

# 电催化氧化降解内分泌干扰物阿特拉津

魏金枝<sup>1,2</sup>, 冯玉杰<sup>1</sup>, 刘峻峰<sup>1</sup>, 吕江维<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, wjz0451@yahoo.com.cn;  
2. 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院, 黑龙江省高校绿色化工技术重点实验室, 哈尔滨 150040)

**摘要:** 为探索一种降解阿特拉津的新型有效方法, 以 Sb 掺杂钛基 SnO<sub>2</sub> 电极为阳极, 不锈钢板为阴极, 采用电催化氧化技术对阿特拉津废水进行降解, 研究不同影响因素对阿特拉津降解效果的影响, 并分析阿特拉津的降解途径. 结果表明: 当电流密度为 200 A/m<sup>2</sup>、阿特拉津初始质量浓度为 10 mg/L、溶液 pH 值为 6.97、反应 30 min 后, 阿特拉津去除率达 100%, 此时能耗仅为 6.67 × 10<sup>-2</sup> kWh/g. 阿特拉津的电催化氧化降解过程主要为脱烷基、脱氯-羟基化、烷基氧化等反应, 伴随着阿特拉津的降解, 生成 OHA、DAA、ANE 等一系列中间产物. 电催化氧化方法可经济、有效地去除水中阿特拉津.

**关键词:** 阿特拉津; 电催化氧化; 内分泌干扰物; 降解途径

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2010)12-1887-05

## Degradation of endocrine disruptor atrazine by electrocatalytic oxidation

WEI Jin-zhi<sup>1,2</sup>, FENG Yu-jie<sup>1</sup>, LIU Jun-feng<sup>1</sup>, LÜ Jiang-wei<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, wjz0451@yahoo.com.cn; 2. Key Laboratory of Green Chemical Technology of College of Heilongjiang Province, College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

**Abstract:** To find a new effective method of degradation of atrazine, the degradation was studied by electrocatalytic oxidation of atrazine in water, and Sb doped Ti/SnO<sub>2</sub> electrode was used as anode and stainless steel plate as cathode. The main influencing factors and degradation pathway of atrazine were discussed. Results showed that when current density was 200 A/m<sup>2</sup>, initial concentration of atrazine was 10 mg/L and pH value was 6.97, 100% atrazine was removed within 30 min. Meanwhile, power consumption was only 6.67 × 10<sup>-2</sup> kWh/g. The primary degradation process is dealkylation, dechlorination and alkylic-oxidation, and a series of intermediate products such as OHA, DAA, ANE were produced during the process of electrocatalytic oxidation of atrazine. The results suggest that electrocatalytic oxidation method can be cost-effective removal atrazine.

**Key words:** atrazine; electrocatalytic oxidation; endocrine disruptor; degradation pathway

阿特拉津作为选择性内吸传导型除草剂, 主要用于玉米、高粱、甘蔗、茶园、果园和林地及铁路等防除一年生禾本科杂草和阔叶杂草<sup>[1]</sup>. 由于阿特拉津的大量生产和广泛应用, 其污染效应已成为全球性的生态问题. 在地表水和饮用水中经常

能检测到阿特拉津, 其对水中生物有强烈毒性, 对动物的生殖功能有极大的影响, 被世界野生动物基金会(WWF)、美国环保局(USEPA)、日本厚生省列为内分泌干扰物<sup>[2]</sup>. 所以, 含阿特拉津废水的处理成为当今水处理领域的重要课题. 目前对阿特拉津的去除大多采用高级氧化技术, 如 TiO<sub>2</sub> 光催化<sup>[3]</sup>、UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化<sup>[4]</sup>、O<sub>3</sub> 氧化<sup>[5]</sup>等, 但这些技术存在需投加化学药剂或能耗较高的问题. 到目前为止, 还没有一种完全经济、有效的方法处理含有阿特拉津的废水.

收稿日期: 2009-04-26.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50368020);  
黑龙江自然科学基金资助项目(B200806).

