

高频超声降解对硫磷的反应动力学及机理

姚娟娟¹, 高乃云¹, 郭洪光¹, 张媛²

(1. 同济大学 污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092;

2. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要: 研究了高频超声降解水溶液中对硫磷的反应动力学以及机理。引入拟一级反应动力学模型以及响应面方法对对硫磷初始浓度、超声功率以及频率对对硫磷降解效果的影响进行评估。经过响应面实验设计和实验以及对拟合的二次模型分析发现, 拟合模型显著($P = 0.0002$), 且拟合不足不显著($P = 0.1136$), 相关系数平方 $R^2 = 0.9733$, 表明模型具有较好的回归性。对于对硫磷降解拟一级动力学表观速率系数具有显著性影响的一次项为超声功率值以及对硫磷的初始浓度值, 二次项为超声频率值, 交互项均不显著。在实验研究的超声功率、频率以及对硫磷初始浓度范围内, 对硫磷降解拟一级动力学表观速率系数随超声功率的增大而减小, 随初始浓度的增大而减小, 并且存在一个最优的降解频率。

关键词: 有机污染物; 高频超声降解; 对硫磷; 反应动力学; 响应面方法

中图分类号: X131.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2009)04-0123-06

The Mechanism and Kinetics of Parathion Degradation under High Frequency Ultrasonic Irradiation

YAO Juan-juan¹, GAO Nai-yun¹, GUO Hong-guang¹, ZHANG Yuan²

(1. State Key laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China; 2. Key Laboratory for Ecological Environment of Three Gorges Reservoir Area, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: The mechanism and kinetics of parathion degradation was investigated under high frequency ultrasonic irradiation in aqueous solution. The pseudo-first-order kinetic model and the response surface methodology (RSM) were proposed to evaluate the effect of ultrasonic frequency, power and initial concentration on sonochemical degradation of parathion. With the response surface experiments and quadratic fitting model, it was clearly indicated that the quadratic model was significant ($P = 0.0002$) and the lack of fit was not significant ($P = 0.1136$). The R^2 of the model was 0.9733. Ultrasonic power, initial concentration and the square of ultrasonic frequency were significant items for the model. And it was also indicated that there was an optimal frequency for parathion degradation with the operating conditions and the degradation rate of parathion was found to decrease with increase of initial concentration and decrease of power.

Key words: organic pollutants; high frequency ultrasonic irradiation; parathion; kinetics; response surface methodology

收稿日期: 2009-03-12

基金项目: “十一·五”国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B06); 科技部重点项目(Grant No. 2008ZX07421-002)

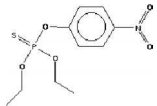
作者简介: 姚娟娟(1982), 女, 博士研究生, 主要从事饮用水处理技术研究, (E-mail) yjj2002.163@163.com。

高乃云(联系人), 女, 教授, 主要从事饮用水处理技术和建筑给排水研究, (E-mail) gaonaiyun@sina.com。

有机磷农药被广泛地用于农业以及林业生产,并且在地表水和地下水中均有检出,浓度范围在 ng/L 到 μg/L 不等^[1-3]。公众对于环境中有机磷农药的担忧主要是基于其可以无选择性地抑制神经系统中的乙酰胆碱酯酶(AChE)。由于大多数的有机磷农药含有磷硫双键(P= S),当其迁移到地表水体中后,P= S 能被天然的氧化剂(如氧气,太阳光中的紫外线等)氧化生成相应的 P= O 结构。以对硫磷

为例,大量的研究发现对氧磷比其母体对硫磷具有更强的 AChE 抑制能力^[4-5]。在饮用水处理流程中,原水中可能含有的具有 P= S 结构的有机磷农药,能在氯消毒的同时被快速地氧化为毒性更强的相应的含 P= O 结构的中间产物^[6-8]。因此研究有机磷农药的降解方法以及其有影响因素之间的关系显得十分重要。对硫磷是一种典型的有机磷农药,其化学结构式以及相关的物化性质如所示表 1。

表 1 对硫磷化学结构式以及相关的物化性

化合物名称	分子结构	分子量	辛醇-水分配系数 ^[8]	饱和蒸气压 ^[8] /mm Hg (20 °C)	溶解度 ^[8] /(mg • L ⁻¹)(20 °C)
对硫磷		291.26	3.83	3.78×10^{-5}	11

