

日光/氯氧化体系降解阿特拉津的效能及机理研究

于 凡¹, 谭凤训¹, 罗从伟^{1,2}, 武道吉^{1,2}, 陈永凯¹, 李明安¹

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101;

2. 山东建筑大学资源与环境创新研究院, 山东济南 250101)

[摘要] 以日光/氯作为研究体系, 考察了其对于典型除草剂阿特拉津(ATZ)的降解效能。研究了初始氧化剂 NaClO 浓度、pH、阴离子浓度($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 和 Cl^-)、天然有机物(NOM)对 ATZ 降解的影响。结果表明, 在酸性条件下 ATZ 的降解受到促进作用, 这是由于体系中产生的活性成分(O_3 、 $\text{HO}\cdot$ 、RCS)会加快体系反应的进行; 而在碱性条件下 ATZ 的降解受到明显抑制作用, 阴离子和天然有机物的存在均会抑制 ATZ 的去除, 这主要是由于其与 ATZ 竞争自由基反应造成的。测定了 8 种氧化产物, 推测 ATZ 的降解路径主要是通过电子转移反应、夺氢反应和加成反应这 3 种途径降解。急性毒性实验表明 ATZ 在降解过程中毒性减小。

[关键词] 日光/氯; 阿特拉津; 降解效能; 氧化产物; 毒性实验

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)05-0077-08

Degradation of atrazine by simulated solar and chlorine oxidation processes: Efficiency and mechanism

YU Fan¹, TAN Fengxun¹, LUO Congwei^{1,2}, WU Daoji^{1,2}, CHEN Yongkai¹, LI Ming'an¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China;

2. Institute of Resources and Environment Innovation, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China)

Abstract: The degradation efficiency of typical herbicide Atrazine(ATZ) was investigated using solar/chlorine as the research system. The effects of initial oxidizing agent NaClO concentration, pH, anion concentration($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ and Cl^-) and natural organic matter NOM on ATZ degradation were investigated. The results showed that the degradation of ATZ was promoted under acidic conditions, because the active components(O_3 , $\text{HO}\cdot$, RCS) produced in the system would accelerate the reaction, while the degradation of ATZ was significantly inhibited under alkaline conditions. The removal of ATZ was inhibited by the presence of anions and natural organic matter, which was mainly due to its competition with ATZ for free radical reactions. Eight kinds of oxidation products were determined, and the degradation paths of ATZ were speculated, mainly through electron transfer reaction, hydrogen capture reaction and addition reaction. The acute toxicity experiment showed that the toxicity of ATZ decreased during degradation.

Key words: solar/chlorine; atrazine; degradation efficiency; oxidation product; toxicity experiment

在农业领域, 除草剂的广泛使用严重威胁到了环境安全, 尤其是其在地表水和地下水中经常能够被检测到, 其对动植物都有一定的危害^[1]。阿特拉津(ATZ)是一种三嗪类除草剂^[2], 在水中即使低浓度的 ATZ 存在, 也有致癌作用, 对人类的健康构成了巨大的风险。此外, ATZ 还具有抗微生物降解性、水解速度慢、水溶性低等特点^[3]。因此, 在常规的水

处理技术中很难将 ATZ 高效降解。

基于紫外线辐射(UV)的高级氧化法(AOPs)能有效降解水中的微污染物^[4], 是一种很有前景的水污染治理方法。AOPs 降解微污染物的方法是产生羟基自由基($\text{HO}\cdot$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)或活性氯(RCS)^[5-7], 均具有较高的标准氧化还原电位。但是基于紫外线的 AOPs 需要紫外灯进行照射, 运行成

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51908335); 中国博士后科学基金项目(2020M672085); 山东省博士后创新项目(202002023); 山东省重大研发计划项目(2020CXGC011203)

本高,能源需求大^[8]。因此,应该研究去除有机污染物方便、低成本的技术,如基于太阳辐射的技术。由于太阳光是自然存在的,可以节省大量的能源^[9],而氯作为一种高效的氧化、消毒剂已广泛应用于饮用水处理,目前在远距离管网输水过程中是不可替代的水处理药剂。在之前的研究中,研究者利用日光催化氯(日光/氯)高级氧化体系降解了多种有机微污染物,如微囊藻毒素(MC-LR)、油砂类污染物(OSPW)、卡马西平(CBZ)和降血脂药苯扎贝特(BZF)^[9-12]等,并且与单独太阳辐射或者氯化处理相比都显著提高了污染物的去除率。此外,未反应的氯作为二级消毒剂^[13]可在配水系统中提供残留保护。因此近些年日光耦合氯高级氧化体系得到了越来越多的关注,但是对于体系中活性自由基种类与贡献研究得还较少,特别是农药类有机物在该体系中的降解规律与产物还未有报道。

本实验主要对ATZ在日光/氯氧化体系中的降解效能和路径开展研究。考察了氧化剂投加量、pH、水中阴离子($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 、 Cl^-)、天然有机物(NOM)等因素对ATZ降解过程的影响,计算了体系中活性成分的降解贡献率,并推测了ATZ的中间转化体和降解路径,评估了ATZ降解过程中的生物毒性变化。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

阿特拉津(ATZ)、硝基苯(NB)、乙酸(CH_3COOH , 色谱纯)、高氯酸(HClO_4)、叔丁醇($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)、五水合硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、次氯酸钠(NaClO)、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、氢氧化钠(NaOH)、甲醇(CH_3OH , 色谱纯)、四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、天然有机物(NOM),以上试剂除甲醇和乙酸为色谱纯外,其余试剂均为分析纯。明亮发光杆菌购自深圳市华聚科学仪器有限公司。配制时所有的水溶液均采用美国默克生命科学公司 Milli-Q 系统制备的超纯水。

