

O_3/H_2O_2 降解 Atrazine 效能研究

李绍峰¹, 梁媛², 张荣全³, 叶非²

(1. 深圳职业技术学院建筑与环境系, 深圳 518055; 2. 东北农业大学理学院, 哈尔滨 150030; 3. 山东省农药检定所, 济南 250100)

摘要:利用 O_3/H_2O_2 降解莠去津, 对氧化产物进行了色谱分析, 以评价该体系降解莠去津效能. 莠去津初始浓度 2 mg/L, 7.5 mg/L 的 O_3 单独氧化去除率为 27.2%; 相同 O_3 剂量下, H_2O_2/O_3 摩尔比 0.75 时, 5 min 莠去津的去除率最高可达 96.5%, 表明 H_2O_2/O_3 体系对莠去津的去除效果良好, 降解速度快. 以离子色谱对产物的离子进行分析, 莠去津浓度下降的同时, 硝酸根和氯离子浓度增高. GC-MS 检测的产物和对 LC-MS 谱图的分析表明, 有机产物中存在脱乙基、脱异丙基和脱氯莠去津, 说明 H_2O_2/O_3 并不能彻底氧化莠去津, 因此工程中作为主要去除单元或突发性污染事件的应急手段可能还需要与活性炭等单元联用.

关键词: 内分泌干扰物; 莠去津; 产物

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1425-05

Efficiency of Atrazine Degradation by O_3/H_2O_2

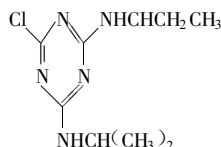
LI Shao-feng¹, LIANG Yuan², ZHANG Rong-quan³, YE Fei²

(1. Department of Building and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic Institute, Shenzhen 518055, China; 2. School of Science, Northeast Agriculture University, Harbin 150030, China; 3. Institute of Control of Agrochemicals of Shandong, Ji'nan 250100, China)

Abstract: The endocrine disrupter Atrazine was oxidized by O_3/H_2O_2 system and the products were analyzed to assess the degradation efficiency of Atrazine. When it's initial content was 2 mg/L and O_3 dosage was 7.5 mg/L, Atrazine was removed about 27.2% after 5 minutes. Under the same condition, H_2O_2/O_3 molar ratio was 0.75, Atrazine maximum removal rate reached 96.5%, which suggested that Atrazine could be degraded by O_3/H_2O_2 system effectively. Ion Chromatography (IC) analysis showed that concentrations of chloride and nitrate ions were increasing along with the Atrazine content decreasing. Gas Chromatography-Mass spectrometry (GC-MS) and Liquid Chromatography-Mass spectrometry chromatograms (LC-MS) analyzing illuminated the existence of de-ethyl-atrazine, de-isopropyl-atrazine and de-chloro-atrazine, which indicated the Atrazine could not be destroyed completely by O_3/H_2O_2 system. Consequently, it should be combined with GAC (Granular Activated Carbon) or other techniques while used as primary treatment unit or emergency measure.

Key words: endocrine disrupting chemicals (EDCs); Atrazine; products

莠去津 (Atrazine), 又名阿特拉津, 分子式为 $C_8H_{14}ClN_5$, 化学名称: 2-氯-4-乙胺基-6-异丙胺基-1, 3, 5-三嗪, 结构式如下:



莠去津是一种三嗪类除草剂, 成本低且除草效果好, 在世界范围内得到广泛应用. 由于残留期长, 加之多年的大量使用, 形成了对土壤、水体的污染, 环境水体中检出率较高^[1-3], 在低浓度长期暴露下会对生物体的内分泌系统产生干扰作用^[4,5]. 目前, 莠去津已经被认定为内分泌干扰物质 (EDCs)^[6,7], 由于常规水处理工艺难以去除, 因此莠去津的去除成为研究的热点. 以 Zn^0 催化还原模拟地下水中莠去津, 反应 5 d 对莠去津的降解率为 100%^[8]; 采用

物理吸附^[9]、超声、光和 TiO_2 ^[10] 催化臭氧氧化^[11] 或 UV/H_2O_2 ^[12] 降解莠去津也能够取得良好的效果. O_3/H_2O_2 能有效降解莠去津^[13], 只需在处理工艺中投加 H_2O_2 即可, 与前述方法相比更易于工程应用, 但对反应过程的影响, 尤其是对氧化产物还缺乏深入的认识. 本研究在摸索 O_3/H_2O_2 氧化水中莠去津最佳配比的基础上, 对降解产物进行分析, 重点探讨 O_3/H_2O_2 降解莠去津的效能.

