DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2015.09.2015032609
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 Yanxiang, ZHANG Xu, DENG Fengxia. Chlorophyll photosensitized degradation of atrazine in water[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(9):1748-1751

叶绿素光敏化降解水中阿特拉津*

刘延湘[1]** 张 旭[2] 邓凤霞[1]

(1. 江汉大学化学与环境工程学院, 武汉, 430056; 2. 武汉大学资源与环境科学学院, 武汉, 430079)

摘 要 为考察阿特拉津在使用过程中的环境行为,实验在模拟太阳光照射下,以叶绿素铜钠盐作为光敏化剂,探讨了阿特拉津光降解的影响因素及降解动力学.结果表明,阿特拉津直接光解较慢,叶绿素铜钠加入可以促进阿特拉津的光降解,具有敏化作用,当阿特拉津初始浓度为 2 mg·L^{-1},加入 8 mg·L^{-1}叶绿素铜钠时,阿特拉津的降解率最大,达 52.4%.pH 影响阿特拉津的光敏化降解,在 pH =7 时降解率较大,且随着光照时间的增加,阿特拉津的降解率也随之提高.阿特拉津的光降解反应符合一级反应动力学,半衰期为 174 min.

关键词 阿特拉津, 光敏化, 降解, 叶绿素.

Chlorophyll photosensitized degradation of atrazine in water

LIU Yanxiang[1]** *ZHANG Xu*[2] *DENG Fengxia*[1]

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Jianghan University, Wuhan, 430056, China;
2. School of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan, 430079, China)

Abstract: In order to investigate the environmental behavior of atrazine in the process of utilization, the influences and the kinetics of chlorophyll photosensitized degradation of atrazine in water under simulated solar irradiation were investigated. The results showed that: sodium copper chlorophyll effectively catalyzed the degradation of atrazine. When the initial concentration of atrazine was 2 mg·L^{-1}, and the dosage of sodium copper chlorophyllin was 8 mg·L^{-1}, the maximum degradation ratio of atrazine was 52.4%. The degradation ratio of atrazine was pH dependent and reached the maximum at pH 7. Atrazine degradation ratio increased with illumination time, and followed pseudo first-order kinetics with a half-life of 174 min.

Keywords: atrazine, photosensitized, degradation, chlorophyllin.

阿特拉津是一种世界范围内广泛应用的三嗪类除草剂,又名莠去津,喷洒时,一般大部分直接进入土壤,有一部分会附着在作物上、或扩散于大气中,然后通过微生物降解、化学降解、光化学降解等 3 种方式降解,但是由于其结构较稳定,极性强,在环境中残存期长,易造成土壤和地下水、地表水污染,其污染已经对生态系统及人类健康造成严重的威胁[1-3].

叶绿素是植物光合作用的光敏剂,不很稳定,且难溶于水,为方便使用常经过结构修饰制备叶绿素衍生物,如铜化把它制成叶绿素铜钠盐.叶绿素衍生物可作为绿色素、脱色剂、光敏剂,广泛应用作为食品添加剂、化妆品添加剂、着色剂、药品、光电转换材料等领域[4-6].

研究表明光敏剂和光猝灭剂分别作为光能的载体或受体,可改变农药的光稳定性,加速或延缓农药光解,对农药的环境行为、安全性评价和污染治理具有重要意义[7].本文以叶绿素铜钠盐作为光敏化剂,

2015 年 3 月 26 日收稿.

* 国家自然科学基金(21207104)资助.

** 通讯联系人,E-mail:yxliujd@163.com

采用高压汞灯模拟太阳光照射,研究水中阿特拉津的光降解规律及影响因素,旨在探讨阿特拉津在环境中的降解过程及叶绿素作为光敏化剂对有机污染物光降解的影响.

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

阿特拉津(纯度>98%,武汉盛宝祥科技发展有限责任公司),叶绿素铜钠盐(BR,纯度>99%,武汉贝尔卡生物医药有限公司),P680 高效液相色谱仪(美国 DIONEX 公司), XPA-1 型光化学反应仪(南京胥江机电设备厂),500 W 高压汞灯($\lambda \geqslant 290$ nm),0.45 μm 微滤膜,实验用水为超纯水.

