

# 微波活化过硫酸钾降解噻虫胺

郑立庆, 林宜动, 李春立, 负嘉旗, 张 灵, 朱桂芬

(河南师范大学 环境学院; 河南省环境污染控制重点实验室;  
黄淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室, 河南 新乡 453007)

**摘 要:**对微波辅助过硫酸钾氧化技术降解噻虫胺进行研究. 考察了微波辐射时间、过硫酸钾浓度、pH 以及水中常见阴离子  $\text{Cl}^-$  和  $\text{HCO}_3^-$  对噻虫胺降解效果的影响, 同时通过对照试验讨论微波活化作用的效果. 结果表明, 微波/过硫酸盐体系中, 随微波辐射时间的延长, 噻虫胺降解率增大, 微波辐照 3 min 后降解率趋于稳定达到 95.88%; 增加  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  用量可以提高噻虫胺降解率, 优化的最佳投加量为 10 mmol/L; 酸性条件比碱性条件降解效果好, 当 pH=4.5 时, 噻虫胺的降解率较大(95.81%); 单独微波与单独过硫酸钾作用下噻虫胺基本不降解. 水溶液中  $\text{Cl}^-$  和  $\text{HCO}_3^-$  的存在对微波活化过硫酸钾降解噻虫胺均有抑制作用. 质谱检测中间产物主要为 N-(2-氯-1,3-噻唑-5-基甲基)-N-甲基胍和 2-氯-5-氨基甲基噻唑.

**关键词:**微波辐射; 过硫酸钾; 噻虫胺; 机理

**中图分类号:** O657.3; X592

**文献标志码:** A

噻虫胺是一种广泛应用于农业的新烟碱类杀虫剂<sup>[1]</sup>, 具有高效、广谱、用量少、毒性低、药效持效期长等优点<sup>[2]</sup>. 随着噻虫胺的使用量不断增加, 每年会产生大量的含噻虫胺农药生产废水, 如生产工艺过程中产生的设备清洗液、地面清洗液等. 如果这些废水直接排入水体<sup>[3-4]</sup>将导致水体严重污染, 破坏水生生态系统, 并对自然界中的一些生物, 如蜜蜂等产生直接的毒害作用<sup>[5]</sup>, 因此研究如何快速有效的降解噻虫胺农药废水对环境保护具有重要的意义.

过硫酸盐本身氧化性能并不强, 但其活化后能够产生具有高氧化电位( $E_0=2.6\text{ V}$ )的  $\cdot\text{SO}_4^-$ , 因此被用于地下水的原位化学修复和工业废水的氧化处理中<sup>[6-9]</sup>. 常用的过硫酸盐活化方式包括热活化、过渡金属、UV 光照、超声、微波等<sup>[10-15]</sup>. 微波是频率为 300 MHz~300 GHz 的电磁波, 具有热效应和非热效应. 与传统的加热相比, 微波加热具有加热速度快、加热均匀、热量损失小、自动化程度高、操作方便等优点. 微波除了具有热效应之外, 还具有增大化学反应速率, 提高降解率和缩短反应时间等优点<sup>[16-17]</sup>. 微波活化过硫酸盐时, 其热效应和非热效应共同作用更能够促进自由基的产生<sup>[14]</sup>. 因此该技术在环境污染物处理研究中得到了广泛关注. 如 Zhang Lei 等人<sup>[18]</sup>在 microwave(MW)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , MW/ $\text{ClO}_3^-$ , MW/ $\text{BrO}_3^-$ , MW/ $\text{IO}_4^-$ , MW/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  反应体系中处理含有乐果的有机废水, 4 min 后乐果的降解率分别为 22.80%, 6.04%, 5.13%, 4.83% 和接近 100%. 赵琪等<sup>[19]</sup>利用微波活化过硫酸钾处理印染废水有效地去除了生化出水中的 TOC 和色度. Chou Yu-Chieh 等<sup>[14]</sup>利用微波强化过硫酸盐处理垃圾渗滤液, 在微波功率 550 W/85 °C 条件下, 反应 30 min 后 TOC 去除率达到 79.4%, 脱色率为 88.4%, 达到了较好的祛除效果.

