

宋 伟,徐雪丽. 超声波诱导过碳酸钠降解有机磷农药[J]. 江苏农业科学,2014,42(9):307-309.

超声波诱导过碳酸钠降解有机磷农药

宋 伟,徐雪丽

(南阳理工学院/生物与化学工程学院,南阳 473004)

摘要:为选择理想的有机磷农药降解方法,采用不同条件的超声波诱导过碳酸钠的方法对甲基对硫磷、氧乐果、乐果 3 种有机磷农药的降解效果进行比较,获得了适宜的工艺参数:超声波频率 40 kHz,过碳酸钠加入量 20 mg,pH 值 10,降解温度 40 ℃,降解 30 min 时,可处理 50 mL 初始浓度为 10 μg/mL 的有机磷农药,3 种农药的降解率都超过 95%。表明该方法降解有机磷农药时间短,降解率高。

关键词:过碳酸钠;有机磷农药;降解;超声波;工艺参数

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)09-0307-03

有机磷农药是目前世界上生产和使用最多的农药种类之一,由于其对农作物主要害虫有较为理想的防治效果,在生产中广泛应用。有机磷农药在环境中降解慢,残留时期长,因而随之而来的农药残留问题也引起了社会的高度关注^[1]。有机磷农药的废水处理大多采用生化法、光催化法、化学氧化降解法^[2-4]。但是该类农药的废水中含有对微生物有抑制作用且难降解的污染物,生化法处理后,废水中有机磷的含量仍较高。光催化处理需要水溶液透明才有利于光的吸收,而多数废水是浑浊的,还存在催化剂难回收等问题。化学氧化是降解有机磷农药的有效方法,不过成本高,可能产生新的污染物,且作用相对较慢^[5]。由于超声波技术在难降解有毒有机物的处理方面有独特的效果^[6-8],近年来,国内外纷纷致力于超声波应用于水污染控制的研究。过碳酸钠是一种由碳酸钠和过氧化氢以氢键形成的化合物,它稳定性好,易储存,无毒,作为 H₂O₂ 的来源广泛应用于洗涤剂工业。已有研究证实过碳酸钠对有机磷农药具有较好降解效果,因此可将其用于处

理有机磷农药溶液^[9-13]。本研究利用超声波诱导过碳酸钠降解有机磷废水,以有代表性的甲基对硫磷、氧乐果、乐果 3 种剧毒、高毒、低毒有机磷农药为材料,考察溶液 pH 值、降解温度、降解时间、过碳酸钠加入量、有机磷废水浓度等因素对降解效果的影响,以期获得快速、高效降解有机磷农药废水的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器设备及试验药品

1.1.1 试验药品 甲醇,分析纯,北京北化精细化学品有限责任公司;氢氧化钠,分析纯,天津市德恩化学试剂有限公司;浓硫酸,分析纯,天津市德恩化学试剂有限公司;40% 氧乐果,郑州兰博尔科技有限公司;40% 乐果,江苏腾龙生物药业有限公司;50% 甲基对硫磷,山东华阳科技股份有限公司;过碳酸钠,自制。

1.1.2 试验仪器 BS-124S 型电子天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司;721 型分光光度计,西安禾普生物科技有限公司;GW-1001 型超声波洗涤器,中山市广威超声设备有限公司。

收稿日期:2013-12-18

作者简介:宋 伟(1978—),男,吉林长春人,硕士,讲师,主要研究方向为化工环保与绿色有机合成。E-mail:song78wei@163.com。

参考文献:

- [1] 石文轩,吴敏渊,邓德祥. 遥感图像去云雾噪声的实现[J]. 光学精密工程,2010,18(1):266-272.
- [2] Morris J B, Lin F C, Pomet D A, et al. A homomorphic filtering method for imaging strongly scattering penetrable objects[J]. Antennas and Propagation, IEEE Transactions on, 1995, 43 (10): 1029-1035.
- [3] 张新明,沈兰荪. 基于小波的同态滤波器用于图像对比度增强[J]. 电子学报,2001,29(4):531-533.
- [4] 叶秋果,宗景春,李 钊,等. 基于同态滤波的遥感影像去云雾处理[J]. 海洋测绘,2009,29(3):45-46,57.
- [5] 郭 丽,闫 利,刘 宁. 小波同态滤波用于南极遥感影像阴影信息增强[J]. 测绘信息与工程,2007,32(4):6-7.
- [6] Gorgel P, Serbas A, Ucan O N. A wavelet-based mammographic image denoising and enhancement with homomorphic filtering[J]. Jour-

nal of Medical Systems,2010,34(6):993-1002.

