

# 超声波/臭氧降解有机磷农药的研究进展

肖海燕, 黄思涵, 丘泰球, 范晓丹

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

**摘要:** 有机磷农药降解技术正受到越来越多的关注。本文介绍了超声/臭氧技术降解有机磷农药的基本物理化学机理以及在国内外的研究现状, 讨论了有机磷农药超声/臭氧降解的研究成果, 分析了今后有机磷农药降解新的研究方向。

**关键词:** 有机磷农药; 降解; 超声; 臭氧

中图分类号: TS207.5; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)12-0067-04

## Research Progress in Degradation of Organophosphorus Pesticide by Ultrasound/Ozone

XIAO Hai-yan, HUANG Si-han, QIU Tai-qi, FAN Xiao-dan

(College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

**Abstract:** Many studies result showed that the technologies on degradation of organophosphorus pesticide are captured much attention. The physical and chemical mechanism and research achievement of degradation of organophosphorus pesticide was reviewed in this paper. It also discussed the future development of this field.

**Keywords:** organophosphorus pesticide; degradation; ultrasound; ozone

有机磷农药 (OPPs) 是含有 C-P 键或 C-O-P、C-S-P、C-N-P 键的有机化合物。其化学结构通式见图 1, 主要品种为磷酸酯类或硫代磷酸酯类化合物。大部分有机磷不溶于水, 而溶于有机溶剂, 在中性和酸性条件下稳定, 不易水解, 在碱性条件下易水解而失效。它们的毒性依赖于其结构和功能基团。例如, 含有 P=O 键 (如敌百虫) 的毒性通常比含有 P=S (如马拉硫磷) 大<sup>[1]</sup>。有机磷农药一直以来在国内外大量生产和广泛应用, 是应用最多的农药品种。目前, 我国生产 200 多种农药, 年产量近 30 万吨, 其中有机磷农药生产约占总产量的 80%, 而在有机磷农药中 75% 以上是剧毒有机磷农药如甲胺磷、对硫磷、久效磷、敌敌畏、乐果等<sup>[2]</sup>。

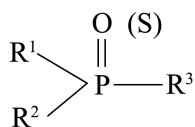


图 1 结构通式

大量有机磷农药的使用, 对人类造成了极大的危害。有机磷农药具有抑制人体乙酰胆碱酯酶的功能, 急性中毒则可引起肌肉痉挛、瞳孔收缩、呼吸困难直至死亡。残留在蔬菜、水果等食品上的低剂量有机磷

收稿日期: 2007-09-23

作者简介: 肖海燕(1983-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 食品安全

农药对人可产生慢性毒性, 并诱导多种神经性疾病。而农药污染水的排放已严重破坏了我们生存的生态环境, 随着生活质量的提高和环保意识的加强, 农药的残留毒性问题越来越受到人们的关注<sup>[3]</sup>。

农药残留的降解在国外已经进行了几十年的研究, 我国从上世纪八十年代也开展了这方面的工作, 并取得了相当大的进展。农药残留的降解方法主要有生物降解、化学降解、光化学降解、超声波、洗涤剂、电离辐射、臭氧降解等。本文就超声 / 臭氧降解有机磷农药的研究现状进行综述。

### 1 超声波诱导降解法

#### 1.1 降解机理

超声波是一种高频机械波, 频率一般在 20 kHz~10 MHz 之间<sup>[4]</sup>, 具有能量集中、穿透力强等特点, 超声波在水中可以发生空化效应, 能降解水体中的有机物质, 具有氧化、热解、超临界氧化等多种特性, 且操作简单方便, 降解速度快。有研究表明, 如果有有机磷中的磷酸酯键的降解将使其毒性大大降低。因此, 破坏有机磷的磷酸酯键是降低有机磷农药毒性行之有效的方法<sup>[5]</sup>, 超声波主要从以下几个方面实现此过程。