作者简介: 魏金枝(1966—), 女, 博士研究生, 副教授;  
冯玉杰(1966—), 女, 教授, 博士生导师.

电催化氧化法作为一种新型高级氧化技术,具有无需另外添加氧化剂、设备体积小、占地少、易于实现自动控制、不产生二次污染等优点而备受关注.而Sb掺杂Ti/SnO<sub>2</sub>电极因具有更高的析氧电位、催化性能优良、导电性良好而用于处理难降解有机废水<sup>[6]</sup>.但对于含内分泌干扰物阿特拉津废水的电催化氧化的研究尚未见报道.为此,以Sb掺杂钛基SnO<sub>2</sub>电极为阳极,采用电催化氧化技术对阿特拉津降解性能进行研究,考察反应过程中电流密度、溶液初始pH值等因素对降解效果的影响,同时对降解途径进行探讨.

## 1 实验

### 1.1 仪器和试剂

LC-MS液质联用仪(美国Agilent公司的1100型),TOC分析器(Shimadzu 5000A型),SK1700型直流稳压电源,CJJ-931型磁力加热搅拌器,PHS-3C型pH计.

阿特拉津(97.8%),无水硫酸钠,硫酸,氢氧化钠(均为分析纯),自制Sb掺杂Ti/SnO<sub>2</sub>电极,不锈钢板.

### 1.2 实验方法

实验在无隔膜电解槽中进行,阳极为自制Sb掺杂钛基SnO<sub>2</sub>涂层电极<sup>[7]</sup>,不锈钢作为阴极,阴、阳极面积均为3 cm×2 cm,电极间距2 cm,电极接入直流稳压电源,在一定电流密度下反应.向反应器中加入100 mL一定质量浓度的阿特拉津模拟废水及一定量无水硫酸钠,进行磁力搅拌,在不同的反应时间分别取样,用于LC-MS液质联用仪对阿特拉津进行定量分析,对阿特拉津降解中间体进行定性分析,同时测定溶液pH值及TOC.

### 1.3 阿特拉津及降解产物的测定

阿特拉津及其降解产物的分析在Agilent 1100 LC-MSD-TRAP上进行,液相色谱条件:色谱柱为Zorbax SB-C18(5.0 μm, 2.1×150 mm, Agilent, USA),流动相为V(乙腈)/V(水)=50/50,流速为0.15 mL·min<sup>-1</sup>,进样量为5.0 μL,检测波长为220 nm;质谱条件:电离源为电喷雾电离源(ESI),扫描模式为正离子模式,雾化气压力为2.1×10<sup>5</sup> Pa,干燥气流速为10 L·min<sup>-1</sup>,干燥气温度为330℃,毛细管电压为3.0 kV.

## 2 结果与讨论

### 2.1 阿特拉津电解工艺条件的确定

#### 2.1.1 电流密度

向反应器中加入100 mL初始质量浓度为10 mg/L的阿特拉津模拟废水,1.4 g无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

为支持电解质,调节电极间距为2 cm,不改变溶液初始pH值的情况下,分别在不同的电流密度下进行电解反应.反应器内阿特拉津质量浓度随反应时间的变化情况如图1所示.

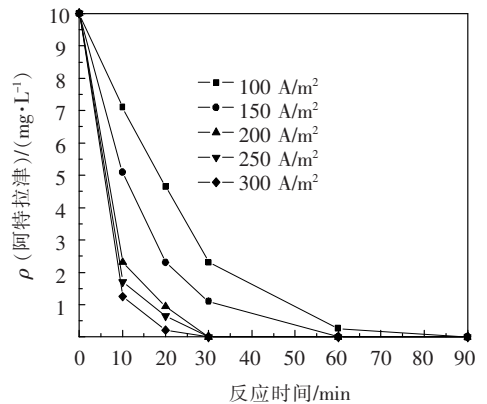


图1 电流密度对阿特拉津降解的影响

从图1可以看出,电催化氧化方法对阿特拉津的去除效果相当明显,当电流密度超过200 A/m<sup>2</sup>时,反应30 min阿特拉津的去除率达100%,电流密度低至100 A/m<sup>2</sup>时阿特拉津完全去除也只需90 min,与其他高级氧化工艺相比降解速率显著加快<sup>[4-5,8]</sup>.

