

紫外光照射降解水中吡虫啉和啶虫脒的研究

李斌, 殷桃, 张媛媛, 王兵, 路海燕, 李迪, 陈忠正

(华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

摘要: 本文研究了紫外光照射技术对水模拟体系中吡虫啉和啶虫脒的降解作用, 探讨了照射时间、紫外光强度、水模拟体系 pH 值和农药初始浓度等因素对降解效果的影响。结果表明, 紫外光照射可有效降解水模拟体系中的吡虫啉和啶虫脒, 且吡虫啉的降解效果优于啶虫脒。在本实验研究条件下, 照射时间越长, 紫外光强度越大, 吡虫啉和啶虫脒的降解率越高; 农药初始浓度越低, 在相同照射时间下, 吡虫啉和啶虫脒的降解率越高; 中性和碱性的水模拟体系更利于啶虫脒的降解。采用紫外光强度为 $650 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的短波紫外光照射水体系 30 min (pH 6, 吡虫啉和啶虫脒初始浓度均为 $0.2 \mu\text{g}/\text{mL}$), 吡虫啉和啶虫脒的降解率达到最大, 分别为 100% 和 46.30%。动力学研究表明, 水模拟体系中吡虫啉和啶虫脒紫外光降解过程符合一级动力学模型 ($R^2 \geq 0.95$)。

关键词: 紫外光照射技术; 吡虫啉; 啶虫脒; 降解动力学

文章编号: 1673-9078(2014)5-145-149

Degradation of Imidacloprid and Acetamiprid in Aqueous Solution by Ultraviolet Irradiation

LI Bin, YIN Tao, ZHANG Yuan-yan, WANG Bing, LU Hai-yan, LI Di, CHEN Zhong-zheng

(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The effects of irradiation time, UV light intensity, pH of aqueous solution and initial concentration of imidacloprid and acetamiprid on both pesticides were studied. Results indicated that UV irradiation was effective in the degradation of imidacloprid and acetamiprid, while acetamiprid was more resistant to UV irradiation than imidacloprid. Furthermore, the degradation rate of both pesticides increased obviously with the increase of UV light intensity and irradiation time. The pH of the aqueous solution also showed significant influence on the degradation of acetamiprid, especially at alkaline and basic conditions. The maximum degradation rate of imidacloprid and acetamiprid were 100% and 46.30%, respectively, under $650 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ UV light intensity for 30 min treatment with the initial concentration of $0.2 \mu\text{g}/\text{mL}$ (pH=6). Moreover, the degradation of imidacloprid and acetamiprid in aqueous solution followed the first-order kinetics well ($R^2 \geq 0.95$).

Key words: ultraviolet irradiation; imidacloprid; acetamiprid; degradation kinetic

吡虫啉和啶虫脒是 20 世纪 80 年代开发, 90 年代商品化的新烟碱类杀虫剂, 化学名称分别是 1-(6-氯-3-吡啶基)-N-硝基咪唑-2-亚胺、(E)-N-[(6-氯-3-吡啶)甲基]-N'-氰基-N-甲基乙脒。其主要通过选择性控制昆虫神经系统烟碱型乙酰胆碱酯酶受体, 阻断昆虫中枢神经系统的正常传导, 从而导致害虫出现麻痹而死亡。吡虫啉和啶虫脒具有广谱、低毒(针对哺乳动物)、高效等特点, 是高毒农药的良好替代品, 已广泛应用于农业生产中^[1]。但随着吡虫啉和啶虫脒使用量的不断

增加, 由其引起的水污染^[2]和食品中农药残留超标^[3]等问题日益受到关注。研究表明, 吡虫啉和啶虫脒具有细胞毒性^[4-5]和免疫毒性^[6-7]; 其中, 吡虫啉还会引起肝脏发炎及中枢神经系统损伤^[8]。因此, 如何有效去除水环境和食品中残留的吡虫啉和啶虫脒, 成为亟待解决的问题。

