

文章编号: 1000-582X(2010) 06-013-07

水中离子对超声降解 2 种有机磷农药的影响机理

姚娟娟, 高乃云, 王成金

(同济大学 污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 考察了水中离子对超声降解 2 种有机磷农药(乐果、对硫磷)的影响。在试验研究的条件范围内, 超声降解对硫磷以及乐果均符合拟一级动力学模型。随着离子强度的增大, 对硫磷以及乐果的降解速率先增大后减小。当离子强度为 0.01 mol 时, 对硫磷和乐果的降解速率分别提高了 7.2% 和 18.6%, 离子强度对超声降解乐果的影响比对硫磷显著。 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 在 0.1 mmol 水平即对 2 种有机磷农药的降解均产生促进作用, 且 Fe^{2+} 的催化效果更加明显。 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的促进作用随 2 种离子浓度的增大呈现出先增大后减小的趋势。 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 以及 Cl^- 在 1 mmol 水平即对超声降解两种有机磷农药具有抑制作用, 且抑制作用的强弱表现为: $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。0.1 mmol Br^- 对超声降解 2 种有机磷农药均存在促进作用, 且随 Br^- 浓度的增大而增强。

关键词: 对硫磷、乐果、超声降解、离子

中图分类号: X131

文献标志码: A

Effect mechanism of ions on sonolytic degradation of two organophosphorus pesticide

YAO Juan-Juan, GAO Nai-yun, WANG Cheng-jin

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse,
Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

Abstract: The effect of ions on sonolytic degradation of two typical organophosphorus pesticides (parathion and dimethoate) is investigated. In experimental condition ranges, both the parathion and dimethoate degradation conform to pseudo first-order kinetic model. With the increasing of ionic strength, the degradation rate of parathion and dimethoate increases at first then decreases. When the ionic strength is 0.01 mol, the degradation rate of parathion and dimethoate increase by 7.2% and 18.6% respectively. The effect of ionic strength on dimethoate degradation is more significant compared to parathion. The reducible cations Fe^{2+} and Mn^{2+} at level of 0.1 mM have an obvious catalytic effect on both parathion and dimethoate degradation, and the catalytic effect of Fe^{2+} is more obvious than Mn^{2+} . The catalytic effect of Fe^{2+} and Mn^{2+} increases firstly but then decreases with the increase of the cations levels. The CO_3^{2-} , HCO_3^- , and Cl^- at the level of 0.01M exhibit inhibitory effect on both parathion and dimethoate degradation, and their inhibition degrees follow the order of $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$. But only 1mM of Br^- has an obvious catalytic effect both on parathion and dimethoate degradation, and the effect increases with the increasing Br^- level.

Key words: parathion; dimethoate; sonolytic degradation; ions

收稿日期: 2009-12-24

基金项目: 国家科技重大专项资助项目(2008ZX07421-002, 2008ZX07421-004); “十一五”国家科技支撑计划资助项目(2006BAJ08B06); 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2008AA06A412)

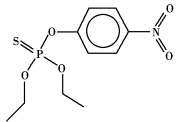
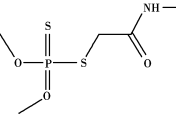
作者简介: 姚娟娟(1982-), 女, 同济大学博士研究生, 主要从事饮用水处理技术方向研究, (E-mail) yjj2002.163@163.com。

有机磷农药作为有机氯农药的替代品, 由于其广谱性和高效性, 而被广泛地用于农业以及林业生产。有机磷农药的毒性基于其无选择性地抑制生物体内的乙酰胆碱酯酶(AChE), 从而造成神经功能紊乱^[1]。有机磷农药在水环境中的降解主要依靠水解作用, 具有较长的半衰期^[2]。虽然农业部已经在 2007 年就对有机磷农药的使用做了相应的限制规定^[3], 但在中国大部分地区的水体中, 有机磷农药仍有检出^[4-5]。

