

Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻体系下噻虫嗪的降解研究

阳海¹, 庞怀林², 谭小军¹, 胡志斌², 张文强¹, 彭嘉运¹, 易兵^{1*}

(1.湖南工程学院, 化学化工学院, 湖南湘潭 411104; 2.湖南化工研究院, 国家农药创制工程技术研究中心, 长沙 410007)

摘要:为探讨噻虫嗪在 Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻体系下降解情况, 首先通过单因素实验研究了不同 Fe²⁺、S₂O₈²⁻和 S₂O₃²⁻浓度对噻虫嗪降解率的影响, 然后通过中心复合实验, 研究各单因素之间的相互影响, 得出了 Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻体系下 Fe²⁺、S₂O₈²⁻和 S₂O₃²⁻三种离子的最佳配比, 建立了噻虫嗪化学氧化降解模型, 并确定其最佳降解条件为: Fe²⁺浓度为 0.69 mmol·L⁻¹, S₂O₈²⁻为 0.69 mmol·L⁻¹, S₂O₃²⁻为 3.29 mmol·L⁻¹。最后在三种离子最佳配比条件下探究了不同溶液初始 pH 值、不同底物浓度及其活性氧物种淬灭剂对噻虫嗪的降解情况影响。研究表明, 噻虫嗪在 pH=9.0 时降解率较好, 噻虫嗪的降解率随着底物浓度的增加而减小, 活性氧物种淬灭剂会降低噻虫嗪的降解率。

关键词:噻虫嗪; 单因素实验; 中心复合实验; 化学氧化降解

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2014)06-1124-07 **doi:**10.11654/jaes.2014.06.011

Chemical Oxidation Degradation of Thiamethoxam in Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻ Aqueous Solution

YANG Hai¹, PANG Huai-lin², TAN Xiao-jun¹, HU Zhi-bin², ZHANG Wen-qiang¹, PENG Jia-yun¹, YI Bing^{1*}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China; 2.National Engineering Research Center for Agrochemicals, Hunan Research Institute of Chemical Industry, Changsha 410007, China)

Abstract: Thiamethoxam, one of neonicotinoid insecticides, is characterized with low soil sorption and high water solubility, making it a potential contaminant of surface and underground water. Here we examined the chemical oxidation degradation of thiamethoxam in Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻ aqueous solution. The results showed that the degradation efficiency of thiamethoxam was 99.9% after 240 min reaction. The oxidizing ability of Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻ was significantly affected by the concentrations of Fe²⁺, S₂O₈²⁻ and S₂O₃²⁻. Three ion interactions experiment by the central composite design (CCD) showed that the optimum ratios for Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻ system were 0.69 mmol·L⁻¹ Fe²⁺, 0.69 mmol·L⁻¹ S₂O₈²⁻ and 3.29 mmol·L⁻¹ S₂O₃²⁻. Higher degradation efficiency was observed at pH=9.0. Thiamethoxam degradation was reduced by higher concentrations of substrate and presence of reactive oxidative species scavengers.

Keywords: thiamethoxam; single factorial experiment; central composite experiment; chemical oxidation degradation

噻虫嗪(图 1)是第二代新烟碱类杀虫剂, 它可以选择性抑制昆虫中枢神经系统烟酸乙酰胆碱酯酶受体, 从而阻断昆虫中枢神经系统的正常传导, 造成其麻痹死亡^[1]。噻虫嗪由先正达公司 1991 年开发并且随后推出上市, 其在我国的专利保护期在 2013 年 7 月到期^[2]。由于噻虫嗪具备高效广谱杀虫活性、较高的安

全性及其作用速度快、持续时间长等特点, 已被广泛地运用于防治同翅目、鳞翅目、鞘翅目和双翅目害虫等^[3-5]。

噻虫嗪杀虫剂虽然具备较低的毒性, 但是其在环境水体中残留时间长, 代谢途径复杂, 并且部分研究已经证明了它的代谢产物和原母体化合物相比, 生物活性升高, 增加了对昆虫的毒性以及对非靶标生物的风险^[6-8]。近年来科研工作者已经开展了噻虫嗪农药在水体环境中的环境过程和环境行为的研究。如郑立庆等^[9-10]探讨了噻虫嗪的水解和光解情况, 结果表明碱性和温度较高的条件下其水解较快, 并且 Cu²⁺对噻虫嗪的水解有明显的促进作用; Sojic 等^[11]则主

收稿日期: 2013-10-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21207034); 湖南省高校产业化培育项目(11CY007); 湖南省科技计划项目(2014FJ2013)

作者简介: 阳海(1981—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为水体环境有机污染物控制研究。E-mail: yanghai1001@163.com