- [7] 吴寿江,李 亮,宫本旭,等. GeoEye-1 遥感图像去雾霾方法比较[J]. 国土资源遥感,2012(3):50-53.
- [8] Yin J H, Chao G, Jia X P. Wavelet packet analysis and gray model for feature extraction of hyperspectral data[J]. IEEE Geoscience and Remote Sensing Letters,2013,10(4):682-686.
- [9] Fries R W, Modestino J W. Image enhancement by stochastic homomorphic filtering[J]. Acoustics, Speech and Signal Processing, IEEE Transactions on, 1979, 27(6):625-637.
- [10] 艾泽潭,石庚辰. 小波变换在图像去噪中的应用[J]. 科技导报,2010,28(1):102-106.
- [11] Černá D, Finěk V. Approximate multiplication in adaptive wavelet methods[J]. Central European Journal of Mathematics, 2013, 11 (5):972-983.
- [12] 范有臣,李迎春,韩 意,等. 提升小波的同态滤波在图像烟雾弱化中的应用[J]. 中国图象图形学报,2012,17(5):635-640.

1.2 试验方法

1.2.1 过碳酸钠制备 向质量比为1:1.5~1:1.6碳酸钠与双氧水溶液中加入1%的聚丙烯酸钠、 Na_2SiO_3 与 MgSO_4 复合稳定剂,15℃下反应30 min,结晶后利用新鲜双氧水溶液洗涤晶粒,滤液回收利用。结晶于50℃下干燥3 h,得过碳酸钠。

1.2.2 过碳酸钠降解有机磷 甲醇溶解有机磷农药,药液稀释至10 μg/mL,取50 mL稀释药液,比较不同处理方法(超声波降解、过碳酸钠降解、超声波诱导过碳酸钠降解)的降解效果,并就超声波诱导过碳酸钠降解法设置不同过碳酸钠加入量(5、10、15、20 mg)、pH值(2、4、6、8、10、12)、农药加入量(10、20、30、40、50 μg/mL)、降解温度(10、20、30、40、50℃)、超声波处理时间(10、20、30 min),在超声波频率40 kHz条件下对有机磷农药降解30 min,比较不同工艺条件下的降解效果。

1.3 分析方法

依据GB/T 4325.24—1984《钼化学分析方法》采用磷钼蓝分光光度法对降解后溶液的无机磷进行测定。

降解率 $\eta = P_i/P_0 \times 100\%$ 。式中: P_i 为磷钼蓝分光光度法测定的无机磷含量; P_0 为有机磷初始含量。

2 结果与讨论

2.1 不同降解方法的比较

在降解时间30 min,反应温度40℃,pH值为10,50 mL浓度为10 μg/mL的配制液中,就超声波降解、过碳酸钠降解和超声波诱导过碳酸钠降解对3种有机磷农药的降解效果进行比较。由图1可见,在相同的外部条件下,超声波诱导过碳酸钠降解有机磷的效果明显优于二者单独使用时的效果,因此确定采用超声波诱导过碳酸钠对有机磷农药进行降解试验研究。

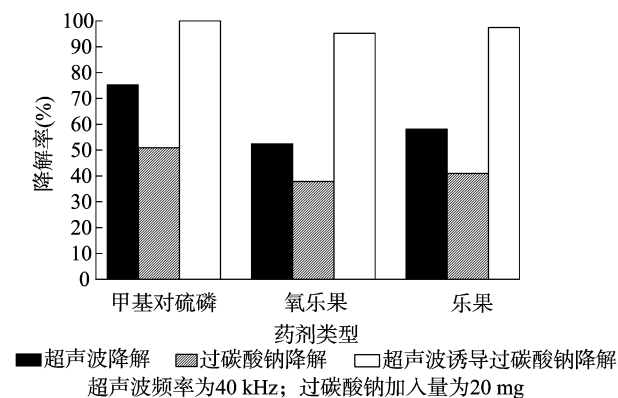


图1 不同降解方法对有机磷农药降解效果的影响

2.2 过碳酸钠加入量对降解率的影响

由于过碳酸钠产生的过氧阴离子(HO_2^-)可以氧化有机磷农药中的官能团 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}=\text{S}$,并可进一步氧化磷酸酯和 $\text{C}=\text{C}$ 等官能团;另外,其水溶液具有碱性,产生的亲核基团 HO_2^- 有利于水解反应^[12],因此过碳酸钠的加入量必然会影响到有机磷农药的降解。在超声波频率为40 kHz,pH值为8,降解温度20℃,降解时间2 h,50 mL浓度为20 μg/mL的配制液中,考察不同过碳酸钠用量对有机磷农药降解效果的

影响。由图2可见,随着过碳酸钠用量的增加,不同种类有机磷农药的降解率均不断提高。当加入过碳酸钠20 mg时农药的降解率均达80%左右,已基本满足要求,故确定适宜的过碳酸钠加入量为20 mg。

