

臭氧降解水中農藥的試驗研究

趙曉甯 林少彬 木路凱

(中國農業大學理學院 中國疾病預防控制中心環境與健康相關產品安全所北京100021)

摘要 目的評價臭氧對水中農藥的降解率，並對降解副產物進行定性分析。方法將臭氧通入水中20min，檢測臭氧對水中農藥的降解率及副產物。結果通臭氧20min的去離子水中，臭氧的濃度為0.24mg/L；敵敵畏、樂果、對硫磷和甲胺磷降解率分別為97.6%、45.2%、40.2%和34.3%。樂果副產物氧樂果，對硫磷的副產物：O,O-二乙基O-(4-硝基苯基)磷酸酯。結論臭氧可以降解水中的4種有機磷農藥，但會產生毒性更高的降解產物。

關鍵字 臭氧；降解；農藥；副產物

中圖分類號 S481+.8

Degradation of Pesticide in ter by Ozone

Zhao Xiaoning, Lin Shaobin, Lu Kai

(College of Science, China Agricultural University, Beijing 100094, China)

Abstract Objective To assess the effect of degradation of pesticide in water by ozone and qualitatively study byproduct of pesticide degradation. Method s After ozone were put in water 20min, the concentration and byproduct of pesticide were detected. Results After the ozone were put in water, the concentration of ozone in water was 0.24 mg/L. The degradation of the Dichlorvos, Dimethoate, Parathion and Methamidophos were 97.6%、45.2%、40.2% 和34.3%. The byproduct of Dimethoate and Parathion were Ometho-e and Paraoxon. Conclusion The ozone Can degrade the organic phosphorus pesticide, but the byproduct may have higher toxicity than the matrix compound.

Key words Ozone; degradation; pesticide; byproduct

1 引言

目前，我國農藥污染問題十分嚴重，已引起全社會關注。很多媒體宣傳臭氧對農藥具有降解作用。國內對臭氧降解農藥的研究，據文獻報導是通過氣相色譜對降解率進行研究[1,2]。在本試驗中，利用臭氧消毒機將臭氧通入水中，試驗臭氧對水中4種有機磷農藥的降解作用，並利用氣質聯機對降解副產物進行定性分析。

2 材料與方法

2.1 材料

臭氧消毒機臭氧產量為175±25mg/h。GC/MS儀器：Thermo Finnigan TRACE MS plus。農藥純品均購自農業部農藥檢定所：樂果、對硫磷、敵敵畏、甲胺磷純度均為99%以上。二氯甲烷(色譜純)，去離子水及其他分析用試劑(AR純)。

2.2 試驗方法

2.2.1 臭氧試驗

用量筒取1.0L水樣放入1L燒杯中，通臭氧5、10、20、30min，作為臭氧處理水樣，檢測臭氧濃度。檢測方法：採集臭氧水400ml，置於500 ml帶塞錐形瓶中，加200 g/L碘化鉀溶液20ml，混均。再加3mol/L硫酸5ml，瓶口加塞放置暗處靜置5min。用標定的0.05mol/L硫代硫酸鈉進行滴定[3]。

收稿日期：2005-07-25

作者簡介：趙曉寧(1975—)，助理研究員，專業領域：環境衛生。

計算公式為： $X(\text{mg/L})=c \times V \cdot t \div 24 \cdot 00 \div V$

x為臭氧含量，mg/L。C為硫代硫酸鈉滴定液的濃度，mol/L。V。t為硫代硫酸鈉滴定液消耗體積，ml。V為臭氧水體積，L。

2.2.2 臭氧水降解農藥試驗

用敵敵畏、樂果、對硫磷和甲胺磷標準品及純水配置成濃度為12.4、7.57、16.0和34.3mg/L的水樣2.0L，用量筒取1.0L水樣放入1L燒杯中，通臭氧20min，作為臭氧處理水樣，剩餘的水樣為未處理水樣。其中，敵敵畏與樂果為一組，甲胺磷和對硫磷為另一組分別進行試驗。

100ml水樣置於500ml分液漏斗中，用30ml二氯甲烷分2次萃取，合併萃取液，用無水硫酸鈉脫水。於40~60℃水浴中減壓濃縮至5ml後檢測。

GC/MS使用條件為：進樣口溫度210C；色譜柱為Trace column RTX—5ms 15m，ID 25，DF 25，色譜柱程式升溫條件為起始溫度50℃，50C/min經過3min達到200℃，持續3min；質譜條件為：EI源，電離電壓70eV，掃描品質範圍m/z 45~500，採集時間2~5.50min，掃描時間間隔0.5s，源溫度200℃。

獲取的質譜資料用美國NIST譜庫檢索。選擇m/z分別為樂果125、敵敵畏109、對硫磷109和甲胺磷94的離子進行定量計算。

路凱：通訊作者。

3 結果

3.1 臭氧試驗結果

經過檢測，通臭氧5、10、20、30min的去離子水中臭氧的濃度均為0.24mg/L。5~30min內，水中臭氧的濃度沒有變化。

3.2 臭氧水降解農藥試驗結果

經20min臭氧處理後，農藥降解十分明顯。敵敵畏僅於中等毒性的有機磷類殺蟲劑，殘效期短，在本試驗中，降解率為97.6%。樂果也是屬於中等毒性的有機磷類殺蟲劑，降解率45.2%。對樂果氧化副產物的分析可知，其副產物為氧樂果。氧樂果的毒性比樂果高。通過反應式1可知，樂果經臭氧氧化後，氧取代了硫。對硫磷和甲胺磷的臭氧降解率也分別達到了40.2%和34.3%。通過對對硫磷的副產物分析可知，對硫磷副產物為：O,O-二乙基O-(4-硝基苯基)磷酸酯，該副產物的毒性比對硫磷高。通過反應式2可知，對硫磷經臭氧氧化後，氧取代了硫。降解率詳細情況見下表1。

