

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.02.2016051604

许可, 贲伟伟, 强志民. 羟胺促进臭氧氧化降解阿特拉津[J]. 环境化学, 2017, 36(2): 207-213.

XU Ke, BEN Weiwei, QIANG Zhimin. Ozonation of atrazine enhanced by hydroxylamine[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2): 207-213.

羟胺促进臭氧氧化降解阿特拉津*

许 可^{1,2} 贲伟伟¹ 强志民^{1,2**}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 饮用水科学与技术重点实验室, 北京, 100085;

2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘 要 臭氧(O₃)能有效氧化去除废水中的微量有机污染物,但其较高的成本限制了在我国废水处理中的应用.因此,开发新型的O₃高级氧化技术以提高O₃的利用率,已成为亟待解决的问题.本研究发现,羟胺(NH₂OH)可大幅提高连续流O₃氧化去除农药阿特拉津(ATZ)的效率.与单独臭氧氧化体系相比,当[NH₂OH]₀: [O₃]_s(摩尔浓度比)=0.25时,反应3 min时的ATZ去除率([O₃]_s: [ATZ]₀=10, pH 7.0)由37.9%提高至83.8%.当[NH₂OH]₀: [O₃]_s=0.25—0.75时,反应前3 min内的加速程度随NH₂OH初始浓度的升高而降低,随后在0.75比例下的加速程度升高.这与[NH₂OH]: [O₃]_s在反应过程中的持续降低及二级氧化剂生成的变化有关.二级氧化剂的生成种类和浓度主要受[NH₂OH]₀: [O₃]_s影响,有羟基自由基生成.反应3 min后,在0.25比例下二级氧化剂主要通过攻击ATZ的烷基等含碳基团加速其降解,0.75比例下二级氧化剂对含氯基团的攻击加剧.本研究将为利用NH₂OH开发新型的O₃高级氧化技术提供依据.

关键词 臭氧,阿特拉津,降解,羟胺,促进.

Ozonation of atrazine enhanced by hydroxylamine

XU Ke^{1,2} BEN Weiwei¹ QIANG Zhimin^{1,2**}

(1. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Ozone (O₃) is effective for the removal of micropollutants in wastewater, while its relatively high cost limited the application for wastewater treatment in China. Therefore, there is an urgent need to develop new O₃-based advanced oxidation processes (AOPs) to improve its utilization efficiency. This study found that hydroxylamine (NH₂OH) could significantly enhance the degradation of atrazine (ATZ) by continuous ozonation treatment. Compared to ozonation alone, at a molar ratio of [NH₂OH]₀: [O₃]_s=0.25, the removal efficacy of ATZ at a reaction time of 3 min increased from 37.9% to 83.8% ([O₃]_s: [ATZ]₀=10, pH 7.0). At [NH₂OH]₀: [O₃]_s=0.25—0.75, the degree of acceleration decreased with an increase in the initial NH₂OH concentration within the first 3 min, and then the acceleration became stronger at [NH₂OH]₀: [O₃]_s=0.75, which arose from the continuous decrease in the [NH₂OH]: [O₃]_s ratio during the reaction and the varied formation of secondary oxidants. The formed species and concentration of secondary oxidants were mainly affected by the [NH₂OH]₀: [O₃]_s ratio, and hydroxyl radicals were formed. After a reaction time of 3 min, the secondary oxidants mainly enhanced the degradation of ATZ through

2016年5月16日收稿(Received: May 16, 2016).

* 水体污染控制与治理重大专项(2012ZX07403-002-02)资助.

Supported by Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment (2012ZX07403-002-02).

** 通讯联系人, Tel: 010-62849632, E-mail: qiangz@rcees.ac.cn

Corresponding author, Tel: 010-62849632, E-mail: qiangz@rcees.ac.cn

attacking its carbon-based groups (e.g. , alkyl) at $[\text{NH}_2\text{OH}]_0 : [\text{O}_3]_s = 0.25$, whereas the attack of the secondary oxidants on chlorine-bearing groups of ATZ became stronger at $[\text{NH}_2\text{OH}]_0 : [\text{O}_3]_s = 0.75$. This study will provide a basis for developing new O_3 -based AOPs by using NH_2OH .

Keywords: ozone , atrazine , degradation , hydroxylamine , enhancement.

