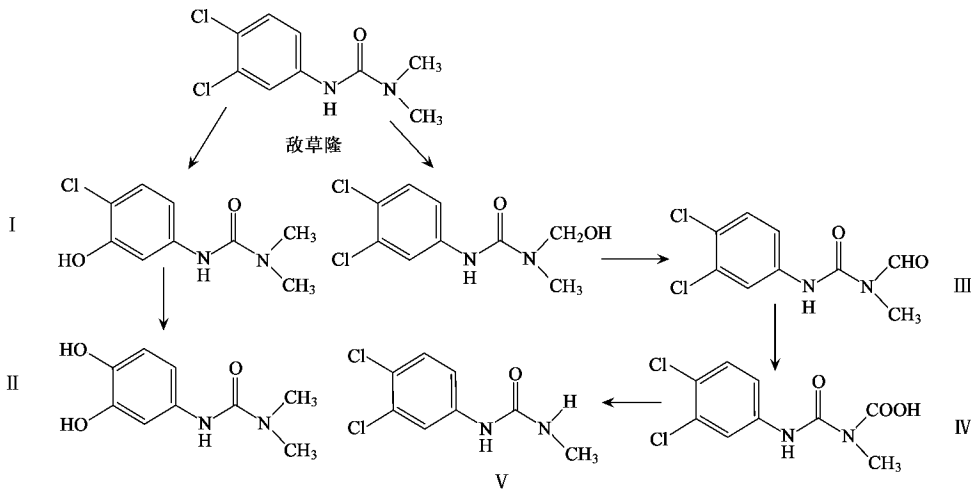


图 5 敌草隆在 EDTA-Fe(II)/K₂S₂O₈ 体系中的可能降解途径

Fig.5 Proposed degradation pathway of diuron in EDTA-Fe(II)/K₂S₂O₈ system

3 结论

(1)EDTA-Fe(II)/K₂S₂O₈ 体系能够有效地降解
敌草隆, 在初始 pH = 7.0、K₂S₂O₈·Fe(II)和 EDTA 的
初始浓度分别为 2.0、1.0 和 0.5 mmol·L⁻¹时, 反应
300 min 后, 0.1 mmol·L⁻¹ 敌草隆的降解率达到
67.6%

(2)采用叔丁醇和乙醇作为分子探针, 鉴定了
EDTA-Fe(II)/K₂S₂O₈ 体系中生成的 SO₄⁻ 和·OH, 但是
自由基的量化还有待于进一步研究.

(3)EDTA-Fe(II)/K₂S₂O₈ 体系中生成的自由基
进攻敌草隆分子结构苯环上的氯原子和二甲基脲基
团, 分别生成相应的羟基化合物和相应的醛类和羧
酸类降解产物.

参考文献:

[1] Eberson L. Electron transfer reactions in organic chemistry[M].
Berlin: Springer-Verlag, 1987.
[2] Liang C, Bruell C J, Marley M C, *et al.* Thermally activated
persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1, 1, 1-
trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurry [J]. Soil
Sediment Contam, 2003, 12(2): 207-228.

[3] Liang C, Bruell C J, Marley M C, *et al.* Persulfate oxidation for in
situ remediation of TCE (I) Activated by ferrous ion with and
without a persulfate-thiosulfate redox couple [J]. Chemosphere,
2004, 55: 1213-1223.
[4] Giacomazzi S, Cochet N. Environmental impact of diuron
transformation: a review [J]. Chemosphere, 2004, 56: 1021-1032.
[5] Pignatello J J, Baehr K. Ferric complexes as catalysts for “ Fenton ”
degradation of 2, 4-D and metolachlor in soil [J]. J Environ Qual,
1994, 23: 365-370.
[6] Pignatello J J, Day M. Mineralization of methyl parathion insecticide
in soil by hydrogen peroxide activated with iron(III)-NTA or-HEIDA
complexes [J]. Hazard Waste Hazard Mater, 1996, 13(2): 237-
244.
[7] Liang C, Bruell C J, Marley M C, *et al.* Persulfate oxidation for in
situ remediation of TCE (II) Activated by chelated ferrous ion [J].
Chemosphere, 2004, 55: 1225-1233.
[8] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the
interaction of transition metals with common oxidants [J]. Environ
Sci Technol, 2004, 38: 3705-3712.
[9] 陈樱玉. 敌草隆的液相色谱分析 [J]. 化工技术与开发,
2006, 35(6): 19-20.
[10] 赵进英, 辛晔华, 郭英娜, 等. 固相萃取富集-高效液相色谱法
分离检测水中 3 种苯脲除草剂 [J]. 分析化学研究简报,
2004, 32(7): 939-942.

- [11] Paterlini W C, Nogueira R F P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D [J]. Chemosphere, 2005, **58**: 1107-1116.
- [12] Trocewicz J. Determination of herbicides in surface water by means of a supported liquid membrane technique and high-performance liquid chromatography [J]. Chemosphere, 1996, **725**: 121-127.
- [13] Muller J G, Hickerson R P, Perez R J, *et al.* DNA damage from sulfite autoxidation catalyzed by a nickel(II) peptide [J]. Am Chem Soc, 1997, **119**(7): 1501-1506.
- [14] Stemmler A J, Burrows C J. Guanine V S. Deoxyribose damage in DNA oxidation mediated by vanadium(IV) and vanadi565um(V) complexes [J]. Biol Inorg Chem, 2001, **6**: 100-106.
- [15] Hayon E, Treinin A, Wilf J. Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems SO₂⁻, SO₃⁻, SO₄⁻, and SO₅⁻ radicals [J]. Am Chem Soc, 1972, **94**(1): 47-57.
- [16] Neta P, Huie R E. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. J Phys Chem Ref Data, 1988, **17**(3): 1027-1284.