

UV 和 UV/H₂O₂ 工艺对水中二嗪磷的降解

刘玉灿^{1*}, 苏苗苗¹, 董金坤¹, 张岩¹, 段晋明², 李伟² (1.烟台大学土木工程学院, 山东 烟台 264005; 2.西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 在低压汞灯(LPUV,253.7nm)光照条件下,研究了过氧化氢(H₂O₂)加入量对二嗪磷降解动力学、产物生成和降解途径的影响规律与作用机理.结果表明,二嗪磷水溶液在单独 UV 和 UV/H₂O₂ 工艺中的降解反应均符合准一级反应动力学,且反应速率常数(*k*)随 H₂O₂ 加入量的增加而增大,H₂O₂ 加入量为 0.5,10mg/L 时的 *k* 分别为 0.0234,0.0301,0.0341min⁻¹.在 UV 光照处理条件下,二嗪磷水溶液中的溶解性有机碳(DOC)随 H₂O₂ 加入量的增加而降低,但其矿化度均相对较低(光照 120min 时的 DOC 去除率均低于 20%).此外,UV 光照处理时,H₂O₂ 的加入对二嗪磷光氧化降解产物的种类及生成量均存在显著影响.二嗪磷水溶液单独 UV 光照处理 60min 时检出了 8 种中间/降解产物,但经 UV/H₂O₂ 工艺处理 60min 时仅检出了 6 种中间/降解产物,且不同 H₂O₂ 加入量时的光氧化降解产物生成量或浓度及随 UV 光照处理时间的变化幅度与趋势均存在较大程度的差别.基于二嗪磷及其降解产物的定性、(半)定量分析结果,提出了二嗪磷水溶液在单独 UV 和 UV/H₂O₂ 工艺中的降解途径与机理.

关键词: 二嗪磷; 紫外光; H₂O₂; 降解动力学; 中间产物; 降解途径

中图分类号: X703.1,TU991.27

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2019)04-1602-09

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2019.0192

Degradation rule and mechanisms of diazinon in water by sole UV and UV/H₂O₂ process. LIU Yu-can^{1*}, SU Miao-miao¹, DONG Jin-kun¹, ZHANG Yan¹, DUAN Jin-ming², LI Wei² (1.School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 2.School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China). *China Environmental Science*, 2019,39(4): 1602~1610

Abstract: The degradation kinetics, intermediates formation and degradation pathway of diazinon at different dosages of H₂O₂ under ultraviolet (UV) irradiation (253.7nm) was investigated. The results showed that H₂O₂ significantly affected on the photo-degradation rate of diazinon in UV irradiation treatment processes. The rate was lower under sole UV treatment (the pseudo-first-order rate constant (*k*) was 0.0234min⁻¹) than UV/H₂O₂ treatment with H₂O₂ dose of 5 and 10mg/L (*k*=0.0301min⁻¹ and *k*=0.0341min⁻¹, respectively). More than 94% of diazinon was degraded within 120 min of UV irradiation during sole UV and UV/H₂O₂ treatment processes. In addition, dissolved organic carbon (DOC) in diazinon aqueous solution decreased with the dosage of H₂O₂ increased from 0 to 10mg/L under the UV irradiation treatment. However, the removal efficiency of DOC was relatively low, which was less than 20% within 120 min of UV irradiation during all treatment conditions in this study. The degradation intermediates of diazinon varied significantly under different H₂O₂ dosages. Eight major species of degradation intermediates were detected after 60 minutes of sole UV irradiation, while only six species were detected after 60 minutes of the UV/H₂O₂ oxidation treatment. A systematic qualitative and semiquantitative analyses of the intermediates of diazinon under different H₂O₂ dosages were conducted, the degradation pathways of diazinon during the sole UV and UV/H₂O₂ treatment processes were discussed as well.

Key words: diazinon; ultraviolet; H₂O₂; degradation kinetics; intermediates; degradation pathway

大多数农药具有难降解特性,可在土壤和自然水体中长期存在,导致许多国家和地区水体中的农药浓度高出了环境水体可接受的浓度限值^[1-2].

毒理学研究表明,大部分农药对人类和动物具有毒性或内分泌干扰作用^[3].二嗪磷(diazinon)是一种常用的有机磷杀虫剂(OPPs),被世界卫生组织(WHO)划定为中等毒性 II,其可通过抑制乙酰胆碱酯酶影响简单生物的神经系统^[4],对人类也具有一定程度的免疫毒性、细胞毒性和基因毒性^[5].

水和废水中的 OPPs 可采用单一氧化剂(如氯、臭氧和 H₂O₂)氧化法处理,但其去除效率均相对较

低^[6].为提高 OPPs 的去除效率,能产生较高氧化电位自由基(如·OH)的高级氧化工艺(AOPs)被大量研究并在实际水处理中推广应用^[7].·OH(ORP 2.8eV)能无选择性地将有机物氧化成 CO₂、H₂O 和矿物盐,对有机物的氧化效率和矿化度均较高,处理过程中的溶液毒性也会随之发生不同程度的改变.应用 AOPs 处理水中有机农药时,可通过不同的方式和途

收稿日期: 2018-09-29

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2017BEE016);国家自然科学基金资助项目(51609207);烟台大学科技项目(TM17B19)

* 责任作者, 讲师, liuyucanfendou@163.com

径产生·OH,因此该工艺能较好地满足不同条件下的水处理需要^[8].

