

臭氧过氧化氢降解西玛津试验研究

李绍峰¹, 石冶², 张荣全³

(1. 深圳职业技术学院建筑与环境工程系, 深圳 518055; 2. 哈尔滨工业大学深圳研究生院土木工程学科部, 深圳 518055; 3. 山东省农药检定所, 济南 250100)

摘要: 利用 O_3/H_2O_2 体系降解内分泌干扰物类除草剂西玛津, 对氧化产物进行了色谱分析, 以评价该体系去除西玛津效能. 西玛津浓度为 2 mg/L, 过氧化氢与臭氧摩尔比为 0.7, 臭氧浓度为 10.0 mg/L, 室温(26℃), pH 值为 7~8 条件下, 西玛津的去除率最高可达 87.1%, 说明 O_3/H_2O_2 体系氧化西玛津的反应条件温和, 易于工程应用; 自来水本底西玛津的去除率较纯水中高约 10%, 达到 86.9%; 腐殖酸对西玛津的降解影响表现为低浓度促进高浓度抑制, 碳酸氢根对西玛津降解的抑制作用较小; GC-MS 检测到脱乙基西玛津的存在, 通过对 LC-MS 谱图的分析也证明伴随西玛津的氧化, 有脱乙基产物的生成; 产物的 IC 检测结果表明存在脱氯反应过程, 且有部分三嗪环被打开, 说明臭氧过氧化氢系统氧化降解能力较强.

关键词: 内分泌干扰物; 西玛津; O_3/H_2O_2 体系; 产物

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1914-05

Degradation of Simazine by O_3/H_2O_2 System

LI Shao-feng¹, SHI Ye², ZHANG Rong-quan³

(1. Department of Building & Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic Institute, Shenzhen 518055, China; 2. Department of Urban and Civil Engineering, Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China; 3. Institute of Control of Agrochemicals of Shandong, Ji'nan 250100, China)

Abstract: The endocrine disrupter simazine was oxidized by O_3/H_2O_2 and the reactive productions was analyzed by chromatography to assess the degradation efficiency of Simazine. The initial content of Simazine 2 mg/L was removed about 87.1% by O_3/H_2O_2 system when the O_3 was dosed as 10.0 mg/L, the H_2O_2/O_3 molar ratio was 0.70, the temperature was 26℃ and pH 7-8, which indicated Simazine could be conveniently removed by O_3/H_2O_2 system in ordinary reactive condition. The simazine removal ratio in tap water was 10% more than it in purified water up to 86.9%. The removal of simazine was decreased when the content of humic acid(HA) was high, whereas it was increased while low content HA in water. Also, the removal efficiency was inhibited by hydrogen carbonate fairly. The deethyl-simazine(DES) was trapped by Gas Chromatography Mass Spectrum(GC-MS) which was also certificated by analyzing the Liquid Chromatography Mass Spectrum(LC-MS) of the products. The Ion Chromatography spectrum showed the existing of de-chloro-procedure and breakage of triazine ring. Which indicated the oxidizability of O_3/H_2O_2 system was fairly strong.

Key words: endocrine disrupting chemicals; simazine; O_3/H_2O_2 system; products

三嗪类(triazines)农药是一类农业上广泛应用的除草剂, 在世界范围内大面积使用达 40 a, 由于残留期长, 形成了对土壤、水体的污染, 在环境水体中检出率较高^[1,2], 低浓度下长期暴露会对生物体的内分泌系统产生干扰作用, 常规水处理工艺去除率仅为 30%~40%^[3], 因此该类化合物的去除成为研究的热点. 其中西玛津(simazine)已被美国环保局确定为内分泌干扰物质(endocrine disrupting chemicals, EDCs)^[4], 生物方法^[5]、光化学方法^[6,7]、芬顿试剂^[8]、电解法^[9]和膜法^[10,11]对西玛津的去除都有一定的效果. O_3/H_2O_2 是高级氧化工艺的一种, 只需在 O_3 处理工艺中投加 H_2O_2 即可, 与前述方法相比更易于工程应用, 但对反应条件的影响, 尤其是氧化产物还缺乏深入的认识. 本研究在探索 O_3/H_2O_2 氧化水中西玛津的最佳条件的基础上, 对降解产物进行

分析, 探讨了 O_3/H_2O_2 降解西玛津的效能与机制.

