

研究论文

臭氧超声波联合降解除草剂 2,4-D ()

降解路径的探讨

陈 岚 史惠祥 汪大翠

(浙江大学环境工程系, 浙江 杭州 310027)

摘 要 利用臭氧超声波联合工艺对苯氧羧酸类除草剂 2,4-D 进行降解研究, 在前文探讨臭氧超声波之间协同效应的基础上, 确定其中间产物种类主要有 2,4-二氯苯酚、苯醌、氢醌以及小分子酸如顺丁烯二酸、草酸、甲酸、乙酸等。在不同实验条件下, 分别对反应溶液里的主要中间产物和离子浓度变化进行分析, 研究 2,4-D 在臭氧超声波联合作用下的反应路径, 并初步讨论其降解机理。

关键词 除草剂 2,4-D (2,4-滴) 臭氧 超声波 机理

中图分类号 X 592 TQ 450.9

文献标识码 A

文章编号 0438 - 1157 (2004) 11 - 1864 - 05

DEGRADATION OF 2,4-DICHLOROPHOXYACETIC ACID BY OZONE WITH ULTRASOUND () DEGRADATION PATHWAY

CHEN Lan, SHI Huixiang and WANG Dahui

(Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract The degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by ozonation combined with sonication (O_3/US) was investigated. Based on the authors' first paper about the synergistic effect of ozone and US, this paper presents intermediate products of 2,4-D degradation. The main intermediates were 2,4-dichlorophenol, benzopinone, hydroquinone and organic acids, such as maleic acid and oxalic acid and so on. In various experimental conditions, concentrations of main intermediates and chloride ion in the solution were determined to analyze reaction pathways, and the degradation mechanism was discussed.

Keywords herbicides, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, ozone, ultrasonic irradiation (US), mechanism

引 言

臭氧氧化和超声波氧化都属于高级氧化技术 (advanced oxidation processes, AOPs), 能高效、无二次污染、清洁地治理有机污染物的方法。高级氧化技术也有其自身弱点如高成本等, 因此目前的研究热点大多关注如何缩短反应时间降低能耗进而降低成本。臭氧和超声波联合作用是新近发展起来的用于难降解有机污染物治理的新技术^[1,2]。本文对较为常用的苯氧羧酸类除草剂 2,4-D 进行了臭氧

超声波降解, 前文 () 主要讨论了臭氧超声波之间的协同效应, 在此基础上, 分析降解中间产物种类, 探讨臭氧超声波联合氧化降解 2,4-D 的路径和机理。

1 实验部分

1.1 实验方法

实验装置和实验操作流程与前文 () 中介绍的相同。

2003 - 10 - 08 收到初稿, 2004 - 04 - 09 收到修改稿。

联系人及第一作者: 陈岚, 女, 29 岁, 博士研究生。

Received date: 2003 - 10 - 08.

Corresponding author: CHEN Lan, PhD candidate. E - mail:

chenl@zju.edu.cn

1.2 分析方法

2,4-D 及其中间产物浓度采用高效液相色谱法 (HPLC) 进行分析, 分析条件与前文 () 相同。

离子浓度通过离子色谱法 (IC) 测定。离子色谱仪为 Metrohm 792 Basic IC (瑞士万通)。流动相为 $1.7 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 1.8 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 5\% \text{ Acetone}$ (化学抑制), 流速 $1.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 再生用 $20 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 及蒸馏水。进样量 $20 \mu\text{l}$, 进样前, 样品需经滤膜过滤。

GC-MS 仪器型号是 TRACE 2000 GC/TRACE MS (Thermo Quest), GC 的毛细管柱型号 DB-5ms, 柱温采用程序升温, 开始 50°C , 保持 5 min 后以 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温到 280°C , 在 280°C 处停留 10 min。汽化室温度为 280°C , 载气 He (99.999%), 流速为 $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, EI 源 70 eV, 离子源温度 200°C , 接口温度 280°C , 电子倍增电压 500 V, 扫描范围为 $35 \sim 500 \text{ V}$ 。反应取样后用二氯甲烷萃取, 萃取液浓缩后进行分析。