本文利用微波活化过硫酸钾氧化降解噻虫胺农药废水, 主要考察了微波辐射作用下辐射时间、过硫酸钾浓度、pH、以及水中常见阴离子  $\text{Cl}^-$  和  $\text{HCO}_3^-$  对噻虫胺降解效果的影响, 对比热激活和微波活化作用, 并通过 LC/MS 鉴定噻虫胺降解的中间产物, 推断可能的降解机理.

收稿日期:2016-03-30; 修回日期:2016-06-17.

基金项目:水体污染控制与治理国家科技重大专项课题(2015ZX07204-002); 河南省教育厅科学技术研究重点项目(13A610538; 12A610007).

第1作者简介(通信作者):郑立庆(1971-), 男, 河南唐河人, 河南师范大学副教授, 博士, 研究方向为工业水处理, E-mail: zhengliq226@163.com.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与设备

试剂:噻虫胺(湖北康宝泰精细化工有限公司,纯度 97.3%,经重结晶提纯后使用),二氯甲烷(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),过硫酸钾(天津市德恩化学试剂有限公司,分析纯),KOH(国药集团化学试剂有限公司,分析纯), $H_2SO_4$ (洛阳昊华化学试剂有限公司,含量 95%~98%), $KHCO_3$ (天津大茂化学试剂厂,分析纯),KCl(汕头金砂化工厂,分析纯)。

设备:G8023EHL-V8 格兰仕微波炉(输出功率:800 W,格兰仕集团),万用电炉(型号 DL-1,输出功率:1000 W,北京中兴伟业仪器有限公司),Waters 高效液相色谱仪(2998PDAD 检测器,1525 泵),色谱柱 C18 ( $4.6 \times 150$  mm,  $5 \mu m$ , USA),液相色谱串联四极杆质谱联用仪(WATERS UPLC-TQD,美国 Waters 公司沃特斯中国有限公司),Milli-Q Reference 纯水系统(Millipore, USA),旋转蒸发器(RE-2000A,上海亚荣生化仪器厂),DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司),CP214 型电子天平(奥豪斯仪器上海有限公司),真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),PHS-3C 型酸度计(杭州奥利龙仪器有限公司)。

### 1.2 试验方法

配制一定浓度的噻虫胺废水,加入适量的过硫酸钾,在微波辐射和无微波条件下测定噻虫胺含量的变化,验证微波辐照的活化效应,分别考察了以下几种工艺条件下噻虫胺的降解效果:(1)微波和  $K_2S_2O_8$  共同作用,(2)单独  $K_2S_2O_8$  存在,(3)仅用微波辐照。反应溶液体积定为 100 mL,改变过硫酸钾浓度、pH 和 KCl、 $KHCO_3$  的投加量,废水经不同微波时间作用后,取出用冰水混合物迅速冷却定容到 100 mL,再取 5 mL 样品稀释至 25 mL 摇匀,用 HPLC 分析样品中噻虫胺的剩余浓度。用 LC/MS 检测推断降解产物。

### 1.3 噻虫胺的定量分析

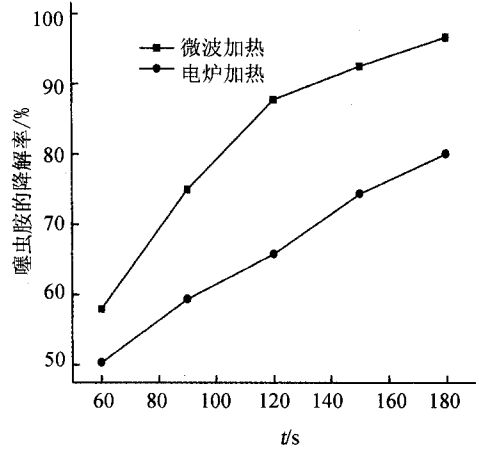
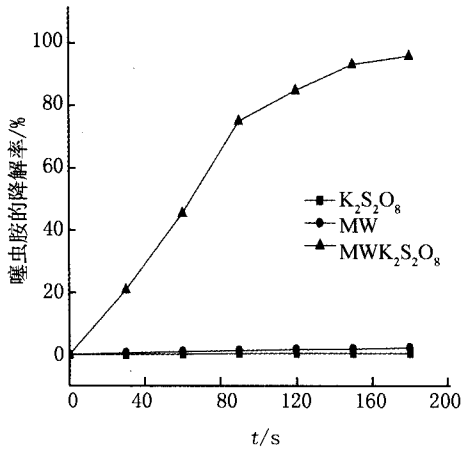
噻虫胺浓度采用高效液相色谱仪(2998PDAD 检测器,1525 泵)分析,流动相为  $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=70:30$ ,流速为 1 mL/min;检测波长为 265 nm,柱温为 30 °C,样品进样 20  $\mu L$ 。噻虫胺的降解率  $= (C_0 - C_t) / C_0$ ,其中  $C_0$  为噻虫胺的初始浓度, $C_t$  为噻虫胺在  $t$  时刻的残留浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波-过硫酸钾的协同作用

