

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.19.012

钙法原位制备高铁酸盐降解水中草甘膦的研究

张 娇, 李 依, 杨小春, 昌 晶
(青岛农业大学 资源与环境学院, 山东 青岛 266109)

摘 要: 采用钙法原位制备高铁酸盐降解水中草甘膦,研究了pH、反应时间、高铁酸盐投加量以及进水草甘膦浓度对降解效果的影响,并对降解动力学及降解路径进行探究,对降解产物的生物毒性进行评价。试验结果表明:高铁酸盐对草甘膦的降解分为两个阶段,均符合一级反应动力学,在前10 min降解速率很快,10~90 min降解速率比较缓慢,90 min后反应基本稳定。当高铁酸盐与草甘膦投加比为1:30(mL:mg)、反应pH为5时,草甘膦的去除效果最好,去除率超过95%,TP去除率达77%以上,TN去除率达到40%,处理后水中主要的含氮化合物为氨氮,最大浓度为12.65 mg/L。高铁酸盐降解草甘膦过程中主要中间产物有肌氨酸、甘氨酸、磷酸、氨甲基膦酸(AMPA)、羟基乙酸和甲基膦酸,降解过程可能存在3个路径,多数降解中间产物生物毒性高于母体。

关键词: 高铁酸盐; 草甘膦; 降解路径; 生物毒性

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)19-0076-06

In Situ Preparation of Ferrate by Calcium Method for Glyphosate Degradation in Water

ZHANG Jiao, LI Yi, YANG Xiao-chun, CHANG Jing

(School of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Calcium method was employed to prepare ferrate in situ for degradation of glyphosate in water. The effects of pH, reaction time, ferrate dosage and influent glyphosate concentration on degradation efficiency were investigated. In addition, the degradation kinetics and degradation pathway were explored, and biotoxicity of the degradation products was evaluated. The degradation of glyphosate by ferrate consisted of two stages, and both were in accordance with the first-order reaction kinetics. The degradation rate was fast in the first 10 min, and was relatively slow in 10–90 min, and the reaction tended to be stable after 90 min. When the ratio of ferrate to glyphosate was 1:30 (mL:mg) and the reaction pH was 5, the best removal performance of glyphosate with a removal rate of more than 95% was obtained, the removal rate of TP was more than 77%, and the removal rate of TN reached 40%. The main nitrogen compound in effluent was ammonia nitrogen, and its maximum concentration was 12.65 mg/L. The main intermediates generated in the degradation were sarsarine, glycine, phosphoric acid, AMPA, glycolic acid and methylphosphonic acid. The degradation process might include three pathways, and the biotoxicity of most intermediates was higher than that of glyphosate.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41301552); 青岛农业大学博士启动基金资助项目(6631110307、6631121002)
通信作者: 昌晶 E-mail: jchang@qau.edu.cn

Key words: ferrate; glyphosate; degradation pathway; biotoxicity

草甘膦是一种非选择性内吸传导型除草剂,是世界上生产和使用最为广泛的农药之一。草甘膦溶解度较高,很容易随水迁移,从而污染地表水和地下水^[1-2]。草甘膦在水中的半衰期约7~315 d,其降解产物如氨甲基膦酸(AMPA)、肌氨酸、甘氨酸等在水环境中的半衰期短则几天,长至240 d^[3-4],对环境和人类的安全造成潜在的威胁。2015年,草甘膦被国际癌症研究所(IARC)评估为可能致癌物。因此,研究经济、高效的去除水中草甘膦的方法是非常有必要的。

