

DOI: 10.3876/j.issn.1000-1980.2009.03.010

氧气浓度对 EB 法处理 2,4-D 的影响

倪利晓^{1,2}, 李时银³

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;

2. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 3. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

摘要:通过高能电子束辐照(high-energy electron beam, EB)法研究了氧气浓度对 2,4-D 降解的影响, 结果表明:与饱和空气条件下对比,辐照过程中充入氧气明显提高 2,4-D 的降解效率,在饱和氧气和 4 kGy 的辐照剂量条件下,2,4-D 去除率达到 92.5%, Cl^- 释放量为 30.0 ~ 35.4 mg/L, TOC 去除率为 22.9%。辐照过程中溶液的 pH 值与辐照剂量和氧气浓度关系不明显,均由 9 降为 4 左右。

关键词:高能电子束辐照; EB; 2,4-D; 氧气; 辐照

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-1980(2009)03-0290-04

农药 2,4-D(2,4-dichlorophenoxyacetic acid)是最广泛使用的杀虫剂、除莠剂和植物生长调节剂^[1], 由于其高的毒性、溶解度和持久性,是土壤和水体潜在污染物,在世界大多数国家的地表水和地下水中,这种杀虫剂都经常被检测到^[2-3]。世界卫生组织(WHO)已制定了饮用水中 2,4-D 的最大容许质量浓度为 30 $\mu\text{g/L}$ 的标准^[4]。因此,针对水中和土壤中 2,4-D 及其代谢产物 2,4-二氯酚的有效控制理论和方法,已受到环境研究者的关注^[5]。大多数研究集中在高级氧化技术(AOPs),如光催化、辐射分解或超声降解,最终使 2,4-D 矿化为无毒的物质^[6]。高能电子束辐照(high-energy electron beam, EB)法是一种先进的氧化技术,广泛用于烟道气脱硫、医院废物的消毒、固体废弃物处理处置等领域。利用该技术对微污染水体的治理,是近年来研究很活跃的领域。其基本原理是利用高能电子束进入水体的瞬间与水分子反应产生活泼的 e_{aq}^- , $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ 等自由基,这些自由基直接或间接地与水中污染物反应,达到净化水体的目的。用该法处理被农药 2,4-D 污染的水体,目前还没见报道。本文采用 EB 法处理被农药 2,4-D 污染的水体,考察辐照诱导氧化 2,4-D 过程中氧气浓度对其矿化过程的影响。

1 试验材料与方法

1.1 材料与仪器

2,4-D(纯度 99%)由靖江农药厂提供,其他试剂均为分析纯,甲醇为色谱纯。实验所用仪器包括 9 MeV 高能电子加速器(南京大学电子加速器研究所);HP-1100 型高效液相色谱 HPLC(配有自动进样器);DIONEX DX-300 型离子色谱仪;SHIMADZU TOC-5000 TOC 测定仪(日本岛津)。

1.2 试验与测定方法

配制 100 mg/L 的 2,4-D 溶液, pH 值为 9,在 3 种条件下进行辐照:直接辐照(自然空气)、充空气(饱和空气)和充氧气(饱和氧气)。HPLC 测定 2,4-D 浓度:流动相为甲醇与水(含 0.1% 磷酸)之比为 40:60(体积比),吸收波长为 210 nm。离子色谱仪(采用 ICE-AS5 阴离子柱)测定 Cl^- 浓度:流动相为 1.8 mol/L Na_2CO_3 : 1.7 mol/L NaHCO_3 ,流动相流速为 1.0 mL/min。

2 试验结果与讨论

2.1 不同氧气浓度下辐照后 2,4-D 和 TOC 的降解

在不同辐照剂量下,100 mg/L 的 2,4-D 溶液在 3 种氧气浓度下进行电子束辐照后,2,4-D 和 TOC 的降解

收稿日期:2008-11-06

基金项目:江苏省自然科学基金(BK2006169);江苏省博士后基金(406027);河海大学自然科学基金(2008432011);河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室开放基金(408127);江苏省普通高校自然科学研究计划(08KJB610004)

作者简介:倪利晓(1973—),女,河南洛阳人,副教授,博士,主要从事水污染控制与水生态修复研究。

与辐照剂量的关系见图 1 和图 2.

