

过氧化氢降解有机磷农药的研究

I. 降解性能及影响因素

方剑锋, 曾鑫年, 熊忠华, 于 飞, 杜利香

(华南农业大学 农药学系, 广东 广州 510642)

摘要:研究了过氧化氢对甲胺磷、毒死蜱及久效磷等 3 种有机磷农药的降解性能及影响因素。结果表明过氧化氢对有机磷农药有明显降解作用, 平均比不加过氧化氢的处理降解率提高了 5~13 倍。紫外光照下, H_2O_2 降解农药比普通光下的降解率提高 3~9 倍, 比无光照处理提高 10~20 倍。初始 pH 4~6 时, 有机磷农药降解率最低, 提高酸性或碱性都使农药降解率提高, 且碱性比酸性条件更有利于农药的降解。通 O_2 条件对 H_2O_2 光催化降解有机磷农药的效率有一定的抑制作用。农药的降解率都随反应时间的延长而增加; 随 H_2O_2 初始浓度增大而提高; 随农药浓度增加而降低, 而降解量则随其初始浓度增加而增加。

关键词:过氧化氢; 农药降解; 有机磷农药

中图分类号: X592

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2004)01-0044-04

The degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide

I. Characters and influencing factors of the degradation

FANG Jian-feng, ZENG Xin-nian, XIONG Zhong-hua, YU Fei, DU Li-xiang

(Department of Pesticide Science of South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: The characters and influencing factors of the degradation of organophosphorus pesticides of methamidophos, chlorpyrifos and monocrotophos by hydrogen peroxide (H_2O_2) were studied. The result showed that hydrogen peroxide had highly activity in degrading the organophosphorus pesticides, and the degradation rates were 5-13 times of that of the treatment without H_2O_2 . Ultraviolet radiation could significantly increase the degradation of the pesticides, which were 3-9 times of the treatment with daylight, and 10-20 times of the treatment without light. When the initial pH-value was at 4-6, the least degradation rates were gotten, while the rates increased with high basic condition. However, the degradation was restrained with the use of O_2 . The degradation rates increased with the time of reaction. The degradation of pesticides was expected to get even better results at higher concentration of H_2O_2 concentration, and the degradation rates was decreased with more chemical added, however, the degraded amount increased.

Key words: hydrogen peroxide (H_2O_2); degradation of pesticides; organophosphorus

过氧化氢(H_2O_2)是最强的氧化剂之一, H_2O_2 在环保方面的突出优点就是反应活性强, 生成水和氧气, 不产生二次污染, 不会引起废水的盐碱化, 过量使用也不会引发污染问题, 被称为“最清洁”的化学药品^[1]。据报道^[2], 国外发达国家中, 环保消费 H_2O_2 的量占到 H_2O_2 总产量的 10%~15%, 我国在这方面的应用基本上为空白。国外在 H_2O_2 降解农药方面的研

究主要集中在以下 3 个方面: 第一, 将 H_2O_2 与 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 组成 Fenton 试剂, 通过氧化还原反应处理各种农药污染物^[3,4]; 第二, 高级氧化技术(advanced oxidation process, AOPs)的研究是 H_2O_2 利用的最新进展之一, 通过将 H_2O_2 与臭氧或紫外光组合, 促进羟基自由基的产生, 国外已将这一技术用于地下水污染的治理和城市饮用水的净化; 第三, H_2O_2 催化降解

法的改进研究,以 H_2O_2 光催化的高效降解能力为基础,通过综合各种途径来提高 H_2O_2 的降解能力,扩大了其降解化合物的范围^[5,6]. 然而国内外在利用 H_2O_2 降解有机磷农药方面鲜见有报道. 本文初步研究了 H_2O_2 降解有机磷农药的性能及各种因素的影响,为 H_2O_2 应用于农药降解提供科学依据.