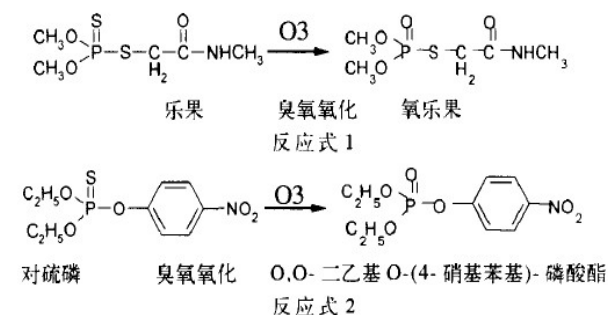


表1 臭氧对水中乐果、敌敌畏、对硫磷和甲胺磷去除效果

| 检测项目 | 未经臭氧处理水(mg/L) | 经臭氧处理水(mg/L) | 降解率(%) |
|------|---------------|--------------|--------|
| 敌敌畏 | 12.4 | 0.0303 | 97.6 |
| 乐果 | 7.57 | 4.15 | 45.2 |
| 对硫磷 | 16.0 | 9.57 | 40.2 |
| 甲胺磷 | 34.3 | 22.5 | 34.3 |

4 討論

樂果、對硫磷、敵敵畏、甲胺磷均屬於有機磷農藥。對這4種農藥進行降解試驗的同時，考慮到要檢測相應的副產物，所以配製的4種農藥的濃度比較高，4種農藥濃度詳細情況見表1。

通臭氧5、10、20、30min的去離子水中，臭氧的濃度均為0.24mg/L，消毒機使用說明中顯示消毒時間20min最佳，故而定臭氧消毒時間確定為20min。在20℃，臭氧的水中飽和濃度為0.57mg/L。本試驗中水中臭氧的濃度只有其飽和濃度的42%，說明在本實驗條件下，水中臭氧未達到飽和狀態。

由圖1與2可知，水中通入20min臭氧後，溶劑峰與敵敵畏峰相重疊，溶劑峰與甲胺磷峰相重疊。選擇m/z分別

為敵敵畏109和甲胺磷94的離子進行定量計算，本試驗得到了很好定量的結果。由圖3可知，敵敵畏可以和溶劑峰分開，而存圖1中，溶劑峰將敵敵畏峰覆蓋主要是因為敵敵畏被臭氧降解了97.6%，剩餘的敵敵畏出峰比較小，所以未與溶劑峰分開。

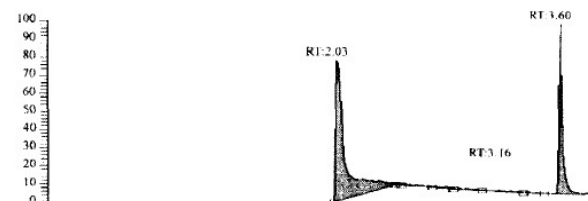


圖1 水中通入20min 臭氧后乐果与敌敌畏总离子流图
RT: 2.03 敌敌畏与溶剂峰;
RT: 3.16 乐果副产物; RT: 3.60 乐果

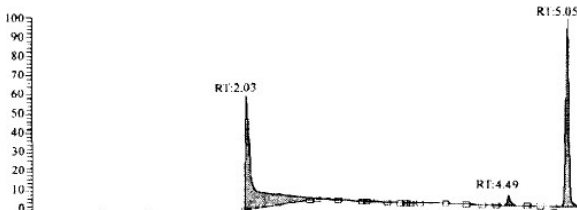


圖2 水中通入20min 臭氧后对硫磷和甲胺磷总离子流图
RT: 2.03 甲胺磷与溶剂峰;
RT: 4.49 对硫磷副产物; RT: 5.05 对硫磷

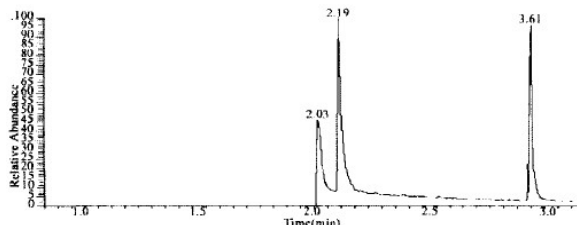


圖3 未經臭氧處理的水樣中樂果與敵敵畏總離子流圖
RT: 2.03 溶劑峰; RT: 2.19 敵敵畏; RT: 3.61 樂果

樂果氧化副產物氧樂果為高毒有機磷殺蟲劑，毒性比樂果高。對硫磷經臭氧氧化後形成副產物O,O-二乙基O-(4-硝基苯基)磷酸酯，毒性比對硫磷高。通過本試驗表明經過臭氧對樂果和對硫磷降解後，其副產物的毒性沒有降低，反而增強。

5 參考文獻

- [1] 金明·JOS-X400A型淨水機對有機磷農藥降解效果的試驗觀察，中國衛生檢驗雜誌，2004,14(3):331
- [2] 龔勇，秦冬梅臭氧消解水中殘留農藥的試驗研，農藥科學與管理，1999,20(2):16~17
- [3] 中華人民共和國衛生部·(消毒技術規範)，2002,111~112
- [4] 中華人民共和國衛生部衛生法制與監督司·《生活飲用水衛生規範》，20016, 292~ 295
- [5] 江泉觀，紀雲晶，常元勳·環境化學毒物防治手冊，化學工業出版社，20042, 216~291