

不同 UV 工艺中阿特拉津的降解效果与机理研究

刘玉灿¹, 苏苗苗¹, 张 岩¹, 李 伟², 段晋明²

(1. 烟台大学 土木工程学院, 山东 烟台 264005; 2. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 在 UV 光照情况下,研究了反应条件对阿特拉津光氧化降解动力学和降解产物的影响,并分析了影响规律与作用机理。结果表明,阿特拉津的降解符合准一级反应动力学,其在单独 UV 工艺中的反应速率常数(k_{obs})为 0.049 6 ~ 0.069 1 min⁻¹,且阿特拉津初始浓度越低其去除率越高,溶液 pH 值对阿特拉津的降解速率无显著影响,这是由于不同溶液 pH 值条件下的摩尔吸光系数(ε)和量子产率(Φ)的差别较小导致的。在 UV/H₂O₂ 工艺中,阿特拉津的降解速率随着 H₂O₂ 投加量的增加呈现先增大后降低的趋势,当 H₂O₂ 投加量为 10 mg/L 时,阿特拉津的光氧化降解速率最大;在不同 H₂O₂ 投加量条件下,阿特拉津的降解速率均在中性条件下最大,碱性条件下次之,酸性条件下最小。在 UV/TiO₂ 工艺中,阿特拉津的降解速率均低于单独 UV 工艺中的降解速率,且随着 TiO₂ 投加量的增加呈现逐渐降低的趋势,此工艺中阿特拉津降解的最适 pH 值介于阿特拉津的 pK_a 与 TiO₂ 的 pH_{pzc} 之间。此外,溶液 pH 值和工艺类型会显著影响阿特拉津光氧化降解产物的种类、生成量及变化趋势;H₂O₂ 和 TiO₂ 投加量仅对阿特拉津产物的生成量存在影响,但未改变产物种类。

关键词: 阿特拉津; UV; H₂O₂; TiO₂; 降解动力学

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)05-0060-07

Degradation Effect and Mechanism of Atrazine in UV-based Oxidation Processes

LIU Yu-can¹, SU Miao-miao¹, ZHANG Yan¹, LI Wei², DUAN Jin-ming²

(1. School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The effects of reaction conditions on degradation kinetics and degradation intermediates of atrazine (ATZ) under UV irradiation were investigated, and mechanism and interaction were analyzed. The results indicated that the photo-degradation rate of ATZ followed the pseudo-first-order degradation kinetics, and the reaction rate constant (k_{obs}) was in the range of 0.049 6 - 0.069 1 min⁻¹ in sole-UV process. Meanwhile, the ATZ removal rate decreased with the increase of initial ATZ concentration. There was no significant impact of pH on the photolysis rate of ATZ, which was mainly ascribed to the small difference of ε and Φ under different pH conditions. In UV/H₂O₂ process, the k_{obs} of ATZ first increased then decreased with dosage of H₂O₂ increasing. When the dosage of H₂O₂ was 10

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2017BEE016); 国家自然科学基金资助项目(51609207); 烟台大学科技项目(TM17B19)

mg/L, the photo-degradation rate of ATZ was the highest. Under different H_2O_2 dosages, the degradation rates of ATZ were the highest under neutral conditions, followed by alkaline conditions and the lowest under acidic conditions. The k_{obs} in UV/ TiO_2 process was lower than those under the condition of sole-UV process and it gradually decreased with the dosage of TiO_2 increasing. The optimal pH for the photo-degradation of ATZ was between the $\text{p}K_{\text{a}}$ of ATZ and the pH_{pzc} of TiO_2 . In addition, the results showed that the pH and type of process significantly affected the species, production and variations of ATZ degradation products. The dosages of H_2O_2 and TiO_2 only affected the production of ATZ products, but they did not change the product species.

