

## 超声辐照降解 MC-RR 动力学的影响因素

欧桦瑟, 高乃云, 隋铭皓, 黎雷, 姚娟娟

(同济大学 污染控制与资源化研究重点试验室, 上海, 200092)

**摘要:** 利用超声辐照技术降解水中微囊藻毒素-RR(MC-RR), 考察 MC-RR 初始质量浓度、超声频率、初始 pH 值、声能密度以及水中几种典型阴离子对降解效果的影响并探讨其动力学机理。HPLC 检测结果表明: 超声辐照能有效降解 MC-RR 且与初始质量浓度无关; 超声频率改变水中空化泡分布和特性, 影响反应速率; pH 值改变 MC-RR 存在形态和亲疏水性, pH 从 1.90 到 12.21 变化时, 降解速率常数  $k$  由  $0.400 \text{ min}^{-1}$  降至  $0.082 \text{ min}^{-1}$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$  能阻碍 MC-RR 的降解, 但  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  对其无影响, 其反应速率常数由大到小为:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 声能密度的提高对去除有利; 反应符合准一级动力学。

**关键词:** 超声辐照; 降解; MC-RR; 动力学

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2010)02-0784-09

## Influence factors in kinetics during degradation of MC-RR by ultrasonic irradiation process

OU Hua-se, GAO Nai-yun, SUI Ming-hao, LI Lei, YAO Juan-juan

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The process and kinetics of microcystin-RR (MC-RR) degradation by ultrasonic irradiation were studied. The effects of initial concentration of MC-RR, ultrasonic frequency, initial pH value, energy density and several typical anions were investigated. The concentration of MC-RR was detected by HPLC and results show that the rate constant ( $k$ ) is invariable with different MC-RR initial concentrations. Different ultrasonic frequencies can change the distribution and characteristic of vapour cavity, while pH value changes the structure and hydrophilic property of MC-RR and finally affects the reaction. When pH changes from 1.90 to 12.21, the rate constant decreases from  $0.400 \text{ min}^{-1}$  to  $0.082 \text{ min}^{-1}$ . The degradation of MC-RR is inhibited by  $\text{CO}_3^{2-}$  but  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  can be omitted, while the sequence of influence from large to small is  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . When sound-energy density increases, the rate constant increases. The degradation of MC-RR by ultrasonic followed a pseudo first-order kinetics.

**Key words:** ultrasonic irradiation; degradation; MC-RR; kinetics

随着工业化和国民经济的发展, 近年来水体富营养化问题日益严重, 我国太湖和滇池常年有大量藻类滋生, 由此产生的各类副产物特别是藻毒素对人类健康产生极大威胁, 同时造成巨大的经济和社会损失, 引起人们广泛的关注<sup>[1-4]</sup>。藻毒素中, 微囊藻毒素(microcystins, MCs)等肝毒素最为常见。MCs 是一类环

状多肽类物质且具有很强的肝毒性<sup>[5-7]</sup>。经调查, 黄浦江源水中总 MC-LR(Microcystin-LR)质量浓度为 100~250 ng/L, 总 MC-RR(Microcystin-RR)质量浓度为 450~650 ng/L<sup>[8]</sup>, 且常规的混凝→沉淀→过滤→消毒等自来水处理工艺过程对其几乎没有去除效果<sup>[9]</sup>, 因此, 研发新型高效去除微囊藻毒素的技术是亟待解决的问

收稿日期: 2009-01-26; 修回日期: 2009-04-08

基金项目: 国家科技重大专项资助(2008ZX07421-002, 2008ZX07421-004); 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAJ08B06); 住房和城乡建设部研究开发项目(2009-K7-4)

通信作者: 高乃云(1950-), 女, 陕西府谷人, 博士, 教授, 从事水处理理论与技术研究; 电话: 021-65982691; E-mail: gaonaiyun@sina.com

题。目前,针对 MCs 的去除研究方法主要包括化学氧化法、光催化氧化法、活性炭吸附法、声化学法以及生物氧化法,而超声辐照技术是近年来发展起来的一门新型技术<sup>[10-13]</sup>,与其他方法相比具有操作和控制简单,便于自动化操作,处理过程不引入其他化学物质,反应条件温和以及无二次污染等优点<sup>[14-15]</sup>。本试验考察超声辐照去除水中 MC-RR 的动力学过程并研究超声频率和 pH 等因素对去除反应的影响规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 试验设备

试验采用的超声装置购买于中国科学院上海声学研究所,型号为 SF 型。图 1 所示为超声反应器示意图。

#### 1.1.2 MC-RR 的提取

试验所用藻种取自太湖,在试验室培养。藻培养液通过离心处理后阴干,研磨成干藻粉备用。试验时将干藻粉溶于去离子水中,随后在-18℃ 的冰箱中冰冻 12 h 后解冻,并重复 3 次使藻毒素释放彻底,之后经过离心处理提取上清液。最后,使上清液通过 0.45 μm 的混合纤维素酯微孔过滤膜并经过 SPE(Solid phase extraction)处理提取出其中的 MC-RR,最终将得到的提纯液用于试验及 HPLC(High performance liquid chromatography)分析。

#### 1.1.3 其他试验试剂

微囊藻毒素标样 MC-RR(购自武汉水生生物研究所),HPLC 级;双氧水采用体积分数为 30%的过氧化氢分析纯;NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> 以及 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液由分析纯固体溶解配制而成;调节 pH 值,所用 HCl 和 NaOH 溶液由分析纯浓盐酸和分析纯固体分别配制;试验用水均采用 Milli-Q 出水。

### 1.2 试验方法

采用超声辐照工艺去除 MC-RR,分别进行不同超声频率、MC-RR 初始浓度、超声功率、pH 条件、声能密度以及投加 Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 4 种阴离子的对照试验。

### 1.3 MC-RR 分析方法

MC-RR 浓度采用高效液相色谱仪(岛津 LC-2010AHT)测定,采用岛津 VP-ODS 色谱柱(250 mm × 4.6 mm);流动相为甲醇(Sigma-Aldrich, USA)和 Milli-Q 出水(Millipore, Molsheim, France),预加 φ(三氟乙酸)=0.05%, φ(甲醇)/φ(H<sub>2</sub>O)=60/40;分析时间为 10 min,流动相流速为 1 mL/min,柱温为 40℃。