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

收稿日期: 2008-06-16; 修订日期: 2008-10-06

基金项目: 深圳市科技局项目 (06KJD036)

作者简介: 李绍峰 (1972 ~), 男, 博士, 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

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,流量为 1.5 L/min.在设定的处理时间内取样,0.025 mol/L亚硫酸钠终止反应.

1.2 检测仪器及方法

莠去津浓度采用美国 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 $\times$ 250 mm,5 μ m 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 mL/min,进样量为 20 μ L.

硝酸根和氯离子:美国戴安 DIONEX ICS-1500 离子色谱仪测定.离子分离柱为 Ion Pac AS 9-HC 4 mm $\times$ 250 mm 分析柱,保护柱为 Ion Pac AG 9-HC 4 mm $\times$ 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 μ L.

气相色谱-质谱联用(GC-MS):美国安捷伦 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 μ L.柱温采用程序升温,初始温度 50 $^{\circ}$ C,保持 1 min 后以 10 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 100 $^{\circ}$ C,保持 1 min 后以 15 $^{\circ}$ C/min 的速度升温到 140 $^{\circ}$ C,在 140 $^{\circ}$ C 停留 5 min.进样口温度 140 $^{\circ}$ C,所用 EI 源 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}$ C.扫描范围为 20~500 u.

液相色谱-质谱联用(LC-MS):美国 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 $^{\circ}$ C,扫描相对分子质量 80~500,MS/MS 串联;Xcalibur 数据处理系统,直接进样用注射泵和 250 μ L 微量进样器,注射泵进样速度 3 μ L/min.色谱条件同液相色谱.

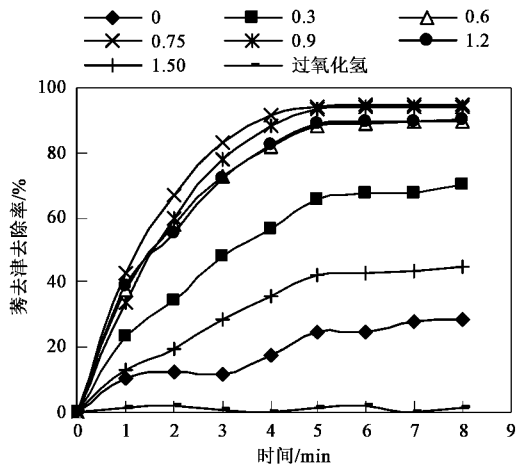
2 结果与讨论

2.1 臭氧与过氧化氢联用去除莠去津

O_3 投量为 7.5 mg/L 时,莠去津去除率随 H_2O_2/O_3 摩尔比的变化规律见图 1.可以看出, O_3/H_2O_2 对莠去津的降解效果明显好于 O_3 单独氧化, O_3 单独氧化莠去津 5min 的去除率为 27.2%;当 H_2O_2/O_3 摩尔比为 0.75,5min 莠去津的去除率达最高为 96.5%.

2.2 产物分析

2.2.1 IC 分析



$t = 26^{\circ}\text{C}$; pH: 7.6~7.8; $\rho_{\text{Atrazine}} = 2 \text{ mg/L}$
图 1 H_2O_2/O_3 摩尔比对莠去津去除随时间变化的影响
Fig.1 Effect of H_2O_2/O_3 molar ratios on the removal of Atrazine along with react time

在 O_3/H_2O_2 氧化降解莠去津的过程中,定时对反应溶液进行 IC 监测,结果如图 2 所示.

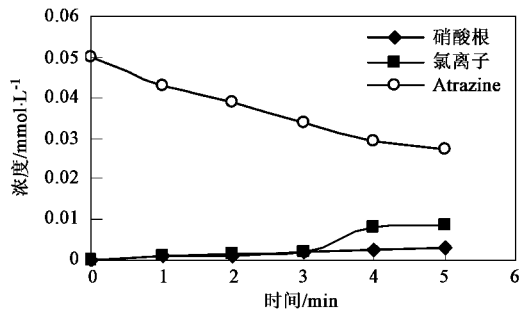


图 2 莠去津降解过程中 Cl^- 和 NO_3^- 浓度变化
Fig.2 Changing of Cl^- and NO_3^- concentration during Atrazine degradation

图 2 表明随莠去津浓度的降低,氯离子和硝酸根离子都有所增加,即可推测莠去津可能有脱氯和脱氨基产物生成,导致生成 Cl^- 和 NO_3^- 离子.

