

羟基自由基快速去除表面有机磷污染实验研究

杨宪立, 白敏冬, 韩凤

(大连海事大学环境工程研究所, 高气压强电场电离放电辽宁省重点实验室, 大连 116026)

摘要:针对近年来不断发生的有机磷污染事件, 通过强电场电离放电方法把 $\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}$ 和 O_2 电离, 制取以 $\cdot\text{OH}$ 为代表的活性自由基溶液, 以喷洒的方式对 2 种模拟有机磷污染物敌敌畏和氧乐果进行表面快速去除研究. 结果表明, 在 $\text{pH} = 6$, 模拟平面上敌敌畏和氧乐果初始浓度为 $60 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下, 当 $\cdot\text{OH}$ 喷洒密度增加到 $3.9 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 短时间内敌敌畏和氧乐果去除率均可达 90% 以上, 矿化率也分别达到 64% 和 72%. 随着 pH 值的不断增大, 有机物的去除率均表现为先略有降低而后迅速增大, 在接近中性时最低; 其中敌敌畏和氧乐果在 $\text{pH} = 12$ 时的去除率要比 $\text{pH} = 6$ 时分别高出约 21% 和 26%. 四因素三水平正交试验表明以喷洒方式去除表面有机磷污染起主要作用的是 $\cdot\text{OH}$.

关键词:羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$); 有机磷污染物; 降解; pH 值; 正交试验

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)06-1670-05

Rapid Elimination of Surface Organophosphorous Pollutants Using Hydroxyl Radical

YANG Xian-li, BAI Min-dong, HAN Feng

(Key Laboratory of Strong Electric-Field Ionization Discharge of Liaoning Province, Institute of Environmental Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: According to the frequency of contamination accident for organic compounds in recent years, two kinds of organophosphorus pesticides dichlorvos and omethoate, as the simulated organic pollutants, were rapidly eliminated using spraying hydroxyl radical produced by strong electric-field ionization discharge method on an aluminium flat plate about 160 cm^2 . The high concentration aqueous $\cdot\text{OH}$ solution was produced from $\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}$ and O_2 with plasma reaction. In a condition, where pH is 6 and the initial densities of dichlorvos and omethoate on the simulation plane are both $60 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, when the spray density of $\cdot\text{OH}$ reaches $3.9 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, removal efficiencies of dichlorvos and omethoate are 90%, and mineralization rates are 64% and 72%, respectively. The effect of pH for removal efficiency was also investigated. The results found that the removal efficiency of organophosphorus pollutants first decreased slowly and then increased fast with the increase of pH from 2 to 12 and the lowest removal rate appeared when pH close to neutral. The degradation rates of dichlorvos and omethoate both ascend by 21% and 26% respectively with $\text{pH} 12$ than that of $\text{pH} 6$. Four factors and three levels orthogonal test indicated that the degradation by $\cdot\text{OH}$ played a major role at the surface oxidation removal rapid of organophosphorus pollutants in a short period of time.

Key words: hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$); organophosphorus pollutants; degradation; pH value; orthogonal test

有机磷酸酯类化合物广泛存在于农药及其它化工产品中, 其量小毒性强, 作用迅速, 难于处理, 危害持续时间长, 毒害大. 近年来, 在运输和使用过程中有机物污染事件不断发生, 对人类和环境造成了很大的危害. 快速消除家庭、公共设施 and 工业场所中的有毒有害有机磷污染显得越来越重要^[1]. 因此开发可以有效降解环境中有毒污染物、清洁安全、环境友好的洗消剂是极为必要的^[2].

