

文章编号 :1003- 8701(2010)04- 0059- 03

# 零价铁降解水中的阿特拉津

郑奇峰,谢文明\*

(吉林农业大学资源与环境学院,长春 130118)

**摘要:**本文应用零价铁( $Fe^0$ )技术,以阿特拉津为目标污染物,考察了零价铁的效应,研究了不同零价铁投加量、不同溶液初始 pH 值等因素对阿特拉津降解效果的影响。结果表明,零价金属铁脱氯降解阿特拉津,随着金属铁质量的增加,阿特拉津的降解率也会增加;溶液初始 pH 值 2~11 时,阿特拉津降解率随其低 pH 值的增加而减小,可以促进零价金属铁的腐蚀,有利于阿特拉津降解。

**关键词:**零价铁( $Fe^0$ );阿特拉津;降解

中图分类号:S482.4

文献标识码:A

## Degradation of Atrazine in Water by Zero-valent Iron

ZHENG Qi-feng, XIE Wen-ming

(College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

**Abstract:** In this study, the degradation efficiency of atrazine by iron was reported. The major affecting factors on atrazine degradation such as different iron, initial pH value of solution were studied. The results showed that the zero-valent iron has a significant effect on degradation of atrazine. With the increase in the quantity of iron, atrazine degradation rate increased. When initial pH of solution was between 2 to 11, atrazine degradation rate decreased as the pH rose because zero-valent iron corrosion promoted.

**Keywords:** Zero-valent iron ( $Fe^0$ ); Atrazine; Degradation

阿特拉津(atrazine),又名莠去津,是一种广泛使用的均三氮苯类除草剂,它在水中的溶解度为  $33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,土壤中的半衰期为 4 周,甚至更长<sup>[1]</sup>。具有土壤淋溶性,易被雨水、灌溉水淋溶至较深的土层,或是随地表径流进入河流、湖泊,对地下水和地表水造成污染<sup>[2-3]</sup>。由于它在环境中相对稳定,而且具有较高的渗透性,阿特拉津经常在地表水和饮用水中被检测到<sup>[4]</sup>。对于被阿特拉津污染的地表水的修复,相关研究比较成熟。由于地下水温度低、在介质中运移以及营养匮乏等特点,使得很多应用于地表水的修复方法难以用于地下水的治理,自 Gillham 等人<sup>[5]</sup>提出金属铁屑可以用于地

下水的修复以来,用零价铁和其他金属催化还原脱氯,已成为非常活跃的研究领域<sup>[6]</sup>。利用零价金属铁进行了降解阿特拉津的实验研究,首次研究了  $Fe^0$  不同的添加量、溶液初始 pH 值的不同,为利用这一技术合理设计去除阿特拉津的方案提供了重要的信息,对修复阿特拉津污染的地区有很大的借鉴意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试试剂与仪器

阿特拉津(标准品 99.5%);正己烷、Fe 粉、丙酮、二氯甲烷、甲醇、氯化钠、无水硫酸钠(均为分析纯)。

Agilent-4890N 气相色谱仪带电子捕获检测器( $\mu$ -ECD 检测器)、真空泵 HP-01 型、电子天平 BS210S 型、恒温水浴振荡机 SHZ-88 型、超声波清洗器 KQ-250DE 型、旋转真空蒸发器

收稿日期:2010-04-13

作者简介:郑奇峰(1984-),女,硕士研究生,从事农药残留与环境毒理研究。

通讯作者:谢文明,博士,副教授,E-mail:xiwenming@hotmail.com

Bü CHIR-200 型、pH METER GLP 22、移液枪和分液漏斗等各种玻璃器皿。

### 1.1.1 气相色谱条件

Agilent-4890N 气相色谱仪配  $\mu$ -ECD 检测器,进样口温度 250℃,检测器温度 280℃,柱温采用程序升温柱温:100℃保持 1 min,再以 20℃·min<sup>-1</sup>升至 220℃,保持 10 min,再以 10℃·min<sup>-1</sup>升至 240℃,保持 5 min;载气类型 N<sub>2</sub>;载气 N<sub>2</sub> 流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>,进样量 1  $\mu$ L。

阿特拉津的相对保留时间为 10.4~10.5 min,阿特拉津最小检出量为  $2 \times 10^{-11}$  g。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 空白实验

在 250 mL 的锥形瓶中配制浓度  $c=2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的阿特拉津水溶液,溶液体积  $v=200 \text{ mL}$ 。先取出体积  $v_1=10 \text{ mL}$  溶液。然后用聚四氟乙烯膜将剩余溶液封盖后放入水浴振荡器中,保持在  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  的恒温条件,以 400 r·min<sup>-1</sup> 进行振荡。振荡进行 1 d 后,再取出体积  $v_2=10 \text{ mL}$  溶液,然后将两次取出的溶液分别用体积为 10 mL 的二氯甲烷分 3 次进行萃取,每次萃取完用旋转蒸发仪旋至近干,再用氮吹吹干,最后用正己烷定容后立刻用聚四氟乙烯膜密封。然后用气相色谱法对萃取出的溶液进行检测。