高铁酸盐是一种新型、高效、环保的水处理药剂,它集氧化、消毒、混凝于一身,被广泛应用于水中污染物的去除^[5-6]。在酸性条件下,高铁酸盐的氧化还原电位为2.2 V,高于臭氧和过氧化氢,不仅能氧化水中的草甘膦,同时铁离子还可以和水中磷酸根发生反应生成沉淀,因此高铁酸盐非常适合用于去除水中的草甘膦。但是目前高铁酸盐还无法大规模地应用于水处理中,主要原因是高铁酸盐在水中不稳定,容易自我分解,从而失去氧化性,因此无法远距离运输和长期储存;市售的固体高铁酸盐相对稳定,但制备过程复杂、成本高。原位制备方法省去了复杂的提纯程序和运输过程,保持了高铁酸盐的活性,大大节省了使用高铁酸盐的成本,是一种经济有效的水处理方法。目前原位制备方法以电化学制备为主,但这种方法设备复杂,运行费用和操作要求均较高^[7]。而湿法制备设备简单、操作方便,因此更易于实施。湿法又称次氯酸盐氧化法,最常规的方法是在强碱性条件下用次氯酸钠将铁盐氧化制取高铁酸盐。次氯酸钠为液体,有效氯含量不高,但成本高,而且贮存、运输不方便。而漂白粉为固体粉末,有效氯含量高达55%以上,占地小,贮存、运输方便。

鉴于此,笔者以漂白粉作为氧化剂,采用湿法制备高铁酸盐,并原位应用于水中草甘膦的去除,探究高铁酸盐投加量、草甘膦的初始浓度、pH、反应时间等因素对草甘膦去除效果的影响,探索高铁酸盐氧化草甘膦的降解动力学及降解路径,并评价降解产物的生物毒性,为水中草甘膦的去除提供有效的技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

漂白粉(次氯酸钙)、氢氧化钠、三氯化铁、硫酸、亚硝酸钠、硝酸钾等试剂均为分析纯,三氯甲烷为色谱纯,购自国药集团化学试剂有限公司;硅烷化试剂(BSTFA/TMCS=99:1)、草甘膦(纯度99%)购自上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 高铁酸盐的制备

在25℃条件下,向25 mL纯水中加入0.75 g $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 、5 g NaOH和10 g FeCl_3 ,振荡30 min,制备出高铁酸盐混合液。上清液颜色为紫红色,高铁酸盐的含量为4.9~5.5 g/L。

1.2.2 草甘膦降解试验

用纯水配制不同浓度的草甘膦溶液,每次试验选择100 mL特定浓度的草甘膦溶液置于150 mL锥形瓶中,用硫酸或氢氧化钠调节反应的pH,投加一定量新制备的高铁酸盐溶液,磁力搅拌,在不同的反应时间取样。样品加入一定量作为淬灭剂的 Na_2SO_3 ,经0.22 μm 的有机滤膜过滤后,根据需要测定样品中草甘膦、总有机碳(TOC)、总氮(TN)、氨氮(NH_4^+-N)、硝酸盐氮(NO_3^--N)、总磷(TP)、无机磷(IP)等指标。

水中草甘膦浓度、硝酸盐氮采用紫外分光光度法测定^[8-9],总磷采用钼酸铵分光光度法测定,氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定。

在一定反应条件下,取50 mL处理后水样过滤,冷冻干燥,称取0.1 g冷冻干燥后粉末,置于50 mL容量瓶中,加入10 mL二氯甲烷,充分混合后加入0.1 mL硅烷化试剂,在60℃水浴锅中硅烷化反应60 min,溶液冷却后用无水硫酸钠脱水,氮吹浓缩至0.5 mL,采用气相色谱-质谱(GC-MS)定性分析草甘膦及其降解产物^[10]。

1.2.3 生物毒性评价

采用ECOSAR软件对高铁酸盐降解草甘膦的中间产物的慢性生物毒性指标值(ChV)进行预测,根据全球化学品统一分类和标签制度^[11],中间产物按照毒性可以分为剧毒性($\text{ChV} \leq 1 \text{ mg/L}$)、有毒性($1 \text{ mg/L} < \text{ChV} \leq 10 \text{ mg/L}$)、有害性($10 \text{ mg/L} < \text{ChV} \leq 100$)。

mg/L)和无害性($\text{ChV} > 100 \text{ mg/L}$)四种等级。

2 结果与分析

2.1 高铁酸盐氧化水中草甘膦的影响因素

2.1.1 pH和反应时间的影响

为了研究pH对草甘膦去除效果的影响,调节反应pH分别为3、5、7、10,草甘膦初始浓度为400 mg/L,高铁酸盐投加量为2 mL,在不同反应时间取样,测定草甘膦的浓度,试验结果见图1。