作为水处理高级氧化的一个重要分支, 超声降解水溶液中的有机物污染物主要是依靠超声场中的空化作用^[6-7]。研究发现, 超声空化泡表面存在的超临界水层对酯类的水解具有很强的促进作用^[8-10]。因此, 研究超声降解有机磷酸类农药具有一定的前景。考虑到化合物的亲疏水性对超声降解的影响较大^[11], 研究选用溶解度以及辛醇-水分配系数存在显

著差异的 2 种典型的有机磷农药——对硫磷和乐果进行。其化学结构式以及相关的物化性质如表 1 所示。近年来国内外关于超声降解上述 2 种有机磷农药的机理研究文献较少。Wang 等人研究超声和纳米材料协同降解对硫磷的效果^[12-14]; Liu 等人研究了超声和 O₃ 联用对废水中乐果的降解效果及影响因素^[15-16], 但均未对单独的超声降解的机理展开深入研究。笔者前期的研究发现, 对硫磷的超声降解受超声的频率和功率的影响^[17], 降解反应主要发生在超声空化泡的气液界面上, 以羟基自由基氧化和水解为主^[18-19]。而最新的研究显示, 水体中的离子会对发生空化泡的气液界面上在有机物降解产生影响^[20-21]。因此, 笔者重点研究水体中常见的离子对超声降解 2 种有机磷农药的影响, 并讨论其内在机理, 为超声降解复杂水体中的有机磷农药提供一定的参考^[22-23]。

表 1 2 种有机磷农药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	饱和蒸汽压/Pa	溶解度(20 ℃) /(mg · L) ⁻¹
对硫磷		291.26	3.83	5.0 × 10 ⁻³ (20 ℃)	11
乐果		229.26	0.78	1.1 × 10 ⁻³ (25 ℃)	25 000

1 材料与方法

1.1 主要试剂

对硫磷(99%, purity), 对氧磷(99%, purity), 乐果(99%, purity) 以及氧乐果(99%, purity) 购自德国 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, 购自国药集团化学试剂有限公司。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^[17]。超声发生器的频率为 600 kHz, 输入电功率为 100 W(中科院声学研究所东海站)。在所有的实验中, 反应溶液均现场配置, 体积为 300.0 mL。反应温度控制在 20(±1.0)。在预定的

反应时间点取样并立即进行分析。对硫磷、乐果的定量分析采用液液萃取-气相色谱/质谱法^[17]。所有数据点均为 3 次实验取平均, 实验误差小于 7%。

2 结果与讨论

2.1 水体中离子强度对超声降解 2 种有机磷农药的影响

研究中引入拟一级反应动力学模型考察水体中的离子强度对超声降解 2 种有机磷农药的影响(如图 1 所示)。

拟一级动力学模型

$$-\frac{dc_t}{dt} = k_{app}c_t,$$

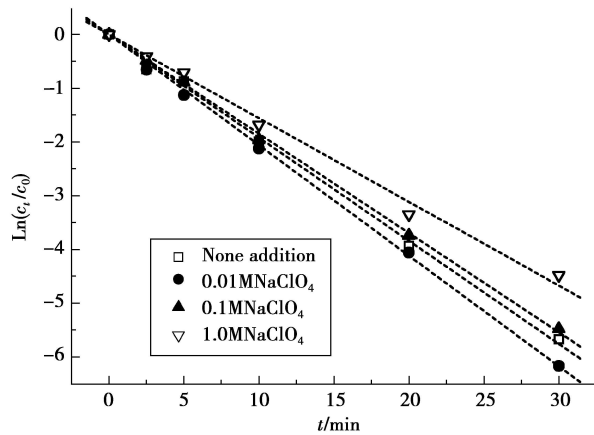
(1)