1.2 实验装置

实验所采用的催化装置为 PL-X3000-FH 型日光催化器,配置 1 台 PL-X3000 型,300 W 模拟日光氙灯,如图 1 所示,辐射的光照强度利用太阳能数据记录电表进行检测,测得光强(I_0)为 450 W/m^2 。实验在 100 mL 反应皿中进行,下面配有 1 台磁力搅拌

器提供快速混合来保证溶液收光均匀。反应皿外配有恒温槽,左侧进水右侧出水,以保证反应过程中体系的温度不受变化。

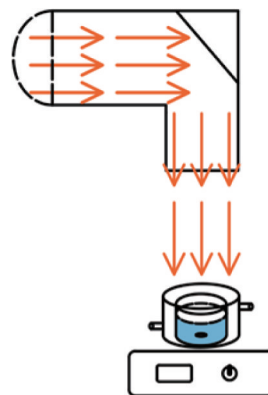


图1 日光辐射装置

Fig. 1 Solar radiation equipment

1.3 实验方法

在室温下 $[(25 \pm 1) ^\circ\text{C}]$ 的玻璃反应器中进行了动力学实验。在 100 mL 反应体系的去离子水中加入 $5 \mu\text{mol/L}$ ATZ 作为目标降解物, $200 \mu\text{mol/L}$ NaClO 母液作为氧化剂,用 5 mmol/L 磷酸缓冲溶液来控制溶液的 pH 为 (7 ± 0.5) ,碱性条件下采用四硼酸钠溶液作为缓冲液,用高氯酸和 NaOH 溶液来调节 pH,所有实验完成后 pH 变化均不超过 0.5。将配好的溶液放在日光装置下反应 25 min,分别在 0、2、5、10、15、20、25 min 时采集 1 mL 样品,提前在液相小瓶中加入 0.5 mol/L 硫代硫酸钠以终止反应。需要无氧条件的实验提前将溶液净吹氮气 20 min 来确保体系中溶解氧质量浓度小于 0.1 mg/L 。在日光直接光解和单独氯化的情况下分别用上述类似的方法将降解 ATZ 作为控制实验。在对照实验的基础上,对不同实验条件进行调整,评价关键因素的影响,如 ClO^- 初始剂量、pH、水体背景成分 Cl^- 浓度、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 浓度和 NOM 浓度等。

1.4 检测方法

NaClO 储备液浓度的标定:用超纯水将 NaClO 母液稀释 5 000 倍,将双束紫外分光光度计(Metash, UV9000)的检测波长调整至 351 nm 处测定稀释后 NaClO 溶液的吸光度,再根据碘量法标定 NaClO 储备液的精确浓度。ATZ、硝基苯采用 2695 高效液相色谱法进行液相色谱分离,配有 2996 紫外检测器,安捷伦 ZorbaxXDB-C18 柱($4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$

粒径),用不同比例的甲醇和0.1%的乙酸水溶液作为洗脱流动相,流量为0.9 mL/min,样品注入体积为90 μ L,检测波长分别为230、266 nm。ATZ的氧化产物通过安捷伦1290系列HPLC结合Agilent 6550 Q-TOF进行HPLC/ESI-QQQMS检测,色谱柱为waters BEH C18柱(2.1 \times 100 mm, 1.7 μ m),流速为0.3 mL/min,进样量为5 μ L,流动相A为0.1%甲酸,流动相B为乙腈溶液,A、B体积比为95:5。质谱仪的参数:扫描范围为一级, m/z 为50~1 000,气体温度为350 $^{\circ}$ C,气体流量为12 L/min,采用ESI+模式,击碎电压为4 000 V。采用pH计(上海雷磁,PHS-3C)得到溶液pH。

2 结果与讨论

2.1 日光/氯降解ATZ的效果及活性物种分析

采用单独日光、黑暗条件下单独氯和日光/氯工艺进行对照实验,比较了pH为7的条件下不同工艺去除ATZ的效率,结果如图2所示。其中日光/氯体系实验条件:ATZ浓度为5 μ mol/L,NaClO浓度为200 μ mol/L,磷酸缓冲液浓度为5 mmol/L, $I_0=450$ W/m²。