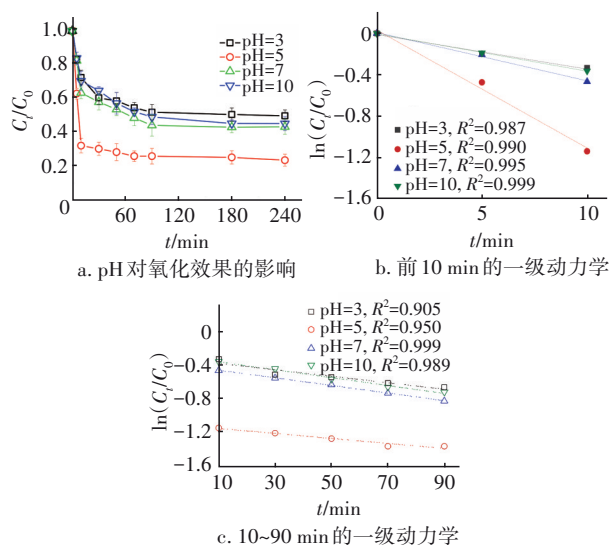


图1 pH和反应时间对草甘膦氧化效果的影响

Fig.1 Effects of pH and reaction time on the oxidation efficiency of glyphosate

由图1可见,草甘膦浓度在反应前10 min内迅速降低,此后缓慢降低,在90 min后已基本稳定。pH对草甘膦去除效果有较大影响,pH为5时去除效果最好,反应10 min已经去除68%,60 min去除75%;pH为7的去除效果略高于pH为3和10,反应60 min去除率为50%左右。与高铁酸钾氧化4-叔丁基苯酚符合一级反应动力学^[12]和氧化毒死蜱符合二级反应动力学^[13]不同,高铁酸盐对草甘膦的降解分为两个阶段,均符合一级反应动力学。在前10 min降解速率急剧增加,降解动力学常数为pH=5 (0.115 min^{-1})>pH=7 (0.047 min^{-1})>pH=10 (0.036 min^{-1})>pH=3 (0.033 min^{-1});在10~90 min降解速率很缓慢,降解动力学常数为pH=5 (0.004 min^{-1})>pH=7 (0.004 min^{-1})>pH=10 (0.002 min^{-1})>pH=3 (0.002 min^{-1});在90 min后反应基本稳定。

2.1.2 高铁酸盐与草甘膦投加比的影响

为了解高铁酸盐投加量对草甘膦去除效果的

影响,控制试验反应pH为5,高铁酸盐混合液投加量为2 mL,调节进水中草甘膦浓度,使高铁酸盐与草甘膦投加比(mL:mg)分别为1:10、1:20、1:30、1:40、1:50、1:60,反应时间为60 min,测定反应后草甘膦浓度。结果显示高铁酸盐与草甘膦的投加比对草甘膦去除效果有较大影响,当投加比从1:60增加到1:30,草甘膦的去除率从42%提高到95%,此后,随着投加比的增加,草甘膦的去除率提高较少,当投加比为1:10时,草甘膦的去除率提高到98%。因此,从技术经济角度考虑,最佳投加比为1:30。

2.2 高铁酸盐对C、N、P的去除效果分析

草甘膦初始浓度为300 mg/L,高铁酸盐与草甘膦的投加比为1:30,pH为5,在不同时间取样,测定水样中TOC、TP、IP、 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 、TN浓度,分析高铁酸盐对水中C、N、P的去除效果。

2.2.1 TOC的去除效果

图2为高铁酸盐对水中TOC的去除效果,可知高铁酸盐能较好地去除水中TOC。当反应时间为10 min时,TOC的去除率达到58%;反应时间为30 min时,TOC的去除率达到70%;反应时间为50 min时,TOC的去除率达到78%。此后,随着反应时间的延长,TOC的去除率没有明显的变化。可见,高铁酸盐对草甘膦具有较好的矿化效果。