对式(1)进行积分并整理后得

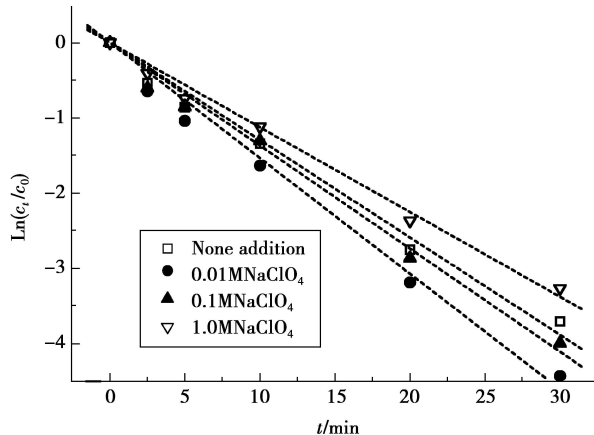
$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -k_{app}t.$$

(2)

其中 k_{app} 为表观速率常数, c_0 为有机磷农药的初始浓度, c_t 为 t 时刻有机磷农药的浓度。



(a)对硫磷, 初始浓度=3.0 μmol



(b)乐果, 初始浓度=3.0 μmol

图 1 离子强度对超声降解 2 种有机磷农药的影响

笔者前期的研究发现在超声频率 200~ 800 kHz, 功率 33~ 100 W 范围内, 当超声频率为 600 kHz, 功率为 100 W 时, 降解效果处于最佳。因此本研究均在上述最佳功率和频率处展开。研究选用热稳定性以及化学稳定性极强的 NaClO_4 来表征水体中的离子强度。不同离子强度条件下对硫磷以及乐果降解的拟一级动力学模型拟合参数如表 2 所示。对硫磷以及乐果的降解速率均随离子强度的增大呈现出先增大后减小的趋势。这主要是由于随着水中离子强度的增大, 越来越多的水分子趋于同阴、阳离子作用形成水化膜, 使得参与溶解有机物的水分子减少^[24]。盐析作用导致水中有机物的溶解度降低, 憎水性增强, 更有利其在超声场中向空化泡的气/液界面迁移。空化泡的气/液界面也是超声化学反应的活性中心, 这一区域存在高浓度的羟基自由基以及超临界水层^[25]。但另一方面, 只有当空化泡的壁的

内外压力关系满足式(3)时, 才能有效地克服静水压力以及液体的表面张力, 在超声场中能形成稳定持续的空化泡, 进而形成连续的空化氧化过程。但随着水中离子强度的增大, 水的饱和蒸汽压降低, 而表面张力增大。所以空化所需的声压值增大, 单位时间内形成的空化泡数量减少, 空化作用减弱因而不利于有机物的降解^[21]。

$$P_A \sin 2\pi f t \geq P_h + 2\sigma R_0 - P_g - P_v \quad (3)$$

P_A 为声压振幅, Pa;
 f 为频率, Hz;
 t 为时间, s;
 P_h 为静水压力, Pa;
 R_0 为空话泡平衡半径, m;
 σ 为液体表面张力, N/m;
 P_v 为水的饱和蒸汽压, Pa;
 P_g 为空化泡中溶解气体的压力。

由表 2 可知, 当水体中离子强度为 0.01 mol 时, 对硫磷和乐果的反应动力学常数 k_{app} (对照空白组, 以下皆同) 分别提高了 7.2% 和 18.6%; 当水体中离子强度为 0.10 mol 时, 对硫磷反应动力学常数 k_{app} 减小了 3.8%, 而乐果的反应动力学常数 k_{app} 却增加了 5.8%; 当水体中离子强度为 1.0 mol 时, 对硫磷和乐果的反应动力学常数 k_{app} (对照空白组) 分别降低了 18.9% 和 13.0%。由此可见, 盐析作用对于挥发性更强而憎水性更弱的乐果的影响更为明显。

