

单治国, 汪家权, 许秀清. 2009. UV-Fenton 法降解对硫磷的机理及动力学 [J]. 环境科学学报, 29(6): 1203–1207

Shan Z G, Wang J Q, Xu X Q. 2009. Mechanism and kinetics of parathion degradation by UV-Fenton treatment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(6): 1203–1207

UV-Fenton 法降解对硫磷的机理及动力学

单治国, 汪家权*, 许秀清

合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009

收稿日期: 2008-07-25 修回日期: 2008-11-10 录用日期: 2009-04-01

摘要: 采用 UV-Fenton 法对对硫磷的氧化消除及动力学规律进行研究, 利用气相色谱法测定对硫磷的浓度, 以半衰期的大小来表示降解效果; 并考察了 Fe^{2+} 浓度、 H_2O_2 浓度以及 pH 对光解对硫磷的影响. 结果表明, UV-Fenton 对对硫磷的氧化降解过程符合一级反应动力学; 溶液中 Fe^{2+} 与 H_2O_2 浓度对降解反应影响较大, 随着浓度的增加对硫磷的降解效果增大, 一定程度后呈下降趋势; 在 pH = 3 时, 对硫磷的降解效果最好, 其半衰期可达到 0.256 h. 一级动力学方程可表示为 $C_t = 4.9652e^{-2.7066t}$.

关键词: Fenton 反应; 对硫磷; 降解机理; 半衰期

文章编号: 0253-2468(2009)06-1203-05 中图分类号: X703 文献标识码: A

Mechanism and kinetics of parathion degradation by UV-Fenton treatment

SHAN Zhiguo, WANG Jiaquan*, XU Xiuqing

School of Resources & Environmental Sciences, Hefei University of Technology, Hefei 230009

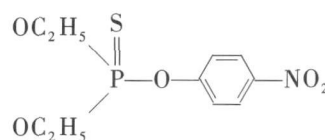
Received 25 July 2008 received in revised form 10 November 2008 accepted 1 April 2009

Abstract The mechanism and kinetics of parathion degradation by UV photolysis combined with Fenton reagent oxidation were investigated. The concentration of parathion was determined by GC, and the effects of oxidizing degradation were indicated by the half-life. Factors influencing the photolysis such as concentrations of Fe^{2+} , H_2O_2 and pH, were studied. The results showed that the oxidation of parathion followed pseudo-first-order kinetics. The concentration of Fe^{2+} and H_2O_2 influenced the oxidation of parathion greatly, and increasing Fe^{2+} and H_2O_2 concentrations favored the oxidation. The efficiency of oxidizing degradation was reduced by increasing Fe^{2+} and H_2O_2 by some extent. The optimum oxidizing degradation process occurred at pH = 3 where the half-life was 0.256 h. The pseudo-first-order kinetics equation was $C_t = 4.9652e^{-2.7066t}$.

Keywords Fenton reaction; parathion; degradation mechanism; half-life

1 引言 (Introduction)

在农业生产过程中, 农药的使用是不可避免的, 然而严重超量的农药残留已成为一项重大的环境污染问题, 受到人们的广泛关注. 我国的农药年产量中有机磷农药占 1/3 以上, 环境中残留的有机磷农药可通过消化道、呼吸道及完整的皮肤和粘膜进入人体 (李政一等, 2007), 它能抑制胆碱酯酶活性、造成神经生理功能紊乱, 且对 DNA 与 RNA 具有一定的破坏 (Reddy *et al.*, 1991; Ismail *et al.*, 2008; RodrigueH *et al.*, 2006). 对硫磷, 又名乙基对硫磷, 其结构式如下 (Evgendou *et al.*, 2007):



由于对硫磷含有苯环, 采用一般的化学和生物等方法处理效果不佳 (张朝红等, 2007), 无法达到环境标准. 近年来, 有文献报道, 过氧化氢与紫外光相结合 (Slivia *et al.*, 2007), 过氧化氢与亚铁离子相结合的体系在紫外光照射下可有效地提高许多难降解有机物的去除效率 (Hideyuki *et al.*, 2006). 本研究在此基础上探索 UV-Fenton 法对水中对硫磷的氧化去除最佳反应条件, 并对其降解的机理与动力学进行进一步分析, 旨在为对硫磷的污染, 尤其