紫外光照射技术是一种经美国食品和药物管理局认可, 并纳为可用于食品杀菌的非热加工技术^[9]。近年来, 该技术以其不需要添加任何化学药品、对降解体系影响小、操作简单易行等优点广泛应用于环境和食品中污染物的降解。Martinez 等^[10]研究表明, 短波紫外光线(UVC)对橄榄油中的对硫磷、毒死蜱、马拉硫磷有良好的降解效果, 其降解率分别高达 74.0%、65.2%、53.1% (150 min), 且该处理对橄榄油的品质无显著影响。本文采用缓冲液建立水模拟体系, 研究

收稿日期: 2013-12-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31201450); 农业部现代农业产业技术体系专项资金 (CARS-23); 华南农业大学校长科学基金

作者简介: 李斌(1960年-), 女, 博士, 教授, 研究方向为食品化学与营养
通信作者: 张媛媛(1983年-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为食品安全与质量控制

紫外光照射技术对水模拟体系中吡虫啉和啶虫脒的降解效果,分析照射时间、紫外光强度、溶液 pH 值和农药初始浓度等因素对其降解效果的影响,并探究两种农药的动力学降解特性,为紫外光降解液态食品中的吡虫啉和啶虫脒提供研究基础。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

吡虫啉和啶虫脒标准品,纯度 $\geq 98.0\%$,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;乙腈,色谱纯,韩国 Honeywell Burdick & Jackson 公司;氢氧化钠、硼酸、冰醋酸、磷酸等均为分析纯试剂;实验用水均为 Milli-Q system (美国 Millipore 公司)制备的超纯水(电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 仪器与设备

自制恒温紫外光照射装置(图1);紫外光源采用短波(UVC)紫外光灯(海宁新阳光照明有限公司);紫外光强度采用紫外光强度计(北京师范大学光学仪器厂)测定。

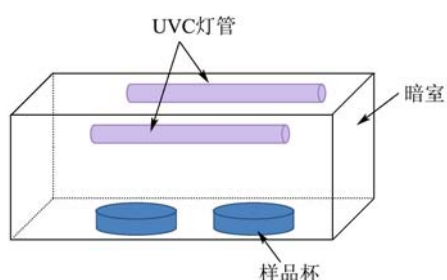


图1 紫外光照射装置

Fig.1 The apparatus of UV irradiation

HPLC 分析仪系美国 Agilent 公司 1200 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司,配有多波 G1315C/D, G1365C/D 二极管阵列检测器(DAD)和 B.04.01 色谱工作站);色谱柱为 Agilent ZORBAX-XDB C₁₈ 柱(5 $\mu\text{m}\times 4.6\text{mm}$ (i.d) $\times 250\text{mm}$, 美国 Agilent 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 农药储备液的配制

1000 mg/L 吡虫啉和啶虫脒单标储备液:分别称量吡虫啉和啶虫脒标准品 10 mg (精确到 0.0010 g) 于 10 mL 容量瓶,用乙腈溶解定容,转至棕色瓶中-18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。

1000 mg/L 混合标准储备液:称量吡虫啉和啶虫脒标准品各 10 mg (精确到 0.0010 g) 于 10 mL 容量瓶,用乙腈溶解定容,转至棕色瓶中-18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。

1.3.2 样品制备

采用 NaOH 和酸储备液配制 pH 为 2~8 的缓冲溶液^[11],向内添加一定量的 1000 mg/L 农药标准储备液,混匀后即得样品。

1.3.3 紫外光照射

在样品杯(四周与底部不透光)中加入样品 100 mL,置于紫外光照射装置的暗室中,调节紫外光强度,按照一定时间间隔采样,采用 HPLC 检测吡虫啉和啶虫脒的浓度,每个样品测定 2 次。

1.3.4 HPLC 检测条件

紫外光检测波长:245 nm (啶虫脒)、270 nm (吡虫啉);柱温 40 $^{\circ}\text{C}$;进样体积 10 μL ;流速 0.8 mL/min;流动相为乙腈(A)和超纯水(B),洗脱条件:0~2 min, 20% A; 2~13 min, 20%~35% A; 14 min, 35%~20% A。此条件下吡虫啉和啶虫脒的出峰时间分别是 11.3 min、12.9 min (图2)。