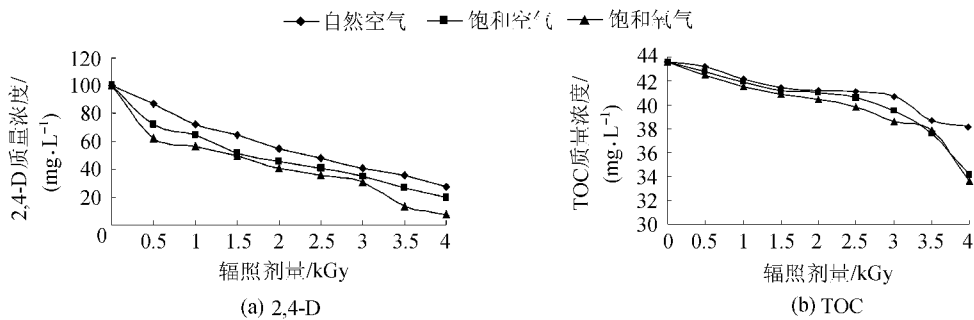


图 1 不同氧气浓度下辐照后 2,4-D 和 TOC 的质量浓度

Fig. 1 Concentrations of 2,4-D and TOC with different oxygen concentrations

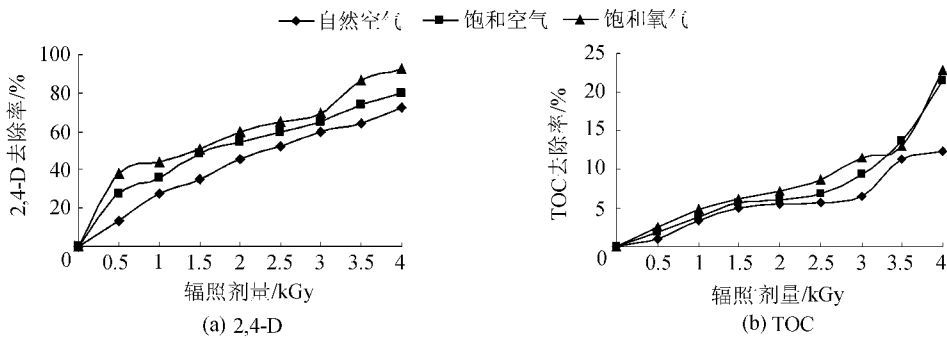


图 2 不同氧气浓度下辐照后 2,4-D 和 TOC 的去除率

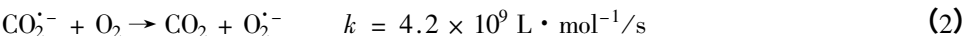
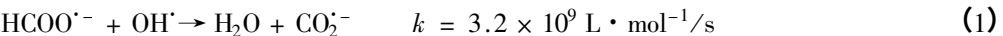
Fig. 2 Removal efficiency of 2,4-D and TOC with different oxygen concentrations

由图 1 和图 2 可知,2,4-D 和 TOC 的质量浓度随辐照剂量和氧气浓度的增加而减少.当辐照剂量为 4 kGy 和饱和氧气时 2,4-D 降解最多,其去除率可高达 92.5%,表明了 2,4-D 能被电子束辐照降解且氧气能加速其分解.TOC 的降解与 2,4-D 相比被降解的量很少.当辐照剂量为 0.5 kGy 时,完全矿化的量仅为 0.94% ~ 2.5%,但随辐照剂量和氧气浓度的增加,TOC 去除率明显增大.当在饱和氧气浓度和辐照剂量达 4 kGy 时,可取得 22.9% 的 TOC 去除率.表明在 2,4-D 的辐照降解过程中,仅有小部分达到了完全矿化.

2,4-D 溶液经电子束辐照后会产生 e_{aq}^- , $H^\cdot$, $OH^\cdot$, H_2 , H_2O_2 自由基. e_{aq}^- 能和大量的有机物发生单电子迁移反应,是很强的亲核试剂,能与带有吸电子基团的烯烃和苯环发生强烈反应.当有空气(氧气)存在时,还原性自由基 $H^\cdot$ 和 e_{aq}^- 被消耗而形成 $HO_2^\cdot$ 和 $O_2^{\cdot-}$.当氧气被加入到以碳为中心的自由基(如羟基环己二烯自由基和苯环-羟基自由基加合物)中时,氧气参与辐照降解过程,并与污染物形成中间产物,使氧气进一步被消耗.因而同分异构体过氧自由基-羟基环己二烯加合物就会通过消除 $HO_2^\cdot$ 而羟基化(酚类)和环分裂(脂肪酸)2 个途径而减少^[7-8].由于辐照过程中水中的溶解氧远远低于高浓度溶液中污染物的浓度,所以达不到完全矿化的要求,只能小部分被矿化,但能降解污染物.

