

过二硫酸钾氧化降解环境水中 O- DDT 的研究

李慎新, 钟俊波, 卢燕 (四川理工学院化学与制药工程学院, 四川自贡 643000)

摘要 [目的] 用过二硫酸钾氧化降解环境水中甲氧滴滴涕(O- DDT), 为消除 O- DDT 对环境水的污染提供依据。[方法] 以过二硫酸钾为氧化剂, 研究了 pH 值、氧化剂浓度、超声波、紫外光(UV) 对过二硫酸钾氧化降解 O- DDT 的影响。[结果] 超声和紫外光的对反应有明显促进作用, 6 min 时, O- DDT 的降解率可以达到 99% 以上, 30 min 后没有检测到 O- DDT。应用于天然淡水和海水中 25 mg/L O- DDT 氧化降解时, 15 min 后没有检测到 O- DDT。[结论] 该方法降解水中 O- DDT 简捷、高效。

关键词 O- DDT; 过二硫酸钾; 超声; UVc; 降解

中图分类号 X592 文献标识码 A 文章编号 0517- 6611(2008)30- 13365- 02

Study on Oxidative Degradation of O- DDT in Environment Water Using Potassium Persulfate

LI Shen-xin et al (College of Chemistry and Pharmaceutic Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong, Sichuan 643000)

Abstract [Objective] The research aimed to study the oxidative degradation of O- DDT in environment water using potassium persulfate, and provide the basis for eliminating pollution of O- DDT in the environment water. [Method] Taking potassium persulfate as the oxidant, the influence of pH value, concentration of oxidant, ultrasonic and ultraviolet light on the oxidative degradation of O- DDT was investigated in detail. [Result] The results indicated that the degradation reaction could be greatly promoted under ultrasonic and ultraviolet light. The degradation efficiency of O- DDT was 99% after 6 min and no O- DDT was detected after 30 min, respectively. When the method was used to degrade 25 mg/L O- DDT in fresh water and seawater, no O- DDT was detected after 15 min. [Conclusion] The method is an easy way with high efficiency which can be applied to oxidize O- DDT in fresh water and seawater.

Key words O- DDT; Potassium persulfate; Ultrasonic; Ultraviolet light; Degradation

在瑞典首都斯德哥尔摩签署的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》^[1], 正式启动了人类向持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, 简称 POPs) 宣战的进程, 中国也签署了该公约。有机氯农药是首批列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中的 POPs 的一大类别, 是人们主动投放于环境中的使用量最大、毒性最广、污染最广泛的一类化学污染物。O- DDT (Methoxychlor) 作为有机氯农药的典型代表之一, 20 世纪 60~80 年代曾在我国大量生产和使用, 污染造成的严重后果在短期内难以消除^[2]。

消除 O- DDT 的技术主要可以分为 O- DDT 的废弃处理技术和 O- DDT 的环境修复技术。这些技术原理可以概括为物理法、高温热解法、化学还原脱氯法、化学氧化法、机械化学法、生物法等几类。其中化学氧化法主要有超临界水氧化法、中介电氧化法和光化学氧化法^[3]。超临界水氧化法和中介电氧化法目前国内还没有报道; 文献报道了光催化氧化法处理水中的 O- DDT, 得到了较满意的效果^[4]。近年来, 过二硫酸钾氧化降解有机污染物的研究得到大家的注意^[5-9], 但过二硫酸钾氧化降解 O- DDT 的研究还没有见报道。为此, 笔者对过二硫酸钾氧化降解 O- DDT 进行了研究, 考查了 pH 值、氧化剂浓度、超声、紫外光(UVc, 280~100 nm) 对过二硫酸钾氧化降解 O- DDT 反应的影响, 试验了淡水和海水中的 O- DDT 氧化降解情况。研究发现该方法对消除水中 O- DDT 的污染是很有帮助的。现将结果报告如下。

