

雌二醇在铁(Ⅲ)-草酸盐配合物体系中的光降解^{*}

罗凡^{1,2} 陈勇¹ 吴峰^{1,*} 邓南圣¹

(1 武汉大学资源与环境科学学院, 武汉, 430079 2 上海市医药学校, 上海, 200235)

摘要 以 125 W 高压汞灯为光源, 研究了水中雌二醇 (E2) 在铁(Ⅲ)-草酸盐体系中的光降解; 考查了初始 pH 值、铁(Ⅲ)/草酸盐配比、E2 初始浓度对 E2 光降解的影响. 结果表明, 铁(Ⅲ)-草酸盐体系能引发 E2 光降解. 在 pH = 3.50, Fe(Ⅲ)/草酸盐配比为 10.0/120.0 μmol·L⁻¹ 时, 2 mg·L⁻¹ E2 光照 160 min 可降解 48.0%. 在 pH 3.0—6.0 范围内, pH 值为 3.0—4.0 时 E2 降解率较高; 在 2.0—10.0 mg·L⁻¹ 范围内, 光降解效率随水溶液中 E2 初始浓度的增加而降低.

关键词 雌二醇, 光降解, 配合物, 羟基自由基.

近年来, 环境科学工作者开始关注环境内分泌干扰物 (Endocrine Disruptors, EDs) 的污染问题. 天然雌激素如雌二醇 (E2)、雌酮 (E1) 及合成雌激素己烯雌酚 (DES)、17α-乙炔基雌二醇 (EE2) 等也被认为是重要的内分泌干扰物^[1]. E2 在生物体内的代谢和微生物降解研究较多^[2], 在环境中氧化和降解的研究少见报道. 铁和多种羧酸盐是天然水体中常见的成分, 其光解可以产生 OH 自由基, 对于有机物的降解有促进作用^[3].

本文研究了水溶液中 E2 在 Fe(Ⅲ)-草酸盐配合物体系中受紫外-可见光照射而发生的光降解, 以了解它在该体系中光降解的效果, 为预测 E2 在水环境中的光降解行为提供依据.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

E2 分析纯 (美国 Sigma 公司), FeCl₃·6H₂O, Na₂C₂O₄ 均为分析纯, 雌激素储备液为 40% 乙腈/水溶液 (V/V).

高压液相色谱仪 HP Zorbax SB-C18 柱 (4.6 × 150 mm, 5 μm), 流动相为乙腈:水 = 50:50 (V/V), 流速为 0.5 mL·min⁻¹, 紫外检测器波长 λ = 280 nm, 进样体积为 20 μL. E2 的保留时间为 8.94 min. E2 的浓度在 0—20.0 mg·L⁻¹ 范围内时, 液相色谱分析的标准曲线方程: A (峰面积) = 9612 C_{E2} + 434, r = 0.9999.

1.2 光降解实验

配制含有一定浓度 Fe(Ⅲ) 和草酸盐 (O_x) 初始浓度为 C₀ 的 E2 水溶液, 用 HCl 或 NaOH 调节其 pH 值后, 分装入 10 mL 比色管, 置于 125 W 高压汞灯下照射. 在不同的时间间隔内, 取样测定其中 E2 的浓度 C, 同一组实验平行进行三次, 实验结果为三次测定的平均值, 相对误差小于 5%.

分别改变水溶液的 pH 值、E2 初始浓度、Fe(Ⅲ)/O_x 配比, 研究它们对 E2 光降解的影响.

2 结果与讨论

2.1 光降解对照实验

由于 E2 水溶液对 λ ≥ 365 nm 的光没有吸收, 所以在高压汞灯照射下, 它不发生直接光解.

图 1 显示在 pH = 3.00 ± 0.05 时, 不含草酸根离子的 Fe(Ⅲ) 体系, 在高压汞灯照射下 E2 浓度有不同程度下降, 其效率随光照时间的延长而增加. 这是由 Fe(OH)²⁺ 光解产生 OH 自由基氧化 E2 造成的. 与理论预测一致, 加入草酸根离子后, 经过 160 min 光照, E2 的光降解效率提高了 8.0%. 虽

2004 年 11 月 29 日收稿.
^{*} 国家自然科学基金资助项目 (No. 20177017); 武汉大学青年博士基金资助项目. ^{**} 通信联系人. E-mail: envchem@whu.edu.cn.