## 2 结果与分析

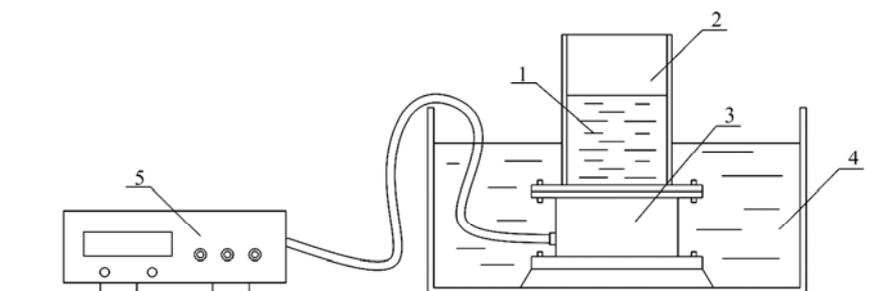
### 2.1 反应动力学

#### 2.1.1 超声降解 MC-RR 机理

MC-RR 基本分子结构为大环并间隔双键,具有较强的热稳定性,其化学结构在 100℃ 加热保持不变;其分子结构中含有多个羧基、氨基、酰氨基等极性官能团,属于亲水性有机物,易溶于水、难挥发。分子结构图如图 2 所示。图中带苯环的长支链为 ADDA 基团,是重要的生物毒性基团。

超声降解水体中的有机污染物属于物理化学过程,超声辐照诱发水体产生空化泡并历经振动、生长、崩溃闭合的动力学过程<sup>[16]</sup>;空化气泡溃灭的极短过程中,其内部及其周围极小空间范围内产生极端高温和高压。Mason 等<sup>[17]</sup>的研究表明,空化泡内产生的最高温度  $T_{\max}$  和最大压力  $p_{\max}$  可以采用式(1)~(2)进行推导:

$$T_{\max} = T_0 \left\{ \frac{p_m (K-1)}{p} \right\} \quad (1)$$



1—反应液; 2—反应容器; 3—超声换能器; 4—循环冷却水; 5—超声功率源

图 1 超声反应器示意图

Fig.1 Schematic diagram of ultrasonic reactor

$$p_{\max} = p \left\{ \frac{p_m(K-1)}{p} \right\}^{(K/K-1)} \quad (2)$$

式中： $p_m$  为空化泡崩溃时的内部压力； $p$  为空化泡达到最大体积时的内部压力； $K=C_p/C_v$ ， $C_p$  和  $C_v$  分别为空化泡空气的定压比热容和定容比热容。理论上  $p_{\max}$  可达  $50.6625 \times 10^6$  Pa， $T_{\max}$  可达  $5.0 \times 10^3$  K 以上。在极端的温度和压力条件下能产生一系列复杂反应，如将空化泡内水蒸汽和水-气临界面的水分子分解，产生诸如  $\cdot O$ ， $\cdot OH$ ， $\cdot H$  和  $H_2O_2$  等强氧化性物质。

超声降解 MC-RR 包括羟基自由基反应、热解反应和临界面水解反应等，根据反应类型和位置不同可以将超声降解 MC-RR 反应区域分为如下几部分，如图 3 所示。

(1) 空化泡内部气态区域。MC-RR 属于低挥发性物质，因此，不会出现在空化泡内部，该区域内环境变化剧烈，能够将水蒸汽和水-气临界面的水分子分解并产生  $\cdot O$ ， $\cdot OH$ ， $\cdot H$  和  $H_2O_2$  等强氧化性物质。强氧化性物质主要产生于空化泡内部并由内向外扩散参与降解反应。

(2) 水-气临界面区域。在水-气临界面内可能发生的反应有羟基自由基氧化和水解/热解反应。MC-RR 存在于该区域的部分主要为憎水基团 ADDA，带有亲水基团的环状结构则分布于溶液中，因此，主要为 ADDA 在该区域反应。当 ADDA 处于该区域时，其长链上的 C=C 双键会受到羟基自由基等强氧化剂的进攻而受到破坏生成中间产物并最终矿化，Maria 等<sup>[5]</sup> 的研究证实了该反应，并指出可能的中间产物为带苯

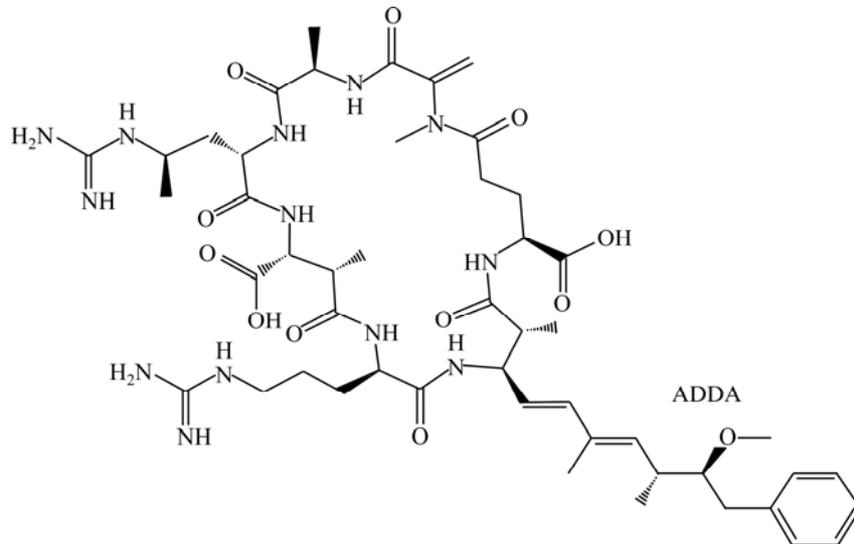
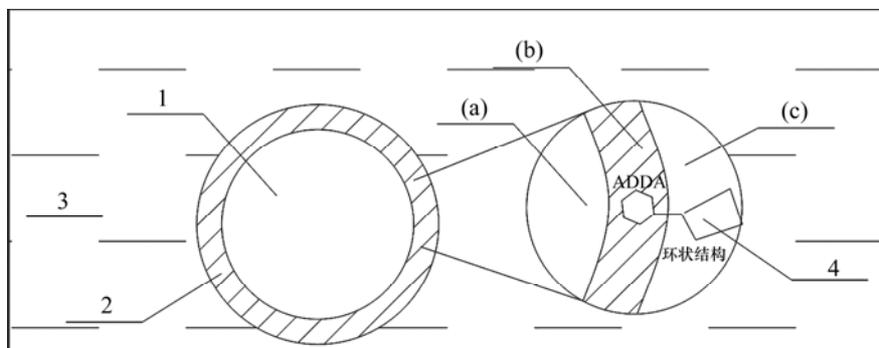