表 2 不同离子强度条件下对硫磷以及乐果的降解的拟一级动力学模型的拟合参数

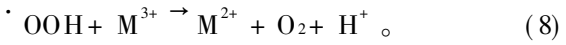
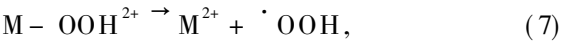
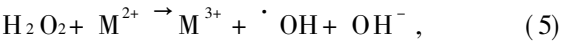
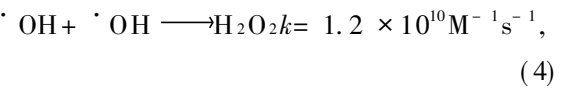
化合物	离子强度 / M	k_{app} / min^{-1}	$t_{1/2}$ / min	R^2
对硫磷	0	0.193	3.611	0.998
	0.01	0.208	3.368	0.999
	0.10	0.185	3.752	0.998
	1.00	0.206	3.368	0.996
乐果	0	0.120	5.354	0.992
	0.01	0.158	4.513	0.993
	0.10	0.137	5.063	0.994
	1.00	0.113	6.155	0.995

2.2 水体中阳离子对超声降解两种有机磷农药的影响

研究考察了水体中常见的 2 种过渡金属阳离子 (Fe^{2+} , Mn^{2+}) 对超声降解 2 种有机磷农药的影响

(表 3)。在所研究的阳离子浓度范围, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 对 2 种有机磷农药的降解均具有促进作用, 但此促进作用均随 2 种离子浓度的增大呈现出先增大后减小的趋势。 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 对超声降解 2 种有机磷农药的机理可解释为: 在空化作用下, 进入空化泡内部的水分子在热裂解为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$, 大量的 $\cdot\text{OH}$ 在温度相对较低的空化泡的气/液界面上迅速重组(见式(4)), 生成的 H_2O_2 最终扩散到主体溶液中, 分别与水相中过渡金属离子 Fe^{2+} 以及 Mn^{2+} 形成类 fenton 反应(式(5)–(8), M 代表 Fe 和 Mn), 从而加速了降解反应的进行^[26,27]。由于相对于 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ($E^\circ = 0.77 \text{ V/NHE}$) 而言, $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ ($E^\circ = 1.51 \text{ V/NHE}$) 更难以进行, 从而导致 Fe^{2+} 的催化作用更为显著。但过量的 Fe^{2+} 以及 Mn^{2+} 反而会使催化作用减弱。 Fe^{2+} 以及 Mn^{2+} 对乐果的催化作用要明显优于对硫磷。当 Fe^{2+} 为 0.10 mmol 时, 乐果以及对硫磷的降解速率提高了 81.47% 和 51.17% 。当 Mn^{2+} 为 0.10 mmol 时, 乐果以及对硫磷的降解速率提高了 22.00% 和 14.54% 。笔者认为这主要是由于对硫磷的憎水性更强, 其辛醇-水分配系数远大于乐果, 且其溶解度远小于乐果, 向空化泡气液界面聚集的趋势更强, 而类 fenton 反应主要发生在主体溶液中, 因此对乐果降解的促进作用更加明显。Yim 等人在研究超声降解 4 壬基酚时发现 Fe^{2+} 的浓度为 $0.5\sim 0.1 \text{ mmol}$ 时^[28], 对超声降解的促进效

果最佳。Nagata 等人在研究超声降解 3-氯酚时也发现存在一个 Fe^{2+} 的最佳投加量^[29]。但 Fe^{2+} 的最佳投加量与 H_2O_2 生成量存在明显的关系, 仍需展开进一步的研究。