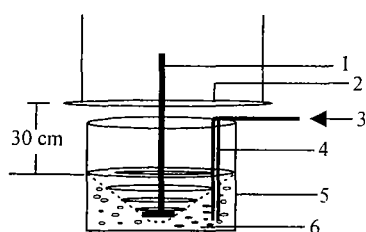
1 材料与方法

1.1 供试药剂及试剂

70% (w) 甲胺磷,广州市农药厂生产;92% (w) 毒死蜱,湖北沙隆达集团生产;76% (w) 久效磷,广东省农业厅农药残留检测中心提供;所有标样[99% (w) 甲胺磷、96% (w) 毒死蜱、99% (w) 久效磷]由广东省农业厅农药残留检测中心提供. 30% (w) 过氧化氢(分析纯),成都市联合化工试剂研究所分装;试验所用无水乙醇、甲醇、丙酮、乙酸乙酯、正己烷、二氯甲烷等有机溶剂均为分析纯;NaOH、 H_2SO_4 、HCl、磷酸均为分析纯;去离子水购于华南农业大学设备管理科.

1.2 反应器及主要仪器设备

H_2O_2 降解农药反应器如图 1. 强力搅拌器(90 W),上海医疗仪器厂制造;300 W 高压汞灯(主波长 365 nm),上海亚明飞亚照明有限公司制造;AB204-E 电子天秤,荷兰 Mettler Toledo 公司制造;1cc HLB 固相提取柱,美国 Waters 公司制造;HP-1100 高效液相色谱仪及紫外检测器,美国惠普公司制造;25 μL 微量进样器,美国 HAMILTON 公司制造.



1. 聚四氟乙烯搅拌棒 polytetrafluoroethylene muddler; 2. 300 W 的高压汞灯 300 W high pressure mercury-vapor lamp; 3. 氧气 oxygen; 4. 玻璃管 glass tube; 5. 玻璃反应容器 glass reactor; 6. 反应液 reaction solution

图 1 H_2O_2 降解农药反应器

Fig. 1 Reactor for the degradation of pesticides by H_2O_2

1.3 试验方法

1.3.1 标准反应母液的配制 用电子天秤称取一定量的农药原药于 50 mL 容量瓶中,用少许甲醇溶解并定容,得 10 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准母液,低温保存备用. 农药初始浓度与 H_2O_2 光催化降解农药的关系试验除外,其余反应中的甲胺磷质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,毒死蜱的质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,久效磷的质量浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

1.3.2 H_2O_2 降解农药的试验方法 农药初始浓度与 H_2O_2 光催化降解农药的关系试验除外,其余反应中甲胺磷、毒死蜱和久效磷农药标准反应母液各取 2、2、20 mL 加入去离子水中,加入 3 mL/L H_2O_2 ,根据试验需要加少量浓硫酸或氢氧化钠调节 pH 值或通入氧气(80 mL/min),配成反应液 2 L,用强力搅拌器搅拌 10 min,置于黑暗、普通光或紫外光(已稳定 15 min)下,连续搅拌,每 0、2、6、8、10、12 h 取样. 另设不加 H_2O_2 的普通光处理作对照^[7].

1.3.3 农药的固相提取方法 在 30 mg HLB 固相提取柱中加入 1 mL 甲醇活化,然后加 1 mL 去离子水平衡,上样 1 mL,抽滤,再加入洗脱液,抽滤,收集滤出洗脱液待分析. 上样和洗脱过程的流速以 1 mL/min 为宜. 根据农药浓度及其在 HPLC 测定中的响应程度,甲胺磷、毒死蜱用 0.1 mL 甲醇洗脱,久效磷用 0.5~1.0 mL 甲醇洗脱.

1.3.4 农药的液相色谱分析方法 色谱柱 HP ODS Hypersil 5 μm , 125 mm $\times$ 4 mm;流速 1 mL/min,柱温常温,进样量 20 μL ;甲胺磷的液相色谱分析条件^[8]:流动相为 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}} = 25:75$,检测波长 210 nm;毒死蜱的液相色谱分析条件^[9]:流动相为 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}} = 80:20$,检测波长 300 nm;久效磷的液相色谱分析条件^[10]:流动相为 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}} = 20:80$,检测波长 240 nm.

2 结果与分析

2.1 H_2O_2 对有机磷农药的降解

室内条件下, H_2O_2 降解有机磷农药的效果显著,统计分析表明 3 mL/L H_2O_2 处理与对照间差异显著. 3 mL/L H_2O_2 降解甲胺磷的 12 h 降解率为 $30.43\% \pm 1.66\%$ **,约为其自然降解率 $2.87\% \pm 0.35\%$ 的 10 倍;毒死蜱的 H_2O_2 降解率为 $10.89\% \pm 0.99\%$ *,是其自然降解率 $1.89\% \pm 0.49\%$ 的 5 倍左右;而久效磷则由自然降解率的 $2.80\% \pm 0.28\%$ 增加到 H_2O_2 降解率的 $37.53\% \pm 1.81\%$ **,约增加 13 倍.