UV 光照能有效去除水中的有机微污染物,可作为去除水和废水中有机微污染物和持久性有机污染物(POPs)的深度处理方法^[9].UV 与 H₂O₂ 联用的 AOPs 具有高效的氧化能力,且不需要向水中加入不易去除或影响水质安全的化学药剂,因此该工艺是去除水中有机污染物最有应用前景的方法之一^[5].许多学者对水中有机污染物在单独 UV 工艺或 UV-AOPs 中的去除效率进行了研究^[8,10-11].例如,有使用单独 UV 和 UV/H₂O₂ 工艺处理水中二噁磷的研究报道,结果表明,二噁磷在 2 种处理工艺中具有不同的降解速率^[6,10].作者先前也系统地研究了溶液 pH 值对二噁磷 UV 光解产物及降解途径的影响,发现溶液 pH 值会显著地影响二噁磷的光氧化降解速率、降解产物种类与生成量及其随光照时间的变化趋势^[12].先前研究多关注单独 UV 和 UV/H₂O₂ 工艺中二噁磷母体的去除效率^[6,10,13],而二噁磷在单独 UV 和 UV/H₂O₂ 工艺中的降解动力学、降解产物生成与降解途径差异还未见报道.由于 2 种工艺对水溶液中二噁磷的矿化程度均较低^[14],因此有必要对二噁磷经处理后的迁移转化规律与机理进行研究.

本研究以低压汞灯(LPUV)为光源,分别使用单独 UV 和 UV/H₂O₂ 工艺对二噁磷水溶液进行处理,采用超高效液相色谱-电喷雾离子源-三重四极杆质谱联用仪(UPLC-ESI-MS/MS)对二噁磷及其降解产物进行定性与(半)定量分析,研究二噁磷在 2 种工艺中的降解动力学、降解产物生成和降解途径,以便为采用 2 种处理工艺进行水处理时的二噁磷氧化去除效率、迁移转化规律、降解产物生成提供理论依据,也可作为 2 种工艺实际应用过程中的运行管理、水质预测提供基础数据和技术支持.

1 材料与方法

1.1 化学试剂

二噁磷(纯度>99%)购买于 AccuStandard 公司;甲醇(HPLC 级)购买于 Merck 公司;硫酸(GR)和氢氧化钠(GR)购买于国药集团化学试剂有限公司;磷酸二氢钠(GR)和磷酸氢二钠(GR)购买于天津市科密欧化学试剂有限公司;实验用水为超纯水(UPW,

18.2MΩ·cm, ρ(TOC)≤1μg/L).

1.2 仪器与设备

UPLC-ESI-MS/MS 和 ACQUITY™ UPLC BEH C8 色谱柱(2.1mm×100mm×1.7μm)购置于美国 Waters 公司(Milford, MA, USA);UPW 制备系统(Purelab Ultra Analytic,英国 ELGA 公司);光化学反应器(上海比朗仪器有限公司),LPUV(广州泰普勒有限公司);紫外-可见分光光度计(DR5000,美国 HACH 公司);精密酸度计(PHS-3C,上海大普仪器有限公司).

1.3 色谱与质谱条件

使用 UPLC-ESI-MS/MS 对经 UV 光氧化处理后反应溶液中的二噁磷及其光氧化降解产物进行定性、(半)定量分析,ACQUITY™ UPLC BEH C8 色谱柱用于色谱分离.在全扫描(MS)模式下使用 ESI+和 ESI-同时采集数据,扫描的质荷比(*m/z*)范围设定为 45~350.为确定待测样品中降解/中间产物的分子结构,在子离子扫描模式下对各产物进行了碰撞诱导裂解(CID),并对 CID 能量进行了优化.

色谱条件:流动相由甲醇(流动相 A)和超纯水(流动相 B)组成,恒流速(0.2mL/min)洗脱;流动相洗脱梯度和样品测定循环时间经一系列优化后设定为:5%A 运行 6min,随后在 10min 内升至 100%A 并保持运行 5min,最后降至 5%A 并保持运行 3min;每次进样量为 10μL;色谱柱和样品室的温度分别设定为 35,25℃.

质谱条件:采用电喷雾离子源(ESI),且在 ESI+和 ESI-模式下同时进行扫描数据的采集;毛细管电压设定为 2.5kV;离子源温度和脱溶剂气(N₂)温度分别设定为 110 和 350℃;脱溶剂气(N₂)、锥孔气(N₂)和碰撞气(Ar)的流量分别设定为 500L/h、30L/h 和 0.12mL/min.

1.4 实验方法与程序

光照试验在光化学反应器内进行,环形石英玻璃管内加入 250mL 待处理的二噁磷水溶液,环形石英玻璃管中心轴线上安装一支发射波长为 253.7nm 的 LPUV,测得光照反应时的光通量为 1.18×10⁻⁷Einstein/s.

使用 UPW 制备浓度为 50mg/L 的二噁磷储备液,然后使用 UPW 将其进一步稀释成浓度为 5mg/L 的二噁磷水溶液.试验前,使用磷酸缓冲盐(2mmol/L)和

盐酸(1mol/L)将反应溶液的 pH 值缓冲调节至 7.0,光照过程中按设定时间间隔取样,置于 1.5mL 玻璃进样瓶中待测.若不能及时测定,将样品置于冰箱中冷藏.本研究的实验数据结果均使用 Origin 进行绘图分析.

2 结果与讨论

2.1 二嗪磷的光氧化降解动力学研究

天然水体和实际水处理中的 pH 值多近中性,且 pH=7.0 时的二嗪磷 UV 光氧化产物种类与生成及降解途径更具代表性^[12].因此,本研究使用 2mmol/L 的磷酸缓冲盐将二嗪磷水溶液(5mg/L)的 pH 值缓冲至 7.0,光照反应前分别向二嗪磷水溶液中加入 0.5, 10mg/L 的 H_2O_2 ,研究水溶液中的二嗪磷在以 LPUV 为光源条件下的降解反应动力学.

