

过氧化氢降解有机磷农药的研究

II. 降解动力学及降解液的毒性

方剑锋, 曾鑫年, 于 飞, 杜利香, 熊忠华

(华南农业大学 农药学系, 广东 广州 510642)

摘要:研究了 H_2O_2 光降解动力学机理及其降解液的毒性. 结果表明, 光照对 H_2O_2 降解农药有显著影响, 农药降解率随反应时间延长而增加. 有机磷农药的 H_2O_2 光催化降解符合零级反应动力学, 其反应速率常数(k)随农药浓度的增加而增大, 半衰期($t_{0.5}$)延长. 用生测法测定降解液残留物的毒性发现, H_2O_2 光催化降解农药是降毒降解的. $10\ \mu\text{g/mL}$ 甲胺磷、 $10\ \mu\text{g/mL}$ 毒死蜱、 $100\ \mu\text{g/mL}$ 久效磷的 H_2O_2 光催化降解初始反应液处理家蚕 *Bombyx mori* 2 龄幼虫的 24 h 死亡率分别为 60%、100%、100%, 而 12 h 降解液的死亡率均小于 5%. 黄曲条跳甲 *Phyllotreta striolata* 生物测定所得结果与家蚕结果一致.

关键词:过氧化氢; 降解动力学; 生物测定

中图分类号:X592

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2004)02-0037-04

Degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide

II. Degradation kinetics and toxicity

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

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

Abstract: Degradation kinetics and virulence were studied in present thesis. The results showed that the light exerts much influence on the degradation process and as time went by, the degradation rates increased. All the degradation of the organophosphorus pesticides could be described by zero-order kinetics. The kinetics constant (k) would be larger with the increase of pesticides initial concentration, and the half-life time ($t_{0.5}$) would be longer. The bioassay of the toxicity showed that the photocatalytic degradation allowed a elimination of the toxicity of the solution. When the 2-instar larvae of *Bombyx mori* were treated with the initial reacting solution of $10\ \mu\text{g/mL}$ methamidophos, $10\ \mu\text{g/mL}$ chlorpyrifos, $100\ \mu\text{g/mL}$ monocrotophos, their 24 h mortalities were 60%, 100% and 100% respectively, but the mortalities of the 12 h degraded-solutions were all less than 5%, which were confirmed with the treatment of *Phyllotreta striolata*.

Key words: hydrogen peroxide (H_2O_2); degradation kinetics; bioassay

农药残留给人类及环境带来的危害问题, 引起了全世界的关注. 残留农药不仅污染环境, 危及生物生长, 同时也会通过食物链危害人类健康. 随着环保技术的研究和改进, 人们相继掌握了一些能进行工业化处理的污染治理方法, 取得了相当的成绩, 但这种方法仍然有成本高、时间长、效率低等不足. 在光催化的理念指引下, 人们开展了卓有成效的研究, 各

种新材料、新技术、新试剂成为研究热点. 对过氧化氢的研究就是其中一个重要的方面.

通过对过氧化氢降解有机磷农药的降解性能及影响因素的研究, 已经明确过氧化氢对有机磷农药有明显的降解作用, 平均比不加过氧化氢的处理降解率提高了 5~13 倍. 同时, 研究了光、pH 值和氧气 (O_2) 等因素对其的影响, 光照、提高酸性或碱性都使

农药降解率提高,且碱性比酸性更有利于农药的降解,而 O_2 条件却对过氧化氢(H_2O_2)光催化降解有机磷农药的效率有一定的抑制作用^[1]. 为了进一步弄清楚 H_2O_2 降解的机理,以便控制反应条件和过程,本文进一步研究了 H_2O_2 光降解动力学规律及其降解物的毒性,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

1.1.1 供试原药及标样 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,所有标样[99%(w)甲胺磷、96%(w)毒死蜱、99%(w)久效磷],广东省农业厅农药残留检测中心提供.

1.1.2 供试药品及试剂 30%(w) H_2O_2 (分析纯),成都市联合化工试剂研究所分装;柱层析硅胶(分析纯),上海五四化学试剂厂生产;活性炭(分析纯),上海五四化学试剂厂生产;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.

1.1.3 供试昆虫 家蚕 *Bombyx mori* 为2龄湘晖×7532起蚕,由广东省农科院蚕桑研究所提供;从华南农业大学昆虫毒理研究室杀虫植物园菜地及华南农业大学试验场大棚的芥菜叶上采集黄曲条跳甲 *Phyllotreta striolata* 成虫,挑选整齐成虫供试.