国内外研究人员对有机磷污染物的降解和消除作了大量研究, 发现常规的有机污染物处理技术往往不能达到令人满意的效果, 越来越多的学者纷纷致力于高级氧化技术的研究. 目前高级氧化技术主要包括 Fenton 法^[3]、电化学氧化^[4,5]、光催化氧化^[6-8] 以及以上几种方法的联用等. 农药是有机磷

污染物中常见的一类. Evgenidou 等^[9] 应用 TiO_2 光催化方法对敌敌畏和乐果进行降解实验, 并通过中间产物对其作用机制进行研究; Badawy 等^[10] 利用 Fenton 法对杀螟松、二嗪农、丙溴磷进行处理, 研究了其高级氧化过程; 而几种有机磷农药光催化降解形成的最终产物 CO_2 、 H_2O 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 等早已被实验结果所证实^[11-13], 处理效果远远高于传统的生物和化学氧化等处理方法.

目前国内外对 $\cdot\text{OH}$ 产生的浓度较小、制备工艺

收稿日期: 2009-08-17; 修订日期: 2009-11-25

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 前期研究专项 (2008CB417203); 教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目 (NCET-05-0296); 国家科技支撑计划重点项目 (2006BAC11B06)

作者简介: 杨宪立 (1978 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向环境污染防治, E-mail: yxl1218@126.com

需外加大量的药剂及催化剂等问题仍然没有很好地解决办法,因而限制了高级氧化技术的实际应用. Zhang 等^[14,15]利用强电场放电等离子体法,把 O_2 和 H_2O 电离,使电子获得 10 ~ 20eV 的高能量,由于 H_2O 和 O_2 分子的电离能分别为 12.6eV 和 12.5eV,所以这些高能量的电子可以使 H_2O 和 O_2 分子电离、离解生成 O_2^+ 、 H_2O^+ 、 H_2O^* 等活性粒子,并进行重新组合生成较高浓度的 $\cdot OH$ 溶液. 由于该法是在常温常压无催化剂条件下进行,对解决这一难题提供了借鉴.

本实验应用强电场放电法制取 $\cdot OH$ 溶液,以常见农药敌敌畏和氧乐果为模拟环境污染物,通过喷洒的方式研究了 $\cdot OH$ 对表面有机磷污染物的快速去除作用.

1 材料与方 法

1.1 仪器及试剂

气相色谱仪(HP4890,美国 Agilent 公司),高效液相色谱仪(1200,美国 Agilent 公司),离子色谱仪(ICS1500,美国 Dionex 公司),精密 pH 计(PHS-3C,上海雷磁仪器厂),超微粒喷雾器(PRO-ULV,美国 RL 公司).

敌敌畏和氧乐果农残标准品(日本 Wako 公司),其它试剂均为市售分析纯,其中无水硫酸钠、氯化钠 450℃ 加热 4 h,无水硫酸钠冷却后保存在干燥器内;实验用水为二次蒸馏水.

1.2 实验系统

实验系统流程如图 1 所示. O_2 和 H_2O_{gas} 混合进入羟基自由基发生器,调节电压使 O_2 和 H_2O 电离,产生出的 $\cdot OH$ 等活性自由基经过气体去除后进入到气液溶解器文丘里,便获得较高浓度 $\cdot OH$ 溶液.

1.3 分析方法

$\cdot OH$ 浓度以邻羟基苯甲酸为分子探针采用高效液相色谱法测定^[16,17].

农药去除率通过式(1)计算:

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ρ_0 为处理前农药初始密度/ $\mu g \cdot cm^{-2}$, ρ_1 为处理后农药密度/ $\mu g \cdot cm^{-2}$, η 为农药去除率.

农药矿化率通过式(2)计算:

$$\varphi = \frac{c_1}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, c_1 为农药最终降解产物 PO_4^{3-} 中 P 浓度, $mg \cdot L^{-1}$, c_0 为配制有机磷农药溶液中 P 浓度,