图 2 MC-RR 分子结构图

Fig.2 Structure of MC-RR



1—空化泡内部；2—水-气临界面区域；3—反应溶液；4—MC-RR 分子

(a) 水分子分解；(b) ADDA 反应；(c) 整体 MC-RR 分子反应

图 3 MC-RR 分布示意图

Fig.3 Proposed location of MC-RR during cavitation

环基团 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O, 如图 4 所示。ADDA 是 MCs 毒性活性基团之一<sup>[18]</sup>, 故该区域反应能有效去除水中 MCs 的毒性。

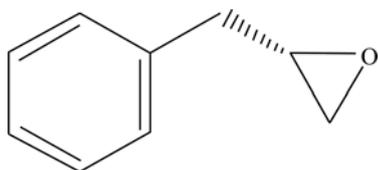


图 4 中间产物 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O 的结构

Fig.4 Structure of intermediate product C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O

此外, 水解/热解等反应对 MC-RR 也有破坏作用, 除单独针对 ADDA 基团外, 还有一定概率对 MC-RR 上较易受到攻击的部位产生破坏作用。Song 等<sup>[19]</sup>的研究表明该区域内部羟基自由基氧化和水解/热解对 MCs 的降解分别占 MCs 总体降解的 35%和 26%。

(3) 液态溶液区域。液态溶液区域的温度和压强基本与普通溶液相同, 该区域发生的反应主要为羟基自由基氧化反应。羟基自由基等氧化物主要攻击 MC-RR 上的 ADDA 基团及其环状结构上的 C=C 基团, 破坏藻毒素的结构并生成多种中间产物。Song 等<sup>[19]</sup>的研究表明该区域的反应占总反应的 39%。该区域反应的详细机理还有待研究。

以上多种反应过程中氧化物均相对于 MC-RR 过量, 理论上分析降解反应符合准一级动力学规律。

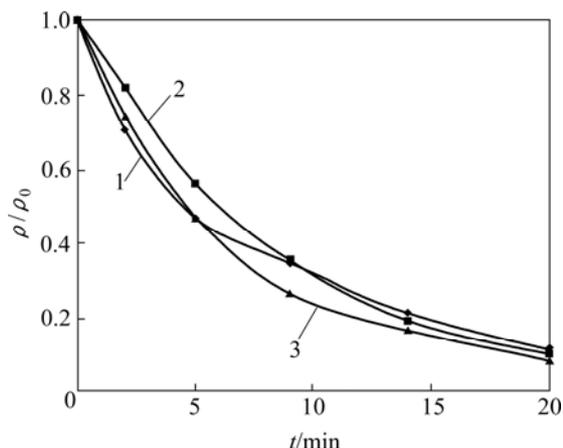
2.1.2 不同初始质量浓度下反应动力学

反应动力学类型的确定对后续试验研究具有重要意义。试验配制藻毒素储备液, 用 HPLC 测得 MC-RR 的初始质量浓度为 500 μg/L, 调节 pH 约为 7.0, 之后分别配制质量浓度为 500, 250 和 125 μg/L 的反应溶液, 各取 30 mL 放于反应容器中, 调节超声频率为 400 kHz、功率为 100 W 进行超声辐照, 其降解效果如图 5 所示。可见: 随着反应进行, MC-RR 得到降解。

图 5 和表 1 显示初始质量浓度对 MC-RR 的降解影响甚小。当 MC-RR 初始质量浓度为 125 μg/L 时, 降解速率常数  $k=0.122 \text{ min}^{-1}$ , 而初始质量浓度为 250 μg/L 和 500 μg/L 时,  $k$  分别为  $0.117 \text{ min}^{-1}$  和  $0.105 \text{ min}^{-1}$ , 影响不明显; 去除率的变化在 3%以内, 可以认为 MC-RR 初始质量浓度对反应基本没有影响, 试验中出现的细微差别应为误差所致。

不同 MC-RR 质量浓度时,  $\ln(\rho_t/\rho_0)$  与反应时间  $t$  之间呈线性关系, 如图 6 所示。其决定系数  $R^2$  0.990 8, 可认为超声降解 MC-RR 的反应是准一级动力学反应, 用以下公式来表达反应类型:

$$-d\rho(\text{MC-RR})/dt = k(\text{Abs})\rho(\text{MC-RR}) \quad (3)$$



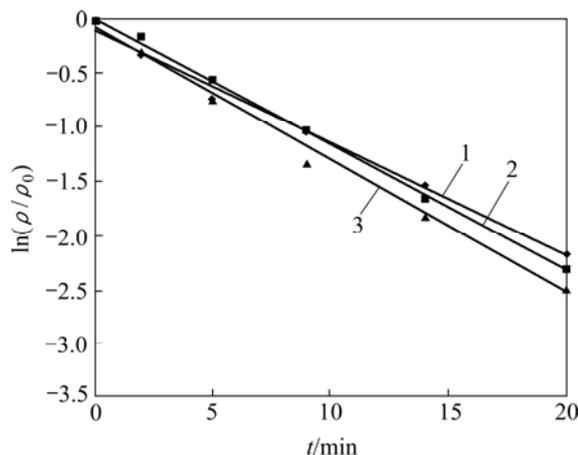
初始质量浓度/(μg·L<sup>-1</sup>): 1—500; 2—250; 3—125  
图 5 MC-RR 初始浓度对降解 MC-RR 的影响