1.2　实验方法

用 20 mg·L^{-1}的阿特拉津储备液,根据要求配成不同浓度,加入适量的叶绿素铜钠盐,用低浓度的氢氧化钠或盐酸溶液调到所需的 pH 值,立即放入光化学反应仪中照射,间隔一定时间取样,样品用微滤膜过滤,高效液相色谱法分析滤液中阿特拉津的浓度,色谱条件为:流动相为甲醇:水 = 70:30,流速 1.0 mL·min^{-1},二极管阵列紫外检测器,检测波长 222 nm,进样量 20 μL.

2　结果与讨论

2.1　阿特拉津光降解实验

按照实验方法,在 pH = 7,阿特拉津初始为 2 mg·L^{-1}时,测量了阿特拉津暗反应、直接光解、加入 8 mg·L^{-1}叶绿素铜钠盐的光敏化降解情况,结果如图 1 所示.由图 1 可知,暗反应条件下,阿特拉津浓度变化小;在高压汞灯光照条件下, 反应 180 min 阿特拉津去除率为 18.3%;当加入叶绿素后,降解率明显提高,光照 180 min 去除率达 52.4%,说明叶绿素对阿特拉津的光降解起到了敏化的效果.从叶绿素铜钠的吸收光谱(图 2)可以看出,叶绿素铜钠的主吸收峰在 400 nm,在紫外也有一定吸收,所以可以有效吸收实验光源(高压汞灯)能量成为激发态,在有氧的条件下可产生中间态的活性氧物种:单线态氧($^1O_2$)、超氧阴离子($O_2^{\cdot-}$),再通过 Haber-Weiss 反应产生羟基自由基(HO·)等[8],进而氧化破坏阿特拉津分子中的三嗪结构,从而促进了阿特拉津的降解.

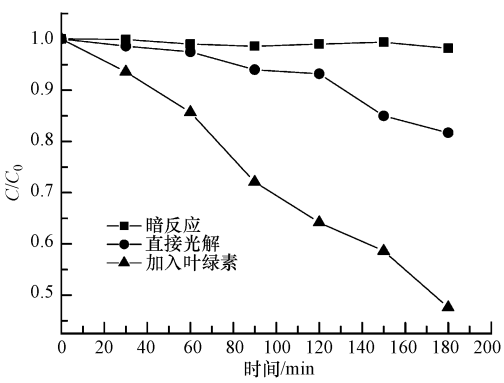

图 1　阿特拉津光降解实验

Fig.1　Aatrazine photodegradation results

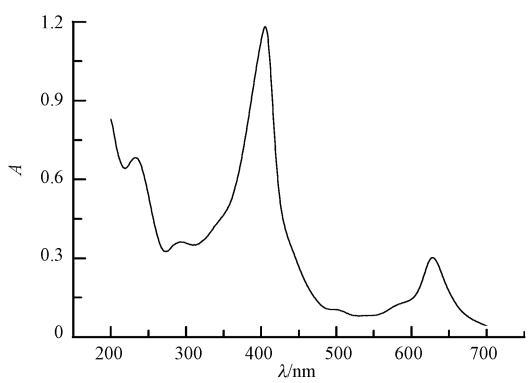

图 2　叶绿素铜钠的紫外-可见吸收光谱

Fig.2　UV-vis absorption spectrum of sodium copper chlorophyll

2.2　pH 值对阿特拉津光敏化降解的影响

当阿特拉津初始为 2 mg·L^{-1},加入 8 mg·L^{-1}的叶绿素时,改变反应体系的 pH 值,测定 pH 值分别为 3、5、6、7、9 时,光照反应 3 h 阿特拉津光降解的速率,结果如图 3 所示.由图 3 可知,当 pH 值从 3 升高到 7 时,阿特拉津的降解率逐渐提高,然后当 pH 值继续升高,降解率开始下降,pH = 9 时,其降解率降为 41.3%.说明在酸性条件下,不利于阿特拉津的降解,这是因为在 pH≤6 时,叶绿素溶解不完全,使光敏剂的浓度较低,不利于阿特拉津的光敏化降解;而在碱性环境下时,也会影响叶绿素光敏化产生HO·,HO· 生成量少,从而不利于HO· 破坏阿特拉津中的三嗪结构,而且阿特拉津在弱酸和弱碱性介质中相

对稳定,所以阿特拉津的降解率也会下降,实验选择在中性条件下进行.