阿特拉津($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$, Atrazine, ATZ) 是世界范围内频繁使用的一种除草剂农药,主要用于去除玉米、高粱和甘蔗等作物生长过程中产生的杂草.我国从 20 世纪 80 年代初开始在农业生产中使用 ATZ, 2000 年的使用总量已达 2835 吨,每年用量以 20% 的速度递增^[1].由于 ATZ 的结构较稳定、极性较强,它在水中不易分解^[2].Ren 和 Jiang 在 2000 年检测发现,从接近 ATZ 生产基地的张家口水库采集的大部分地表水样品中,ATZ 的浓度超过了我国地表水环境质量标准 GB3838—2002 规定的 $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 限值^[3].由于欧盟检测发现 ATZ 在地下水中的浓度超标,在 2004 年已将 ATZ 禁用^[4].然而,从西班牙加泰罗尼亚的 3 家污水处理厂在 2007—2009 年采集的 24 个出水样本中,ATZ 的最高浓度仍达至 $732 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5].研究发现,ATZ 对生物可能具有内分泌干扰效应.Hayes 等发现 ATZ 可导致暴露于其中的雄性蝌蚪生长为雌雄同体蛙,或使雄性蛙转化为雌性蛙^[6-7].美国环境保护署在 2016 年的风险评估报告显示,ATZ 对鱼类、鸟类、两栖类和哺乳类动物具有慢性毒性风险^[8].ATZ 还对人体具有潜在的致癌性^[2].因此,有必要寻找合适的水处理技术以有效去除 ATZ.

作为传统的水处理工艺,高锰酸钾氧化、混凝/沉淀/气浮和自由氯消毒对 ATZ 的去除效果有限^[9-10].研究发现,连续流臭氧(O_3) 对 ATZ 的去除能力较强^[11]. O_3 氧化是去除废水中微量有机污染物的最简捷方式之一^[12].相比于自由氯,它能更有效地杀灭病毒和细菌,接触时间较短,无残留,可提高出水中的溶解氧,去除难降解有机物的能力较强^[13-14].由于良好的亲电性, O_3 能选择性地氧化芳环化合物、烯烃、游离胺和还原性硫化物等有机物,另外,不具有这些富电子基团的有机物能被 O_3 产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$) 进一步氧化,因此, O_3 氧化于近年来已被成功地应用于减少废水中微量有机污染物的排放^[15].然而,相比于其它氧化剂, O_3 需通过提供电能而产生,其制备及维护成本相对较高^[13].如何在节约成本的基础上提高 O_3 氧化 ATZ 等其它有机污染物的效率,成为了亟待解决的问题. O_3 高级氧化技术旨在通过增强 $\cdot\text{OH}$ 的产生进一步氧化有机污染物,包括 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 O_3/UV 等技术.然而, H_2O_2 不稳定,常温下容易分解,UV 需要消耗电能.利用 O_3 /催化剂组合的非均相高级氧化技术存在催化剂回收等问题.因此,开发更高效、安全、经济的 O_3 高级氧化技术,成为了亟待解决的问题.

本文研究了不同浓度水平的羟胺(NH_2OH) 对 O_3 氧化去除 ATZ 的影响,分析了 NH_2OH 和 O_3 的反应机理,并研究了 NO_3^- 、 NO_2^- 和 Cl^- 的生成规律,以期对 $\text{O}_3/\text{NH}_2\text{OH}$ 的高级氧化技术开发提供参考.

1 材料与方 法(Materials and methods)

1.1 实验材料

ATZ (> 97%) 购自 Tokyo Chemical Industry(日本), NH_2OH (50 wt.% in H_2O , 99.999%) 购自 Sigma-Aldrich(德国),其他实验药品纯度至少为分析纯.所有实验用水为超纯水,产自 Millipore Advantage A10 系统(美国).

1.2 实验方法

O_3 氧化实验在有效容积为 1 L 的圆柱形玻璃反应器内进行,所有的反应在磁力搅拌下进行.准备 500 mL 初始浓度为 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ATZ 反应液, pH 值用 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲液、NaOH 和 H_2SO_4 调节至 7.0.采用氧气源 O_3 发生器(青岛国林) 将 O_3 通过二氧化硅材质的球形曝气头通入 ATZ 溶液中开始反应,使 O_3 液相浓度升高至浓度稳定时的最大浓度值(C_s) 为 $(2.3 \pm 0.1) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($[\text{O}_3]_s : [\text{ATZ}]_0 = 10$). 反应在室温条件下 ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) 进行.反应期间定时取样,用硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 猝灭残留 O_3 ($[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 2[\text{O}_3]_s$) 并测定 ATZ 的浓度,或用靛蓝分光光度法测定 O_3 的浓度^[16].