2.3 水体中阴离子对超声降解两种有机磷农药的影响

研究考察了水体中常见的 4 种阴离子对超声降解两种有机磷农药的影响(见表 4)。在所研究的阴离子浓度范围, CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 以及 Cl^- 对超声降解两种有机磷农药均存在抑制作用, 且抑制作用的强弱表现为: $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。但值得注意的是 Br^- 对超声降解两种有机磷农药均存在促进作用, 且随 Br^- 浓度的增大而增强。 HCO_3^- 以及 CO_3^{2-} 均为羟基自由基抑制剂(与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率常数分别为 $1.5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $3.8 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 因此对 2 种有机磷农药的降解起抑制作用。 Br^- 的促进作用可解释为: 首先, 较高浓度的 Br^- 可以到达空化泡的气/液界面, 与聚集在空化泡界面的高浓度 $\cdot\text{OH}$ 反应生成较为稳定且半衰期较长的 $\text{Br}_2^{\cdot-}$, 同时阻止空化泡界面的 $\cdot\text{OH}$ 自我组合(式(9)–(14))^[30]。因此, 虽然 $\cdot\text{OH}$ 在与 Br^- 反应的过程中被消耗, 但空化泡界面的自由基总数量却有所增加。其次, 与 $\cdot\text{OH}$ 相比, 不具有自我组合能力的 $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 更容易克服周围水分子的笼效应, 从而扩散到主体溶液中参与氧化反应^[31]。再次, 有研究表明, 相比 $\cdot\text{OH}$, $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 对有机含硫化合物具有更高的选择性^[32,33]。有机磷农药与 $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 的反应历程如式(15) 及式(16) 所示, $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 攻击有机磷农药中的 $\text{P}=\text{S}$ 双键并释放出 Br^- , 最终 $\text{P}=\text{S}$ 双键中的 S 被 O 所取代, 生成了相应的对氧磷以及氧乐果。Kotronarou 等人的研究也发现 I^- 对超声降解 CCl_4 以及 H_2S 有相似的催化作用。在 I^- 存在的情况下, 超声降解速率提高了 $3\sim 10$ 倍^[34]。但 Cl^- 却对降解存在抑制作用, 虽然 Cl^- 也能捕获 $\cdot\text{OH}$ 形成 $\cdot\text{Cl}$, 但较之 $\cdot\text{Br}$, $\cdot\text{ClOH}^-$ 更难以形成(式(17)–(18)), 因此总体表现为抑制作用。

表 3 不同阳离子对硫磷以及乐果的降解的拟一级动力学模型的拟合参数

化合物	阳离子种类	浓度 /mM	k_{app} /min ⁻¹	$t_{1/2}$ /min	R^2
对硫磷	空白	0	0.192	3.612	0.998
	Fe^{2+}	0.1	0.290	2.389	0.991
		1.0	0.226	3.064	0.993
	Mn^{2+}	0.1	0.220	3.469	0.987
		1.0	0.208	3.296	0.990
乐果	空白	0	0.130	5.352	0.992
	Fe^{2+}	0.1	0.235	2.950	0.993
		1.0	0.205	3.381	0.974
	Mn^{2+}	0.1	0.152	5.311	0.988
		1.0	0.140	4.814	0.994

(对硫磷, 初始浓度= $3.0 \mu\text{mol}$; 乐果, 初始浓度= $3.0 \mu\text{mol}$)