暗对照实验表明,二嗪磷(降低率均<3%)在一定浓度的 H_2O_2 溶液中可稳定存在.因此,光解和光催化降解是二嗪磷经 UV 光氧化处理后浓度降低的主要原因^[12].经单独 UV(0mg/L H_2O_2)和 UV/ H_2O_2 工艺(5, 10mg/L H_2O_2)处理后,水溶液中二嗪磷的浓度与光照时间的关系见图 1.

光氧化处理时,反应体系中二嗪磷的浓度(C/C_0)随光照处理时间的增加而逐渐降低(图 1).由于有机物的光氧化降解机理较为复杂,很难得到一个完全准确的动力学模型^[6].文献中多采用一级反应动力学($\ln(C/C_0)=kt$)对实验结果进行拟合,通过评估线性相关性的优劣,确定其反应是否符合一级反应动力学模型^[1,6,12-13].

本研究对不同 H_2O_2 加入量条件下溶液中二嗪磷浓度随光照时间的变化按一级反应动力学进行了拟合,一级反应线性相关系数均较好($r^2=0.996\sim 0.998$),表明二嗪磷在单独 UV 和 UV/ H_2O_2 工艺中的降解反应均符合一级反应动力学模型. H_2O_2 浓度为 0.5,10mg/L 时,二嗪磷的一级反应速率常数(k)分别为 0.0234,0.0301,0.0341 \min^{-1} .

由上述结果可知,二嗪磷在 UV/ H_2O_2 工艺中的降解速率较单独 UV 工艺中大.这是因为 UV 光照处理时, H_2O_2 的加入可促使反应体系中生成氧化性较强且无选择性的 $\cdot OH$,在 UV 光解和 $\cdot OH$ 氧化的双重作用下,二嗪磷的光氧化降解速率较单独 UV 光解时大^[6,10,13-14].当 H_2O_2 加入量由 5mg/L 增至 10mg/L

时,二嗪磷的降解速率出现大幅度提高,表明一定范围内增大 H_2O_2 浓度可促使反应体系中生成更多的 $\cdot OH$,使得二嗪磷的降解速率增大^[10-11,15].且 H_2O_2 的浓度由 0mg/L 增至 5mg/L 时, k 的增加量高于 H_2O_2 浓度由 5mg/L 增至 10mg/L 时的增加量.这是因为高浓度 H_2O_2 的加入,会导致反应体系中的 H_2O_2 与目标物二嗪磷之间形成光量子竞争关系,造成溶液中二嗪磷吸收的光量子数量减少.此外,高浓度 H_2O_2 的加入也会导致 H_2O_2 与 $\cdot OH$ 发生反应,生成反应活性相对较低的 $HO_2\cdot$ ^[10].但 H_2O_2 浓度由 5mg/L 增至 10mg/L 的过程中, H_2O_2 在 UV 光照反应体系中对农药降解的促进作用大于上述的负面作用.因此,在本研究加入的 H_2O_2 浓度范围内,二嗪磷的降解速率仍随加入到反应体系中 H_2O_2 浓度的增加而增大.相似的研究结果在先前文献中亦有报道^[10-11].

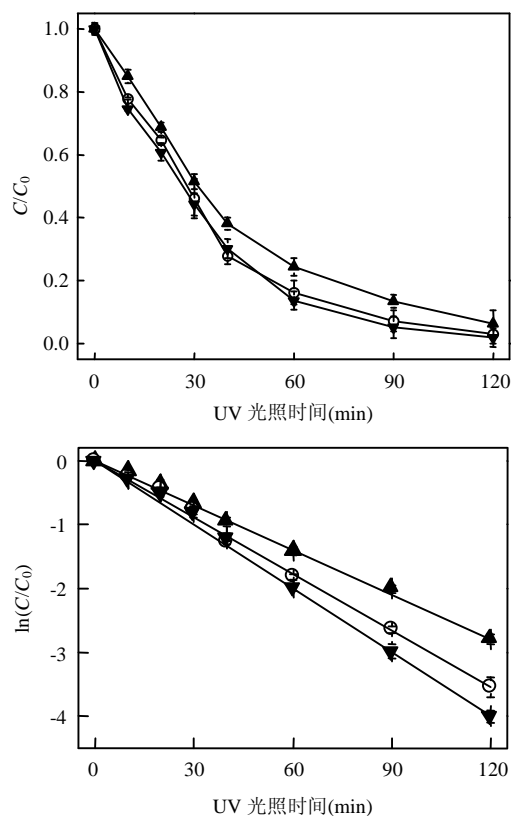


图1 不同 H_2O_2 加入量对二嗪磷浓度随 UV 光照时间变化的影响

Fig.1 Effect of different H_2O_2 dosages on variation of diazinon concentration with UV irradiation time
 \blacktriangle $C(H_2O_2)=0\text{mg/L}$ \circ $C(H_2O_2)=5\text{mg/L}$ \blacktriangledown $C(H_2O_2)=10\text{mg/L}$

2.2 二嗪磷溶液经光氧化处理后的 DOC 变化

溶解性有机碳(DOC)是一项评价水体有机污染

的综合性指标,常被用来表征和衡量水处理过程中的有机物去除效果或矿化程度^[14].为研究 UV 光氧化处理时反应体系中有有机物含量的降低或二嗪磷的矿化程度,本文对二嗪磷溶液中 DOC 随光照时间的变化关系和去除情况进行了研究.