分光光度计为 TU-1800 PC 紫外-可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限公司), 波长范围 $200 \sim 800 \text{ nm}$ 。

pH 值测量采用 PHS-25 C 酸度计 (上海康仪仪器有限公司)。

2 结果与讨论

随臭氧超声波联合降解的进行, 2,4-D 溶液的吸光度变化趋势如图 1 所示。从图中可以看到在 0 min 时紫外区域有 3 个比较明显的峰, 分别是 209、228、282 nm。按照区域来分, $\lambda = 220 \sim 250 \text{ nm}$ 为强吸收峰, $\lambda = 250 \sim 290 \text{ nm}$ 为中等强度吸收带, 此区域和苯环类结构有关。由图中可以看出, 随着反应的进行, 282 nm 区域的吸光度迅速下降, 这说明苯环被打开并形成了很多在该区域不具有吸光性的酸或醇类物质。

在试验过程中, 随反应进行 pH 值有不同程度的降低, 见图 2。这说明 2,4-D 降解过程中, 不断有酸性物质产生。通过离子色谱可以检测到溶液里有甲酸、乙酸、草酸、顺丁烯二酸等弱酸的存在, 图 3 给出了 2,4-D 降解过程中这些小分子有机中间产物的变化趋势, 其中甲酸作为臭氧分解产生自由基的促进剂会被臭氧消耗掉。

GC-MS 检测出中间产物有 2,4-二氯苯酚

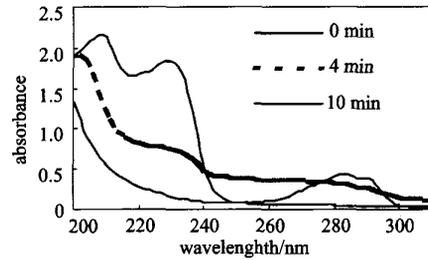


Fig. 1 Changes in absorption spectra of 2,4-D during irradiation with US in presence of O_3

(2,4-D initial concentration 50 mg L^{-1} ;
ozone flow $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; pH 10.0—10.5; US 22 kHz)

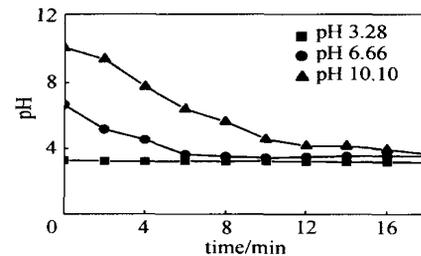


Fig. 2 Changes of pH during degradation process at different pH levels

(2,4-D initial concentration 50 mg L^{-1} ;
ozone flow $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; US 22 kHz)

(2,4-dichlorophenol, 2,4-DCP), 由 HPLC 可知其他中间产物有 (氯代) 苯醌 (benzopquinone)、(氯代) 氢醌 (hydroquinone) 等, GC 分析反应器顶空气体可知反应过程中生成了易挥发的醇、酮类有机物。

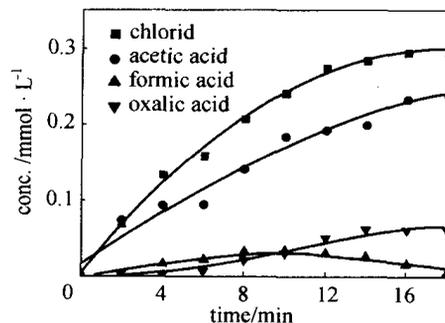


Fig. 3 Formation of chloride, acetic acid, formic acid and oxalic acid during 2,4-D degradation process

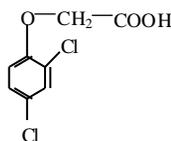
(2,4-D initial concentration 50 mg L^{-1} ;
pH 3.0—3.5; ozone flow $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; US 22 kHz)

图 4 比较了单独臭氧和臭氧超声波联合作用下的主要中间产物和氯离子的浓度变化趋势。可以看出臭氧超声波联合工艺中溶液的 2,4-二氯苯酚、

苯醌、氯离子浓度均大于臭氧单独作用，但是甲酸、乙酸、草酸浓度没有太大的不同。这说明超声波对臭氧氧化的增强作用主要体现在生成了较多的羟基自由基，2,4-二氯苯酚和苯醌的生成以及氯离子的脱离都和羟基自由基有关。

酸性和碱性条件下的主要中间产物和离子浓度的变化如图 5 所示。可以看出碱性溶液中 2,4-二氯苯酚浓度比较低。高 pH 值条件下 2,4-二氯苯酚生成之后很快就被降解，2,4-二氯苯酚的降解和 pH 值有很大关系，高 pH 值时 2,4-二氯苯酚的降解速度非常快，和生成速度几乎相等。苯醌在碱性条件下很快产生且量比较大，可初步推断 2,4-二氯苯酚的后续中间产物是苯醌。碱性溶液里产生的氯离子和草酸比酸性的要多，乙酸和甲酸很快生成又比较快地被消耗。