1.2 主要仪器设备

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;HP-1100 高效液相色谱仪及紫外检测器,美国惠普公司制造.

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 $\mu\text{g/mL}$ 标准母液,低温保存备用.

1.3.2 H_2O_2 降解农药的试验方法 取农药标准反应母液若干毫升加入去离子水中,加 H_2O_2 至所需浓度的量,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)^[2],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(稳定 15 min)下,一直搅拌,每 0、2、6、8、10、12 h 取样. 设不加 H_2O_2 的普通光处理做对照.

1.3.3 高效液相色谱分析条件 色谱柱:HP ODS

Hypersil 5 μm , 125 mm×4 mm;流速为 1 mL/min;柱温为常温. 甲胺磷的液相色谱分析条件^[3]:流动相为 V(甲醇):V(水)=25:75;检测波长 210 nm;进样量 20 μL . 毒死蜱的液相色谱分析条件^[4]:流动相为 V(甲醇):V(水)=80:20;检测波长 300 nm;进样量 20 mL. 久效磷的液相色谱分析条件^[5]:流动相为 V(甲醇):V(水)=20:80;检测波长 240 nm;进样量 20 μL .

1.3.4 反应动力学 光催化降解过程包括多个步骤的复杂反应. 在光催化研究领域多采用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程来分析光催化反应动力学^[6]:

$$v = - \frac{dC}{dt}, \quad (1-1)$$

式 1-1 以反应物的消失率来表示反应速率,并假设所研究的体系是单组分体系及不存在中间产物的平行反应.

对于零级反应来说,

$$y = - \frac{dC}{dt} = k, \quad (1-2)$$

反应物浓度随反应时间变化的关系为:

$$C = C_0 - kt. \quad (1-3)$$

也就是说,如果用 $[C]$ 对时间 t 作图可以得到一条直线. 则证明该反应为零级反应. 上述各式中, v ——反应速率, C ——反应物的浓度, C_0 ——反应物的起始浓度, t ——反应时间, k ——反应速率常数.

1.3.5 降解液的生物测定方法 (1)叶片浸液法:参考张宗炳^[7]的方法. 选取 H_2O_2 光催化降解农药初始反应液(0 h 降解液)、6 h 降解液及 12 h 降解液,以叶片浸液法处理叶碟,把 $d = 2 \text{ cm}$ 的甘蓝叶碟在药液中浸泡 30 s,然后在滤纸上晾干,放入直径 9 cm 的培养皿中,接入饥饿 4 h 的 2 龄家蚕幼虫,并滴入清水保湿. 每处理 15 头试虫,4 次重复,设清水对照,分别检查 6 和 24 h 后试虫的死亡情况. 按下式计算其死亡率、校正死亡率,并比较其差异性.

$$\text{死亡率} = \frac{\text{死亡虫数}}{\text{供试总虫数}} \times 100\%, \quad (2-1)$$

$$\text{校正死亡率} = \frac{\text{处理死亡率} - \text{对照死亡率}}{100 - \text{对照死亡率}} \times 100\%. \quad (2-2)$$

(2)试虫浸液法:参考张宗炳^[7]的方法. 选取 H_2O_2 光催化降解农药初始反应液(0 h 降解液)、6 h 降解液及 12 h 降解液,把黄曲条跳甲成虫经 CO_2 麻醉后用纱布包裹浸入药剂中 10 s 后取出,用滤纸去除虫体上多余的药液,放入 $d = 2 \text{ cm}$ 、 $h = 10 \text{ cm}$ 的玻璃管中,加入 $d = 2 \text{ cm}$ 叶碟,用纱布封口,滴入清水保湿. 每处理 (25 ± 5) 头试虫,4 次重复,设清水对照,

分别检查 6 和 24 h 后试虫的死亡情况. 按式(2-1)、(2-2)计算其死亡率、校正死亡率,并比较其差异性.

2 结果与分析

2.1 有机磷农药降解动力学规律

通过对比不同起始浓度有机磷农药降解情况与时间的关系来研究其降解动力学规律,表明有机磷农药的降解动力学符合零级反应动力学.