2.3 叶绿素用量对阿特拉津光敏化降解的影响

在实验条件下,当阿特拉津初始浓度为 2 mg·L^{-1}时,改变叶绿素铜钠盐的加入量,测定其用量对阿特拉津光敏化降解的影响,结果如图 4 所示.由图 4 可知,叶绿素的用量对阿特拉津的降解率有较大影响,当叶绿素浓度从 1 mg·L^{-1}升高到 8 mg·L^{-1}时,阿特拉津的降解率从 16.6%升高到 52.4%,降解率明显提高;但当浓度超过 8 mg·L^{-1}后,降解率随叶绿素浓度升高而降低.这是因为叶绿素本身耐光性较差,在光照下也可能存在光降解过程[9],只有叶绿素的量超过一定浓度后才能对阿特拉津降解起明显作用;但当叶绿素的浓度超过一定值后,光照产生的HO· 浓度升高,相互碰撞淬灭几率增大,也不利于阿特拉津的降解[10].

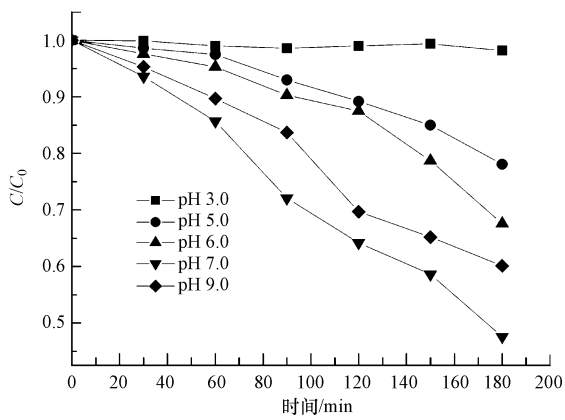

图 3 pH 值与阿特拉津光降解的影响

Fig.3 Effect of pH value on atrazine photo degradation

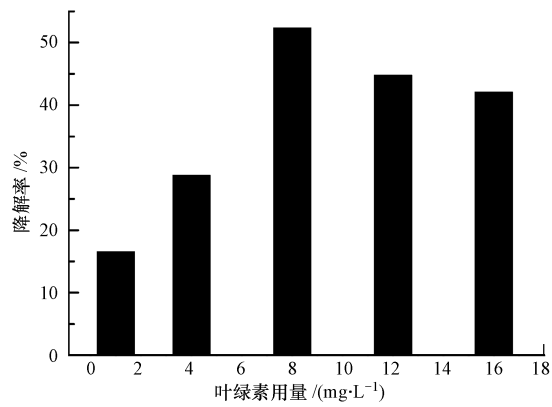

图 4 叶绿素用量与阿特拉津降解率关系

Fig.4 The degradation efficiency of atrazine as a function of chlorophyllin dosage

2.4 叶绿素光敏化阿特拉津降解动力学分析

配制初始浓度为 0.2、0.5、1、2、4 mg·L^{-1}的阿特拉津反应液,加入8 mg·L^{-1}的叶绿素,调节 pH=7.0,在光反应器上反应,光降解结果见图 5,将实验数据进行准一级反应动力学拟合,结果发现 $\ln(C/C_0)$ 与 t 呈线性关系,表明阿特拉津的光降解符合准一级动力学方程.