Key words: atrazine; UV; H_2O_2 ; TiO_2 ; degradation kinetics

阿特拉津(ATZ)是一种三嗪类除草剂,广泛用于农业和林业领域^[1]。由于其用量较大,且具有化学结构稳定、难生物降解、残留时间长、水溶性大等特点,导致天然水体中的阿特拉津检出率较高^[2]。有研究表明,阿特拉津具有内分泌干扰作用,长期暴露于一定浓度的阿特拉津中,人的免疫系统、淋巴系统、生殖系统和内分泌系统均会受到不同程度的影响^[3]。目前,常规给水处理工艺对阿特拉津的去除率较低,很难满足出水中阿特拉津浓度限值的要求^[4]。因此,一些深度处理方法和新技术被推广使用^[5]。UV 和基于 UV 联用的高级氧化工艺(AOPs)对原水中的有机污染物具有较高的去除率和矿化度^[6],但运行条件对有机微污染物的光氧化降解存在较大影响。由于没有统一的规律能够解释反应条件对有机微污染物光化学行为的影响,所以探究反应条件对目标物光氧化降解速率、降解产物的种类及生成量的影响,并分析目标物的降解途径,对于实际水处理过程中的工艺选用、预测目标物的迁移转化及溶液毒性变化均具有重要意义。

笔者研究了 UV 光氧化工艺中反应条件对阿特拉津去除效果的影响规律及作用机制,旨在为相关工艺在实际水处理中的推广应用、运行管理和水质预测提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验试剂:阿特拉津(98.8%),甲醇(HPLC级),磷酸二氢钠(GR),磷酸氢二钠(GR),四硼酸钠(GR),硫酸(AR)和氢氧化钠(AR)。

主要的试验设备:超高效液相色谱-电喷雾-三重四极杆质谱联用仪(UPLC-ESI-MS/MS),ACQUITY™ UPLC BEH C8 色谱柱(2.1 mm × 100 mm × 1.7 μm),Purelab Ultra Analytic 超纯水制备系

统,光化学反应器,低压汞灯。

色谱条件:流动相由甲醇(A)和超纯水(B)组成,流速为 0.2 mL/min,进样量为 10 μL,色谱柱和样品室温度分别为 35 和 25 °C。低浓度阿特拉津测定时的洗脱梯度:40%的 A 在 4 min 内升至 95%,并保持 0.5 min,然后降至 40%,并保持 3 min。高浓度阿特拉津测定时的洗脱梯度:10%的 A 保持 3 min,随后在 15 min 内升至 70%,然后在 4 min 内升至 100%,保持 3 min,最后降至 10%,并保持 3 min。

质谱条件:在多级监测(MRM)电喷雾正离子模式下运行,毛细管电压和锥孔电压分别为 3.3 和 35 V,离子源温度和脱溶剂气(氮气)温度分别为 110 和 350 °C,脱溶剂气流量和锥孔气(氮气)流量分别为 500 和 30 L/h。

1.2 试验方法

UV 光氧化试验在环形光化学反应器内进行,石英玻璃管轴线上安装一支低压汞灯,如图 1 所示。

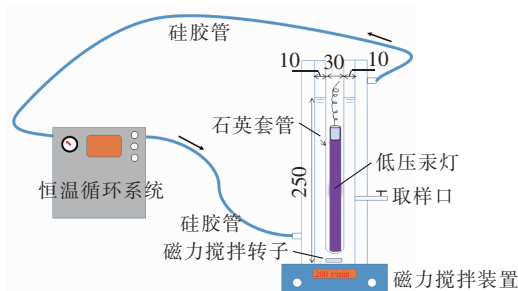


图 1 光化学反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of photo-chemical reactor

低压汞灯运行时发出 253.7 nm 的单波长紫外光,光通量为 1.18×10^{-7} Einstein/s,平均 UV 通量率为 0.58 mW/cm²。反应器底部设有磁力搅拌装置,恒温水循环装置用于控制反应溶液的温度为 (20 ± 0.5) °C。光氧化反应前,UV 低压汞灯首先接

通电源运行 30 min, 以保证汞灯具有稳定的光能量输出。为防止可见光对 UV 光氧化反应产生干扰, 上述反应装置均置于光化学反应箱内。

配制 2.5 g/L 的阿特拉津储备液, 然后用超纯水稀释成所需浓度。光照前, 采用 2 mmol/L 的磷酸或硼酸缓冲盐和 0.5 mol/L 的盐酸或氢氧化钠调节阿特拉津溶液的 pH 值。一定时间取样, 并经 0.22 μm 的针头式过滤器过滤后置于进样瓶中待测。阿特拉津的浓度使用 UPLC-ESI-MS/MS 测定。

2 结果与讨论

2.1 阿特拉津初始浓度的影响

在阿特拉津初始浓度分别为 10、25、50、100、250 和 500 $\mu\text{g/L}$ 条件下, 阿特拉津残留浓度随光照时间的增加而逐渐降低。光照 60 min 时, 对阿特拉津的去除率均达到 90% 以上; 光照 90 min 时, 对阿特拉津的去除率均达到 98.5% 以上。此外, 相同光照条件下, 阿特拉津初始浓度越低其去除率越高。