1 材料与方法

1.1 试验设备与方法

臭氧发生器为 CT-KG2 型(广州益田环保设备有限公司), 反应器高径比 > 5, 有效容积 1.8 L, 反应器密闭遮光. 试验前调整臭氧发生器并由碘量法测定准确产量, 气体流量为 1.5 L/min. 在设定时间内取样, 以 0.025 mol/L 亚硫酸钠终止反应.

1.2 检测仪器及方法

1.2.1 西玛津浓度

收稿日期: 2007-10-05; 修订日期: 2007-12-26

基金项目: 深圳市科技局项目(06KJD036)

作者简介: 李绍峰(1972~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制及污水资源化技术, E-mail: solve28@163.com

采用 Waters2515 高效液相色谱仪测定.2487 双通道紫外检测器,色谱柱:4.6 mm×250 mm,5 μm 反相 C18 柱,流动相:乙腈/水=40/60(体积比),波长 233 nm,流动相流速为 1.0 mL/ min,进样量为 20 μL.

1.2.2 硝酸根和氯离子

采用戴安 DIONEX ICS-1500 离子色谱仪测定.离子分离柱为 Ion Pac AS 9-HC 4 mm×250 mm 分析柱,保护柱为 Ion Pac AG 9-HC 4 mm×50 mm.电导检测器.淋洗液为 9 mmol/L碳酸钠(优级纯)溶液,流速 1.0 mL/ min,进样量 25 μL.

1.2.3 气质(GC-MS)

采用安捷伦 6890N 型 GC 和 5975 型 MS 联用仪,色谱柱:Agilent 19091G-133.载气 He(99.999%),流速为 1 mL/min.10 mg/L样品及不同浓度降解产物分别调 pH 值为 2.0、7.0、10.0 分 3 次用二氯甲烷萃取后,合并萃取液,通过旋转蒸发浓缩至 1 mL 左右后,进样量为 1 μL.柱温采用程序升温,初始温度 50℃,保持 1 min 后以 10 ℃/min 的速度升温至 100℃,保持 1 min 后以 15 ℃/ min 的速度升温到 140℃,在 140℃停留 5 min.进样口温度 140℃,所用 EI 源 70 eV,离子源温度 230℃.扫描范围 20~500 u.

1.2.4 液质(LC-MS)

采用 Thermo Finnigan 公司 LCQ Deca XP 型 LC-MS 联用仪,质谱条件:ESI 源,离子源电压 3.5 KV 毛细管电压 24 V,毛细管温度 250℃,扫描分子量 80~500,MS/MS 串联使用;Xcalibur 数据处理系统,直接进样用注射泵和 250 μL 微量进样器,注射泵进样速度 3 μL/min.色谱条件与同液相色谱.

2 结果与讨论

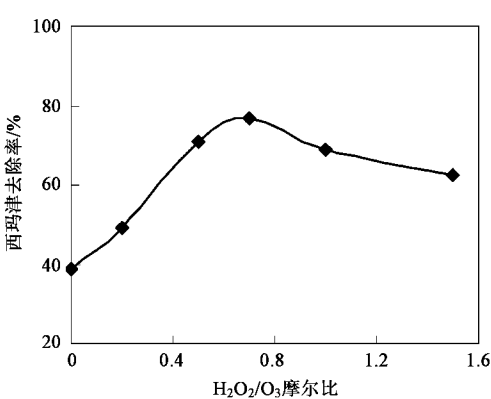
2.1 臭氧/过氧化氢摩尔比对西玛津去除的影响

臭氧/过氧化氢体系中,过氧化氢的投加量对有机物的降解过程尤为重要.试验中臭氧投量为 10 mg/L的条件下,西玛津去除率随过氧化氢/臭氧摩尔比的变化规律见图 1.

由图 1 可知,pH 值 5.7 条件下(初始值),单独投加 10 mg/L臭氧时,西玛津的去除率仅为 39%.而过氧化氢催化臭氧化对西玛津的降解效果明显好于单独臭氧化降解,在过氧化氢/臭氧摩尔比为 0.2、0.5、0.7、1.0 和 1.5 时,西玛津的平均去除率分别为 48.9%、70.9%、76.9%、68.8% 和 62.6%,可见降解西玛津较佳的过氧化氢/臭氧摩尔比为 0.7.