本节设计两组实验,反应体系总体积为 100 mL,噻虫胺的质量浓度为 100 mg/L,过硫酸钾浓度为 10 mmol/L。实验结果如图 1a 所示,结果表明噻虫胺溶液中仅有过硫酸钾存在时,室温(20 °C)条件下噻虫胺几乎没有降解;仅用微波辐照 3 min,噻虫胺的降解率为 2.23%;当微波和过硫酸盐共同作用时,噻虫胺降解率达到 95.81%。分析原因,主要是因为当温度为 20 °C 时, $K_2S_2O_8$  虽然有一定的氧化性,但氧化能力较低无法实现噻虫胺的有效降解;仅微波辐照过时,微波所产生的能量不足以破坏噻虫胺分子中的化学键,噻虫胺基本不降解;当  $K_2S_2O_8$  和微波辐射共存条件下,水溶液迅速升温,直至沸腾状态, $K_2S_2O_8$  在高温条件下会发生反应: $S_2O_8^{2-} + h\nu \rightarrow \cdot SO_4^-$ ,生成氧化性非常强的  $\cdot SO_4^-$ ,从而使噻虫胺快速降解。

第二组实验旨在考察微波非热效应对噻虫胺降解效果的影响,实验过程如下:100 mL 水在电炉上加热沸腾后加入适量噻虫胺和过硫酸钾。一个样品放入微波炉中,一个样品继续放在电炉加热,定时取样测定噻虫胺含量,结果如图 1b 所示。由图 6 可知,同样沸腾条件下,微波辐射条件下 3 min 后噻虫胺的降解率达到 96.64%,电炉上反应体系中噻虫胺的降解率仅达到 80.04%,由此可知微波本身也具有激活过硫酸盐产生  $\cdot SO_4^-$  的效应,这与 Zhang Lei 等用过硫酸盐在有无微波存在条件下氧化水溶液中的乐果研究结论相同<sup>[18]</sup>。电炉(1 kW)加热作用下,噻虫胺降解 80.04%,耗时 13 min,消耗电量约为 0.22 kW·h,微波(800 W)协同过硫酸盐氧化噻虫胺,3 min 降解率达到 95.80%,耗电量仅 0.04 kW·h,体现其低能耗、高降解率的优点。由以上实验结果可知,微波的热效应和非热效应都对  $K_2S_2O_8$  具有激活作用,微波与单独热活化相比具有更大的优势。



(a) 不同工艺条件对降解率的影响

(b) 电炉加热和微波效应对降解效果的影响

图1 微波协同过硫酸盐对降解率的影响

### 2.2 过硫酸钾用量对噻虫胺降解率的影响

噻虫胺的初始质量浓度为 100 mg/L,用 0.1 mol/L KOH 或 0.1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节溶液 pH 为 4.5,在 G8023EHL-V8 格兰仕微波炉中微波辐射 3 min,考察不同浓度 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (0、5、10、15、20、25 mmol/L)对噻虫胺降解效果的影响.结果如图 2 所示,微波激活过硫酸钾体系中,过硫酸钾初始浓度对噻虫胺的降解有重要的影响,当过硫酸钾浓度为 10 mmol/L 时,微波辐射 3 min 后,噻虫胺的降解率达到 95.81%.过硫酸钾浓度增大到 20 mmol/L,反应仅 2.5 min 时,噻虫胺的降解率接近 100%.微波热激活过作用下,过硫酸钾浓度越高,产生的过硫酸根自由基越多<sup>[20]</sup>,越容易与目标污染物噻虫胺发生反应.但考虑到低成本,降低氧化剂消耗的因素,又要达到良好的降解效果,以下实验选用过硫酸钾的浓度 10 mmol/L.

