

饮用水中内分泌干扰物阿特拉津 UV 光氧化研究

汪力, 高乃云*, 魏宏斌, 夏丽华, 崔婧

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:采用单独紫外光氧化工艺去除饮用水中低浓度阿特拉津, 研究了不同影响因素对阿特拉津降解效果的影响, 并分析了阿特拉津的降解机理. 结果表明: 单独紫外光氧化对阿特拉津有很好的去除效果, 在光强为 $205 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 条件下, 光解 120min 后, 阿特拉津去除率为 92.38%. 阿特拉津的光解过程符合一级反应动力学模型. 通过提高紫外照射光强, 可以在短时间内提高阿特拉津的去除率. 阿特拉津的初始浓度对光解反应基本没有影响. 自来水中的有机物及多种离子的存在会降低阿特拉津的光解速率. 紫外光氧化阿特拉津主要降解途径是脱氯反应, 反应速率很快. 羟基化产物(OHA)是主要的中间产物. OHA 在紫外光作用下可以继续发生脱烷基反应, 生成 OHDA 和 OHDEA, 反应速率非常缓慢. 反应液中 pH 值的变化与中间产物的形成过程有很好的相关性.

关键词: 饮用水; 内分泌干扰物; 阿特拉津; UV 光; 中间产物

中图分类号: X328; R123.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2006)06-1144-06

Degradation of Endocrine Disruptor Atrazine in Drinking Water by UV Radiation

WANG Li, GAO Nai-yun, WEI Hong-bin, XIA Li-hua, CUI Jing

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The degradation of atrazine with low concentration in drinking water by UV radiation was studied. The main influencing factors and degradation mechanism of this technology were discussed. Experimental results show that the photolytic degradation of atrazine by UV radiation alone is very efficient. Under $205 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ irradiation intensity, atrazine removal ratio is 92.38% after 120 minutes. The rate of photodecomposition in aqueous solution follows first-order kinetics. The removal ratio of atrazine can be greatly enhanced by increasing the intensity of UV radiation. The initial concentration of atrazine has no effect on the oxidation reaction. The organic matter and various ion in tap water will decrease the degradation rate. The primary degradation pathway is dechlorination. The reaction rate is high. The hydroxylated compound is the major intermediate product. Hydroxyatrazine can be further decomposed by UV radiation and form dealkylated derivatives. But the rate of dealkylated reaction is very low. There is intimate relationship between the change of pH in the solution and the formation of intermediate products.

Key words: drinking water; endocrine disruptor; atrazine; UV light; intermediate products

阿特拉津(2-氯-4 乙胺基-6-异丙胺基-1,3,5 三氮苯)又名莠去津, 是玉米、大豆、甘蔗、高粱等农作物的专用化学除草剂, 在世界各国被广泛使用^[1]. 阿特拉津在水中的溶解度为 $33 \text{ mg}/\text{L}$ (20°C), 在土壤中的半衰期为 4 周, 甚至更长. 由于它在环境中相对稳定, 而且具有较高的渗透性, 阿特拉津经常在地表水和饮用水中被检测到^[2]. 阿特拉津已经被世界野生动物基金会(WWF)、美国环保局(USEPA)、日本厚生省列为内分泌干扰物^[3].

饮用水的常规处理工艺(曝气、加氯、混凝、砂滤)无法减少阿特拉津浓度^[4], 单独臭氧氧化^[5]、活性炭吸附^[6]对阿特拉津的去除效率也很有限. UV + H_2O_2 、UV + O_3 、 O_3 + H_2O_2 以及光催化氧化工艺已经被证明是去除阿特拉津的有效方法^[7~10], 但光化学氧化法去除阿特拉津的机理尚不十分清楚.

目前国内饮用水中内分泌干扰物去除研究尚在起步阶段, 采用单独紫外光氧化工艺对饮用水中阿

特拉津的去除研究尚未见报道. 因此, 本文重点采用紫外光氧化工艺降解阿特拉津, 研究不同因素对工艺处理效果的影响, 并分析阿特拉津的降解机理.