有机物降解路径和其自身化学结构有关，2,4-D 分子结构如下



其中 $-O-CH_2-COOH$ 具有中等活化效应， $-Cl$ 具有弱减活效应。苯环上取代基具有诱导效应和共轭效应^[3]。2,4-D 分子中，氯原子是强吸电子基团，苯环上碳原子的 sp^2 杂化轨道和氯的 p 轨道重叠，电子云向氯原子偏移，但是氯原子的 p 轨道和苯环碳原子的 p 轨道相互平行、重叠，形成共轭体系，氯的 p 电子可以离域到苯环，使碳氯键缩短，又会使苯环上电子云有所中和，综合这两者作用的结果是氯原子呈现减活效应。 $-O-CH_2-COOH$ 具有中等给电子性，因此其活化效应中等。由于臭氧和羟基自由基都具有亲电性，因此随着溶液 pH 值升高而增加了有机物的平均负电荷，进而提高了其反应速率。

2,4-D 降解过程首先是经过羟基自由基进攻产生苯氧基自由基，然后生成 2,4-二氯苯酚，再进一步降解。在臭氧超声波联合工艺作用下，可以观察到伴随着有机物的降解，溶液中氯离子浓度呈现持续升高。C—Cl 键的离解能大约为 $10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($1 \text{ kcal} = 4.18 \text{ kJ}$)，远远小于 C—OH 键^[4]，因此氯的脱除比较容易进行。2,4-二氯苯酚继续反应生成醌

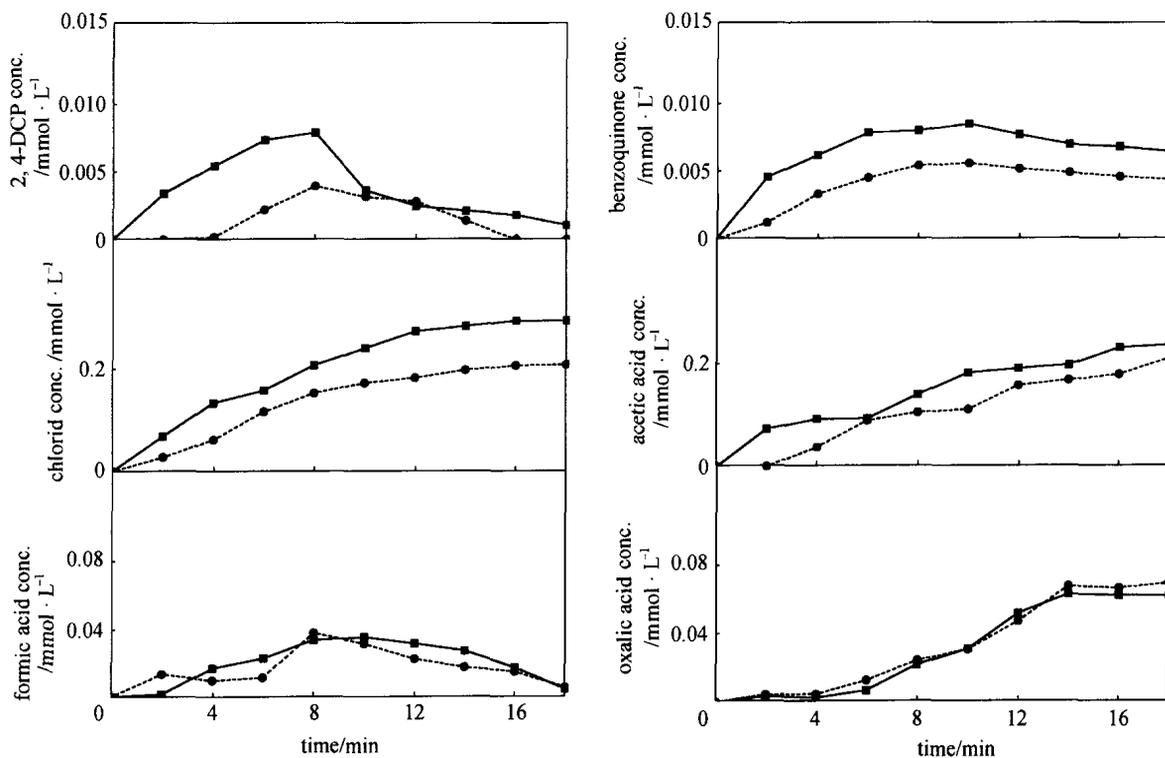


Fig. 4 Intermediate and chloride concentrations under ozonation alone or ozonation and sonolysis combined