### 2.3 微波辐射时间对噻虫胺降解率的影响

配制一系列体积为 100 mL 的反应溶液,体系中噻虫胺的质量浓度为 100 mg/L,过硫酸浓度为 10 mmol/L,调节 pH 为 4.5,设置不同的微波辐射时间,噻虫胺的降解结果如图 3 所示.

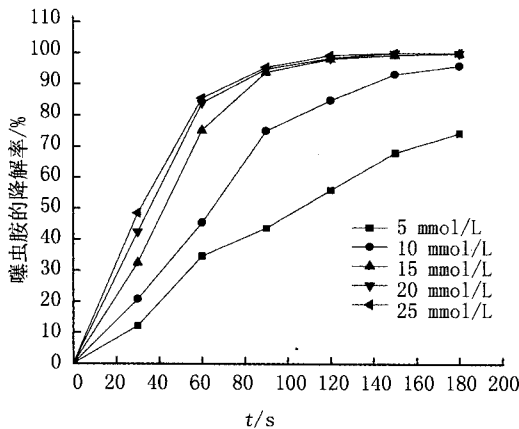


图2 过硫酸钾浓度对噻虫胺降解的影响

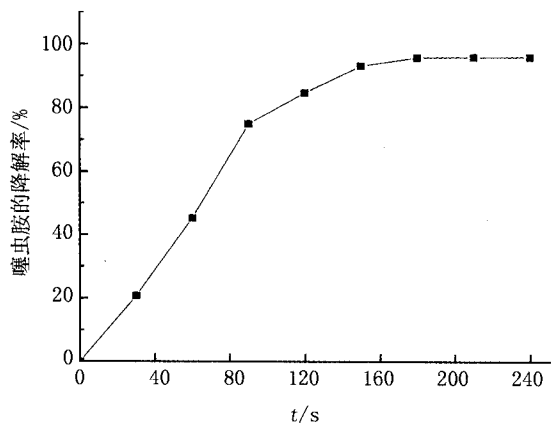


图3 微波辐射时间对降解率的影响

由图 3 可知,随着微波辐射时间的延长,噻虫胺的降解率不断增大,微波辐照 3 min 后降解率趋于稳定达到 95.88%,因为随着微波反应时间的延长,反应溶液的温度不断升高,过硫酸盐被活化产生过硫酸根自由基不断增多,与噻虫胺发生氧化反应速率不断加快,最终噻虫胺趋于完全降解.微波时间过长消耗电能较多,因此下列实验均设定微波辐射 3 min.

## 2.4 溶液 pH 对噻虫胺降解率的影响

100 mL 反应溶液中,噻虫胺的质量浓度为 100 mg/L,过硫酸钾浓度为 10 mmol/L,用 0.1 mmol/L KOH 或 0.1 mmol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节溶液 pH 为 3.0 到 11.0,在 G8023EHL-V8 格兰仕微波炉中微波辐射 3 min,降解结果如图 4。

由图 4 可知,改变溶液的 pH,噻虫胺的降解率会随之发生变化,pH 为 4.5 时,微波辐射 3 min,噻虫胺的降解率达到 95.81%,碱性条件下 pH 为 11.0 时降解率只有 71.55%。在热激活过硫酸盐体系中,S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 通过电子自旋共振产生 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH<sup>[21-22]</sup>,当 pH 小于 7 时,·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的含量最多,pH 为 9 时 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 同时存在,pH 为 12 时 ·OH 是主要的自由基<sup>[23]</sup>。微波热效应作用下,反应体系中同样存在多种自由基,酸性条件下以 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 为主,碱性条件下部分 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 转化为 ·OH,发生反应:  