2.2 光对 H_2O_2 降解农药的影响

光源条件对 H_2O_2 降解农药的效率有显著的影响. 黑暗、普通光和紫外光 3 种条件存在显著差异,其中紫外光的效果最好. 从有机磷农药来看,3 mL/L H_2O_2 在黑暗、普通光和紫外光 3 种条件下降解甲胺磷的 12 h 降解率分别为 4.63%、30.43%、100%,紫外光比普通光提高了 3 倍;毒死蜱的 12 h 降解率分别为 7.63%、10.98%、95.22%,紫外光比普通光提高了近 9 倍;而久效磷的降解率则为 4.06%、37.53%、100%,紫外光比普通光提高了 3 倍(表 1).

表 1 不同光对 H₂O₂ 降解农药的影响¹⁾

Tab. 1 Influence of lights on the degradation of pesticides by H₂O₂

处理 treatment	甲胺磷 methamidophos	毒死蜱 chlorpyrifos	久效磷 monocrotophos
紫外光 UV light	100 ± 0a	95.22 ± 0.96a	100.0 ± 0a
普通光 daylight	30.43 ± 1.66b	10.89 ± 0.99b	37.53 ± 1.81b
黑暗 darkness	4.63 ± 0.26c	7.63 ± 0.26c	4.09 ± 0.55c

1) 同列数据后字母不同者示在 5% 水平差异显著(DMRT 法)

2.3 初始 pH 值对农药降解的影响

从试验结果中选取差异比较显著的甲胺磷和毒死蜱在不同 pH 值下的 8 h 降解率,久效磷的 2 h 降解率,讨论反应液初始 pH 值对 3 mL/L H₂O₂ 紫外光催化降解(简称 H₂O₂ 光催化降解)农药的影响(表 2). 反应液弱酸性条件(pH 4~6)下,H₂O₂ 光催化降解农药的降解率较低,甲胺磷在 pH 6 的降解率为 54.81%,毒死蜱在 pH 4 时最低为 54.89%,久效磷在 pH 6 时最低为 37.25%. 由表中数据可知,碱性或酸性增强,其降解率逐渐提高,表明强酸或强碱性条件下有利于 H₂O₂ 光催化降解有机磷农药,且强碱性条件比强酸性条件更有利于农药的降解.

表 2 初始 pH 对农药降解的影响

Tab. 2 Influence of initial pH on the degradation of pesticides

pH	甲胺磷 methamidophos	毒死蜱 chlorpyrifos	久效磷 monocrotophos
2	100	64.63	39.44
4	61.49	54.89	37.44
6	54.81	68.64	37.25
9	76.19	80.37	71.86
11	81.50	93.74	92.82

2.4 O₂ 对农药降解的影响

向反应液中通 O₂(80 mL/min),结果降低了 H₂O₂ 光催化降解农药的效率. 通 O₂ 时,甲胺磷、毒死蜱、久效磷差异显著. 甲胺磷 12 h 降解率为 80.09% ± 0.89% **,而不通 O₂ 则为 100%,毒死蜱则从 95.28% ± 1.54% 降至 72.72% ± 1.71% **,久效磷从 100% 降至 83.32% ± 7.06% *.

2.5 H₂O₂ 初始浓度与 H₂O₂ 光催化降解农药的关系

图 2 列出了 H₂O₂ 初始浓度对 H₂O₂ 光催化降解有机磷农药的影响. 从图 2 中看出,对有机磷农药,其光催化降解率都随 H₂O₂ 初始浓度的增大而提高. 甲胺磷、毒死蜱、久效磷等 3 种农药在不加 H₂O₂ 时,它们的 12 h 降解率分别为 24.47%、10.19% 和

39.80%;当 H₂O₂ 初始质量浓度为 0.3 mL/L 时,12 h 降解率分别为 84.50%、80.60%、78.25%;H₂O₂ 初始浓度为 1.5 mL/L 时,12 h 降解率分别为 88.31%、85.02%、95.76%;而 H₂O₂ 初始浓度为 3.0 mL/L 时,12 h 降解率则分别达到 100%、95.28%、100%.

