

臭氧化去除水中敌敌畏效能及机理

沈吉敏¹, 赵志太², 陈忠林¹, 刘 玥¹, 叶苗苗¹, 任南琪¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨, sjm1973@sohu.com;

2. 河南省城市规划设计研究院有限公司, 450000 郑州)

摘 要: 为及时处理进入水体中的诸如敌敌畏(DDV)的有机磷类农药, 采用臭氧氧化方式对水中的 DDV 去除进行研究, 探讨 DDV 氧化去除的影响因素及臭氧化机理. 结果表明: 臭氧能有效降解水中的 DDV; 增加溶液 pH 值, 能提高 DDV 的降解效率; 90% 以上的 DDV 都是在臭氧化反应初期的 5 min 内被去除; DDV 在臭氧化过程中, 有机氯大都被矿化变成无机氯离子, 在反应初期 DDV 矿化程度较快, 反应 5 min 之后, TOC 变化幅度就明显减弱; TOC 变化同臭氧质量浓度有关, 臭氧质量浓度越高, TOC 降低幅度越大; GCMS 分析发现 DDV 降解过程中的中间产物主要有磷酸三甲酯、二氯乙酸、二氯乙醛; 对二氯乙酸的定量分析发现, pH 值及反应时间对溶液中二氯乙酸的质量浓度都没有明显的影响, 溶液中二氯乙酸的质量浓度呈高低交替波动状. 研究认为水溶液中的 DDV 臭氧化的降解过程可能存在水解、直接分子臭氧化反应、自由基反应 3 种方式, 其中以羟基自由基($\cdot\text{OH}$)反应为主, $\cdot\text{OH}$ 与 DDV 反应首先可能夺取乙烯双键上的氢原子, 生成磷酸二甲酯和二氯乙烯自由基, 然后进一步被氧化生成各种产物或矿化为磷酸、 CO_2 、氯离子.

关键词: 敌敌畏; 臭氧化; 中间产物; 反应历程

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2011)02-0019-05

Efficiency and mechanism of dichlorvos removal by ozonation

SHEN Ji-min¹, ZHAO Zhi-tai², CHEN Zhong-lin¹, LIU Yue¹, YE Miao-miao¹, REN Nan-qi¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, sjm1973@sohu.com; 2. Henan Institute of Urban Planning and Design, Co., LTD, 450000 Zhengzhou, China)

Abstract: The efficiency and mechanism of ozonation of dichlorvos (DDV) had been studied, and experimental result showed that ozone could effectively decompose DDV in the water, and the removal efficiency of DDV could be increased under basic condition. More than 90% of the DDV was removed within the initial 5 min. During the DDV ozonation degradation process, organic chlorine was almost completely converted into chloride. In the initial reaction stage, most of the TOC decomposition was finished during the first 5 min. The TOC removal rate increased with the increasing of ozone concentration. The analysis of GSMS showed that the main intermediate products were trimethyl phosphate, dichloroacetic acid (DCAA) and dichloro acetaldehyde. The quantitative analysis of DCAA showed that pH and reaction time had no obvious influence on the formation of DCAA. During the DDV ozonation process, there were three reaction modes: hydrolysis, direct ozone molecular oxidation and free radical reaction. The double bond of ethylene in the DDV molecule was first attacked by hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) to form dimethyl phosphate and dichloroethylene radical, which were further oxidized to other kinds of product or mineralized to phosphoric acid, carbondioxide and chloride.

Key words: dichlorvos; ozonation; intermediate products; reaction pathway

收稿日期: 2009-10-05.

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2007AA06Z339); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金资助项目(08UWES02); 黑龙江省博士后基金资助项目(LBH-Z07152).

作者简介: 沈吉敏(1973—), 男, 博士;

陈忠林(1967—), 男, 博士, 教授, 博士生导师;

任南琪(1959—), 男, 博士生导师, 中国工程院院士.