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{nw} 2 \cdot SO_4^- \text{ 和 } \cdot SO_4^- + OH^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + \cdot OH.$$

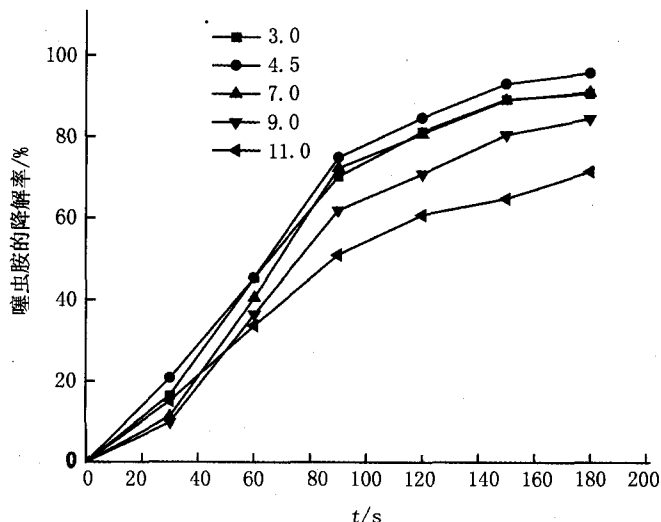


图4 pH对噻虫胺降解的影响

酸性条件下,大量的 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 与噻虫胺反应导致噻虫胺的含量迅速下降,降解率较高,碱性条件下,虽然存在 ·OH,其高氧化还原电位(E<sub>0</sub>=2.7 V)比 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> (E<sub>0</sub>=2.4 V)更高,但有研究表明自由基与有机污染物的反应机制主要有 3 种类型:脱氢反应、加氢反应和电子转移<sup>[24]</sup>, Wang Chi-Wei<sup>[7]</sup> 在 UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 降解四甲基氢氧化铵(TMAH)的体系中发现 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 更容易选择性的和有机污染物发生脱氢和电子转移反应,碱性条件下 ·OH 的存在不利于选择性降解 TMAH. 因此推测噻虫胺的降解过程中也可能以脱氢和电子转移为主,酸性条件比碱性降解效果好。

## 2.5 无机盐离子对噻虫胺降解率的影响

本实验探究了水体环境中常见的两种无机阴阳离子 Cl<sup>-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对微波活化过硫酸钾去除噻虫胺的影响。由图 5 可知,氯离子和碳酸氢根的存在对噻虫胺的降解均有抑制作用,并且随着 Cl<sup>-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子浓度的增大抑制作用不断增大。在有氯离子存在的体系中,由图 5a 可知氯离子浓度小于等于 1 mmol/L 时,对噻虫胺的降解率有轻微的促进作用。虽然 Cl<sup>-</sup> 作为 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的清除剂<sup>[22]</sup>,消耗了一部分 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup>,降低了溶液氧化性,但是 Cl<sup>-</sup> 和 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 发生式 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> + Cl<sup>-</sup> ↔ ·Cl + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 ·Cl + Cl<sup>-</sup> ↔ ·Cl<sub>2</sub> 的反应,产物的 Cl· 和 Cl<sub>2</sub>· 也有一定的氧化能力,所以低浓度未表现抑制作用,当 Cl<sup>-</sup> 增大到 50 mmol/L 时,Cl<sup>-</sup> 消耗大量的 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup>,导致强氧化性自由基的 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的含量迅速减少,严重抑制噻虫胺的降解率。同样图 5b 所示在含有 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子的溶液中,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 发生式 ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> → SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + ·HCO<sub>3</sub> 反应,生成氧化性较弱的 ·HCO<sub>3</sub> 从而抑制噻虫胺的降解。

## 2.6 反应机理和产物的鉴定

用二氯甲烷提纯萃取微波辐照后的样品,萃取液经旋转蒸发器除去二氯甲烷,用超纯水溶解,用 LC-MS 检测推断降解产物。微波辐射下噻虫胺与过硫酸钾反应后的高效液相色谱图以及质谱图如图 6 所示。由图 6 a 可知,噻虫胺的氧化产物主要有两种,在保留时间为 1.72 min 和 2.38 min 处的峰为主要产物峰,由质谱图 6 b 可以得到主要氧化产物信息如表 1 所示。

