

十二烷基苯磺酸钠对乐果在水-气界面挥发动力学的研究

赵博生, 李政一, 黄 雅

(北京工商大学化学与环境工程学院 北京 100048)

摘 要:以有机磷农药乐果为研究对象,研究了不同浓度的阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)存在时,乐果在水-气界面的挥发行为,以进一步认识农药的迁移转化规律,为复合污染水体中表面活性剂对有机物挥发的影响提供理论依据。研究结果表明:在试验条件下,乐果水溶液在水-气界面的恒温挥发过程符合一级动力学,并且其挥发行为受到表面活性剂的影响作用显著。不同浓度的表面活性剂对乐果挥发的影响不同,与未加入表面活性剂时乐果的挥发情况相比,当加入的 SDBS 浓度小于临界胶束浓度(CMC)时对乐果的挥发具有促进作用;当 SDBS 浓度超过 CMC,乐果的挥发行为受到抑制,挥发速率开始变小。

关键词: 农药; 乐果; 挥发; 动力学; 表面活性剂

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2009)10-2194-04

Effect of SDBS on Volatilization of Dimethoate at the Water-Air Interphase

ZHAO Bo-sheng, LI Zheng-yi, HUANG Ya

(College of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The volatility behavior of organophosphate insecticide dimethoate at the water-air interface was studied in the presence of surfactant sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS), in order to investigate the effect of surfactant on the pollutants evaporation in water system. The results showed that the volatilization process of dimethoate could be described by the first-order kinetic equation at constant temperature, and was significantly influenced in the presence of SDBS. The volatility of dimethoate was accelerated when the concentration of SDBS was below the critical micelle concentration (CMC), however, the volatility was inhibited due to the formation of surfactant micelles when the surfactant concentration exceeded the CMC. The reason may be that when the surfactant concentration was less than the CMC, the reduction of the surface tension was beneficial to volatilization, when it was above the CMC, the surface tension kept constant, however the amount of the micelles increased, because of the adsorption and retentment of the surfactant micelles, the volatility behavior was restrained.

Keywords: pesticide; dimethoate; volatilization; volatilization kinetics; surfactant

我国是农药的生产和使用大国,年产量约为 2.4×10^8 t,其中有机磷农药占 1/3 以上^[1],有机磷农药的广泛使用,为我国的农业经济建设做出了不可磨灭的贡献,但同时也造成了巨大的环境污染。尤其是近年来,由于害虫抗药性的增强,使用农药的浓度和次数不断增大,滥用和乱用高毒、高残留农药的现象屡禁不止,

环境中的残留农药不断累积和富集并且通过各种途径进入人体,直接影响到人类的健康^[2-6]。

目前,国内外对有机农药环境行为的研究主要集中在农药降解方面和快速测定痕量农药的分析方法上,而对农药在水-气界面挥发行为的研究涉及得尚少^[7-10]。挥发是农药在环境中迁移转化的重要途径之一^[11],且受共存物质的影响较大。表面活性剂是一类对 VOCs(挥发性有机化合物)具有增溶作用^[12-13],能够显著降低溶液表面张力的化合物,并且存在临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC)^[14],其被广泛使用后不断汇入水环境,使水体中有机污染物的

收稿日期 2009-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(20576004);北京市创新团队城市污染生态治理

作者简介: 赵博生(1982—) 硕士研究生。E-mail: shidagonglao@163.com

通讯作者: 李政一 E-mail: jizhy@th.btbu.edu.cn

环境行为变得更加复杂^[15]。

本文以有机磷农药乐果(dimethoate)为目标化合物,研究了不同浓度的阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(简称SDBS)存在时乐果在水-气界面的挥发行为,并且探讨了SDBS对乐果挥发的影响机理,以进一步认识农药在水气两相界面的迁移转化规律。