提高电流密度能够增加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和HO·的生成量,有利于间接氧化反应的进行,同时也加快了污染物在电极表面的电子转移速率,即有机物的直接氧化速率.但与此同时,阳极上发生副反应的几率和速度也急剧增大,导致氧化效率降低,同时也增加了能耗.在不同的电流密度下阿特拉津的电解效果如表1所示.氧化效率的计算公式<sup>[9]</sup>如下:

$$\eta = FV \frac{\rho_t - \rho_{t+\Delta t}}{J \cdot S \cdot \Delta t}$$

式中:J为电流密度,S为电极面积(cm<sup>2</sup>),F为法拉第常数(96 487 C·mol<sup>-1</sup>),V为电解液体积(L),ρ<sub>t</sub>和ρ<sub>t+Δt</sub>为阿特拉津在t和t+Δt的质量浓度(mg·L<sup>-1</sup>).

表1 阿特拉津电催化氧化效果

电流密度 A/m <sup>2</sup>	阿特拉津去除率 %	氧化效率	能耗 10 <sup>-2</sup> kWh·g <sup>-1</sup>
100	53.6	359.1	3.0
150	78.0	348.4	3.5
200	90.7	303.9	4.4
250	93.6	250.9	5.7
300	97.9	218.7	6.7

反应时间为20 min.

综合考虑电催化氧化过程中阿特拉津的去除率、氧化效率及能耗,在本实验条件下,确定

200 A/m<sup>2</sup>为最适宜的电流密度。

### 2.1.2 溶液初始 pH 值

保持阿特拉津初始质量浓度为 10 mg/L、电流密度为 200 A/m<sup>2</sup>,用硫酸和氢氧化钠调节溶液的初始 pH 值,通过测定不同反应时间对应的阿特拉津的质量浓度,考察溶液初始 pH 值对降解效果的影响,结果如图 2 所示。

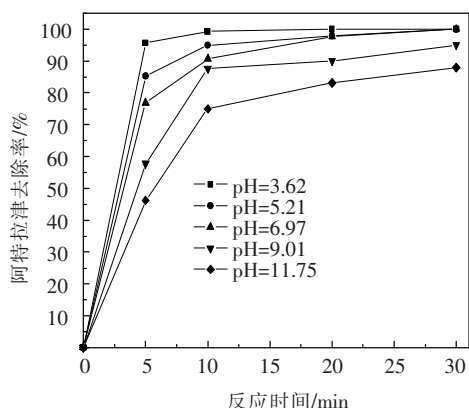


图 2 初始 pH 值对阿特拉津降解的影响

由图 2 可以看出,阿特拉津的去除率随溶液 pH 值的降低而逐渐增大.这是因为在酸性条件下,阿特拉津生成质子化产物,较之未质子化物质具有更强的反应性<sup>[10]</sup>;此外,在电催化氧化降解阿特拉津的过程中,在碱性条件下,主要发生阳极析氧副反应,因而阿特拉津去除率降低.但是酸性

过大会对电极的寿命产生严重的影响.综合考虑降解效果、电极寿命等因素,认为不需调整保持体系 pH 为 6.97 为宜。

### 2.1.3 电解条件对阿特拉津矿化率的影响

为考察电催化氧化方法对阿特拉津的矿化情况,在最优的实验条件下,对不同反应时间所得样品进行 TOC 测定.当反应进行 30 min 后,阿特拉津的去除率达 100%,此时 TOC 去除率接近 50%,反应 90 min 后 TOC 去除率为 57.6%.通过理论计算可知,当三嗪环的侧链完全矿化时,TOC 的去除率为 62.5%.所以,可以初步确定在本实验条件下,实现了三嗪环侧链的完全氧化。

上述实验证明,在最优的实验条件下电催化氧化方法对阿特拉津具有显著的去除效果.当电流密度为 200 A/m<sup>2</sup>、阿特拉津初始质量浓度为 10 mg/L、溶液 pH 值为 6.97,反应 30 min 后,阿特拉津去除率达 100%,TOC 去除率达 50%.此时能耗仅为  $6.67 \times 10^{-2}$  kWh/g.