* 通信作者: 易兵 E-mail: bingyi2004@126.com

要探讨了噻虫嗪杀虫剂在 UV、O₃ 和 UV/O₃ 等条件下的降解动力学、降解中间产物及其降解产物的毒性变化情况,研究发现噻虫嗪降解中间产物与原母体化合物相比其遗传毒性大大增高。综上所述,尽管部分科研工作者开展了噻虫嗪在水体环境中的环境行为研究,但是目前的工作主要集中在其水体环境中的光解和水解研究,而对噻虫嗪在水体环境中自由基离子作用下转化规律的研究还未见相关文献报道。

因此,本实验利用 Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻体系下产生的 SO₄·⁻来模拟水体环境中自由基离子对噻虫嗪的降解,探讨不同因素对其降解的影响,从而为噻虫嗪农药在水体环境中的迁移、转化和归趋提供理论依据。

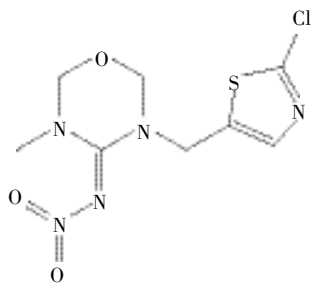


图1 噻虫嗪的分子结构式

Figure 1 Chemical structure of thiamethoxam

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂:Na₂S₂O₈、Na₂S₂O₃、FeSO₄·7H₂O 均为 AR 级,购自国药集团化学试剂有限公司;噻虫嗪(湖南化工研究院,纯度 ≥ 99.9%,25℃溶解度为 4.1 g·L⁻¹);盐酸和氢氧化钠均为 AR 级,乙腈和甲醇为 GR 级,购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

主要仪器:PHS-3B 精密酸度计(上海雷磁仪器厂);高效液相色谱(CoMetro 6000)。

1.2 试验方法

取 100 mL 噻虫嗪水溶液加入烧杯中,避光置于磁力搅拌器上。按比例依次加入 Na₂S₂O₈、Na₂S₂O₃ 和 FeSO₄·7H₂O 等试剂,在规定的的时间间隔连续取样 1 mL 和等体积的甲醇混合,达到淬灭反应体系中活性氧物种的目的,然后经 0.22 μm 的过滤膜过滤,备用。高效液相色谱进行定量分析,每组数据重复 3 次,取其平均值。

1.3 分析方法

噻虫嗪的定量分析用 CoMetro 6000 高效液相色谱分析,紫外检测器波长为 254 nm,分析柱为 Dia-

monsil C18 反相柱(150×4.6 mm,5 μm),柱温 23℃。流动相组成为 70%水和 30%乙腈,流速为 1.0 mL·min⁻¹,噻虫嗪样品的出峰时间在 4 min 左右,而噻虫嗪的浓度可由工作曲线得到,三次测定取平均值。溶液的 pH 值用 PHS-3B 精密酸度计测定。

1.4 实验设计

本实验设计采用中心复合实验设计法,实验所得数据采用 Design-Expert Version 8.0 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 单因素对噻虫嗪降解的影响

2.1.1 不同反应体系下噻虫嗪降解情况的比较

首先考察了在不同体系中,初始浓度为 0.10 mmol·L⁻¹ 的噻虫嗪降解情况,结果如图 2。从图 2 可以看出,在单独 0.5 mmol·L⁻¹ Fe²⁺,1.0 mmol·L⁻¹ S₂O₈²⁻ 和 1.0 mmol·L⁻¹ S₂O₃²⁻ 三种体系中,噻虫嗪反应 240 min 无任何降解。然而在反应体系中同时加入 0.5 mmol·L⁻¹ Fe²⁺ 和 1.0 mmol·L⁻¹ S₂O₈²⁻ 时噻虫嗪的降解率达到 80%左右,而进一步在反应体系中加入具有还原性的 1.0 mmol·L⁻¹ S₂O₃²⁻ 时,噻虫嗪的降解率则上升到 99%。这可能是由于 Fe(II) 与 S₂O₈²⁻ 反应生成 SO₄·⁻,而 SO₄·⁻ (E⁰=2.43 V vs NHE) 和 ·OH (E⁰=2.80 V vs NHE) 相比,两者还原氧化性相当^[12],从而能对有机污染产生矿化降解,并且在 S₂O₈²⁻ 体系中加入硫代硫酸盐形成的 S₂O₈²⁻-S₂O₃²⁻ 氧化还原体系,能够促进过硫酸盐降解有机污染物^[13-14]。