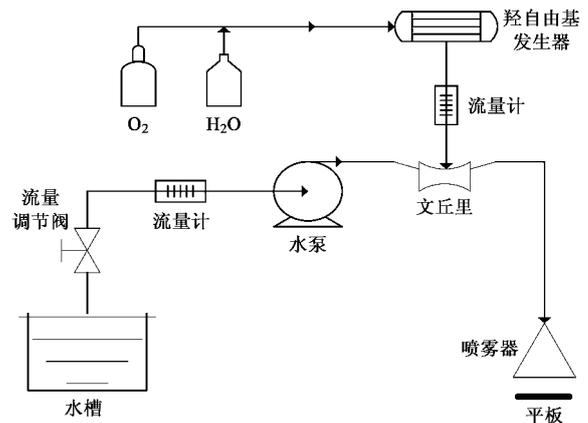


图 1 实验流程示意

Fig. 1 Flow diagram of setup

$mg \cdot L^{-1}$, φ 为农药矿化率.

1.4 实验过程

$CHCl_3$ 溶解敌敌畏农药配制敌敌畏溶液,并均匀分布于面积为 $160 cm^2$ 的铝制模拟平面上. 定义单位面积上农药的质量为农药密度,使平板农药密度分别为 20、40、60、80、100 $\mu g \cdot cm^{-2}$. 制取不同浓度的 $\cdot OH$ 溶液于喷雾器内并迅速向平板喷洒. 喷洒完毕后,立即收集平板上的样品,调 pH 值 6 ~ 7,萃取、浓缩富集至 0.5 mL 后用气相色谱仪检测敌敌畏残余量. 合并萃取后的水相用离子色谱仪测定降解产物中的 PO_4^{3-} 浓度. 同样方法对平面上不同密度的氧乐果进行喷洒去除实验并分析.

2 结果与讨论

2.1 喷洒密度对农药去除率的影响

喷洒密度指单位面积上 $\cdot OH$ 喷洒质量. 调节 pH 值为 6,在敌敌畏和氧乐果初始密度分别为 60 $\mu g \cdot cm^{-2}$ 的条件下改变喷洒密度,其去除率和矿化率随喷洒密度变化曲线如图 2 所示.

可以看出,随着 $\cdot OH$ 喷洒密度的增大,2 种有机磷农药的去除率和矿化率逐渐增加,同等条件下,矿化率均低于去除率,这说明在氧化降解过程中有中间产物产生. 其中当 $\cdot OH$ 喷洒密度增加到 3.9 $\mu g \cdot cm^{-2}$ 时,在短时间内初始密度为 60 $\mu g \cdot cm^{-2}$ 的敌敌畏和氧乐果去除率均可达 90%,矿化率也分别达到 64% 和 72%. 结果说明,增大喷洒浓度可以提高降解效率;采用喷洒 $\cdot OH$ 溶液的方式可以起到快速去除表面有机磷污染物的作用.

2.2 农药初始密度对去除率的影响

保持其它条件不变,在 $\cdot OH$ 喷洒密度分别为 1.3

和 $2.6 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下,考察了农药初始密度对其去除率的影响,结果如图 3 所示.可以看出,随着铝片表面有机磷农药的初始密度增大,其去除率明

显降低.这表明对于较大浓度的有机污染物去除,保持大剂量的喷洒是必要的.