(1) 空化效应: 超声波在液体中波长为 0.015~10

cm, 远远大于分子尺寸, 其作用主要是声空化效应<sup>[6]</sup>。声空化是指液体中的微小泡核在超声波作用下被激化, 表现为泡核的振荡、生长、收缩及崩溃等一系列动力学过程。在气泡快速崩溃瞬间, 气泡形成的局部热点其温度高达 5000 K, 压力超过 50000 kPa<sup>[7]</sup>, 持续数微秒以后, 热点随之冷却, 并伴随有强大的冲击波和高时速的射流。空化正是以这种特殊的能量形式来加速化学反应或启动新的反应通道, 这就为农药的降解原理创造了一个极端的物理环境。

(2) 热效应: 超声波在媒质内传播时, 因其振动能不断被媒质吸收而导致介质温度升高, 有机磷农药蒸汽进入气泡内, 发生类似燃烧的热分解反应使其彻底降解。

(3) 自由基效应: 由于超声的空化作用产生的高温、高压导致水分子裂解形成自由基:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ ,  $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

这些自由基具有很强的氧化性, 化学性质活泼, 并且可在空化气泡周围界面重新组合, 从而使有机磷农药得到降解。

(4) 等离子化学和高级氧化作用: 在空化泡的内表面上, 其温度和压力都超过了临界条件 (647 K, 22.1 MPa), 超临界流体具有类似气体的良好的流动性<sup>[8]</sup>, 同时又有远大于气体的密度, 这些独特的理化性质尤其能够改变溶质的溶解度和扩散能力, 从而促进反应的进行。

(5) 机械作用: 超声作用可使介质进入振动状态, 从而增强了介质的质点运动, 加速质量的传递使位移速度加快, 分子碰撞速度加快, 同时对质点施加较大的冲击力, 会导致分子键断裂, 从而加速有机磷农药的降解速率。

## 1.2 超声波在有机磷农药降解中的应用

钟爱国等<sup>[9]</sup>报道了用超声波诱导降解模拟水中低浓度甲胺磷农药的可行性试验, 探讨声强、辐射时间、温度、初始 pH 和外加亚铁盐或  $\text{H}_2\text{O}_2$  等对降解效果的影响。结果表明, 在甲胺磷浓度为  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L、起始 pH 2.5、温度 30 °C、 $\text{Fe}^{2+} > 50$  mg/L、充  $\text{O}_2$  至饱和的条件下, 用强度为  $80 \text{ W/cm}^2$  的超声波连续辐照 120 min, 甲胺磷去除率达到 99.3%。聂长明等<sup>[10]</sup>研究了有机磷农药模拟废水在超声诱导作用下的降解, 结果表明, 有机磷的浓度为  $(1.0 \sim 10) \times 10^{-4}$  mol/L 的模拟废水在 150 min 内都能完全降解。Kotronaron A 等<sup>[11]</sup>研究了对硫磷的超声降解。实验表明, 在温度为 30 °C, 在 20 kHz、 $75 \text{ W/cm}^2$  的超声波作用 2 h 后, 饱和对硫磷溶液中对硫磷全部降解。傅敏、丁培道等<sup>[12]</sup>研究了

超声波降解模拟废水中低浓度乐果的试验, 结果表明: 辐射时间延长, 降解率增加, 辐射 120 min 后降解率达 97.5%, 加入浓度为 1.27 mg/mL 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  即可明显提高乐果的降解率,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的添加量达 2.44 mg/mL 后, 降解率增加趋缓; 乐果溶液初始浓度由 0.08 mg/mL 增加到 1.6 mg/mL, 降解率由 87.5% 降低到 55%, 溶液温度控制在 30 °C 以下对超声降解有利。王宏青等<sup>[13]</sup>研究了灭多威模拟废水在超声作用下的降解反应动力学、降解产物、降解途径、以及影响降解速率的因素等问题。结果表明, 灭多威经超声作用 35 min 可被完全转换为无机物, 其降解过程为假一级反应, 红外光谱表明降解产物为  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{CO}_2$ ; 浓度增加时, 降解减慢;  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  对降解有促进作用, 且  $\text{Fe}^{2+}$  促进作用比  $\text{H}_2\text{O}_2$  的大; 采用不同气体饱和溶液时, 降解率的大小有下列顺序:  $\text{Ar} > \text{O}_2 > \text{空气} > \text{N}_2$ 。