(2,4-D initial concentration $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; ozone flow $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; pH 3.0—3.5; US 22 kHz)

$O_3/US; O_3$

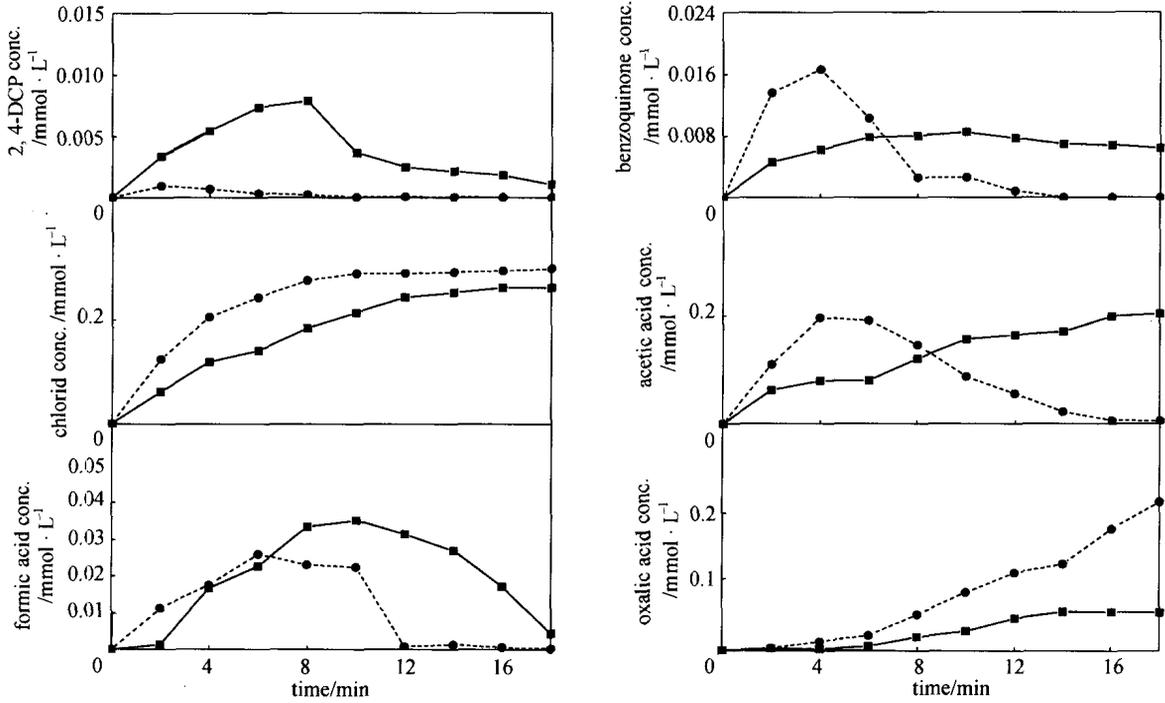


Fig. 5 Intermediate and chloride concentrations at different pH levels
 (2,4-D initial concentration 50 mg L⁻¹; ozone flow 1.0 L · min⁻¹; US 22 kHz)
 pH 3.28; pH 10.10

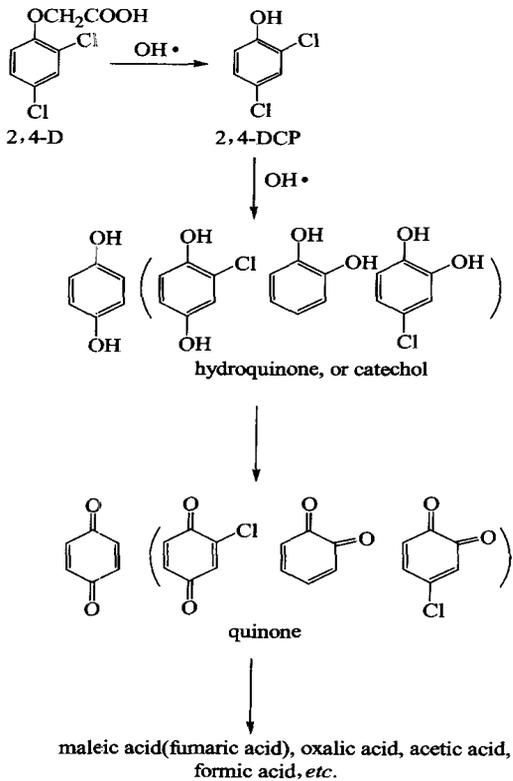


Fig. 6 Reaction pathways of ozonation/US of 2,4-D

类，然后裂解生成小分子酸、醇、酮类有机物，部分可以最终氧化为二氧化碳和水等。整个反应过程是一个复杂的化学过程，反应溶液里不仅含有·OH，还有臭氧分子及其他活性自由基存在，和有机物可发生其他反应，生成含单氯、多氯或不含氯的中间产物，但其作用较小，本文忽略掉这些因素，对 2,4-D 在臭氧超声波作用下的反应途径进行初步推测，如图 6 所示。