水分子在低波长光 (<190 nm) 的照射下, 才会直接光解产生 $\cdot\text{OH}$ 和水合电子^[7]。因此, UV (253.7 nm) 光照降解阿特拉津是因其吸收光量子后发生直接光解导致的。采用准一级反应动力学对阿特拉津的光氧化降解反应进行拟合, 结果见表 1。

表 1 阿特拉津 UV 光解准一级反应动力学

Tab. 1 Fitting parameters of pseudo-first-order kinetic model in UV photo-degradation of ATZ

$C_0/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	一级反应动力学方程	R^2	$k_{\text{obs}}/$ min^{-1}
10	$\ln(C/C_0) = 0.0944 - 0.0691t$	0.999	0.0691
25	$\ln(C/C_0) = 0.1348 - 0.0657t$	0.999	0.0657
50	$\ln(C/C_0) = 0.2216 - 0.0637t$	0.997	0.0637
100	$\ln(C/C_0) = 0.2634 - 0.0607t$	0.993	0.0607
250	$\ln(C/C_0) = 0.3368 - 0.0546t$	0.983	0.0546
500	$\ln(C/C_0) = 0.2770 - 0.0496t$	0.989	0.0496

由表 1 可以看出, 不同初始浓度条件下的阿特拉津准一级反应动力学线性相关性均较好, 反应速率常数 (k_{obs}) 在 0.0496 ~ 0.0691 min^{-1} 之间, 表明阿特拉津在低压汞灯光照下的降解符合准一级反应动力学。

2.2 pH 值的影响

在初始 pH 值分别为 4、5.5、7、8.5 和 10 条件下, 阿特拉津的残留浓度随光照时间的增加无显著变化, 其一级反应动力学线性相关系数分别为 0.995、0.994、0.993、0.996 和 0.996, 说明不同 pH

值下的阿特拉津光解反应均符合准一级反应动力学模型^[8], 反应速率常数分别为 0.0629、0.0649、0.0607、0.0597 和 0.0581 min^{-1} 。可见, 阿特拉津的反应速率随着溶液 pH 值的增加呈现先增大后减小的趋势, 但波动较小。

有研究表明, 有机物的光解速率主要受摩尔吸光系数 (ε) 和量子产率 (Φ) 的影响, ε 和 Φ 的关系见式 (1)^[9]。

$$\Phi = \frac{10 \cdot U_{\lambda} \cdot k_{\text{obs}}}{\varepsilon \cdot \ln 10} \quad (1)$$

式中: k_{obs} 为反应速率常数, min^{-1} ; U_{λ} 为对应波长条件下, 1 mol 光量子所具有的能量 (J/Einstein), 254 nm 波长下 $U_{\lambda} = 471\,528 \text{ J/Einstein}$; ε 可通过朗伯-比尔定律得到, 见式 (2)。

$$\varepsilon = \frac{A}{l \cdot c} \quad (2)$$

本试验所用比色皿的长度 (l) 为 1 cm, 因此 ε 为溶液吸光度 (A) 与阿特拉津物质的量浓度 (c) 的线性斜率。5 mg/L 的阿特拉津溶液在 254 nm 处的 A 受 pH 值的影响较小。pH 值为 4、5.5、7、8.5 和 10 时, A 分别为 0.1035、0.1025、0.1020、0.1035 和 0.1025, ε 分别为 4461、4418、4397、4461 和 4418 $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, Φ 分别为 0.0769、0.0801、0.0750、0.0732 和 0.0731 mol/photon。

综上所述, 阿特拉津在不同 pH 值条件下的 ε 和 Φ 差别较小, 这是 pH 值对阿特拉津光解速率影响较小的根本原因, 该结论与文献[9]一致。

2.3 过氧化氢投加量的影响

阿特拉津在单独 UV 光解时的量子产率较低, 降解速率较小^[8], 而 UV/ H_2O_2 工艺对水中有机微污染物具有较好的去除效果和较高的矿化度, 且该工艺简单易行。当 pH 值为 7、阿特拉津初始浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 时, 考察了 H_2O_2 投加量对阿特拉津降解速率的影响。结果表明, 随着 H_2O_2 投加量的增加, 阿特拉津降解速率呈现先增大后减小的趋势。同时, 在暗对照试验中, 阿特拉津浓度的降低量 <3%, 表明其在无光照的 H_2O_2 溶液中能稳定存在。单独 UV 工艺中, 阿特拉津的降解是由光解作用所致。而在 UV/ H_2O_2 工艺中, H_2O_2 会发生均裂反应生成 $\cdot\text{OH}$, 对阿特拉津的去除是光解和 $\cdot\text{OH}$ 氧化共同作用的结果。当 H_2O_2 投加过多时, 阿特拉津的降解速率出现了降低现象, 这是由于 H_2O_2 会与阿特