1.3 分析方法

采用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS, Agilent 1290 Infinity LC, Agilent 6420 Triple Quad

LC/MS 检测器) 分析 ATZ 的浓度, 色谱柱为 SB-C18 小柱 (2.1 mm × 50 mm, 1.8 μm) (Agilent Technologies, Wilmington, 美国). 流动相为 0.2% 的甲酸水溶液 (A) 和乙腈 (B) 的混合溶液 (V/V = 20:80), 所用流速为 0.3 mL·min⁻¹. 质谱在下列条件中运行: 正离子电喷雾离子源 (ESI⁺) 模式, 毛细管电压 4.0 kV, 脱溶剂气温度 300 °C, 脱溶剂气流量 10 L·min⁻¹, 雾化气压力 35 psi. 采用 ICS-2000 离子色谱 (Dionex, Sunnyvale, 美国)、AS19 分析柱 (4 mm × 250 mm, IonPac) 及 AG19 保护柱 (4 mm × 50 mm, IonPac) 分析 NO₃⁻、NO₂⁻ 及 Cl⁻ 的浓度. 流动相为 10 mmol·L⁻¹ 的 KOH 淋洗液 (Dionex, EGC III), 所用流速为 1.0 mL·min⁻¹, 洗脱时间为 30 min.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 不同浓度的 NH₂OH 对 O₃ 氧化降解 ATZ 的影响

当 NH₂OH 的反应浓度较高时, 其对氧化剂常起还原作用. 以节省资源、提升 O₃ 的氧化能力为原则, 本文研究了 [NH₂OH]₀: [O₃]_s < 1 时不同浓度的 NH₂OH 对 O₃ 氧化降解 ATZ 的影响, 不同反应时刻 ATZ 的去除率如图 1a 所示.

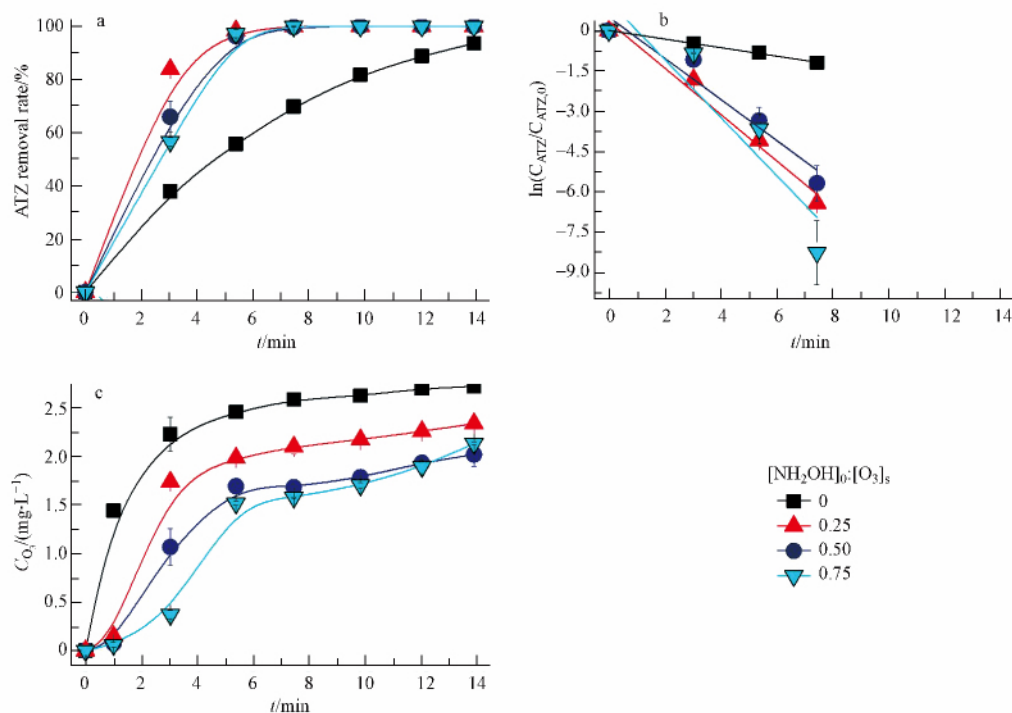


图 1 NH₂OH 存在时连续流 O₃ 氧化降解 ATZ 过程中 ATZ 的去除率 (a) $\ln(C_{\text{ATZ}}/C_{\text{ATZ},0})$ - t 曲线 (b), 以及 O₃ 的浓度变化 (c)

$$[\text{O}_3]_s = 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{ATZ}]_0 = 5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{pH } 7.0$$