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验所用反应器如图 1 所示. 反应器有效体积 20L, 双层不锈钢外壳, 内通冷却水, 保持反应器内温度恒定. 通过循环水泵使反应液在反应器内高速循环, 达到完全混合效果, 循环流量为 $2750 \text{ L}/\text{h}$. 反应器内装 5 根低压汞灯(美国生产), 型号: GPH287T5L/4P. 紫外灯主波长为 253.7 nm , 通过控制紫外灯管开关数来控制紫外光照射强度. 光强的

收稿日期: 2005-04-23; 修订日期: 2005-06-27

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目(2003BA808A17)

作者简介: 汪力(1977~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水处理技术.
* 通讯联系人

测定采用北京师范大学光电仪器厂生产的紫外测光仪,光强测定点为反应器顶部中心点(反应器内无水).光强和对应的灯管数如表 1 所示.

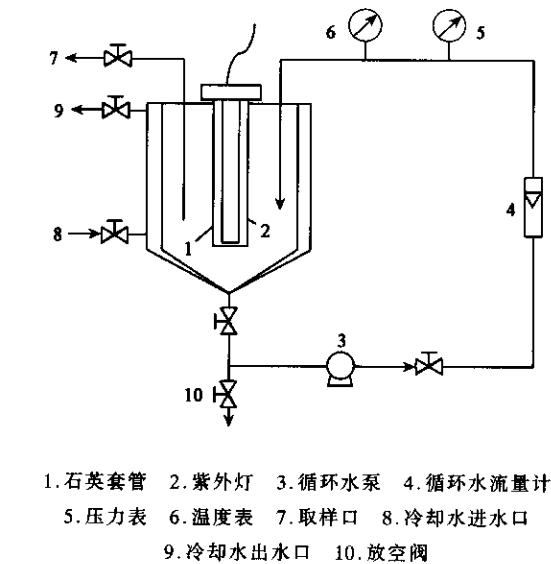


图 1 试验装置示意图

Fig.1 Flow diagram of the experiment by UV irradiation

表 1 灯管数及对应光强

灯管数/根	1	2	3	4	5
光强/ $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^2$	205	412	632	850	1 033

1.2 试验流程

试验在完全混合间歇式条件下运行,在反应器内加入一定浓度阿特拉津配水水样,开启循环水泵并通入冷却水,待温度和反应条件稳定后,开启紫外灯,开始计时.经过一定的时间间隔,从反应器中取出 40mL 水样,及时进行水质分析.

1.3 试验方法

1.3.1 试验水质

将色谱纯的阿特拉津溶于去离子水中配制成 20 mg/L 的母液,根据试验需要,用蒸馏水或市政管网自来水稀释到试验所需浓度注入反应器中,各项水质指标如表 2 所示.

1.3.2 标准物质及试剂

试验所用阿特拉津及其中间产物均为色谱纯

表 2 试验用水水质

Table 2 Characteristics of the experimental water

水质类型	pH	TOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	浑浊度/NTU	电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	UV ₂₅₄ / cm^{-1}
蒸馏水	7.13~7.56	1.07~1.67	0	<20	<0.006
自来水	6.95~7.43	4.601~7.023	0.10~0.45	606~720	0.090~0.123

(纯度为 +99%), Aldrich 公司生产. 乙腈为 HPLC 级, Sigma 公司生产. 超纯水由复旦大学生产.

1.3.3 阿特拉津及降解产物的测定

阿特拉津及降解产物采用高效液相色谱仪(岛津 LC-2010AHT)测定,带有紫外检测器;使用 shim-pack VP-ODS 色谱柱 (150mm×4.6mm i. d.) 和预柱 (4.6mm i. d.). 流动相:乙腈和水. 阿特拉津浓度测定采用等度洗脱,流动相流速 1.0mL/min,检测波长 220nm,分析时间 6min. 降解产物的测定采用梯度洗脱,流动相流速 0.8mL/min,检测波长

210nm,分析时间 15min. 阿特拉津、试验中出现的中间产物以及可能存在的中间产物的结构及化学名称如表 3 所示.