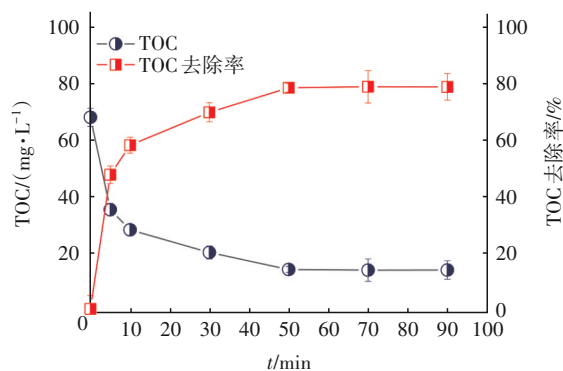


图2 高铁酸盐对水中TOC的去除效果

Fig.2 Removal efficiency of TOC in water by ferrate

2.2.2 TP和IP的去除效果

图3为高铁酸盐对水中TP的去除效果,可知高铁酸盐能较好地去除水中TP。当反应时间为10 min时,TP的去除率达到68%;反应时间为30 min时,TP的去除率达到74%;反应时间为50 min时,TP的去除率达到77%。此后,TP的去除率没有显著提高。草甘膦完全矿化后,磷主要以无机磷酸盐的形

式存在,但从水中的 IP 数据来看,水中 IP 含量一直很低,浓度为 0.01~0.04 mg/L。这主要是因为三价铁离子能与磷酸根发生反应生成磷酸铁沉淀,同时氢氧化铁胶体通过吸附架桥、沉淀网捕等过程促进了磷酸铁沉淀物凝聚。

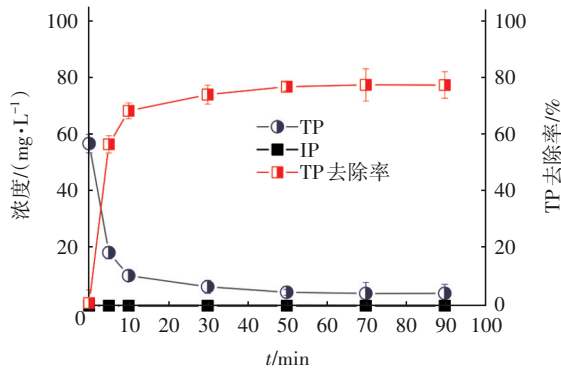


图 3 高铁酸盐对水中 TP 的去除效果

Fig.3 Removal efficiency of TP in water by ferrate

2.2.3 含氮化合物的变化

图 4 为反应过程中 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的变化,可知高铁酸盐对 TN 有一定的去除效果。

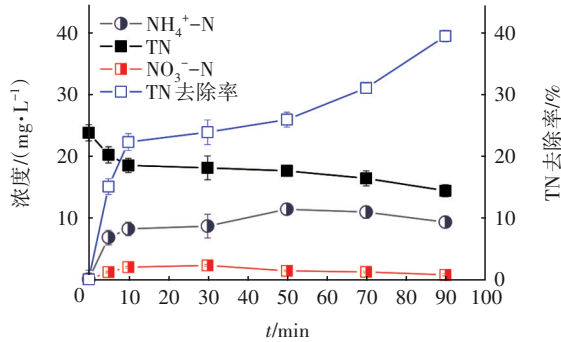


图 4 反应过程中 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的变化

Fig.4 Changes of TN, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ during the reaction

当反应时间为 30 min 时, TN 的去除率为 24%; 反应时间为 90 min 时, TN 的去除率为 40%。高铁酸盐降解草甘膦生成的主要含氮化合物为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 随着反应时间的延长而增加, 50 min 时达到最大值, 最大浓度为 12.6 mg/L, 此后 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 有所降低, 90 min 时为 9.3 mg/L。反应体系中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为 0.7~2.3 mg/L, 含量较低, 说明高铁酸盐将部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的变化趋势并不是随着反应时间的延长而增加, 而是在反应 30 min 时达到最大值, 此后随着反应时间的增加略有降低, 90 min 时为 0.7 mg/L。结合 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 也是先升高后