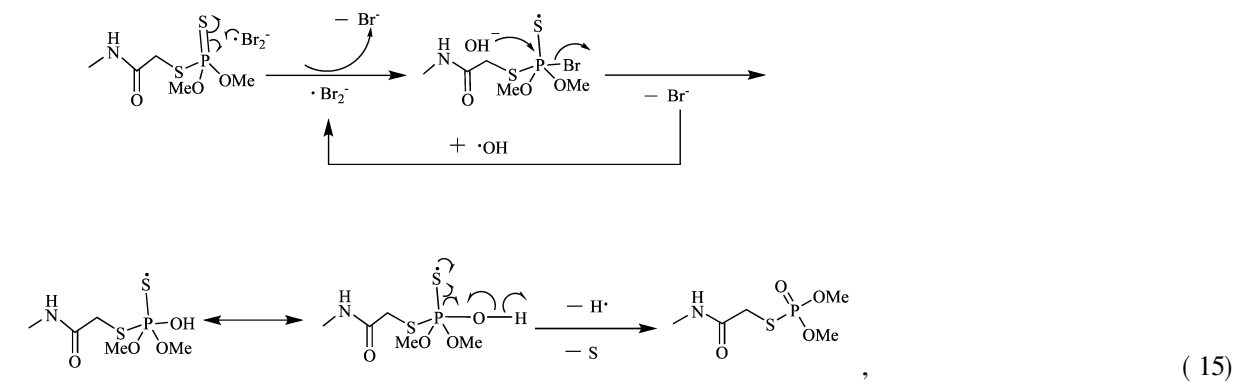
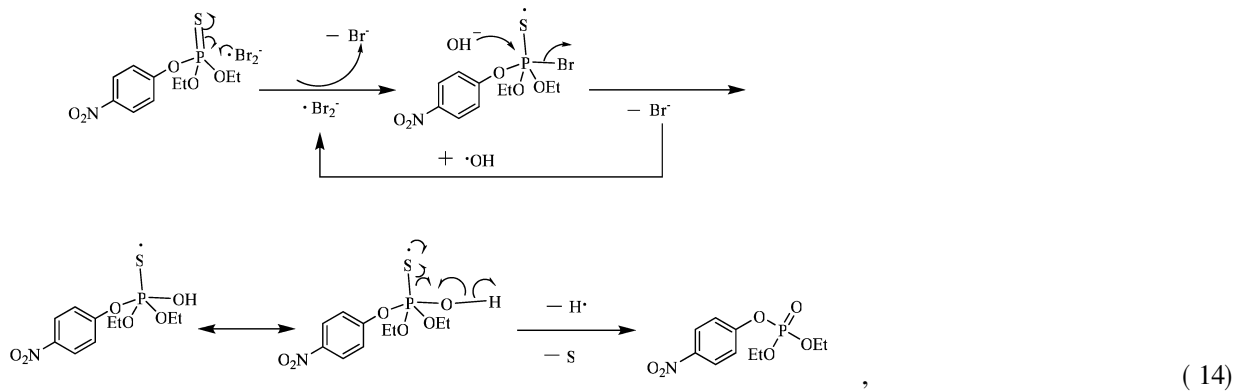
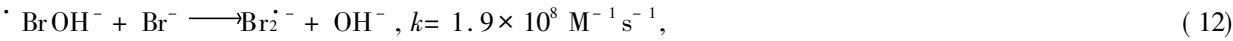
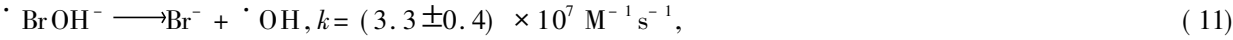
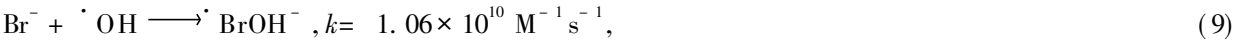


表 4 不同阴离子对硫磷以及乐果的降解的拟一级动力学模型的拟合参数

化合物	阴离子种类	浓度/ mM	$k_{\text{app}}/ \text{min}^{-1}$	$t_{1/2}/ \text{min}$	R^2
对硫磷	空白	0	0.192	3.611	0.998
	CO_3^{2-}	1.0	0.155	4.780	0.987
		10.0	0.138	5.023	0.996
		1.0	0.172	4.030	0.992
	HCO_3^-	10.0	0.166	4.176	0.999
		1.0	0.190	3.648	0.991
	Cl^-	10.0	0.186	3.727	0.999
		1.0	1.080	0.642	0.949
	Br^-	10.0	0.388	1.786	0.975
		1.0	0.220	3.151	0.985
乐果	空白	0	0.130	5.352	0.992
	CO_3^{2-}	10.0	0.103	6.730	0.987
		1.0	0.092	7.534	0.98
		10.0	0.108	6.418	0.992
	HCO_3^-	1.0	0.106	6.539	0.998
		10.0	0.123	5.635	0.991
	Cl^-	1.0	0.120	5.776	0.999
		10.0	0.483	1.435	0.949
	Br^-	10.0	0.483	1.435	0.949
		1.0	0.220	3.151	0.985

(对硫磷, 初始浓度= 3.0 μmol; 乐果, 初始浓度= 3.0 μmol.)