拉津分子竞争光量子,导致阿特拉津吸收的光量子总量降低,且过量的 H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应,生成反应活性较低的 $\text{HO}_2\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ 还会与 $\cdot\text{OH}$ 进一步反应,生成 H_2O 和 O_2 ,从而失去自由基的氧化作用。

采用 AOPs 处理水中有机微污染物时,目标物与 $\cdot\text{OH}$ 之间的反应速率常数一般采用竞争动力学方法测定^[10]。由于硝基苯(NB)在直接光照作用下基本不发生分解,但易被 $\cdot\text{OH}$ 氧化,且 NB 很容易通过 HPLC 进行检测,因此 NB 常被用来作为测定目标物氧化降解速率的参照物。为测定 $\cdot\text{OH}$ 与阿特拉津的反应速率常数($k_{\text{OH}-\text{Atrazine}}$),首先将 NB 加入到含有 H_2O_2 的阿特拉津溶液中,然后对其进行 UV 光照处理。有研究表明,阿特拉津与 NB 的降解反应均符合准一级反应动力学^[10],因此阿特拉津的 $k_{\text{OH}-\text{Atrazine}}$ 可采用式(3)计算。

$$k_{\text{OH}-\text{Atrazine}} = k_{\text{OH}-\text{NB}} \frac{\ln(C/C_0)}{\ln(C_{\text{NB}}/C_{\text{NB}0})} \quad (3)$$

式中: C_0 和 C 分别为阿特拉津的初始浓度和反应 t 时间后的浓度; $C_{\text{NB}0}$ 和 C_{NB} 分别为 NB 的初始浓度和反应 t 时间后的浓度。在上述计算结果的基础上,减去直接光解作用的贡献,即可求得阿特拉津的 Φ 和 $k_{\text{OH}-\text{Atrazine}}$ 分别为 $0.05 \text{ mol}/\text{photon}$ 和 $1.8 \times 10^{20} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。

UV/ H_2O_2 工艺中,对阿特拉津的去除为 UV 光解和 $\cdot\text{OH}$ 氧化共同作用的结果,其降解速率可采用式(4)表示。

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 \cdot C \cdot R_1 - k_2 \cdot C \cdot R_2 \quad (4)$$

式中: C 为光照 t 时间后阿特拉津的浓度, mg/L ; t 为阿特拉津溶液的光照时间, min ; k_1 为阿特拉津与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数, cm^2/mJ ; k_2 为阿特拉津的直接光解速率常数, $(\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; R_1 为反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的稳态浓度, mol/L ; R_2 为 UV 光照通量率, mW/cm^2 。

对式(4)进行积分可得到式(5),并按式(6)对阿特拉津的降解反应进行了拟合,准一级反应动力学拟合曲线如图 2 所示。

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_3 \cdot x = k_{\text{obs}} \cdot t \quad (5)$$

$$k_3 = k_1 \cdot R_1 + k_2 \cdot R_2 \quad (6)$$

式中: C_0 为阿特拉津溶液的初始浓度, mg/L ; k_3 为阿特拉津的总准一级速率常数, cm^2/mJ ; k_{obs} 为阿

特拉津的表观总准一级速率常数, min^{-1} 。

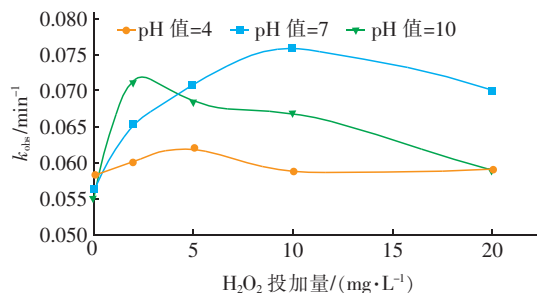


图 2 pH 值和 H_2O_2 投加量对阿特拉津光氧化降解动力学的影响

Fig. 2 Effect of pH and H_2O_2 dosages on photo-degradation kinetics of ATZ by UV/ H_2O_2 process