## 2.2 阿特拉津的降解途径

### 2.2.1 阿特拉津电催化氧化过程中的中间体

图 3 为阿特拉津电催化氧化降解过程中不同氧化时间反应液的 HPLC 谱图.可以看出,随着电催化氧化反应的进行,中间产物的生成量及种类逐渐增多,在 30 min 时阿特拉津几乎全部转化为中间体,而 120 min 后溶液中中间产物的量仍

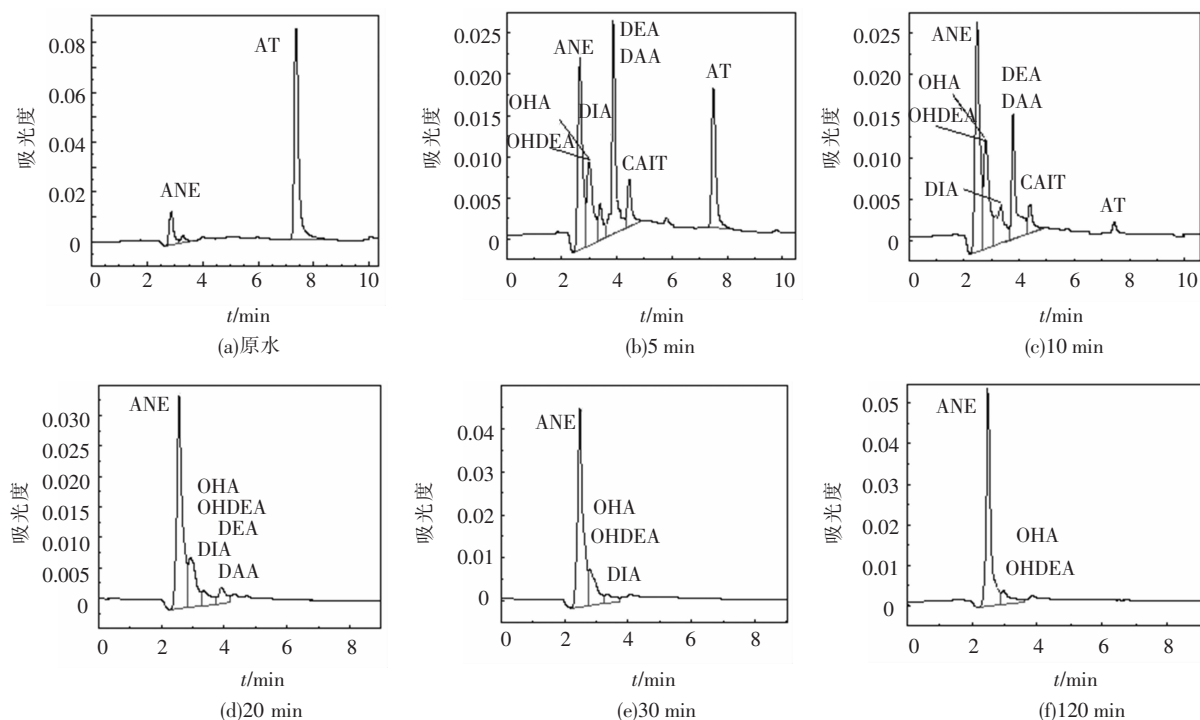


图 3 阿特拉津及中间产物在不同电催化氧化时间液相色谱图(HPLC)