近年来,超声降解作为一种新兴的高级氧化工艺受到研究者越来越多的关注^[9-13]。超声降解水溶液中的有机物污染物的主要依靠超声场中产生的空化泡在爆炸瞬间产生的上千度的高温以及几百个大气压的高压,从而产生有利于化学氧化的微环境。

响应面方法(response surface methodology, RSM)是一种综合实验设计和数学建模的优化方法。响应面法是用简单的函数形式来描述系统输入变量与响应输出之间的复杂关系,从而代替复杂模型进行有效地分析计算。响应面法原理是当某点周围一定数量点的实际响应值已知时,通过某种方式建立一个超曲面。在充分靠近这个点的区域内,可用该曲面代替实际响应关系进行复杂计算。由于响应面法具有实验次数少、精密度高、预测性能好等优点,目前已经在众多环境领域得到广泛应用^[14-16]。研究的目标:首次采用响应面方法研究超声功率以及对硫磷初始浓度对降解效果的影响,并从机理上进行阐述。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

对硫磷(99%, purity)以及对氧磷(99%, purity)购自 Dr. Ehrenstorfer 公司(German)。二氯甲烷(residue analysis, ≥99.9%)以及内标三磷酸苯酯(> 99%)购自 Sigma-Aldrich 公司。其它的试剂均为分析纯,在使用时未经进一步纯化。实验中的所用溶液用 Milli-Q 超纯水配置。

1.2 试验与分析方法

超声反应器由超声波发生器、超声波换能器以及反应容器组成。超声发生器的频率为 670 kHz,

输出功率为 0~ 100 W 可调(中科院声学研究所)。超声反应在一个开放的不锈钢圆筒中进行(内径 Φ= 10.0 cm, H = 20.0 cm),不锈钢的圆筒的底部直接与超声换能器相连,并且连接部位采用聚四氟乙烯 O 型圈密封。不锈钢圆筒至于水浴系统中(如图 1 所示),实验反应的温度控制在 20.0 ± 1 °C。在所有的实验中,对硫磷反应溶液均为现场配置,体积均为 300.0 mL。初始 pH 值用 1.0 M HCl 和 1.0 M NaOH 调至 7.0 (±0.05)。在预定的反应时间点取样并立即进行分析。

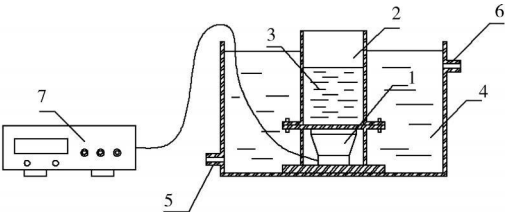


图 1 反应装置图

1. 超声换能器; 2. 不锈钢反应桶; 3. 反应液; 4. 水浴; 5. 冷却水进口; 6. 冷却水出口; 7. 超声发生器

对硫磷以及对氧磷的定量分析采用液液萃取-气相色谱/质谱法。液液萃取的过程如下: 5.0 mL 水样中加入,内标 200 μg/L,混匀后,再加入 1.0 mL 二氯甲烷进行萃取。萃取液采用岛津 GC/MS-Q P2010 气相色谱-质谱仪进行分析。GC 分析条件: 样品进样量 1.0 μL; RTX-5MX 毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 载气为高纯氮(纯度> 99.999%), 流速 1.5 mL/min。升温程序如下: 初始温度 40.0 °C, 保持 1 min; 以 25.0 °C/min 的速度升温至 200.0 °C, 以 10.0 °C/min 的速度升温至 220.0 °C, 再以 30.0 °C/min 的速度升温至 270.0 °C, 保持 5.0 min。MS 分析条

件: 电子轰击能为 70 eV, EI 源温度 200.0 ℃; 选择离子模式(SIM)。

2 结果与讨论

2.1 实验设计以及模型的建立

对硫磷初始浓度、超声功率以及频率是影响对硫磷降解效果的 3 个重要因素。研究中引入拟一级反应动力学模型以及响应面方法对上述 3 个因素对对硫磷降解效果的影响进行评估。

拟一级动力学模型可描述为:

- dci/dt = kappct (1)