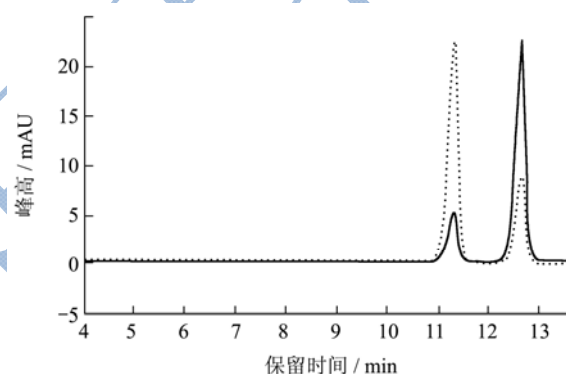


图2 吡虫啉和啶虫脒标准品液相色谱图

Fig.2 Chromatogram of imidacloprid and acetamiprid standard

1.3.5 数据分析

$$\text{农药降解率} / \% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

一级动力学表达式:

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

注: C_0 、 C_t 分别表示紫外处理前后,吡虫啉和啶虫脒的浓度, t 为紫外处理时间, k 为速率常数,将两边取自然对数,即得到公式 $\ln(C_t/C_0) = -kt$ 。

每个实验重复 3 次,采用 Excel 2010 画图,采用 SAS 9.0 进行差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 紫外光照射时间对吡虫啉和啶虫脒降解效果的影响

在农药初始浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$, pH 为 6, 紫外光强

度为 $650 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的条件下,考察照射时间对吡虫啉和啶虫脒降解效果的影响。图3表明,吡虫啉和啶虫脒的降解率随紫外光处理时间的延长而显著增大 ($P<0.05$),紫外照射 30 min 后,吡虫啉完全降解,啶虫脒的降解率达到 40.16%。因此,后续实验选择最长照射时间为 30 min,以在节约能源的前提下达到有效降解两种农药的目的。

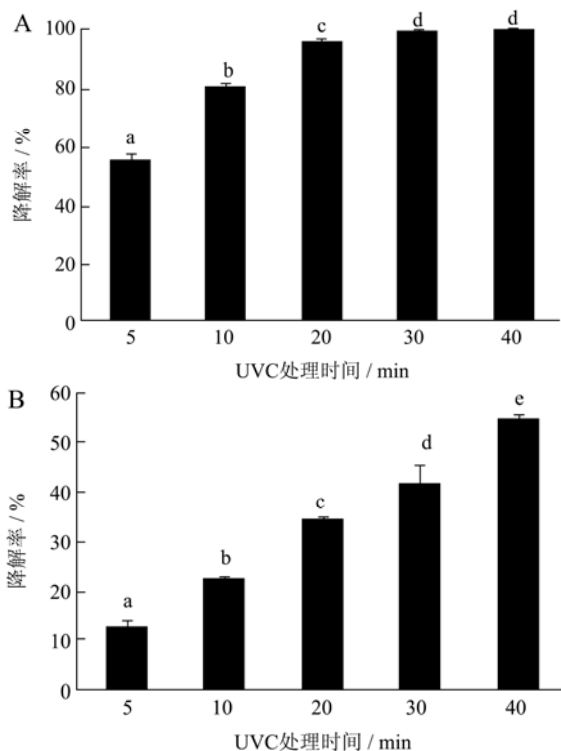


图3 紫外光照射时间对吡虫啉(A)和啶虫脒(B)降解率的影响

Fig.3 The effects of irradiation time on the degradation of imidacloprid (A) and acetamiprid (B)

注: 不同字母表示处理时间之间存在显著差异 ($P<0.05$)。

2.2 紫外光强度对吡虫啉和啶虫脒降解效果的影响

紫外光强度是影响污染物降解的主要因素之一。当 pH 为 6, 吡虫啉和啶虫脒浓度为 $1 \mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 研究在 $350\sim 650 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 范围内, 紫外光强度对两种农药降解率的影响。结果表明(如图4), 随着紫外光强度的增大, 吡虫啉和啶虫脒的降解率均呈现增大的趋势 ($P<0.05$); 当紫外光强度从 $350 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 上升到 $650 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 吡虫啉和啶虫脒的降解率分别提高了 24.64% 和 15.37% (紫外光照射 20 min)。原因可能是: 在相同的处理体系中, 增加照射强度实质提高了单位反应体积内的光子流量, 单位面积内吡虫啉和啶虫脒吸收光子数增多, 因而反应速率也随之加快^[12]。