## 1.3 影响超声降解率的主要因素

### 1.3.1 超声系统因素

超声频率对于农药降解的影响是非常明显的, 一些人认为, 在其它条件均相同时, 超声波频率的提高会加快水中污染物的降解速度, 这是因为在较高的频率下, 空化气泡的崩溃加快, 在崩溃的空化气泡重组之前, 可释放出更多的  $\cdot\text{H}$  和  $\cdot\text{OH}$ , 产生更多的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 从而使降解速率加快, 所以, 高频有利于水中污染物质的降解。但也有一些不同的试验结果<sup>[14]</sup>, 根据超声化学的基本理论, 溶液体系在超声场中产生的局部高温高压源于空化气泡的崩溃过程, 只有当超声波的频率小于空化气泡振动频率时才会发生。另一方面, 随着超声波频率的提高, 空化阈值增大, 液体膨胀压缩的循环周期变短, 削弱了空化气泡的生成数量和大小, 对农药的降解大为不利。

超声的频率的影响是一个较复杂的过程。只有当输入到反应溶液中的功率大于空化阈时, 才可能发生空化效应, 农药的降解才能实现<sup>[15]</sup>。一般情况下, 当超声波频率和变幅杆直径一定时, 随着输出电功率增加, 农药的降解率明显提高。但是过高的功率有时反而不利于超声空化反应, 在高的超声功率作用下, 空化气泡会在声波稀疏 (膨胀) 阶段长得过大, 在随后的声波压缩阶段不能瞬间完全崩溃, 致使系统利用超声能效率降低<sup>[16]</sup>。

声能密度也是影响降解速度的一个重要的参数, 它是指单位体积溶液被施加的超声能量, 一般说来, 降解速度随声能密度的增加而增加。

### 1.3.2 溶液的性质

溶液温度的变化对农药的超声降解有明显影响,

目前对温度影响的研究范围多在 0~60 °C, Ku<sup>[17]</sup>发现, 降解速度随温度的升高略呈下降趋势, 这符合一般的声化学理论, 即随着温度的升高, 溶剂蒸汽压升高, 导致空化气泡内的温度和压力下降, 降低了空化强度, 从而影响了反应速度。因此, 声化学过程在低温下进行较为有利, 一般的超声降解反应, 溶液温度大多控制在 10 °C~30 °C 范围内。

溶液的 pH 值主要影响有机物在水中存在的形式, 造成有机物各种形态的分布系数发生变化, 导致降解机理的改变, 进而影响有机物的降解率<sup>[18]</sup>。当溶液 pH 值较小时, 农药在水溶液中主要以分子形式存在, 这样就容易接近空化气泡的气液界面, 并可以蒸发进入空化气泡内, 在空化气泡内直接被热解; 同时又可以在空化气泡的气液界面上和本体溶液中同空化产生的自由基发生氧化反应, 降解效率高。当溶液 pH 值较大时, 农药物质发生电离, 以离子形式存在于溶液中, 不能蒸发进入空化气泡内, 只能在空化气泡的气液界面上和本体溶液中同自由基发生氧化反应, 降解效果较低。

一般说来, 溶液浓度太高不利于超声降解。溶液粘性对空化效应的影响主要表现在两个方面, 一方面它能影响空化阈值; 另一方面它能吸收声能。当溶液粘度增加时, 声能在溶液中的粘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。

## 2 臭氧降解法

### 2.1 降解机理

臭氧是一种强氧化剂, 其还原电位为+2.07 V, 仅次于氟而居第二位。臭氧在水中时发生还原反应, 产生氧化能力极强的单原子氧(O)和羟基(·OH), 瞬间可分解水中的有机物质。羟基的氧化还原电位为 2.80 V, 与氟的氧化能力相当, 是强氧化剂、催化剂, 可使有机物发生连锁反应, 且反应十分迅速<sup>[19]</sup>。所以臭氧溶于水中, 它不仅能够打破甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏等有机物分子结构中的烯炔、炔炔等碳链, 而且对其二氯乙烯基、硝基、甲氧基、氨基等基团有着强烈的氧化作用。这种打断连接键和基团氧化的双重作用使得上述物质的分子结构发生彻底改变, 从而起到解毒、降低农药残留的作用<sup>[20]</sup>。