2.3 pH 对农药去除率的影响

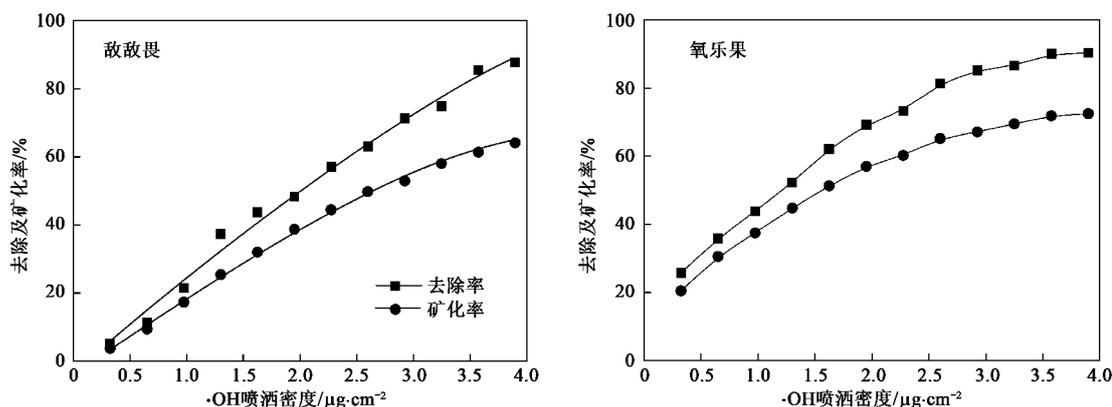


图 2 ·OH 喷洒密度与有机磷污染物去除率和矿化率关系曲线

Fig. 2 Effects of ·OH spraying density on the removal and mineralization rate of organic pollutants

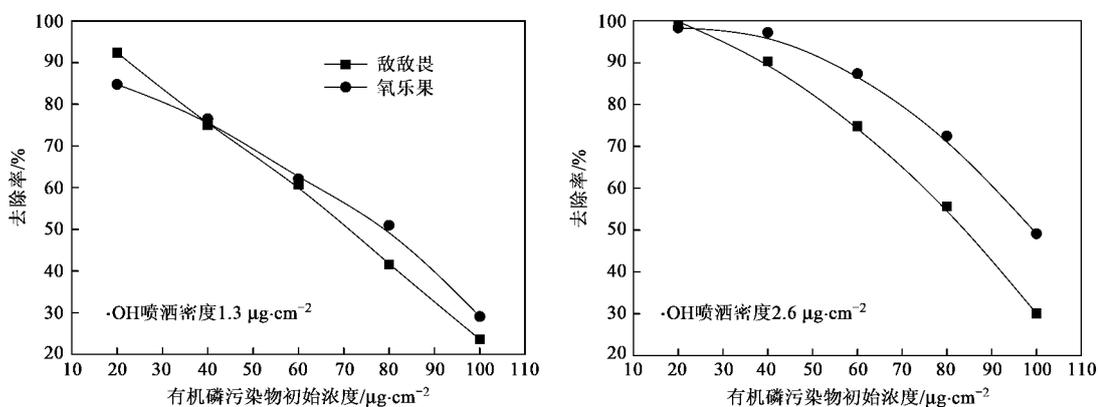


图 3 有机磷污染物初始密度对去除率的影响曲线

Fig. 3 Effects of initial density of organic pollutants on the removal rate

由于模拟有机污染物均为碱性条件下易水解的有机磷酸酯农药,为了考察 pH 值对实验结果的影响,在保持 ·OH 喷洒密度分别为 1.3 和 $2.6 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$,敌敌畏和氧乐果初始密度均为 $60 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下,改变 pH 值,考察其对去除率的影响,结果如图 4 所示.

可以看出,随着 pH 值的不断增大,有机物的去除率均表现为先略有降低而后迅速增大,在接近中性时最低,溶液的 pH 值对去除效果起着重要作用;敌敌畏和氧乐果在 $\text{pH} = 12$ 时的去除率要比 $\text{pH} = 6$ 时分别高出约 21% 和 26%,实验表明碱性环境氧化降解作用强于其它条件.由于强电场放电过程不可避免地要产生臭氧,所以喷洒液中可能存有少量残存臭氧.臭氧在酸性中的稳定性要强于中性,它的协

同氧化使农药的去除率随 pH 值改变而缓慢降低.随着碱性的不断增强,残存的溶解臭氧会因不稳定而分解;有机物分子以离子态形式存在,更容易被 ·OH 进攻而降解,同时 OH^- 是 ·OH 的引发剂和促进剂,因此去除作用也越加显著.另外本实验是在喷洒之后立即收集处理检测,所需时间要远小于敌敌畏在碱性中完全水解的 1h,水解作用可以忽略,说明在碱性环境中起主要作用的是 ·OH.