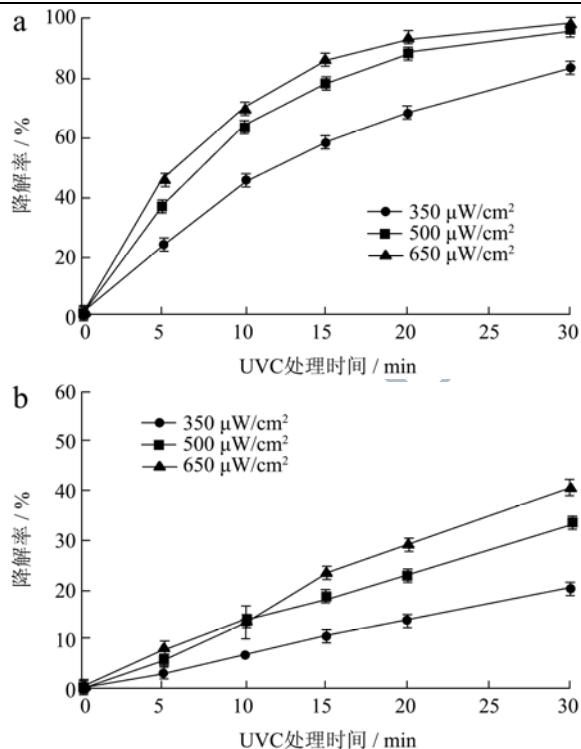


图4 紫外光强度对吡虫啉(a)和啶虫脒(b)降解率的影响
Fig.4 The effects of UV light intensity on the degradation of imidacloprid (a) and acetamiprid (b)

2.3 pH 值对吡虫啉和啶虫脒降解效果的影响

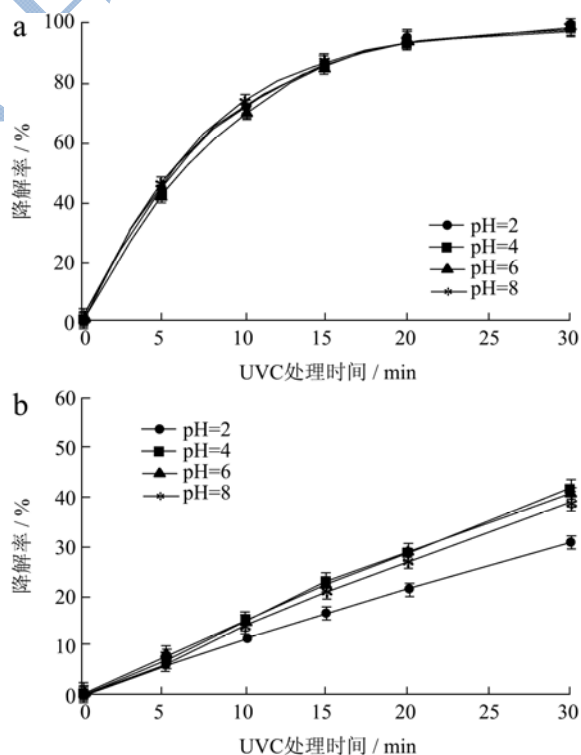


图5 pH 对吡虫啉(a)和啶虫脒(b)降解率的影响

Fig.5 The effects of pH on the degradation of imidacloprid (a) and acetamiprid (b)

本实验研究了农药初始浓度为 $1 \mu\text{g}/\text{mL}$, 紫外光

强度为 650 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 在 pH=2、4、6、8 的水模拟体系中, 吡虫啉和啶虫脒降解率的变化。结果表明(如图 5), 在此范围内, pH 对吡虫啉降解无显著影响 ($P>0.05$), 对啶虫脒的降解则有显著影响 ($P<0.05$); 且 pH=4~8 条件下啶虫脒的降解率明显优于 pH=2 的, 这可能与啶虫脒的化学结构及稳定性有关。