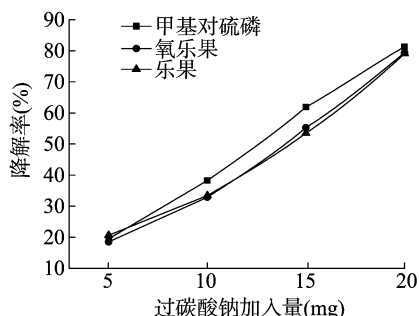


图2 过碳酸钠加入量对有机磷降解率的影响

2.3 pH值对有机磷降解率的影响

溶液的pH值主要影响农药在水中存在的形式,使有机物各种形态的分布系数发生变化,降解机理改变,进而影响有机物降解率。在超声波频率为40 kHz,过碳酸钠用量为20 mg,降解温度20℃,降解时间2 h,50 mL浓度为20 μg/mL的配制液中,考察不同溶液pH值对有机磷农药降解效果的影响。由图3可见,3种农药在pH值为4时降解效果最差,pH值为10时降解效果最好。碱性条件下的降解效果优于酸性条件,这可能是因为有机磷官能团在碱性条件下更容易发生降解。在强酸或强碱条件下的降解效果优于中性溶液,这可能是在强酸强碱条件下,过碳酸钠对有机磷有较好的氧化降解效果,超声波又起到完全的促进作用,降解效果较高。当溶液呈中性时,过碳酸钠提供的氧化剂较少,影响到降解效果。而当pH值为10时,过碳酸钠与超声波有较好的协同效应,因此降解效果最佳。

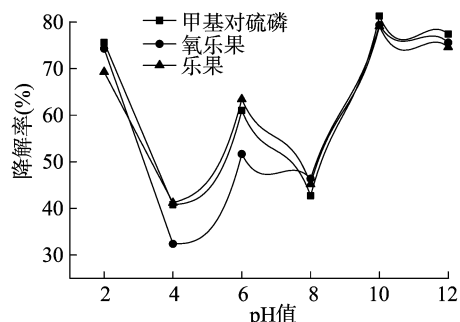


图3 溶液pH值对有机磷降解率的影响

2.4 农药初始浓度对有机磷降解率的影响

农药浓度不同,降解剂的量必然发生改变,而且农药浓度不同会引起溶液黏度发生变化,进而影响到超声波的诱导协同效应。在超声波频率为40 kHz,过碳酸钠用量为20 mg,pH值为10,降解温度20℃,降解时间2 h,50 mL不同浓度的农药配制液中,考察不同溶液初始浓度对有机磷农药降解效果的影响。由图4可见,农药初始浓度在10~50 μg/mL区间,随着农药初始浓度的增大,农药降解率逐渐下降。这一方面是由于在相同过碳酸钠浓度情况下,氧化剂量是一定的,必然随着需降解官能团量的增加,降解率下降;另一方面,农药浓度对超声波的空化效应产生影响,当农药浓度增大时,声能被

吸收,在溶液中的黏滞损耗和声能衰减加剧,辐射入溶液中的有效声能减少,致使空化阈值显著提高,溶液发生空化现象变得困难,空化强度减弱。因此农药浓度不宜过高。

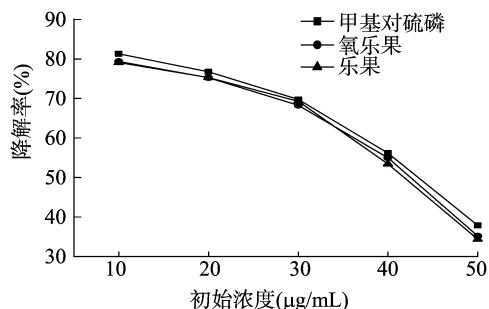


图4 农药初始浓度对有机磷降解率的影响

2.5 温度对有机磷降解率的影响

温度会影响分子的热运动,进而影响氧化反应的效果,同时温度还会对超声波的诱导协同效应产生影响。在超声波频率为 40 kHz,过碳酸钠用量为 20 mg, pH 值为 10,降解时间为 2 h, 50 mL 浓度为 10 μg/mL 的配制液中,考察不同溶液温度对有机磷农药降解效果的影响。由图 5 可见,在温度较低时 (10 ℃),由于分子运动不剧烈,农药降解率较低,当温度升高到 30 ℃ 以上时,农药降解率较高,并且在 40 ℃ 时,3 种农药的降解率均接近 90%。不过温度高于 40 ℃ 后,降解率却又又有小幅度下降,这可能是由于温度过高,过碳酸钠分解速度过快,活性氧损失较多。并且随着溶液温度的升高,蒸汽压升高,导致超声波诱导协同降解时,空化气泡内的温度和压力下降,降低了空化强度,进而影响到有机磷的降解。因此适宜的有机磷农药降解温度为 40 ℃。另外,在超声波振荡过程中,由于分子的剧烈运动,会引起溶液温度的升高,因此在实际工作中,可以考虑处理液的温度略低于 40 ℃。