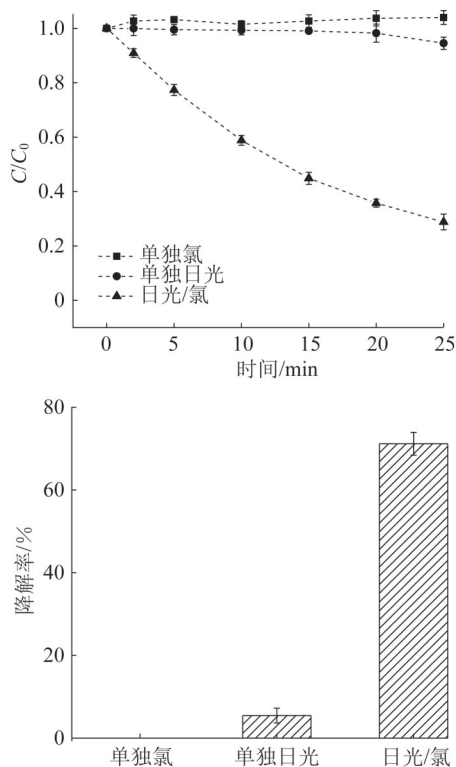


图2 ATZ在3种条件下的降解效果

Fig. 2 Degradation effect of ATZ under three conditions

由图2可知,在25 min内,单独日光对ATZ的降解达到了5.47%,单独氯对ATZ的降解可以忽略,与之相比,日光/氯过程中ATZ的降解明显增强(ATZ去除率高达71.17%)。ATZ在日光/氯过程中的降解遵循伪一级动力学。在日光/氯系统中,RCS($\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot$ 、 $\text{ClO}\cdot$)、 $\text{HO}\cdot$ 和 O_3 ^[14-16]是主要的反应物种。 $\text{OCl}\cdot$ 的吸收光谱与太阳光谱的紫外区域(280~400 nm)^[11]重叠,这表明阳光对 $\text{OCl}\cdot$ 的光解作用可能非常有效。其中,阳光下的低波长即紫外区能有效地光解 $\text{HOCl}/\text{OCl}\cdot$ ^[17],生成 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 。而 HOCl 在高波长(>320 nm)能够光解产生基态原子 $\text{O}(^3\text{P})$ ^[18],与水中的溶解氧反应,进一步转化为 O_3 ^[19]。

为了进一步确定各活性物种对ATZ降解做出的贡献率,首先进行了20 min氮气吹扫实验来保证体系中的溶解氧质量浓度小于0.1 mg/L,确定 O_3 在体系中是否对降解ATZ有作用。然后在无氧条件下即实验过程中也进行氮气吹扫,将NB作为探针,NB只与 $\text{HO}\cdot$ 反应^[20],通过NB浓度的变化可以计算出 $\text{HO}\cdot$ 的稳态浓度进而计算其贡献率,具体计算如式(1)~式(6)所示。

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{日光}} + k_{\text{O}_3} + k_{\text{HO}\cdot} + k_{\text{RCS}} \quad (1)$$

$$R_{\text{日光}} = \frac{k_{\text{日光}}}{k_{\text{obs}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$R_{\text{O}_3} = \frac{k_{\text{obs}} - k_{\text{ATZ} + \text{N}_2}}{k_{\text{obs}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$[\text{HO}\cdot]_{\text{ss}} = \frac{k_{\text{NB}}}{k_{\text{HO}\cdot, \text{NB}}} \quad (4)$$

$$R_{\text{HO}\cdot} = \frac{k_{\text{HO}\cdot, \text{ATZ}} [\text{HO}\cdot]_{\text{ss}}}{k_{\text{obs}}} \times 100\% \quad (5)$$

$$R_{\text{RCS}} = 1 - R_{\text{日光}} - R_{\text{O}_3} - R_{\text{HO}\cdot} \quad (6)$$

式中: k_{obs} 代表日光/氯日系中ATZ的表观速率常数; $k_{\text{ATZ} + \text{N}_2}$ 表示日光/氯体系ATZ在净吹氮气过程中的表观速率常数; $k_{\text{日光}}$ 、 k_{O_3} 、 $k_{\text{HO}\cdot}$ 和 k_{RCS} 分别代表单独日光、 O_3 、 $\text{HO}\cdot$ 和RCS与ATZ反应的一级速率常数; $[\text{HO}\cdot]_{\text{ss}}$ 表示 $\text{HO}\cdot$ 的稳态浓度; $R_{\text{日光}}$ 、 $R_{\text{HO}\cdot}$ 、 R_{RCS} 、 R_{O_3} 分别表示日光、 $\text{HO}\cdot$ 、RCS、 O_3 对降解ATZ做出的贡献率; $k_{\text{HO}\cdot, \text{NB}}$ 表示 $\text{HO}\cdot$ 和NB反应的二级速率常数,为 3.9×10^9 L/(mol·s); $k_{\text{HO}\cdot, \text{ATZ}}$ 代表 $\text{HO}\cdot$ 和ATZ反应的二级速率常数,为 3.0×10^9 L/(mol·s)。计算得到日光对ATZ的降解贡献率为3.49%,臭氧在体系中也起到了一定的作用,对ATZ降解的贡献率达到了9.48%,而 $\text{HO}\cdot$ 和RCS是ATZ降解的主导部分,贡献

率分别达到了 46.11% 和 40.92%。结果表明,这些活性成分的存在都能够有效地降解 ATZ。

2.2 NaClO 投加量的影响

在 ATZ 初始浓度为 $5\ \mu\text{mol/L}$, 磷酸缓冲液浓度为 $5\ \text{mmol/L}$, $\text{pH}=7$, $I_0=450\ \text{W/m}^2$, 反应时间为 $25\ \text{min}$ 的条件下, 考察了不同浓度 NaClO 对降解 ATZ 效果的影响, 结果如图 3 所示。