2 结果与讨论

2.1 光强对单独紫外光解阿特拉津的影响

采用自来水配制初始浓度相近的阿特拉津水样,在完全混合间歇流方式下运行.通过控制紫外灯管开关数来控制紫外光照射强度,考察光强对阿特拉津光解效果的影响,光强和对应的灯管数如

表 3 阿特拉津及降解产物的分子结构及化学名称¹⁾

Table 3 Structures and chemical names of atrazine and intermediate products

缩写	化学名称	2	4	6	结构
Atrazine	2-氯-4-乙胺基-6-异丙基胺基-1,3,5-三嗪	Cl	NHR1	NHR2	
OHA	2-羟基-4-乙胺基-6-异丙基胺基-1,3,5-三嗪	OH	NHR1	NHR2	
DEA	2-氯-4-胺基-6-异丙基胺基-1,3,5-三嗪	Cl	NH ₂	NHR2	
DIA	2-氯-4-乙胺基-6-胺基-1,3,5-三嗪	Cl	NHR1	NH ₂	
OHDEA	2-羟基-4-胺基-6-异丙基胺基-1,3,5-三嗪	OH	NH ₂	NHR2	
OHDIA	2-羟基-4-乙胺基-6-胺基-1,3,5-三嗪	OH	NHR1	NH ₂	

1)R1 为乙烷基; R2 为异丙基

表 1 所示.单独紫外光解对阿特拉津的去除效果相当明显.在光强为 $205\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 条件下,UV 光解 120min 后,阿特拉津的浓度由 $105\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ 降到 $8\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$,去除率为 92.38%.

随着光强的增加,降解速率加快,在相同处理时间内,水样中阿特拉津去除率升高.在 5 种光强条件下,光解 60min 后,阿特拉津的去除率分别为 71.43%,89.10%,97.70%,99.5% 和 100%.

不同光强条件下,阿特拉津的光解曲线呈现一级反应动力学的特征,一级动力学方程拟合结果如图 2 所示.

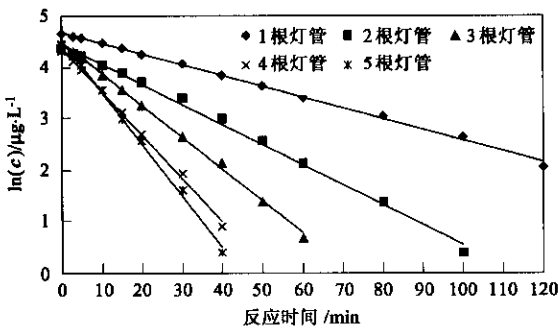


图 2 不同光强条件下阿特拉津光解拟合曲线
Fig.2 Degradation fit curves of atrazine under different UV light intensity

表 4 为不同光强条件下,阿特拉津光解一级反应动力学方程拟合结果.从表 4 可知,光解反应的一级反应速率常数受光强影响较大.将不同光强下的一级反应速率常数进行拟合,可以得到:

$$K = 10^{-4}I + 0.001 \quad (R^2 = 0.991)$$

式中, K 为表观反应系数 (min^{-1}); I 为照射光强 ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$).

这表明一级反应速率常数随 UV 辐射强度的增加而线性增加.分子吸收光的本质是在紫外光辐射的作用下,物质分子的能态发生了改变,由低能态被激发至高能态(即活化),进而发生各种反应^[11].增加光强实质上提高单位反应体积内的光子流量,光子流量的增加会使单位时间内被活化的物质分子数增加,反应速率也会随之提高.