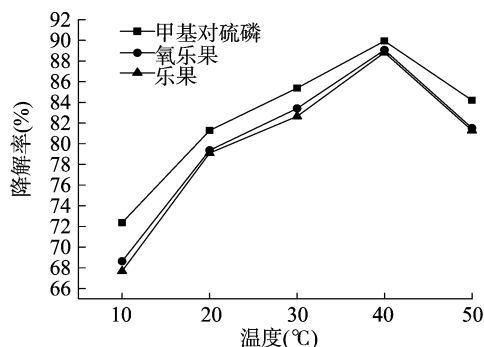


图5 温度对有机磷降解率的影响

2.6 处理时间对有机磷降解率的影响

处理时间也是影响有机磷降解的一个重要因素,时间太短,氧化反应不完全,时间太长,生产效率降低。在超声波频率为 40 kHz,过碳酸钠用量为 20 mg, pH 值为 10,降解温度为 40 ℃, 50 mL 浓度为 10 μg/mL 的配制液中,考察不同降解时间对有机磷农药降解效果的影响。由图 6 可见,超声波诱导协同过碳酸钠降解有机磷农药,在反应时间达到 30 min 后,3 种农药的降解率均已超过 95%,对于甲基对硫磷的降解率更是达到了 100%。与其他文献报道降解时间相比,生产效率大大提高。

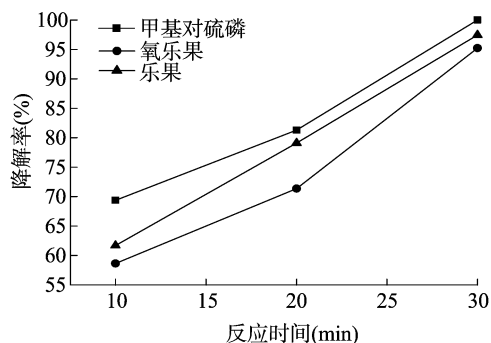


图6 反应时间对有机磷降解率的影响

3 结论

以超声波诱导过碳酸钠对有机磷农药溶液进行了降解研究,获得了适宜的工艺参数:超声波频率为 40 kHz,过碳酸钠用量为 20 mg (50 mL 农药), pH 值为 10,降解温度为 40 ℃,有机磷农药浓度为 10 μg/mL,降解时间为 30 min。此方法对有机磷农药有优异的降解效果,降解效率超过 95%。

参考文献:

- [1] 裴亮,张体彬,赵楠,等. 有机磷农药降解方法及应用研究新进展[J]. 环境工程,2011,29(增刊1):273-277,174.
- [2] 王金翠,王欣,杜银花,等. 纳米 TiO₂ 光催化降解乐果影响因素的研究[J]. 应用化工,2012,41(9):1540-1544.
- [3] 汤鸣强. 三唑磷降解菌的分离鉴定及其降解酶特性的研究[D]. 福州:福建农林大学,2012:5-10.
- [4] Chen Y C, Alexandre V V, Panagiotis G S. Enhanced photocatalytic degradation of dimethyl methylphosphonate in the presence of low-frequency ultrasound[J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2009,13(2):694-698.
- [5] 杨柳,王贵禧,樊金拴. 农产品农药残留的标准、检测和降解技术的研究进展[J]. 中国农学通报,2005,21(12):108-116.
- [6] 孙媚华,陈迁,宋光泉,等. 洗涤剂去除上海青中有机磷农药的研究[J]. 安全与环境学报,2010,10(4):27-30.
- [7] 郭洪光,黄鑫,高乃云,等. 超声波降解乐果的动力学和影响因素分析[J]. 四川大学学报:工程科学版,2011,43(1):208-213.
- [8] 张媛媛,杨斯超,张慧,等. 超声波降解苹果汁中的甲胺磷[J]. 食品与发酵工业,2010,36(12):80-84.
- [9] 赵启红. 过碳酸钠对有机磷农药的降解研究[D]. 南京:南京师范大学,2007:52-53.
- [10] Mahmoud G A, Ismail L M. Factors affecting the kinetic parameters related to the degradation of direct yellow 50 by fenton and photo-fenton processes[J]. Basic Appl Chem,2011,1(8):70-79.
- [11] 赵平,赵立宁,张月萍. 毒死蜱生产废水除磷研究[J]. 现代化工,2012,32(4):64-67.
- [12] 刘心建. 中国过氧化氢加合物的发展现状及前景展望[J]. 无机盐工业,2012,44(8):5-8.
- [13] Claude L, Conceicao L D, Hecquet G, et al. Destruction of toxic organophosphorus and organosulfur pollutants by perpropionic acid: the first stable, industrial liquid water-miscible peroxyacid in decontamination[J]. New Journal of Chemistry, 2012,26(1):1515-1518.