Fig.1 The removal efficacy of ATZ (a), $\ln(C_{\text{ATZ}}/C_{\text{ATZ},0})$ - t plot (b), and the variation of O₃ concentration (c) as a function of time during the oxidative degradation of ATZ by continuous O₃ treatment in the presence of NH₂OH

NH₂OH 初始浓度为 O₃ 的 0.25 倍时极大提高了 ATZ 的降解速率, 反应 3 min 时即将 ATZ 的去除率由 37.9% 提高至 83.8%, 反应 5.4 min 时由 55.7% 提高至 98.3% 使大部分 ATZ 被降解. [NH₂OH]₀: [O₃]_s = 0.5 时, NH₂OH 对 ATZ 降解的加速程度减弱 (图 1a). [NH₂OH]₀: [O₃]_s = 0.75 时 相比于 0.5 的比例, NH₂OH 在反应前 3 min 时的加速程度继续减弱, 随后开始增强, ATZ 的降解速率高于 0.5 和 0.25 比例时的降解. 不同 NH₂OH 浓度下的 $\ln(C_{\text{ATZ}}/C_{\text{ATZ},0})$ - t 曲线如图 1b 所示. k 为线性拟合得到的 ATZ 表观反应速率. $k_0 = 0.16 \text{ min}^{-1}$, $k_{0.5} = 0.77 \text{ min}^{-1}$, $k_{0.25} = 0.86 \text{ min}^{-1}$, $k_{0.75} = 1.08 \text{ min}^{-1}$, $k_{0.25}$ 和 $k_{0.75}$ 的值均高于 $k_{0.5}$, 表明当 [NH₂OH]₀: [O₃]_s 由 0.25 升高至 0.75 时, 分别有不同的加速机理占主导作用. 在这些反应中, O₃ 为连续通

入模式 而 NH_2OH 为初始浓度固定的一次加入模式 浓度在反应过程中逐渐下降 使 $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s$ 随之下降. 可见 0.75 比例下 $\ln(C_{\text{ATZ}}/C_{\text{ATZ},0})-t$ 曲线的斜率逐渐增大 为 $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s$ 在反应过程中逐渐下降所致. 低 NH_2OH 浓度更利于促进 ATZ 的降解.

2.2 不同浓度的 NH_2OH 对 O_3 浓度变化的影响

O_3/ATZ 体系中, O_3 的液相浓度在反应 0—1 min 由 0 迅速上升至 $1.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 1c). 随着 O_3 的连续通入, 其液相浓度逐渐升高, 反应 3 min 时为 $2.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 不含反应物质的纯水体系中, 在通入 O_3 5.4—14 min 内 O_3 浓度保持在 $2.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而从 O_3/ATZ 体系在该时段内测得的 O_3 浓度略高于 $2.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明 O_3 与 ATZ 的反应体系中存在易使靛蓝脱色的其它物质. $\text{O}_3/\text{NH}_2\text{OH}/\text{ATZ}$ 体系中, O_3 的消耗随着 NH_2OH 初始浓度的升高而增大, 其液相浓度缓慢上升, 至反应 9.8 min 时仅 $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s = 0.25$ 的体系 O_3 浓度达至 $2.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 然而, 当初始 NH_2OH 浓度的差距相同时, 反应 5.4—14 min 内 0.5 比例下的 O_3 消耗显著强于 0.25, 而 0.75 比例下的 O_3 消耗与 0.5 比例无显著差别. 这表明 O_3 的氧化使 NH_2OH 参与形成了二级氧化剂, 使其加速 ATZ 的降解, 并减弱了 NH_2OH 对 O_3 的还原作用, 且 $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s$ 影响生成的二级氧化剂的种类和浓度.