为了治理或防止 DDV 等农药在内的对水体造成污染, 不少研究者探讨了吸附、氧化或生物等方法试图去除环境中的 DDV^[1-5]. 但对于通过各种途径进入水源中的诸如类似 DDV 的有毒有害的有机物, 很难及时地将这些特殊的吸附工艺或

光降解工艺投入到实际水处理工艺之中。

因此,研究现有实际水处理工艺对 DDV 等有机物的去除效果和机制非常重要。臭氧化技术现在广泛地用于饮用水处理工艺的前期预氧化、消毒和深度处理工艺单元^[6-7]。本实验拟用蒸馏水进行配水实验,利用臭氧氧化来降解水中的 DDV,研究影响臭氧氧化去除 DDV 的效果和因素,对 DDV 臭氧化过程进行考察,检测 Cl^- 、TOC 等变化情况,同时通过 GC-MS 对一些中间产物进行鉴定,探讨 DDV 臭氧化的降解历程。

1 试验

1.1 试剂与分析方法

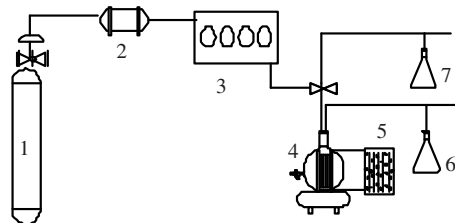
DDV 为色谱纯(成都化学试剂厂),实验所用其他试剂均为分析纯,蒸馏水为试验用水。用 Agilent 7890A GC-NPD 测定 DDV 质量浓度,30 m × 0.32 mm × 0.25 μm DB5 毛细柱,炉温 200 ℃;进样为 1 μL,分流比为 5:1,进样口温度 250 ℃;NPD 300 ℃;高纯氮为载气和尾气气,流量分别为 1.0 和 45 mL/min,燃气 H_2 流量为 3 mL/min,空气流量 150 mL/min,铷珠激发电压 2.85 V(激发电流大于 30 pA)。20 mL 水样加入 2 mL 乙酸乙酯萃取 3 min,取有机相进行测定,外标法定量,对系列质量浓度 DDV 的水溶液进行加标回收率测定,回收率在 90% ~ 105%。方法的最低检测限为 1 μg/L(20 mL 水样萃取浓缩)。

用 Agilent 6890N GC-5973N MS 进行 DDV 中间产物的分析。分析条件:MS 从 15 扫描到 400;30 m × 0.32 mm × 0.25 μm HP-5ms 毛细柱;1 μL 无分流模式进样;初始炉温 35 ℃(保持 1 min)然后以 2 ℃/min 升至 280 ℃;进样口 280 ℃;接口 280 ℃;1.2 mL/min 的 He 为载气。样品处理:臭氧化后的水样,用 0.1 mmol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中止臭氧后,用 H_2SO_4 调节 pH 为 2,用 MtBE 萃取,浓缩干燥后用重氮甲烷(CH_2N_2)衍生,进行 GC/MS 分析^[8-9]。气相臭氧质量浓度用 KI 法测定,靛兰法测定溶解性臭氧^[10];TOC 用岛津 TOC-V_{CNP} 仪器进行测定;用戴安 ICS-3000 离子色谱测定 Cl^- 的质量浓度,分离柱为离子交换色谱柱(Ion Pac ASII-HC, Dionex),淋洗液为 30.0 mmol/L 的 KOH,流速 1.2 mL/min,进样体积 25 μL。

1.2 实验过程

实验装置如图 1 所示,臭氧发生器为哈尔滨久电电化学公司生产的 DHX2SS21G 型(臭氧产量范围 0 ~ 9 g/h),臭氧投加量可通过调节氧气

流量和通气时间进行控制,反应器为有效体积 1 L 的球形玻璃容器。试验过程采用臭氧一次性投加方式:先向含有一定体积水样的反应器中通入臭氧/氧气混和气,曝气一段时间后加入反应物 DDV 进行反应。不同反应时间取样后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 终止残留臭氧,样品经处理后进行分析测定。



