

# 饮用水中内分泌干扰物甲草胺的 O<sub>3</sub> 氧化降解机制研究

李海燕<sup>1</sup>, 曲久辉<sup>1\*</sup>, 赵翔<sup>2</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 北方交通大学土木建筑工程学院, 北京 100044)

**摘要:**研究了饮用水中一种具有内分泌干扰作用的有机污染物甲草胺的臭氧氧化降解机制. 采用液相色谱、气相色谱、UV 吸收及离子色谱对甲草胺臭氧氧化降解反应的中间产物和最终产物进行跟踪分析. 结果表明, O<sub>3</sub> 在酸性条件下单独作用时, 反应进行 30 min 后即可去除甲草胺约 94%, 但 TOC 仅去除了约 35%, 这说明 O<sub>3</sub> 氧化降解甲草胺的过程不能完全矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O. 通过 UV 和液相色谱可观察到反应过程中大量中间产物的生成, 其中有一定量的小分子有机酸产生, 导致处理后水的 pH 从 5.96 下降到 3.94, 反应中无机离子的产生也证实了甲草胺的结构在一定程度上被破坏.

**关键词:**甲草胺; O<sub>3</sub> 氧化; 内分泌干扰物质; 降解机制

中图分类号: R123.6; X328 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)02-0043-04

## Degradation Mechanism of Ozonation of Endocrine Disruptor (Alachlor) in Drinking water

LI Hai-yan<sup>1</sup>, QU Jiur-hui<sup>1</sup>, ZHAO Xiang<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Civil and Construction Engineering College, Northern Jiaotong University, Beijing 100044, China)

**Abstract:** In this study, the degradation mechanism of an endocrine disruptor, alachlor, by ozonation was investigated. HPLC, GC, IC and UV were used to follow the intermediate and ultimate oxidation products produced in the ozonation of alachlor. The results showed that 94% alachlor was degraded after being directly ozonated for 30 min at acidic condition. But alachlor could not be completely degraded to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, which was 35 percentage of TOC removal after being ozonated for 180 min. Several intermediate oxidation products were observed by UV and HPLC. Organic acids of small molecular were produced in the ozonation, resulting in the decreasing of pH from 5.96 to 3.94. The broken of alachlor structure was verified by the creation of inorganic ions in the ozonation.

**Key words:** alachlor; ozonation; endocrine disruptor; degradation mechanism

甲草胺 (alachlor) 作为一种重要的除草剂被广泛应用于农业中. Thurman, Potter 等发现在美国北部地表水及地下水中都不同程度地含有甲草胺<sup>[1]</sup>. 其地表水残留量从 0.1 μg/L 到 10 μg/L<sup>[2-4]</sup>. 甲草胺已被证实具有致畸及内分泌干扰活性, 规定其饮用水的 MCL (最低浓度值) 为 2 μg/L. 由于 O<sub>3</sub> 具有较强的氧化性和不稳定, 分解后变成氧气, 因而是一种较安全的水处理技术. Beltran 等研究了 O<sub>3</sub> 能在偏中性的条件下氧化去除水中的少量甲草胺<sup>[5]</sup>. 但对于甲草胺的 O<sub>3</sub> 氧化降解过程, 还未见详细报道. 本文主要在偏酸性的条件下对甲草胺的 O<sub>3</sub> 直接氧化去除的过程及机制进行了研究.

### 1 实验部分

#### 1.1 实验材料及方法

试验溶液体积为 30 mL, 用高锰酸钾二次重蒸

水配制. 配制方法是准确称取 0.04g 甲草胺, 加入到 200 mL 重蒸水中, 25 °C 下强磁力搅拌 24h 使甲草胺完全溶解, 此时水中的甲草胺浓度为 200 mg/L. O<sub>3</sub> 由 Ozonizer series OS-N (日本 MISUBISHI) 臭氧发生器发生, 实验控制气体流速为 30 mL/min, O<sub>3</sub> 发生电压为 60 V, O<sub>3</sub> 发生量为 1.4 mg/min. 将甲草胺试验溶液置入反应器中, O<sub>3</sub> 以 30 mL/min 的流速通过反应器底部的多孔布气板通入反应器中 (实验温度为 20 °C), 在不同的时间间隔取样通高纯氮气赶出水中剩余 O<sub>3</sub> 后进行分析. 尾气用活性炭吸收分解掉.