表 2 阿特拉津及降解产物的确定

<i>m/z</i>	保留时间/min	缩写	化学名称
216	7.57	AT	2-氯-4-乙胺基-6-异丙基胺基-1,3,5-三嗪
198	2.89	OHA	2-羟基-4-乙胺基-6-异丙基胺基-1,3,5-三嗪
170	2.89	OHDEA	2-羟基-4-胺基-6-异丙基胺基-1,3,5-三嗪
187	3.99	DEA	2-氯-4-胺基-6-异丙基胺基-1,3,5-三嗪
146	3.99	DAA	2-氯-4,6-二胺基-1,3,5-三嗪
174	3.46	DIA	2-氯-4-乙胺基-6-胺基-1,3,5-三嗪
230	4.51	CAIT	2-氯-4-乙酰胺基-6-异丙基胺基-1,3,5-三嗪
128	2.45	ANE	2-羟基-4,6-二胺基-1,3,5-三嗪

较多,结合 LC-MS 谱图和参考文献[11],可以确定反应的中间体如表 2 所示。

2.2.2 阿特拉津电催化氧化降解途径

目前公认的 DSA 电极的电催化氧化机理认为,有机物电化学氧化以两种方式进行:在电极上发生直接电化学降解反应和利用电极表面产生的强氧化活性物种使有机物发生氧化的间接转

化<sup>[12]</sup>。电催化氧化降解阿特拉津是一个复杂的过程。尽管如此,它仍然遵循某些特定的降解机理。根据电催化氧化降解阿特拉津过程中所确定的中间体,提出本试验条件下阿特拉津可能的降解途径,如图 4 所示。实线表示已被试验证明的反应途径,虚线表示可能存在的反应途径。

