

阿特拉津在紫外-氯消毒中的转化特性及机理研究

陈 成, 杨绍贵, 孙 成, 喻 恺

(南京大学环境学院污染控制与资源化国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘 要:采用紫外-氯消毒技术去除水中的农药类内分泌干扰物阿特拉津,利用高效液相色谱(HPLC)测定水中阿特拉津残留浓度,并以液相-质谱联用(LC-MS、LC-MS/MS)技术鉴定其消毒副产物。结果表明,紫外-氯联合消毒技术能有效去除水中的阿特拉津。阿特拉津在紫外消毒过程中迅速降解,主要表现为脱氯羟基化作用,主要产物为2-羟基-4-乙胺基-6-异丙胺基-1,3,5-三氮苯(OIET),次要反应为氨基侧链脱烷基、氧化以及脱水成烯反应。后续加氯过程对阿特拉津及其主要产物没有明显的去除效果,但能有效去除乙烯胺类产物,且不明显引入消毒副产物,是一种安全有效的水处理工艺。

关键词:阿特拉津;紫外消毒;氯化消毒;转化机理

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)06-1302-05

Conversion Characteristics and Mechanism of Atrazine in a Combination of UV and Chlorination

CHEN Cheng, YANG Shao-gui, SUN Cheng, YU Kai

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The technique of UV(254 nm) combined chlorination was used to remove endocrine disruptor atrazine in water. The variation of atrazine was conducted by HPLC and HPLC-MS/MS techniques. The results indicated that the technique of UV-Cl was an effective disinfection method. During UV disinfection process, 53.5% atrazine was decomposed in 10 min, and after 30 min, the removal efficiency was more than 90%. The photodegradation of atrazine followed the first order and its kinetic constant was $0.085\ 5\ \text{min}^{-1}$. Atrazine was decomposed primarily by dechloro-hydroxylation and its main disinfection product was 2-hydroxy-4-acetamido-6-ethylamino-s-triazine(OIET), which was obtained either from a hemolytic cleavage of the C-Cl bond followed by an electron transfer from the carbon to the chlorine radicals processed by the carbocation re-action with water, or the heterolytic cleavage of the excited state atrazine molecule which was favored by polar solvents such as water. In addition, there were other three groups products detected synchronously at a small amount: (1)dealkylated products such as 2-chloro-4-ethylamino-6-amino-s-triazine(CEAT), 2-methoxy-4-methylamino-6-isopropylamino-s-triazine(OIMT), etc, resulted from dealkylated reaction of amino groups, (2)oxidated products represented by 2-hydroxy-4-acetamido-6-isopropylamino-s-triazine(ODIT), etc, were from the attack of $\cdot\text{OH}$ radical, and (3)olefinated products including 2-chloro-4,6-divinylamino-s-triazine(CVVT), 2-hydroxy-4-vinylamino-6-amino-s-triazine(OVAT), 2-hydroxy-4-vinylamino-6-ethylamino-s-triazine(OVET), etc, arised from the dehydrated-olefinated process. The subsequent chlorination could not effectively remove atrazine and its main photodegradation products except dehydrated-olefinated products such as OVET, OVAT, etc, and there was no more disinfection products appeared. So UV-Cl disinfection was proved to be an effective and safe water treatment technique.

Keywords: atrazine; UV disinfection; chlorination; transformation mechanism

我国是一个农业大国,农药的生产与使用量均居世界前列。目前我国生产的除草剂品种有20多个,年使用量约占农药总量的12.5%。其中,阿特拉津(又名

莠去津,2-氯-4-乙胺基-6-异丙胺基-1,3,5-三氮苯)作为一种选择性内吸传导型苗前、苗后除草剂,可防除一年生禾本科杂草和阔叶杂草,对某些多年生杂草也有一定抑制作用,在我国农林业中得到了大面积推广和使用^[1]。但由于其较大的极性、水溶性($33\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)及稳定性,阿特拉津能通过地表渗透和雨水冲刷等方式进入水环境中^[2],造成地下水和地表水体污染。近年来的研究证明,阿特拉津在低浓度长期暴露下会