2.2 不同氧气浓度下辐照后 Cl^- 和脂肪酸的生成

2,4-D 在辐照降解过程中产生的 Cl^- 和脂肪酸的质量浓度见图 3.由图 3 可知,当辐照剂量超过 3 kGy 时,3 种氧气浓度下产生的 Cl^- 释放量为 30.0 ~ 35.4 mg/L,因此也表明了辐照过程中产生了许多中间产物,如 2,4-DCP、氯酚等.图 3 也表明了 3 种氧气浓度水平下,2,4-D 一经辐照就有乙酸开始生成,且在 0 ~ 1 kGy 剂量范围内就达到 7.65 ~ 9.48 mg/L.对比相应被分解的 13.4 ~ 44.0 mg/L 的 2,4-D,几乎被降解底物的一半都发生了乙酸的裂解,表明乙酸的生成是反应的最初步骤.由于 $OH^\cdot$ 自由基的亲电子性, $OH^\cdot$ 在 2,4-D 第 6 位置的加成反应被认为是主要的最初反应,因为羟基环己二烯自由基有斥电子性的取代基团(如 Cl^- 或腈),且发现其几乎不与氧气发生反应,因此 $OH^\cdot$ 的加成反应与加入的氧气产生竞争^[9].乙酸只有在高浓度时才能成功地与 $OH^\cdot$ 自由基发生竞争,而 $OH^\cdot$ 自由基与乙酸的反应会导致部分的脱羧.甲酸的生成代表了矿化前的最后步骤^[10-11]:



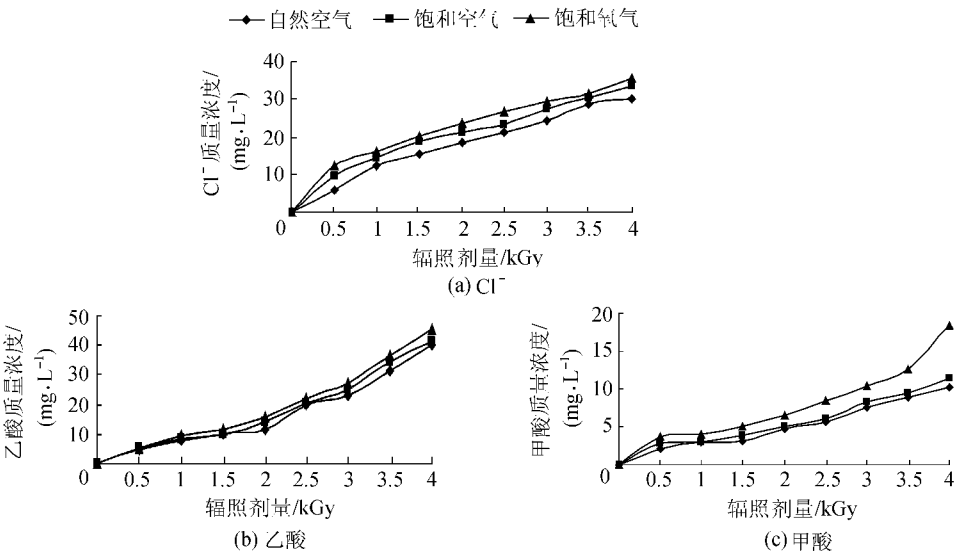
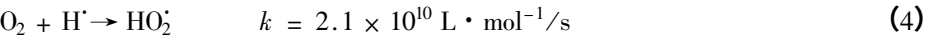
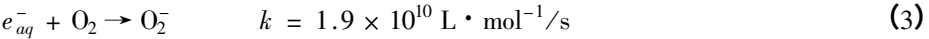


图 3 不同氧气浓度下辐照后 Cl⁻、乙酸和甲酸的生成质量浓度

Fig. 3 Formation concentrations of Cl⁻, acetic acid and formic acid with different oxygen concentrations

2.3 辐照过程中氧的作用

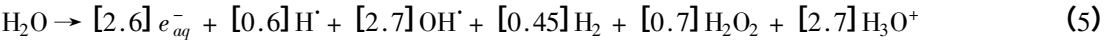
图 1 和图 2 的结果表明,在 2,4-D 的辐照降解过程中,氧的作用十分明显.在 HPLC 检测过程中发现中间产物明显减少.推测其原因可能是氧气联合辐照作用,加强了对中间产物的氧化作用.因为水中的溶解氧能迅速与辐照过程中产生的 e_{aq}^- 自由基发生如下反应:



生成的 O_2^- 和 $HO_2^{\cdot}$ 会进一步与污染物反应,降低污染物的浓度.如果水体中溶解氧浓度提高,会强化反应 (3)、(4) 的过程,明显提高反应效果.因此,电子束辐照降解 2,4-D 溶液是氧化作用为主的降解过程,进一步提高水中溶解氧浓度会提高降解效率.