1 材料与方法

1.1 试剂和药品

乐果98.5%原药,系国家农药质量监督检验中心提供;十二烷基苯磺酸钠,分析纯,系北京益利精细化学品有限公司提供;邻苯二甲酸氢钾、氢氧化钠、甲醇、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺等均为分析纯,系北京化学试剂公司生产。

1.2 仪器和装置

PGX-850B-30型智能光照培养箱(温控范围0~50℃,温度波动度 $\pm 1^\circ\text{C}$),宁波海曙赛福实验仪器厂;AB135-S型电子天平(精度0.01 mg)(瑞士梅特勒-托利多公司);DOA-P504-BN型固相萃取设备,美国SUPELCO公司;Oasis HLB型固相萃取柱,美国Waters公司;安捷伦GC7890A型气相色谱仪配FPD检测器和7683B型8位自动进样器,美国安捷伦公司。

实验装置和流程如图1所示。培养箱作为温度控制设备,空气由1空气泵泵入,依次通过2缓冲瓶、3气流调节阀、4酸洗瓶、5碱洗瓶、6水洗瓶、7活性炭过滤、8分子筛过滤、9硅胶干燥、10除菌装置、11气体流量计、12玻璃挥发器(自制,经硅烷化处理)、13一级吸收管吸收、14二级吸收管、15安全瓶,最终排入通风橱。

1.3 实验方法

1.3.1 气相色谱检测条件

气化室温度250℃,不分流进样,进样量1 μL ,载气氮气,压力25 psi,总流量61.7 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱流量

3.13 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,吹扫流量3.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

色谱柱DB-35MS(30 $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);柱温:起始温度40℃,升温程序:40℃(2 min) 15℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 至170℃(1 min) 10℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 至280℃(3 min),共22.5 min;检测器温度220℃,流量控制:氮气75 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,空气流量100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,氢气流量60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3.2 乐果的恒温挥发实验

缓冲溶液的配制:0.10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾溶液中500.0 mL加入0.10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液239.0 mL,用蒸馏水定容至1000 mL得到pH 5.00的缓冲溶液。

乐果试验液的配制:称取0.5000 g乐果晶体,加入上述缓冲溶液充分溶解,配制质量浓度为1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乐果母液,并稀释成100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 乐果试验液进行试验。弱酸环境能够抑制乐果水解行为的发生,故其对挥发过程的影响可以忽略。

挥发实验:实验分为5组,分别移取300 mL的乐果试验液至上述的玻璃挥发器中,加入不同质量的表面活性剂SDBS,使其在乐果水溶液中的浓度分别为0、200、400、600、800 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,设定温度为25℃,气流量为100 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$,避光条件下进行挥发实验,依次于0、8、16、24、32、40、48 h取样。

试样预处理:将Oasis HLB固相萃取柱用1 mL甲醇活化并始终处于润湿状态,从而保证萃取结果的稳定性和重现性。取1 mL试验水样注入小柱,抽真空使其以约1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度均匀流过填料再用1 mL丙酮溶液进行洗脱定容至1 mL,准备检测。

试样的检测:应用气相色谱仪检测,由峰面积—浓度的外标百分比法标准曲线即可得到试验水样中乐果的残存浓度。每组试验重复3次,试验表明,不同浓度的表面活性剂对水的挥发影响小于0.1%(含容器误差),因此在本试验中不计这个因子的影响。