2.2 pH 值对西玛津去除的影响

当 pH 值从 5.98 升高到 6.84 时,西玛津的去除

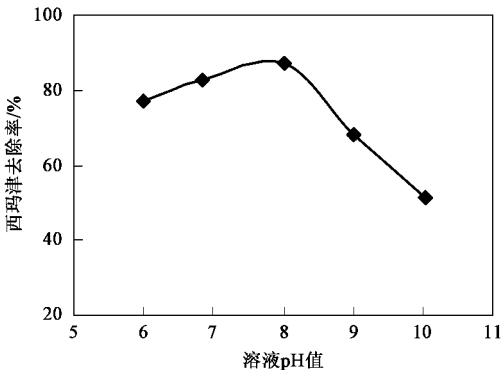


反应温度:26℃;pH 值:初始值;
[simazine]₀:2 mg/L; 臭氧浓度:10 mg/L

图 1 H₂O₂/O₃ 摩尔比对西玛津去除的影响

Fig.1 Effect of H₂O₂/O₃ molar ratios on the removal of simazine

率明显升高,当 pH 值继续升高到 8.0 时,西玛津去除率无太大变化.而 pH 值升高至 9.0 后,西玛津的去除率迅速下降至 67.9%,而在 pH 达到 10.1 时,去除率进一步下降到 51.6%.由此可知,在酸性条件下,随着 pH 值升高,西玛津去除率提高很快,说明在酸性范围内,升高 pH 值有利于西玛津的降解.当达到中性环境以后,西玛津的去除率升高缓慢.而进入碱性环境后,西玛津的去除率又随着 pH 值的升高而快速降低,说明碱性太强不利于臭氧/过氧化氢降解西玛津.由此可知,臭氧/过氧化氢降解西玛津的最佳 pH 值范围为 7~8(见图 2).



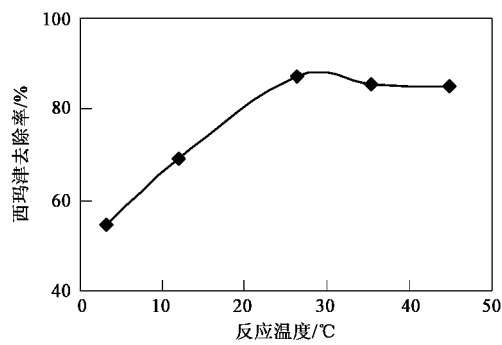
反应温度:26℃;[simazine]₀:2 mg/L;
H₂O₂/O₃:0.7; 臭氧浓度:10 mg/L

图 2 反应体系 pH 值对西玛津去除的影响

Fig.2 Effect of pH on the removal of simazine

2.3 体系温度的影响

在臭氧/过氧化氢氧化过程中改变反应温度,考察西玛津去除率的变化,结果见图 3.



pH = 8; [simazine]₀: 2 mg/L; H₂O₂/O₃: 0.7;
臭氧浓度: 10 mg/L

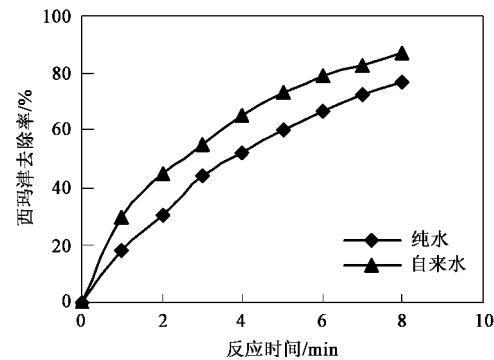
图 3 反应温度对西玛津去除的影响

Fig.3 Effect of reactive temperature on the removal of simazine

试验在 3.2、11.9、26.4、35.2、44.8℃ 5 个不同温度下,考察了纯水中西玛津的去除情况.在过氧化氢与臭氧摩尔比为 0.7 的条件下,3.2℃时西玛津的去除率仅为 54.7%,11.9℃时为 69.2%,26.4℃时增加到了 87.1%,达到最高;当温度继续升高到 35.2℃时,西玛津去除率为 85.7%,略有下降;温度为 44.8℃时,西玛津去除率为 85.2%.