2.4 农药初始浓度对吡虫啉和啶虫脒降解效果的影响

在紫外光强度为 650 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, pH 为 6 的条件下, 研究不同农药初始浓度 (0.2~10 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 对吡虫啉和啶虫脒降解效果的影响。结果表明(如图 6), 初始浓度对吡虫啉和啶虫脒的降解有显著影响; 且农药初始浓度越低, 吡虫啉和啶虫脒的降解率越高。当吡虫啉和啶虫脒的初始浓度分别从 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 降低至 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 其降解率分别增大了 20.85% 和 15.66% (紫外光照射 20 min)。这可能是因为在紫外光强度一定的条件下, 吡虫啉和啶虫脒的降解速率与其单位分子接受的光能成正相关, 当农药初始浓度增高时, 单位体积内聚集的分子数就越多, 单位吡虫啉和啶虫脒分子所接受到的光能就越少, 从而导致其分解的量就越小, 降解率也越低^[11]。

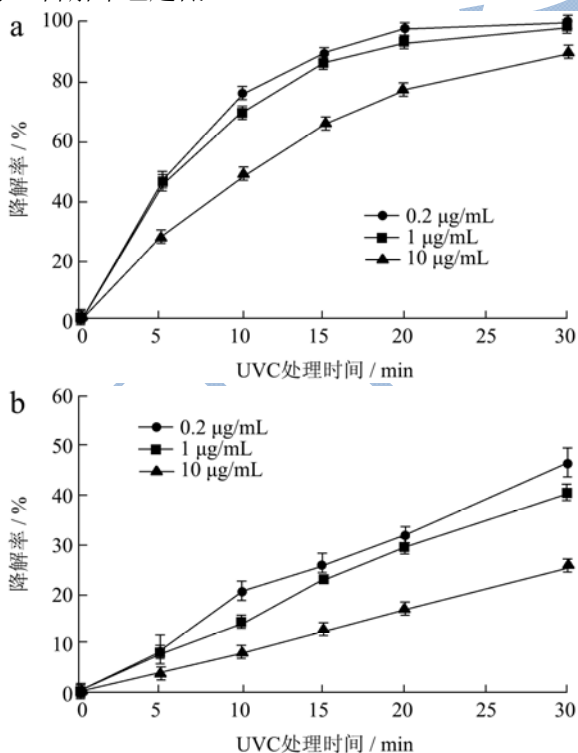


图 6 农药初始浓度对吡虫啉 (a) 和啶虫脒 (b) 降解率的影响

Fig.6 The effects of initial concentration of pesticides on the degradation of imidacloprid (a) and acetamiprid (b)

2.5 吡虫啉和啶虫脒降解动力学研究

一级动力学模型能从总体上描述农药降解的一般规律, 在农药降解研究中应用广泛^[13]。表 1~3 分别为不同紫外光强度、pH 和农药初始浓度下吡虫啉和啶虫脒的降解动力学参数。从表中可以看出, 各回归方程的相关系数 $R^2 \geq 0.95$, 说明紫外光处理下吡虫啉和啶虫脒的降解符合一级动力学模型。其中, 在不同紫外光强度和农药初始浓度下, 吡虫啉和啶虫脒的降解速率常数和半衰期有明显变化, 规律如下: $k_{650\mu\text{W}/\text{cm}^2} > k_{500\mu\text{W}/\text{cm}^2} > k_{350\mu\text{W}/\text{cm}^2}$, $k_{0.2\mu\text{g}/\text{mL}} > k_{1\mu\text{g}/\text{mL}} > k_{10\mu\text{g}/\text{mL}}$, 这与紫外光强度和农药初始浓度对吡虫啉和啶虫脒降解率的影响一致。值得注意的是, 在处理条件相同时, $k_{\text{吡虫啉}} > k_{\text{啶虫脒}}$, 说明吡虫啉对紫外光更敏感。这与两种农药的分子结构有关。吡虫啉和啶虫脒均具有 6-氯-3-吡啶基甲基结构(图 7), 但紫外光不易引起该结构的改变^[14], 引起吡虫啉和啶虫脒光稳定性差异的是吡虫啉的 C=N 和 N-N 键^[15-16]及啶虫脒的 C=N 和 C≡N 键^[11, 17]。同时, 这些键的键能依次为 $\text{C}\equiv\text{N} > \text{C}=\text{N} > \text{C}-\text{N} > \text{N}-\text{N}$, 说明断裂啶虫脒的特征基团所需要的能量比吡虫啉高。