### 2.2 降解废水中有机磷农药

臭氧在废水处理中的应用主要指臭氧氧化与其他各种水处理技术结合, 如: 臭氧/活性炭、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UV/O<sub>3</sub> 和催化臭氧化等。催化臭氧化在农药降解方面

的应用较多。日本的 Kim 等<sup>[21]</sup>以多孔性硅酸盐对有机磷杀虫剂敌敌畏进行催化臭氧化降解, 试验发现, 废水中化学需氧量(COD)的去除率得到明显提高, 而且敌敌畏中的磷元素被氧化为 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>。张文兵等<sup>[22]</sup>用 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对久效磷进行处理, 20 min 内去除率达 95% 以上。夏晓武等<sup>[23]</sup>采用臭氧预处理高浓度有机农药废水能够提高其可生化性, 联用传统的生化处理技术, 处理后的农药废水能够稳定实现达标排放污染物, COD 的平均去除率可以达到 95% 以上。

### 2.3 降解果蔬中有机磷农药

新生态氧具有强氧化能力, 可以穿过细胞壁进入生物体而起作用, 与蔬菜中残留的有机磷或氨基甲酸酯类农药发生反应, 生成相应的酸、醇、胺或其氧化物形式, 这些臭氧氧化后的产物大多无毒, 并且比底物更亲水, 水冲洗便可除去, 而臭氧本身则分解成氧气, 不会造成二次污染。

杨学昌<sup>[24]</sup>等用臭氧处理西红柿、白菜、黄瓜、扁豆等果蔬上的百菌清、氧乐果、敌百虫、杀灭菊酯和敌敌畏, 处理后的农药残留量均达到国际允许标准。黎其万<sup>[25]</sup>等使用 LGQZ-H 家用等离子发生器在水中通气 10 min、15 min、20 min、30 min, 水中的臭氧含量随时间增长有所增加, 对大白菜上甲胺磷、氧乐果、溴氰菊酯的去除率也相应增加, 30min 后去除率分别为 78.18%、65.58%、74.30%。章维华<sup>[26]</sup>等用臭氧机处理灭多威、乐果、久效磷和甲基对硫磷 3 倍于田间施药浓度喷洒的大白菜, 30 min 后其去除率分别为 86.22%、63.42%、54.74%、87.57%。王多加<sup>[27]</sup>等将甲胺磷、敌敌畏、灭多威、喷于小白菜表面, 水浸泡与臭氧水浸泡做对比, 30 min 后水处理的去除率分别为 72.84%、63.35%、54.73%, 而用臭氧水处理的去除率为 83.68%、72.12%、64.57%、56.65%。由于灭多威很难被氧化, 因此与单独用水处理效果相差不大。沈群<sup>[28]</sup>等利用不同质量浓度的臭氧, 采用不同作用时间, 进行了百菌清降解试验。当臭氧初始浓度为 1.4 mg/L, 15 min 后已降至原有残留量的 40%, 但随着时间的延长百菌清的浓度变化缓慢, 而当臭氧初始浓度为 7.0 mg/L 时, 5 min 后百菌清降解率几乎为 100%。

## 3 展望

尽管目前实验室中超声降解农药污染废水已经在技术上取得了较满意的效果, 但是超声降解农药处理量比较少, 并且多使用大功率的超声波, 费用较高, 如何通过优化工艺参数及改进反应装置, 进一步提高降解效率, 降低成本, 成为目前急需解决的问题之一。

臭氧可以有效去除果蔬中有机磷农残,但有机磷农药在臭氧的氧化作用下可能形成一些中间产物,产生更大的毒性,如何避免中间产物的产生,最大程度减少果蔬中营养物质的损害也是未来需要解决的问题之一。

超声对臭氧氧化能力所具有良好的强化作用可以有效降解废水中的有机物,若将二者结合应用于果蔬中农药残留的降解,可进一步提高农残的去除率,今后可以加强对该技术的开发及研究,为食品安全领域果蔬中有机磷农药的降解提供科学理论和方法指导。