2.2.2 GC-MS 分析

对 10 mg/L 的莠去津进行 O_3/H_2O_2 氧化,氧化前后分别对样品进行预处理后进行 GC-MS 分析,结果如图 3 和图 4 所示.可见莠去津经过 O_3/H_2O_2 氧化后,出现 2 个新峰,同时莠去津的色谱峰面积有大幅度减小.

通过标准 NIST 谱库检索的正检索、反检索、匹配度等见表 1,其匹配度均高于 98%,表明 GC-MS 检出的 2 种主要降解产物为脱乙基莠去津和脱异丙基莠去津.

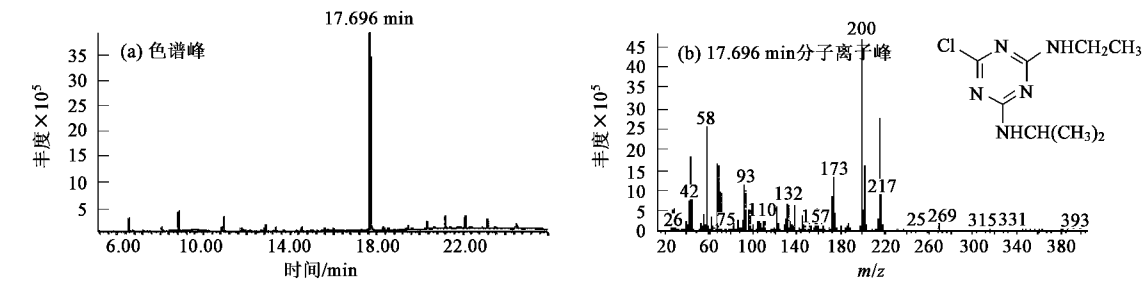


图 3 莠去津降解前 GC-MS 谱图

Fig.3 GC-MS graph of Atrazine before degradation

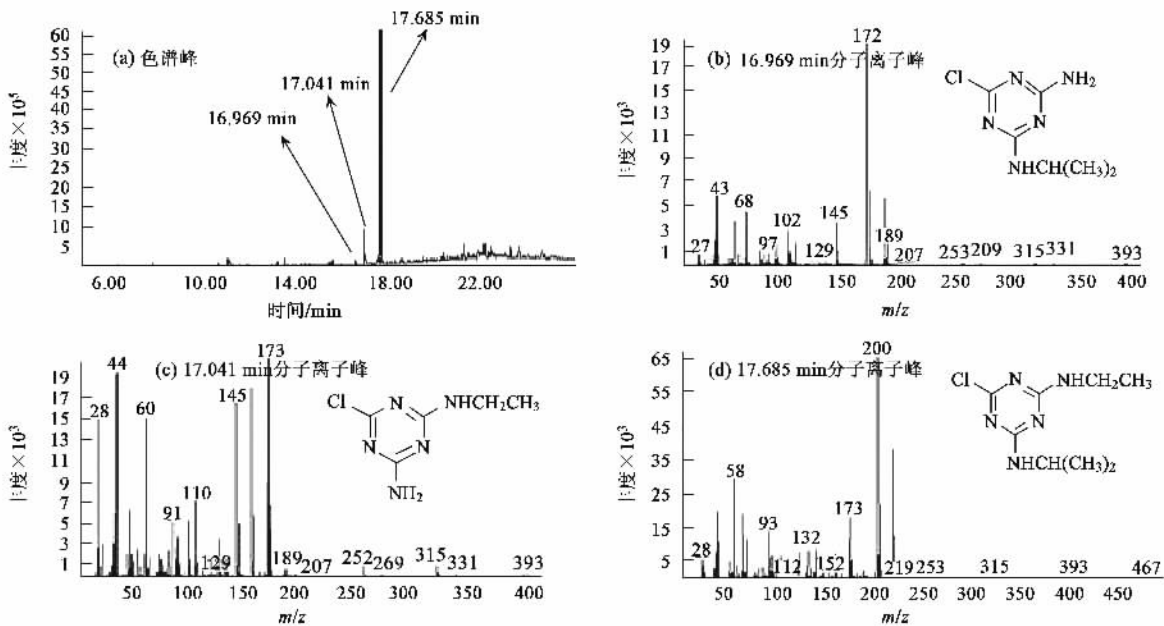


图 4 莠去津降解后 GC-MS 谱图

Fig.4 GC-MS graph of Atrazine after degradation

表 1 样品中莠去津的 GC-MS

Table 1 GC-MS recall of Atrazine in the samples				
化合物	保留时间/min	正检索	反检索	匹配度/%
莠去津	17.696	954	956	98.4
莠去津	17.685	944	946	98.3
脱乙基莠去津	16.969	934	942	98.2
脱异丙基莠去津	17.041	837	921	98.6

2.2.3 LC-MS 分析

分别对氧化前后的样品进行 LC-MS 分析. 降解前莠去津主要的分子离子峰为 $m/z = 216$ 和 $m/z = 174$, 其中 $m/z = 216$ 为莠去津结合一个氢离子的基质峰 $[Atrazine + H]^+$, $m/z = 174$ 为 $[Atrazine + H]^+$ 受轰击所产生的碎片峰. 具体分析过程见图 5.