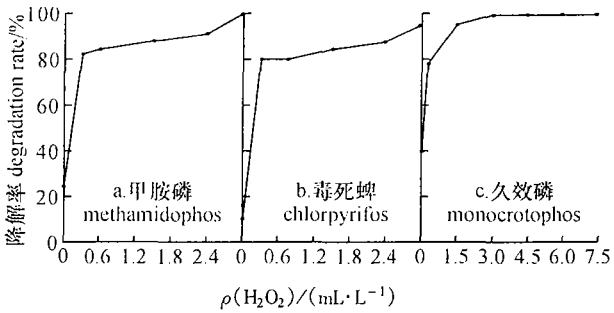


图 2 过氧化氢浓度对农药降解率的影响

Fig. 2 Influence of H₂O₂ concentration on degradation of pesticides

2.6 农药初始浓度与 H₂O₂ 光催化降解农药的关系

从图 3 可以看出,3 mL/L H₂O₂ 对有机磷农药的光催化降解率随农药初始质量浓度增加而减小,尤其是甲胺磷与毒死蜱更加明显. 当甲胺磷和毒死蜱初始质量浓度为 5 μg/mL 时,它们的 12 h 降解率都达到 100%;当二者初始质量浓度为 10 μg/mL 时,12 h 降解率分别达到 100% 和 95.28%;质量浓度为 20 μg/mL 时,12 h 降解率分为 42.11% 和 48.63%,而当初始质量浓度为 30 μg/mL 时,12 h 降解率只有 30.45% 和 32.71%,可见甲胺磷降解率受其初始质量浓度的影响较毒死蜱更为显著. 而对于久效磷这种趋势要平缓一些,100 μg/mL 以内,12 h 降解率均达到 100%,150 μg/mL 时,12 h 降解率为 88.33%,而 200 μg/mL 时,12 h 降解率减少到 85.60%.

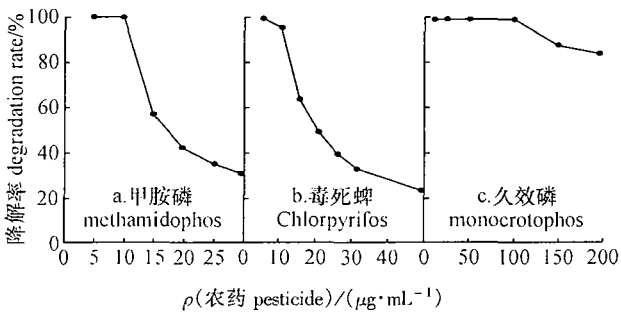


图 3 农药降解率与其初始质量浓度的关系

Fig. 3 Relationship between degradation rates and its initial concentration of pesticides

对有机磷农药中的甲胺磷和毒死蜱来说,其降解率受农药初始质量浓度影响大,但其 12 h 降解量的变化却不大. 甲胺磷和毒死蜱质量浓度从 10 μg/mL 增大到 30 μg/mL 时,其降解量在 9.23~10 μg/mL 间变化,毒死蜱则在 9.52~9.81 μg/mL 之间

变化. 而对于久效磷, 虽然降解率变化不大, 但其降解量的差异却非常显著. 初始质量浓度为 $100\ \mu\text{g/mL}$ 时, 12 h 降解量为 $100\ \mu\text{g/mL}$, 而质量浓度为 $200\ \mu\text{g/mL}$ 时, 12 h 降解量则为 $171.21\ \mu\text{g/mL}$. 说明久效磷较甲胺磷和毒死蜱容易为 H_2O_2 所降解.

2.7 H_2O_2 光催化降解农药与处理时间的关系

H_2O_2 光催化降解农药与处理时间的关系表明, 有机磷农药的降解率随处理时间的延长而增加, 到 12 h 时基本达到完全降解. 其中 6 h 内农药降解率迅速提高, 8 h 后则降解率提高缓慢. $10\ \mu\text{g/mL}$ 甲胺磷 8 h 的降解率为 74.94%, 12 h 降解率为 100%; $10\ \mu\text{g/mL}$ 毒死蜱 8 h 的降解率为 68.64%, 12 h 降解率为 95.28%; $100\ \mu\text{g/mL}$ 久效磷 8 h 的降解率为 93.47%, 12 h 降解率为 100% (图 4).