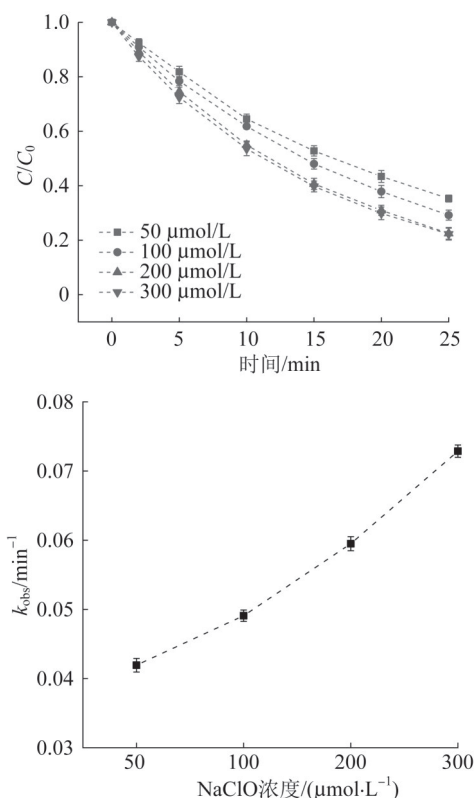


图 3 不同 NaClO 浓度对 ATZ 降解效率的影响

Fig. 3 Influence of NaClO dosage on ATZ degradation efficiency

由图 3 可知,随着 NaClO 浓度的增大,ATZ 的降解速率逐渐增大。当 NaClO 浓度由 $50\ \mu\text{mol/L}$ 增大到 $300\ \mu\text{mol/L}$ 时,ATZ 在 $25\ \text{min}$ 内的降解率由 67.7% 提高到了 77.8%, k_{obs} 由 $0.04193\ \text{min}^{-1}$ 增大到了 $0.05987\ \text{min}^{-1}$ 。这是由于随着初始 NaClO 浓度的增大,体系中产生了更多的活性物质如 $\text{HO}\cdot$ 和 RCS , ATZ 与各种活性自由基的反应速率加快,从而促进了 ATZ 的降解。

2.3 pH 的影响

在 ATZ 初始浓度为 $5\ \mu\text{mol/L}$, 氧化剂 NaClO 浓度为 $200\ \mu\text{mol/L}$, $I_0=450\ \text{W/m}^2$, 反应时间为 $25\ \text{min}$ 的条件下, 考察了不同 pH 对 ATZ 反应过程中的降解效率影响, 结果如图 4 所示。

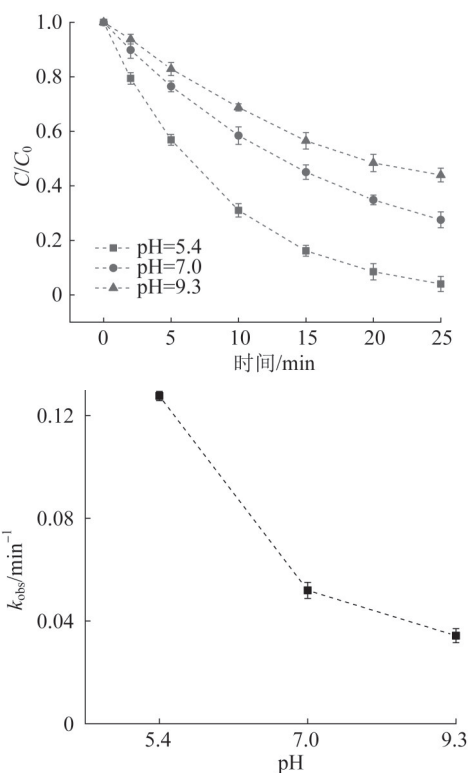


图 4 不同 pH 对 ATZ 降解效率的影响

Fig. 4 Effect of pH on ATZ degradation efficiency

由图 4 可知,在中性条件作为对照的基础上,酸性条件下 ($\text{pH}=5.4$) ATZ 的降解明显比 $\text{pH}=7$ 时速率高,ATZ 降解率由中性条件的 72.5% 提高到了 96.0%, 碱性条件 ($\text{pH}=9.3$) 抑制了 ATZ 的降解,ATZ 降解率由 72.5% 降低到了 56.0%。在 pH 分别为 5.4、7.0、9.3 时 ATZ 的 k_{obs} 分别为 0.127 61、0.051 92、0.034 29 min^{-1} , 伪一阶速率常数呈现随 pH 减小而增大的现象。由于 ATZ 的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 为 1.7^[21], 因此 pH 的变化不会影响该条件下 ATZ 的存在形态。氧化剂 NaClO 在水体中的存在形式为 HClO 和 ClO^- , HClO 的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 为 7.5^[20], 其解离受到 pH 的影响, 在 $\text{pH}=5$ 和 $\text{pH}=7$ 时 HClO 大部分以 HClO 分子形态存在于溶液中, 但是在 $\text{pH}=9$ 的条件下, HClO 以 ClO^- 形式存在于溶液中。HClO 在 254 nm 波长紫外光下的量子产率大于 ClO^- 在 254 nm 波长紫外光下的量子产率^[22], 所以低 pH 下存在较多的 HClO 促进了 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 自由基的形成, 从而促进了自由基和 ATZ 的反应速率。随着 pH 的升高, ClO^- 浓度的增大会降低 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 的产生, 导致 ATZ 的降解速率下降。因此根据本节研究, 日光/氯体系降解 ATZ 在中性偏酸性条件下具有更好的效果。

2.4 水体背景成分的影响

2.4.1 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 的影响

$\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 是水体中广泛存在的碱性阴离子,本节在 ATZ 初始浓度为 $5 \mu\text{mol/L}$, 氧化剂 NaClO 浓度为 $200 \mu\text{mol/L}$, 磷酸缓冲液浓度为 5 mmol/L , $\text{pH}=7.0$, $I_0=450 \text{ W/m}^2$, 反应时间为 25 min 的条件下, 考察了不同 HCO_3^- 浓度对 ATZ 降解效率的影响, 结果如图 5 所示。