由图 2 可知,相同光照时间条件下,溶液中 DOC 随 H₂O₂ 浓度的增加而逐渐降低;向二嗪磷水溶液中分别加入初始浓度为 0.5,10mg/L 的 H₂O₂,UV 光照处理 60min 时的 DOC 去除率分别为 5.7%,7.9%和 10.0%.此外,相同 H₂O₂ 加入量时,溶液的 DOC 随光照时间的增加亦呈现出持续降低的变化趋势.例如,UV 光照 H₂O₂ 浓度为 5mg/L 的二嗪磷水溶液 60 和 120min 时的 DOC 去除率分别为 7.9%和 16.0%.研究表明,二嗪磷在 UV/H₂O₂ 工艺中的矿化程度较单独 UV 工艺中高,在 UV/H₂O₂ 工艺中的矿化程度也随 H₂O₂ 初始浓度的增加而增大.

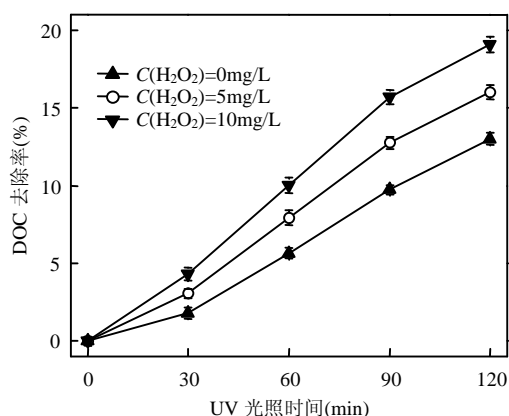


图2 不同 H₂O₂ 加入量对含二嗪磷水中的 DOC 去除率随 UV 光照时间变化的影响

Fig.2 Effect of different H₂O₂ dosages on variation of DOC remove ration in diazinon-bearing water with UV irradiation time

整体而言,UV 光照 3 个 H₂O₂ 初始浓度的二嗪磷水溶液时,DOC 的去除率均相对较低(图 2).例如,UV 光照 H₂O₂ 初始浓度为 0.5,10mg/L 的二嗪磷水溶液 120min 时的 DOC 去除率仅分别为 13.0%,16.0% 和 19.1%.上述结果表明,单独 UV 和 UV/H₂O₂ 工艺对水溶液中二嗪磷的矿化度均相对较低,二嗪磷在 2 种光氧化工艺中均未被有效矿化为 CO₂ 和 H₂O,而只是在光氧化作用下降解转化成为了小分子有机中间产物或降解产物^[22].在对含农药的水和废水进行处理时,尽管希望水中的农药

能够达到完全或较高的矿化度,但实际水处理运行过程中(尤其在含有大量 NOM 或 SOC 的条件下)却很难实现^[14].

因此,采用单独 UV 和 UV/H₂O₂ 工艺处理水中二嗪磷时,除关注二嗪磷母体的去除率外,还要考虑其降解产物的种类、生成量及随光照时间的变化关系.

2.3 二嗪磷光氧化降解产物的鉴定

本研究对 3 个 H₂O₂ 浓度(0.5 和 10mg/L)条件下 UV 光照前后的二嗪磷水溶液进行了测定分析.通过对光照前后反应溶液的总离子流图(TIC)进行对比分析,得到了二嗪磷溶液经光氧化处理后产生的新色谱峰(既产物峰).不同 H₂O₂ 加入量条件下,二嗪磷水溶液经 UV 光照处理 60min 时的提取离子色谱图(EIC)见图 3.

由图 3 可知,二嗪磷水溶液经单独 UV 和 UV/H₂O₂ 工艺处理 60min 时的降解产物种类存在较大差别.单独 UV 工艺处理后,共检出了二嗪磷及其 8 种主要光氧化降解产物.为便于后续讨论,将图 3(A)中 9 个色谱峰分别标记为 P1、P2、P3、P4、P5、P6、P7、P8 和 P9(二嗪磷).而同条件下,经 UV/H₂O₂ 工艺处理后的二嗪磷水溶液中共检出了 P1、P2、P5、P7、P8、P9(二嗪磷)和 P10 等 7 个色谱峰(图 3(B)),其中 P10 为经单独 UV 工艺处理后未检出的产物,但此工艺中未检出产物 P3、P4 和 P6.上述结果表明,UV 光照处理二嗪磷溶液时,H₂O₂ 的加入会影响二嗪磷 UV 光氧化产物的种类.研究表明,UV 光照处理时,H₂O₂ 的加入能显著地影响农药阿特拉津(atrazine)经不同途径的转化量^[11].

图 3 中色谱峰的停留时间(RT)及全扫描模式下采集的质谱(MS)信息见表 1.为准确推导二嗪磷光氧化产物的分子结构,本研究以全扫描模式下测得的 MS 色谱图中各色谱峰对应的分子离子或最强 *m/z* 碎片作为该物质的前级离子,在子离子扫描模式下对其进行 CID,得到了各色谱峰对应的二级质谱(MS/MS)信息.二嗪磷(P9)及产物 P7、P8、P10 仅在 ESI+模式下能测出,产物 P1、P2 仅在 ESI-模式下能测出,产物 P3、P4、P5、P6 在 ESI+和 ESI-模式下均有响应.

基于采集的色谱(图 3)和质谱信息(表 1),并结合文献报道^[12,16-17],推导出了二嗪磷溶液在单独 UV 和

UV/H₂O₂ 工艺中主要光氧化降解产物的分子结构 (表 1).