收稿日期: 2003-05-14; 修订日期: 2003-06-05

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目 (2001 AA646010); 国家自然科学基金杰出青年基金项目 (50225824)

作者简介: 李海燕 (1975 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水净化.

\* 通讯联系人

实验所用甲草胺为色谱纯,美国 AccuStandard Inc. 生产,结构式见图 1.其它所用化学药品为国产,分析纯.

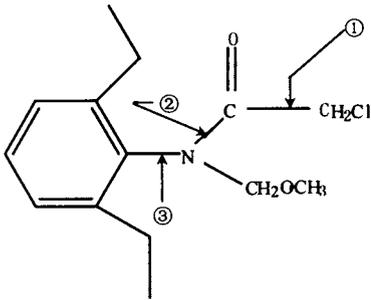


图 1 甲草胺的分子结构

Fig.1 The structure of alachlor

## 1.2 分析测试条件

甲草胺浓度变化用高效液相色谱仪(HPLC,岛津公司 LC-10A)测定,分别取臭氧反应时间为 10, 30, 60, 120, 180 min 的水样直接进行测定.采用 SPD-M10A 二极管阵列检测器,进样量 20 $\mu$ L; Zorbax Extend C18 色谱柱(5 $\mu$ m, 250 mm  $\times$  4.6 mm i. d.)(Agilent Technologies, USA),色谱条件:流动相为乙腈:水(50 mmol/L 乙酸铵)(V/V) = 20: 80(0 ~ 10 min),乙腈与水的比例从 20: 80 升高到 90: 10(10 ~ 18 min),流速 1.0 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>,分析时间 30 min,柱温 40 $^{\circ}$ C; TOC 测定采用 Phoenix 8000 总有机碳分析仪(U.S.A, Tekmar Dohrmann Co.),水样稀释 7.5 倍后进行测定;有机酸采用气相色谱(Shimadzu GC-9A, FID)直接进样测定, N<sub>2</sub> 流量: 55 mL/min, 空气流量: 300 mL/min, 氢气流量: 40 mL/min, 进样口温度: 250 $^{\circ}$ C, 柱温: 170 $^{\circ}$ C. 降解过程中产生的离子采用离子色谱仪(DIONEX 4500i)直接进样测定, AS4-SC 色谱柱(4 mm),淋洗液浓度: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.7 mmol/L, NaHCO<sub>3</sub> 1.8 mmol/L.

## 2 结果与讨论

### 2.1 O<sub>3</sub> 氧化甲草胺的效果

图 2 是 O<sub>3</sub> 氧化甲草胺时的甲草胺及 TOC 去除效果.从图 2 可以看出,反应进行到 30 min 后,甲草胺就能被氧化去除 94% 以上,反应 60 min 后,甲草胺已去除了 97.5%.可见, O<sub>3</sub> 氧化对饮用水中的甲草胺有很好的去除效果.但反应进行了 30 min 后 TOC 仅降低了 14.7%, 180 min 后仅有约 30% 的 TOC 被去除.

据文献报道, O<sub>3</sub> 对有机物的氧化分为直接氧化

和通过产生 $\cdot$ OH 所发生的间接氧化,在酸性条件下主要进行的是反应速度较慢并有选择性的直接氧化,是去除水中有机物的主要反应;在中性及碱性条件下进行的主要是速度较快但无选择性的间接氧化.在本研究的偏酸性反应条件下, O<sub>3</sub> 与甲草胺进行的主要是氧化能力相对较弱的直接反应,因此造成了甲草胺的不完全矿化.