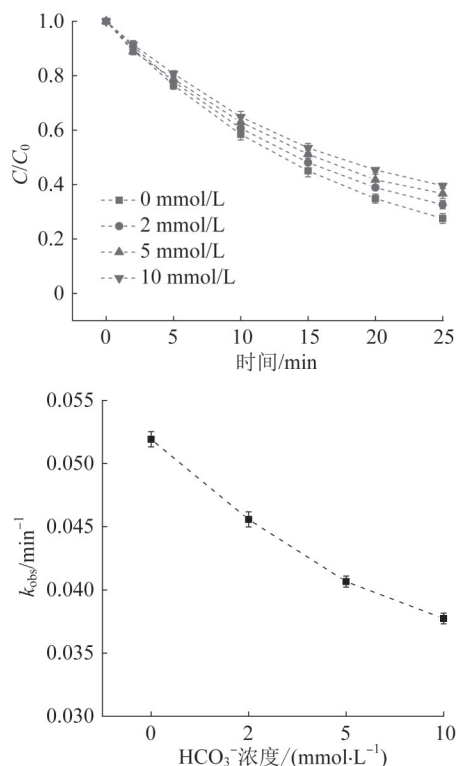
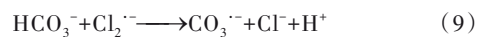
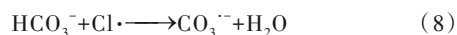
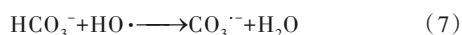


图 5 不同 HCO_3^- 浓度对 ATZ 降解效果的影响

Fig. 5 Effect of HCO_3^- concentration on ATZ degradation

由图 5 可知, 在体系中加入 HCO_3^- , ATZ 的降解速率变慢, ATZ 的降解速率与其浓度呈负相关。在加入的 HCO_3^- 浓度达到 10 mmol/L 时, ATZ 在 25 min 时的降解率为 60.45% , 这比未加入 HCO_3^- 时体系对 ATZ 的降解率 (72.46%) 减少了 12% 。当 HCO_3^- 浓度由 0 增大到 10 mmol/L , ATZ 的伪一级速率常数 k_{obs} 由 0.05192 min^{-1} 减小到了 0.03774 min^{-1} 。这主要是因为加入 HCO_3^- 后, HCO_3^- 能够有效捕获日光/氯化体系中的 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 并与之反应生成 $\text{CO}_3^{\cdot-}$, 它们的二级反应速率常数分别为 8.5×10^6 、 2.2×10^8 、 $8.0 \times 10^7 \text{ L/(mol}\cdot\text{s)}$ ^[23], 进而降低了能降解 ATZ 的 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 稳态浓度, 使得 ATZ 的降解速率变慢。



2.4.2 Cl^- 浓度的影响

Cl^- 与碳酸盐相同, 也是自然界较为常见的一种阴离子, 广泛存在于各种天然水体和废水中, 而 Cl^- 对一些污染物的降解也有显著影响。考察 $\text{pH}=7.0$ 的条件下, $0 \sim 10 \text{ mmol/L}$ 范围内的 Cl^- 对日光/氯化体系去除 ATZ 的影响, 结果如图 6 所示。

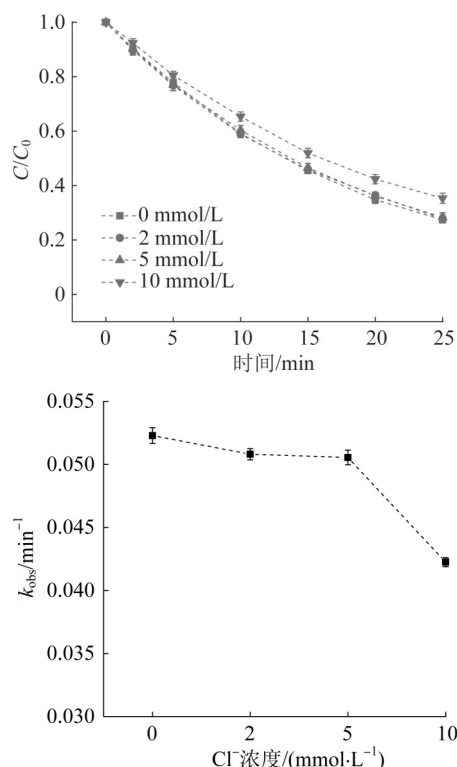


图 6 不同 Cl^- 浓度对 ATZ 降解效果的影响

Fig. 6 Effect of Cl^- concentration on ATZ degradation

由图 6 可知, 当 Cl^- 浓度逐步增加到 10 mmol/L 时, ATZ 的降解速率逐渐受到抑制, 去除率由 72.56% 降低到了 64.66% , k_{obs} 由 0.05229 min^{-1} 减小到了 0.04225 min^{-1} 。这是由于加入 Cl^- 后, Cl^- 与 $\text{HO}\cdot$ 反应迅速, 生成 $\text{ClOH}\cdot^-$ 和 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 等自由基, 与 $\text{Cl}\cdot$ 反应生成 $\text{Cl}_2\cdot^-$ ^[23-24], 使得 Cl^- 和 ATZ 竞争与自由基反应, ATZ 的降解受到抑制。



2.4.3 NOM 的影响

天然水体中 NOM 的存在对水处理工艺的混凝、过滤、膜处理等环节有显著影响, 并且在水处理的消毒过程中, NOM 会产生大量卤代消毒副产物, 严

重危害水体安全。在 ATZ 浓度为 $5\ \mu\text{mol/L}$, 氧化剂 NaClO 浓度为 $200\ \mu\text{mol/L}$, 磷酸缓冲液浓度为 $5\ \text{mmol/L}$, $\text{pH}=7.0$, $I_0=450\ \text{W/m}^2$, 反应时间为 $25\ \text{min}$ 的条件下, 考察不同浓度的 NOM 对降解 ATZ 效果的影响, 结果如图 7 所示。