2.2 阿特拉津初始浓度对单独紫外光解反应的影响

采用自来水配制不同浓度的阿特拉津反应液,初始浓度分别为 $182\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ 、 $105\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ 、 $53\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ 和 $22\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$,在相同的反应条件下进行紫外光解处理(光强均为 $205\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$, $t = 15^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$),考察阿特拉津

初始浓度对光解反应的影响.对试验数据进行一级反应动力学拟合,结果如图 3 所示.4 组不同初始浓度阿特拉津的紫外光解反应,均很好地符合一级反应动力学模型.

表 4 不同光强条件下阿特拉津一级动力学参数

Table 4 First-order kinetics parameters of atrazine under different UV light intensity				
光强 $/\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	拟合方程	K $/\text{min}^{-1}$	R^2	$t_{1/2}$ $/\text{min}$
205	$\ln c = -0.021t + 4.6782$	0.021	0.998	33.0
412	$\ln c = -0.0389t + 4.4553$	0.0389	0.995	17.8
632	$\ln c = -0.0619t + 4.4868$	0.0619	0.998	11.2
850	$\ln c = -0.0842t + 4.3761$	0.0842	0.997	8.2
1033	$\ln c = -0.1005t + 4.5264$	0.1005	0.997	6.9

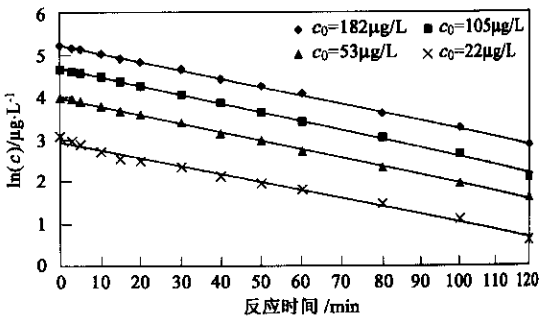


图 3 不同初始浓度条件下阿特拉津光解拟合曲线
Fig.3 Degradation fit curves of atrazine under different initial concentration

表 5 列出了在不同阿特拉津初始浓度条件下,一级光解反应动力学方程拟合结果.从表 5 可知,阿特拉津一级反应速率常数基本相同.因此在试验误差范围内,可认为阿特拉津初始浓度对光解反应没有影响.

表 5 不同初始浓度阿特拉津一级动力学参数

Table 5 First-order kinetics parameters of atrazine under different initial concentration			
初始浓度 $/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	一级动力学方程	k/min^{-1}	R^2
182	$\ln c = -0.02t + 5.2206$	0.020	0.998
105	$\ln c = -0.021t + 4.6782$	0.021	0.997
53	$\ln c = -0.0202t + 3.968$	0.0202	0.984
22	$\ln c = -0.0192t + 2.9365$	0.0192	0.991

2.3 不同水质对阿特拉津光解反应的影响

分别采用自来水和蒸馏水配制浓度接近的阿特拉津反应液,不同水体的主要水质指标如表 2 所示.在相同的反应条件下(光强均为 $205\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$, $t = 15^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$),考察水质对阿特拉津光解反应的影响

响.对光解曲线进行一级动力学拟合,结果如表 6 所示.可以看出,阿特拉津在自来水中的一级反应速率常数要小于在蒸馏水中的一级反应速率常数(分别

为 0.021 min^{-1} 和 0.272 min^{-1}).说明当水中存在有机物及多种离子的情况下,光解反应速率会有所降低.

表 6 不同水质条件下阿特拉津光解一级动力学参数

Table 6 First-order kinetics parameters of atrazine under different water medium				
水质类型	初始浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	一级动力学方程	k/min^{-1}	R^2
蒸馏水	97	$\ln c = -0.0272t + 4.6408$	0.0272	0.991
自来水	105	$\ln c = -0.021t + 4.6849$	0.021	0.997

2.4 中间产物的变化规律

在超纯水中,配制初始浓度较高($1\,185.1\mu\text{g/L}$)的阿特拉津反应液,考察降解产物的变化规律,分析阿特拉津降解途径.图 4 显示了在经过不同时间的光解后,阿特拉津及降解产物的 HPLC 色谱图.根据标准物质在相同色谱条件下的保留时间,确定保留时间为 $13.705\text{min}(\pm 0.05\%)$ 是阿特拉津.保留