2.3 O_3 与 NH_2OH 的反应机理

目前, 仍未有文献详细地鉴定出 O_3 与 NH_2OH 反应过程产生的所有活性物质. 根据 O_3 与二级胺的反应机理, O_3 氧化 NH_2OH 的过程中, 会通过 NH_2OH 的电子转移生成亚硝酰自由基 ($\text{NH}_2\text{OO}\cdot$, 式 1)^[17]:



该反应还产生了氢过氧自由基 ($\text{HO}_2\cdot$). $\text{HO}_2\cdot$ 在水中进一步分解产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$, 式 2)^[18]:



产生的 H_2O_2 同样具有强氧化性, 可与 O_3 组合形成 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系, 进一步生成 $\cdot\text{OH}$. 另外, O_3 在氧化 NH_2OH 的过程中还可能通过氢提取产生 $\text{NH}_2\text{OO}\cdot$ (式 3—4)^[17]:



该反应还产生了超氧自由基 ($\text{O}_2\cdot^-$, 又作 $\text{O}_2^{-\cdot}$). $\text{O}_2\cdot^-$ 在水中迅速发生歧化反应, 先生成 $\text{HO}_2\cdot$ (式 5)^[18], 进一步分解生成 H_2O_2 :



Zhang 等于 2016 年发现, O_3 与 NH_2OH 反应生成 $\cdot\text{OH}$, 且 Zhang 推测的 $\cdot\text{OH}$ 生成路径与上述根据 O_3 与二级胺反应类比得到的 $\text{O}_3/\text{NH}_2\text{OH}$ 反应路径相符^[19]. 可见, $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s < 1$ 时, NH_2OH 中的氮原子不仅被 O_3 氧化为更高价态, 自由基生成反应还作为 $\text{O}_3/\text{NH}_2\text{OH}$ 的副反应出现. 其中, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 作为二级氧化剂直接氧化 ATZ. 反应 0—3 min, 对于不同的 $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s$, ATZ 的降解程度为 $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s$ 0.25 > 0.5 > 0.75 (图 1a), 这主要与低浓度的 NH_2OH 对 O_3 的还原作用较弱, 使更多的 O_3 参与形成自由基有关. 反应 3 min 后 0.75 比例下的 ATZ 降解加剧, 其降解速率高于 0.25 和 0.5 的比例 (图 1b), 此时, 残留 NH_2OH 浓度较高的体系有助于自由基的产生, 且加速 ATZ 降解的主要反应机理发生了变化.

曹杰研究发现, 叔丁醇不能完全抑制 NH_2OH 对 O_3 氧化降解 *p*CBA 的加速作用, 表明除 $\cdot\text{OH}$ 外, 还有其它活性中间产物生成^[20]. 式 (4) 中, 作为产物的 $\text{NH}_2\text{OO}\cdot$ 是一个两性自由基, 可给出或夺得一个电子^[21]. 当 $\text{NH}_2\text{OO}\cdot$ 给出一电子时, 该电子可能被溶解氧获得, 产生 $\text{O}_2\cdot^-$, 随即在水中歧化产生 $\cdot\text{OH}$; 当 $\text{NH}_2\text{OO}\cdot$ 夺得一电子时, 该电子可从 ATZ 分子获取, 使 ATZ 被过氧化 (图 2). 然而, 相比于 $\text{O}_3/\text{二级胺}$ 体系, $\text{O}_3/\text{NH}_2\text{OH}$ 生成的 $\text{NH}_2\text{OO}\cdot$ 可能更不稳定, 其自分解的程度也是值得考虑的因素.

2.4 NH_2OH 对 O_3 氧化 ATZ 过程中含氮离子生成的影响

在废水处理中, 所加入的高级氧化助剂产生的副产物越少, 越有利于水质的安全. NO_3^- 是 NH_2OH 在 $\text{O}_3/\text{NH}_2\text{OH}/\text{ATZ}$ 体系中分解后极可能生成的一种副产物. 不同浓度的 NH_2OH 对 O_3 氧化降解 ATZ 过程中 NO_3^- 生成的影响如图 3a 所示. 一分子 ATZ 含有 5 个氮原子, 然而, O_3/ATZ 体系中 NO_3^- 的生成不明显. Adams 和 Randtke 研究发现脱除烷基为 O_3 攻击 ATZ 分子的首要方式^[22], 也与本文和 Acero 等的研究

结果相符^[23]. $[\text{NH}_2\text{OH}]_0 : [\text{O}_3]_s$ 分别为 0.25、0.5 和 0.75 时, ATZ 以恒定或逐渐升高的速率降解(图 1b), 每个反应时刻下测得的 O_3 浓度均低于 O_3/ATZ 体系的 O_3 浓度(图 1c), 表明 NH_2OH 在反应 14 min 内被 O_3 持续地消耗, 而 NO_3^- 浓度分别在反应 2、3.8、5 min 时即开始保持稳定, 可见 NH_2OH 中的部分氮元素有转化为含氮气体的可能. $[\text{NH}_2\text{OH}]_0 : [\text{O}_3]_s = 0.75$ 时, NO_3^- 浓度达至平衡的时间较长, 这可能由高浓度 NH_2OH 导致 ATZ 上更多的含氮基团被攻击所致.