收稿日期:2008-10-15

基金项目:污染控制与资源化研究国家重点实验室资助课题(PCRRCF07003);国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B06);国家科技重大专项资助(2008ZX07421-002)

作者简介:陈 成(1984—),女,硕士研究生,主要从事水处理技术研究。
E-mail:xxmizz@sina.com

对动物和人类的内分泌系统产生干扰作用,引起一系列病症,甚至引发癌症,已被美国、日本、欧共体等列为典型的农药类内分泌干扰物^[3-4]。

长期以来,常规水处理工艺(沉淀、混凝、砂滤、消毒)多采用的是简便、廉价的氯消毒技术。而前人研究显示,这些处理工艺包括氯消毒过程皆无法有效地去除阿特拉津^[5-6]。近年来,紫外线消毒以其广谱灭菌、操作简单安全等特征受到人们的重视,并逐渐在污水消毒领域得到应用。并且,基于光氧化的紫外照射,已被证实是去除阿特拉津的有效手段^[7]。但由于紫外线没有持续消毒能力,消毒后出水的安全性无法得到保证。因此,很多研究人员尝试将紫外线和其他消毒技术(如氯消毒)联用,以期通过协同效应强化紫外线消毒效果,保证消毒出水的安全性^[8-9]。目前,紫外-氯消毒技术用于处理水体阿特拉津污染的研究尚未见报道。本文针对内分泌干扰物阿特拉津在紫外、紫外-氯消毒工艺中的降解,重点考查其降解产物及转化机理,对指导水消毒工艺的运行和管理,治理农药造成的水体面源污染问题提供基础研究参考。

1 材料与方法

1.1 材料及试剂

阿特拉津标准品(97%)购于Sigma-Aldrich公司,ENVI-18固相萃取小柱为Supelco公司生产,甲醇(色谱纯)为Tedia公司生产,次氯酸钠(分析纯)为上海统亚化工公司生产,超纯水由Milli-Q离子交换系统制备。低压汞灯(8 W)购于南京某电子公司,特征波长为254 nm。

1.2 实验方法

为考察阿特拉津的消毒副产物,分析产物变化情况和降解途径,配制较高浓度的阿特拉津母液(10 mg·L⁻¹)。紫外消毒装置如图1所示。实验前开灯稳定5 min。光照不同时间后取样。紫外光消毒后的水样加入次氯酸钠溶液,避光反应30 min后,加入过量Na₂S₂O₃中和并终止反应。

1.3 分析方法

1.3.1 产物的富集

采用ENVI-18小柱富集阿特拉津消毒副产物。使用前,用10 mL的甲醇和15 mL去离子水自然流过ENVI-18柱后将小柱浸泡在去离子水中待用。水样以2~3 mL·min⁻¹的速度通过小柱,柱内残留的水经离心除去,加入2×5 mL的甲醇以1 mL·min⁻¹的速度洗脱,收集洗脱液并在旋转蒸发仪上浓缩至1 mL^[10]。

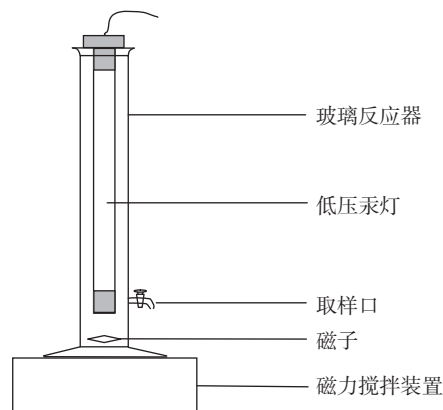


图1 反应装置示意图

Figure 1 Reaction reactor

1.3.2 阿特拉津及产物的分析

阿特拉津及产物的分析采用高效液相色谱(HPLC)和液相色谱-质谱联用技术(LC-MS, LC-MS/MS)。HPLC分析条件:Phenomenex C18柱(Gemini 5 μm, 150×4.6 mm),流动相为甲醇/水(55:45, V/V),流速1.0 mL·min⁻¹,检测波长223、215和235 nm。液质联用检测条件:APCI源(30 V),毛细管温度150 ℃;流动相为甲醇/水(70:30, V/V),流速0.4 mL·min⁻¹;正离子连续扫描m·z⁻¹:50~300,扫描周期0.1 s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 阿特拉津在紫外、氯消毒作用下的转化动力学