1—氧气系统;2—干燥管;3—臭氧发生器;4—反应系统;5—温度控制;6,7—KI 测臭氧装置。

图1 实验装置图

2 结果与讨论

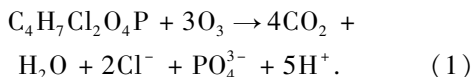
2.1 臭氧化去除 DDV 的效果及影响因素

从图 2(a)中可以看出,DDV 的去除率随着臭氧质量浓度的增加而增加,随着反应时间的延长,DDV 去除率逐渐增长。当臭氧质量浓度为 1.2 mg/L 时,在反应 1 min 内,DDV 的去除率为 74.8%,反应时间为 3 min 后 DDV 的去除率为 90.7%。可以看出,臭氧对水中 DDV 去除率非常高,在提高臭氧质量浓度时,臭氧去除 DDV 速率明显加快,当臭氧质量浓度为 2.0 mg/L 时,反应 1 min DDV 去除率能达到 84.2%,DDV 的去除率在反应初期随时间增长快,反应达到 6 min 时,DDV 的去除率趋于平稳,几种臭氧质量浓度下,在 13 min 内,DDV 的去除率分别为 99%、99.3% 和 99.4%。

从图 2(b)中可以看出,DDV 去除率随 pH 的提高而增加,pH 由 5.0 提高到 9.0 时,反应 1 min 内,DDV 的去除率由 62% 增长到 83%;反应 13 min,DDV 去除率由原来的 80% 增长到 99.8%。从图 2 还可以看出,DDV 的去除都几乎是在臭氧化的开始阶段,可能是由于臭氧在水中快速分解形成氧化能力较强的 $\cdot\text{OH}$ 所致,开始阶段形成大量的 $\cdot\text{OH}$,然后 $\cdot\text{OH}$ 的形成速率迅速减弱,从而使整个反应趋于平衡。

2.2 DDV 臭氧化过程的变化

DDV 发生如下完全氧化:



从式(1)来看,DDV 完全臭氧化后产物应该是 CO_2 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 和 H_2O 。 Cl^- 产生量越多就说

明 DDV 矿化程度越高. 从图 3(a)可以看出, Cl^- 在反应初期生成速度大, 反应 1 min 后生成速度减小. 当臭氧质量浓度为 2.0 mg/L 时, 反应初期的 1 min 内, Cl^- 质量浓度由 0.07 mg/L 骤增至 1.55 mg/L, 反应时间为 20 min 时, Cl^- 质量浓度只达到 1.72 mg/L. Cl^- 生成量随着臭氧质量浓度的增加而增加, 在反应的第 1 分钟内, 当臭氧质量浓度由 1.0 mg/L 增至 2.5 mg/L, Cl^- 生成量由 0.65 mg/L 增至 1.55 mg/L. 从图 3(b)可以看出, 增加臭氧质量浓度, Cl^- 质量浓度迅速上升, 说明增加臭氧质量浓度或者延长反应时间可以增强 DDV 的矿化程度. 在相同时间内, Cl^- 生成量随着 pH 值的升高而升高, 在臭氧化的第 1 分钟内, 当体系 pH 值由 5.0 增至 9.0, Cl^- 生成量由 1.03 mg/L 增至 1.30 mg/L, 增加幅度达 26%; 相同 pH 值时, Cl^- 生成量随着反应时间的延长而增加, 在开始的第 1 分钟内增加幅度最大, 之后增加幅度渐小, 当 pH 为 9.0 时, 反应初期 1 min, Cl^- 生成量由 0.07 mg/L 增至 1.3 mg/L, 增加幅度为 17.6 倍, 之后的 19 min 反应时间内, Cl^- 只由 1.3 mg/L 增加至 1.6 mg/L, 增加幅度只有 23%.