然光降解效率提高的绝对量不大, 但考虑到对照实验中 E2 光降解效率都不高, 因此, 相对提高率还是可观的, 为 60.6%.

2.2 pH 值的影响

在 pH 3.0—6.0 范围内, 研究了水溶液 pH 值对 Fe()-草酸盐配合物体系中 E2 光降解的影响, 结果如图 2 所示. E2 在 Fe()-草酸盐配合物体系中, 在 pH 6.0—4.0 范围内有较高的光降解效率, pH 值降低或升高, E2 的光降解效率都会有所下降.

E2 在本实验体系中的光降解效率受 pH 值的影响规律与体系中 OH 自由基生成速率随 pH 值变化的规律一致. 说明 E2 分子的形态在 pH 3.0—6.0 范围内受 pH 值影响较小, 其降解效率主要取决于体系中 OH 自由基的浓度. Coleman 等^[4]认为碱性条件 (pH = 12) 下, E2 电离成酚氧负离子有利于其被 T₂O₂ 光降解. 对于本实验体系而言, 过高的 pH 值会使得体系不稳定, Fe() 离子会以氢氧化物形式沉淀, 而 Fe()-草酸盐配合物离子的减少, 显然会使得体系光解产生 OH 自由基的效率降低. 所以本实验没有在碱性条件下进行.

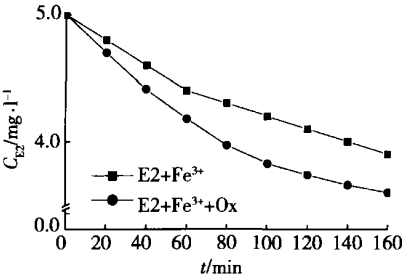


图 1 对照实验中 E2 浓度的变化

$[E2]_0 = 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Fe()]_0 = 10.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[Ox]_0 = 120.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig 1 Concentration change of E2 in control experiments

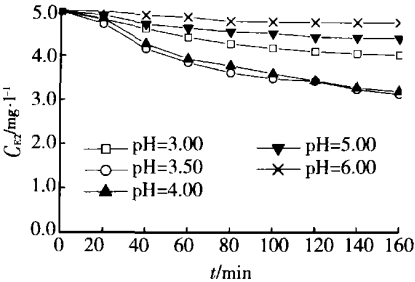


图 2 不同 pH 值下 E2 光降解的浓度变化

$[E2]_0 = 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Fe()]_0 = 10.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[Ox]_0 = 120.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig 2 Concentration change of E2 during photodegradation at various pH

2.3 Fe()/草酸盐配比的影响

如图 3 所示, Fe() 浓度为 $10.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 草酸盐浓度在 $60.0—120.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 增加草酸盐浓度有利于 E2 的光降解. 考虑到 Fe()/草酸盐配比为 $10.0/120.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, E2 降解效率并不高 (对于 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ E2 为 20.7%), 所以将 Fe()/草酸盐配比提高到 $100/1200 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 虽然 Fe()-草酸盐配合物总体投加量增加了 10 倍, 但 E2 光降解的效率也没有显著提高, 只有 34.3%. 这可能是由于进一步提高 Fe()/草酸盐浓度配比所增加的 OH 自由基, 大部分都消耗在中间产物的深度氧化和矿化反应中, 而对原始底物的降解效率提高不明显.

2.4 初始浓度的影响

为了考查 Fe()-草酸盐配合物体系中 E2 初始浓度对其光降解效率的影响, 在 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 三个浓度水平下进行实验, 图 4 表明, E2 初始浓度愈高, E2 降解率愈低. 对于 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 E2 在 $[Fe()]_0 = 10.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Ox]_0 = 120.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 3.50 ± 0.05 条件下光照 160 min, 降解效率可以达到 48.0%. 对于更低浓度的 E2 而言, 降解效率将会更高. 但是由于检测手段难以达到更低浓度 E2 的直接测定, 所以本文未对低浓度 E2 的光降解作实验研究.