1 材料与方

1.1 材料

1.1.1 O- DDT 溶液的配制。O- DDT 购自 Sigma 公司。用丙酮作溶剂配制 500 mg/kg 溶液备用。试验时用蒸馏水稀释。

1.1.2 缓冲溶液的配制。pH 值小于 7 的用 HAc-NaAc 配制;

pH 值大于 7 的用 Tris-HCl 配制。最后用 pH 计测量其 pH 值。

1.1.3 K₂S₂O₈ 溶液。配制 20 000~40 000 mg/kg 的水溶液, 备用。其余试剂均为分析纯。

1.1.4 主要仪器。HP6890N 气相色谱- 质谱联用仪, ECD 检测器; 万分之一全自动分析天平; 420A 型 pH 计; Model 300 型探头式超声发生器; 8 W UV 灯。

1.2 方法 反应在石英杯中进行。超声由 Model 300 型探头式超声发生器提供, 每超声 10 min 停 5 min。UV 由 8 W UVc 灯提供。在一定的时刻取 0.4 ml 样品加入 2 ml 正己烷中, 充分混合后取上层正己烷溶液用于 GC 测定 O- DDT。

GC 测定 O- DDT 条件: 毛细管柱为 RTX-5 (Crossbond 5% d-phenyl-95% dimethyl Polysiloxane, 30 m × 0.25 mm id, 0.25 μm film thickness), 升温程序: 60~100 30 / min, 100~280 10 / min, 280 以上 10 / min, 进样量 2 μl。

2 结果与分析

2.1 pH 值对过二硫酸钾氧化降解 O- DDT 的影响 反应器中 K₂S₂O₈ 浓度为 O- DDT 的 150 倍, 反应在无超声和无紫外光照的条件下常温进行, 反应的效率用 C/C₀ 表示, 结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 随着 pH 值的降低过二硫酸钾氧化降解 O- DDT 的效果越好。

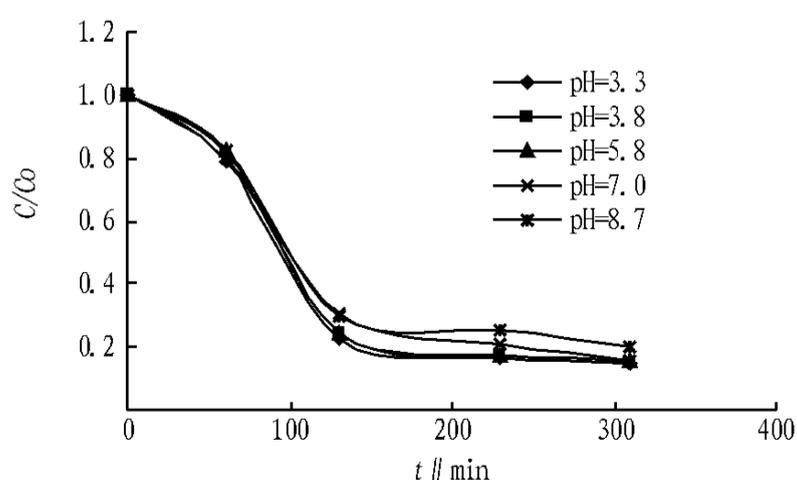


图1 pH 值对过二硫酸钾氧化降解 O- DDT 的影响

Fig.1 Effects of pH value on the oxidative degradation of O- DDT by potassium persulfate

基金项目 四川省教育厅重点项目(2005A146)。

作者简介 李慎新(1964-), 男, 四川荣县人, 副教授, 从事持久性有机污染物的处理方面的研究。

鸣谢 该文的研究工作是在香港浸会大学完成, 得到姜悦教授和李华斌教授的大力帮助, 深表谢意。

收稿日期 2008-09-01

2.2 $K_2S_2O_8$ 浓度对过二硫酸钾氧化降解 O DDT 的影响
反应器中 pH=3.3, 反应在常温下进行, 结果如图2 所示。图中 $K = K_2S_2O_8 / O DDT$ 。从图2 可以看出, 随着过二硫酸钾浓度的升高过二硫酸钾氧化降解 O DDT 的效果越好, 但是到一定的浓度后效果增加不明显, 选择 $K = 150.0$ 是比较合适的, 这样引入的 K^+ 和 SO_4^{2-} 较少。