3 $L_9(3^4)$ 正交试验

为了考察 ·OH 喷洒密度、农药初始密度、pH 值及残存臭氧对去除率的影响,设计成四因素三水平正交试验,结果见表 1.

以敌敌畏为代表,正交试验所得结果如表 2 所示.

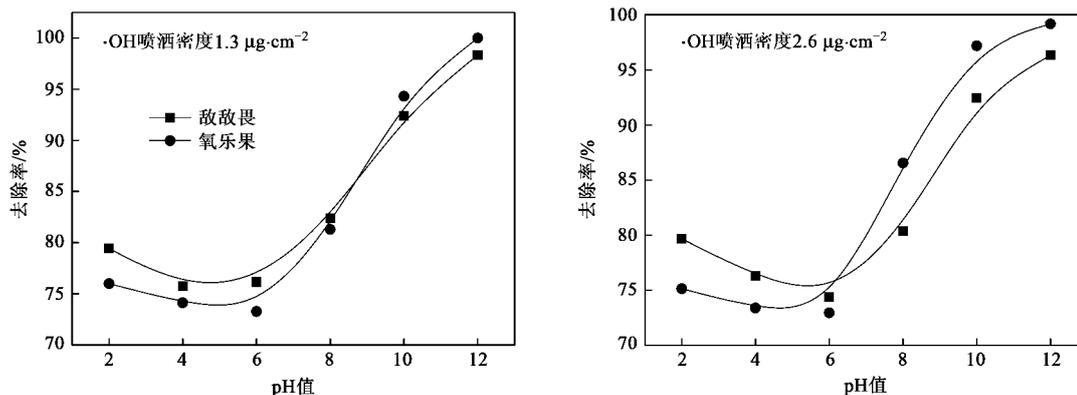


图4 pH值对表面有机磷污染物去除率的影响曲线

Fig. 4 Effects of pH value on the removal rate

表1 正交试验因素水平表

Table 1 List of factors and levels

因素	水平		
	1	2	3
(A) ·OH 喷洒密度/ $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	1.3	2.6	3.9
(B) 有机磷农药初始密度/ $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	40	60	80
(C) pH 值	6	8	10
(D) 臭氧浓度/ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	1.5	2.25	3

表2 敌敌畏 $L_9(3^4)$ 正交试验表Table 2 List of $L_9(3^4)$ orthogonal experiment for dichlorvos degradation

序号	A	B	C	D	去除率/%	因素	A	B	C	D
1	1.3	40	6	1.5	62.44	K_1	179.95	257.52	208.36	231.10
2	2.6	40	8	2.25	95.36	K_2	243.41	238.30	231.30	243.46
3	3.9	40	10	3	99.72	K_3	266.25	193.79	249.95	215.05
4	1.3	60	8	3	58.33	\bar{K}_1	59.98	85.84	69.45	77.03
5	2.6	60	10	1.5	91.05	\bar{K}_2	81.14	79.43	77.10	81.15
6	3.9	60	6	2.25	88.92	\bar{K}_3	88.75	64.40	83.32	71.68
7	1.3	80	10	2.25	59.18	R	28.77	21.24	14.32	9.47
8	2.6	80	6	3	57.00					
9	3.9	80	8	1.5	77.61					

4 结论

(1) 在 $\text{pH} = 6$, 模拟平面上敌敌畏和氧乐果初始浓度为 $60 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下, 当 $\cdot\text{OH}$ 喷洒密度增加到 $3.9 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 短时间内敌敌畏和氧乐果去除率均可达 90% 以上, 矿化率也分别达到 64% 和 72%; 对于较大浓度的有机污染物去除, 保持大剂量的喷洒是必要的; 随着 pH 值的不断增大, 有机物的去除率均表现为先略有降低而后迅速增大, 在接近中性时最低, 溶液的 pH 值对去除效果起着重要作用。