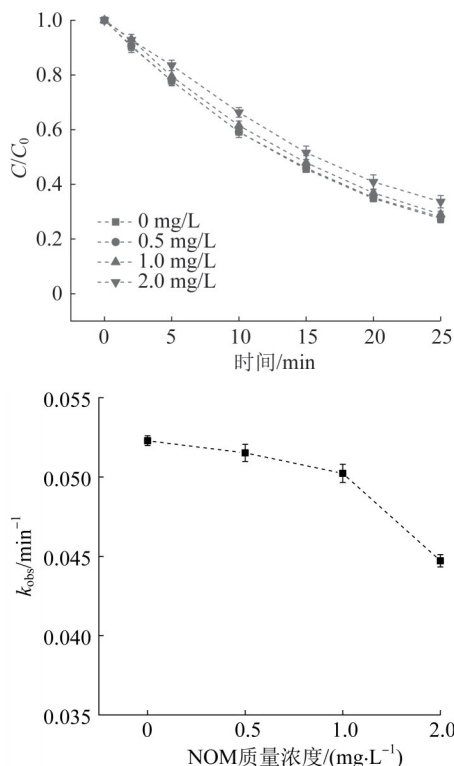


图 7 NOM 质量浓度对 ATZ 降解效果的影响

Fig. 7 Influence of NOM concentration on ATZ degradation

由图 7 可知, NOM 的存在对于 ATZ 的降解存在抑制效果。当 NOM 质量浓度由 0 增加到 $2.0\ \text{mg/L}$ 时, ATZ 的 k_{obs} 由 $0.052\ 29\ \text{min}^{-1}$ 减小到了 $0.044\ 72\ \text{min}^{-1}$, 降解率由 72.56% 降低到了 66.35% 。一方面是由于 NOM 成分复杂, 有许多不饱和官能团, 具有一定的内滤波作用^[25], 会吸收很多波长的光线, 起到遮光的作用, 降低氧化剂被光解产生自由基的速率; 另一方面, NOM 和 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{ClO}\cdot$ 的二级反应速率常数分别为 2.5×10^4 、 1.3×10^4 、 $4.5\times 10^4\ \text{L}/(\text{mg}\cdot\text{s})$ ^[13], 这就说明 NOM 会和 ATZ 竞争与自由基反应, 降低 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 等自由基的稳态浓度, 促使 k_{obs} 下降。

2.5 氧化产物及路径分析

为了进一步确定 ATZ 在日光/氯体系下反应的中间转化体, 利用高效液相色谱-质谱联用技术 (LC-MS/MS) 分析 ATZ 的氧化产物, 结果表明主要是通过电

子转移反应、夺氢反应和加成反应 3 种途径^[26]生成, 推测了 8 种可能的分解产物, 详细信息如表 1 所示。

表 1 日光/氯体系 ATZ 降解的中间产物信息

Table 1 Information on intermediates of ATZ degradation in solar/chlorine system

氧化产物	m/z	分子式	保留时间/min
TP216	216	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_5\text{Cl}$	9.110
TP232	232	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_5\text{OCl}$	8.301
TP214	214	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_5\text{Cl}$	5.552
TP198	198	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$	6.664
TP188	188	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_5\text{Cl}$	2.610
TP174	174	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_5\text{Cl}$	7.315
TP172	172	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_6\text{Cl}$	5.550
TP156	156	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_5\text{O}$	1.182
TP146	146	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_5\text{Cl}$	5.573

注: 如 ATZ 的质荷比 (m/z) 为 216, 氧化产物以 TP+分子质量的形式表示, 即 TP216。

降解路径如图 8 所示。

由图 8 可知, ATZ 的支链容易发生烷基化反应, 形成了初级转化体去乙基阿特拉津 (DEA, TP188) 和 TP174 去异丙基阿特拉津 (DIA, TP174), 然后 TP188 和 TP174 的支链再次烷基化生成去乙基-去异丙基阿特拉津 (DEDIA, TP146)。其次, ATZ 通过脱氯和羟基化生成 2-羟基阿特拉津 (HA, TP198), 然后进一步进行侧链脱烷基生成去异丙基 2-阿特拉津 (DIHA, TP156)。此外, ATZ 直接羟基化生成中间体 TP232, 而这一中间体是在紫外/氯体系中没有被鉴定出来的^[27], 然后通过脱氢和烷基化反应进一步生成 TP214 和 TP172, 最终这些有机产物都会被氧化成小分子物质、二氧化碳和水。

2.6 毒性分析

ATZ 在日光/氯体系降解过程中的毒性变化采用发光细菌法来检测。取 $25\ \text{min}$ 内 ATZ 不同时间降解的样品作为待测样品。将明亮发光杆菌冻干粉放置室温下复苏 $15\ \text{min}$, 然后将待测样品和渗透压调节液按照 9:1 在 EP 管中混合, 加入细菌, 溶液与细菌的接触时间分别为 $15\ \text{min}$ 和 $30\ \text{min}$, 最后放入发光检测器 (Promega glomax 20/20) 中检测发光值。以细菌接触空白水样时的发光强度为 C_0 , 以细菌接触实验溶液水样与空白水样的发光强度比值 (C/C_0) 表示急性毒性强弱, 比值越接近 1, 说明毒性越小。日光/氯体系降解 ATZ 过程中对明亮发光杆菌急性毒性的变化如图 9 所示。