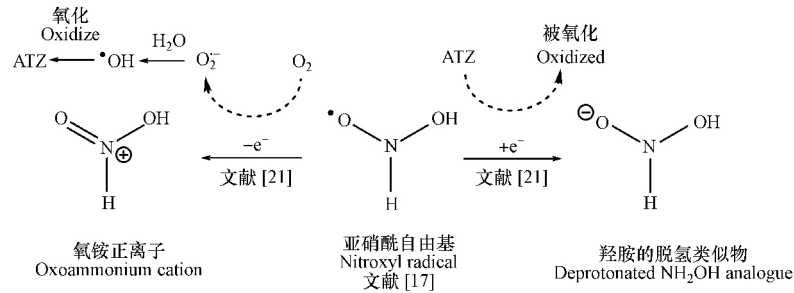


图 2 $\text{NH}_2\text{OO}\cdot$ 在分步得失一电子过程中对 ATZ 降解的影响

Fig.2 Impact of $\text{NH}_2\text{OO}\cdot$ on ATZ degradation by O_3 during its stepwise capture or release of one electron

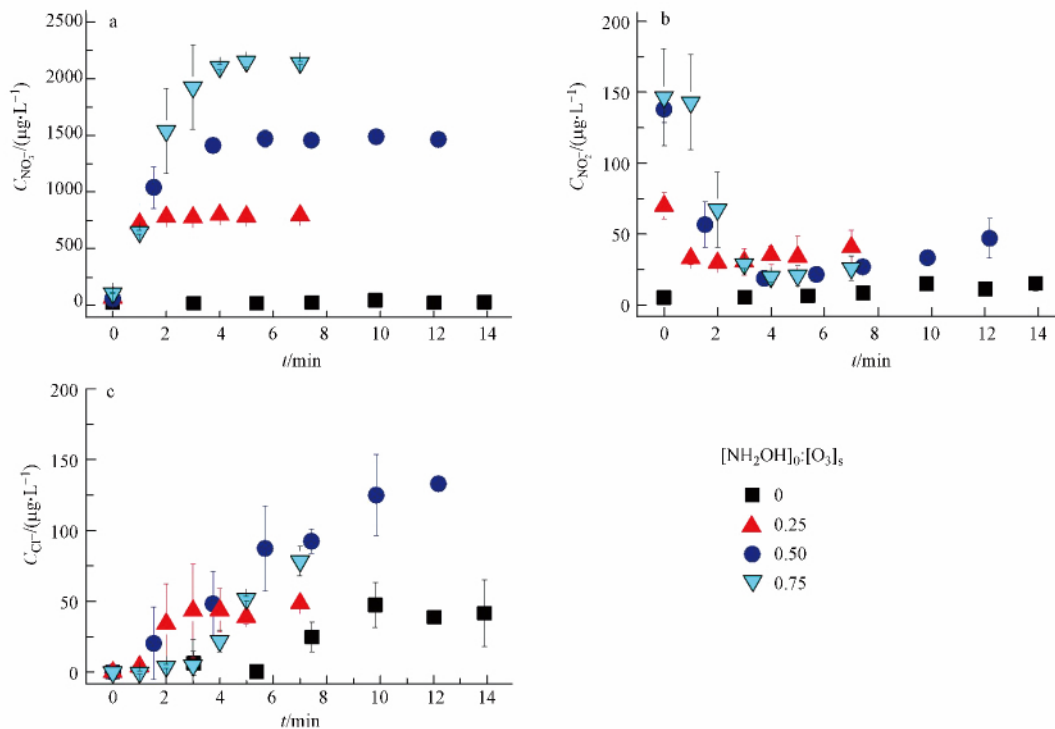


图 3 NH_2OH 对连续流 O_3 氧化降解 ATZ 过程中 NO_3^- (a)、 NO_2^- (b) 和 Cl^- (c) 生成的影响

$[\text{O}_3]_s = 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{ATZ}]_0 = 5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 7.0

Fig.3 Impacts of NH_2OH on the formation of NO_3^- (a), NO_2^- (b) and Cl^- (c) during the oxidative degradation of ATZ by continuous O_3 treatment