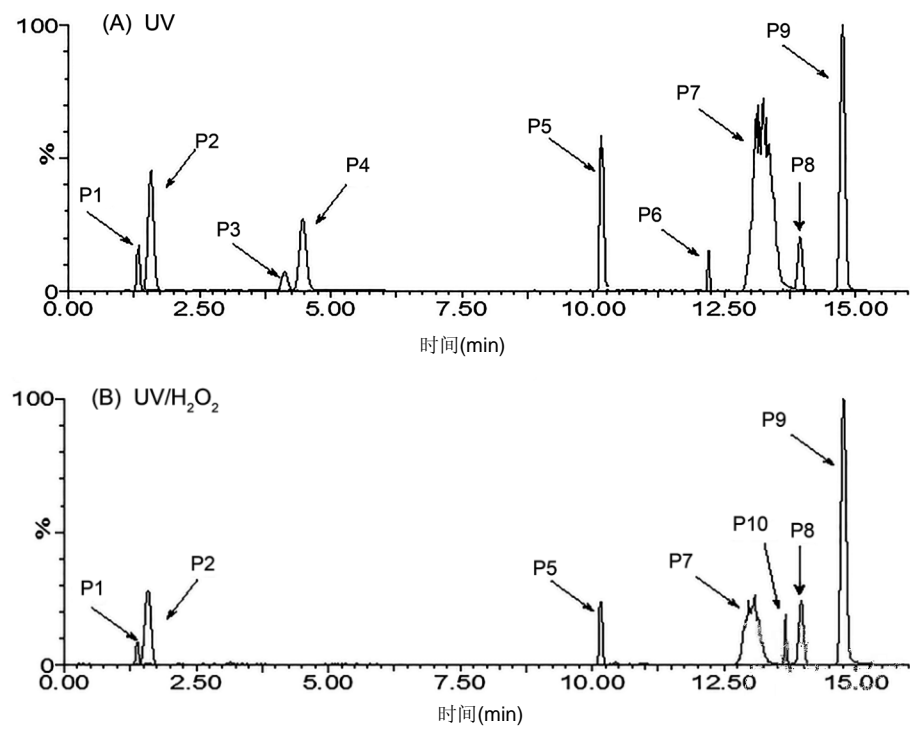


图 3 二嗪磷溶液经不同光氧化工艺处理 60min 时光氧化产物的提取离子色谱

Fig.3 The extracted ion chromatograms (EIC) of photo-degradation intermediates of diazinon solution at 60min of irradiation during different treatment processes

2.4 二嗪磷光氧化产物的生成

不同 H₂O₂ 加入量时,反应溶液中二嗪磷光氧化降解产物的浓度与 UV 光照处理时间的关系见图 4. 其中,各产物的峰面积是在优化后的子离子模式下,通过提取产物离子的 *m/z* 积分得到.

P1(DEP)在 3 个 H₂O₂ 浓度条件下的生成量不同,此结果与先前研究结果一致^[10].其中,H₂O₂ 浓度为 5mg/L 时的 DEP 生成量高于 H₂O₂ 浓度为 0 和 10mg/L 时的生成量.H₂O₂ 浓度为 0 和 10mg/L 时,溶液中 DEP 的浓度在光照 60min 时达到最大值;但当光照时间进一步增加时,其浓度却变化较小. 5mg/L H₂O₂ 初始加入量条件下,光照时间在 0~

40min 时, DEP 的浓度随光照时间的增加而增大;光照时间在 40~90min 时,DEP 的浓度变化较小;光照时间由 90min 增至 120min 时,DEP 浓度的增加幅度较大.

P2(DETP)为二嗪磷的主要光氧化产物之一^[10,17-18].单独 UV 工艺处理时,溶液中 DETP 的浓度随光照时间的增加而持续增大;而在 UV/H₂O₂ 工艺中,DETP 的浓度随光照时间的增加呈现出先增大后降低的变化趋势,且其浓度均在光照 40min 时达到最大,但 H₂O₂ 初始加入量为 5mg/L 时的 DETP 最大生成量稍大于 H₂O₂ 初始加入量为 10mg/L 时的最大生成量.

表 1 UV 和 UV/H₂O₂ 工艺中二嗪磷及其产物的色谱保留时间、MS 和 MS/MS 质谱图中主要 *m/z* 及建议分子结构
Table 1 Retention time (RT), *m/z* data of MS and MS/MS spectra, and structure of diazinon and proposed structure for its photo-degradation intermediates or products in sole UV and UV/H₂O₂ process

名称	RT (min)	分子质量 (Da)	分子离子 (<i>m/z</i>)	MS/MS 质谱数据 (ESI+, <i>m/z</i>)	MS/MS 质谱数据 (ESI-, <i>m/z</i>)	建议分子结构	检出处理工 艺类型
P1	1.37	154	153(M-)		153(M-),125,79		UV UV/H ₂ O ₂

续表 1

名称	RT (min)	分子质量 (Da)	分子离子 (<i>m/z</i>)	MS/MS 质谱数据 (ESI+, <i>m/z</i>)	MS/MS 质谱数据 (ESI-, <i>m/z</i>)	建议分子结构	检出处理工 艺类型
P2	1.60	170	169(M-)		169(M-) ,141,95,79		UV UV/H ₂ O ₂
P3	4.13	170	171(M+) 169(M-)	154,84,71	169(M-) ,126,108,85		UV
P4	4.48	170	171(M+) 169(M-)	154,136,108	169(M-) ,125		UV
P5	10.19	152	153(M+) 151(M-)	153(M+) , 137, 84, 70	151(M-) ,135,109,68		UV UV/H ₂ O ₂
P6	12.20	288	289(M+) 287(M-)	289(M+) ,261,233,215,153	287(M-) ,259,213,151		UV
P7	13.24	126	127(M+)	127(M+) , 110, 95, 93			UV UV/H ₂ O ₂
P8	13.94	304	305(M+)	305(M+) ,249,169,153			UV UV/H ₂ O ₂
P9	14.75	304	305(M+)	305(M+) ,169,153,125,97			diazinon
P10	13.65	288	289(M+)	289(M+) ,261,233,153			UV/H ₂ O ₂