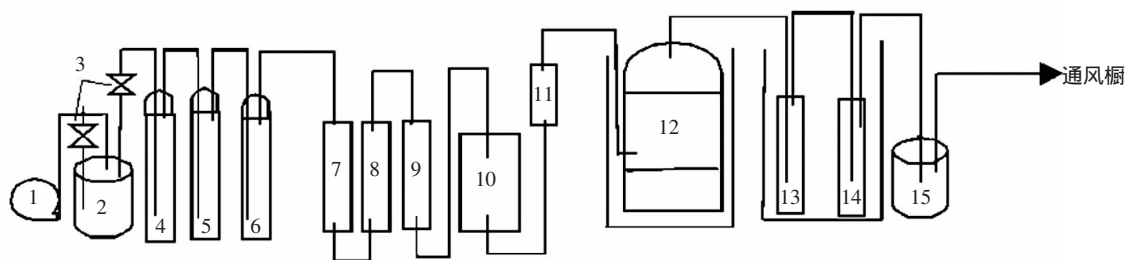


图1 试验流程图

Figure 1 The experimental flow chart

2 结果与讨论

2.1 SDBS 对乐果挥发的影响

研究了温度 25℃、避光条件下不同质量浓度的阴离子型表面活性剂 SDBS 对有机磷农药乐果水气界面恒温挥发行为的影响,应用气相色谱法依次得到乐果于 0、8、16、24、32、40、48 h 的残存浓度,绘制成乐果的挥发曲线见图 2。

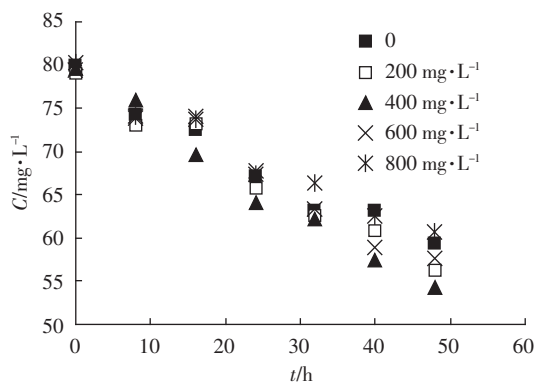


图 2 不同浓度 SDBS 存在下乐果的挥发曲线

Figure 2 The evaporative curve of dimethoate with SDBS in different concentrations

乐果的挥发率为:

$$\eta_i = (C_0 - C_i) / C_0 \quad (1)$$

式中 η_i 为乐果的挥发率, %; C_i 为乐果挥发过程中某时刻的残存浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_0 为乐果的初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。由式(1)可得不同浓度的 SDBS 存在下乐果在不同时间的挥发率,计算结果见表 1。

表 1 不同浓度的 SDBS 存在下乐果的挥发率(%)

Table 1 The evaporative rate of dimethoate with SDBS in different concentrations(%)

取样时间/ h	SDBS 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$				
	0	200	400	600	800
8	7.17	7.68	5.16	7.01	7.79
16	9.43	7.59	12.54	6.82	8.00
24	16.15	16.91	19.42	14.85	15.97
32	21.04	20.86	21.91	20.46	17.41
40	21.13	23.11	27.90	26.03	22.11
48	25.77	28.96	31.81	27.54	24.56

由图 2 和表 1 可见,在不同浓度的表面活性剂 SDBS 存在的情况下,乐果的残存浓度均随着时间延长而减小。与未加入 SDBS 时乐果的挥发情况相比,随着表面活性剂浓度的增大,乐果的挥发量和挥发率也是随之增大;当 SDBS 的浓度超过 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,

乐果的挥发率呈现出降低的趋势。

利用统计分析软件 SPSS 对乐果的残存浓度随时间的变化趋势进行线性回归分析,发现其挥发过程符合一级动力学的规律。

一级动力学方程一般形式为:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

两边取自然对数,得到

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (3)$$

式(2)、(3)中 C_0 为乐果的初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C 为乐果的残存浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); t 为挥发时间, h; k 为挥发速率常数。线性回归分析结果见表 2。

表 2 不同浓度的 SDBS 存在下乐果挥发的线性回归分析

Table 2 The linear regression analysis of dimethoate with SDBS in different concentrations

SDBS 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	回归方程	R^2	$P(\text{Sig.} 2-t)$	N
0	$\ln C = -0.006t + 4.367$	0.965	0.000	7
200	$\ln C = -0.007t + 4.367$	0.973	0.000	7
400	$\ln C = -0.008t + 4.376$	0.993	0.000	7
600	$\ln C = -0.007t + 4.380$	0.971	0.000	7
800	$\ln C = -0.006t + 4.372$	0.971	0.000	7

注:皮尔逊相关系数在 $P=0.01$ 的显著性水平下是显著的。

Note: Pearson Correlation is significant at the significant level of $P=0.01$.