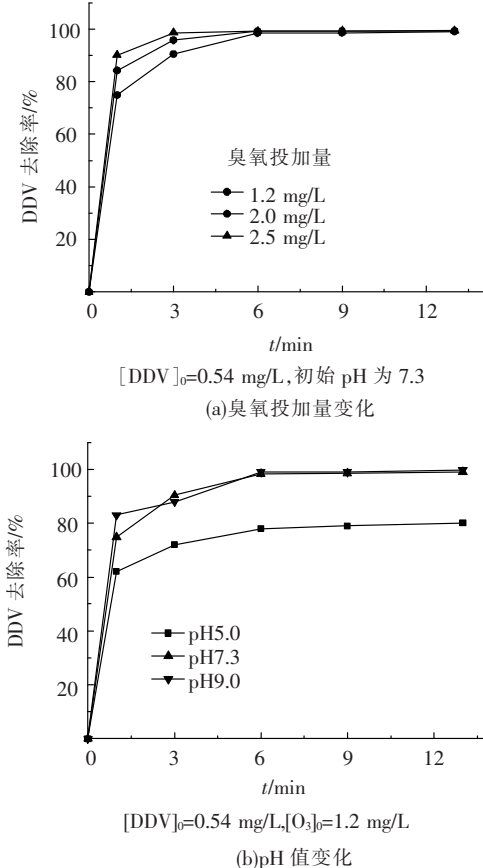


图 2 臭氧氧化去除 DDV 的影响因素

体系 TOC 的变化可以反映出臭氧对体系有机物的矿化程度, 从图 4 可以看出, 在反应初期 DDV 矿化速率较快, 反应 5 min 之后, TOC 变化幅

度很小. TOC 变化同臭氧质量浓度有关, 臭氧质量浓度越高, TOC 降低幅度越大, 在反应 1 min 内, 当臭氧质量浓度由 1.2 mg/L 增至 2.5 mg/L 时, TOC 值由 3.25 降低至 2.87.

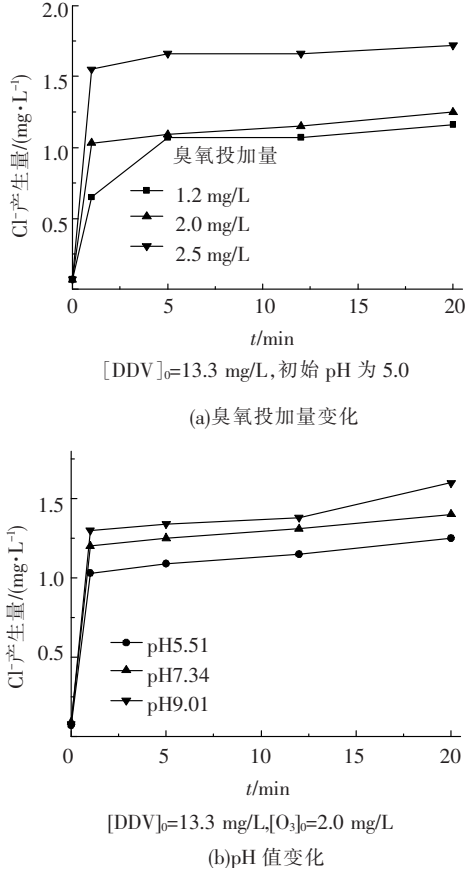


图 3 DDV 臭氧化过程氯离子的变化

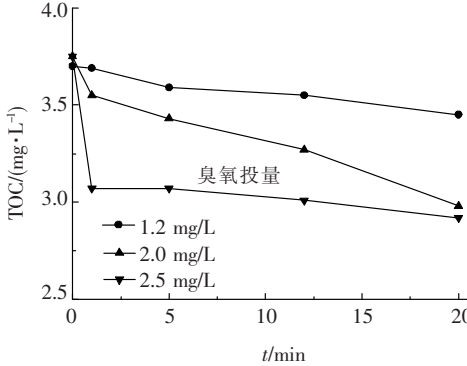


图 4 DDV 在臭氧化过程 TOC 变化

2.3 DDV 臭氧化过程中间产物分析

从前面的 Cl^- 和 TOC 分析来看, 即使是 DDV 完全被臭氧化, 也没有达到式 (1) 的化学计量关系, 由此可以判断 DDV 臭氧化过程可能有其他有机产物, 对臭氧化后的样品进行富集浓缩衍生化处理后用 GC-MS 分析检测, 检测到的产物主要有磷酸三甲酯、二氯乙酸、二氯乙醛 (图谱解析见图 5, 图谱上部分为实际样品测试结果, 下部分是通过 NIST05 数据库检索结果).

