

苯线磷在表面土壤中的光催化降解研究

汪东^{1,2}, 王敬国², 慕康国²

(1 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071; 2 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘要:以太阳为光源研究了TiO₂量、苯线磷初始质量比、土壤厚度对苯线磷在土壤中光解行为的影响。结果表明:苯线磷的光解符合准一级动力学方程,且随添加TiO₂用量从0 mg·kg⁻¹增加到200 mg·kg⁻¹,苯线磷的一级光解动力学常数也增大,其中最快的降解速率是最慢的1.51倍。在含有TiO₂的土壤中,添加质量比相对较低的情况下,苯线磷的降解较快;苯线磷在不同厚度土壤中的光解速率不同,土壤厚度较大的情况下,苯线磷的半衰期也比较大。

关键词:苯线磷; 光催化降解; TiO₂

中图分类号:X131.3

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2010)03-0036-04

Study on Photodegradation of Fenamiphos in Surface Soil

WANG Dong^{1,2}, WANG Jing-guo², MU Kang-guo²

(1 College of Environment Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2 College of Resources and Environment, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: The factors including the amount of TiO₂, the initial concentration of fenamiphos, soil thickness and their effect on photolysis of fenamiphos in the soil were studied by using TiO₂ as the catalyst under natural sunlight. The results showed that the photodegradation of fenamiphos was fitted significantly into the quasi-first-order kinetic equation. The rate constant of photodegradation increased from 0.006 7 h⁻¹ to 0.010 1 h⁻¹ with the increasing of TiO₂ amount from 0 mg·kg⁻¹ to 200 mg·kg⁻¹, and the fastest photodegradation rate reached 1.51 times compared to the slowest. The degradation rate of fenamiphos increased with decreasing of the initial concentration. The half-life of fenamiphos increased with increasing of soil thickness.

Key words: fenamiphos; photodegradation; TiO₂

苯线磷又称克线磷、力满库、苯胺磷及线威磷,是具有触杀和内吸作用的杀线虫剂,药效期长,很难降解^[1-2]。光化学降解是大量施用到土壤中的农业化学品在环境中消失的重要途径^[3],影响农药光解的土壤因素主要有土壤质地、土壤矿物组分、土壤水分含量、土壤厚度、其他物质的猝灭和敏化作用^[4];研究农药在土壤中的光解,对于农药的合理应用、污染治理以及环境安全性评价均具有重要意义^[5]。而土壤中有有机污染物被太阳辐射直接转化速度很慢,甚是困难,需要具有一定催化作用的半导体物质如TiO₂、WO₃、CdS、ZnO、Fe₂O₃等作为催化剂,才能进一步引起这类有机污染物的光催化降解。目前用人工

合成的半导体物质作为催化剂进行光催化降解有机污染物已进行了部分研究工作^[6-7]。光催化降解是目前污染物降解方式研究的热点,现阶段的研究主要集中在有毒、难降解污染物光催化降解的可行性、催化剂的改性、光吸收范围的拓展、新型催化剂的研发、反应条件的优化等方面^[8-19]。而土壤是复杂的混合系统,其中存在大量光敏性物质(如TiO₂),而TiO₂对苯线磷光解的影响缺少较为全面的研究。鉴于此,本试验以苯线磷的光催化降解为切入点,研究了土壤中TiO₂含量、苯线磷起始浓度、土壤厚度对苯线磷光解的影响,以期合理应用、污染治理以及环境安全性评价提供试验依据。

收稿日期:2009-10-12

作者简介:汪东(1984—),男,博士研究生;通信作者:慕康国(1970—),男,副教授,博士,E-mail:kgmu@cau.edu.cn

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD07B03);“863”计划项目(2006AA10Z423)