表 1 噻虫胺及其氧化产物的离子碎片

编号	保留时间/min	M <sup>+</sup>	碎片离子峰	分子式
产物 1	2.384	205	169,113	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S
产物 2	1.728	149	132	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S

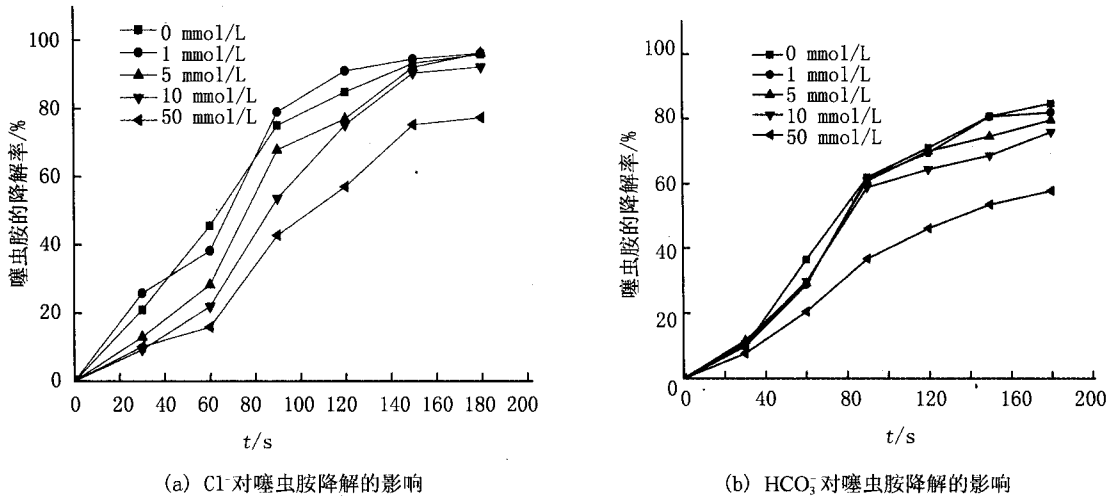


图5 无机盐离子对噻虫胺降解率的影响

由以上信息可以推测噻虫胺的氧化中间产物可能为两种, 产物 1: N-(2-氯-1,3-噻唑-5-基甲基)-N-甲基胍(N-(2-chloro-1,3-thiazole-5-ylmethyl)-N-methyl guanidine), 产物 2: 2-氯-5-氨基甲基噻唑(2-chloro-5-aminomethylthiazole), 氧化过程主要涉及自由基离子作用下 C-N 键的断裂和 N-N 键断裂脱去 NO<sub>2</sub> 的过程. 可能降解途径如下图 6c 所示.