基金项目: 江苏省环境科学与工程重点实验室开放课题基金资助项目 (No. 060710E2)

Supported by the Opening up Projects of Environmental Science and Engineering Laboratory Funded by Jiangsu Province (No. 060710E2)

作者简介: 单治国 (1981—), 男, E-mail: shanzhiguo552299@126.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: jiaquan.wang@163.com

Biography SHAN Zhiguo (1981—), male, E-mail: shanzhiguo552299@126.com; * **Corresponding author**, E-mail: jiaquan.wang@163.com

是在工业生产上为对硫磷废水的处理提供一定的技术参考。

2 实验部分 (Experiments)

2.1 主要试剂和仪器设备

农药: 对硫磷 (纯度 99.8%, 山东省乐陵农药厂); 溶剂: 石油醚 (分析纯)、乙腈 (色谱纯)、苯 (分析纯); 无水硫酸钠 (分析纯); Fenton 试剂: 硫酸铁 (分析纯)、30% 过氧化氢 (分析纯)。仪器包括电子天平 (FA1104型, 上海天平仪器厂)、气相色谱仪 (SP2000, 山东鲁南仪器厂)、酸度计 (PHS-25型, 上海雷磁仪器厂)、旋转式石英水冷光解仪 (自制, 内置 150W 管型高压汞灯源, 工作波长在 365~450nm 之间)。

2.2 对硫磷的分析条件

填充柱: 3% OV-101 ChromoWAW DMCS (80-100目); 进样口温度: 220℃; 检测器: 220℃; 柱温: 180℃; 载气: 50mL·min⁻¹, 进样量: 2μL。此条件下, 对硫磷的保留时间为 4.215min, 色谱图见图 1。

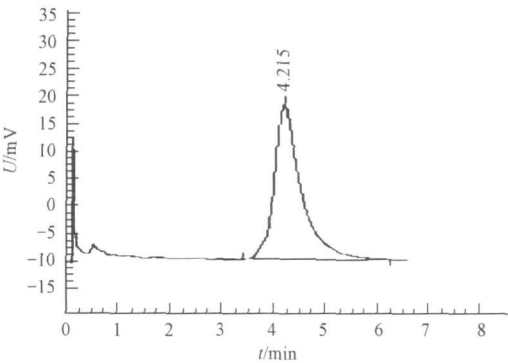


图 1 对硫磷的气相色谱图
Fig. 1 GC chromatograph of parathion

2.3 实验方法

用万分之一电子天平精密称取一定量的对硫磷, 用乙腈溶解并定容于 500mL 容量瓶, 得到 100mg·L⁻¹ 的标准母液, 根据需要稀释成实验所需的溶液, 利用自制的光解仪分别进行紫外光、H₂O₂、Fe²⁺、pH 等因素对实验结果的影响, 每隔 0.25h 测定对硫磷浓度。

移取光解处理后的试样 5.0~25.0mL 至具塞试管中, 加入 5.0mL 石油醚, 加少许的无水 Na₂SO₄, 振摇 3min, 移取上层石油醚相至 10.0mL 容量瓶, 重复以上操作 1 次; 收集上层石油醚相, 合并 2 次提取液, 定容至 10.0mL, 利用 GC 测定分析。该方法的添

加回收率 (每处理重复 2 次) 符合实验要求 (表 1)。

表 1 对硫磷在水中的添加回收实验 Table 1 The recovery of parathion from spiked water		
添加浓度 / (mg·L ⁻¹)	平均回收率	变异系数
5	98.21%	1.32
1	97.31%	4.56
0.1	99.89%	5.13

2.4 计算方法

动力学一级反应速率方程与半衰期的计算方法 (汪雪姣等, 2007; 许越, 2005) 如下

$$c = c_0 e^{-kt} \tag{1}$$

$$\ln c = \ln c_0 - kt \tag{2}$$

$$T_{1/2} = (\ln 2) / k \tag{3}$$

式中, c_0 为对硫磷初始浓度, c 是处理后溶液中对硫磷的浓度, t 为反应时间, $T_{1/2}$ 为半衰期, k 为反应速率常数。

3 结果 (Results)