3 结 论

在试验研究的范围类, 超声降解对硫磷以及乐果均符合拟一级动力学模型。

随着离子强度的增大, 对硫磷以及乐果的降解速率先增大后减小。当离子强度为 0.01 mol 时, 对硫磷和乐果的降解速率分别提高了 7.2% 和 18.6%, 离子强度对超声降解乐果的影响比对硫磷显著。

Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 在 0.1 mmol 水平即对 2 种有机磷农药的降解均具有促进作用, 且 Fe^{2+} 的催化效果更加明显。 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的促进作用均随两种离子浓度的增大呈现出先增大后减小的趋势。当 Fe^{2+} 为 0.10 mol 时, 乐果以及对硫磷的降解速率分别提高了 81.47% 和 51.17%。当 Mn^{2+} 为 0.10 mol 时, 乐果以及对硫磷的降解速率提高了 22.00% 和 14.54%。 Fe^{2+} 以及 Mn^{2+} 对乐果的催化作用要明显优于对硫磷。

CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 以及 Cl^- 在 1 mmol 水平即对超声降解 2 种有机磷农药产生抑制作用, 且抑制作用的强弱表现为: $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。 Br^- 对超声降解两种有机磷农药均存在促进作用, 且随 Br^- 浓度的增大而增强。当 Br^- 为在 1 mmol 时, 乐果以及对硫磷的降解速率分别提高了 62.23% 和 102.08%。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] RAGNARSDOTTIR K V. Environmental fate and toxicology of organophosphate pesticides [J]. *Journal of the Geological Society*, 2000, 157(4): 859-876.
- [3] China A M. NO. 199 Announcement of the Ministry of Agriculture [Z]. China: 2007.
- [4] GAO J J, LIU L H, LIU X R, et al. The occurrence and spatial distribution of organophosphorous pesticides in Chinese surface water [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82 (2): 223-229.
- [5] 万译文, 康天放, 张雁. 固相萃取气相色谱法测定地表水中有机磷农药 [J]. *中国环境监测*, 2008(6): 40-43.
- WAN YI-WEN, KANG TIAN-FANG, ZHANG YAN. Determination of organic phosphorous pesticides in surface water by solid-phase extraction gas chromatography [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2008(6): 40-43.
- [6] ADEWUYI Y G. Sonochemistry in environmental remediation: 1. combinative and hybrid sonophotochemical oxidation processes for the treatment of pollutants in water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (10): 3409-3420.
- [7] ADEWUYI Y G. Sonochemistry in environmental remediation: 2. heterogeneous sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (22): 8557-8570.
- [8] YIM B, NAGATA Y, MAEDA Y. Sonolytic degradation of phthalic acid esters in aqueous solutions. Acceleration of hydrolysis by sonochemical action [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106(1): 104-107.
- [9] SAKAKURA M, TAKAYAMA M. Sonolytic hydrolysis of peptides in aqueous solution upon addition of catechol [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16 (3): 367-371.
- [10] SCHRAMM J D, HUA I. Ultrasonic irradiation of dichlorvos: Decomposition mechanism [J]. *Water Research*, 2001, 35(3): 665-674.
- [11] NANZAI B, OKITSU K, TAKENAKA N, et al. Sonochemical degradation of various monocyclic aromatic compounds: Relation between hydrophobicities of organic compounds and the decomposition rates [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15(4): 478-483.
- [12] WANG J, MA T, ZHANG Z, et al. Investigation on the sonocatalytic degradation of parathion in the presence of nanometer rutile titanium dioxide (TiO_2) catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(2): 972-980.
- [13] WANG J, PAN Z, ZHANG Z, et al. Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of nanometer and ordinary anatase titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(6): 493-500.
- [14] WANG J, SUN W, ZHANG Z, et al. Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of micron-sized and nano-sized rutile titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 272(1/2): 84-90.
- [15] LIU Y, JIN D, LU X, et al. Treatment of dimethoate aqueous solution by using ultrasonic air-lift loop reactor [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*,