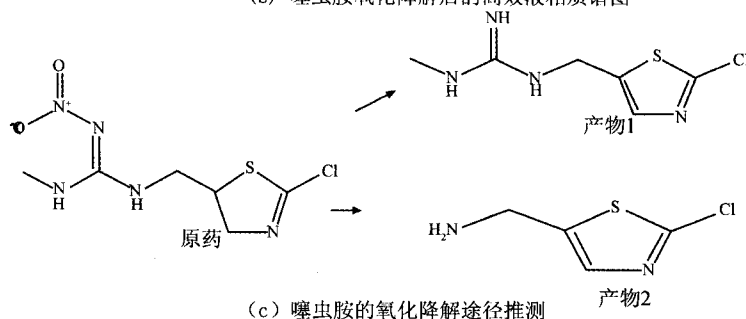
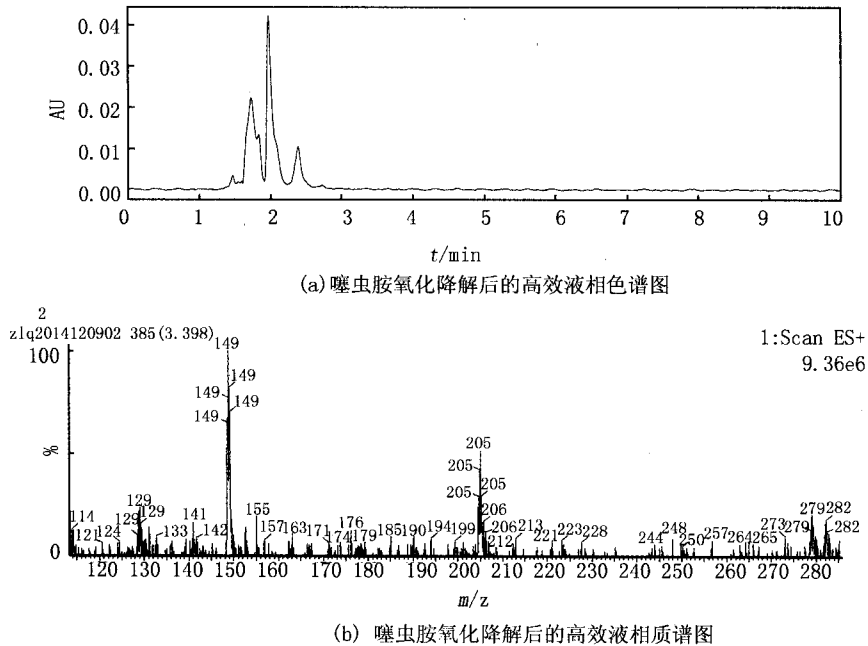


图6 噻虫胺与过硫酸钾反应后的高效液相色谱图和质谱图

### 3 结 论

本实验对微波活化过硫酸钾降解噻虫胺做了初步探究,结论如下:

1) 微波/ $K_2S_2O_8$  系统氧化降解噻虫胺溶液,降解率与微波辐照时间、 $K_2S_2O_8$  加入量、溶液 pH 值等有关。微波辐照时间越长降解率越大;增加  $K_2S_2O_8$  用量可以提高噻虫胺降解率;溶液的酸碱性影响噻虫胺的降解率,酸性条件比碱性降解效果好。

2) 水溶液中的无机阴离子  $Cl^-$  (1~50 mmol/L) 和  $HCO_3^-$  (1~50 mmol/L) 的存在对微波活化过硫酸钾降解噻虫胺均有抑制作用,低浓度  $Cl^-$  (1 mmol/L) 表现轻微促进作用, $HCO_3^-$  抑制噻虫胺的降解,随着离子浓度的增大抑制作用不断增大。