3.1 紫外照射下对硫磷的光解

移取一定量的对硫磷母液于容量瓶中, 定容后反应液的对硫磷浓度为 5mg·L⁻¹, 在光解仪的照射下进行光解实验, 其结果如图 2 所示。由计算结果可知, 对硫磷在紫外光照下的半衰期远远小于自然条件下的半衰期 (在苹果上的自然半衰期为 15.20~17.45d) (安凤春等, 2001), 其半衰期为 4.542h。根据一级反应动力学可得, 对硫磷在紫外光照下的一级反应动力学方程式为 $C_t = 5.0383e^{-0.1526t}$, 速率常数为 0.1526h⁻¹, 决定系数 0.9947。

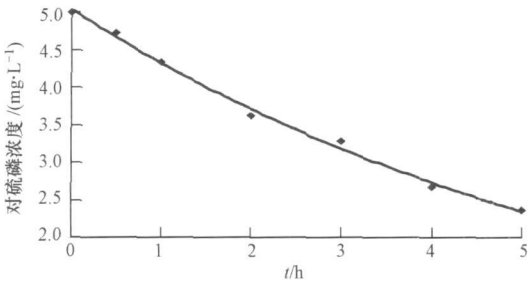


图 2 紫外光对对硫磷光的催化降解
Fig. 2 Effect of UV on photocatalytic degradation of parathion

3.2 Fe²⁺ 对对硫磷光催化降解的影响

分别移取一定量的对硫磷母液于容量瓶中, 加入一定量的硫酸亚铁溶液, 使反应液中对硫磷浓度为 5mg·L⁻¹, Fe²⁺ 浓度为 20、10、5 和 0mg·L⁻¹, 在光解仪的紫外光照射下进行光解反应, 其半衰期的变

化趋势如图 3所示. 从图中可看出, Fe^{2+} 对对硫磷在水溶液中的光解起到明显的敏化作用, 在不添加 Fe^{2+} 的光解体系中, 对硫磷的反应速率常数为 0.1526h^{-1} , 半衰期为 4.542h ;随着 Fe^{2+} 浓度的增加, 光解反应速度加快, 当 Fe^{2+} 浓度增加到 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 光解反应效果最佳, 反应速率常数为 0.8082h^{-1} , 半衰期仅为 0.858h . 继续增加 Fe^{2+} 的浓度对对硫磷的光解去除作用效果并不明显, 一定条件下反而具有微微下降的趋势. 产生此现象的主要原因是随着 Fe^{2+} 浓度的提高, 其在空气中易被氧化成 Fe^{3+} , 体系颜色随之加重, 对光产生了遮蔽作用, 从而影响了其对硫磷的光解去除.

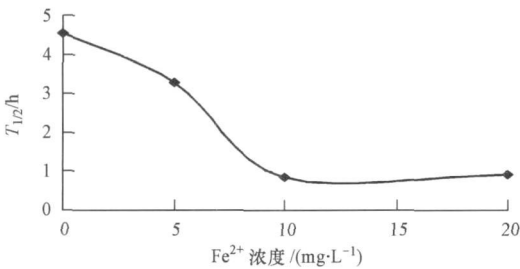


图 3 Fe^{2+} 对对硫磷降解的影响

Fig 3 Effect of Fe^{2+} on degradation of parathion

3.3 H_2O_2 对对硫磷的光催化降解

分别移取一定量的对硫磷母液于容量瓶中, 加入一定量的过氧化氢, 使反应液中对硫磷浓度为 $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $2.0, 1.5, 1.0, 0.5, 0.1$ 和 $0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 在光解仪的紫外光照射下进行光解反应, 其半衰期的变化趋势如图 4所示. 从图中可得知, 过氧化氢显著地促进了对硫磷地光解, 在添加浓度为 $0.1\sim 0.5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随着过氧化氢浓度的增加, 对硫磷的光解速率不断地增大, 光解速率比对照提高了 $3.31\sim 3.97$ 倍, 对硫磷的半衰期从 $4.542\text{h}(0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ 缩短到 $1.371\text{h}(0.1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$