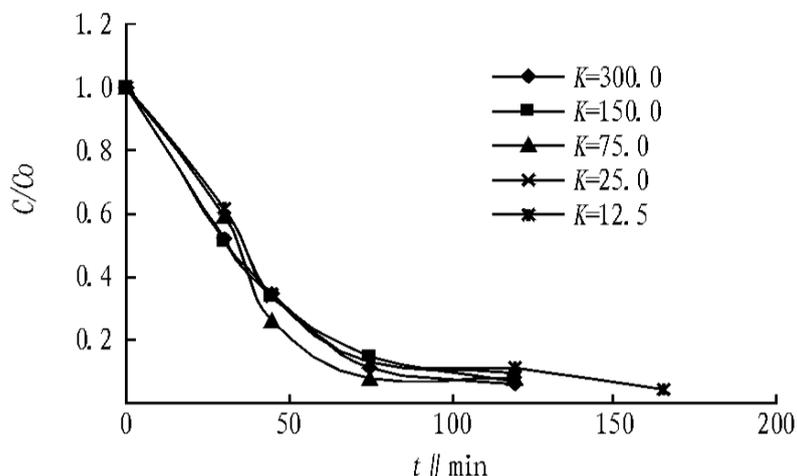


图2 $K_2S_2O_8$ 对过二硫酸钾氧化降解 O DDT 的影响

Fig.2 Effects of $K_2S_2O_8$ on the oxidative degradation of O DDT by potassium persulfate

2.3 超声和 UV 对过二硫酸钾氧化降解 O DDT 的影响 反应器中 pH=3.3, $K_2S_2O_8$ 浓度为 O DDT 的 150 倍, 分别考查了超声和紫外光 (UV) 及它们的协同作用对反应的影响, 结果如图3 所示 (2 UV 为开 2 只 8 W 的 UV 灯)。从图3 可以看出, 紫外光比超声对过二硫酸钾氧化降解 O DDT 的促进作用

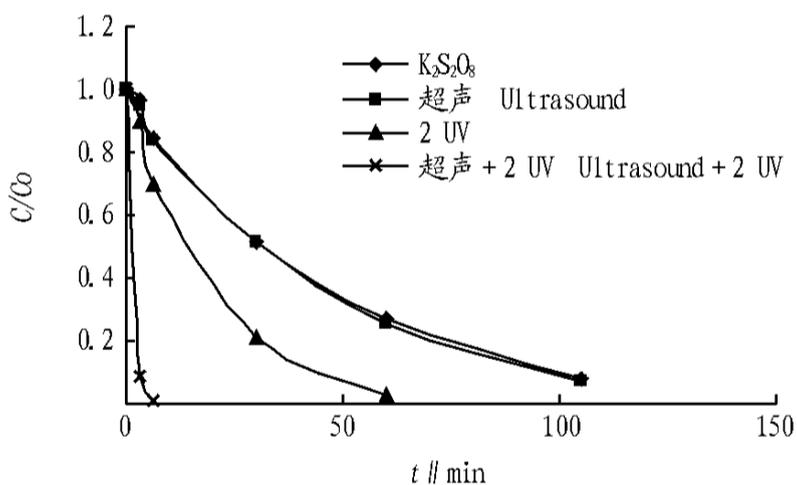


图3 超声和 UV 对过二硫酸钾氧化降解 O DDT 的影响

Fig.3 Effects of UV and ultrasound on the oxidative degradation of O DDT by potassium persulfate

(上接第 13335 页)

平台的架构并无跨平台的要求, 故不选取 PHP 和 JSP 方式进行开发, 而采用现今较为流行和成熟的 ASP 技术进行编程, 实现对 WEB 数据库的访问。

3.6 防止 SQL 注入漏洞 当应用程序使用输入内容来构造动态 SQL 语句访问数据库时, 会产生 SQL 注入攻击。SQL 注入成功后, 攻击者可以随意在数据库中执行命令。在程序代码中把一些 SQL 命令或 SQL 关键字屏蔽, 可以防止注入漏洞的产生。将防止 SQL 注入漏洞的程序代码写入 conn.asp 中, 保证每个页面都调用该程序。设计思路是将屏蔽的命令、关键字、符号等用符号“|”分隔后存储在变量中, 在使用 Split 和 Ubound 脚本函数时将页面接收到的字符串数据与其相比较。如果接收到的字符串数据包含屏蔽的数据信息, 则将页面转入到网站首页, 不允许访问者进行其他操作。由于代码比较