对 Eq. (1) 左右两边进行积分并整理后得

ln c/c0 = - kapp t (2)

其中 kapp 为表观速率参数, c0 为对硫磷的初始浓度, ct 为 t 时刻对硫磷的浓度。

实验中按照 Box- Behnken 的方法设计了 3 因素 3 水平共 15 个实验点的实验方案(如表 3 所示)。图 2 以三维空间立方体的形式展示了 3 个因子 3 水平的 Box- Behnken 设计的试验计划示意图。整个试验由下面两部分试验点构成: 1) 边中心点, 用白色点表示。除了一维自变量坐标为 0 外, 其余维度的自变量坐标皆为 ±1。在 3 个因子情况下, 共 12 个边中心点。2) 中心点, 用黑色点表示。各点的三维坐标皆为 0。中心点的实验重复 3 次, 以消除试验误差。

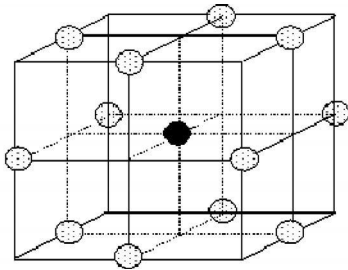


图 2 3 因子 3 水平的 Box Behnken 设计的试验计划示意图

实验因素水平和编码见表 4。考虑变量有超声波的频率、功率以及对硫磷初始浓度, 对硫磷的拟一级动力学表观速率参数 kapp 为响应值。根据 Weierstress 多项式最佳逼近定理, 任何类型的函数都可用多项式逼近。因此根据多项式回归分析对实验数据进行拟合, 可得到二次多项式, 它是一个描述响应变量(因变量)与自变量(操作条件)关系的经验模型:

Y = B0 + ∑ βiXi + ∑ ∑ βijXiXj + ∑ βiXi^2 (3)

式中, Y 为预测响应值, B0, B1 和 Bi 分别是偏移项、线性偏移和二阶偏移, βij 是交互作用系数, Xi 为自变量编码值, 它同自变量实验水平实际值 xi 的换算公式如下:

Xi = (xi - xi,0)/(xi,+ - xi,-) (4)

式中, xi,0, xi,+ 和 xi,- 分别表示自变量在编码水平为 0, 1 和- 1 时的实际值。

根据式(2) 所示, 以表 3 中第一组实验为例, 取超声反应前 30 min 的数据, 采用 Origin 8.0 软件进行拟合(如图 3 所示)。注: 表 4 中其余 14 组试验的 kapp 均由同样的方法得出)。

表 3 Box Behnken 设计及其实验结果

试验序号	编码值			Kapp/min	
	X1	X2	X3	实验部分	
				实验值	拟一级动力学 R²
1	- 1	- 1	0	0.033	0.992
2	1	- 1	0	0.028	0.99
3	- 1	1	0	0.137	0.987
4	1	1	0	0.121	0.985
5	- 1	0	- 1	0.115	0.994
6	1	0	- 1	0.097	0.997
7	- 1	0	1	0.070	0.997
8	1	0	1	0.058	0.989
9	0	- 1	- 1	0.070	0.995
10	0	1	- 1	0.246	0.991
11	0	- 1	1	0.052	0.992
12	0	1	1	0.163	0.989
13	0	0	0	0.095	0.993
14	0	0	0	0.108	0.994
15	0	0	0	0.104	0.996

表 4 实验因素水平及编码

变量	单位	参数		编码水平		
		未编码	编码	- 1	0	1
频率	kHz	x1	X1	400	600	800
功率	W	x2	X2	33.33	66.67	100
初始浓度	μmol	x3	X3	0.8	3	5.2

3.2 响应面分析的结果

运用 Design Expert 7.1.6 统计软件对响应值进行回归分析。二次多项式模型预测值与真实值结果的对比结果如图 4 所示, 数据点均分布于 45° 线周围, 表明模型预测值能较好的模拟实验的真实值。以超声降解对硫磷的拟一级动力学表观速率参数为