注:表中加粗*m/z*碎片为对应物质在子离子模式下的前级离子。

P3、P4 和 P6 在二嗪磷水溶液经单独 UV 工艺处理后均有检出,但在 UV/H₂O₂ 工艺处理时未被检出(图 4).表明二嗪磷在 2 种光氧化工艺中具有不同的降解产物,因此二嗪磷在 2 种处理工艺中的降解途径与机理亦不相同。

不同 H₂O₂ 浓度条件下,反应溶液中 P5(IMP)的浓度均随光照处理时间的增加呈现出先逐渐增大后不断降低的变化趋势.有研究表明,在 LPUV 光照条件下,P5 会被氧化降解为产物 P3、P4 和 P7^[10,16,18].因此,二嗪磷水溶液在光照处理期间同时伴随着 P5 的生成与降解.处理初期,P5 的生成量大于其降解量,导致反应体系中 P5 的浓度随 UV 光照时间的增加

呈现出逐渐增大的变化趋势;处理一段时间后,P5 的生成量小于了其降解量,造成反应体系中 P5 的浓度随 UV 光照时间的增加而不断降低^[16].H₂O₂ 初始加入量为 0.5,10mg/L 时,P5 的浓度达到最大值时的光照时间分别为 40,30,20min,但 3 种条件下 P5 的最大浓度基本相同.上述结果表明,增大反应体系中 H₂O₂ 的加入量会加快二嗪磷转化为 P5 的速率,但未影响 P5 的最大生成量。

P7 在 3 个 H₂O₂ 初始加入量条件下均有生成,且光照 60min 内,其浓度均随光照时间的增加而增大;但光照时间进一步增加时,3 个 H₂O₂ 浓度条件下 P7 的浓度均变化较小。

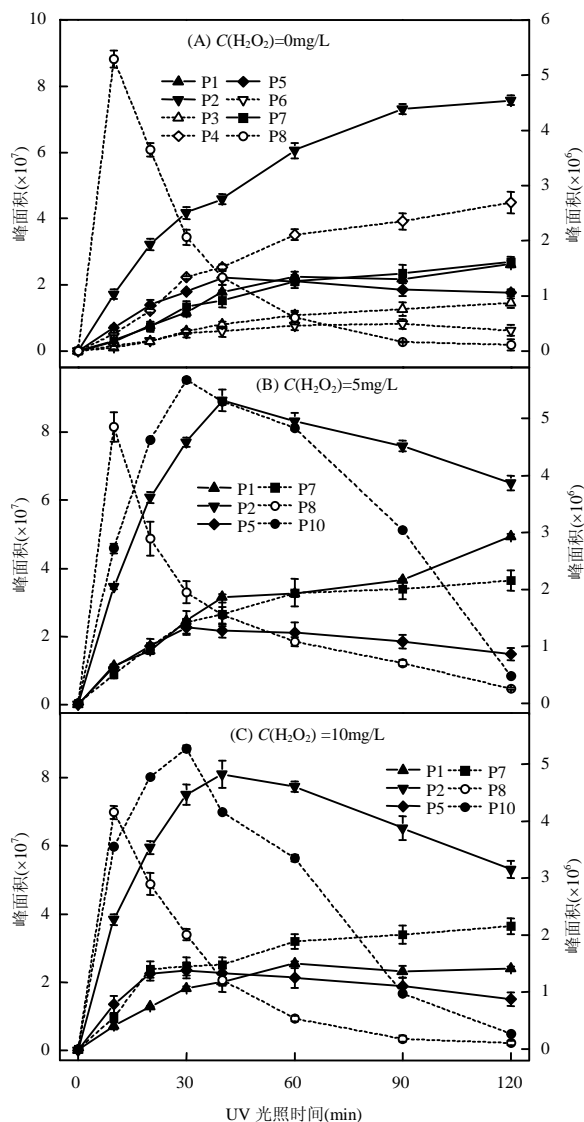


图4 不同 H_2O_2 加入量条件下二嗪磷降解产物随 UV 光照时间的变化关系

Fig.4 Photo-degradation intermediates or products of diazinon at different H_2O_2 dosing conditions versus UV irradiation time

实线使用左侧纵坐标,虚线使用右侧纵坐标

P8 在单独 UV 和 UV/ H_2O_2 工艺中均有生成,且浓度均在光照 10min 时达到最大值;当光照时间进一步增加时,P8 的浓度均随光照时间的增加而降低.此结果与先前研究结果一致^[19].

本研究中,二嗪磷溶液经单独 UV 工艺处理后未检出二嗪磷氧同系物 P10(diazoxon),但在 UV/ H_2O_2 工艺中检出了 P10^[10,14,20].反应体系中 P10 的浓度随光照时间的增加呈现出先增大后降低的变化趋势,最大浓度均出现在 UV 处理 30min 时.P10 在

5mg/L H_2O_2 初始加入量时的最大生成量稍高于 10mg/L H_2O_2 初始加入量时的最大生成量,但光照 30min 后, H_2O_2 初始加入量为 5mg/L 的反应体系中 P10 浓度的降低速度明显低于 H_2O_2 初始加入量为 10mg/L 时的降低速度.