### 1.2.2 恒定阿特拉津浓度、恒定铁粉量,考察不同时间的降解率

在 250 mL 的锥形瓶中配制浓度  $c=2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的阿特拉津水溶液,溶液体积  $v=200 \text{ mL}$ 。在加入铁粉之前,先取出体积  $v_1=10 \text{ mL}$  溶液,然后称量质量 0.2 g 铁粉加入其中,用聚四氟乙烯膜封盖后放入水浴振荡器中,保持在  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  的恒温条件,以 400 r·min<sup>-1</sup> 进行振荡,取体积  $v_2=10 \text{ mL}$  反应液,总共取样 11 次,反应 35 d。将所取出的溶液分别过滤,然后分别用体积为 10 mL 的二氯甲烷分 3 次进行萃取,每次萃取完用旋转蒸发仪旋至近干,再用氮吹吹干,最后用正己烷定容后立刻用

聚四氟乙烯膜密封。然后用气相色谱法对萃取出的溶液进行检测。

### 1.2.3 恒定阿特拉津浓度、恒定时间,考察不同铁粉量的降解率

在 250 mL 的锥形瓶中配制浓度  $c=2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的阿特拉津水溶液,溶液体积  $v=200 \text{ mL}$ 。配制 4 份这样的浓度,在加入铁粉之前分别取出体积  $v_1=10 \text{ mL}$  溶液,然后分别向其中加入质量为 0.05 g、0.1 g、0.2 g、0.3 g 铁粉,用聚四氟乙烯膜封盖后放入水浴振荡器中,保持在  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  的恒温条件,以 400 r·min<sup>-1</sup> 进行振荡反应 35 d。分别取出体积  $v_2=10 \text{ mL}$  反应溶液,总共取样 11 次,反应 35 d。将所取出的溶液过滤,然后分别用体积为 10 mL 的二氯甲烷分 3 次进行萃取,每次萃取完立刻用聚四氟乙烯膜密封。然后用气相色谱法对萃取出的溶液进行检测。

### 1.2.4 恒定铁粉量、阿特拉津初始浓度,考察不同初始 pH 的降解率

在 250 mL 的锥形瓶中配制浓度  $c=2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的阿特拉津水溶液 4 份,溶液体积  $v=200 \text{ mL}$ 。在加入铁粉和调节 pH 值之前,先取出体积  $v_1=10 \text{ mL}$  溶液,然后称量质量 0.2 g 铁粉加入其中。用聚四氟乙烯膜封盖后放入水浴振荡器中,保持在  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  的恒温条件,以 400 r/min 进行振荡,取体积  $v_2=10 \text{ mL}$  反应液,总共取样 11 次,反应 35 d。将所取出的溶液分别过滤,然后分别用体积为 10 mL 的二氯甲烷分 3 次进行萃取,每次萃取完用旋转蒸发仪旋至近干,再用氮吹吹干,最后用正己烷定容后立刻用聚四氟乙烯膜密封,然后用气相色谱法对萃取出的溶液进行检测。

## 2 结果与分析

### 2.1 添加回收率的测定

取空白水 100 mL,分别添加 0.01、0.05、2.00  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,3 个水平,重复 5 次,按照上述前处理方法和仪器条件测定回收率,结果见表 1。阿特拉津

表 1 添加回收率试验结果

样品	添加水平( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	回收率(%)			平均回收率及标准偏差(%)			变异系数 CV(%)
水样	0.01	100.1	105.7	98.6	103.1	102.3	101.9±2.75	2.69
	0.05	105.2	104.7	99.0	100.9	101.7	102.3±2.62	2.56
	2.00	96.1	102.6	94.4	105.5	99.4	99.6±4.56	4.58

在水中的添加回收率分别为 96.1%~105.5%,变异系数为 2.69%~4.58%。符合分析标准。

### 2.2 阿特拉津在不同加铁量下的降解率

阿特拉津初始浓度为  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,pH 值为 6.67,反应温度为 30℃,在不同加铁量的条件下

的降解率。降解结果见图 1。

### 2.3 阿特拉津在不同 pH 值下的降解率

阿特拉津加铁量为 0.2 g,初始浓度为  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,反应温度为 30℃,在不同 pH 值的条件下的降解率见图 2。