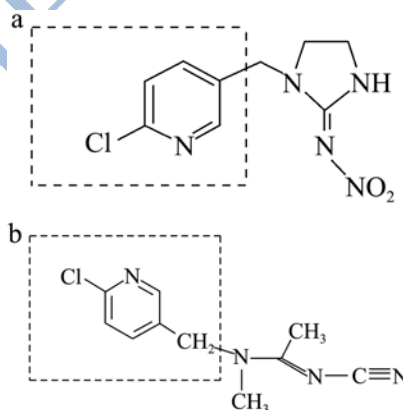


图 7 吡虫啉 (a) 和啶虫脒 (b) 化学结构式

Fig.7 The chemical structures of imidacloprid (A) and acetamiprid (B)

表 1 不同紫外光强度下吡虫啉和啶虫脒的降解动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for the degradation of imidacloprid and acetamiprid at different UV light intensities

目标农药	紫外光强度 / ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	回归方程	$t_{1/2}$ / min	R^2
吡虫啉	350	$\ln(C_t/C_0) = -0.0602t + 0.0200$	11.85	0.9991
	500	$\ln(C_t/C_0) = -0.1119t + 0.0754$	6.87	0.9981
	650	$\ln(C_t/C_0) = -0.1479t + 0.1416$	5.64	0.9936
啶虫脒	350	$\ln(C_t/C_0) = -0.0076t + 0.0038$	91.70	0.9987
	500	$\ln(C_t/C_0) = -0.0133t$	52.12	0.9981
	650	$\ln(C_t/C_0) = -0.0173t + 0.0058$	40.40	0.9978

表2 不同 pH 下吡虫啉和啶虫脒的降解动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for the degradation of imidacloprid and acetamiprid at different pH values

目标农药	pH 值	回归方程	$t_{1/2}$ /min	R^2
吡虫啉	2	$\ln(C_t/C_0) = -0.1339t + 0.0579$	5.61	0.9988
	4	$\ln(C_t/C_0) = -0.1374t + 0.1077$	5.83	0.9973
	6	$\ln(C_t/C_0) = -0.1479t + 0.1416$	5.64	0.9936
	8	$\ln(C_t/C_0) = -0.1448t + 0.0848$	5.37	0.9969
啶虫脒	2	$\ln(C_t/C_0) = -0.0123t + 0.0027$	56.57	0.9996
	4	$\ln(C_t/C_0) = -0.0170t + 0.0017$	40.87	0.9964
	6	$\ln(C_t/C_0) = -0.0173t + 0.0058$	40.40	0.9978
	8	$\ln(C_t/C_0) = -0.0178t + 0.0105$	39.53	0.9976

表3 不同农药初始浓度下吡虫啉和啶虫脒的降解动力学参数

Table 3 Kinetic parameters for the degradation of imidacloprid and acetamiprid at different initial concentrations

目标农药	农药初始浓度 / $(\mu\text{g/mL})$	回归方程	$t_{1/2}$ /min	R^2
吡虫啉	0.2	$\ln(C_t/C_0) = -0.1944t + 0.2606$	4.91	0.9597
	1	$\ln(C_t/C_0) = -0.1479t + 0.1416$	5.64	0.9936
	10	$\ln(C_t/C_0) = -0.0774t + 0.0512$	9.62	0.9979
啶虫脒	0.2	$\ln(C_t/C_0) = -0.0205t + 0.0004$	33.83	0.9944
	1	$\ln(C_t/C_0) = -0.0173t + 0.0058$	40.40	0.9978
	10	$\ln(C_t/C_0) = -0.0097t + 0.0086$	72.35	0.9967

3 结论

3.1 紫外光照射可有效降解水模拟体系中的吡虫啉和啶虫脒残留,且吡虫啉的紫外光降解效果优于啶虫脒。

3.2 在本研究条件下,照射时间、紫外光强度、pH 和农药初始浓度均会影响两种农药的降解率 ($P < 0.05$)。农药初始浓度越低、紫外光强度越大,两种农药的降解率越高;中性到碱性环境更有利于啶虫脒的降解。本实验得到吡虫啉和啶虫脒的最大降解率为 100%、46.30% (照射时间 30 min,紫外光强度 $650 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, pH 6, 农药初始浓度 $0.2 \mu\text{g}/\text{mL}$)。这为去除液态食品中吡虫啉和啶虫脒及类似农药提供了研究基础。