表 1~3 则分别列出各浓度下,甲胺磷、毒死蜱和久效磷的降解动力学方程、相关系数(r)、反应速率常数(k)及半衰期($t_{0.5}$)等参数. 有机磷农药的降解反应速率随着农药浓度的增大而增大,但农药半衰期也延长. 这一结果与徐悦华^[8]研究 TiO_2 降解甲胺磷结果一致. 甲胺磷质量浓度从 5 $\mu\text{g/mL}$ 增加到 30 $\mu\text{g/mL}$ 时, k 值从 0.41 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 增加到 0.73 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,半衰期从 5.96 h 延长至 21.04 h,毒死蜱从 5 $\mu\text{g/mL}$ 增加到 50 $\mu\text{g/mL}$, k 值从 0.38

表 1 甲胺磷的反应动力学方程及参数

Tab. 1 The equation and parameter of reaction kinetics of methamidophos

$\rho/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	动力学方程 equation of kinetics	r	$k/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$t_{0.5}/\text{h}$
5	$C = -0.41t + 4.97$	1.000	0.41	5.96
10	$C = -0.85t + 9.68$	0.996	0.85	5.53
15	$C = -0.67t + 14.51$	0.993	0.67	10.52
20	$C = -0.66t + 19.60$	0.993	0.66	14.63
25	$C = -0.77t + 24.42$	0.979	0.77	15.58
30	$C = -0.73t + 30.36$	0.978	0.73	21.04

表 2 毒死蜱的反应动力学方程及参数

Tab. 2 The equation and parameter of reaction kinetics of chlorpyrifos

$\rho/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	动力学方程 equation of kinetics	r	$k/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$t_{0.5}/\text{h}$
5	$C = -0.38t + 4.24$	0.961	0.38	4.56
10	$C = -0.78t + 9.32$	0.990	0.78	5.55
15	$C = -0.71t + 14.04$	0.976	0.71	9.20
20	$C = -0.76t + 18.90$	0.977	0.76	11.76
25	$C = -0.81t + 24.73$	0.985	0.81	15.07
30	$C = -0.81t + 30.08$	0.998	0.81	18.56
50	$C = -0.94t + 49.43$	0.987	0.94	25.90

表 3 久效磷的反应动力学方程及参数

Tab. 3 The equation and parameter of reaction kinetics of monocrotophos

$\rho/$ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	动力学方程 equation of kinetics	r	$k/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$t_{0.5}/\text{h}$
100	$C = -8.29t + 84.09$	0.943	8.29	4.11
150	$C = -10.37t + 131.91$	0.969	10.37	5.49
200	$C = -13.72t + 178.43$	0.973	13.72	5.72

$\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 增加到 0.94 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,半衰期从 4.56 h 延长至 25.90 h,而久效磷则从 100 $\mu\text{g/mL}$ 增加到 200 $\mu\text{g/mL}$ 时, k 值从 8.29 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 增加到 13.72 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,半衰期从 4.11 h 延长至 5.72 h.

2.2 农药降解物的毒性测定

经过上面的试验,表明 H_2O_2 对有机磷农药有很好的降解作用,但这种降解是增毒降解还是降毒降解则需要通过生物测定方法来明确.

表 4 3 种农药降解液对家蚕和黄曲条跳甲的毒杀活性¹⁾

Tab. 4 The toxicity to *Bombyx mori* and *Phyllotreta striolata* of degradation of three organophosphorus pesticides $n = 4$

受体 receptor	t (处理 treatment)/h	降解液 degradation fluid	死亡率 mortality / %		
			甲胺磷 methamidophos	毒死蜱 chlorpyrifos	久效磷 monocrotophos
家蚕 <i>Bombyx mori</i>	6	12 h	0 $\pm$ 0a	0 $\pm$ 0a	0 $\pm$ 0c
		6 h	0 $\pm$ 0a	0 $\pm$ 0a	25.00 $\pm$ 3.19b
		0 h	1.67 $\pm$ 1.67a	0 $\pm$ 0a	95.00 $\pm$ 3.19a
	24	12 h	0 $\pm$ 0c	0 $\pm$ 0b	5.00 $\pm$ 5.00b
		6 h	11.67 $\pm$ 4.19b	0 $\pm$ 0b	100.00 $\pm$ 0a
		0 h	60.00 $\pm$ 3.85a	100.00 $\pm$ 0a	100.00 $\pm$ 0a
黄曲条跳甲 <i>Phyllotreta striolata</i>	24	12 h	1.20 $\pm$ 1.25a	0 $\pm$ 0b	7.41 $\pm$ 5.81b
		6 h	3.45 $\pm$ 2.32a	0 $\pm$ 0b	18.64 $\pm$ 9.63a
		0 h	4.92 $\pm$ 2.67a	31.82 $\pm$ 5.31a	21.43 $\pm$ 4.70a
	48	12 h	2.90 $\pm$ 1.48b	1.64 $\pm$ 1.87b	12.24 $\pm$ 5.45b
		6 h	13.92 $\pm$ 5.36ab	2.22 $\pm$ 1.87b	20.34 $\pm$ 8.58ab
		0 h	12.28 $\pm$ 4.04a	49.10 $\pm$ 9.11a	37.60 $\pm$ 1.40a