综上所述,二嗪磷在单独 UV 和 UV/ H_2O_2 工艺中具有不同种类的降解产物,且同一种产物的生成量及随 UV 光照处理时间的变化幅度与趋势亦不完全相同.在 UV/ H_2O_2 工艺中, H_2O_2 的加入量未影响二嗪磷降解产物的种类,但对二嗪磷降解产物的生成量及其随光照时间的变化规律与趋势存在一定影响.

2.5 二嗪磷的光氧化降解途径

基于二嗪磷及其氧化产物的定性、(半)定量分析结果,并结合文献报道,本研究提出了 LPUV 光照条件下,水溶液中二嗪磷在单独 UV 和 UV/ H_2O_2 工艺中的光氧化降解途径(图 5).

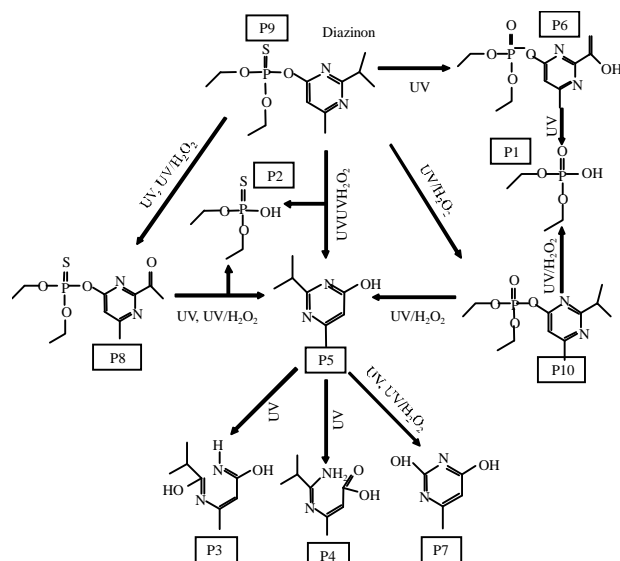


图5 二嗪磷在单独 UV 和 UV/ H_2O_2 工艺中的建议降解途径
Fig.5 Proposed degradation pathway of diazinon by sole UV and UV/ H_2O_2 processes

单独 UV 工艺处理时,水溶液中的二嗪磷有 3 个主要光氧化降解途径^[12].第一个途径为 P9(二嗪磷)分子中嘧啶环上相连的 P-O 键发生断裂,生成了产物 P5 和 P2(图 5).有研究表明,该反应在水解、光解或受·OH 攻击时均能发生^[16,21].P5 在 UV 光照作用下可转化为产物 P3、P4 和 P7^[10,16,18],其中 P3 和 P4 为嘧啶环的开环产物.第二个途径为二嗪磷分子中异

丙基(-CH(CH₃)₂)的第一个 C 发生羟基化(-OH), 转化为羟基化二嗪磷; 该中间产物分子中的 1-羟基-异丙基(-C(CH₃)₂OH) 发生氧化反应和脱羧反应转化为羟基化乙基衍生物, 进一步氧化后转化为 P8(二嗪磷甲基酮)^[16]. P8 分子中的二乙基硫代磷酸基团从嘧啶环上断裂, 伴随着 P2 和 P5 的生成, P5 的降解与上述二嗪磷的第一个降解途径相同. 第三个途径为硫代磷酸基团中 P=S 键的氧化置换(P=O), 生成了 P10^[16,19,21], 后经羟基化反应转化为羟基化产物, 进一步反应转化为羟基化乙基衍生物, 最后转化为 P6^[16,22], P6 分子中的二乙基磷酸基团从嘧啶环上断裂, 生成了 P1.

在 UV/H₂O₂ 工艺中, 二嗪磷的光氧化降解途径也主要有 3 个. 其中, 二嗪磷的 2 个降解途径与其在单独 UV 工艺中相似, 只是 P5 的进一步降解时仅生成了 P7. 二嗪磷在 UV/H₂O₂ 工艺中的第三个降解途径为二嗪磷硫代磷酸基团中的 P=S 键被氧化成 P=O 键, 生成了 P10, 此反应在文献中亦有报道^[10,14,20].

3 结论

3.1 二嗪磷水溶液在 LPUV 光照条件下的氧化降解反应符合准一级反应动力学模型, 二嗪磷在单独 UV 工艺中的降解速率较 UV/H₂O₂ 工艺中低, 且在 UV/H₂O₂ 工艺中的氧化降解速率随 H₂O₂ 浓度的增加而增大.

3.2 二嗪磷溶液经单独 UV 和 UV/H₂O₂ 工艺处理后的 DOC 去除率均较低, 表明 2 种工艺均不能有效地将二嗪磷矿化, 而只是将其氧化降解成不同种类的小分子中间产物或降解产物.

3.3 UV 光照处理条件下, 向二嗪磷溶液中加入 H₂O₂ 会显著地影响二嗪磷光氧化降解产物的种类及生成量, 二嗪磷水溶液经单独 UV 工艺处理后共检出了 8 种主要光氧化中间/降解产物, 而经 UV/H₂O₂ 工艺处理后的溶液中仅检出了 6 种主要光氧化中间降解产物, H₂O₂ 的加入及浓度还会显著地影响光氧化降解产物的生成量及随光照处理时间的变化趋势.

3.4 基于定性与(半)定量检测分析结果, 本研究确定了二嗪磷在单独 UV 和 UV/H₂O₂ 工艺中的主要降解产物种类及生成转化规律, 提出了二嗪磷在 2 种工艺中的可能降解途径, 二嗪磷发生的主要光氧化

降解反应类型为异丙基的氧化、硫代磷酸基团中 P=S 键的氧化置换(P=O)、二乙基硫代磷酸基团或二乙基磷酸基团从嘧啶环上的断裂及嘧啶环的氧化开环.