其中 K 表示各因素 (A、B、C、D) 在同一水平下的试验结果之和, \bar{K} 表示各因素同一水平下试验结果的平均值, R 为 \bar{K} 最大值与最小值之差, 即极差, 极差越大则表明因素对试验结果影响越大^[18]。由极差的大小可以判断对敌敌畏去除率的影响大小: $\cdot\text{OH}$ 喷洒密度 > 敌敌畏初始密度 > pH > 臭氧含量。正交试验结果表明, 以喷洒方式快速去除表面有机磷农药污染, $\cdot\text{OH}$ 的氧化降解起主要去除作用。

(2) 敌敌畏四因素三水平正交试验表明, 以喷洒方式快速去除表面有机磷农药污染, $\cdot\text{OH}$ 的氧化降解起主要去除作用。

参考文献:

- [1] 常改, 江国虹, 王荫国, 等. 消除蔬菜表面有机磷农药残留的方法研究[J]. 中国公共卫生, 2002, 18(1): 96-96.
- [2] 康颖, 吴祖成. 水为自由基源的电晕放电引发羟基自由基及氧化甲苯[J]. 科学通报, 2008, 53(12): 1475-1478.
- [3] 郑怀礼, 张占梅, 唐鸣放, 等. 光助 Fenton 氧化反应降解染料亮绿 SF[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(4): 768-771.
- [4] Tahar N B, Savall A. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of

- the activities of various electrode formulations [J]. *J Appl Electrochem*, 1999, **29**: 277-283.
- [5] 刘淼,刁伟力,吴迪,等. 羟自由基在电极电解过程中的形成规律[J]. *高等学校化学学报*, 2005, **26**(12): 2223-2226.
- [6] Evgenidou E, Konstantinou I, Fytianos K, *et al.* Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction[J]. *Water Res*, 2007, **41**(9): 2015-2027.
- [7] 黄应平,刘德富,张水英,等. 可见光/Fenton 光催化降解有机染料[J]. *高等学校化学学报*, 2005, **26**(12): 2273-2278.
- [8] 童少平,王梓,马淳安. O₃/UV 降解水中有机物机理研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(2): 342-345.
- [9] Evgenidou E, Konstantinou I, Fytianos K, *et al.* Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction[J]. *Water Res*, 2007, **41**(9): 2015-2027.
- [10] Badawy M I, Montaser Y G, Tarek A, *et al.* Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater[J]. *Desalination*, 2006, **194** (1-3): 166-175.
- [11] Harada K, Hisanaga T, Tanaka K. Photocatalytic degradation of organophosphorous insecticides in aqueous semiconductor suspensions[J]. *Wat Res*, 1990, **24**(11): 1415-1417.
- [12] Cratzel C K, Jirousek M, Gratzel M. Decomposition of organophosphorus compounds on photoactivated TiO₂ surfaces [J]. *J Mol Catal*, 1990, **60**: 375-387.
- [13] Zhao M Y, Chen S F, Tao Y W. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using thin films of TiO₂ [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 1995, **64**: 377-344.
- [14] Zhang Z, Bai M, Yang B, *et al.* Treatment of invasive marine species on board by using micro-gap discharge plasma [J]. *Plasma Sci Technol*, 2005, **7**(5): 3025-3029.
- [15] Zhang Z, Bai M, Bai M, *et al.* Killing of red tide organisms in sea enclosure using hydroxyl radicals-based micro-gap discharge [J]. *IEEE T Plasma Sci*, 2006, **34**(6): 2618-2623.
- [16] Quan X, Zhang Y, Chen S, *et al.* Generation of hydroxyl radical in aqueous solution by microwave energy using activated carbon as catalyst and its potential in removal of persistent organic substances[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2007, **263**: 216-222.
- [17] 任信荣,邵可声,唐孝严. 高效液相色谱法测定水杨酸及其羟基化产物[J]. *色谱*, 2001, **19**(2): 191-192.
- [18] 徐仲安,王天保,李常英,等. 正交试验设计法简介[J]. *科技情报开发与经济*, 2002, **12**(5): 148-150.