由图2可以看出,阿特拉津经30 min氯消毒后,出水浓度和进水相比基本无变化,证实了单独氯作用对阿特拉津没有明显的去除效果。而阿特拉津在254 nm的紫外光照射下迅速降解,10 min内,53.5%的阿特拉津已经分解,30 min时降解率达90%以上。阿特

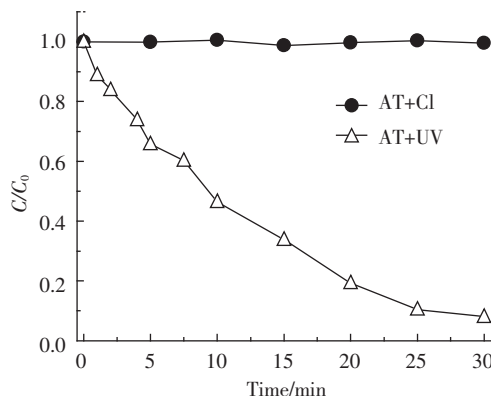


图2 阿特拉津在紫外光和氯消毒单独作用下的浓度变化

Figure 2 Change of concentration of atrazine under UV irradiation alone and chlorination alone

拉津在紫外光照射下的光解反应能够很好地符合一级反应动力学模型^[11]:

$$\ln(C_0/C_t)=kt \text{ 或 } C_t=C_0e^{-kt}$$

式中: C_0 为反应液的起始浓度, C_t 为反应液在光照时间 t 时刻的浓度, t 为光照时间, k 为反应速率常数,根据上式计算得出阿特拉津在紫外光照下的一级反应动力学常数为 0.0855 min^{-1} 。

2.2 紫外光-氯消毒中阿特拉津消毒副产物的鉴定

图 3a 为紫外消毒后的水样经 ENVI-18 柱富集后的 HPLC 色谱图。经 LC-MS 和 LC-MS/MS 分析鉴定,保留时间 $t_R=2.99 \text{ min}$ 左右的峰为主要产物:2-羟基-4-乙胺基-6-异丙胺基-1,3,5-三氮苯(OIET, $[M+H]^+=198$)。保留时间 $t_R=7.310$ 、 6.605 、 6.229 、 5.924 、 4.328 、 3.444 、 2.281 min 的产物分别为 2-甲氧基-4-乙胺基-6-异丙胺基-1,3,5-三氮苯(M-OIET, $[M+H]^+=212$)、2-甲氧基-4-乙胺基-6-乙胺基-1,3,5-三氮苯(M-OEET, $[M+H]^+=198$)、2-氯-4,6-二乙烯胺基-1,3,5-三氮苯(CVVT, $[M+H]^+=198$)、2-氯-4-(1-羟基-乙胺基)-6-异丙胺基-1,3,5-三氮苯(COEIT, $[M+H]^+=232$)、2-氯-4-乙胺基-6-胺基-1,3,5-三氮苯(CEAT, $[M+H]^+=174$)、2-羟基-4-乙酰胺基-6-异丙胺基-1,3,5-三氮苯(ODIT, $[M+H]^+=212$)和 2-羟基-