1 材料与方法

1.1 试剂与土壤

91% 苯线磷, 粉剂, 市售; TiO_2 , 分析纯, 北京化学试剂公司; 乙腈、乙酸乙酯均为分析纯。

土壤样品取自中国农业大学科学园 0 ~ 10 cm 的表土, 自然风干后研磨过 1 mm 筛, 试验前间歇式 121 °C 高压蒸汽灭菌 2 次, 每次 30 min. 土壤组成为: 9.92% 粘粒, 43.24% 粉粒, 46.84% 沙粒和 1.3% 有机质, pH 8.2, 容重 $1.38 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. 土壤经气相色谱分析不含苯线磷。

1.2 试验方法

1.2.1 TiO_2 用量对苯线磷光解的影响 用乙腈将苯线磷配制成 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的母液, 再按 $1.26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 溶于土壤中, 然后分别添加质量比为 40、80、120、160 和 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 TiO_2 , 混合均匀, 以空白为对照, 在通风橱内使溶剂自然挥发, 研磨过筛后得到含苯线磷的土壤样品, 处理方法同干燥土壤. 称取 10.00 g 土样于培养皿(直径 9.6 cm)中, 所铺土壤厚 1.00 mm, 置于太阳光下照光(北京地区 7—10 月份晴朗少云天气, 照射时间为 9:00—17:00), 光强 $55 \times 10^3 \sim 93 \times 10^3 \text{ lx}$, 按不同间隔时间取样分析. 每处理设 3 个重复. 将光照后的样品, 置于 50 mL 离心管中, 用乙腈超声波提取, 离心分离, 过滤后 GC 测定. 色谱柱: Eurospher DB-17(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm), 柱温从 120 °C 以 $30 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 250 °C 保持 4.7 min, 进样口、气化室、检测器温度 250 °C, 载气: 99.999% 高纯氮气, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 此条件下苯线磷的保留时间为 8.3 min, 添加回收率大于 80%。

1.2.2 苯线磷初始质量比对苯线磷光解的影响

用乙腈将苯线磷配制成 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的母液, 再按 1.02、0.73 和 $0.48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 溶于土壤中, 然后分别添加质量比为 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 TiO_2 , 混合均匀, 在通风橱内使溶剂自然挥发, 研磨过筛后得到含苯线磷的土壤样品, 处理方法同干燥土壤. 称取 10.0 g 土样于培养皿(直径为 9.6 cm)中, 土壤厚度由土壤容重和培养皿面积推算, 其他试验步骤如 1.2.1。

1.2.3 土壤厚度对苯线磷光解的影响 用乙腈将苯线磷配制成 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的母液, 再按 $1.03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 质量比溶于土壤中, 然后分别添加质量比为 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 TiO_2 于其中, 混合均匀, 在通风橱内使溶剂自然挥发, 研磨过筛后得到含苯线磷的土壤样品, 处理方法同干燥土壤. 分别称取 2.5、7.5 和 10.0 g 土样于培养皿(直径为 9.6 cm)中, 土壤厚度由土壤容重和培养皿面积推算, 其他试验步骤如 1.2.1。

2 结果与分析

为考察试验过程中农药的挥发、生物降解等非光照因素对试验结果的影响, 进行无光照条件(温度与光照条件下一致)的对照试验. 结果表明, 非光解作用引起的表层土中农药浓度变化均小于 5%. 因此, 试验中农药浓度的降低的确是光降解的作用引起的。

2.1 TiO_2 用量对苯线磷光解的影响

通过分析苯线磷在不同 TiO_2 含量的表层土壤中光解试验结果(如图 1 所示)可知, 一级动力学方程可以很好地描述其降解曲线. 据此, 建立苯线磷降解动力学方程:

$$-d[c_i]/dt = k[c_i], \quad (1)$$

$$\ln c_i = -kt + m, \quad (2)$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k, \quad (3)$$

式中, k 为光解一级动力学常数/ h^{-1} ; t 为光照时间/h; c_i 为苯线磷在土壤中的质量比/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$; $t_{1/2}$ 为光解半衰期, m 为常数。