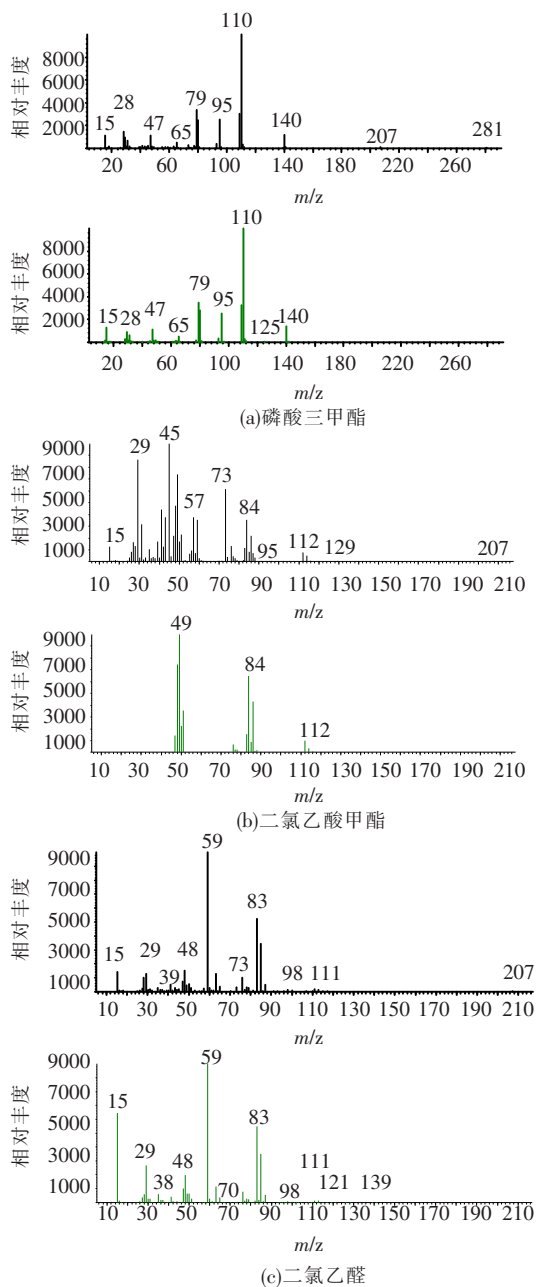


图5 DDV 臭氧化过程几种中间产物的 MS 图谱

GC-MS 分析结果显示, DDV 臭氧化过程中产生有中间产物二氯乙酸 (DCAA), 对 DCAA 进行了定量分析, 从图 6(a) 可以看出, pH 值及反应时间对溶液中 DCAA 的质量浓度都没有明显的影响, 溶液中 DCAA 的质量浓度呈高低交替波动状。总的来说, 初始 pH 值为 5.5 时, DCAA 的质量浓度多一些, 在反应初期 1 min, DCAA 质量浓度与 pH 值大小呈负相关性。4 种 pH 值情况下, DCAA 质量浓度随时间延长都是先呈增加趋势, 经过几分钟的反应后, 又开始减少, 但总的趋势是, 随着反应时间的延长, DCAA 质量浓度呈增加趋势。臭氧质量浓度对 DDV 的去除及矿化最终产物都有影响, 因此, 也有必要考察其对溶液中 DCAA 质量浓度的影响。实验

分别考察了 pH 值为 5.0 的蒸馏水中, 臭氧质量浓度及反应时间对溶液中 DCAA 质量浓度的影响, 从图 6(b) 可以看出, 臭氧质量浓度对溶液中 DCAA 质量浓度影响较大, 在反应初期 4 min 内, 臭氧质量浓度由 1.0 mg/L 增加至 2.5 mg/L, DCAA 质量浓度由 9.8 $\mu\text{g/L}$ 增加至 30 $\mu\text{g/L}$ 。臭氧质量浓度为 2.5 mg/L 时, DCAA 质量浓度呈持续上升趋势, 反应初期 7 min 内上升幅度最大, 然后趋于平缓。