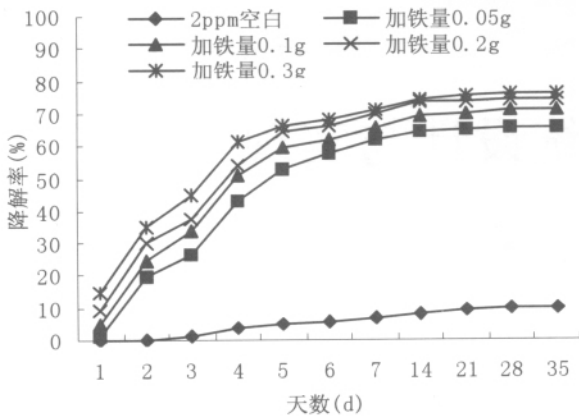


图 1 阿特拉津在不同量 Fe 粉时的降解率

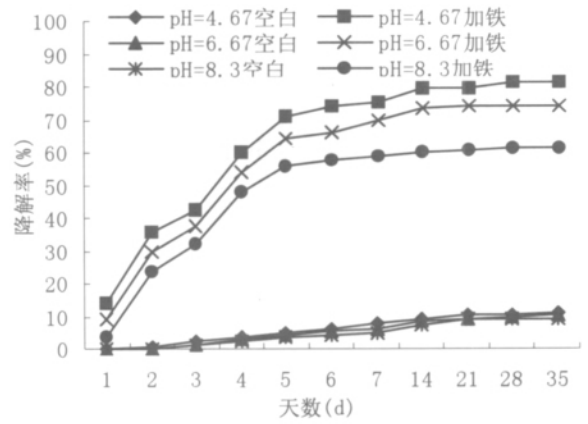


图 2 不同 pH 值的阿特拉津的降解率

### 3 讨论

#### 3.1 不同质量零价铁对阿特拉津降解的影响

当参与反应的零价金属铁表面积一定的情况下,金属铁表面积大小对阿特拉津脱氯降解反应速率的影响体现在零价金属铁的质量浓度对反应的影响上。对于研究金属铁质量对反应的影响,本实验研究了在 30℃、pH 为 6.67 条件下,金属铁质量为 0.05 g、0.1 g、0.2 g 和 0.5 g 条件下金属铁降解阿特拉津的反应。图 1 显示了不同质量的零价金属铁脱氯降解阿特拉津的曲线图。从图中可以看出,随着金属铁质量的增加,阿特拉津的降解速率也会增加。

#### 3.2 不同 pH 值对零价金属铁降解阿特拉津的影响

低的 pH 值,可以促进零价金属铁的腐蚀,有利于阿特拉津降解;相反,高 pH 值,容易形成 Fe(OH)<sub>3</sub>,并且沉积在铁的表面上,从而影响阿特拉津的降解速率。对于研究酸碱度对金属铁降解阿特拉津的速率的影响,本实验研究了 30℃、金属铁质量

为 0.2 g、pH 分别为 4.67、6.67 和 8.3 条件下金属铁转化阿特拉津的反应。图 2 列出了 pH 为 4.67、6.67 和 8.3 零价金属铁降解阿特拉津的降解速率。

#### 参考文献:

- [1] Adams C. D., Randtke S.J. Removal of atrazine from drinking water by ozonation[J]. AWWA, 1992, 35(18): 91.
- [2] Buster H R. Atrazine and other s- trazine herbicides in lakes and rians in Switzerland[J]. Environ. Sci. Technol., 1990, 24(5): 1049- 1058.
- [3] Maguire R J, Tkacz R J. Occurrence of pesticides in the Yamaska River [J]. Quebec. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 1993, 25(9): 220- 226.
- [4] SylvieN, LucienK, JacquesE. Degradation of atrazine into ammeline by combined ozone/hydrogen peroxide treatment in water [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34 (3): 430.
- [5] 徐新华,周红艺,汪大翥. 金属催化还原技术对 p- 二氯苯的脱氯[J]. 环境科学, 2004, 24(4): 97- 101.
- [6] 徐新华,金 剑,卫建军,等. 纳米 Pd/Fe 双金属对 2,4- 二氯苯的脱氯机理及动力学[J]. 环境科学学报, 2004, 25(1): 561- 567.

(上接第 48 页)重要转氨酶,在非必需氨基酸的合成和蛋白质代谢中起重要的中介作用。研究表明,谷草转氨酶和谷丙转氨酶显著升高说明机体具有较高的蛋白质代谢水平<sup>[3]</sup>。碱性磷酸酶是消化代谢的关键酶,参与脂肪代谢,提高血液中碱性磷酸酶活性有利于提高日增重。本试验结果表明,在高营养水平下,肉用群体的碱性磷酸酶活性显著高于草原红牛,这与日增重的结果相一致。肉用群体的碱性磷酸酶、胆碱酯酶的活性随营养水平的提高而提高。本试验结果表明,遗传因素和营养水平及其互作对碱性磷酸酶、胆碱酯酶的活性有显著影响。

本试验所测定的尿素氮、葡萄糖、总蛋白、白蛋白、钙、磷、谷草转氨酶、谷丙转氨酶、碱性磷酸酶、乳酸脱氢酶和胆碱酯酶所有指标均处于正常血液指标范围内。

#### 参考文献:

- [1] 冯仰廉. 肉牛营养需要和饲养标准[S]. 北京:中国农业大学出版社,2000.
- [2] 胡 坚,张婉如,王振权. 动物营养学(实验指导)[M]. 长春:吉林科学技术出版社,1994.
- [3] 北京农业大学. 动物生物化学实验指导[M]. 北京:农业出版社,1986.