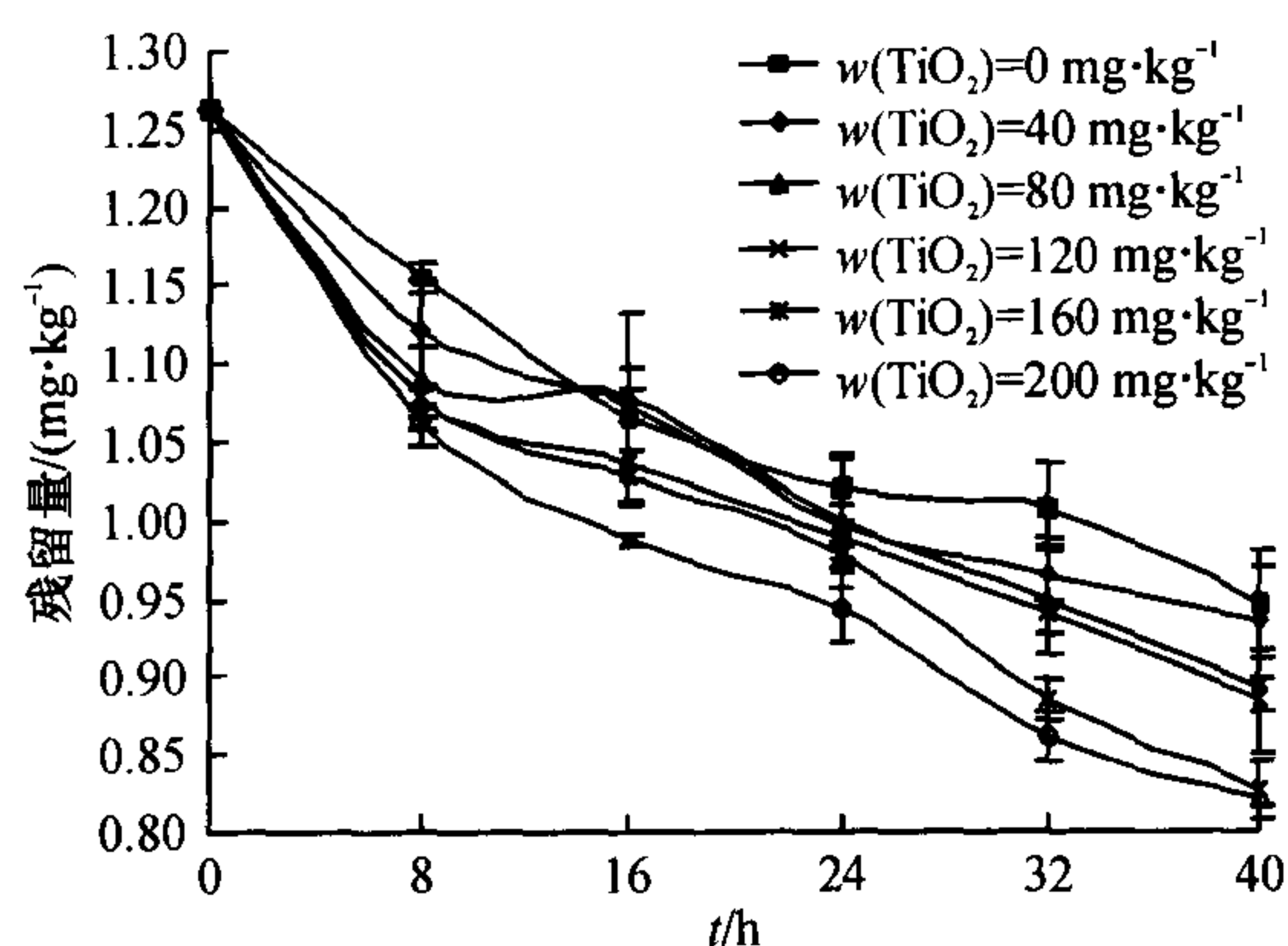


图 1 苯线磷在不同 TiO_2 质量比土壤中的降解曲线

Fig. 1 The degradation curve of fenamiphos in soil with different TiO_2 amount

对试验结果进行回归分析, 不同 TiO_2 质量比的表层土中苯线磷光解的一级动力学曲线方程的相关系数都在 0.90 以上, 这表明不同 TiO_2 质量比的表层土中苯线磷的光解符合准一级动力学方程。