3) 由 HPLC 和 HPLC-MS 检测分析得到噻虫胺氧化降解中间产物主要有 2-氯-5-氨基甲基噻唑和 2-氯-5-氨基甲基噻唑。

### 参 考 文 献

- [1] Gibbons D, Morrissey C, Mineau P. A review of the direct and indirect effects of neonicotinoids and fipronil on vertebrate wildlife[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(1): 103-118.
- [2] 黄莹莹,郭正元. 噻虫胺在水稻及其稻田环境中的消解动态研究[J]. 湖南农业科学, 2013(19): 71-73.
- [3] 肖 曲,郝冬亮,刘毅华,等. 农药水环境化学行为研究进展[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2008, 18(3): 5861.
- [4] 杨仁斌,刘毅华,邱建霞,等. 农药在水中的环境化学行为及对水生生物的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2007, 33(1): 96-100.
- [5] Yen J H, Lin K H, Wang Y S. Potential of the insecticides acephate and methamidophos to contaminate groundwater ecotoxicology and environmental safety[J]. Environ Res Sect, 2000 B45: 79-86.
- [6] Remya N, Lin J G. Current status of microwave application in wastewater treatment a review[J]. ChemEngJ, 2011, 166: 797-813.
- [7] Wang C W, Liang C J. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 472-478.
- [8] Liu C S, Shi h K, Sun C X. Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate[J]. Science of the Total Environment, 2012, 416: 507-512.
- [9] Chen Wen-Shing, Huang Chi-Pin. Mineralization of aniline in aqueous solution by electrochemical activation of persulfate[J]. Chemosphere, 2015, 125: 175-81.
- [10] Ji Yuefei, Dong Changxun, Kong Deyang, et al. Heat-activated persulfate oxidation of atrazine; implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides[J]. Chem Eng J, 2015, 263: 4554.
- [11] Rao Y, Qu L, Yang H, et al. Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process[J]. J Hazard Mater, 2014, 268: 23-32.
- [12] Deng J, Shao Y, Gao N, et al. Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water[J]. Chem Eng J, 2013, 222: 150-158.
- [13] Wang Songlin, Zhou Ning. Ultrasonics Removal of carbamazepine from aqueous solution using sono-activated persulfate process[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 29: 156-162.
- [14] Chou Y C, Lo S L, Kuo J, et al. Microwave-enhanced persulfate oxidation to treat mature landfill leachate[J]. J Hazard Mater, 2015, 284: 83-91.
- [15] Tsonaki A, Petri B, Crimi M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate; a review[J]. Crit Rev Environ Sci Technol, 2010, 40: 55-91.
- [16] Liu X, Zhao W, Sun K, et al. Dechlorination of PCBs in the simulative transformer oil by microwave-hydrothermal reaction with zero-valent iron involved[J]. Chemosphere, 2011, 82: 773-777.
- [17] Qi Chengdu, Liu Xitao, Lin Chunye, et al. Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: Kinetics, mechanism and acute toxicity[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 249: 6-14.
- [18] Zhang L, Guo X, Yan F, et al. Study of the degradation behaviour of dimethoate under microwave irradiation[J]. J Hazard Mater, 2007, 149: 675-679.
- [19] 赵 琪,赵哲颖,谭德俊,等. 微波活化过硫酸钾深度处理印染废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(5): 1807-1811.
- [20] Romero A, Santos A, Vicente F, et al. Diuron abatement using activated persulfate; effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage[J]. Chem Eng J, 2010, 162: 257-265.
- [21] Zhao D, Liao X, Yan X, et al. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil[J]. J Hazard

Mater, 2013, 254/255: 228-235.

- [22] Fang G, Dionysiou D D, Zhou D, et al. Transformation of polychlorinated biphenyls by persulfate at ambient temperature[J]. *Chemosphere*, 2013, 90: 1573-1580.
- [23] Liang C J, Su H W. Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate[J]. *Ind&Eng Chem Res*, 2009, 48(11): 5558-5562.
- [24] Liang C, Guo Y Y. Remediation of diesel-contaminated soils using persulfate under alkaline condition[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2012, 223(7): 4605-4614.

## Degradation of Clothianidin by Microwave-activated Persulfate

ZHENG Liqing, LINYidong, LI Chunli, YUN Jiaqi, ZHANG Ling, ZHU Guifen

(Key Laboratory for Yellow River and Huaihe River Water Environmental and Pollution Control, Ministry of Education; Henan Key Laboratory of Environmental Pollution Control; School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** The oxidation technology of microwave-activated persulfate were studied to degrade clothianidin pesticide wastewater containing. Main impacting factors on degradation rate were investigated, including the microwave radiation time, dosing quantity of  $K_2S_2O_8$ , pH of the solution and the concentration of  $Cl^-$  and  $HCO_3^-$  in aqueous solution. Through contrast experiment to discuss the effect of microwave activation. The results showed with the extension of microwave radiation time, clothianidin degradation rate increased. After three minutes of microwave irradiation, the degradation rate of clothianidin tends to 95.88%. The clothianidin degradation rate was increased by the increase of the persulfate dosage, the best optimization of the dosing quantity was 10mmol/L in the MW/PS system. Acidic pH values were more favorable for clothianidin oxidation than basic pH values, and the higher clothianidin degradation rate was obtained at the pH of 4.5(95.81%) than at others. Clothianidin was almost no degradation on the condition of only microwave or persulfate application. High level of  $Cl^-$  and  $HCO_3^-$  in solution showed the inhibition on the clothianidin degradation in microwave-activated persulfate system. N-(2-chloro-1,3-thiazole-5-ylmethyl)-N-methyl guanidine and 2-chloro-5-aminomethylthiazole were identified as the major degradation intermediate products by HPLC/MS.

**Keywords:** microwave radiation; persulfate; clothianidin; mechanism