NO_2^- 通常是微量有机污染物被氧化的过程中生成 NO_3^- 前的中间产物. 不同浓度的 NH_2OH 对 O_3 氧化降解 ATZ 过程中 NO_2^- 生成的影响如图 3b 所示. O_3/ATZ 体系中, NO_2^- 同样生成缓慢. $[\text{NH}_2\text{OH}]_0 : [\text{O}_3]_s = 0.25$ 时, NO_2^- 浓度在反应初始即为 $69.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 这表明在调节溶液 pH 时有少量量的 NH_2OH 发生分解, 所占比例不超过初始 NH_2OH 浓度的 12%. $[\text{NH}_2\text{OH}]_0 : [\text{O}_3]_s$ 分别为 0.25、0.5 和 0.75 时, 与 NO_3^- 对应 NO_2^- 的浓度分别在反应 2、3.8、4 min 时达至最低值, 其后相对稳定或缓慢上升, 同样表明可能有含氮气体生成. NH_2OH 自身的分解是 NO_2^- 浓度在达至最低值后缓慢上升的可能原因之一.

2.5 NH_2OH 对 O_3 氧化 ATZ 过程中 Cl^- 离子生成的影响

Cl^- 是 $\text{O}_3/\text{NH}_2\text{OH}/\text{ATZ}$ 系统中只来源于 ATZ 的特征离子,一分子 ATZ 含有 1 个氯原子.不同浓度的 NH_2OH 对 O_3 氧化降解 ATZ 过程中 Cl^- 生成的影响如图 3c 所示. O_3/ATZ 体系中 相比于含氮基团,ATZ 的含氯基团更易遭受 O_3 的攻击,反应 9.8 min 时 Cl^- 浓度即达 $47.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,表明有 26.7% 的 ATZ 通过 O_3 对含氯基团的破坏被降解. $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s = 0.25$ 时, Cl^- 浓度以更快的速度上升,而至反应 3 min 时便趋于稳定.结合 NO_3^- 及 NO_2^- 的浓度变化,这表明反应 3 min 后二级氧化剂主要通过攻击 ATZ 分子上的烷基等含碳基团加速 ATZ 的分解. $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s = 0.5$ 时,反应 4 min 后 Cl^- 的生成强于 0.25 的比例,表明二级氧化剂对 ATZ 的攻击位点发生了变化. $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s = 0.75$ 时, Cl^- 上升相对缓慢,在反应 3 min 后升高加快,这与图 1b 中 ATZ 在反应 3 min 后升高的降解速率对应,暗示着二级氧化剂对 ATZ 攻击位点的变化,含氯基团在反应 3 min 后易于被攻击.可见, $\text{O}_3/\text{NH}_2\text{OH}/\text{ATZ}$ 系统中,生成的二级氧化剂种类和浓度主要受 $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s$ 影响,这也与图 2 和式(1—5)所述机理相符.

3 结论(Conclusions)

本文系统研究了 NH_2OH 加速连续流 O_3 氧化降解 ATZ 的过程中,不同浓度的 NH_2OH 对 ATZ 降解及 O_3 浓度变化的影响,分析了 O_3 与 NH_2OH 的反应机理,并研究了特征离子 NO_3^- 、 NO_2^- 和 Cl^- 的生成,主要结论如下:

(1) $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s = 0.25-0.75$ 时, NH_2OH 均加速 O_3 对 ATZ 的氧化降解,反应前 3 min 内的加速程度随 NH_2OH 初始浓度的升高而降低,随后在 0.75 比例下的加速程度升高,这与 NH_2OH 对 O_3 的还原作用、 $[\text{NH}_2\text{OH}]: [\text{O}_3]_s$ 在反应过程中的持续降低及二级氧化剂生成的变化有关.

(2) NH_2OH 与 O_3 反应生成的二级氧化剂的种类和浓度主要受 $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s$ 影响,作为二者的副反应,有 $\cdot\text{OH}$ 作为 ATZ 的二级氧化剂产生.

(3) $\text{O}_3/\text{NH}_2\text{OH}/\text{ATZ}$ 体系中,反应 3 min 后, $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s = 0.25$ 下的二级氧化剂主要通过攻击 ATZ 分子上的烷基等含碳基团加速其分解, $[\text{NH}_2\text{OH}]_0: [\text{O}_3]_s = 0.75$ 下的二级氧化剂对含氯基团的攻击增强.