由表 1 可以看出, 苯线磷在不同 TiO_2 含量土壤中的准一级动力学常数随添加 TiO_2 量的增加而增加, 其对应的光解半衰期逐渐减小; 苯线磷在表层土壤中半衰期随着 TiO_2 添加量增加比未添加 TiO_2 土壤中苯线磷的半衰期分别缩短了 7.0%、15.3%、16.3%、31.7% 和 33.7%, 其中添加 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ TiO_2 时, 半衰期最小. 以太阳光为光源, 利用 TiO_2 光催化降解薄层土壤中苯线磷是可行的, 苯线磷在土壤表面的残留量随添加 TiO_2 用量的增加而减小, 且不同处理的效果也不一样, 添加 TiO_2 用量为 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的降解效果最好, 苯线磷光解率高。

表1 苯线磷在不同TiO₂质量比土壤中的光降解动力学参数
Tab.1 Photolytic kinetic parameters of fenamiphos in soils with different TiO₂ amount

$w(\text{TiO}_2)/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	光解反应动 力学回归式	相关系 数(r)	半衰期 $t_{1/2}/\text{h}$	40 h降解 率 ¹⁾ /%
0	$\ln c_t = 0.2034 - 0.0067t$	0.974	103.5	25.0b
40	$\ln c_t = 0.1958 - 0.0072t$	0.974	96.3	26.0b
80	$\ln c_t = 0.1901 - 0.0079t$	0.974	87.7	29.2ab
120	$\ln c_t = 0.1837 - 0.0080t$	0.968	86.6	30.0ab
160	$\ln c_t = 0.1971 - 0.0098t$	0.984	70.7	34.7a
200	$\ln c_t = 0.1817 - 0.0101t$	0.977	68.6	35.1a

1) 同列数据后凡是有一个相同英文字母者表示差异不显著(Duncan's法, $P=0.05$).
达35.1%. 而添加TiO₂量为160和200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时降解效果相近, 所以TiO₂用量为160 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时对表层土壤苯线磷降解效果与成本为最佳. 苯线磷在土壤表层中光解的半衰期随TiO₂量的增加而显著增大, 这表明土壤中存在的TiO₂对有机物苯线磷的光

解起着不容忽视的作用.
2.2 苯线磷初始质量比对苯线磷光解的影响

结果如图2所示, 相同时间内苯线磷初始质量比较高的土壤其光解量也较高, 而光解率反而较低, 光降解40 h后0.48 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 苯线磷光解量为0.27 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 光解率为57.1%; 0.73 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 苯线磷的光解量为0.35 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 光解率为48.3%; 1.02 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 苯线磷的光解量为0.42 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 光解率为41.6%; 当在土壤中添加不同质量比的苯线磷时, 其光解速率也不相同, 表现为添加量越高, 其降解越慢, 添加量越低, 其降解越快, 半衰期越短; 添加0.73和1.02 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理的降解速率常数仅为添加0.48 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理的80.4%和66.0%(表2). 光照40 h后, 各处理的光降解统计分析表明: 3个不同处理之间的差异很显著, 此结果说明了添加量差异对光解的影响趋势, 即添加量越大, 苯线磷的降解越慢, 光解速率越小, 而且差异显著.