由图 9 可知, 随着反应时间的延长, 细菌的发光强

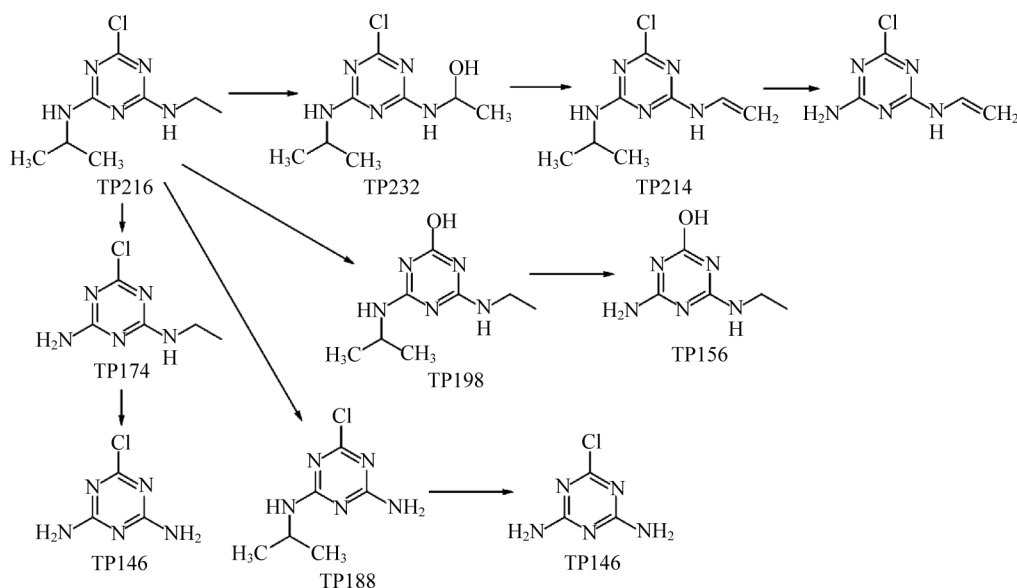


图8 日光/氯体系中ATZ的降解途径

Fig. 8 Degradation pathways of ATZ in solar/chlorine system

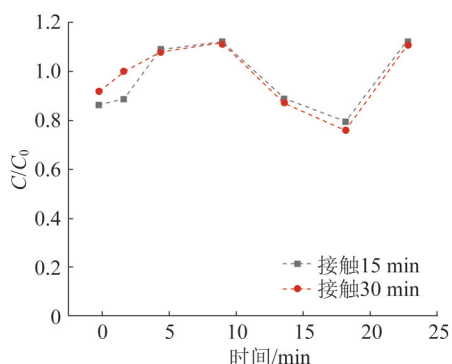


图9 日光/氯体系降解ATZ过程中对明亮发光杆菌急性毒性的变化

Fig. 9 Changes of acute toxicity to *Luminescent Bacillus* during degradation of ATZ by solar/chlorine system

度先增大后减小,最后再增大,发光抑制率最大达到了23.9%。这是由于ATZ本身就具有毒性,在降解过程中被分解的产物毒性逐渐减小,而后又产生了具有毒性的产物,最后反应到25 min时有机产物逐渐被氧化成无毒小分子物质,总体而言ATZ在降解过程中的毒性减小,这对于实际工程的应用 also 具有重要意义。

3 结论

在日光/氯降解ATZ的体系中,与直接日光或单独氯化工艺处理相比,日光/氯工艺能有效降解ATZ,去除效率与 ClO^- 投加量成正比;日光和各类活性物种 O_3 、 $\text{HO}\cdot$ 、 RCS 对降解ATZ的贡献率分别为3.49%、9.48%、46.11%和40.92%;在日光/氯体系处

理过程中,随着pH的增大,ATZ的 k_{obs} 逐渐降低;随着 HCO_3^- 浓度和 Cl^- 浓度分别从0增加到10 mmol/L, k_{obs} 均逐渐降低;NOM可以通过清除自由基以及对 ClO^- 光解的内部过滤作用来抑制ATZ的降解;ATZ通过羟基化、烷基化等反应形成降解产物;ATZ在降解过程中的毒性减小。此外,值得持续关注的是,虽然日光/氯体系降解ATZ有较高的效能,但是其出水余氯值是否超过规定标准尚未确定,该工艺体系与后续处理工艺如曝气生物滤池等耦合作用降低系统出水中的余氯量还需要未来进行研究。

参考文献

- [1] KONG Xiujuan, WANG Liping, WU Zihao, et al. Solar irradiation combined with chlorine can detoxify herbicides[J]. *Water Research*, 2020, 177: 115784.
- [2] 孙智宇, 张峰, 杨帆, 等. BDD阳极电活化硫酸盐降解除草剂阿特拉津的研究[J]. *工业水处理*, 2021, 41(4): 62-65.
SUN Zhiyu, ZHANG Feng, YANG Fan, et al. Degradation herbicide atrazine by BDD anode electro-active sulfate[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(4): 62-65.
- [3] 贾伟建, 朱化雨, 王德生, 等. BDD阳极去除水中阿特拉津的特性及机理研究[J]. *工业水处理*, 2022, 42(6): 174-179.
JIA Weijian, ZHU Huayu, WANG Desheng, et al. Characteristics and mechanism of atrazine removal from water by BDD anode[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(6): 174-179.
- [4] GUO Kaiheng, WU Zihao, CHEN Chunyan, et al. UV/chlorine process: An efficient advanced oxidation process with multiple radicals and functions in water treatment[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(3): 286-297.