Fig.5 Effect of different initial concentrations on degradation of MC-RR

表 1 不同初始浓度下 MC-RR 降解的准一级动力学模型数据

Table 1 Degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) under different initial concentrations of MC-RR

MC-RR 初始质量浓度/(μg·L <sup>-1</sup> )	去除率/%	R <sup>2</sup>	k/min <sup>-1</sup>
500	88.75	0.990 9	0.105
250	90.04	0.999 3	0.117
125	91.30	0.990 8	0.122



初始质量浓度/(μg·L<sup>-1</sup>): 1—500; 2—250; 3—125  
图 6 MC-RR 氧化反应的准一级动力学曲线

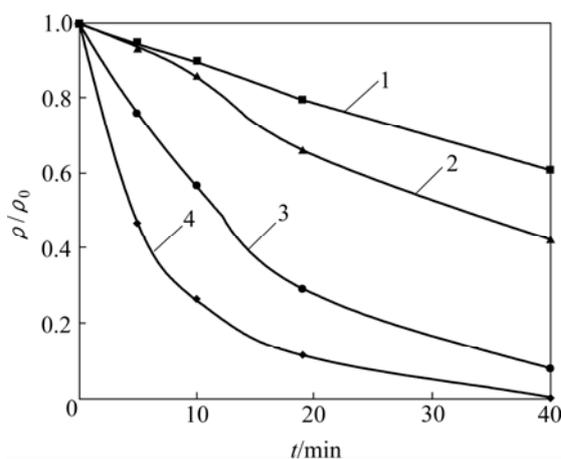
Fig.6 Pseudo first-order kinetics plot of MC-RR oxidation reaction

式中:  $\rho(\text{MC-RR})$  为 MC-RR 的浓度;  $k(\text{Abs})$  为表观动力学反应常数;  $t$  为反应时间。该式是表观动力学降解

速率方程, MC-RR 浓度是反应速率限制因素,  $k(\text{Abs})$  为  $(0.11 \pm 0.01) \text{ min}^{-1}$ 。

## 2.2 超声频率的影响

MC-RR 溶液初始质量浓度约为  $500 \mu\text{g/L}$ ,  $\text{pH}=7.0$ , 功率为  $100 \text{ W}$ , 选择频率为  $60, 200, 400$  和  $800 \text{ kHz}$  的超声波对反应液进行辐照, 反应时间为  $40 \text{ min}$ , 在  $0, 5, 10, 20$  和  $40 \text{ min}$  时取样进行检测, 藻毒素浓度变化见图 7, 反应速率常数  $k$ , 决定系数  $R^2$  以及 MC-RR 半衰期如表 2 所示。由试验结果可知, 各个频率的超声波对藻毒素 MC-RR 均有降解, 其中频率为  $400 \text{ kHz}$  时的效果最好,  $40 \text{ min}$  去除率接近  $100\%$ ; 频率为  $800 \text{ kHz}$  时次之,  $40 \text{ min}$  去除率达到  $92.7\%$ ; 而频率为  $60$  和  $200 \text{ kHz}$  时,  $40 \text{ min}$  去除率分别为  $40.4\%$  和  $66.1\%$ , 可见:  $400 \text{ kHz}$  是 MC-RR 的最佳降解频率, 中频超声波对藻毒素的降解效果最好, 低频和高频的超声效果均不理想。



频率/kHz: 1—60; 2—200; 3—400; 4—800

图 7 不同频率超声降解 MC-RR 的影响

Fig.7 Effect of different frequency on degradation of MC-RR by ultrasonic irradiation

表 2 不同频率超声降解 MC-RR 的准一级动力学模型的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of kinetics models (pseudo first-order) on degradation of MC-RR under different ultrasonic frequencies

超声频率/kHz	$k/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$t_{1/2}/\text{min}$
60	0.012	0.996 8	57.76
200	0.022	0.994 3	31.51
400	0.105	0.990 9	6.60
800	0.066	0.998 9	10.50

不同频率作用下生成空化泡的数量、密度、空化泡溃灭时产生的温度、压力以及释放的自由基数量都

不同, 这些都影响降解效果。适当提高超声频率可提高降解效果, 因为可产生更多空化泡/自由基和热解/水解反应; 但当频率增大到一定极值之后反而不利于降解, 随着频率不断增加, 空化泡数量不再增加而趋于饱和状态, 同时频率升高引起空化阈升高, 使空化难以进行; 空化泡存在周期缩短, 溃灭强度也随之减弱, 以上 2 种作用使空化发生概率和强度减小, 降解速率降低, 因此, 超声波对于不同的化学物质存在不同的最佳降解频率。相关研究结果也证实了该结论, Song 等<sup>[20]</sup>研究超声对二甲基异冰片(MIB)和二甲基萘醇(GSM)的降解效果, 结果表明: 当频率为  $640 \text{ kHz}$  时, 降解速度最快; 张光明<sup>[21]</sup>采用超声处理水中的多氯联苯, 其反应符合拟一级反应, 最佳降解频率为  $358 \text{ kHz}$ ; Koda 等<sup>[22]</sup>采用  $20, 40, 45, 96, 130, 200, 400, 500$  和  $1200 \text{ kHz}$  的超声辐照 KI 水溶液, 发现碘的释放量最大频率为  $200 \text{ kHz}$ 。

值得注意的是: 溶解气体也是影响因素之一。Inez 等<sup>[11]</sup>在不同频率、不同溶解气体下研究超声的最优化工作条件, 发现溶解气体类型和超声频率能影响反应效率, 且溶有 Kr 气的溶液配合  $500 \text{ kHz}$  的超声能得到最优工况。本试验得到的 MC-RR 最佳降解频率在  $400 \text{ kHz}$  附近, 实际最佳频率需采用连续变频超声发生装置可检测, 限于试验条件本试验均采用  $400 \text{ kHz}$  超声装置。