由图 2 可知,当 pH 值为 4 时, H_2O_2 投加量对阿特拉津降解动力学的影响较小,除 H_2O_2 投加量为 $5 \text{ mg}/\text{L}$ 时 k_{obs} 有少量增加外,其他 H_2O_2 投加量下的 k_{obs} 与单独 UV 工艺无明显差异。当 pH 值为 7 和 10 时, k_{obs} 随 H_2O_2 投加量的增加均呈现先增大后减小的趋势,但 k_{obs} 达到最大值时的 H_2O_2 投加量不同。此外,相同 H_2O_2 投加量下, k_{obs} 因 pH 值的不同而存在差异。除 H_2O_2 投加量为 $2 \text{ mg}/\text{L}$ 外, k_{obs} 的大小顺序如下: pH 值为 $7 > \text{pH}$ 值为 $10 > \text{pH}$ 值为 4。上述结果表明,采用 UV/ H_2O_2 工艺处理阿特拉津溶液时,中性条件下的降解速率最快,碱性时次之,酸性时最低。因此,为提高阿特拉津在 UV/ H_2O_2 工艺中的去除效率,可将溶液 pH 值调至近中性。

此外, k_{obs} 随 H_2O_2 投加量的增加并非呈线性增加,并且 H_2O_2 投加量越高线性偏离越明显。有研究表明,阿特拉津光氧化降解会生成一些酸性物质,会导致 pH 值的变化^[11]。本试验中,阿特拉津在不同 H_2O_2 投加量条件下光照 90 min 过程中 pH 值的变化均较小,因此可忽略 pH 值对阿特拉津降解速率的影响。

2.4 二氧化钛投加量的影响

本试验分析了 UV/ TiO_2 工艺降解阿特拉津的效率及动力学。在 pH 值为 7、 TiO_2 投加量为 $30 \text{ mg}/\text{L}$ 条件下,阿特拉津初始浓度对降解效率的影响如图 3 所示。可以看出,阿特拉津残留浓度均随光照时间的增加而逐渐降低,但变化幅度不同。相同光照条件下,阿特拉津初始浓度越低其去除率越高。在暗对照试验中,阿特拉津浓度的降低量 $< 3\%$,可忽略 TiO_2 吸附作用的影响。因此,阿特拉津浓度的

降低来自于光氧化作用。综上所述,采用 UV/TiO₂ 工艺处理 10 μg/L 的阿特拉津溶液时,若要满足美国 EPA 和我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中阿特拉津的浓度限值(分别为 3 和 2 μg/L)要求,需分别光照 34 和 47 min。当阿特拉津的初始浓度更高时,若要满足上述限值规定,则需要更长的光照时间。

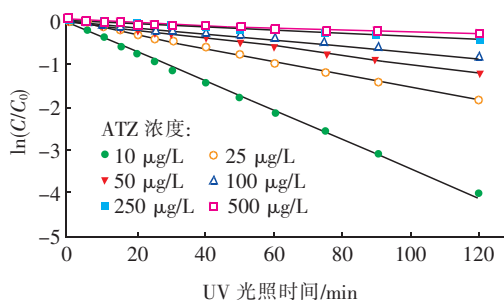


图3 在 UV/TiO₂ 工艺中阿特拉津初始浓度对去除效率的影响

Fig. 3 Effect of initial ATZ concentration on photo-degradation of ATZ by UV/TiO₂ process

当阿特拉津初始浓度为 10、25、50、100、250 和 500 μg/L 时, k_{obs} 分别为 0.034 4、0.015 4、0.009 8、0.007 0、0.003 3 和 0.002 5 min⁻¹, 线性相关性均较好 ($R^2 \geq 0.997$), 表明阿特拉津在 UV/TiO₂ 工艺中的降解符合准一级反应动力学, 且 k_{obs} 均随阿特拉津初始浓度的增加而减小。相同条件下, 阿特拉津在 UV/TiO₂ 工艺中的 k_{obs} 明显低于单独 UV 工艺的 k_{obs} , 这是由于: ①TiO₂ 的加入降低了溶液的透光率, 使阿特拉津分子吸收的光量子数量减少, 并且影响随着 TiO₂ 浓度的增加而增强; ②阿特拉津储备液采用甲醇配制, 光照处理过程中甲醇会淬灭体系中的活性物种, 且甲醇含量随着阿特拉津初始浓度的增加而增大, 但单独 UV 工艺中不存在此影响; ③甲醇在低波长紫外区具有吸光性, 这导致阿特拉津吸收的光量子数量减少, 且影响随着溶液中甲醇含量的增加而增强; ④甲醇会改变溶液的极性, 降低阿特拉津在 TiO₂ 表面的吸附量; ⑤甲醇会改变 UV 光照时 TiO₂ 生成空穴的能力, 阻止催化过程中的电子转移, 降低或消除 UV/TiO₂ 工艺中产生 ·OH 的能力。