- [5] 王毅博, 王少坡, 王哲, 等. UV/O₃高级氧化法对水中布洛芬降解效果及其动力学[J]. 工业水处理, 2020, 40(9): 40-43.
WANG Yibo, WANG Shaopo, WANG Zhe, et al. Degradation effect and kinetics of ibuprofen in water by UV/O₃ advanced oxidation[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(9): 40-43.
- [6] 张丹, 陈博凯, 晁聪, 等. 紫外光活化过硫酸盐脱色处理甲基橙染料的研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(5): 117-124.
ZHANG Dan, CHEN Bokai, CHAO Cong, et al. Decolorization treatment methyl orange dye by ultraviolet activated persulfate process[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(5): 117-124.
- [7] YEOM Y, HAN Jiarui, ZHANG Xiangru, et al. A review on the degradation efficiency, DBP formation, and toxicity variation in the UV/chlorine treatment of micropollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 424: 130053.
- [8] ZHOU Huaxi, XIAO Dongxue. Role of NOM in the photolysis of chlorine and the formation of reactive species in the solar/chlorine system[J]. ACS Omega, 2022, 7(9): 7769-7776.
- [9] CHENG Zihang, LING Li, WU Zihao, et al. Novel visible light-driven photocatalytic chlorine activation process for carbamazepine degradation in drinking water[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(18): 11584-11593.
- [10] SUN Julong, BU Lingjun, CHEN Shiyang, et al. Oxidation of Microcystic-LR via the solar/chlorine process: Radical mechanism, pathways and toxicity assessment[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 183: 109509.
- [11] SHU Zengquan, LI Chao, BELOSEVIC M, et al. Application of a solar UV/chlorine advanced oxidation process to oil sands process-affected water remediation[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(16): 9692-9701.
- [12] WANG Liping, FANG Jingyun, ZHANG Xiang, et al. Feasibility of the solar/chlorine treatment for lipid regulator degradation in simulated and real waters: The oxidation chemistry and affecting factors[J]. Chemosphere, 2019, 226: 123-131.
- [13] GUO Kaiheng, WU Zihao, SHANG C, et al. Radical chemistry and structural relationships of PPCP degradation by UV/chlorine treatment in simulated drinking water[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(18): 10431-10439.
- [14] ZHANG Wei, LI Nan, WANG Caiwen, et al. Elimination of micropollutants by the solar/chlorine process: Contribution of reactive species and formation risk of NDMA[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2022, 8(6): 1252-1260.
- [15] ZHOU Peiran, DI GIOVANNI G D, MESCHKE J S, et al. Enhanced inactivation of cryptosporidium parvum oocysts during solar photolysis of free available chlorine[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2014, 1(11): 453-458.
- [16] HUA Zhechao, GUO Kaiheng, KONG Xiujuan, et al. PPCP degradation and DBP formation in the solar/free chlorine system: Effects of pH and dissolved oxygen[J]. Water Research, 2019, 150: 77-85.
- [17] JIN Jing, EL-DIN M G, BOLTON J R. Assessment of the UV/Chlorine process as an advanced oxidation process[J]. Water Research, 2011, 45(4): 1890-1896.
- [18] FORSYTH J E, ZHOU Peiran, MAO Quanxin, et al. Enhanced inactivation of *Bacillus subtilis* spores during solar photolysis of free available chlorine[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(22): 12976-12984.
- [19] YOUNG T R, LI Wentao, GUO Alan, et al. Characterization of disinfection byproduct formation and associated changes to dissolved organic matter during solar photolysis of free available chlorine[J]. Water Research, 2018, 146: 318-327.
- [20] FANG Jingyun, FU Yun, SHANG C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(3): 1859-1868.
- [21] LIU Yiqing, HE Xuexiang, FU Yongsheng, et al. Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254 nm activation of persulfate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 305: 229-239.
- [22] CHUANG Y H, CHEN S, CHINN C J, et al. Comparing the UV/monochloramine and UV/free chlorine advanced oxidation processes (AOPs) to the UV/hydrogen peroxide AOP under scenarios relevant to potable reuse[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(23): 13859-13868.
- [23] LU Xian, SHAO Yisheng, GAO Naiyun, et al. Investigation of clofibric acid removal by UV/persulfate and UV/chlorine processes: Kinetics and formation of disinfection byproducts during subsequent chlor(am)ination[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 364-371.
- [24] GREBEL J E, PIGNATELLO J J, MITCH W A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(17): 6822-6828.
- [25] 赵熙. 紫外高级氧化技术降解碘帕醇效能和机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
ZHAO Xi. Efficiency and mechanism of iopamidol degradation by UV-based oxidation processes[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [26] 罗从伟. 紫外/过硫酸盐高级氧化降解典型有机微污染物效能及作用机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
LUO Congwei. Efficiency and mechanism of typical micropollutants degradations by ultraviolet/persulfate process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [27] KONG Xiujuan, JIANG Jin, MA Jun, et al. Degradation of atrazine by UV/chlorine: Efficiency, influencing factors, and products[J]. Water Research, 2016, 90: 15-23.

[作者简介] 于凡(1998—), 硕士。电话: 17866613896, E-mail: 563115060@qq.com。

[收稿日期] 2023-03-30(修改稿)