## 参考文献

- [1] 韩熹莱.中国农业百科全书(农药卷)[M].北京:农业出版社,1993
- [2] 付广云,韩长秀.有机磷农药及其危害[J].化学教育,2005,1:9-10
- [3] 金相灿主编.有机化合物污染化学—有毒有机物污染化学[M].北京:清华大学出版社,1990:64-66
- [4] 赵之平,陈澄华.超声传质过程机理[J].化工设计,1997,6:30-35
- [5] VisscherAD, EenooPV, DriversD, *et al.* Kinetic Model for the Sonochemical Degradation of Monocyclic Aromatic Compounds in Aqueous Solution[J]. J. Phys. Chem, 1996(28):11636-11642
- [6] Mason T, Lorimer J. Sonochemistry: Theory, Applications, and Uses of Ultrasound in Chemistry [M]. New York: Ellis Norwood, 1988:136-145
- [7] Suslick K S, Hammerton D A, Cline R E. The sonochemical hot spot. Journal of the American Chemical Society, 1986, 108: 5641
- [8] Hua I, Hochemer RH, Hoffmann MR. Sonolytic hydrolysis of p-nitrophenyl acetate-The role of supercritical water. J. Phys. Chem, 1995,99:2335-2342
- [9] 钟爱国.超声波诱导降解甲胺磷[J].化工环保,2000(2):17-19
- [10] 聂长明,王宏青,徐伟昌.超声诱导降解有机磷[J].水处理技术,2001(4):109-111
- [11] Kotronarou A, *et al.* Decomposition of Parathion in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation. Environ Sci. Technol,1992 (7):1461-462
- [12] 傅敏,丁培道,蒋水生等.超声波降解有机磷农药乐果的实验研究[J].重庆环境科学,2003,25(12):27-30
- [13] 聂民明,王宏青,徐伟昌等.灭多威的超声降解研究[J].应用声学,2001(2):35-37
- [14] Michael C H, Bhatnagar A, Jansen G. Sonochemical destruction of chlorinated hydrocarbons in dilute aqueous solution [J]. Environmental Science and Technology, 1991,25(8):1510-1512
- [15] 吴胜举.超声降解处理水体污染物的研究状况与发展[J].物理,2001,30(12):99-102
- [16] Lorimer J P, Mason T J. Sonochemistry part I—the physical aspects [J]. Chemistry Society Revista, 1987, 16: 239
- [17] Young Ku, Kuo-yi Chen, Kuen-chyr Lee. Ultrasonic destruction of 2-chlorophenol in aqueous solution [J]. Water Research, 1997, 31(4): 929
- [18] 杨新萍,王世和.超声辐照对水中化学污染物的降解[J].环境污染与防治,2002,24(4):88-91
- [19] 黄琼辉.蔬菜农药残留现状及治理对策[J].福建农业科技,2002(5):43-44
- [20] 孔凡春,陆胜民,王群.臭氧在果蔬保鲜和农残降解上的应用[J].食品与机械,2003(5):24-26
- [21] Kim B S, Fujita H, Sakai Y, *et al.* Catalytic ozonation of an organophosphorus pesticide using microporous silicate and its effect on total toxicity reduction. Water Sci. Technol, 2002, 46(4-5): 35-41
- [22] 张文兵,肖贤明,傅家漠,等.过氧化氢高级氧化技术去除水中有机污染物[J].中国给水排水,2002,18(3):89-92
- [23] 夏晓武,孙世群.臭氧预处理农药废水的研究[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2005,28(3):270-273
- [24] 杨学昌,王真,高宣德,等.蔬菜水果农药残留处理的新方法[J].清华大学学报,1997,37(9):13-15
- [25] 黎其万,梅文泉,饵注.臭氧对蔬菜中农药残留降解效果的初步评价[J].西南农业学报,2004,17:233-235
- [26] 章维华,陈道文,杨红,等.用臭氧降解蔬菜中的残留农药[J].南京农业大学学报,2003,26(3):123-125
- [27] 王多加,胡祥娜,禹绍周,等.臭氧对蔬菜中农药残留降解效果的研究[J].现代科学仪器,2003,(1):47-49
- [28] 沈群,刘月,王群,等.应用臭氧降解农药百菌清的试验研究[J].中国农业大学学报,2002,7(4):13-15