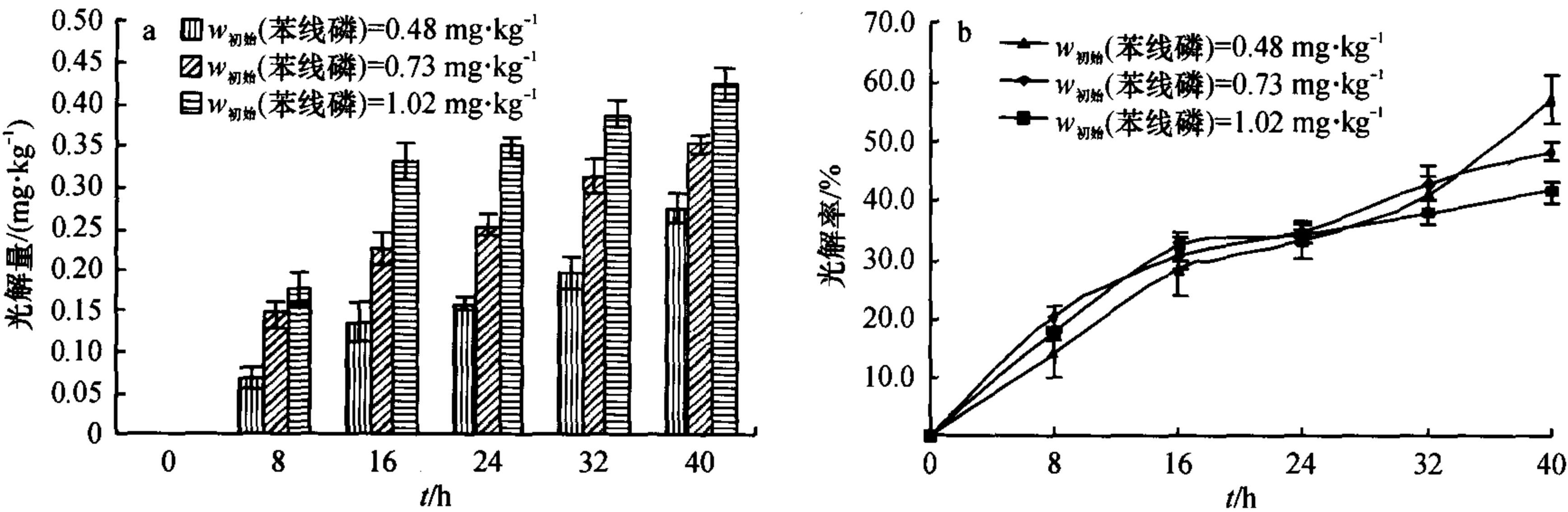


图2 初始质量比对苯线磷光解的影响
Fig.2 Effect of concentration on fenamiphos photolysis

表2 不同添加量对土壤中苯线磷光解的影响
Tab.2 Effect of different concentration on fenamiphos photolysis

$w_{\text{初始}}(\text{苯线磷})/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	光解反应动 力学回归式	相关系 数 r	半衰期 $t_{1/2}/\text{h}$	40 h降解 率 ¹⁾ /%
0.48	$\ln c_t = -0.7226 - 0.0194t$	0.979	35.7	57.1a
0.73	$\ln c_t = -0.3770 - 0.0156t$	0.983	44.3	48.3b
1.02	$\ln c_t = -0.0612 - 0.0128t$	0.944	54.2	41.6c

1) 同列数据后凡是有一个相同英文字母者表示差异不显著(Duncan's法, $P=0.05$).

2.3 土壤厚度对苯线磷光解的影响

由于土壤颗粒的屏蔽使到达土壤下层的光子数急剧减少, 因而土壤中的光解通常局限在土表1 mm范围内^[4]. 土壤中的光敏化物质在光照时能产生活性因子如单重态氧, 由于单重态氧的垂直移动, 会使农药的光解深度增加^[8]. 据此本文研究了土壤厚度对苯线磷光催化降解的影响. 结果如图3所示, 相同