## 2.3 反应液 pH 值的影响

MC-RR 反应液质量浓度为  $500 \mu\text{g/L}$ , 采用  $400 \text{ kHz}$  超声发生器, 功率为  $100 \text{ W}$ , 反应时间为  $20 \text{ min}$ , 在  $0, 3, 8, 14$  和  $20 \text{ min}$  时取样进行检测,  $\text{pH}$  值从  $1.90$  调到  $12.21$ , 在 7 个不同  $\text{pH}$  值条件下进行反应, 并用反应速率常数  $k$  来表征反应速度。 $k$  随  $\text{pH}$  值变化见图 8; 反应速率常数  $k$ 、决定系数  $R^2$  以及 MC-RR 半衰期如表 3 所示。由图 8 可见:  $\text{pH}$  值在  $4 \sim 10$  时对反应影响甚小; 当  $\text{pH}$  值大于  $10$  时, 反应速率有一定下降; 在  $\text{pH}$  值小于  $4$  的酸性条件下, 反应速率明显提升, 最快时( $\text{pH}=1.9$ ),  $k=0.400 \text{ min}^{-1}$ 。

超声降解主要发生在空化泡气-液界面及其周围溶液中, 离子/极性分子不易接近气-液界面且难以进入空化泡内, 中性分子则较易接近空化泡并以更大比例分布于空化泡周围。研究表明: 溶液酸碱性使有机污染物以中性分子的形态存在, 并易于挥发进入气泡核内部, 能有效促进降解反应<sup>[23]</sup>。而 MC-RR 在低  $\text{pH}$  值条件下可能以中性分子存在, 其环状结构上单独存在可电离的 2 个羧基, 等电点分别是  $2.09$  和  $2.19$ 。Maagd 等<sup>[24]</sup>采用辛醇/水互溶体系研究 MCs 的亲疏水性, 发现 MCs 在两相中的溶解平衡随  $\text{pH}$  值的变化而

变化, 且 pH 值在 2.09~2.19 时 MCs 以近似中性分子存在, 较易从水相进入辛醇相中, 同理, 可推断 pH 值为 2.09~2.19 时, MC-RR 较易接近空化泡进而加速其降解, 故较低 pH 值有利于降解。国内外相关研究也证实了该理论, Maria 等<sup>[5]</sup>研究不同条件下 TiO<sub>2</sub> 光催化法对 MCs 的降解效果, 结果表明在酸性溶液 (pH=3.0) 中反应速率比中性溶液 (pH=6.82) 提升了 6 倍; 而陈伟等<sup>[25]</sup>采用超声波降解氯苯, 发现 pH 值对氯苯降解的影响甚小, 其原因是氯苯不随 pH 值改变形态, 从反面证实了 pH 值对反应的影响。值得注意的是: 酸碱性还影响到超声反应时溶液中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 OH<sup>-</sup> 等强氧化物质的最大产率。因此, 其影响是多因素综合作用的结果, 详细机理还需进一步深入研究。本试验结果表明, 最佳 pH 值小于 2。

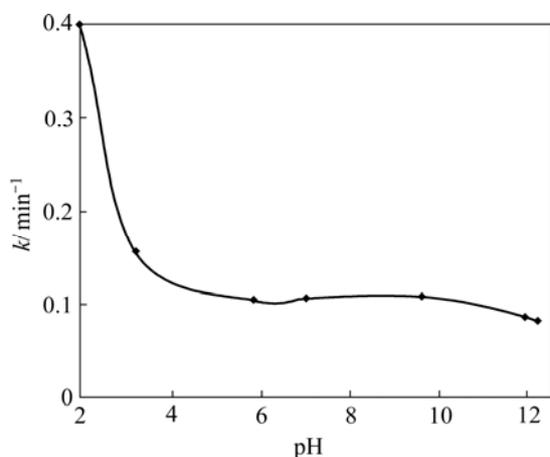


图 8 pH 值对超声降解 MC-RR 的影响

Fig.8 Effect of different pH values on degradation of MC-RR by ultrasonic irradiation

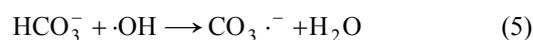
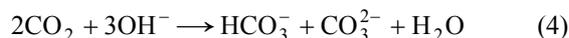
表 3 不同 pH 值条件下超声降解 MC-RR 的准一级动力学模型数据

**Table 3** Degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) under different pH values

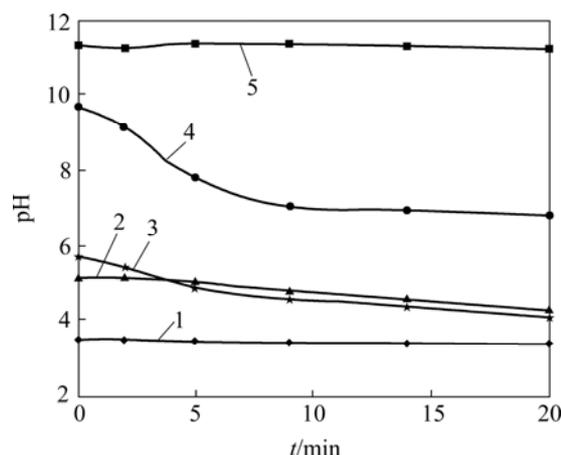
初始 pH 值	$k/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$t_{1/2}/\text{min}$
1.90	0.400	0.996 7	1.73
3.14	0.156	0.996 9	4.44
5.82	0.104	0.995 1	6.64
7.10	0.105	0.994 1	6.60
9.64	0.107	0.998 1	6.43
11.92	0.086	0.999 6	8.02
12.21	0.082	0.998 3	8.41

随着反应进行, 溶液 pH 值发生变化, 测得 5 个初始 pH 值条件下变化情况如图 9 所示。可见: pH 值

均随着反应进行而下降, 但在不同初始 pH 值下变化幅度不同。反应过程中可能发生以下反应:



以上反应表明: 空气中 CO<sub>2</sub> 溶解到水中不断消耗 OH<sup>-</sup>, 且超声波对水中有机物的矿化降解最终也产生 CO<sub>2</sub>, 理论上 pH 值应不断下降。实际反应过程符合理论分析。图 9 表明: 当初始 pH 值较高或较低时, pH 值随反应变化不明显, 此时溶液中 OH<sup>-</sup> 或 H<sup>+</sup> 相对于溶解的 CO<sub>2</sub> 充分过量, 起到一定的缓冲作用; pH 值为 5~10 时则无上述作用, 当 pH 值为 9.64 时经过 20 min 反应后 pH 值下降到 6.80 左右。pH 值的变化影响超声降解 MC-RR 速率, 但 pH 值变化较大的区间内 MC-RR 结构和分布变化较小, 因此, 对降解效果影响不明显。



初始 pH: 1—3.42; 2—5.08; 3—5.67; 4—9.62; 5—11.27

图 9 超声系统中不同初始 pH 值下溶液 pH 值随时间的变化  
Fig.9 Change of pH in solution with time in ultrasonic system under different initial pH

## 2.4 阴离子的影响

实际水体中含有多种杂质, 包括 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等, 它们是有机的自由基清除剂, 可以较快速度与 ·OH 反应, 使其失去氧化性, 从而削弱声化学效应 ( $k_{\text{OH} - \text{CO}_3} = 3.9 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ,  $k_{\text{OH} - \text{HCO}_3} = 8.5 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ )。考察典型阴离子对反应的影响能有效确定反应机理。试验采用 MC-RR 反应液质量浓度为 250 μg/L, 超声频率为 400 kHz, 功率为 100 W, pH=7.0, 反应时间为 20 min, 在 0, 3, 8, 14 和 20 min 时取样进行检测, 分别投入 10 mmol/L 的 NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。20 min 时 MC-RR 的去除率见图 10; 反应速率常数  $k$ 、决定系数  $R^2$  以及 MC-RR 半衰

期如表 4 所示。

由图 10 可见：在相同反应条件下，阴离子的加入不利于 MC-RR 降解，加入后降解速率均有所下降； $\text{CO}_3^{2-}$  对反应影响较大，加入后降解速率仅为原来的 68.37%；而  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  影响较小。试验结果表明  $\text{CO}_3^{2-}$  对反应存在部分抑制作用，证实了  $\cdot\text{OH}$  是超声降解藻毒素的有效物质，但还存在其他降解作用如热解/水解，这与 Song 等<sup>[19]</sup>的研究结果相符。张光明等<sup>[26]</sup>在中性条件(pH=7.2)下采用不同频率的超声降解二氯联苯，并往反应溶液中加入碳酸盐，发现 358 kHz 时的超声降解效果比加入前降低了 77%。郭照冰等<sup>[27]</sup>研究了加入不同阴离子对超声降解 2, 4-二硝基酚的影响，结果显示  $\text{CO}_3^{2-}$  能使去除率降低约 60%。除阴离子外，对于其他  $\cdot\text{OH}$  清除剂也可得到相似结论。岑科达等<sup>[28]</sup>采用甲醇和碘酸钾抑制  $\cdot\text{OH}$ ，通过紫外分光光度检测显示，在甲基橙的超声降解过程中  $\cdot\text{OH}$  是主要有效成分。本试验中，4 种离子对 MC-RR 降解的影响由大至小为： $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 。

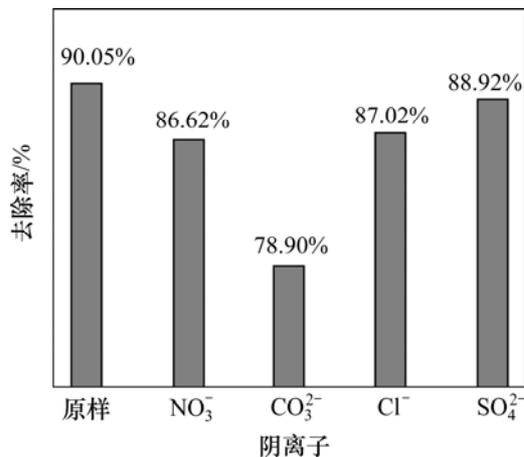


图 10 不同阴离子条件下超声辐照对 MC-RR 的去除率

Fig.10 Removal efficiency of MC-RR under different anions of ultrasonic irradiation

表 4 加入不同阴离子条件下 MC-RR 降解的准一级动力学模型数据

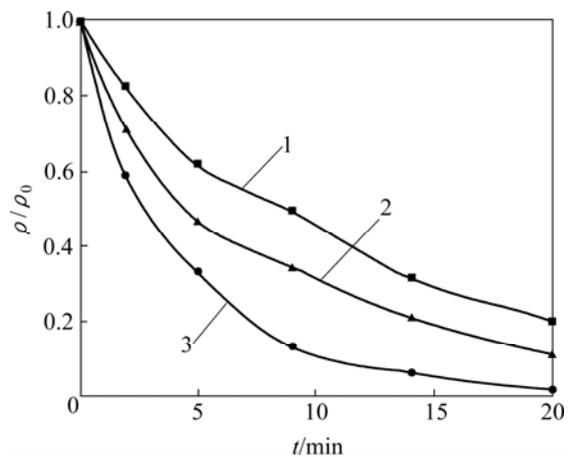
Table 4 Degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) under different anions

阴离子	$k/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$t_{1/2}/\text{min}$
无	0.117	0.999 3	5.92
$\text{NO}_3^-$	0.102	0.996 2	6.73
$\text{CO}_3^{2-}$	0.080	0.997 0	8.66
$\text{Cl}^-$	0.103	0.990 1	6.79
$\text{SO}_4^{2-}$	0.106	0.986 5	6.54