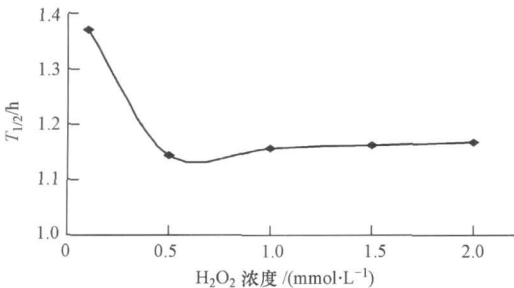


图 4 H_2O_2 对对硫磷降解的影响

Fig 4 Effect of H_2O_2 on degradation of parathion

和 $1.144\text{h}(0.5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$. 从理论上分析, 过氧化氢的浓度越大越好, 但实际上过氧化氢与光解速率并不存在线性关系. 本实验中, 当过氧化氢的浓度超过 $0.5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对硫磷的光解速率不再增加. 加入过量 H_2O_2 光解反而减慢, 这是因为过氧化氢本身具有对羟基自由基具有的捕获能力, 当过氧化氢浓度大于一定程度时, 过氧化氢和对硫磷之间发生了竞争反应, 使得过氧化氢浓度提高, 实际与对硫磷的反应 $\cdot\text{OH}$ 并没有增加, 反而减少了.

3.4 不同 pH 下 UV-Fenton 对对硫磷光催化降解

在反应液中对硫磷浓度为 $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe^{2+} 浓度为 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $0.5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 调节 $\text{pH} = 2, 3, 4, 5, 6$ 在光解仪的紫外光照射下进行光解反应, 其半衰期与浓度的变化趋势如图 5所示. 从图中可看出, 在 Fe^{2+} 与 H_2O_2 协同 (Fenton 试剂) 的作用下, 对硫磷的降解速率明显大于单一物种的作用效果, 但是, 在不同的 pH 条件下, 其反应的速率也是不同的. 从图 5b 中可看出, 最佳的反应条件是在 $\text{pH} = 3$ 的体系中, 在反应 0.5h 时, 对硫磷的浓度仅为 $0.512\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其催化降解效果最好, 根据 2.4 节给出的方程式计算可得反应速率常数为 2.7066h^{-1} , 半衰期仅为 0.256h . 一级动力学方程可表示为 $C_t = 4.9652e^{-2.7066t}$. 当 pH 值大于 3 时, 随着 pH 值的增加, 铁离子将以羟基络合物的形式存

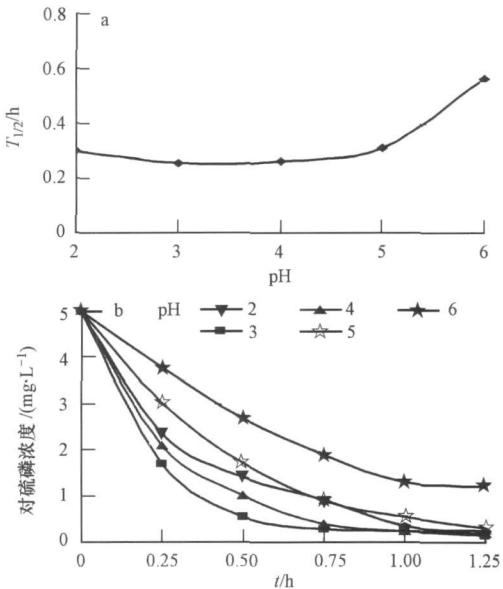


图 5 不同 pH 下 UV-Fenton 对对硫磷光催化降解 (a 半衰期, b 对硫磷浓度)

Fig 5 Effect of pH on UV-Fenton degradation of parathion (a half-life, b parathion concentration)

在,此时 Fe^{2+} 催化分解双氧水生成羟基自由基的过程将终止, Fenton试剂的催化氧化能力下降; 当 pH 值为 6 时, 反速率常数为 1.2182 h^{-1} , 半衰期仅为 0.569 h.