参考文献:

- [1] 刘玉灿, 苏苗苗, 张 岩, 等. 溶液制备过程引入的甲醇对阿特拉津 UV 光氧化速率和降解机理的影响 [J]. 化学学报, 2019, 77(1): 72-83. Liu Y C, Su M M, Zhang Y, et al. Influence rule of organic solvents methanol from sample preparation on degradation rate and mechanism of atrazine in UV-based oxidation processes [J]. Acta Chimica Sinica, 2019, 77(1): 72-83.
- [2] Wang D, Singhasemanon N, Goh K S. A review of diazinon use, contamination in surface waters, and regulatory actions in California across water years 1992-2014 [J]. Environmental Monitoring and assessment, 2017, 189(7): 310-316.
- [3] Ogasawara N, Matsushima M, Kawamura N, et al. Modulation of immunological activity on macrophages induced by diazinon [J]. Toxicology, 2017, 379: 22-30.
- [4] Velki M, Meyer Alert H, Seiler T B, et al. Enzymatic activity and gene expression changes in zebrafish embryos and larvae exposed to pesticides diazinon and diuron [J]. Aquatic Toxicology, 2017, 193: 187-200.
- [5] Parker A M, Lester Y, Spangler E K, et al. UV/H₂O₂ advanced oxidation for abatement of organophosphorous pesticides and the effects on various toxicity screening assays [J]. Chemosphere, 2017, 182: 477-482.
- [6] Real F J, Benitez F J, Acero J L, et al. Removal of diazinon by various advanced oxidation processes [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 2007, 82(6): 566-574.
- [7] Reddy P V L, Kim K H. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides [J]. Journal of Hazardous materials, 2015, 285: 325-335.
- [8] Oturan M A, Aaron J J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 44(23): 2577-2641.
- [9] Reddy P V L, Kim K H. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285: 325-335.
- [10] Shemer H, Linden K G. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3): 553-559.
- [11] Lekkerkerker Teunissen K, Benotti M J, Snyder S A, et al. Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 96: 33-43.
- [12] 刘玉灿, 段晋明, 李 伟. 溶液 pH 值对二嗪磷紫外光降解产物及降解途径的影响 [J]. 化学学报, 2015, 73(11): 1196-1202. Liu Y C, Duan J M, Li W. Influence of solution pH on photolysis intermediates and degradation pathway of diazinon during UV

- irradiation treatment [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2015,73(11):1196–1202.
- [13] Fadaei A M, Dehghani M H, Mahvi A H, et al. Degradation of organophosphorus pesticides in water during UV/H₂O₂ treatment: role of sulphate and bicarbonate ions [J]. *Journal of Chemistry*, 2012, 9(4):2015–2022.
- [14] Ikehata K, El-Din M G. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review [J]. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2006,5(2):81–135.
- [15] Clark K K, Mezyk S P, Abbott A, et al. Kinetic studies of the AOP radical-based oxidative and reductive destruction of pesticides and model compounds in water [J]. *Chemosphere*, 2018,197:193–199.
- [16] Kouloumbos V N, Tsipi D F, Hiskia A E, et al. Identification of photocatalytic degradation products of diazinon in TiO₂aqueous suspensions using GC/MS/MS and LC/MS with quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2003,14(8):803–817.
- [17] Sancho J V, Pozo Ó J, Ibáñez M, et al. Potential of liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the determination of pesticides and transformation products in water [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006,386(4):987–997.
- [18] Čolović M, Krstić D, Petrović S, et al. Toxic effects of diazinon and its photodegradation products [J]. *Toxicology Letters*, 2010,193(1):9–18.
- [19] Ku Y, Chang J L, Cheng S C. Effect of solution pH on the hydrolysis and photolysis of diazinon in aqueous solution [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1998,108(3/4):445–456.
- [20] Jonidi-Jafari A, Gholami M, Farzadkia M, et al. Application of Ni-doped ZnO nanorods for degradation of diazinon: Kinetics and by-products [J]. *Separation Science and Technology*, 2017,52(15): 2395–2406.
- [21] Souza A G, Cardeal Z L, Augusti R. Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS) monitoring of the photolysis of diazinon in aqueous solution: Degradation route and toxicity of by-products against *Artemia salina* [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2013,48(3):171–176.
- [22] Nakaoka Y, Katsumata H, Kaneco S, et al. Photocatalytic degradation of diazinon in aqueous solution by platinized TiO₂ [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2010,13(1–3):427–436.

作者简介: 刘玉灿(1986–),男,山东曹县人,讲师,博士,主要从事水中有机微污染物的定性、定量分析及迁移转化规律与机理方面的研究.发表论文 10 余篇.

《中国环境科学》获评“2014 中国最具国际影响力学术期刊”

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2019.0193

2014 年 12 月,中国环境科学学会主办的《中国环境科学》被评为“2014 中国最具国际影响力学术期刊”。

“中国最具国际影响力学术期刊”是《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司、清华大学图书馆、中国学术国际评价研究中心对我国 5600 余种中外文学术期刊,根据总被引频次、影响因子、被引半衰期等计算出的国际影响力综合评价指标 CI 进行排序,遴选出的排名前 5%的期刊.获评“中国最具国际影响力学术期刊”的科技类期刊共 175 种。

自 2012 年开始此项评选以来,《中国环境科学》已连续 3 年获此殊荣。

《中国环境科学》编辑部