降低的现象, 推断在高铁酸盐氧化体系中可能发生了化学脱氮现象。

2.3 高铁酸盐降解草甘膦过程中的产物分析

为了解在原位制备的高铁酸盐氧化下草甘膦的降解中间产物, 采用 GC-MS 对中间产物进行了定性分析。试验在 100 mL 浓度为 400 mg/L 的草甘膦溶液中进行, 高铁酸盐投加量为 2 mL, 溶液初始 pH 为 5, 温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 反应 30 min 后, 取 50 mL 溶液离心分离、过滤, 对其进行生化处理后, 分析降解中间产物, 总离子流图如图 5 所示。

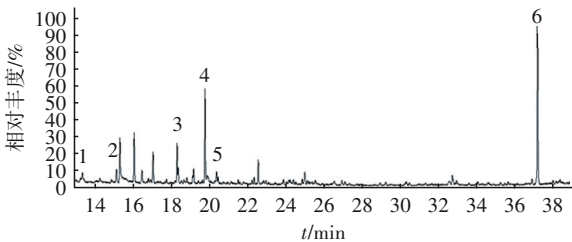


图 5 高铁酸盐降解草甘膦的总离子流图

Fig.5 Total ion chromatogram of glyphosate degradation by ferrate

采用 GC-MS 测定高铁酸盐氧化草甘膦过程中的中间产物(表 1 中 1、2、3、4、5、6 和图 5 的相应产物对应), 结果如表 1 所示。可知共有 6 种中间产物被检出, 即: 肌氨酸、甘氨酸、磷酸、AMPA、羟基乙酸和甲基磷酸。

表 1 GC-MS 测定草甘膦氧化过程中的中间产物

Tab.1 Intermediate products in glyphosate oxidation determined by GC-MS

编号	保留时间/min	产物名称	分子式	CAS 号
1	13.33	羟基乙酸	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$	79-14-1
2	15.11	AMPA	$\text{CH}_6\text{NO}_3\text{P}$	1066-51-9
3	18.27	肌氨酸	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	13734-36-6
4	19.74	磷酸	H_3PO_4	7664-38-2
5	20.35	甘氨酸	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	56-40-6
6	37.14	甲基磷酸	CH_3PO_3	993-13-5

2.4 草甘膦的降解路径分析

依据草甘膦的降解产物, 对原位制备高铁酸盐氧化水中草甘膦的降解路径进行分析。研究表明, 草甘膦在不同的反应条件下, 降解途径不同。兰华春等^[14]采用电催化 MnO_2 氧化降解草甘膦, C—P 键断裂, 产生肌氨酸和磷酸; C—N 键断裂, 产生 AMPA 和乙酸。申元丽等^[10]发现臭氧氧化草甘膦主要存在 4 种途径, C—N 键断裂, 产生羟基乙酸和氨基乙

酸; C—P 键断裂, 产生磷酸; C—C 键断裂, 产生 AMPA。

高铁酸盐中 Fe(VI) 为亲电试剂, 容易攻击富电子基团和双键, 结合 GC-MS 测定的中间产物和最终生成的无机产物可以推断, 本试验中高铁酸盐氧化降解草甘膦可能存在 3 种途径(见图 6): ①草甘膦中 C—N 键断裂(路径 I), 生成 AMPA 和羟基乙酸, 其中 AMPA 的 C—P 键继续断裂生成甲胺和磷酸, 甲胺经氧化生成甲醛和 NH_4^+ , 进一步氧化可以生成 CO_2 、 H_2O 和 NO_3^- ; ②草甘膦中 C—N 键断裂(路径 II), 生成甘氨酸和甲基膦酸, 甘氨酸可以进一步降解; ③草甘膦中 C—P 键断裂(路径 III), 生成磷酸和肌氨酸, 肌氨酸氧化生成甘氨酸, 甘氨酸继续氧化生成甲酸和氨氮, 甲酸最终氧化为水。在总离子色谱图中(见图 5), 甲基膦酸有明显的色谱峰, 一定程度上说明, 在原位制备高铁酸盐对草甘膦的氧化体系中, 这一氧化途径不容忽视, 此结果与焦兆飞^[15]的研究结果不同。