时间为 $8.527\text{min}(\pm 0.2\%)$ 降解产物为 OHA.保留时间为 $5.323\text{min}(\pm 0.3\%)$ 的降解产物为 OHDIA.保留时间为 $7.002\text{min}(\pm 0.1\%)$ 的降解产物为 OHDEA.由图 4 可以看出,羟基化合物 OHA 是单独紫外光解工艺主要的中间产物.OHDEA,OHDIA 也在试验中出现,但是浓度很低.

阿特拉津及 OHA 在光解过程中浓度的变化如

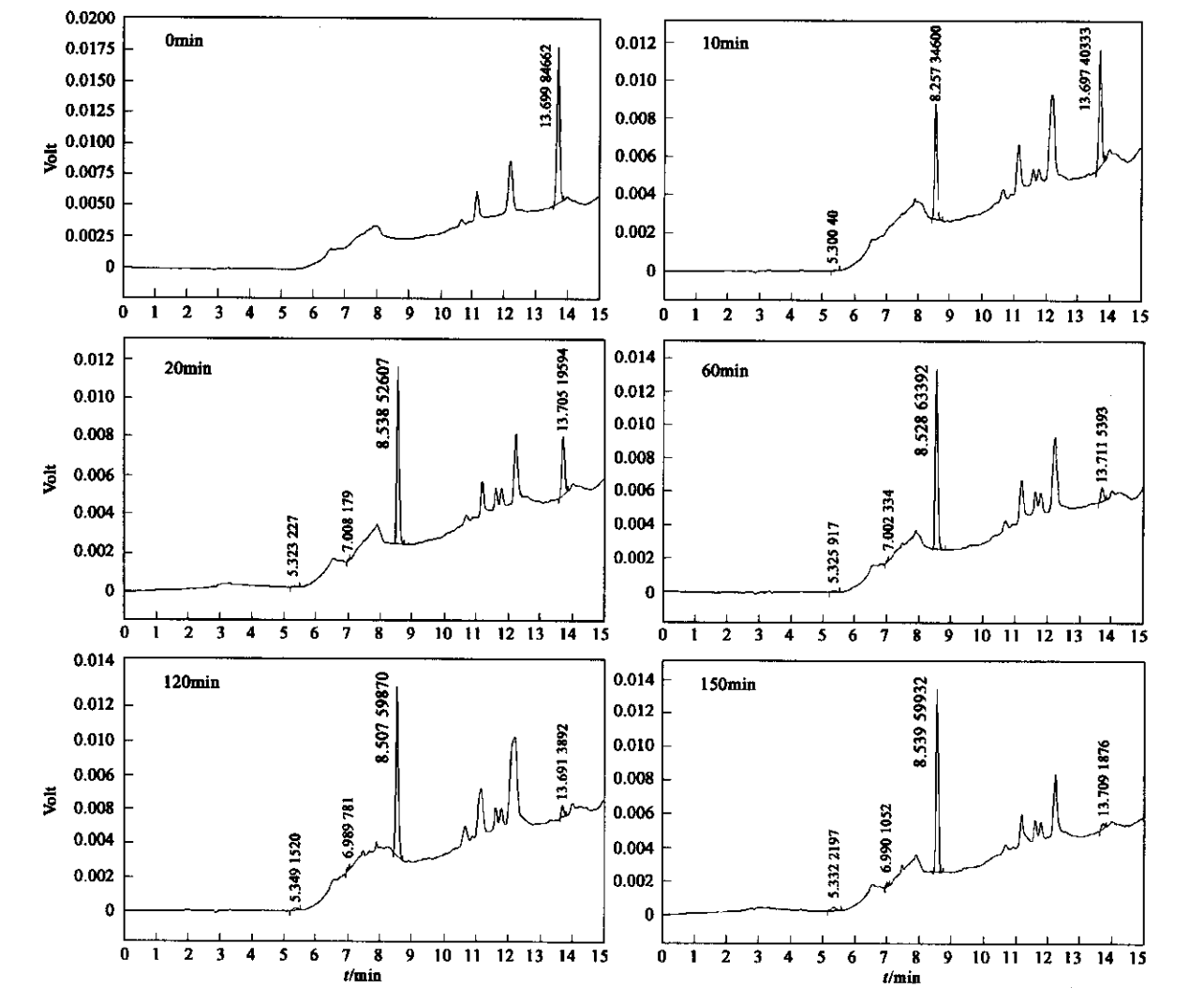


图 4 阿特拉津及中间产物在不同光解时间内 HPLC 色谱图

Fig. 4 HPLC chromatograms of atrazine and intermediate products during photodegradation

图 5 所示.阿特拉津的初始浓度为 $1\,185.1\,\mu\text{g/L}$,在光解反应的前 20min 内,阿特拉津迅速降解,30min 后,降解速率逐渐降低.OHA 的形成过程与阿特拉津的降解过程呈现出很好的对应关系.OHA 的浓度在光解反应的前 20min 内迅速增加,30min 后,生成

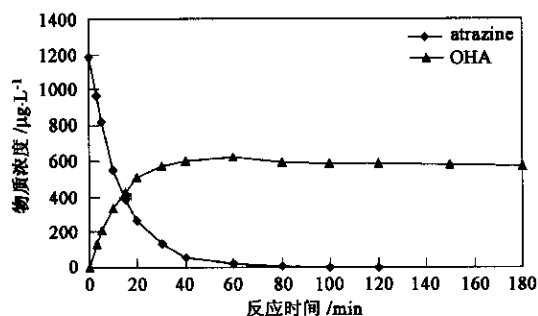
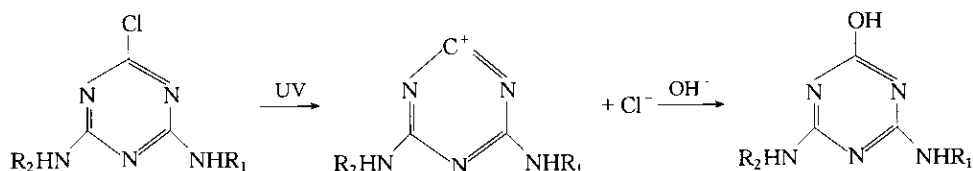