当 pH 值分别为 4、7 和 10, 阿特拉津初始浓度为 100 μg/L 时, TiO₂ 投加量对阿特拉津降解速率的影响如图 4 所示。有研究表明, 目标农药在 UV/TiO₂ 工艺中的降解速率随 TiO₂ 投加量的增加而增

大^[12]。从图 4 可以看出, 阿特拉津的降解速率均随 TiO₂ 投加量的增加而降低, 这可能是由于溶液中存在的少量甲醇限制了 ·OH 的生成, 且 TiO₂ 降低了溶液的透光率, 造成阿特拉津吸收的光量子数量减少。因此, 采用 UV/TiO₂ 工艺去除水中有机微污染物时, 应谨慎确定目标物储备液是否适合采用甲醇配制。此外, UV/TiO₂ 工艺中光照处理前后的溶液 pH 值基本不变, 因此可忽略 pH 值对阿特拉津光氧化降解速率的影响。

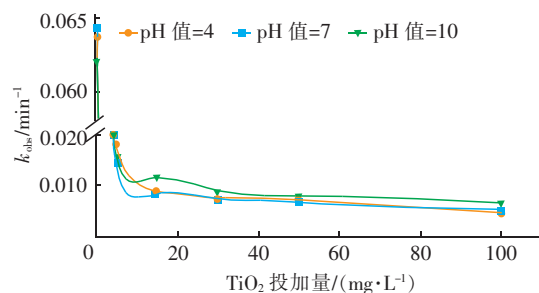


图4 TiO₂ 投加量对阿特拉津降解速率的影响

Fig. 4 Effect of TiO₂ dosages on photo-degradation rate of ATZ

Degussa P25 TiO₂ 等电点的 pH_{pzc} 为 6.5, 也有研究指出为 6.3 ~ 6.9^[13-14]。当溶液的 pH 值 $> pH_{pzc}$ 时, TiO₂ 表面带负电荷; 当 pH 值 $< pH_{pzc}$ 时, TiO₂ 表面带正电荷; 当 pH 值 $\approx pH_{pzc}$ 时, TiO₂ 表面接近中性。所以 pH 值可以改变 TiO₂ 与目标物之间的静电作用力, 从而影响目标物的光氧化效率^[12]。阿特拉津的 $pK_a = 1.7$ ^[15], 当 pH 值 > 1.7 时, 其带负电。当 $1.7 < pH < 6.5$ 时, 带负电的阿特拉津更易吸附于带正电的 TiO₂ 表面, 从而提高阿特拉津的去除效率。因此, 使用 UV/TiO₂ 工艺去除有机微污染物时, 最优的溶液 pH 值介于目标物的 pK_a 与 TiO₂ 的 pH_{pzc} 之间^[13]。本试验中, TiO₂ 投加量为 5 mg/L 时的阿特拉津去除效果与上述结论一致, 但 TiO₂ 投加量过高时, TiO₂ 会相互遮蔽甚至聚集, 此时吸附于 TiO₂ 表面的阿特拉津量越多越不利于去除。

2.5 反应条件的影响

采用单独 UV 光照处理阿特拉津(初始浓度为 5 mg/L)的试验结果表明, 不同 pH 值(4 ~ 10)条件下, 反应后阿特拉津溶液的色谱峰数量和位置均相同, 表明溶液 pH 值未影响阿特拉津在单独 UV 工艺中主要氧化产物的种类和数量。为便于讨论, 将各色谱峰对应的物质分别记为 P1、P2、P3、P4、P5、P6、