时间内土壤厚度较大的消失量比较小, 且光解率也比较低, 光降解40 h后, 0.25、0.75和1.00 mm厚度土壤中苯线磷的光解量分别为0.58、0.44和0.42 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 光解率分别为56.3%、42.7%和40.8%; 1.00 mm处理的降解速率常数仅为0.25 mm厚度土壤处理的65.0%(表3). 光照40 h后, 各处理的光解率统计分析表明, 土壤厚度为1.00和0.75 mm处理间差异不显著, 而两者与土壤厚度为0.25 mm处理间差异均达到显著水平, 此结果说明了土壤厚度对光解的影响趋势, 即土壤厚度越大, 苯线磷的降解越慢, 而当土壤厚度为0.25 mm时, 苯线磷的降解效果明显好于土壤厚度为0.75和1.00 mm的降解效果, 且后两者的降解效果差异很小, 充分说明TiO₂对苯线磷在0~0.25 mm表层土壤中降解的催化效果显著. 在0.25~1.00 mm深度的土壤效果减弱可能是由于土壤颗粒的屏蔽使到达土壤下层的光子数急剧减少所致.

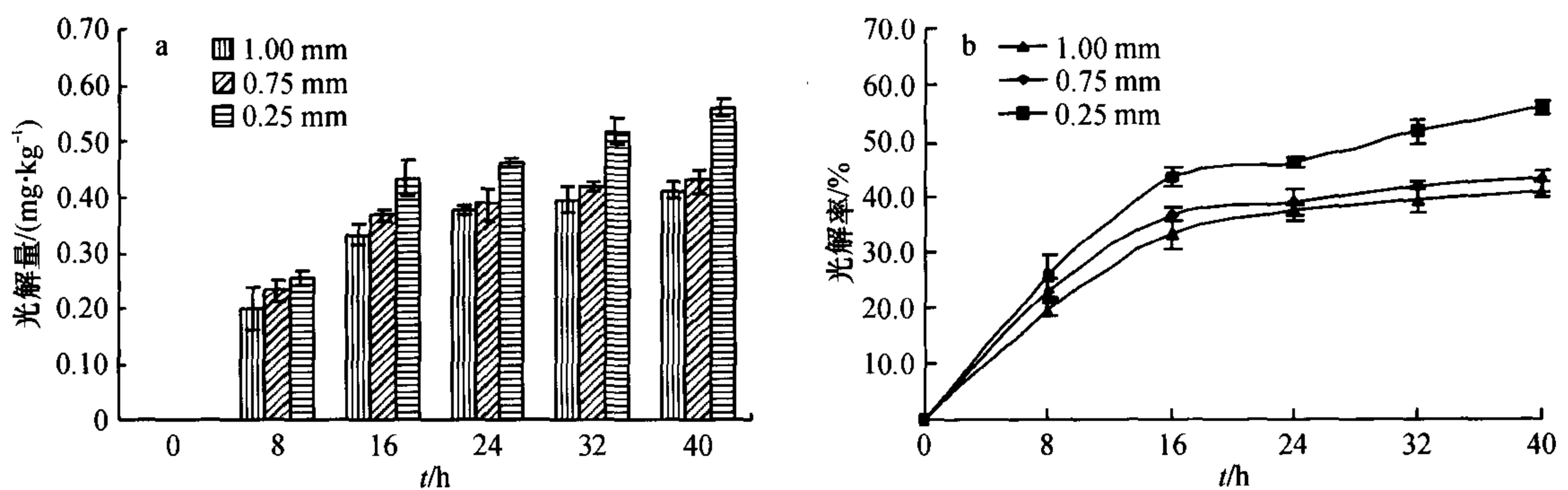


图 3 土壤厚度对苯线磷光解的影响

Fig. 3 Effect of thickness of the soil on fenamiphos photolysis

表 3 苯线磷在不同厚度土壤光照土层中的降解

Tab. 3 The degradation of fenamiphos on irradiated soil layers of various thickness

土壤厚度/mm	光解反应动力学回归式	相关系数(r)	半衰期 $t_{1/2}/h$	40 h 降解率 ¹⁾ /%
1.00	$\ln c_t = -0.0714 - 0.0128t$	0.923	54.2	40.8b
0.75	$\ln c_t = -0.0946 - 0.0132t$	0.906	52.5	42.7b
0.25	$\ln c_t = -0.0869 - 0.0197t$	0.955	35.2	56.3a

1) 同列数据后凡是有一个相同英文字母者表示差异不显著 (Duncan's 法, $P = 0.05$).