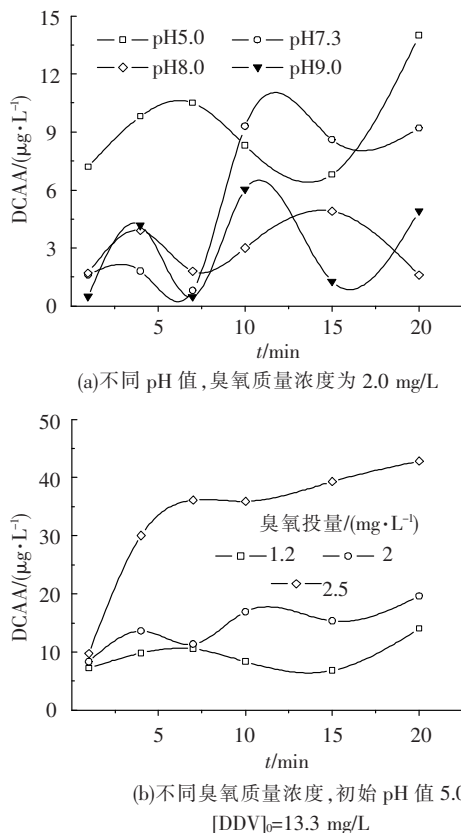


图6 DDV 臭氧化过程 DCAA 生成量的变化

2.4 反应历程推测

根据 GC-MS 中间产物分析结果, 推测出臭氧氧化 DDV 的可能反应历程 (图 7)。水溶液中 DDV 臭氧化的降解过程可能存在 3 种方式: 水解、直接分子臭氧氧化反应、自由基反应。水解反应相对速度很慢, 半衰期 ($t_{1/2}$) 一般为 2~320 d; 分子臭氧与有机物直接反应主要是在双键等不饱和键上发生加成反应, DDV 含有一个乙烯双键, 但乙烯双键的两个氢原子被惰性基团氯原子取代, 使得乙烯双键的活性大大减弱, 因此, DDV 直接与臭氧分子的反应速度也较低; 臭氧在水中分解可以产生氧化性更强的 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 与有机物反应速度一般在 $10^8 \sim 10^{10} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 范围内, 几乎是受反应体系的扩散控制; $\cdot\text{OH}$ 与有机物反应主要包括脱氢、加成、电子转移 3 种类型。 $\cdot\text{OH}$ 与 DDV