图 5 阿特拉津和 OHA 在光解过程中的浓度变化
Fig.5 Formation and decay of OHA and atrazine during photodegradation



其中, R_1 代表乙烷基, R_2 代表异丙基.

由于形成的阿特拉津正电离子与氢氧根的反应属于单分子亲核加成反应,决定反应速率的一步是在紫外光作用下形成碳正离子,而不是氢氧根离子的亲核进攻.因而可以预见,反应液的 pH 值对光解反应速率的影响应该非常小.Javier Arántegui 等人在采用紫外光降解阿特拉津的研究中发现,在 pH 为 7.0 和 9.0 的试验动力学速度是相同的^[7].

中间产物 OHDEA 和 OHDIA 在光解过程中浓度的变化如图 6 所示.在反应的前 5min 内,没有检测到它们的存在.在光解反应进行 10min 后,OHDEA 和 OHDIA 才开始出现.表明 OHDEA 和 OHDIA 的产生要滞后于 OHA 的形成.因此可以推断 OHDEA 和 OHDIA 可能是 OHA 继续光解的产物.在整个光解反应过程中,OHDEA 和 OHDIA 的浓度基本上呈线性增加,但是它们的浓度很小.在光解反应进行 180min 后,OHDIA 和 OHDEA 的浓度分别为 $17.7\,\mu\text{g/L}$ 和 $9.3\,\mu\text{g/L}$.说明在紫外光降解条件下,OHA 可以进一步发生脱烷基反应,但反应速率非常缓慢.