## 2.5 声能密度的影响

声能密度指单位体积物质受到的超声波能量，在本反应中指单位体积溶液受到的超声辐照能量，单位为  $\text{W}/\text{mL}$ 。国内对有关超声降解有机物过程中声能密度的研究甚少。声能密度作为超声反应的 1 个基本参数，需要对其影响进行定量分析。本试验 MC-RR 反应液质量浓度为  $500 \mu\text{g}/\text{L}$ ，超声频率为  $400 \text{ kHz}$ ，功率为  $100 \text{ W}$ ，pH 值为 7.0，反应时间为 20 min，采用不同的声能密度即 1.67、3.33 和  $6.67 \text{ W}/\text{mL}$ ，在 0、3、8、14 和 20 min 时取样进行检测，藻毒素浓度变化见图 11，反应速率常数  $k$ 、决定系数  $R^2$  以及 MC-RR 半衰期如表 5 所示。

由图 11 可见：反应速率随着声能密度增大而加快，去除效果改善。声能密度越大，表明单位体积溶液受到超声辐照功率越大，且能产生更多的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  促进 MC-RR 的降解。国内外相关研究表明声能密度是超声反应中的影响因素之一。在超声降解机理分析方面，尹周澜等<sup>[29]</sup>采用茜素紫光度法检测超声辐照水体系产生的  $\cdot\text{OH}$  浓度变化，在频率为  $20 \text{ kHz}$ ，声能密度约为  $12 \text{ W}/\text{mL}$  时， $\cdot\text{OH}$  的产量基本达到饱和，且超声波作用产生的  $\cdot\text{OH}$  与作用时间呈良好的线性关系。Gonze 等<sup>[30]</sup>对不同结构的反应容器进行研究，所涉及的声能密度为  $0.1\sim 10.0 \text{ W}/\text{mL}$ ，发现相同结构条件下声能密度是超声反应的主要影响因素。在降解试验研究方面，宁平等<sup>[31]</sup>采用超声降解焦化废水中的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ，发现声能密度对降解效果影响显著；Rong 等<sup>[32]</sup>采用溶液循环反应器结合超声辐照降解氯苯，结果表明：随着声能密度增加降解速率升高。可见：降解速率受声能密度影响并与其成正比。本试验结果也证实了该理论。



声能密度/ $(\text{W}\cdot\text{mL}^{-1})$ : 1—1.67; 2—3.33; 3—6.67

图 11 不同声能密度对超声降解 MC-RR 的影响

Fig.11 Effect of different sound-energy densities on degradation of MC-RR by ultrasonic irradiation

表5 不同声能密度下MC-RR降解的准一级动力学模型数据

Table 5 Degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) under different sound-energy densities of ultrasonic irradiation

声能密度/(W·mL <sup>-1</sup> )	k/min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> /min
6.67	0.199	0.990 9	3.48
3.33	0.105	0.997 1	6.60
1.67	0.078	0.997 5	8.89

### 3 结论

(1) 超声辐照技术能有效降解MC-RR,降解反应符合准一级动力学模型。

(2) 超声降解MC-RR受超声频率、初始pH值、声能密度以及CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>影响较大。超声频率能改变水中空化泡分布和特性,中频超声降解效果最佳;溶液酸碱性对反应有明显影响,在酸性条件下,MC-RR化学结构和分布发生变化,反应速率提高;CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>能有效清除·OH并阻碍MC-RR的降解,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>对降解速率影响不明显,反应速率常数由大至小顺序为:CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,Cl<sup>-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;降解速率随声能密度的增加而提高,而初始浓度对反应速率无影响。

#### 参考文献:

- [1] 王波,张光明,马伯志,等.微囊藻毒素在超声场中的降解研究[J].环境科学,2005,26(6):101-104.  
WANG Bo, ZHANG Guang-ming, MA Bo-zhi, et al. Study of sonochemical degradation of microcystins[J]. Environmental Science, 2005, 26(6): 101-104.
- [2] Qiao R P, Li N, Qi X H, et al. Degradation of microcystin-RR by UV radiation in the presence of hydrogen peroxide[J]. Toxicon, 2005, 45(6): 745-752.
- [3] Rodriguez E, Onstad G D, Kull T P J, et al. Oxidative elimination of cyanotoxins: Comparison of ozone, chlorine, chlorine dioxide and permanganate[J]. Water Research, 2007, 41(15): 3381-3393.
- [4] Smg L R, Chen W, Peng L, et al. Distribution and bioaccumulation of microcystins in water columns: A systematic investigation into the environmental fate and the risks associated with microcystins in Meiliang Bay, Lake Taihu[J]. Water Research, 2007, 41(13): 2853-2864.
- [5] Antonion M G, Shoemaker J A, de La Cruz A A, et al. LC/MS/MS structure elucidation of reaction intermediates