3.3 吡虫啉和啶虫脒在不同紫外光强度、pH 值和农药初始浓度下的降解行为均符合一级动力学模型。

参考文献

[1] 刘长令.世界农药大全.杀虫剂卷[M].北京:化学工业出版社,2012
LIU Chang-ling. The pesticides manual [M]. Beijing:

Chemical Industry Press, 2012

- [2] Lodge A. Environmental toxicology [M]. Hants, UK: Computational Mechanics Publications Ltd, 2006
- [3] 剧晓青.吡虫啉在茶叶和土壤中的降解动态研究[D].重庆:西南大学,2006
JU Xiao-qing. Study on degradation dynamics of imidacloprid in tea and soil [D]. Chong Qing: Southwest University, 2006
- [4] 陈柯.吡虫啉对小鼠神经细胞的毒性研究[D].武汉:中国地质大学,2012
CHEN Ke. Toxicity and toxic effect of imidacloprid on mouse neuron cells [D]. Wu Han: China University of Geosciences, 2012
- [5] Cavas T, Cinkilic N, Vatan O, et al. In vitro genotoxicity evaluation of acetamiprid in CaCo-2 cells using the micronucleus, comet and γH2AX foci assays [J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2012, 104(3): 212-217
- [6] Gawade L, Dadarkar S S, Husain R, et al. A detailed study of developmental immunotoxicity of imidacloprid in wistar rats [J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 51: 61-70
- [7] Mondal S, Ghosh R C, Mate M S, et al. Effects of acetamiprid on immune system in female wistar rats [J]. Proceedings of the Zoological Society (Calcutta), 2009, 62(2): 109-117
- [8] Duzguner V, Erdogan S. Acute oxidant and inflammatory effects of imidacloprid on the mammalian central nervous system and liver in rats [J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2010, 97(1): 13-18
- [9] Food and drug administration. kinetics of microbial inactivation for alternative food processing technologies [Z]. 2000. [http://www.fda.gov/Food/Science Research/Research Areas/Safe Practices for Food Processes/ucm100158.htm](http://www.fda.gov/Food/Science%20Research/Research%20Areas/Safe%20Practices%20for%20Food%20Processes/ucm100158.htm)
- [10] Nieto Martinez L, Hodaifa G, Casanova M S. Elimination of pesticide residues from virgin olive oil by ultraviolet light: preliminary results [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(1): 555-559
- [11] 翟伟.啶虫脒的光化学降解研究[D].合肥:安徽农业大学, 2008
ZHAI Wei. Studies on photodegradation of acetamiprid [D]. He Fei, An Hui Agriculture University, 2008
- [12] 张洁,侯梅峰,王丽萍.紫外光降解四溴双酚A影响因素及动力学研究[J].桂林理工大学学报,2011,31(1):128-131
ZHANG Jie, HOU Mei-feng, WANG Li-ping. Photodegradation characteristics and kinetics of tetrabromobisphenol a industry waste water [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2011, 31(1): 128-131
- [13] Freissinet C, Vauclin M, Erlich M. Comparison of first-order

- Analysis and fuzzy set approach for the evaluation of imprecision in a pesticide groundwater pollution screening model [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1999, 37(1-2): 21-43
- [14] 秦元斌,展漫军,杨曦.吡虫啉在甲醇中的光解研究[J].*南京大学学报(自然科学版)*,2006,42(5):450-456
QIN Yuan-bin, Zhan Man-jun, Yang Xi. Photolysis of imidacloprid in methanol [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 2006, 42(5): 450-456
- [15] Wamhoff H, Schneider V. Photodegradation of imidacloprid [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47(4): 1730-1734
- [16] Ding T, Jacobs D, Lavine B K. Liquid chromatography-mass spectrometry identification of imidacloprid photolysis products [J]. *Microchemical Journal*, 2011, 99(2): 535-541
- [17] Khan A, Haque M M, Mir N A, et al. Heterogeneous photocatalysed degradation of an insecticide derivative acetamiprid in aqueous suspensions of semiconductor [J]. *Desalination*, 2010, 261(1-2): 169-174
- [18]