2.4 不同水质的影响

为减少 pH 缓冲液的影响,试验中未调节溶液 pH 值,其中自来水和纯水所配溶液 pH 分别为 7.1 和 5.8.图 4 即为自来水和纯水本底条件下,过氧化氢与臭氧在摩尔比为 0.7 时对水中西玛津的氧化去除效果.



pH 为初始值;温度:26℃;[simazine]₀: 2 mg/L;
H₂O₂/O₃: 0.7; O₃ 浓度: 10 mg/L

图 4 自来水与纯水中西玛津的去除

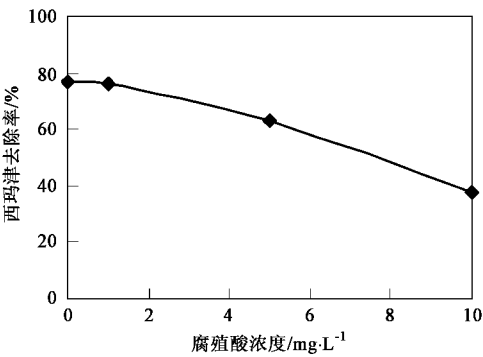
Fig.4 Effect of different background of tap water and pure water on the removal of simazine

由图 4 可见,自来水本底条件下,过氧化氢的加入也十分有效地促进了水中西玛津的降解,在反应 8 min 时,自来水本底条件下西玛津的去除率为

86.9%,而纯水本底条件下的降解率为 76.9%,自来水中各种无机离子、有机物、腐殖酸的浓度甚至 pH 值均与纯水中有很大差别,自来水复杂的本底成分促进了西玛津的氧化反应,平均去除率相差近 10%.

2.5 腐殖质的影响

图 5 为不同浓度的腐殖酸对纯水中西玛津去除的影响.腐殖酸投量较低(1.0 mg/L)时,相对于不投加腐殖酸而言,最终的去除率相差不大,甚至略有上升;继续加大腐殖酸浓度后,便开始显示出明显的抑制作用,当腐殖酸浓度为 5 mg/L 和 10 mg/L 时,平均去除率分别为 63.4% 和 37.7%.其原因可能为当腐殖酸在水中的浓度较低时(腐殖酸投加量为 1 mg/L),其与臭氧及羟基自由基反应的速率也较小,并且对羟基自由基链式反应的引发有一定的贡献;当继续增加腐殖酸的浓度后(腐殖酸投加量为 5 mg/L、10 mg/L 时),由于腐殖酸在水中的浓度相对西玛津高,虽然腐殖酸仍然可以引发羟基自由基的生成,但本身与水中氧化剂的反应速率大大加快,与西玛津竞争,消耗了大量的氧化剂,因此表现为低浓度的腐殖酸对西玛津的氧化影响较小,高浓度则表现出较为明显的抑制作用.



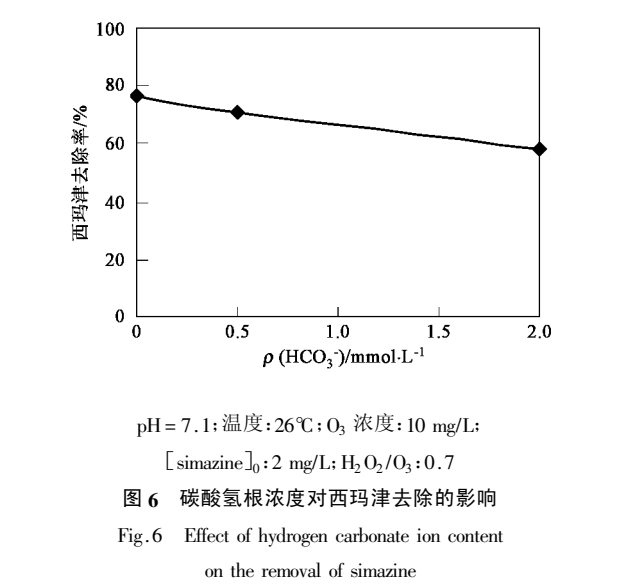
pH = 6.9; 温度: 26℃; [simazine]₀: 2 mg/L;
H₂O₂/O₃: 0.7; O₃ 浓度: 10 mg/L