响应值建立的二次回归模型如式(6)所示。 Y_1 即为拟一级动力学表观速率参数, X_1 、 X_2 、 X_3 分别代表了超声频率、功率以及对硫磷初始浓度 3 个变量的编码值。两两影响因素对超声降解对硫磷一级动力学参数的响应面与等高线图如图 5 所示。

$$Y_1=0.10-6.500E-003X_1+0.060X_2-0.023X_3-2.750E-003X_1X_2+1.500E-003X_1X_3-0.016X_2X_3-0.035X_1^2+0.013X_2^2+0.018X_3^2$$

(5)

对拟合的二次多项式模型进行方差分析(ANOVA)结果显示(如表 5 所示),模型显著($P=0.000\ 2$, 小于 0.05),拟合不足不显著($P=0.113\ 6$, 大于 0.1),表明回归效果较好。而模型回归的离均差平方和与修正总误差的离均差平方和相当接近,说明模型拟和程度较好。模型相应的相关系数平方 $R^2=0.973\ 3$ 以及修正相关系数平方 $R^2=0.925\ 3$,也证明了独立变量之间的相关性较好。对拟合的二次多项式模型分析发现,对于对硫磷降解拟一级动力学表观速率参数具有显著性影响的一次项为超声功率以及对硫磷的初始浓度,二次项为超声频率,交互项均不显著。

互项均不显著。

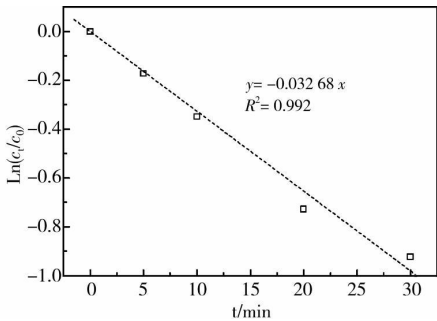


图 3 第一组实验中 k_{app} 的拟合计算

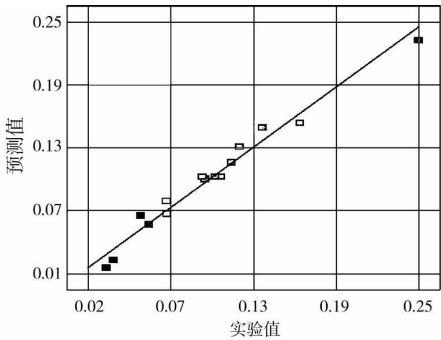


图 4 模型预测值与实验值

表 5 模型的 ANOVA 分析

来源	离均差平方和	自由度	均方	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值
模型	4.186E-02	9	4.651E-03	20.264	0.002 0
X_1 频率	3.380E-04	1	3.380E-04	1.473	0.279 1
X_2 功率	2.928E-02	1	2.928E-02	127.568	< 0.000 1
X_3 初始浓度	4.301E-03	1	4.301E-03	18.739	0.007 5
X_1X_2	3.025E-05	1	3.025E-05	0.132	0.731 4
X_1X_3	9.000E-06	1	9.000E-06	0.039	0.850 8
X_2X_3	1.056E-03	1	1.056E-03	4.602	0.084 8
X_1^2	4.566E-03	1	4.566E-03	19.893	0.006 6
X_2^2	5.846E-04	1	5.846E-04	2.547	0.171 4
X_3^2	1.174E-03	1	1.174E-03	5.116	0.073 2
误差	1.148E-03	5	2.295E-04		
拟合不足	1.059E-03	3	3.530E-04	7.963	0.113 6
纯误差	8.867E-05	2	4.433E-05		
总误差	4.301E-02	14			