- 2008, 16(3): 361-364.
- [16] LIU Y, JIN D, LU X, et al. Study on degradation of dimethoate solution in ultrasonic airlift loop reactor[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15(5): 755-760.
- [17] 姚娟娟, 高乃云, 郭洪光, 等. 高频超声降解对硫磷的反应动力学及机理[J]. *土木建筑与环境工程*, 2009, 31(4): 144-156.
- YAO JUAN-JUAN, GAO NAI-YUN, GUO HONG-GUANG, et al. The mechanism and kinetics of parathion degradation under high frequency ultrasonic irradiation[J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2009, 31(4): 144-156.
- [18] YAO J J, GAO N Y, LI C, et al. Mechanism and kinetics of parathion degradation under ultrasonic irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/3): 138-145.
- [19] YAO J J, GAO N Y, DENG Y, et al. Sonolytic degradation of parathion and the formation of byproducts[J]. *Ultrasonics Sonochemistry* 2010, 17(5): 802-809.
- [20] CHENG J, VECITIS D C, PARK H, et al. Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: Environmental matrix effects[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21): 8057-8063.
- [21] PSILLAKIS E, GOULA G, KALOGERAKIS N, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 108(1/2): 95-102.
- [22] EPA U S. 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.
- [23] KIDD H, JAMES D R. The agrochemicals handbook(3 Edition)[M]. UK: Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, 1991: 5-14.
- [24] MANOUSAKI E, PSILLAKIS E, KALOGERAKIS N, et al. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation[J]. *Water Research*, 2004, 38(17): 3751-3759.
- [25] HOFFMANN M R, HUA I, HOCHMER R. Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1996, 3(3): S163-S172.
- [26] ZHANG H, ZHANG J, ZHANG C, et al. Degradation of C. I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16(3): 325-330.
- [27] IOAN I, WILSON S, LUNDANS E, et al. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1/2): 559-563.
- [28] YIM B B, YOO Y G, MAEDA Y. Sonolysis of alkylphenols in aqueous solution with Fe(II) and Fe(III)[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(8): 1015-1023.
- [29] NAGATA Y, NAKAGAWA M, OKUNO H, et al. Sonochemical degradation of chlorophenols in water[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2000, 7(3): 115-120.
- [30] ZEHAVI D, RABANI J. Oxidation of aqueous bromide ions by hydroxyl radicals pulse radiolytic investigation[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1972, 76(3): 312-319.
- [31] DAS R, DUTTA B, MAURINO V, et al. Suppression of inhibition of substrate photodegradation by scavengers of hydroxyl radicals: the solvent-cage effect of bromide on nitrate photolysis[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2009, 7(4): 337-342.
- [32] BOUILLON R, MILLER W L. Photodegradation of dimethyl sulfide (DMS) in natural waters: Laboratory assessment of the nitrate-photolysis-induced DMS oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(24): 9471-9477.
- [33] ADAMAS G E, BISBY R H, REDPATH J L, et al. Selective free radical reactions with proteins and enzymes: the inactivation of ribonuclease[J]. *Radiation Research*, 1972, 49(2): 290.
- [34] KOTRONAROUA. Ultrasonic irradiation of chemical compounds in aqueous solutions[D]. California: California Institute of Technology, 1992.

(编辑 张小强)