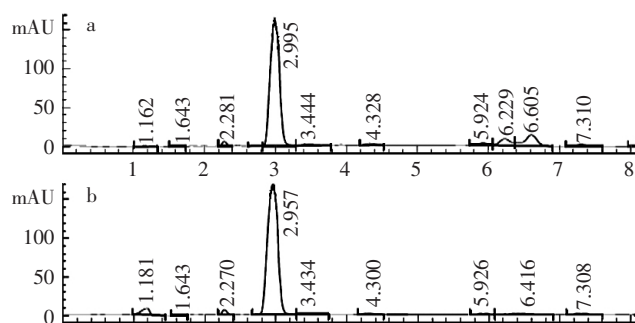


图 3 a)紫外消毒后主要产物的 HPLC 色谱图

b)紫外-氯消毒后主要产物的 HPLC 色谱图

Figure 3 a)HPLC chromatogram of main products after UV disinfection;b)HPLC chromatogram of main products after UV-Cl disinfection

4-异丙胺基-6-甲胺基-1,3,5-三氮苯(OIMT, $[M+H]^+=184$)。保留时间为 $t_R=1.6$ 和 1.1 min 左右的吸收峰可能为杂质峰或空气峰。此外,LC-MS 和 LC-MS/MS 还检测到一些微量的消毒副产物。所有产物的鉴定结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,除 CVVT 外,还有少量 2-羟基-4-乙胺基-6-胺基-1,3,5-三氮苯(OVAT, $[M+H]^+=154$)、2-羟基-4-乙胺基-6-乙胺基-1,3,5-三氮苯(OVET, $[M+H]^+=182$)等乙胺基类化

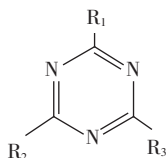


表 1 紫外光消毒过程中阿特拉津及其主要产物的 LC-MS/MS 检测结果

Table 1 Identified products and their main fragments determined by HPLC-MS/MS

M+H ⁺	保留时间/min	碎片离子峰	简称	R ₁	R ₂	R ₃
216	9.96	174	AT	Cl	NHC ₂ H ₅	NHCH(CH ₃) ₂
198	4.79	156, 198	OIET	OH	NHC ₂ H ₅	NHCH(CH ₃) ₂
184	4.15	114, 142	OIMT	OH	NHCH ₃	NHCH(CH ₃) ₂
156	4.72	86, 114	OEAT	OH	NHC ₂ H ₅	NH ₂
157	4.61	86, 139, 114	OOET	OH	NHC ₂ H ₅	OH
174	9.71	132, 146	CEAT	Cl	NHC ₂ H ₅	NH ₂
188	8.42	146, 188	CIAT	Cl	NH ₂	NHCH(CH ₃) ₂
170	3.76	128, 170	OIAT	OH	NH ₂	NHCH(CH ₃) ₂
170	4.80	128, 170	ODAT	OH	NH ₂	NHCOCH ₃
198	4.03	156, 198	ODET	OH	NHCOCH ₃	NHC ₂ H ₅
212	4.92	170, 212	ODIT	OH	NHCOCH ₃	NHCH(CH ₃) ₂
212	5.32	128, 170, 212	ODDT	OH	NHCOCH ₃	NHCOCH ₃
230	12.86	188, 146	CDIT	Cl	NHCOCH ₃	NHCH(CH ₃) ₂
232	8.62	190, 204	COEIT	Cl	NHCH(OH)CH ₃	NHCH(CH ₃) ₂
154	4.95	112	OVAT	OH	NHCH=CH ₂	NH ₂
155	4.70	113, 98	OOVT	OH	NHCH=CH ₂	OH
182	5.66	154	OVET	OH	NHCH=CH ₂	NHC ₂ H ₅
198	8.57	113, 127, 156	CVVT	Cl	NHCH=CH ₂	NHCH=CH ₂

合物生成。另外,紫外消毒副产物中还包括一系列脱甲基产物和乙酰胺基类氧化产物。

图 3b 为紫外消毒水样经加氯消毒处理后的 HPLC 色谱图。和图 3a 相比,没有新的消毒产物峰出现,大部分产物峰和加氯前相比无明显变化,但 CO-EIT 和 CVVT 的峰面积明显减小,说明水样中部分产物的量有所变化。LC-MS 和 LC-MS/MS 检测的变化情况如表 2 所示。