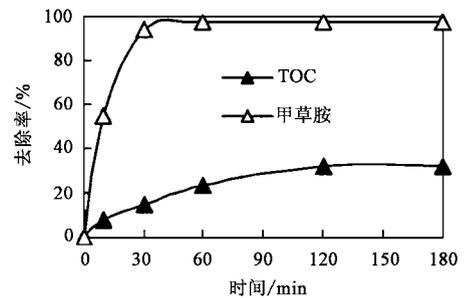


图 2 甲草胺降解过程中甲草胺浓度及 TOC 的变化

Fig.2 Variation of alachlor concentration and TOC

### 2.2 氧化过程中的 UV 吸收分析结果

将原水及不同处理时间的水样均稀释 7.5 倍,进行紫外波长扫描测量,结果如图 3 所示.由图 3 可知,原有机物有 3 个吸收峰,分别为 200 nm, 215 nm 和 270 nm,其中 215 nm 和 270 nm 的峰不太明显,该有机物的最大吸收波长在 200 nm.随通入 O<sub>3</sub> 时间的增长,其最大吸收迅速降低,反应 30 min 后特征吸收已基本消失,之后峰的吸收又有所降低但不明显,这说明在甲草胺的 O<sub>3</sub> 直接氧化过程中,前 30 min 其结构发生了较大变化.另外,在反应的过程中,在 230 ~ 290 nm 范围内,出现了先升高后降低的吸收峰,并且在臭氧氧化 180 min 后也没有完全消失,说明在反应过程中生成了比甲草胺母体更难被 O<sub>3</sub> 氧化去除的中间产物.

### 2.3 O<sub>3</sub> 氧化甲草胺过程中的中间产物

图 4 是甲草胺的 O<sub>3</sub> 氧化降解过程中不同 O<sub>3</sub> 氧化时间的 HPLC 图.从图 4 可以看出,随着 O<sub>3</sub> 氧化反应的进行,中间产物的生成量逐渐增多,在 30 min 积累至最大值,随后逐渐减少,但减少趋势非常缓慢, O<sub>3</sub> 氧化 180 min 后溶液中仍有较多的中间氧化产物.这一现象很好地说明了图 2 中的 TOC 变化,随着氧化反应的进行,虽然甲草胺的去除率很高,但 TOC 变化趋势缓慢;也说明了在本研究的 O<sub>3</sub> 直接氧化实验条件下,不能实现甲草胺的完全矿化去除.