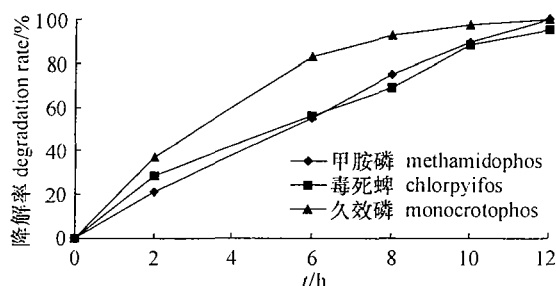


图 4 H_2O_2 光催化降解农药与处理时间的关系

Fig.4 Relationship of the pesticides degradation by H_2O_2 photocatalytic with reaction time

3 讨论

农药残留污染给人类及环境带来的危害问题, 引起了全世界的关注. 在农药污染的治理方面, 过去一直主要集中在“三废”, 特别是农药污染废水的治理上. 目前常用的残留农药降解方法有物理法、生物降解法及化学处理法等. 但是, 当前物理方法普遍不具有工业化价值; 农药的微生物降解令人担心这类工程菌的释放会对环境造成难以预料的影响.

本研究属于化学氧化降解农药残留的一个新的方向. 过氧化氢对有机磷农药有显著的降解作用, 其中紫外光下的处理效果更加明显. 反应液在碱性初始 pH 值下降解效果较好, 而通入氧气则会抑制有机磷农药的降解. DOONG 和 CHANG^[11] 认为其机理为 O_2 的通入抑制了 H_2O_2 的分解. 降解过程中存在如下反应: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, 当向反应液中通入氧气时, 反应液的氧气浓度会一直保持饱和状态, 不利

于上述可逆反应的进行, 反而有可能促进其向负方向进行. 而 H_2O_2 分解会产生大量的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 抑制其分解就大大减少了反应液中羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的浓度, 从而不利于农药的降解. 对于反应液中的过氧化氢的初始浓度, 农药初始质量浓度以及处理时间都对降解效率有一定的影响, 其中农药降解率随处理时间延长、过氧化氢浓度增加而提高, 随农药浓度增加而降低但降解量增加. 本研究结果表明, H_2O_2 光催化降解农药具有快速、彻底、简便、成本低等优点, 因此, 研究改进 H_2O_2 光催化降解法来处理非可控环境中的农药污染问题具有重大研究意义和应用价值.

参考文献:

- [1] 游贤德. 国内过氧化氢生产与应用进展[J]. 江苏化工, 2000, 28(10): 16-18.
- [2] 赵克, 李书显. 过氧化氢的生产方法与应用[J]. 氯碱工业, 2000, 11: 22-25.
- [3] RIVAS F J, BELTRAN F J, GARCIA-ARAYA J F, et al. Co-oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid and atrazine by the Fenton's like system $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 91: 143-157.
- [4] CHIRCHI L, GHORBEL A. Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H_2O_2 [J]. Applied Clay Science, 2002, 780: 1-6.
- [5] GHALY M Y, HARTEL G, MAYER R, et al. Photochemical oxidation of *p*-chlorophenol by UV/ H_2O_2 and photo-Fenton process[J]. Waste Management, 2001, 21: 41-47.
- [6] STEPNOWSKI P, SIEDLECKA E M, BEHREND P et al. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater[J]. Water Research, 2002, 36: 2 167-2 172.
- [7] 徐悦华, 古国榜, 林新花, 等. 光催化降解有机磷农药中甲胺磷的降解效率的测定[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(4): 61-66.
- [8] 陈喜果, 王淑惠, 康忠新. 甲胺磷含量的液相色谱分析[J]. 化工标准与质量监督, 1995, 7: 18-20.
- [9] 陈夏娇. 毒·辛乳油的液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2002, 23(3): 14-17.
- [10] 李雅琴, 田艳, 孙利娟. 久效磷原药的高效液相色谱分析[J]. 农药, 1996, 35(6): 26-27.
- [11] DOONG R A, CHANG W H. Photoassisted compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide [J]. Chemosphere, 1998, 37 (13): 2 563-2 572.

【责任编辑 周志红】