表 2 阿特拉津紫外消毒产物在后续加氯中的变化情况

Table 2 Variation of UV-induced degradation products of atrazine after addition of hypochlorous sodium

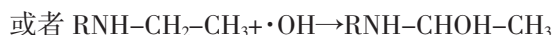
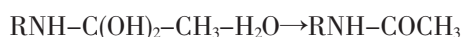
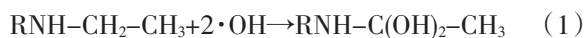
阿特拉津紫外消毒产物	加氯后变化情况
OIET, OIMT, ODET, CDIT, OEAT, OOET, ODIT, ODDT, CEAT, CIAT, OIAT, ODAT	无明显变化
COEIT, OVAT, OOVV, OVET, CVVT	消失或浓度减小

2.3 阿特拉津的转化机理探讨

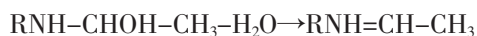
由图 3 可以看出紫外消毒的主要副产物为 OI-ET。OIET 的生成量远远高于其他产物,证实了阿特拉津在 254 nm 的紫外光照下主要发生脱氯羟基化反应^[7,12]。这可能是由于 C-Cl 键发生均裂后,电子由 C 转移到 Cl 自由基上形成的阿特拉津正电离子进一步与水发生反应,或者是紫外光照射下激发态的阿特拉津在极性溶剂中发生异裂形成^[7]。类似的,受储备液中少量助溶剂甲醇的影响,水样中有脱氯甲氧基产物 M-OIET、M-OEET 等生成^[10]。

少量 CIAT 和 CEAT 的检出证明了在紫外消毒过程中,阿特拉津氨基侧链可以发生脱烷基反应,Torrents 等^[15]认为这是·OH 反应的结果。脱氯羟基化产物 OIET 也可以进一步发生脱烷基作用,生成脱氯脱烷基产物 OIMT、OIAT、OEAT 等,但该类产物的量与 OIET 相比非常小,说明 OIET 的进一步降解是一个非常缓慢的过程,与文献报道相吻合^[12,14]。当氨基所连烷基都脱掉后,杂环上的 C 受到·OH 攻击,氨基可以被羟基取代,生成二羟基化合物 OOVV、OOET 等。

羰基氧化产物和乙烯胺基类化合物的生成可能都源于羟基自由基进攻氨基侧链脱水而成^[10,13]:



(2)



后续加氯消毒处理中,主要产物 OIET 的出水浓度与进水相持平,大部分侧链氧化产物、脱烷基产物等也无明显变化。这表明,阿特拉津大部分紫外消毒产物和母体一样,对氯氧化具有相当的稳定性,在氯消毒过程中不发生进一步降解。而乙烯胺类产物由于其双键的稳定性较差,能够被活性氯所氧化,经加氯处理后浓度都有所下降甚至完全去除。用 HPLC 和 LC-MS 检测未发现新的产物出现,证明后续加氯工艺在保持紫外线的高效消毒并维持其消毒效果的同时,不明显引入新的消毒副产物。

综上所述,水样经紫外-氯联合处理后,进水中的阿特拉津被去除,大部分生成脱氯羟基化产物 OIET,出水中氯代产物的量非常微小。文献研究证明阿特拉津脱氯后毒性大大降低^[12],因此,紫外光-氯消毒联合技术可以作为一种安全有效的水处理工艺用以处理水中的阿特拉津。

3 结论

(1)紫外-氯联合消毒技术能够有效地去除水中的阿特拉津,其中阿特拉津在紫外消毒过程中迅速降解,30 min 时降解率达 90%以上,一级反应动力学常数为 0.085 5 min⁻¹。

(2)阿特拉津在紫外消毒过程中可以发生脱氯羟基化反应以及侧链的氧化、脱烷基、脱水成烯反应。其中,脱氯羟基化作用为优势反应,主要产物为 2-羟基-4-乙胺基-6-异丙胺基-1,3,5-三氯苯。