P7、P8、P9、P10 和 P11。分析结果表明,阿特拉津(P9)与其他10种光氧化产物的生成量及随光照时间的变化趋势差别较大,且光解产物比母体更难继续降解。UV光照过程中,由于键裂和自由基的产生,导致有机物分子降解。阿特拉津分子中C—Cl键最长(1.734×10^{-10} m),且此键的极性(0.293)相对较低,所以阿特拉津分子中的C—Cl键最易断裂^[11]。阿特拉津的脱氯产物可通过C—Cl键的均裂或极性溶剂(水)中激发态阿特拉津的异裂产生,因此阿特拉津在光氧化作用下最易发生脱氯—羟基化反应。

同时,还对经UV/H₂O₂和UV/TiO₂工艺处理后的阿特拉津溶液进行了检测,并对新产生的色谱峰进行了标识。结果表明,在UV/H₂O₂工艺中,溶液pH值会显著影响阿特拉津降解产物的种类。例如,pH值=7时,检出了P1、P2、P3、P4、P5、P6、P7、P8、P10、P11、P12、P13、P14、P15和P16等15种降解产物;pH值=4时,除P13外,其他14种产物均有检出;pH值=10时,除检出上述15种产物外,还检出了P17、P18、P19、P20和P21。但H₂O₂投加量(5~50 mg/L)未改变阿特拉津光氧化产物的种类。

在溶液pH值=7条件下,阿特拉津溶液经UV/TiO₂工艺处理300 min后,除未检出P10外,其余9种产物(P1、P2、P3、P4、P5、P6、P7、P8和P11)均有检出,还检出了P17、P18、P19、P22、P23、P24、P25和P26。此外,光照前分别向反应体系中加入5~50 mg/L的TiO₂,处理300 min后的溶液中均检出了阿特拉津及相同的17种氧化产物。结果表明,TiO₂投加量并未改变阿特拉津降解产物的种类,仅对产物生成量存在一定影响。

在溶液pH值=4条件下,阿特拉津溶液经UV/TiO₂工艺处理后,共检出了13种主要氧化降解产物(P1、P2、P3、P4、P5、P6、P7、P8、P11、P18、P22、P25和P26),且不同TiO₂投加量条件下,光照300 min时检出了相同的产物种类,表明在此pH值条件下TiO₂投加量并未影响阿特拉津光氧化降解产物的种类。

在溶液pH值=10条件下,阿特拉津溶液经UV/TiO₂工艺处理后也检出了13种主要降解产物(P1、P2、P3、P4、P5、P6、P7、P8、P11、P18、P19、P25和P26),但产物种类与pH值=4时不完全相同,TiO₂投加量亦未影响阿特拉津氧化产物的种类。

综上所述,在UV/H₂O₂和UV/TiO₂工艺中,阿特拉津降解产物的种类及降解途径均受工艺类型和溶液pH值的影响。H₂O₂和TiO₂的投加量未改变阿特拉津降解产物的种类,但对产物生成量和随光照时间的变化趋势具有一定影响。

3 结论

① 单独UV工艺中,阿特拉津的初始浓度越低,其去除率越高,且该反应符合准一级反应动力学,反应速率常数为 $0.0496 \sim 0.0691 \text{ min}^{-1}$ 。

② 不同pH值条件下的阿特拉津降解过程均符合准一级反应动力学, k_{obs} 为 $0.0581 \sim 0.0649 \text{ min}^{-1}$,可见pH值对阿特拉津的降解速率无显著影响。不同pH值条件下 ε 和 Φ 的差别较小是pH值对阿特拉津光解速率影响较小的根本原因。

③ UV/H₂O₂工艺中,对阿特拉津的去除是UV光解和·OH氧化共同作用的结果,其降解速率随H₂O₂投加量的增加呈现先增大后减小的趋势,且在中性条件下阿特拉津的降解速率最快,碱性条件下次之,酸性条件下最低。

④ 阿特拉津在UV/TiO₂工艺中的降解速率明显低于在单独UV工艺中的降解速率,这是由于储备液中引入少量甲醇作为自由基捕获剂,造成了·OH的生成受限,且TiO₂降低了溶液的透光率,使阿特拉津吸收的光量子数量减少。使用UV/TiO₂工艺去除有机污染物时,最优pH值介于目标物的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 与TiO₂的 pH_{pzc} 之间,TiO₂投加量过高时,TiO₂相互遮蔽甚至聚集,导致阿特拉津去除率降低。

⑤ 在不同光氧化工艺中,阿特拉津降解产物的种类以及生成量不同。单独UV工艺中,溶液pH值对产物的种类影响不大,但对生成量存在一定影响。在UV/H₂O₂工艺和UV/TiO₂工艺中,阿特拉津降解产物的种类及生成量均受工艺类型和溶液pH值的影响,但H₂O₂和TiO₂的投加量并未改变阿特拉津降解产物的种类,仅仅对产物的生成量存在一定影响。