### 2.4 反应中产生的有机酸及水的 pH 值变化

在 O<sub>3</sub> 氧化降解甲草胺的过程中,反应溶液的

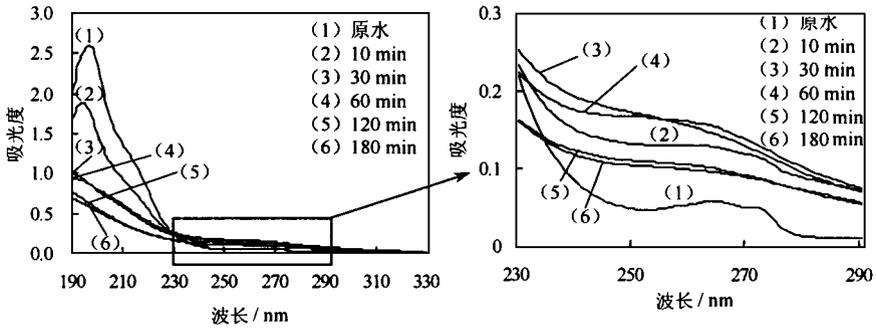


图 3 原水及臭氧氧化后水样的紫外光谱图

Fig. 3 UV spectra of initial and after ozonation

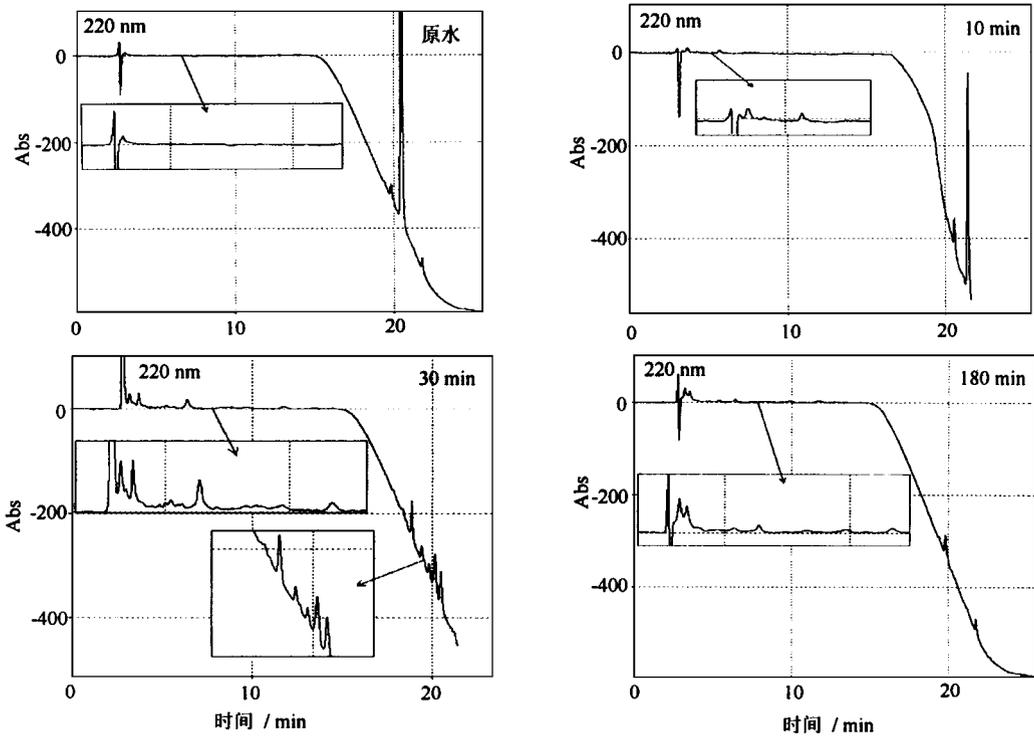


图 4 不同 O<sub>3</sub> 氧化时间的液相色谱图 (HPLC) 比较

Fig. 4 The comparison of HPLC at different ozonation time

pH 值发生了很大变化,说明在甲草胺的 O<sub>3</sub> 直接氧化过程中产生了小分子有机酸,导致溶液的 pH 下降.对反应过程中产生的小分子有机酸进行测定,结果如图 5 所示.在这一过程中,共检测到 3 种小分子有机酸,分别是乙酸、丙酸和一种未知酸,其色谱保留时间分别为 1.217 min、2.348 min 和 0.955 min.乙酸和丙酸在 O<sub>3</sub> 氧化 180 min 后分别积累至 40 mg/L 及 10 mg/L,而未知酸浓度则先升高后降低,说明它可能被 O<sub>3</sub> 氧化去除,但在反应 180 min 后,3 种酸均未能被继续完全降解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,积累于反应溶

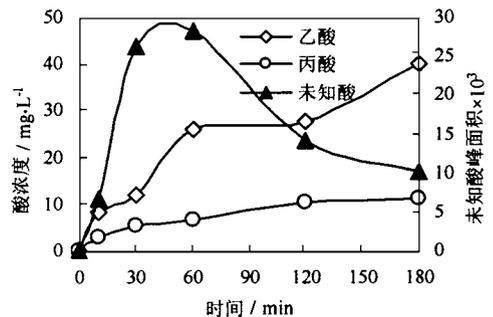


图 5 甲草胺降解过程中产生的有机酸

Fig. 5 The organic acid produced in the ozonation of alachlor

液中而使 pH 值下降,结果如图 6 所示.