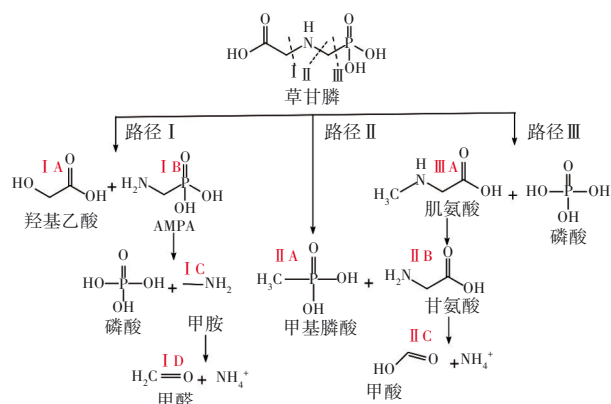


图6 高铁酸盐氧化草甘膦可能的降解途径

Fig.6 Possible degradation pathways of glyphosate oxidized by ferrate

2.5 高铁酸盐降解草甘膦的 ECOSAR 毒性评估

基于 ECOSAR 软件的生物毒性评价结果如图 7 所示, 可知大多数草甘膦的中间产物对鱼类、水蚤和绿藻的毒性都要比母体高。值得注意的是, 在降解路径 I 中, AMPA、甲胺、甲醛的生物毒性均远高于母体, 其中甲胺、甲醛具有较强的生物毒性, 甲醛对水蚤的慢性毒性为剧毒。在降解路径 III 中, 肌氨酸对藻类也有急性毒性和慢性毒性作用。降解路径 II 中产物均无生物毒性。由此可见, 在草甘膦的氧化降解过程中应尽可能控制反应条件, 使草甘膦完全矿化, 从而减少其中间产物对生物的毒害

作用。

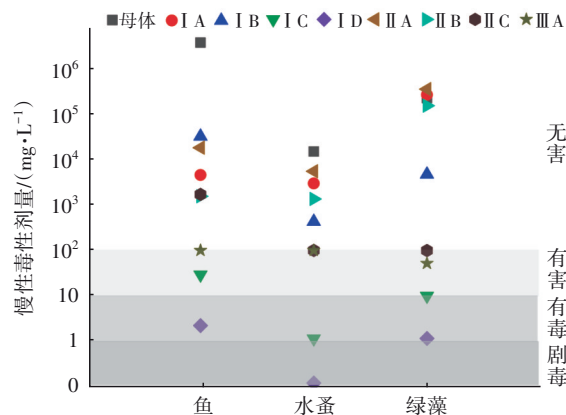


图7 基于 ECOSAR 的草甘膦及其中间产物的毒性预估值

Fig.7 Estimated toxicity of glyphosate and its intermediate products based on ECOSAR

3 结论

① pH、反应时间、高铁酸盐与草甘膦的投加比均影响草甘膦的降解效果。高铁酸盐对草甘膦的降解分为两个一级反应动力学阶段, 反应 90 min 时, 去除率基本稳定。最佳 pH 为 5、高铁酸盐和草甘膦最佳投加比为 1:30 (mL:mg)。在最佳反应条件下, 草甘膦降解率在 95% 以上。

② 高铁酸盐对水中 TOC、TP 有较好的去除效果, 在最佳反应条件下, TP 去除率达 77% 以上, 出水 IP 低于 0.04 mg/L。高铁酸盐对 TN 的去除率达到 40%, 处理后水中主要含氮化合物为 NH_4^+-N , 体系中发生化学脱氮现象。