2.4 辐照后溶液 pH 值变化

2,4-D 溶液经辐照后其 pH 值变化见表 1.由表 1 可知,在不同氧气浓度水平下,2,4-D 溶液经辐照后 pH 值都由 9 降低到 4 左右,而且整个系统的 pH 值变化独立于辐照剂量和氧气浓度,原因是高能电子进入水体后,形成水合电子、离子及大量自由基^[12],由于产生大量的 H_3O^+ ,而使 pH 值迅速下降.反应过程如方程 (5) 所示:



其中括号内的数值为 G 值,G 值是指每吸收 100 eV 的能量所产生的自由基的相对量.

表 1 不同氧气浓度下辐照后的 pH 值

Table 1 pH values after irradiation with different oxygen concentrations

氧气浓度	不同辐照剂量时的 pH 值								
	0 kGy	0.5 kGy	1.0 kGy	1.5 kGy	2.0 kGy	2.5 kGy	3.0 kGy	3.5 kGy	4.0 kGy
自然空气	9.00	4.14	3.95	3.76	3.75	3.61	3.58	3.58	3.50
饱和空气	9.00	4.09	3.92	3.85	3.69	3.64	3.66	3.54	3.36
饱和氧气	9.00	3.98	3.86	3.79	3.72	3.70	3.51	3.57	3.35

3 结 论

高能电子束能有效降解 2,4-D,与含饱和空气和自然空气条件对比,辐照过程中充入氧气明显提高 2,4-D 的降解.在饱和氧气和辐照剂量 4 kGy 条件下,2,4-D 去除率达到 92.5%,Cl⁻ 释放量为 30.0 ~ 35.4 mg/L, TOC 去除率为 22.9%,辐照过程中溶液的 pH 值降低,与辐照剂量和氧气浓度关系不明显.

参考文献：

- [1] BARCELÓ D. Environmental protection agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water[J]. J Chromatogr, 1993, 643: 117.
- [2] MITCHELL C, BRODIE J, WHITE I. Sediments, nutrients and pesticide residues in event flow conditions in streams of the Mackay Whitsunday Region, Australia[J]. Mar Pollut Bull, 2005, 51(1/4): 23-36.
- [3] MACUR R E, WHEELER J T, BURR M D, et al. Impacts of 2,4-D application on soil microbial community structure and on populations associated with 2,4-D degradation[J]. Microbiol Res, 2007, 162(1): 37-45.
- [4] MULLER T S, SUN Z, GIREESH K M P, et al. The combination of photocatalysis and ozonolysis as new approach for cleaning 2,4-dichlorophenoxyacetic acid polluted water[J]. Chemosphere, 1998, 36(9): 2043-2055.
- [5] BREMNER D H, CARLO S D, CHAKINALA A G, et al. Mineralisation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by acoustic or hydrodynamic cavitation in conjunction with the advanced Fenton process[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15: 416-419.
- [6] PELLER J, WIEST O, KAMAT P V. Hydroxyl radical's role in the remediation of a common herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-d) [J]. J Phys Chem A, 2004, 108(50): 10925-10933.
- [7] von SONNTAG C, SCHUCHMANN H P. Peroxyl Radicals in aqueous solutions[M]//ALFASSI Z B. Peroxyl Radicals. New York: Wiley, 1997: 173-234.
- [8] PAN X M, SCHUCHMANN M N, von SONNTAG C. Oxidation of benzene by the OH radical: a product and pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution[J]. J Chem Soc Perkin Trans, 1993(2): 289-297.
- [9] FANG X, PAN X, RAHMANN A, et al. Reversibility in the reaction of cyclohexadienyl radicals with oxygen in aqueous solution[J]. Chem Eur J, 1995(1): 423-429.
- [10] BUXTON G V. Radiation chemistry of the liquid state: water and homogeneous aqueous solutions[M]//RODGERS M A J. Radiation Chemistry, Principles and Applications. New York: VCH Publishers, 1987: 321-349.
- [11] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution[J]. J Phys Chem Ref Data, 1988, 17: 694-721.
- [12] SPINKS J W T, WOODS R J. An Introduction to radiation chemistry[M]. New York: John Wiley and Sons, 1990: 26.

Effect of oxygen concentration on treatment of 2,4-D by EB process

NI Li-xiao^{1,2}, LI Shi-yin³

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development on

Shallow Lakes of Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

3. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The effect of oxygen concentration on the degradation of 2,4-D by the EB process was studied. The results show that the degradation efficiency of 2,4-D is improved by the addition of oxygen during irradiation compared with that under the saturated air conditions. When the oxygen is saturated and the irradiation dose is 4 kGy, the removal efficiency of 2,4-D can reach 92.5%, the chloride release is 30 ~ 35.4 mg/L, and the removal of TOC can be 22.9%. The pH of the system seems independent of the irradiation dose and oxygen concentration, and the original of pH, 9, decreases to about 4 for all the samples.

Key words: high-energy electron beam; EB; 2,4-D; oxygen; irradiation