3 结论

以太阳光为光源, 利用 TiO_2 光催化降解薄层土壤中苯线磷是可行的, 添加 TiO_2 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的降解效果最好, 光照 40 h 后最大光解率可达 35.1%. 土壤中苯线磷的光解符合准一级动力学方程, 其动力学常数随土壤中 TiO_2 含量而不同; 苯线磷的光解量随着其在土壤中质量比的增加而增加, 光解率则随质量比增加而降低, 土壤中苯线磷质量比越大, 其降解也越慢; 土壤中苯线磷的半衰期随着土壤厚度增加而增加, 土壤厚度越大, 其降解越慢. TiO_2 能够有效地促进苯线磷在土壤中的光解.

参考文献:

[1] 张乔. 农药污染物残留分析方法汇编 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990: 209-213.
[2] 马文宏, 张燕, 薛刚, 等. 气相色谱法测定植物油中的苯线磷 [J]. 食品研究与开发, 2007, 28(6): 139-140.
[3] SCHNOOR J L. Fate of Pesticides and Chemicals in the Environment [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1992: 1-24.
[4] 司友斌, 岳永德, 周美东, 等. 土壤表面农药光化学降解研究进展 [J]. 农村生态环境, 2002, 18(4): 56-59.
[5] 岳永德, 刘根凤. 农药的环境光化学及其应用 [J]. 安徽农业大学学报, 1995, 22(4): 339-345.
[6] CHU W. Photodechlorination mechanism of DDT in a UV/

surfactant system [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 421-425.
[7] BOBINGER S, ANDERSSON J T. Degeradation of the petroleum components monomethyl benzothiophenes on exposure to light [J]. Chemosphere, 1998, 36(12): 2569-2579.
[8] ADAMS R L, WEBER E J, BAUGHMAN G L. Photolysis of smoke dyes on soils [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1994, 13(6): 889-896.
[9] 汪东, 王敬国, 慕康国. TiO_2 对毒死蜱在土壤表面光降解的催化作用 [J]. 生态环境学报, 2009, 18(3): 934-938.
[10] 陈士夫, 赵梦月, 陶跃武. 太阳光 TiO_2 薄层光催化降解有机磷农药的研究 [J]. 太阳能学报, 1995, 16(3): 234-239.
[11] 徐悦华, 古国榜, 李新军. 光催化降解甲胺磷影响因素的研究 [J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2001, 29(5): 68-71.
[12] 汪东, 王敬国, 慕康国. 表层土添加 TiO_2 与土壤厚度对多菌灵光解的影响 [J]. 生态与农村环境学报, 2009, 25(4): 92-94.
[13] 牛军峰, 全燮, 陈景文, 等. 低有机碳含量表层土中 Fe_2O_3 对 γ -666 光解的催化作用 [J]. 环境科学, 2002, 23(2): 92-95.
[14] 岳永德, 王如意, 汤锋, 等. 毒死蜱在土壤中的光催化降解 [J]. 安徽农业大学学报, 2002, 29(1): 1-3.
[15] 司友斌, 岳永德, 周东美, 等. 农药在光照土壤层的迁移和降解 [J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 119-123.
[16] 徐淑霞, 王学东, 周红斌, 等. 咪唑烟酸在土壤表面光解动力学及深度的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(5): 944-948.
[17] 汪东, 王敬国, 慕康国. 土壤表面 TiO_2 对克百威光降解的催化作用 [J]. 三峡环境与生态, 2010, 3(1): 1-4.
[18] XIE Yi-bing, YUAN Chun-wei. Rare earth ion modified TiO_2 soils for photocatalysis application under visible light excitation [J]. Rare Metals, 2004, 23(1): 20-26.
[19] WANG Jun, LI Rong-he, ZHANG Zhao-hong, et al. Photocatalytic degradation of dyestuff wastewater under visible light irradiation using micron-sized mixed crystal TiO_2 powders [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2007(82): 588-597.

【责任编辑 李晓卉】