图 5 腐殖酸浓度对西玛津去除的影响

Fig.5 Effect of humic acid content on the removal of simazine

2.6 碳酸氢根浓度的影响

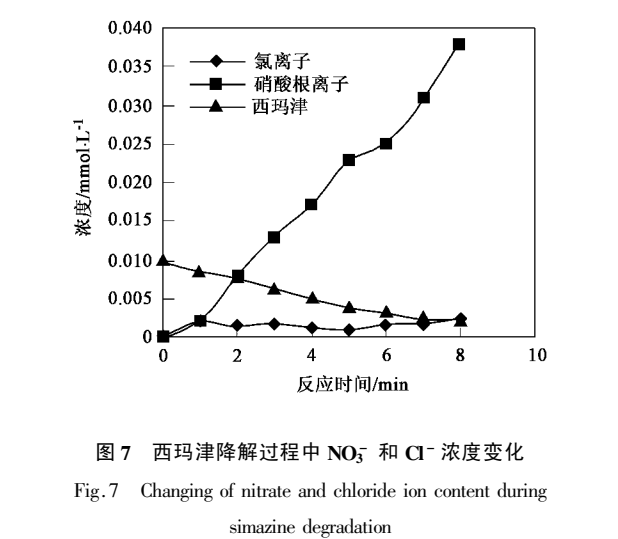
过氧化氢/臭氧摩尔比为 0.7 的情况下,碳酸氢根的加入与不加入碳酸氢根相比降低了西玛津的去除率,但幅度不大(图 6).加入 0.5 mmol·L⁻¹ 的碳酸氢根后,西玛津的去除率由不加入碳酸氢根的 76.9% 降低到 70.9%,而将碳酸氢根的浓度增大到 2.0 mmol·L⁻¹ 以后,西玛津的去除率也可达到 58.1%.



3 产物分析

3.1 IC 分析

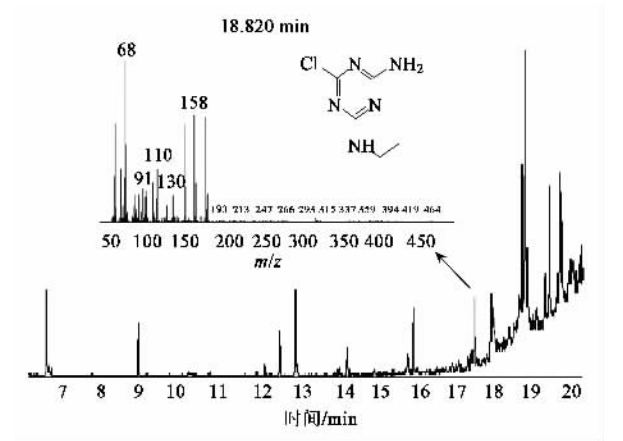
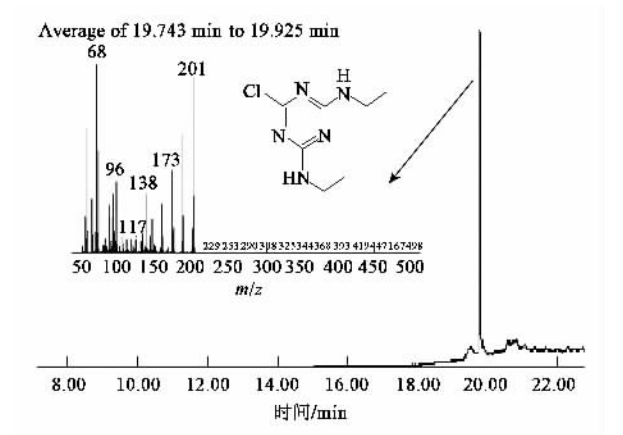
臭氧/过氧化氢降解西玛津过程中,定时对反应溶液进行 IC 检测,结果如图 7 所示.可见反应体系中有氯离子生成,但浓度随反应的进行变化不大,说明西玛津氧化过程中脱氯并不彻底.而硝酸根离子随底物西玛津浓度的下降而逐渐上升,并在反应时间为 8 min 时达到西玛津初始浓度的 3~4 倍,据此推测西玛津降解的前期可能有脱氯和脱氨基产物生成,而在反应的中期和最后阶段,有部分三嗪环结构被打开.