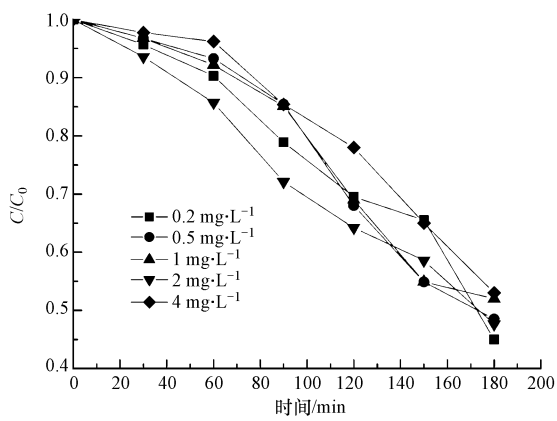

图 5 不同初始浓度下阿特拉津的光降解动力学

Fig.5 The photo degradation rate of atrazine as a function of chlorophyllin initial concentration

计算准一级光解反应动力学拟合常数列于表 1.从表 1 可知,准一级反应表观速率常数受浓度的影响较小,说明在此体系中阿特拉津的降解为准一级反应,对应的半衰期分别为 170、160、172、168、198 min,取平均值为 174 min.

表 1　阿特拉津光敏化降解准一级动力学参数

Table 1　The pseudo first order kinetics constant of photosensitized degradation of atrazine

初始浓度/($mg\cdot L^{-1}$)	拟合方程	表观速率常数 k/min^{-1}	半衰期/min	r
0.2	$\ln(C/C_0) = -0.00407t + 0.0847$	0.00407	170	0.947
0.5	$\ln(C/C_0) = -0.00431t + 0.1066$	0.00431	160	0.959
1	$\ln(C/C_0) = -0.00403t + 0.0913$	0.00403	172	0.961
2	$\ln(C/C_0) = -0.00411t + 0.0459$	0.00411	168	0.990
4	$\ln(C/C_0) = -0.00349t + 0.0949$	0.00349	198	0.947

3　结论

(1) 在模拟太阳光照射下叶绿素对阿特拉津的降解具有敏化作用.

(2) 在酸性或碱性环境下都不利于阿特拉津的光敏化降解,在 pH=7 时降解率较大.

(3) 当阿特拉津初始浓度为 2 $mg\cdot L^{-1}$,叶绿素铜钠的加入量在 1—16 $mg\cdot L^{-1}$范围内时,阿特拉津的光敏化降解率随着叶绿素用量的增加先增加后降低,当叶绿素量达 8 $mg\cdot L^{-1}$时,阿特拉津降解率最大.

(4) 叶绿素敏化阿特拉津光降解符合准一级反应动力学,半衰期约为 174 min.

参　考　文　献

[1] Graymore M, Stagnitti F, Allinson G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems[J]. Environment International. 2001, 26(7/8):483-495

[2] Lin T, Wen Y, Jiang L, et al. Study of atrazine degradation in subsurface flow constructed wetland under different salinity[J]. Chemosphere 2008, 72 (1):122-128

[3] 陈建军,何月秋,祖艳群,等. 除草剂阿特拉津的生态风险与植物修复研究进展[J]. 农业环境科学学报,2010,29(增刊): 289-293

[4] Schoefs B. Chlorophyll and carotenoid analysis in Food Products, a practical case-by case view[J]. Trends in Food Science and Technology, 2003, 22(6):335-339

[5] 张怀斌. 叶绿素的光学性质及其应用[D]. 济南: 山东师范大学硕士学位论文,2008

[6] 杜雪岩,王峭,续京,等. 曙红,叶绿素铜三钠共敏化 TiO_2纳米颗粒的光催化性能[J]. 材料导报 B,2014,28(1):46-50

[7] 岳永德,刘根凤.农药的环境光化学及其应用[J]. 安徽农业大学学报,1995,22(4):339-345

[8] Rontani J F. Visible light-dependent degradation of lipidic phytoplanktonic components during senescence: A review[J]. Phytochemistry, 2001, 58 (2): 187-202

[9] 程子波,邹华,向丽,等. 叶绿素作用下微囊藻毒素 LR 的光降解[J]. 环境化学,2009,28(5):684-686

[10] 李绍峰,梁媛,李平,等. O_3/H_2O_2降解阿特拉津影响因素研究[J]. 环境工程学报,2008,2 (3):359-361