- formed during the TiO<sub>2</sub> photocatalysis of microcystin-LR[J]. Toxicon, 2008, 51(6): 1103-1118.
- [6] Hyenstrand P, Rohrlack T, Beattie K A, et al. Laboratory studies of dissolved radiolabelled microcystin-LR in lake water[J]. Water Research, 2003, 37(14): 3299-3306.
- [7] Rodriguez E M, Acero J L, Spoo L, et al. Oxidation of MC-LR and -RR with chlorine and potassium permanganate: Toxicity of the reaction products[J]. Water Research, 2008, 42(6/7): 1744-1752.
- [8] 刘成,高乃云,严敏,等.黄浦江源水中藻类和微囊藻毒素状况调查[J].中国给水排水,2006,22(15):5-8.  
LIU Cheng, GAO Nai-yun, YAN Min, et al. Survey on algae and microcystin in source water of Huangpu River[J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(15): 5-8.
- [9] 左金龙,崔福义,徐勇鹏,等.饮用水源中藻毒素污染控制研究[J].水资源保护,2005,21(5):1-5.  
ZUO Jin-long, CUI Fu-yi, XU Yong-peng, et al. Study on pollution control for cyanobacteria toxin in drinking water[J]. Water Resources Protection, 2005, 21(5): 1-5.
- [10] 陈伟,梅滨,范瑾初.声化学研究的现状与发展[J].上海化工,1999,24(3/4):24-27.  
CHEN Wei, MEI Bin, FAN Jin-chu. The recent research and development of sonochemistry[J]. Shanghai Chemical Industry, 1999, 24(3/4): 24-27.
- [11] Hua I, Hoffmann M R. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(8): 2237-2243.
- [12] 赵继华,陈启元.超声场对种分反应动力学过程的影响[J].中国有色金属学报,2002,12(4):822-826.  
ZHAO Ji-hua, CHEN Qi-yuan. Effect of ultrasound on kinetics of aluminium trihydroxide precipitation Bayer process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 822-826.
- [13] Ding W C, Li D X, Zeng X L, et al. Enhancing excess sludge aerobic digestion with low intensity ultrasound[J]. Journal of Central South University of Technology, 2006, 13(4): 408-411.
- [14] 吴纯德,范瑾初.超声空化降解水体中有机物的研究及发展[J].中国给水排水,1997,13(6):28-30.  
WU Chun-de, FAN Jin-chu. Progress on research of ultrasonic technology for organic pollutant in water[J]. China Water & Wastewater, 1997, 13(6): 28-30.
- [15] 唐玉霖,高乃云,庞维海.超声波技术在饮用水中应用的研究进展[J].给水排水,2007,33(12):113-118.  
TANG Yu-lin, GAO Nai-yun, PANG Wei-hai. Progress on research of ultrasonic technology for drinking water[J]. Water & Wastewater Engineering, 2007, 33(12): 113-118.
- [16] 李占双,闫冰,李凯峰.超声降解水体中有机污染物的研究现状[J].应用科技,2003,30(6):45-47.  
LI Zhan-shuang, YAN Bing, LI Kai-feng. Study of organic pollutant in ultrasonic decomposed water[J]. Applied Science and Technology, 2003, 30(6): 45-47.

- [17] Mason J, Lorimer P. Ultrasound: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry[M]. Chichester: Ellis Horwood Ltd, 1981: 252.
- [18] Resson R, Soong S, Fitzgerald J, et al. Health effects of toxic cyanobacteria (blue-green algae)[M]. Canberra: Australian Government Publishing Service, 1994: 180.
- [19] Song W H, Teshiba T, Rein K, et al. Ultrasonically induced degradation and detoxification of microcystin-LR (cyanobacterial toxin)[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(16): 6300–6305.
- [20] Song W H, O'Shea K E. Ultrasonically induced degradation of 2-methylisoborneol and geosmin[J]. Water Research, 2007, 41(12): 2672–2678.
- [21] 张光明. 超声波处理多氯联苯微污染技术研究[J]. 给水排水, 2003, 29(13): 30–33.  
ZHANG Guang-ming. Ultrasonic abatement of aqueous trace lever pollutants: polychlorinated biphenyls[J]. Water & Wastewater Engineering, 2003, 29(13): 30–33.
- [22] Koda S, Kimura T, Kondo T, et al. A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2003, 10(3): 149–156.
- [23] 马军, 赵雷. 超声波降解水中有机物的影响因素[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2005, 22(2): 142–153.  
MA Jun, ZHAO Lei. Influencing factors on ultrasonic degradation of organic compound in water[J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2005, 22(2): 142–153.
- [24] De Maagd P G J, Hendriks A J, Seinen W, et al. pH-Dependent hydrophobicity of the cyanobacteria toxin microcystin-LR[J]. Water Research, 1999, 33(3): 677–680.
- [25] 陈伟, 陈玲, 范瑾初, 等. 超声辐照降解水中氯苯的研究[J]. 给水排水, 2001, 27(12): 34–37.  
CHEN Wei, CHEN Ling, FAN Jin-chu, et al. Study on degradation of chlorobenzene in aqueous solution by ultrasonic irradiation[J]. Water & Wastewater Engineering, 2001, 27(12): 34–37.
- [26] 张光明, 周吉全, 张锡辉, 等. 超声波处理难降解有机物影响参数研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(5): 42–45.  
ZHANG Guang-ming, ZHOU Ji-quan, ZHANG Xi-hui, et al. Study of sonication parameters for refractory organic chemicals[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2005, 6(5): 42–45.
- [27] 郭照冰, 郑正, 费正皓, 等. 水中 2, 4-二硝基酚超声降解的研究[J]. 环境化学, 2008, 27(2): 186–189.  
GUO Zhao-bing, ZHENG Zheng, FEI Zheng-hao, et al. Study on degradation of 2, 4-Dinitrophenol by ultrasonic-wave[J]. Environmental Chemical, 2008, 27(2): 186–189.
- [28] 岑科达, 殷福才, 程建萍. 超声降解水溶性偶氮染料甲基橙的实验研究[J]. 合肥工业大学学报, 2007, 30(1): 77–81.  
CEN Ke-da, YIN Fu-cai, CHENG Jian-ping. Experimental study on sonochemical degradation of methyl orange in aqueous solution[J]. Journal of Hefei University of Technology: Natural Science, 2007, 30(1): 77–81.
- [29] 尹周澜, 张牧群, 刘吉波, 等. 茜素紫光度法检测超声波辐照水体系产生的羟自由基[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2004, 35(5): 793–796.  
YIN Zhou-lan, ZHANG Mu-qun, LIU Ji-bo, et al. Assay of hydroxy produced from ultrasonic using alizarin violet spectrophotometry[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2004, 35(5): 793–796.
- [30] Gonze E, Gonthier Y, Boldo P, et al. Study on pentachlorophenol oxidation under different geometric parameters of high-frequency sonoreactors[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1997, 75(1): 245–255.
- [31] 宁平, 徐金球, 黄东宾, 等. 超声辐照-活性污泥联合处理焦化废水[J]. 环境科学, 2003, 24(3): 65–69.  
NING Ping, XU Jin-qiu, HUANG Dong-bin, et al. Treatment of carbonization effluent by the ultrasonic radiation and activated sludge process[J]. Environmental Science, 2003, 24(3): 65–69.
- [32] Rong L, Koda S, Nomura H. Study on degradation rate constant of chlorobenzene in aqueous solution using a recycle ultrasonic reactor[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2001, 34(8): 1040–1044.

(编辑 刘华森)