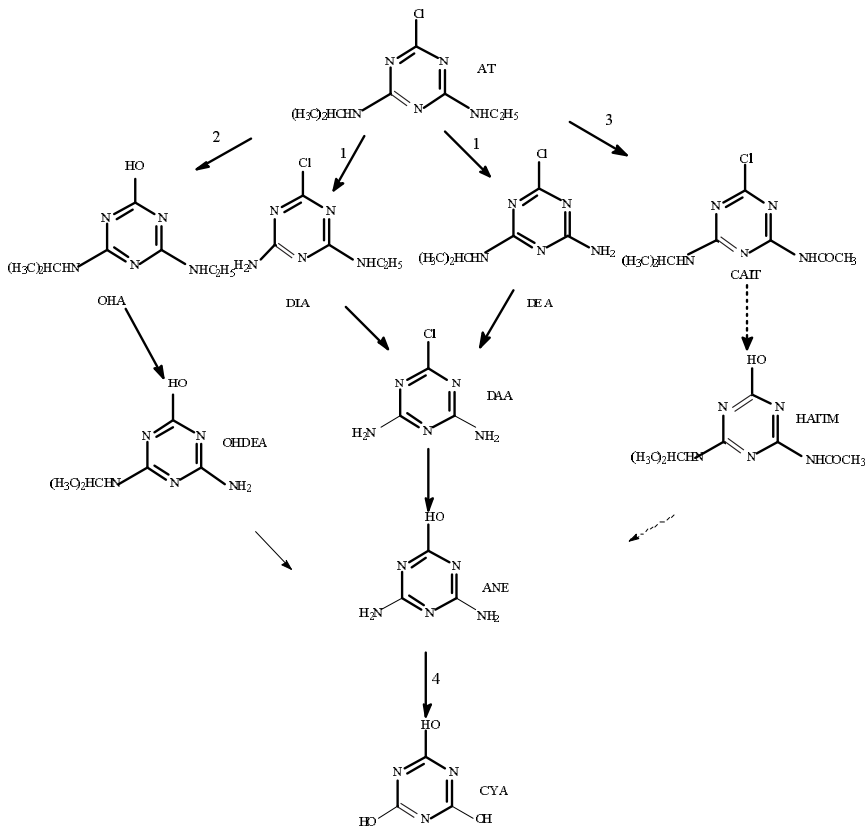


图 4 阿特拉津电催化氧化降解途径

阿特拉津主要的降解途径是先进行侧链脱烷基反应(途径 1),电极表面或是溶液中的氧化性基团进攻阿特拉津分子侧链上的 C-N 键,发生氧化-N 脱烷基反应,生成 DIA、DEA、和 DAA 等,同时有部分阿特拉津进行脱氯羟基化反应(途径 2),生成 OHA 等,以及侧链氧化生成 CAIT(途径 3)。溶液 pH 值的总体趋势是增加的,当阿

特拉津全部降解,侧链烷基全部脱落后,pH 值增至最大。然后含氯中间体发生脱氯-羟基化反应,生成 ANE 和盐酸,于是溶液 pH 值减少,同时 OHA 也发生侧链脱烷基反应,也生成 ANE。随着反应时间的延长 ANE 可进一步发生氨基氧化反应(途径 4),生成最终稳定的降解产物三聚氰酸(CYA)。据报道<sup>[7]</sup>,CYA 基本无毒,因此,电催化

氧化方法对阿特拉津是一种有效的解毒手段。

### 3 结 论

1) 以 Sb 掺杂钛基  $\text{SnO}_2$  电极为阳极, 不锈钢板为阴极, 采用电催化氧化技术对阿特拉津废水进行降解, 在本试验条件下, 反应 30 min 后, 阿特拉津去除率达 100%, TOC 去除率达 50%, 此时能耗仅为  $6.67 \times 10^{-2}$  kWh/g。

2) 阿特拉津的主要降解途径有侧链脱烷基反应、脱氯羟基化反应、侧链氧化反应以及随着反应时间的延长可发生的氨基氧化反应。降解反应主要发生在侧链上, 但最终降解产物基本无毒。

3) 电催化氧化对阿特拉津的降解是一种简单、经济、有效以及环境友好型技术。

### 参考文献:

[1] 万年升, 顾继东, 段舜山. 阿特拉津生态毒性与生物降解的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(4): 552 - 560.

[2] LASSERE J P, FACK F, REVETS D. 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.

[3] LU N, ZHAO H M, LI JY, *et al.* Characterization of boron - doped  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays prepared by electrochemical method and its visible light activity [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62(9): 668 - 673.

[4] 汪力, 高乃云, 魏宏斌, 等. UV 及 UV -  $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺降解阿特拉津的研究 [J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2006, 34(11): 1499 - 1504.

[5] 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.

[6] 林海波, 伍振毅, 黄卫民, 等. 工业废水电化学处理技术的进展及其发展方向 [J]. 化工进展, 2008, 26(2): 223 - 229.

[7] 刘峻峰, 冯玉杰, 孙丽欣. 钛基  $\text{SnO}_2$  纳米涂层电催化电极的制备及性能研究 [J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(2): 200 - 203.

[8] MCMURRAY T A, DUNLOP P S M, BYRNE J A. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate  $\text{TiO}_2$  films [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 182: 43 - 45.

[9] HWANG B J, LEE K L. Electrocatalytic oxidation of 2 - chlorophenol on a composite  $\text{PbO}_2$ /polypyrrole electrode in aqueous solution [J]. Appl Electrochem, 1996, 26: 153 - 159.

[10] CAMARERO L, PECHE R, MERINO J M. Photo-assisted oxidation of indigocarmine in an acid medium [J]. Environmental Engineering Science, 2003, 20(4): 281 - 287.

[11] TA Na, HONG Jun, LIU Tingfeng. Degradation of atrazine by microwave-assisted electrodeless discharge mercury lamp in aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138: 187 - 194.

[12] 林海波, 刘小波, 孙智权.  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  和  $\text{Ti}/\text{Ru} - \text{Ti} - \text{Sn}$  氧化物涂层电极上苯酚的电化学氧化和降解 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26: 1709 - 1711.

(编辑 刘 彤)