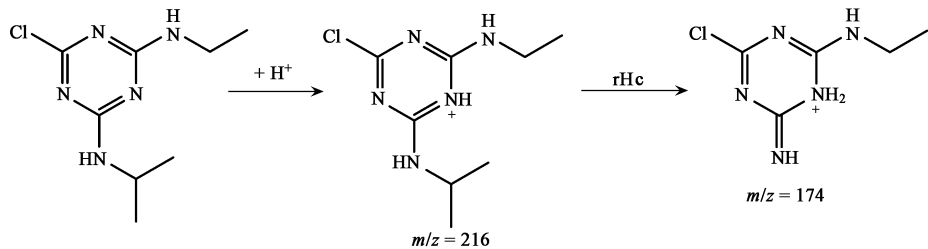


图 5 莠去津降解前 LC-MS 分析

Fig.5 LC-MS graph of Atrazine analysis before degradation

降解后产物经 LC-MS 分析,除有莠去津剩余外,3 种产物的分子离子峰分析如下:

(1)脱异丙基莠去津,分子离子峰主要有 $m/z =$

174 和 $m/z = 146$,具体分析过程见图 6.莠去津首先在氧化剂的作用下,脱去异丙基,生成脱异丙基莠去津.

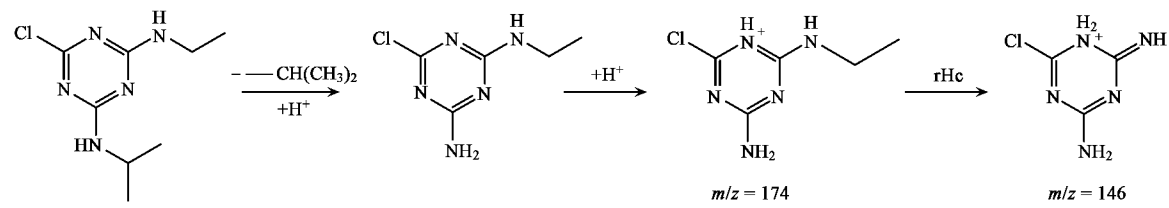


图 6 脱异丙基莠去津 LC-MS 分析

Fig.6 LC-MS graph of de-isopropyl-atrazine analysis before degradation

(2)脱乙基莠去津,分子离子峰主要有 $m/z =$ 188 和 $m/z = 146$,具体分析过程见图 7.可以推测有脱乙基莠去津产生,其中 $m/z = 188$ 的分子离子峰为脱乙基莠去津结合一分子氢离子产生的吸收,而

$m/z = 146$ 分子离子峰则是 $m/z = 188$ 的分子离子峰经轰击后的产物.

(3)脱氯莠去津,分子离子峰主要有 $m/z = 156$ 和 $m/z = 198$,具体分析见图 8.