3 结论

Fe()-草酸盐配合物体系能够对 E2 进行光氧化和光降解, 光降解的效率与体系的 pH 值和 Fe()/草酸盐的比有密切关系. 体系在 pH 3.50, Fe()/草酸盐配比为 $10.0/120.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对 E2 具有较强的氧化能力, 在 pH 3.0—6.0 范围内, pH 为 3.0—4.0 时, E2 的光降解效率较高, pH 降低或升高都不利于 E2 的光降解; 在 E2 浓度为 $2.0—10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 光降解效率随水溶液中

E2初始浓度的降低而增加.

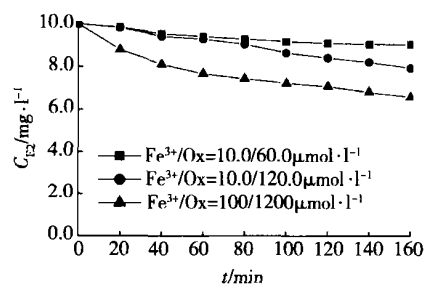


图 3 不同 Fe() /草酸盐配比下 E2 光降解过程中浓度的变化
[E2]₀ = 10.0 mg · L⁻¹,
[Fe()]₀ = 10.0 μmol · L⁻¹, pH = 3.50 ± 0.05
Fig 3 Concentration change of E2 during photodegradation at different Fe() /oxalate ratios

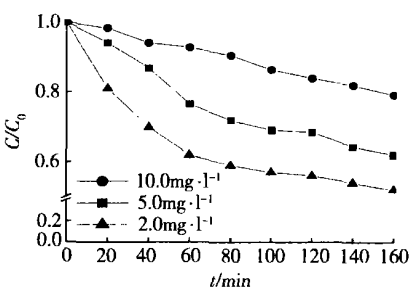


图 4 不同初始浓度下 E2光降解过程中浓度的变化
[Fe()]₀ = 10.0 μmol · L⁻¹,
[Ox]₀ = 120.0 μmol · L⁻¹, pH = 3.50 ± 0.05
Fig 4 Concentration change of E2 during photodegradation at different initial concentrations

参 考 文 献

[1] Desbrow C, Routledge E J, Brighy G C et al, Identification of Estrogenic Chemicals in Sew Effluent 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32** 1549—1558
[2] Mueck A O, Seeger H, Lippert T H, Estradiol Metabolism and Malignant Disease *Maturitas*, 2002, **43**: 1—10
[3] 张琳, 张喆, 吴峰等, 水中铁()-草酸盐配合物光解产生羟基自由基的测定. *环境化学*, 2002, **21** (1) : 88—91
[4] Coleman H M, Eggin B R, Byrne J A et al, Photocatalytic Degradation of 17-β-Oestradiol on Immobilised TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, **24** L1—L5

PHOTODEGRADATION OF ESTRADIOL IN WATER BY
Fe() /OXALATE SYSTEM

LUO Fan^{1,2} CHEN Yong¹ WU Feng¹ DENG Nan-sheng¹

(1 School of Resources and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan, 430072

2 Shanghai Pharmaceutical School, Shanghai, 200235)

ABSTRACT

Photodegradation of estradiol (E2) in water by Fe() /oxalate system was investigated under a 125 W high-pressure mercury lamp (λ ≥ 365 nm). The influence of initial pH value, initial concentrations of E2 and Fe() /oxalate ratio on photodegradation efficiency of E2 were discussed in detail. The results indicate Fe() /oxalate system can induce photodegradation of E2 efficiently. 48.0% of E2 can be degraded after 160 min in radiation in the solution containing Fe() /oxalate 10.0/120.0 μmol · L⁻¹ at pH 3.5. Higher degradation efficiency of E2 is obtained at pH 3.0—4.0 over pH range of 3.0—6.0, the photodegradation efficiency decreases with increasing the initial concentration of E2.

Keywords estradiol photodegradation complexes hydroxyl radical