3.2 GC-MS 分析

图 8 和图 9 为西玛津降解前后的 GC-MS 谱图.可见西玛津经过臭氧/过氧化氢氧化后,出现 1 个新峰,同时西玛津的色谱峰面积有大幅度减小.由于西

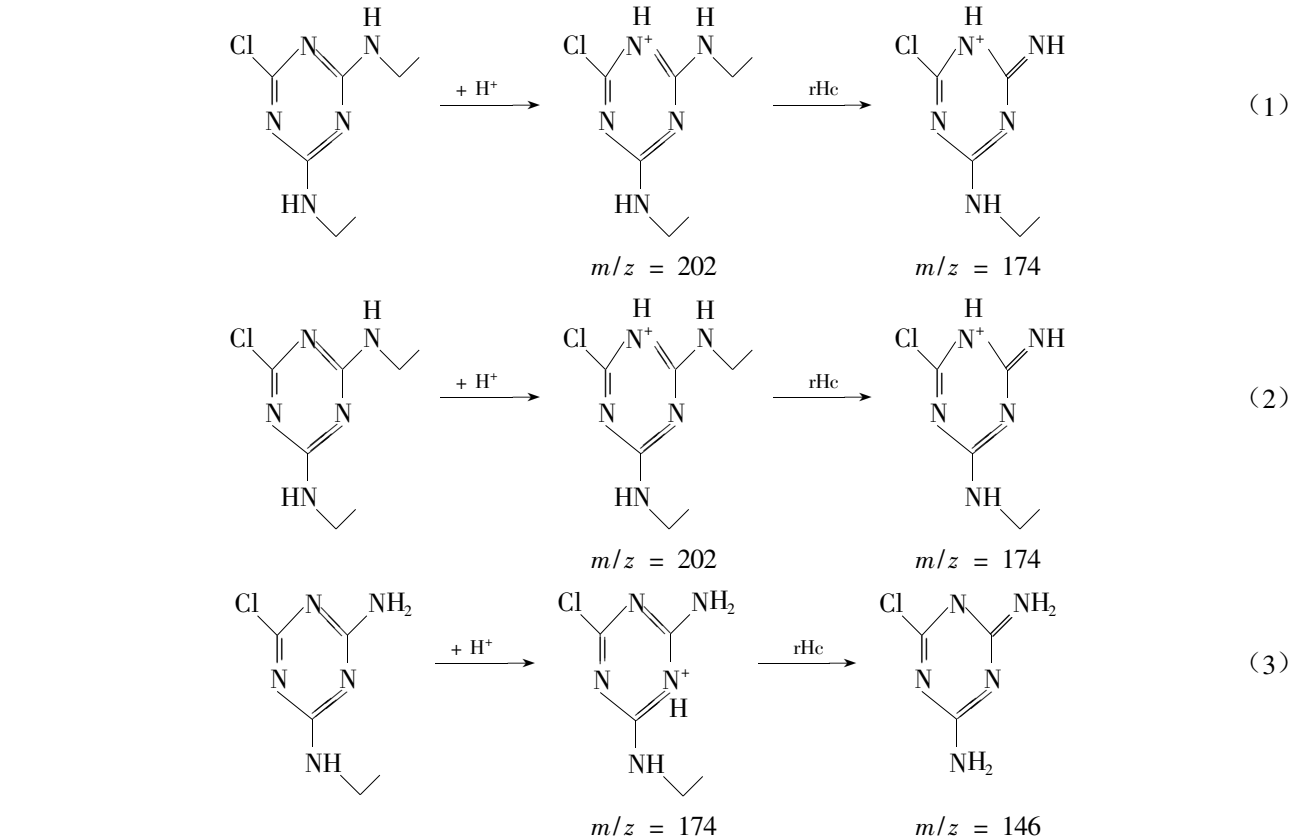
玛津降解过程复杂,涉及的反应路径众多,中间产物量少不易捕捉,GC-MS 并不能保证所有中间产物均被测出,检出的一种主要降解产物为脱乙基西玛津.