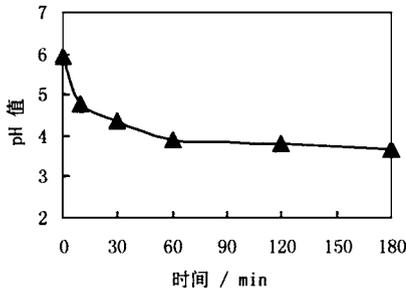


图 6 反应溶液 pH 值的变化

Fig.6 Variation of pH

## 2.5 氧化过程中生成的离子

图 7 给出了甲草胺  $O_3$  氧化降解过程中所生成的无机阴离子的情况.可以看出:  $NO_2^-$  和  $NO_3^-$  的浓度是逐渐积累而增大的,但  $Cl^-$  的浓度则是在相对较短的时间内(约 60 min)达到一定的值,之后则保持相对稳定的浓度.这说明,对于甲草胺的  $O_3$  直接氧化,  $O_3$  分子首先也最容易进攻甲草胺分子中的 ①号位和 ②号位,而 ③号位则相对较难与  $O_3$  分子发生反应(图 1),所以,在氧化反应已进行了 180 min 后,  $NO_2^-$  和  $NO_3^-$  的浓度仍处于不断上升的趋势.但  $Cl^-$  浓度则相对稳定,可认为在反应了 60 min 后,

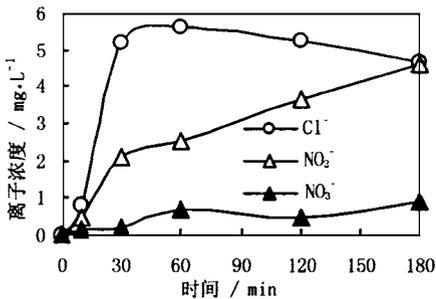


图 7 甲草胺降解过程中产生的离子

Fig.7 The ions produced in the ozonation of alachlor

①号或 ②号位的氧化反应已基本完成,并生成了小分子的有机物质.

## 3 结论

本研究主要以甲草胺为饮用水中内分泌干扰物的典型代表物,采用以  $O_3$  氧化为主要方法在偏酸性的条件下进行氧化降解.结果表明,  $O_3$  与甲草胺较易发生反应,在本研究的实验条件下,反应进行 30 min 后就有 94% 的甲草胺被氧化,但反应基本发生在分子中的 Cl 取代基, N 原子位置则较难被氧化,以致在反应中形成了多种中间氧化产物及小分子的有机物质,使反应在进行了 180 min 后 TOC 仅有约 30% 被去除,甲草胺不能被  $O_3$  完全矿化而降解.在甲草胺的  $O_3$  直接氧化过程中,检测到了 3 种小分子有机羧酸,而使反应溶液的 pH 值有所下降.

参考文献:

- [ 1 ] Thurman E M, Goolsby D A, Aga D S, Pomes M L, Meyer M T. Occurrence of alachlor and its sulfonated metabolite in rivers and reservoirs of the Midwestern United States: the importance of sulfonation in the transport of chloroacetanilide herbicides[ J ]. Environ. Sci. Technol., 1996, **30**(2): 569 ~ 574.
- [ 2 ] Chiron S, Fernandez-Alba A, Barcelo D. Comparison of on-line solid phase disk extraction for monitoring selected pesticides in environmental waters[ J ]. Environ. Sci. Technol., 1993, **27**(12): 2352 ~ 2359.
- [ 3 ] Durand G, Bouvot V, Barcelo D. Determination of trace levels of herbicides in estuarine waters by gas and liquid chromatographic techniques[ J ]. J. Chromatogr., 1992, **607**(2): 319 ~ 327.
- [ 4 ] Pereira WE, Hostettler FD. Nonpoint source contamination of the Mississippi River and its tributaries by herbicides[ J ]. Environ. Sci. Technol., 1993, **27**(8): 1542 ~ 1552.
- [ 5 ] Beltran F, Acedo B, Rivas J. Use of ozone to remove alachlor from surface water[ J ]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1999, **62**(3): 324 ~ 329.