注: $R^2=0.973\ 3$, Adj $R^2=0.925\ 3$

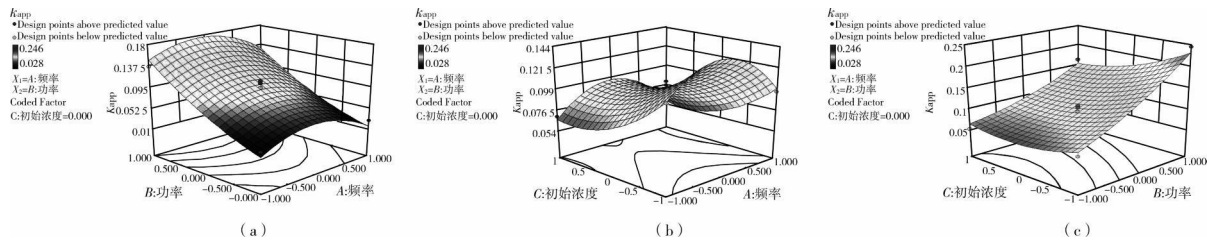


图 5 两两影响因素对超声降解对硫磷一级动力学参数的响应面与等高线图

3.3 机理分析

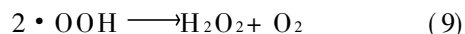
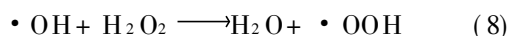
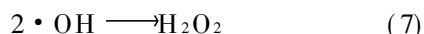
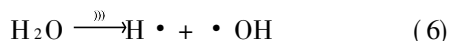
大量研究发现在超声的作用下, 水溶液中会出现 3 个不同的反应区域。1) 空化泡内部, 在空化泡爆炸的瞬间, 这里会产生的上千度的高温以及几百个大气压的高压。进入空化泡的水分子在这样极端的反应条件下会均裂为羟基自由基以及原子氢, 如式(6)所示。同样水溶液中的挥发性有机物质也会进入空化泡内部, 在空化泡爆炸瞬间经历热裂解或燃烧。2) 空化泡的气/液界面, 尽管在空化泡爆炸瞬间, 这一区域的温度远不如空化泡内部高, 但这一区域的温度变化梯度较大。同时这一区域也存在高浓度的羟基自由基^[17]。溶液中不挥发的憎水性有机物会向这一区域集结, 从而经历羟基自由基的氧化。3) 主体溶液中, 有机污染物在这一区域与扩散到主体溶液中的羟基自由基以及原子氢进行反应^[18]。

因此超声降解有机物主要通过 2 条不同的途径, 即羟基自由基氧化和热解。憎水性并且具有挥发性的物质有向空化泡聚集的趋势, 甚至进入空化泡中, 因而其降解主要发生在空化泡的气/液界面以及空化泡内, 降解途径主要是依靠羟基自由基氧化和热解反应。而对于亲水性且不挥发的物质, 其降解主要发生在主体溶液中, 降解途径主要是依靠从空化泡气/液界面扩散到溶液中的羟基自由基的氧化作用^[18]。对硫磷由于具有较低的饱和蒸汽压以及较高的辛醇-水分配系数, 因而很难进入空化泡内部。因此, 可以推断超声降解对硫磷主要依靠自由基的氧化作用。

从图 5 可知超声功率对一级动力学反应参数 k_{app} 的影响显著。在所研究的对硫磷的初始浓度以及超声功率范围内, 在对硫磷的初始浓度以及频率相同的情况下, k_{app} 随超声波输出功率的增大而增大。这主要是由于随着超声功率的增大, 在单位时间内能产生更多的空化泡, 空化效应也随之增强, 因而降解效果明显提高。

同时, 也可看在实验研究的超声频率范围内, 存在一个最优的对硫磷降解频率。这主要是由于随着超声频率的增大, 空化泡共振半径以及破灭时间减小^[19]。在较低的频率作用下, 由于空化泡的半径较大, 因此破灭更加剧烈, 从而在空化点产生更高的局部高温和高压, 更有利于进入空化泡内部的 H_2O 的均裂, 产生更多的 $\cdot OH$ 。但是空化泡较长的生长时间以及破灭时间使得超声空化产生的高活性的自由基更容易在空化泡的气/液界面上重组或者是被捕获, 见反应式(7)–(9)^[20-21], 而 $\cdot OOH$ 的氧化活性远不及 $\cdot OH$ 。而在较高的超声频率作用下, 尽管空

化泡的破灭过程不如低频时那样剧烈, 但是空化过程的周期缩短, 在单位时间内能产生更多的超声空化效应。因此, 超声频率对对硫磷一级动力学参数的影响受多个因素控制。



值得注意的是, 在超声功率相同的情况下, k_{app} 随对硫磷的初始浓度的增大而减小, 表明超声降解对硫磷并不是单纯一级动力反应。

4 结 论

经过响应面实验设计和实验以及对拟合的二次模型分析发现, 模型显著 ($P = 0.000\ 2$, 小于 0.05), 拟合不足不显著 ($P = 0.113\ 6$, 大于 0.1), 表明回归效果较好。而模型回归的离均差平方和与修正总误差的离均差平方和相当接近, 说明模型拟和程度较好。模型相应的相关系数平方 $R^2 = 0.973\ 3$ 以及修正相关系数平方 $R^2 = 0.925\ 3$, 也证明了独立变量之间的相关性较好。对拟合的二次多项式模型分析发现, 对于对硫磷降解拟一级动力学表观速率参数具有显著性影响的一次项为超声功率以及对硫磷的初始浓度, 二次项为超声频率, 交互项均不显著。