3 结 论

2,4-D 臭氧超声波联合降解过程中羟基自由基起了主要作用。通过 GC-MS、HPLC、IC 等仪器分析反应中间产物，可以初步确定主要中间产物是 2,4-二氯苯酚、(氯代)苯醌、顺丁烯二酸、草酸、乙酸、甲酸等。反应路径是 2,4-D 在羟基自由基作用下生成 2,4-二氯苯酚，然后形成醌类，进一步产生小分子酸等物质，部分可以最终氧化为二氧化碳和水。2,4-D 降解是一个复杂的化学过程，反应溶液中由于臭氧分子、羟基自由基以及其他活性物质的存在而导致多种反应发生，本文只对其中主要的中间产物进行了测定分析，得到的降解机理也是初步的概念性机理，还需要在未来的研究中进一步

探讨和研究.

References

- Ince N H, Tezcanl í G. Reactive Dyestuff Degradation by Combined Sonolysis and Ozonation. *Dyes and Pigments*, 2001, 49: 145—153
- Ragaini V, Selli E, Bianchi C L, Pirola C. Sono-photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol in Water: Kinetic and Energetic Comparison with Other Techniques. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2001, 8: 251—258
- Xing Qiyi (邢其毅), Xu Ruiqiu (徐瑞秋), Zhou Zheng (周政). Basic Organic Chemistry (基础有机化学). Beijing: Higher Education Press, 1985. 662—682
- Boncz M A, Bruning H, Rulkens W H, *et al.* Kinetic and Mechanistic Aspects of the Oxidation of Chlorophenol by Ozone. *Wat. Sci. Tech.*, 1997, 35 (4): 65—72

会 讯

第七届全国水处理混凝技术研讨会

征文通知

为了促进我国给排水混凝处理技术的提高与发展, 进一步加强设计开发、药剂与设备生产厂商和供水企业的沟通, 中国化工学会工业水处理专业委员会与河南省巩义市政府、巩义市宇纯净水材料有限公司携手, 定于 2005 年夏初 (具体时间、地点待定) 共同举办“第七届全国水处理混凝技术研讨会”。会议现面向全国征集水处理混凝技术以及污泥脱水技术研究与应用方面的论文。欢迎业内的学者、专家、工程技术人员积极撰写论文, 共促我国混凝技术的发展, 提高行业的总体水平。现将会议征文有关情况通知如下:

一、会议征文范围

混凝剂的国内外发展现状和趋势; 羟基聚合絮凝剂与絮凝技术的研究与开发; 有机高分子絮凝剂与絮凝技术的研究与开发; 给水混凝处理技术及设备的研究与应用; 城市污水和工业废水处理及资源化技术; 工业污水处理及循环利用; 污泥脱水药剂开发与应用技术; 综合利用及环境友好的绿色产品开发。

二、论文基本要求

为了保证论文和会议质量, 要求论文主题突出, 文字简洁, 具有一定新颖性或实用价值、文字简练、通顺, 文责自负; 对研究中取得的突破与进展应做适当表述。对新药剂品种务必阐明化合物类型, 不可以代码表示。论文字数不限, 应附中文摘要和关键词、作者姓名、单位全称、邮编、电话、传真、E-mail 和详细地址。使用 Word 软件录入排版且通栏排版。标题序号分别用阿拉伯数字表示 (如 1、1.1、1.1.1); 图、表尽量排列紧凑; 文章不打印页码。

论文请通过电子邮件方式提交, 截止日期 2005 年 4 月 15 日。

三、联系方式

E-mail: kyan@iwtchina.org	地 址: 天津市丁字沽三号路 85 号
电 话: 022-26689332	传 真: 022-26512113
联 系 人: 康艳、潘旭东	邮 编: 300131

中国化工学会工业水处理专业委员会混凝技术学组

二〇〇四年十月二十二日