反应首先可能夺取乙烯双键上的氢原子,生成磷酸二甲酯和二氯乙烯自由基,然后进一步被氧化

生成磷酸二甲酯和二氯乙烯、二氯乙酸、甲酸或矿化为磷酸、 CO_2 及氯离子。

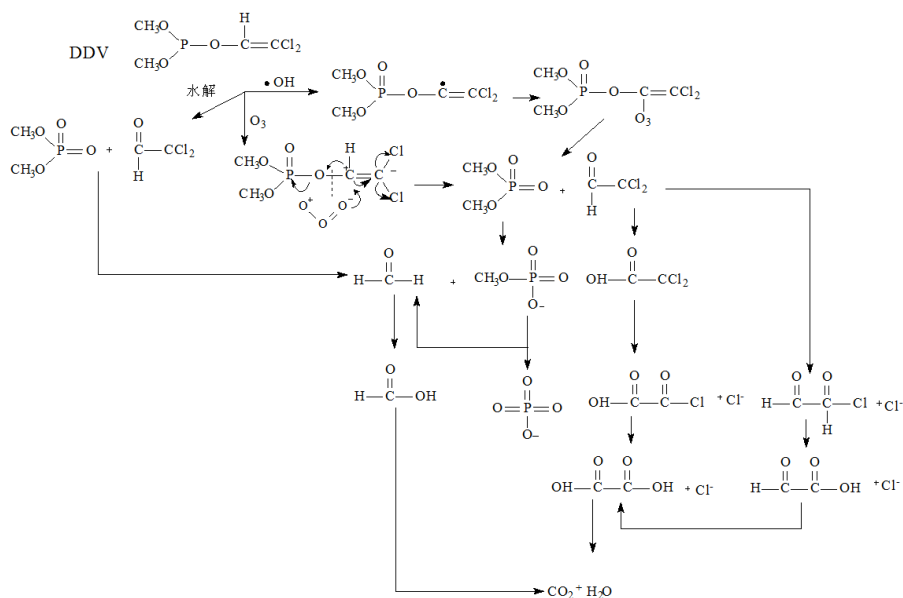


图7 臭氧化敌敌畏反应历程推测

3 结 论

1) 臭氧能有效的降解水中的敌敌畏 (DDV), DDV 的去除率在反应初期随时间增长快,反应达到 6 min 时,DDV 的去除率趋于平稳,几种不同臭氧投加量的实验都发现在前 13 min 内 DDV 去除率分别能达 99%、99.3% 和 99.4%。

2) DDV 在臭氧化过程,有机氯大都矿化变成无机氯离子,在反应初期 DDV 矿化程度较快,反应 5 min 之后,TOC 变化幅度很小。TOC 变化同臭氧质量浓度和反应时间有关,臭氧质量浓度越高,臭氧化时间越长,TOC 降低幅度越大。

3) DDV 降解过程中的中间产物主要有磷酸三甲酯、二氯乙酸、二氯乙醛,对二氯乙酸的定量分析发现,pH 值及反应时间对溶液中二氯乙酸 (DCAA) 的质量浓度都没有明显的影响,溶液中 DCAA 的质量浓度呈高低交替波动状。在不同 pH 值情况下,DCAA 质量浓度随时间延长都是先呈增加趋势,经过几分钟的反应后又开始缓慢减少。

4) 水溶液中的 DDV 臭氧化的降解过程羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 与 DDV 反应是较为主要的反应, $\cdot\text{OH}$ 与 DDV 反应首先可能是夺取乙烯双键上的氢原子,生成磷酸二甲酯和二氯乙烯自由基,然后进一步被氧化生成磷酸二甲酯和二氯乙烯、二氯乙酸、甲酸或矿化为磷酸、 CO_2 和氯离子。

参考文献:

[1] 尹静,于祚斌,龚泰石,等. 消除饮用水中有机磷农药

的初步研究[J]. 中国公共卫生, 2001, 17(1): 49 - 50.

[2] RAHMAN M, MUNEER M A. Photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, dichlorvos and phosphamidon, in aqueous suspensions of titanium dioxide[J]. Desalination, 2005, 81(1/3): 161 - 172.

[3] ZHANG Q, QU X, WANG W. Mechanism of OH^- -initiated atmospheric photooxidation of dichlorvos: a quantum mechanical study [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(17): 6109 - 6116.

[4] 刘超,强志民,田芳,等. 多类农药与紫外光、臭氧和高锰酸钾的反应活性研究[J]. 环境科学, 2009, 30(1): 287 - 297.

[5] 蔡颖慧,张惠文,苏振成,等. 敌敌畏降解菌的分离鉴定及降解特性研究[J]. 生物技术, 2009, 19(2): 59 - 62.

[6] 沈吉敏,陈忠林,李学艳,等. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 去除水中硝基苯效果与机理[J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1791 - 1797.

[7] Von GUNTEN U. Ozonation of drinking water: part I. oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research, 2003, 37(7): 1443 - 1467.

[8] SHEN J, CHEN Z, XU Z, et al. Kinetics and mechanism of ozonation degradation of p-chloronitrobenzene in aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3): 1325 - 1331.

[9] 沈吉敏,李学艳,陈忠林,等. 臭氧化降解水中硝基氯苯 II. 产物和机理分析[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(6): 900 - 995.

[10] BADER H, HOIGNÉ J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Water Research, 1981, 15(4): 449 - 456.

(编辑 刘 彤)