2.2 机理探讨

通常情况下,表面活性剂分子在溶液表面形成定向排列,以降低水的表面张力,使体系趋向稳定,而在溶液内部,表面活性剂把憎水基团靠在一起形成胶束^[16]。SDBS 的浓度比较低的时候,其在水溶液中处于单分子状态,与空白溶液相比,加入 SDBS 的乐果溶液由于水-气界面的表面张力降低,乐果分子更加容易溢出液面,所以加入表面活性剂后,乐果在水-气界面的挥发量与挥发速率会有增加的趋势。

随着浓度的增加,表面活性剂在溶液表面的定向排列也随之增加,当溶液表面形成单分子膜时便达到了 CMC,溶液内部开始形成胶束,以后再增加表面活性剂的浓度,只增加胶束数量,表面张力不再改变。达到 CMC 之后,表面活性剂在溶液中排列成球状、棒状、束状、层状、板状等结构的胶束,由于胶束分子团内部是一个憎水环境,有利于憎水有机物进入其中,因而胶束对有机物具有富集作用^[16]。表面活性剂的浓度越高,形成的胶束越多,液相中乐果分子受胶束牵制,无法及时补充液膜中因挥发而减小的乐果浓度,同时液膜中的乐果分子逃逸液面的能力也因胶束的包结和富集作用而减弱。

沈学优等^[17]研究了加入的表面活性剂浓度大于CMC时对苯系物挥发的影响,表明当表面活性剂浓度达到一定值时挥发速率开始变小,挥发半衰期值变大。本实验结果表明,当胶束分子团对乐果分子挥发的阻碍作用超过其在溶液表面形成单分子膜而降低了的表面张力的促进作用时,乐果的挥发行为就会受到抑制。因此在表面活性剂的临界胶束浓度范围内随着表面活性剂浓度的增加,乐果在水气界面挥发的挥发量与挥发速率表现出增加的趋势,而当超过临界胶束浓度时,由于胶束的包结和富集作用乐果的挥发受到抑制,挥发速率开始变小。

3 结论

(1)在温度为25℃的条件下,浓度100 mg·L⁻¹的乐果水溶液的恒温挥发过程符合一级动力学。

(2)乐果挥发过程中受到表面活性剂的影响显著,乐果空白挥发过程48 h的挥发率为25.77%,随着表面活性剂的加入挥发率逐渐增大到31.81%,继续加大SDBS的浓度乐果挥发率则开始减小。

(3)当加入SDBS的质量浓度小于418 mg·L⁻¹,即在表面活性剂的临界胶束浓度范围内时,由于乐果溶液水气界面表面张力的降低,随着SDBS浓度的增加,乐果的挥发量与挥发速率呈增加的趋势。

(4)当SDBS的浓度超过CMC时,水气界面的表面张力不再改变,而胶束开始形成并且数量不断增加,乐果分子受到胶束分子团的包结和富集作用,因而挥发行为受到抑制。

参考文献:

- [1] 邹明强,杨蕊,金钦汉. 农药与农药污染[J]. 大学化学, 2004, 19(6): 1-8.
ZOU Ming-qiang, YANG Rui, JIN Qin-han. Pesticides and their pollution[J]. *Chinese Journal of University Chemistry*, 2004, 19(6): 1-8.
- [2] 付广云,韩长秀. 有机磷农药及其危害[J]. 化学教育, 2005, 26(1): 9-10.
FU Guang-yun, HAN Chang-xiu. Organophosphorus pesticide and its hazard[J]. *Chinese Journal of Chemical Education*, 2005, 26(1): 9-10.
- [3] 周绪正,张继瑜,李剑勇,等. 大鼠及小白鼠口服多拉菌素的急性毒性试验[J]. 中国兽医寄生虫病, 2006, 14(4): 14-16.
ZHOU Xu-zheng, ZHANG Ji-yu, LI Jian-yong, et al. Trial of doramectin after orally administered to mice and rat[J]. *Chinese Journal of Veterinary Parasitology*, 2006, 14(4): 14-16.
- [4] Zhang G, Parker A, House A, et al. Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl River delta, south China[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(17): 3671-3677.
- [5] 陈佳瀛,张晓红,张大弟. 乐果在环境水体中消解的影响因素与污染防治[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2003, 32(4): 61-65.
CHEN Jia-ying, ZHANG Xiao-hong, ZHANG Da-di. Studies on the factors of degradation of dimethoate in the water and prevention and control of the pollution[J]. *Chinese Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences)*, 2003, 32(4): 61-65.
- [6] Ashya T K. Leaching of hexachlorocyclohexane isomers in a flooded field unplanted or planted to rice[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 81(3-4): 305-313.
- [7] Ribes A. Temperature and organic matter dependence of the distribution of organochlorine compounds in mountain soils from the subtropical Atlantic (Teide, Tenerife Island)[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(9): 1879-1885.
- [8] Hyun-Gu Yeo, Minkyu Choi, Man-Young Chun, et al. Concentration distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides and their relationship with temperature in rural air of Korea[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(27): 3831-3839.
- [9] 李政一,吴昭阳,李发生,等. 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, 2007, 27(2): 267-271.
LI Zheng-yi, WU Zhao-yang, LI Fa-sheng, et al. Study on volatilization kinetics of parathion-methyl on interphase of the water and air[J]. *Chinese Journal of Environmental Sciences*, 2007, 27(2): 267-271.
- [10] Sofuoglu A, Odabasi M, Tasdemir Y, et al. Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(36): 6503-6510.
- [11] 李政一,吴昭阳. 甲胺磷在水-气界面挥发的力学研究[J]. 安全与环境学报, 2005, 5(5): 56-59.
LI Zheng-yi, WU Zhao-yang. Volatilization kinetics on volatilization of water-air interface of methamidophos[J]. *Chinese Journal of Safety and Environment*, 2005, 5(5): 56-59.
- [12] Butterfield M T, Agbaria R A, Warner I M. Extraction of volatile PAHs from air by use of solid cyclodextrin[J]. *Analytical Chemistry*, 1996, 68(7): 1187-1190.
- [13] Huang Hsiao-Liu, Lee Grace Whei-May. Enhanced naphthalene solubility in the presence of sodium dodecyl sulfate: effect of critical micelle concentration[J]. *Chemosphere*, 2001, 44(5): 963-972.
- [14] Choy W K, Chu W. The modeling of trichloroethene photodegradation in Brij35 surfactant by two-stage reaction[J]. *Chemosphere*, 2002, 44(2): 211-215.
- [15] Manisankar P, Selvanathan G, Vedhi C. Determination of pesticides using heteropolyacid montmorillonite clay-modified electrode with surfactant[J]. *Talanta*, 2006, 68(3): 686-692.
- [16] 曹罡,莫汉宏,安凤春. 阴离子表面活性剂对2,4-D在土壤中的吸附的影响[J]. 环境化学, 2002, 21(4): 356-359.
CAO Gang, MO Han-hong, AN Feng-chun. The effect of surfactant on adsorption of 2,4-D in soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Chemistry*, 2002, 21(4): 356-359.
- [17] 沈学优,孙俊杰,马战宇,等. 表面活性剂对苯系物在静水面挥发的影响[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 123-126.
SHEN Xue-you, SUN Jun-jie, MA Zhan-yu, et al. Effect of surfactant on the evaporation of BTEX from static water[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(1): 123-126.