参考文献:

- [1] 卞战强,于建,查玉娥,等. 固相膜萃取-气相色谱/质谱法测定水中3种除草剂[J]. 中国给水排水, 2017,33(4):93-95,108.
Bian Zhanqiang, Yu Jian, Cha Yu'e, et al. Determination of three herbicides in water by SPE-GC/MS[J]. China

- Water & Wastewater, 2017, 33 (4): 93 – 95, 108 (in Chinese).
- [2] 安继斌,夏春秋,陈红宇,等. UVA/Fe₃O₄ 活化过硫酸盐降解阿特拉津[J]. 环境科学研究, 2018, 31 (1): 130 – 135.
- An Jibin, Xia Chunqiu, Chen Hongyu, *et al.* Activation of persulfate by irradiated magnetite: implications for abatement of atrazine in aqueous solution[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31 (1): 130 – 135 (in Chinese).
- [3] Thorngren J L, Harwood A D, Murphy T M, *et al.* Fate and risk of atrazine and sulfentrazone to nontarget species at an agriculture site [J]. Environ Toxicol Chem, 2017, 36(5): 1301 – 1310.
- [4] Nam S W, Yoon Y, Chae S, *et al.* Removal of selected micropollutants during conventional and advanced water treatment processes [J]. Environ Eng Sci, 2017, 34 (10): 752 – 761.
- [5] 崔婧,高乃云,汪力,等. UV—H₂O₂ 工艺降解饮用水中阿特拉津的试验研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22 (5): 43 – 47, 51.
- Cui Jing, Gao Naiyun, Wang Li, *et al.* Degradation of endocrine disruptor—atrazine in drinking water by UV – H₂O₂ process[J]. China Water & Wastewater, 2006, 22 (5): 43 – 47, 51 (in Chinese).
- [6] Sharma S, Bhattacharya A. Drinking water contamination and treatment techniques[J]. Appl Water Sci, 2017, 7 (3): 1043 – 1067.
- [7] 刘玉灿,段晋明,李伟. 溶液 pH 值对二噁磷紫外光降解产物及降解途径的影响[J]. 化学学报, 2015, 73 (11): 1196 – 1202.
- Liu Yucan, Duan Jinming, Li Wei. Influence of solution pH on photolysis intermediates and degradation pathway of diazinon during UV irradiation treatment[J]. Acta Chimica Sinica, 2015, 73 (11): 1196 – 1202 (in Chinese).
- [8] Khan J A, He X X, Khan H M, *et al.* Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ and UV/HSO₅⁻/Fe²⁺ processes: A comparative study[J]. Chem Eng J, 2013, 218: 376 – 383.
- [9] Bolton J R, Stefan M I. Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions [J]. Res Chem Intermed, 2002, 28 (7/9): 857 – 870.
- [10] Wu C L, Linden K G. Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H₂O₂ treatment[J]. Water Res, 2008, 42 (19): 4780 – 4790.
- [11] Chen C, Yang S G, Guo Y P, *et al.* Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways [J]. J Hazard Mater, 2009, 172 (2/3): 675 – 684.
- [12] Kalantary R R, Shahamat Y D, Farzadkia M, *et al.* Photocatalytic degradation and mineralization of diazinon in aqueous solution using nano-TiO₂ (Degussa, P25): kinetic and statistical analysis [J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 55 (2): 1 – 9.
- [13] Shankar M V, Cheralathan K K, Arabindoo B, *et al.* Enhanced photocatalytic activity for the destruction of monocrotophos pesticide by TiO₂/Hβ [J]. J Mol Catal A: Chem, 2004, 223 (1/2): 195 – 200.
- [14] Uyguner C S, Suphandag S A, Kerc A, *et al.* Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques [J]. Desalination, 2007, 210 (1/3): 183 – 193.
- [15] Colovic M, Krstic D, Petrovic S, *et al.* Toxic effects of diazinon and its photodegradation products [J]. Toxicology Letters, 2010, 193 (1): 9 – 18.



作者简介:刘玉灿(1986 –),男,山东菏泽人,博士,讲师,硕士生导师,研究方向为水处理理论与技术。

E – mail: liuyucanfendou@163.com

收稿日期:2018 – 08 – 30