OHDIA 的生成量要大于 OHDEA,表明在紫外光降解条件下,脱异丙基的反应要比脱乙烷基反应容易进行.OHA 在紫外光照射下,异丙胺基和乙胺

速率逐渐降低,OHA 的浓度在 60min 达到最大值 $616.7\,\mu\text{g/L}$.60min 后,OHA 的浓度缓慢降低,光解反应进行 180min 后,OHA 的浓度为 $545.9\,\mu\text{g/L}$.

值得注意的是 0min 时,在 11.149 和 12.198min 有吸收峰.这很可能是流动相或者标准物质中的杂质(虽然所用阿特拉津是色谱纯,但也会含有极少量的杂质),也可能是空气峰.而在 11~12min 之间的 2 个峰可能是杂质的降解产物.

因此在 253.7nm 紫外光照射下,阿特拉津主要转变为脱氯产物.这可能是因为 C—Cl 键的均裂,然后一个电子由 C 转移到 Cl 自由基上,进一步与水发生反应.或者阿特拉津活化分子产生异裂,特别是由强极性物质——水作为溶剂时,更加有利于这种反应的进行^[12].发生异裂后,形成阿特拉津正电离子,可以与水中的氢氧根结合(亲核加成反应),形成羟基化产物 OHA,其反应过程如下:

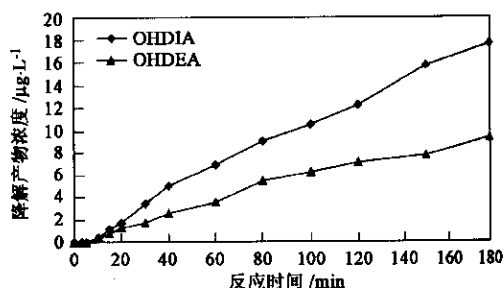


图 6 OHDIA 和 OHDEA 光解生成曲线

Fig.6 Formation of OHDIA and OHDEA during photodegradation

基中的 C—N 键都可能发生断裂,从而形成烷基自由基.自由基中心碳原子由于未成对电子的存在,具有强烈的取得电子的倾向,这就是自由基的活泼性^[12].甲基基团具有给电子的诱导效应,它的给电子性增加了中心碳原子上的电子云密度,减低自由基的活泼性.甲基数目越多,给电子性越强,自由基的稳定性就越大.所以仲碳自由基(异丙基自由基)的稳定性大于伯碳自由基(乙烷基自由基).而自由基反应总是倾向于获得更稳定的自由基,所以脱异丙基的反应要比脱乙烷基的反应容易进行,因而表现出 OHDIA 的生成量要大于 OHDEA.

光解过程中溶液 pH 值变化如图 7 所示.试验所用的是超纯水,水中的碳酸盐、碳酸氢盐等具有缓

冲能力的离子含量极少,因而溶液中微小的 pH 值变化也能够较明显的反映出来.反应液初始 pH 值为 6.09,在反应的前 20min,反应液的 pH 值迅速降低.30~60min,溶液的 pH 值接近稳定,pH 在 55min 降到最低值 5.63.60min 后,溶液的 pH 值有所上升,但上升速率非常缓慢.180min 后,pH 值为 5.72.观察阿特拉津的降解和 OHA 的形成过程不难发现,反应液 pH 值的变化与中间产物的形成有密切联系.如前分析,阿特拉津在紫外光照射条件下,通过 C—Cl 键的断裂形成的阿特拉津正电离子,可以与水中的氢氧根结合形成羟基化产物,这是一个消耗氢氧根离子的过程,因而反应液的 pH 值应该有所降低.溶液 pH 值的变化验证了这一过程的存在.60min 后阿特拉津的降解已经接近完毕,OHA 的生成量达到最大,接下来的反应主要是 OHA 的脱烷基反应,此时溶液的 pH 值缓慢升高,因此说明脱烷基反应是消耗氢离子的过程.基于以上分析,提出阿特拉津单独紫外光解途径,如图 8 所示.实线表示在试验中被证明的反应途径,虚线表示可能存在的反应途径.在本研究中,OHA 是主要的降解产物,即实线所示路径是主要的降解方式.