在实验研究的超声功率、频率以及对硫磷初始浓度范围内, 对硫磷降解拟一级动力学表观速率参数随超声功率的增大而减小, 随初始浓度的增大而减小, 并且存在一个最优的降解频率。

参考文献:

- [1] RAGNARSDOTTIR K V. Environmental fate and toxicology of organophosphate pesticides [J]. Journal of the Geological Society, 2000, 157(4): 859-876.
- [2] ZULIN Z, HUASHENG H, XINHONG W, et al. Determination and load of organophosphorus and organochlorine pesticides at water from Jiulong River Estuary, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 45(12): 397-402.
- [3] LIESS M, SCHULZ R, LIESS M H D, et al. Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams [J]. Water Research, 1999, 33(1): 239-247.
- [4] TIAN F, WU X, PAN H, et al. Inhibition of protein kinase C protects against paraoxon mediated neuronal cell death [J]. NeuroToxicology, 2007, 28(4): 843-849.

- [5] MONNET-TSCHUDI F, ZURICH M, SCHILTER B, et al. Maturation dependent effects of chlorpyrifos and parathion and their oxygen analogs on acetylcholinesterase and neuronal and glial markers in aggregating brain cell cultures [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2000, 165(3): 175-183.
- [6] OHNO K, MINAMI T, MATSUI Y, et al. Effects of chlorine on organophosphorus pesticides adsorbed on activated carbon: Desorption and oxon formation [J]. Water Research, 2008, 42(6/7): 1753-1759.
- [7] LAIRD J W A D. Abiotic transformation of chlorpyrifos to chlorpyrifos oxon in chlorinated water [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(2): 261-264.
- [8] AGENCY U S E P. Health effects assessment for parathion. EPA/ 600/ 8 88/ 047 [M]. Cincinnati, OH: Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, 1988.
- [9] INOUE M, MASUDA Y, OKADA F, et al. Degradation of bisphenol a using sonochemical reactions [J]. Water Research, 2008, 42(6/ 7): 1379-1386.
- [10] SONG W, O' SHEA K E. Ultrasonically induced degradation of 2-methylisoborneol and geosmin [J]. Water Research, 2007, 41(12): 2672-2678.
- [11] GOEL M, HONGQIANG H, MUJUMDAR A S, et al. Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds: a comparative study [J]. Water Research, 2004, 38(19): 4247-4261.
- [12] VASSILAKIS C, PANTIDOU A, PSILLAKIS E, et al. Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions: degradation pathways and biodegradability [J]. Water Research, 2004, 38(13): 3110-3118.
- [13] HAMDAOUI O, NAFFRECHOUX E. Sonochemical and photsonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(6): 981-987.
- [14] RODRIGUES C S D, MADEIRA L M, BOAVENTURA R A R. Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3): 987-994.
- [15] ARSLAN-ALATON L, TURELI G, OLMEZ-HANCI T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 2009, 202(2/3): 142-153.
- [16] AHMADI M, VAHABZADEH F, BONAKD-ARPOUR B, et al. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 123(1-3): 187-195.
- [17] GUTIERREZ M, HENGLEIN A, IBANEZ F. Radical scavenging in the sonolysis of aqueous solutions of iodide, bromide, and azide [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1991, 95(15): 6044-6047.
- [18] MICHAEL R. HOFFMANN I H A R. Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1996, 3(3): 163-172.
- [19] BECKETT M A, HUA I. Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(15): 3796-3802.
- [20] TORRES, A R, PETRIER, et al. Bisphenol a mineralization by integrated ultrasound and iron (II) treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(1): 297-302.
- [21] NEPPOLIAN B, JUNG H, CHOI H, et al. Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: the role of coupled fenton process and persulphate ion [J]. 2002, 36 (19): 4699-4708.

(编辑 王秀玲)