(3)经紫外消毒处理后的水样中,除了乙烯胺基类产物可以被进一步氧化外,大部分中间产物和母体阿特拉津一样对氯较为稳定,后续加氯控制对阿特拉津及主要产物没有明显的去除作用,但不明显引入消毒副产物。

(4)阿特拉津经紫外光-氯消毒处理后大部分脱氯转化为毒性较低的 OIET,出水毒性大大降低,因此,紫外光-氯消毒联合技术用以处理水中内分泌干扰物阿特拉津是一种安全有效的水处理工艺。

参考文献:

- [1] 杨炜春,王琪全,刘维屏.除草剂莠去津(Atrazine)在土壤-水环境中的吸附及其机理[J].环境科学,2000,21(4):94-97.
YANG Wei-chun, WANG Qi-quan, LIU Wei-pin. Adsorption of herbicide atrazine on soils[J]. *Environmental Science*, 2000, 21(4):94-97.
- [2] Graymore M, Stagnitti F, Allinson G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems[J]. *Environ Int*, 2001, 26(7-8):483-495.

- [3] 李一菲, 郭栋生, 袁小英. 除草剂阿特拉津对血清体系中中性激素干扰机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(3): 1067-1070.
- LI Yi-fei, GUO Dong-sheng, YUAN Xiao-ying. Disrupting mechanism of atrazine for sex hormones in serum system[J]. *Agro-Environment Science*, 2007, 26(3): 1067-1070.
- [4] Cimino-Reale G, Ferrario D, Casati B, et al. Combined in-utero and juvenile exposure of mice to arsenate and atrazine in drinking water modulates gene expression and clonogenicity of myeloid progenitors[J]. *Toxicol Lett*, 2007, 180: 59-66.
- [5] Lykins B, Koffsky W, Miller R. Chemical products and toxicological effects of disinfection[J]. *J Am Water Works Assoc*, 1986, 78: 66-75.
- [6] Miltner R J, Baker D B, Speth T F, et al. Treatment of seasonal pesticides in surface waters[J]. *J Am Water Works Assoc*, 1989, 81: 43-52.
- [7] Hequet V, Gonzalez C, Cloirec P, et al. Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach[J]. *Wat Res*, 2001, 35: 4253-4260.
- [8] 张永吉, 刘文君, 张琳. 氯对紫外线灭活枯草芽胞杆菌的协同作用[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 329-332.
- ZHANG Yong-ji, LIU Wen-jun, ZHANG Lin. Synergistic disinfection of bacillus subtilis spores by UV irradiation and chlorine[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(2): 329-332.
- [9] Koivunen J, Heinonen-Tanski H. Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments[J]. *Water Research*, 2005, 39: 1519-1526.
- [10] Ta Na, Hong J, Liu T F, et al. Degradation of atrazine by microwave-assisted electrodeless discharge mercury lamp in aqueous solution[J]. *J Hazard Mater B*, 2006, 138: 187-194.
- [11] Arantegui J, Prado J, Chamarro E. Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1995, 88: 65-74.
- [12] Claudia L B, Carlo P, Vittorio R, et al. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006, 64(1-2): 131-138.
- [13] Neale S, Kerhoas L, Einhorn J. Degradation of atrazine into ammeline by combined ozone/hydrogen peroxide treatment in water[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(3): 430-437.
- [14] 汪力, 高乃云, 魏宏斌, 等. 饮用水中内分泌干扰物阿特拉津 UV 光氧化研究[J]. 环境科学, 2006, 27(6): 1144-1149.
- WANG Li, GAO Nai-yun, WEI Hong-bin, et al. Degradation of endocrine disruptor atrazine in drinking water by UV radiation[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(6): 1144-1149.
- [15] Torrents A, Anderson B G, Bilboulia S, et al. Atrazine photolysis: mechanistic investigations of direct and nitrate-mediated hydroxy radical processes and the influence of dissolved organic carbon from the Chesapeake Bay[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 1476-1482.