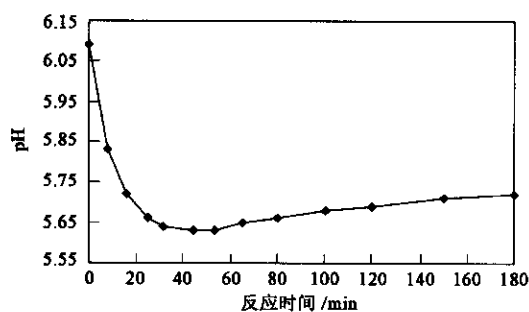


图 7 光解反应过程中溶液 pH 值变化

Fig. 7 Variation of pH value in the solution during photodegradation

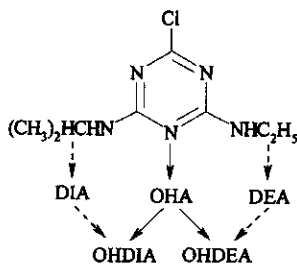


图 8 阿特拉津紫外光氧化降解途径

Fig. 8 Photolytic atrazine degradation pathways under UV irradiation

3 结论

(1)单独紫外光解工艺能够有效去除饮用水中的阿特拉津.阿特拉津的降解过程符合一级反应动力学模型.通过提高照射光强,可以在短时间内提高阿特拉津的去除率.

(2)阿特拉津的初始浓度对光解反应基本没有影响.

(3)自来水中的有机物及多种离子的存在,会降低阿特拉津的光解速率.

(4)单独紫外光氧化阿特拉津主要降解途径是脱氯反应,反应速率很快.羟基化产物 OHA 是主要的中间产物.OHA 在紫外光作用下可以继续发生脱烷基反应,形成 OHDIA 和 OHDEA,但反应速率非常缓慢.反应液中 pH 值的变化与降解产物的形成过程有很好的相关性.

参考文献:

- [1] 刘爱菊,朱鲁生,王军,等.除草剂阿特拉津的环境毒理研究进展[J].土壤与环境,2002,11(4):405~408.
- [2] Chan K H, Chu W. The system design of atrazine oxidation by catalytic oxidation process through a kinetic approach[J]. Water Research, 2003, 37(16): 3997~4003.
- [3] 齐文启,孙宗光.痕量有机污染物的监测[M].北京:化学工业出版社,2001.8~16.
- [4] Miltner R J. Treatment of Seasonal pesticides in surface Waters [J]. J. AWWA, 1989, 81(1):43.
- [5] Adams C D, Randtke S J. Removal of atrazine from drinking water by ozonation[J]. J. AWWA, 1992, 35(18):91~102.
- [6] Li Q, Snoeyink V L, Mariñas B J, et al. Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC; the role of pore size distribution and NOM molecular weight [J]. Water Research, 2003, 37(20):4863~4872.
- [7] Arántegui J, Proda J, Chamorro E, et al. Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology, 1995, 88(1): 65~74.
- [8] Zwiener C, Weil L, Niessner R. Atrazine and Parathion-methyl removal by UV and UV/O₃ in drinking water treatment [J]. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1995, 58(1-4): 247~264.
- [9] Sylvie N, Lucien K, Jacques E. Degradation of atrazine into ammeline by combined ozone/hydrogen peroxide treatment in water [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(3): 430~437.
- [10] Konstantinou I K, Sakellariades T M, Sakkas V A, et al. Photocatalytic degradation of selected s-triazine herbicides and organophosphorus insecticide over aqueous TiO₂ suspensions [J]. Environ. Sci. Technol., 2001, 35(2): 398~405.
- [11] 邓南圣,吴峰.环境光化学[M].北京:化学工业出版社,2003.76~77.
- [12] 徐寿昌.有机化学[M].(第二版).北京:高等教育出版社,1993.57~58.