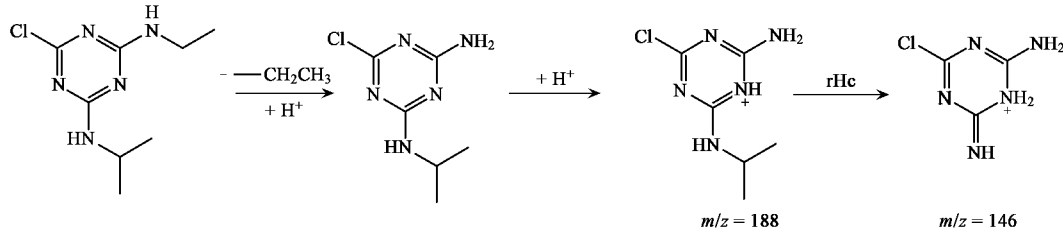


图 7 脱乙基莠去津 LC-MS 分析

Fig.7 LC-MS graph of de-ethyl-atrazine analysis before degradation

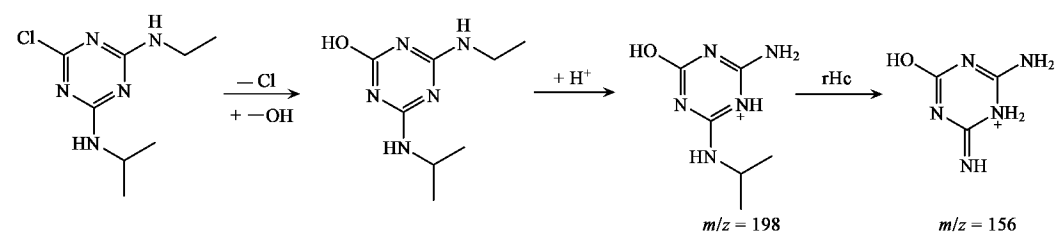


图 8 脱氯莠去津 LC-MS 分析

Fig.8 LC-MS graph of de-chloro-atrazine analysis before degradation

综合图 5 ~ 图 8 碎片峰和离子峰的分析,推测莠去津的主要降解产物有脱异丙基莠去津、脱乙基莠去津和脱氯莠去津,前两者与 GC-MS 的检测结果吻合,而后者脱氯莠去津与 IC 部分显示生成的氯离子相呼应.

4 结论

(1)莠去津初始浓度为 2 mg/L,采用投量为 7.5 mg/L 的 O_3 单独氧化,去除率仅为 27.2%. 相同 O_3 投量,控制 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 摩尔比为 0.75,去除率达到最佳为

96.5%, 说明 H₂O₂/O₃ 能够有效降解莠去津.

(2)氧化反应后期, 少量硝酸根离子和氯离子的出现, 说明有脱氯产物产生和烷氨基被氧化.

(3)GC-MS 检测产物主要有脱乙基和脱异丙基莠去津, 对 LC-MS 产生离子峰的分子结构进行推断, 说明产物中有脱氯莠去津产生的可能.

(4)H₂O₂/O₃ 氧化莠去津, 并不能够使其完全降解, 且产物的毒性还有待进一步的研究. 因此工程中作为主要去除单元或突发性污染事件的应急手段可能还需要与活性炭等单元联用.

参考文献:

[1] 任晋, 黄翠玲, 赵国栋, 等. 固相萃取-高效液相色谱-质谱联用在线分析水中痕量除草剂[J]. 分析化学, 2001, **29**(8): 876-880.

[2] Graymore M, Stagnitti F, Allinson G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems[J]. Environment International, 2001, **26**(7): 483-495.

[3] Freitas L G, Singer H, Müller S R, *et al.* Source area effects on herbicide losses to surface waters-A case study in the Swiss Plateau [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2008, **128**(11): 177-184.

[4] Nalina S, Elizabeth D. A review of epidemiologic studies of triazene herbicides and cancer[J]. Critical Reviews in Toxicology, 1997, **27**(6): 599-613.

[5] Lassere J P, Fack F, Revets D, *et al.* Effects of the endocrine

disrupting compounds atrazine and PCB 153 on the protein expression of MCF-7 human breast cancer cells[J]. Toxicology Letters, 2008, **180**(10): 122-129.

[6] Guérit I, Bocquené G, James A, *et al.* Environmental risk assessment: A critical approach of the European TGD in an in situ application[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2008, **71**(9): 291-300.

[7] Stephen S. Clinical correlates of environmental endocrine disruptors [J]. Trend in Endocrinology and Metabolism, 2005, **16**(4): 139-144.

[8] 刘娜, 赵勇胜, 张兰英, 等. 锌粉降解地下水中的农药莠去津 [J]. 中国环境科学, 2006, **26**(1): 116-119.

[9] Tsui L, Roy W R. The potential applications of using compost chars for removing the hydrophobic herbicide atrazine from solution[J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(9): 5673-5678.

[10] Lu N, Zhao H M, Li J Y, *et al.* Characterization of boron-doped TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical method and its visible light activity [J]. Separation and Purification Technology, 2008, **62**(9): 668-673.

[11] Claudia L, Carlo P, Elena S. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes[J]. Applied Catalysis B, Environmental, 2006, **64**: 131-138.

[12] 崔婧, 高乃云, 汪力, 等. UV/H₂O₂ 工艺降解饮用水中莠去津的试验研究[J]. 中国给水排水, 2006, **22**(5): 43-47, 51.

[13] 马军. 高效催化氧化分解水中高稳定性有毒有害农药(莠去津) [J]. 中国给水排水, 1998, **14**(3): 19-20.