4 降解机理分析 (Analysis of the degradation mechanism)

本试验体系中, 对硫磷在 $\cdot\text{OH}$ 的攻击下很容易发生裂解和氧化反应, 其初步反应产物为对硝基苯酚、二乙基硫代磷酸酯和对氧磷; 此 3 种产物在 UV-Fenton 体系的强烈氧化条件下, 将发生一系列的氧化、裂解和取代反应, 最终部分可完全被氧化, 生成 CO_2 与 H_2O . 初步反应途径可表示如图 6

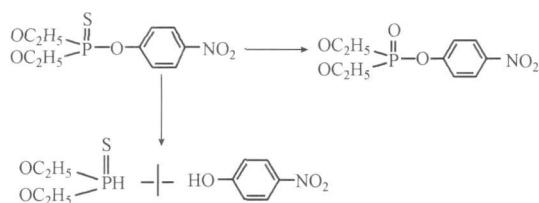


图 6 对硫磷在 UV-Fenton 作用下反应途径

Fig. 6 Reaction process of parathion degradation by UV-Fenton

紫外技术是一种高级氧化技术, 对难生物降解的有机物具有很好的降解效果. 其降解主要有 2 种途径, 一是在紫外的照射下有机物可直接降解或使其部分基团分裂 (Borghei *et al*, 2008); 二是在紫外作用下水可分解为 $\cdot\text{OH}$ (闻瑞梅等, 2007) 从而氧化有机物. Fenton 试剂是由 Fe^{2+} 与 H_2O_2 构成的氧化体系, 其作用机理是 Fe^{2+} 在酸性条件下催化 H_2O_2 产生羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ (Pignatelli *et al*, 2006) 使其具有极强的氧化能力, 适用于难降解有机物废水的处理 (朱乐辉等, 2008). 此外, 在紫外光的照射下, Fe^{2+} 与 H_2O_2 也可催化产生羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 发生一系列的反应 (胡玲等, 2002; Buxton *et al*, 1988; 汤优敏等, 2008).

紫外光与 Fenton 试剂的协同条件下, 具有强烈的氧化能力. 在自由基 $\cdot\text{OH}$ 的进攻下对硝基苯酚、二乙基硫代磷酸酯和对氧磷可进一步氧化发生一系列的断裂、开环, 生成各种短链产物, 最终部分可氧化为 CO_2 与 H_2O .

5 结论 (Conclusions)

1) UV-Fenton 法在 Fenton 反应的基础之上, 引入紫外光作为一种高级氧化技术, 对难降解物或难化学氧化的有机污染物具有较好的处理效果. 在紫

外光照下对硫磷具有很好的降解效果, 在紫外光与 Fenton 试剂两者的协同作用下效果更佳, 且对硫磷的氧化降解过程符合一级反应动力学.

2) 在单因素实验中, 随着 Fe^{2+} 、 H_2O_2 浓度的增加, 对硫磷的降解速度均有所增大; 但当 Fe^{2+} 、 H_2O_2 浓度增大到一定程度时, 对硫磷的降解速度没有明显的上升, 反而具有微弱的下降趋势.

3) 反应体系溶液的 pH 对 UV-Fenton 法降解对硫磷具有较大的影响. 在酸性条件下, 对硫磷的氧化去除效果较佳; pH = 3 时氧化效果最佳, 其半衰期可达到 0.256 h. 一级动力学方程可表示为 $C_t = 4.9652e^{-2.7066t}$. 当 pH > 3 时, 随 pH 的增大对硫磷的氧化去除效果呈下降趋势.

责任作者简介: 汪家权 (1957—), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师. 主要从事水环境系统模拟与水污染控制领域研究, 发表论文 100 余篇. E-mail: jiaquan.wang@163.com.

参考文献 (References):