3.3 HPLC-MS 分析

分别对西玛津氧化前后的样品进行液相-串联质谱(MS/MS)分析.降解前的主要离子峰为 $m/z = 202$ 和 $m/z = 174$,其中 $m/z = 202$ 为西玛津的分子离子化峰[$\text{simazine} + \text{H}^+$], $m/z = 174$ 为西玛津受轰击所产生的碎片峰(见式 1).西玛津氧化后 LC-MS 的离子峰有 $m/z = 202$ 和 $m/z = 174$,受轰击后产生的碎片峰为 $m/z = 174$ 和 $m/z = 146$ [见式(2)和(3)].据此推断西玛津降解后的离子峰 $m/z = 174$,可能为脱乙基西玛津.综上,气质检测出了脱乙基西玛津的存在,分析液质谱图也推断出可能有脱乙基西玛津的产生;产物的离子色谱检测表明有少量氯离子生成,这说明西玛津的降解过程中可能存在西玛津脱氯产物,液质和气质没有捕获到脱氯西玛津,

其原因可能是氯原子为致钝基团,在三嗪环上脱除较难,产生的脱氯产物较少所致;产物中硝酸根离子化学式量为西玛津的 3 倍以上,说明有部分三嗪环被打开,甚至被矿化为二氧化碳和水。



4 结论

(1)臭氧/过氧化氢联用去除水中西玛津的最佳条件:西玛津浓度为 2 mg/L时,过氧化氢与臭氧摩尔比为 0.7,臭氧浓度为 10 mg/L,室温(26℃)下,pH 值为 7~8,西玛津的去除率最高可达 87.1%。

(2)自来水本底(未调节溶液 pH 值)西玛津的去除率较纯水中升高约 10%;天然水体中通常存在的腐殖质对西玛津的降解表现为低浓度促进高浓度抑制,碳酸氢根对西玛津的降解也具有一定的抑制作用。

(3)液质和气质检测到脱乙基西玛津的存在,IC 检测结果表明存在脱氯反应过程,且有部分三嗪环被打开,说明臭氧过氧化氢系统氧化降解能力较强。

参考文献:

[1] Ioannis K K, Dimitra G, Hela C, *et al.* The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels[J]. *Environmental Pollution*, 2006, **141**: 555-570.

[2] Ana C, Peña O, Luis R, Jose L O. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain) [J]. *Chemosphere*, 2006, **4**: 1437-1443.

[3] Jiang H, Adams C. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies[J]. *Water Research*, 2006, **40**: 1657-1667.

[4] 李若愚, 徐斌, 高乃云, 等. 我国饮用水中内分泌干扰物的去除研究进展[J]. *中国给水排水*, 2006, **22**(20): 1-4.

[5] Sandeep S S, Scott A W, James N J. Continuous Culture Biodegradation of Simazine's Chemical Oxidation Products [J]. *Water Research*, 1996, **30**(9): 2055-2064.

[6] Kiss A, Rapi S, Csutorás C. GC/MS studies on revealing products and reaction mechanism of photodegradation of pesticides [J]. *Microchemical Journal*, 2007, **85**: 13-20.

[7] Gianluca L P, Bea T, Alexander G. Photocatalytic oxidation of multicomponent systems of herbicides: Scale-up of laboratory kinetics rate data to plant scale[J]. *Catalysis Today*, 2007, **124**: 124-132.

[8] Rivas F J, Navarrete V, Beltrán F J, *et al.* Simazine Fenton's oxidation in a continuous reactor [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **48**: 249-258.

[9] Higuera M J, Montoya M R, Galvín R M, *et al.* A contribution to the study of the electroreduction of 2-chloro-4, 6-di(ethylamino)-1, 3, 5-triazine (Simazine) on mercury electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, **474**: 174-181.

[10] Zhang Y, Bruggen B V, Chena G X, *et al.* Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, **38**: 163-172.

[11] 张阳, 张颖, 陈冠雄. 原水性质对三嗪类除草剂的影响[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2005, **37**(3): 321-324.