参考文献(References)

- [1] 叶新强,鲁岩,张恒.除草剂阿特拉津的使用与危害[J].环境科学与管理,2006,31(8):95-97.
YE X Q, LU Y, ZHANG H. The usage and perniciousness of the herbicide atrazine[J]. Environmental Science and Management, 2006, 31(8): 95-97 (in Chinese).
- [2] 刘延湘,张旭,邓凤霞.叶绿素光敏化降解水中阿特拉津[J].环境化学,2015,34(9):1748-1751.
LIU Y X, ZHANG X, DENG F X. Chlorophyll photosensitized degradation of atrazine in water[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(9): 1748-1751 (in Chinese).
- [3] REN J, JIANG K. Atrazine and its degradation products in surface and ground waters in Zhangjiakou District, China[J]. Chinese Science Bulletin, 2002, 47(19): 1612-1616.
- [4] BETHSASS J, COLANGELO A. European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use[J]. International Journal of Occupational and Environmental Health, 2006, 12(3): 260-267.
- [5] KÖCK-SCHULMEYER M, VILLAGRASA M, DE ALDA M L, et al. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact[J]. Science of the Total Environment, 2013, 458-460: 466-476.
- [6] HAYES T B, COLLINS A, LEE M, et al. Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2002, 99(8): 5476-5480.
- [7] HAYES T B, KHOURY V, NARAYAN A, et al. Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*) [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, 107(10): 4612-4617.
- [8] GRAVES L. Is the EPA being pressured on atrazine? New findings of environmental concerns about Syngenta's crop chemical removed from EPA site[EB/OL]. [2016-07-02]. <http://www.prwatch.org/news/2016/05/13104/epa-atrazine-likely-harming-most-species-plants-and-animals>.
- [9] JIANG H, ADAMS C. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies[J]. Water Research, 2006, 40(8): 1657-1667.

- [10] 刘超, 强志民, 田芳, 等. 多类农药与紫外光、臭氧和高锰酸钾的反应活性研究[J]. 环境科学, 2009, 30(1): 127-133.
LIU C, QIANG Z M, TIAN F, et al. Reactivity of several classes of pesticides with UV, ozone and permanganate [J]. Environmental Science, 2009, 30(1): 127-133 (in Chinese).
- [11] ADAMS C D, RANDTKE S J. Removal of atrazine from drinking water by ozonation[J]. American Water Works Association, 1992, 84(9): 91-102.
- [12] WILDHABER Y S, MESTANKOVA H, SCHÄRER M, et al. Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone[J]. Water Research, 2015, 75: 324-335.
- [13] Wastewater technology fact sheet - ozone disinfection[R]. United States Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, D.C., 1999.
- [14] MARCE M, DOMENJOU B, ESPLUGAS S, et al. Ozonation treatment of urban primary and biotreated wastewaters: Impacts and modeling[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 768-777.
- [15] LEE M J, ZIMMERMANN-STEFFENS S G, AREY J S, et al. Development of prediction models for the reactivity of organic compounds with ozone in aqueous solution by quantum chemical calculations: The role of delocalized and localized molecular orbitals [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(16): 9925-9935.
- [16] GB/T 5750.11—2006. 生活饮用水标准检验方法-消毒剂指标[S].
GB/T 5750.11—2006. Standard examination methods for drinking water - Disinfectants parameters[S] (in Chinese).
- [17] DENISOVA T G, DENISOV E T. Reactivity of ozone as a hydrogen-atom acceptor in reactions with antioxidants[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 60(2/3): 345-350.
- [18] KHANCHANDANI S, SRIVASTAVA P K, KUMAR S, et al. Band gap engineering of ZnO using core/shell morphology with environmentally benign Ag₂S sensitizer for efficient light harvesting and enhanced visible-light photocatalysis [J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(17), 8902-8912.
- [19] ZHANG J, ZHANG Y L, SHI Y N, et al. Acceleration of ozone decomposition and •OH generation by hydroxylamine[J]. Ozone: Science & Engineering, 2016, 38(2): 150-155.
- [20] 曹杰. 臭氧/羟胺体系氧化效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
CAO J. Research on oxidation efficiency of ozone/hydroxylamine system[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014 (in Chinese).
- [21] MANDA S, NAKANISHI I, OHKUBO K, et al. Nitroxyl radicals: Electrochemical redox behavior and structure-activity relationships[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2007, 5: 3951-3955.
- [22] ADAMS C D, RANDTKE S J. Ozonation byproducts of atrazine in synthetic and natural waters[J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26(11): 2218-2227.
- [23] ACERO J L, STEMLER K, VON GUNTEN U. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(4): 591-597.