③ 高铁酸盐氧化草甘膦存在 3 种途径, 在反应过程中有 6 种中间产物被检出, 分别是肌氨酸、甘氨酸、磷酸、AMPA、羟基乙酸、甲基膦酸。大多数中间产物的生物毒性高于母体。

参考文献:

- [1] VAN STEMPVOORT D R, ROY J W, BROWN S J, *et al.* Residues of the herbicide glyphosate in riparian groundwater in urban catchments [J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 455-463.
- [2] GENG Y, JIANG L J, ZHANG D Y, *et al.* Glyphosate, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate ammonium in agricultural groundwater and surface water in China from 2017 to 2018: occurrence, main drivers, and environmental risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 769: 144396.

- [3] HASANEEN M N. Herbicides—Properties, Synthesis and Control of Weeds [M]. London: IntechOpen, 2012: 247–284.
- [4] LDBR A, GGC A, ELT B, *et al.* Impact of the glyphosate-based commercial herbicide, its components and its metabolite AMPA on non-target aquatic organisms [J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2019, 842: 94–101.
- [5] 朱峥嵘,王明新,张金永,等. Fe(VI)/CaO₂双氧化体系降解水环境中的DMP[J]. 中国环境科学, 2019, 39(7): 2838–2846.
ZHU Zhengrong, WANG Mingxin, ZHANG Jinyong, *et al.* Degradation performance of dimethyl phthalate from aqueous environment by dual oxidant of ferrate/calcium peroxide [J]. China Environmental Science, 2019, 39(7): 2838–2846 (in Chinese).
- [6] YANG T, WANG L, LIU Y, *et al.* Ferrate oxidation of bisphenol F and removal of oxidation products with ferrate resulted particles [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 383: 123167.
- [7] NIKOLIĆ-BUJANOVIĆ L, ČEKEREVAC M, TOMIĆ M, *et al.* Ibuprofen removal from aqueous solution by in situ electrochemically generated ferrate (VI) : proof-of-principle [J]. Water Science & Technology, 2016, 73(2): 389–395.
- [8] 国家环境保护总局科技标准司. 草甘膦原药标准: GB/T 12686—2004 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
Department of Science and Technology Standards, Ministry of Environmental Protection. Standard for Glyphosate: GB/T 12686—2004 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2005 (in Chinese).
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
State Environmental Protection Administration. Water and Wastewater Monitoring and Analysis Method [M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Press, 2002 (in Chinese).
- [10] 申元丽, 马金锋, 赵旭, 等. 臭氧氧化降解除草剂草甘膦的实验研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(8): 1647–1652.
SHEN Yuanli, MA Jinfeng, ZHAO Xu, *et al.* Ozonation of herbicide glyphosate [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(8): 1647–1652 (in Chinese).
- [11] United Nations. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS) [M]. New York: United Nations Publications, 2019.
- [12] ZHENG Q, WU N, QU R, *et al.* Kinetics and reaction pathways for the transformation of 4-tert-butylphenol by ferrate (VI) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 401: 123405.
- [13] LIU H, CHEN J, WU N, *et al.* Oxidative degradation of chlorpyrifos using ferrate (VI) : kinetics and reaction mechanism [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 170: 259–266.
- [14] 兰华春, 焦兆飞, 赵旭, 等. MnO₂ 吸附-氧化去除草甘膦的研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(8): 2181–2186.
LAN Huachun, JIAO Zhaoifei, ZHAO Xu, *et al.* Removal of glyphosate by MnO₂ adsorption-oxidation process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(8): 2181–2186 (in Chinese).
- [15] 焦兆飞. 电催化 MnO₂ 氧化降解草甘膦的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2012.
JIAO Zhaoifei. MnO₂ Oxidative Degradation of Glyphosate Catalyzed by Electrochemical Process [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2012 (in Chinese).

作者简介: 张娇(1973–), 女, 辽宁沈阳人, 博士, 副教授, 主要研究方向为有机污染物迁移及转化。

E-mail: zhangjiao11@163.com

收稿日期: 2021-08-11

修回日期: 2022-03-17

(编辑: 沈靖怡)