- 安凤春, 莫汉宏, 王天华, 等. 2001 对硫磷在苹果上的残留动态 [J]. 农业环境保护, 20(2): 117—119
- An F C, Mo H H, Wang T H, *et al*. 2001 Persistence of parathion in apple [J]. Agro-environmental Protection 20(2): 117—119 (in Chinese)
- Borghei S M, Hosseini S N. 2008 Comparison of furfural degradation by different photooxidation methods [J]. Chemical Engineering Journal 139: 482—488
- Buxton T, Greenstock C L. 1988 Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data 17(2): 513—886
- Evgenidou E, Konstantinou I, Fytianos K, *et al*. 2007 Oxidation of two organophosphorus insecticides by the photo-assisted Fenton reaction [J]. Water Research 41: 2015—2017
- Hideyuki K, Satoshi K, Tohru Suzuki, *et al*. 2006 Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in aqueous solution by $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ system [J]. Chemosphere 63: 592—599
- 胡玲, 高乃彦, 徐斌, 等. 2007. UV / H_2O_2 微曝气联用工艺矿化内分泌干扰物 BPA 试验研究 [J]. 环境科学, 28(7): 1496—1501
- Hu L, Gao N Y, Xu B, *et al*. 2007 Mineralization of BPA by combination of UV / H_2O_2 / micro-aeration process [J]. Environmental Science, 28(7): 1496—1501 (in Chinese)
- Ismael G, Huseyin S. 2008. The hematological effects of methyl parathion in rats [J]. Journal of Hazardous Materials 153: 1117—1121
- 李政一, 吴照阳, 李发生, 等. 2007 甲基对硫磷在水-气界面挥发的动力学研究 [J]. 环境科学学报, 27(2): 267—271
- Li Z Y, Wu Z Y, Li F S, *et al*. 2007 Study on volatilization kinetics of parathion-methylon interphase of the water and air [J]. Acta

- Scientiae Circumstantiae 27(2): 267—271(in Chinese)
- Pignatello J J, Oliveros E, Mackay A. 2006. Advanced oxidation process for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry [J]. Critical in Environmental Science and Technology 36: 1—84
- Reddy M S, Rao K V R. 1991. Methylparathion Induced Alterations in Tissue Carbohydrate Catabolism of Marine Prawn *Metapenaeus monoceros* [J]. Environmental Contamination and Toxicology 47: 925—932
- Rodriguez H, Guzman M, Espinoza O. 2006. Parathion effects on protein synthesis in the semiofferous tubules of mice [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety 65: 129—133
- Silva G S, Jean N R, Danillo S S, *et al*. 2007. Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H_2O_2 UV process [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology 186: 125—129
- 汤优敏, 官宝红, 吴忠标. 2008. Fenton 去除废水中甲基多巴的机制及动力学 [J]. 环境科学, 29(5): 1271—1276
- Tang Y M, Guan B H, Wu Z R. 2008. Mechanism and kinetics of Methylparathion removal by Fenton's reagent [J]. Environmental Science 29(5): 1271—1276(in Chinese)
- 汪雪姣, 高乃云, 孙晓峰, 等. 2007. 次氯酸钠氧化消除水中 BPA 的影响和动力学 [J]. 环境科学, 28(11): 2544—2549
- Wang X J, Gao N Y, Sun X F, *et al*. 2007. Influencing factors and kinetics of oxidation of Bisphenol A in water with sodium hypochlorite [J]. Environmental Science 28(11): 2544—2549(in Chinese)
- 闻瑞梅, 葛伟伟. 2007. 用 185nm UV 降解水中二苯甲酮和孔雀石绿 [J]. 环境科学学报, 27(4): 587—594
- Wen R M, Ge W W. 2007. A study on the degradation path of diphenyl ketone and malachite green in water by 185 nm UV irradiation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 27(4): 587—594(in Chinese)
- 许越. 2004. 化学反应动力学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 16—19
- Xu Y. 2004. Chemical Reaction Kinetics [M]. Beijing Chemical Industry Press 16—19(in Chinese)
- 张朝红, 凌洪洁, 臧树良, 等. 2007. 硫酸铁改性活性炭催化微波降解甲基对硫磷 [J]. 农药, 47(1): 40—51
- Zhang Z H, Ling H J, Zang S L, *et al*. 2007. Investigation on microwave degradation of parathion-methyl in the presence of modified active carbon catalyst with ferric sulfate [J]. Agrochemicals 47(1): 40—51(in Chinese)
- 朱乐辉, 王榕, 吕国庆, 等. 2008. Fenton 试剂预处理农药废水实验 [J]. 农药, 47(2): 109—117
- Zhu L H, Wang R, Lu G Q, *et al*. 2008. Study on treatment of pesticide wastewater by Fenton reagent [J]. Agrochemicals 47(2): 109—117(in Chinese)