1) 表中同一受体同一生测处理时间内,同列数据后标有相同字母表示在 5% 水平差异不显著(DMRT 法)

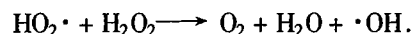
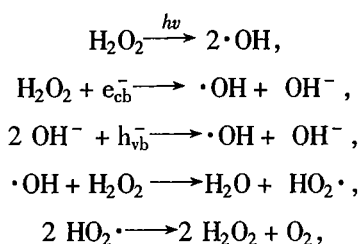
从家蚕的6 h结果(表4)来看,甲胺磷(10 $\mu\text{g/mL}$)、毒死蜱(10 $\mu\text{g/mL}$)的3个处理间无显著差异,久效磷(100 $\mu\text{g/mL}$)的死亡率分别为95.00%、25.00%和0,而24 h结果显示3种农药的初始反应液与降解液毒性都有显著差异,其中甲胺磷3个处理的死亡率分别为60%、11.67%和0;毒死蜱3个处理的死亡率分别为100%、0、0;久效磷的死亡率分别为100%、100%、5%。

对黄曲条跳甲24 h结果,甲胺磷的3个处理之间没有显著差异,毒死蜱的初始反应液与降解液间有显著差异,其死亡率分别为31.82%、0、0;久效磷则初始反应液与6 h降解液没有显著差异,只与12 h降解液有显著差异。其死亡率为21.43%、18.64%、7.41%;48 h结果中所有农药都存在显著差异。其中甲胺磷和久效磷的初始反应液与12 h降解液有显著差异;它们的死亡率分别为12.28%、13.92%、2.90%和37.60%。对于毒死蜱则初始反应液与6 h降解液有显著差异,其死亡率分别为49.10%、2.22%、1.64%。

以上结果表明,降解液中的毒性显著降低,没有出现增毒的情况,表明这种农药降解方法是一个比较彻底的农药降解法。

3 讨论

有机磷农药的光催化降解主要是由羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧离子(O_2^-)氧化引起的反应, O_2 和 H_2O 是光催化降解的必要条件。 H_2O_2 在农药的催化降解中发生的反应前人^[9~11]已有不少研究。本实验发现,对于半衰期只有约20 min的 H_2O_2 ,反应中并没有在短时间内消失,而是在反应的相当长的一个时间内都存在,而且浓度变化缓慢。综合文献^[9~11]提供的理论,表明 H_2O_2 在紫外光下催化降解农药的反应机理应该包含以下反应:



通过这些反应,形成了一个 H_2O_2 循环和自由基反应循环。

过氧化氢降解有机磷农药对环境 and 食品是比较安全的,是解决目前农药残留带给人类和环境的一系列危害的重要途径。降解物对家蚕和黄曲条跳甲的毒性测定结果表明,有机磷农药经过过氧化氢降解后,毒性显著降低。表明有机磷农药在经过过氧化氢降解后,变成 PO_4^{3-} 、 CO_2 和 H_2O 及一些矿物质等,降解物基本无毒。

参考文献:

- [1] 方剑锋,曾鑫年,熊忠华,等. 过氧化氢降解有机磷农药的研究: I. 降解性能及影响因素[J]. 华南农业大学学报, 2004, 25(1): 44-47.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 傅红彩. 大学化学: 下册[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999. 457-484.
- [7] 张宗炳. 杀虫药剂的毒力测定原理·方法·应用[M]. 北京: 科学出版社, 1988. 441-451.
- [8] 徐悦华. 纳米 TiO_2 光催化降解有机磷农药的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2001.
- [9] 陈士夫, 赵梦月, 陶跃武. 太阳光 TiO_2 薄层无催化降解有机磷农药的研究[J]. 太阳能学报, 1995, 16(3): 234-239.
- [10] 胡德文, 程沧沅. 紫外-过氧化氢和亚铁离子体系对硝基苯光降解的研究[J]. 重庆环境科学, 1999, 21(3): 34-36.
- [11] DOONG R A, CHANG W H. Photoassisted compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide[J]. Chemosphere, 1998, 37(13): 2563-2572.

【责任编辑 周志红】