更明显, 在它们的协同作用下, 对反应的促进作用明显增大, 起到相互促进的作用, 6 min O DDT 的降解率可以达到 99% 以上, 30 min 后没有检测到 O DDT。

2.4 应用示例 在海水和天然淡水中加入 25 ng/kg O DDT, 海水和天然淡水的 pH 值分别为 6.7 和 6.9, $K_2S_2O_8$ 浓度为 O DDT 的 150 倍, 采用超声+2 UV, 15 min 后没有检测到 O DDT。

3 结论与讨论

过二硫酸钾氧化降解 O DDT 是一个简捷的方法。该方法试剂便宜, 不会带来二次污染。超声和紫外光分别对过二硫酸钾氧化降解 O DDT 有明显的促进作用, 在它们的协同作用下, 对反应的促进作用明显增大, 起到相互促进的作用, 6 min O DDT 的降解率可以达到 99% 以上, 30 min 后没有检测到 O DDT。

环境水中的 O DDT 氧化降解试验表明, 该方法能够迅速氧化降解水中的 O DDT, 15 min 后没有检测到水中的 O DDT。

参考文献

- [1] UNEP. 关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约 [EB/OL]. (2001-05-17) [2008-08-20]. <http://www.pops.int/documents/context/context-ch.pdf>, 2001-05.
- [2] 张金良, 王舜钦. 中国 DDT 污染及对人群健康影响的研究现状 [J]. 预防医学情报杂志, 2004, 22(4): 416-421.
- [3] 李常亮, 刘文彬. DDT 废弃处理与环境修复技术综述 [J]. 四川环境, 2007, 26(5): 87-92.
- [4] 陈朝晖, 戴广茂. 六六六在水溶液中的光异构化和光化学降解 [J]. 环境科学学报, 1984, 4(3): 266-273.
- [5] ADRIANA ZALESKA, JAN HLPKA. Photocatalytic degradation of lindane, p,p'-DDT and methoxychlor in an aqueous environment [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 135: 213-220.
- [6] HUANG K C, COUTIENYE R A, HOAG G E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) [J]. Chemosphere, 2002, 49: 413-420.
- [7] ANPITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination [J]. Appl Catal B Environ, 2004, 54: 155-163.
- [8] HUANG K C, ZHAO Z O, HOAG G E, et al. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation [J]. Chemosphere, 2005, 61: 551-560.
- [9] LAUT K, CHU W, GRAHAM N J D. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV $S_2O_8^{2-}$: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 613-619.
- [10] CAO J S, ZHANG W X, BROWN D G, et al. Oxidation of lindane with Fe(II)-activated sodium persulfate [J]. Environ Eng Sci, 2008, 25: 221-228.

长, 在这里不再赘述。

4 结语

“国土信息港”网站系统开发采用的 ASP 动态网页技术具有占用系统资源少, 信息量大, 便于文章的添加、修改、删除等优点。管理人员只需要具备基本电脑操作能力就能完成对网站的维护和更新, 不需要修改 Web 页面的源代码。开发该网站所用到的关键技术可以用于采用 ASP + Access 方案进行设计开发的各种网站中。

参考文献

- [1] 邵峥嵘. 教学质量评价系统的设计与实现 [J]. 中国科技信息, 2007 (17): 255-258.
- [2] 张铁成. 电信企业网站建设及安全防范技术的设计与实现 [D]. 北京: 北京工业大学, 2004.
- [3] 周纳, 陈海军, 赵歆. ASP 动态网站编程与应用 [M]. 北京: 清华大学出版社, 北京交通大学出版社, 2005.