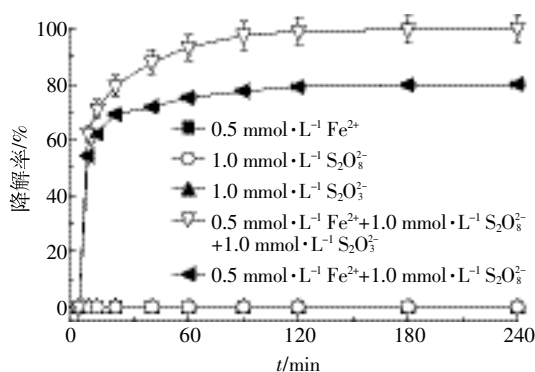


图2 不同体系下噻虫嗪的降解情况

Figure 2 Degradation rates of thiamethoxam in different Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻ systems

2.1.2 不同 Fe²⁺ 初始浓度对噻虫嗪降解的影响

Fe²⁺ 在 Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻ 体系中主要充当还原剂,不同的 Fe²⁺ 浓度对噻虫嗪的降解有很大的影响。因此,固定 S₂O₈²⁻ 和 S₂O₃²⁻ 的初始浓度为 1.0 mmol·L⁻¹,考察了

Fe^{2+} 浓度在 $0.1\sim 2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内噻虫嗪降解的变化情况,结果如图3。从图3可以看出,过高或者过低的 Fe^{2+} 的浓度对噻虫嗪的降解均有抑制作用,而当 Fe^{2+} 浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的时候,噻虫嗪溶液反应 120 min, 其降解率最高达到 99%以上。这可能是因为当 Fe^{2+} 的浓度低于 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的浓度时,反应体系中的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 没有反应完全,因此 $\text{SO}_4\cdot^-$ 没有完全释放出来,从而抑制了噻虫嗪的降解;然而当 Fe^{2+} 的浓度逐渐升高,多余的 Fe^{2+} 能起到猝灭反应体系中 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基作用^[15-16],从而导致噻虫嗪较低的降解速率。

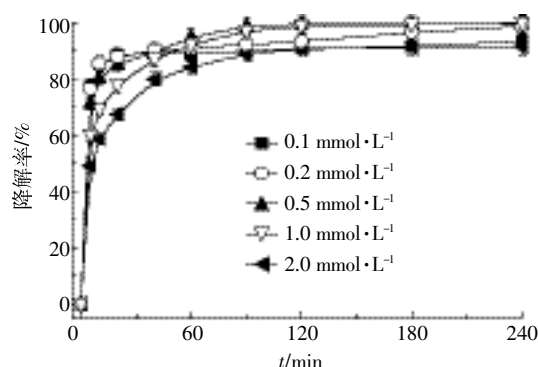


图3 Fe^{2+} 初始浓度对噻虫嗪降解的影响

Figure 3 Effects of initial Fe^{2+} concentrations on degradation rates of thiamethoxam

2.1.3 不同 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 初始浓度对噻虫嗪降解的影响

在 Fe^{2+} 的浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的初始浓度为 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,就不同 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 初始浓度对 $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系中噻虫嗪的降解影响情况进行了研究,结果如图4。从图4看出,当溶液中 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的初始浓度分别为 0.5 、 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,噻虫嗪反应 240 min, 其降解率不到 50%。当 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的初始浓度为 2.0 、 3.0 、

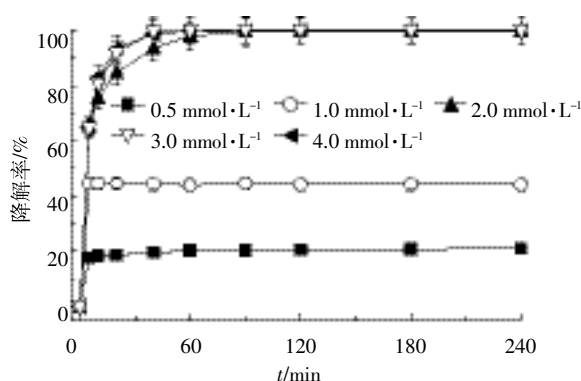


图4 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 初始浓度对噻虫嗪降解的影响

Figure 4 Effect of initial $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ concentrations on degradation rates of thiamethoxam

$4.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,噻虫嗪在 $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系中反应 90 min 后几乎降解完毕。

2.1.4 不同 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 初始浓度对噻虫嗪降解的影响

在 Fe^{2+} 的浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的初始浓度为 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,就 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 初始浓度为 $0.1\sim 3.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对噻虫嗪降解的影响进行了探讨。从图5中可以看出,在 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的初始浓度为 0.1 、 0.2 和 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,噻虫嗪的降解速率随着 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 初始浓度的增加而增加,在 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的初始浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其降解速率最大。然而进一步增加 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的初始浓度,则对噻虫嗪的降解出现明显的抑制作用,并且随着 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的初始浓度的增加抑制作用越发明显。这是因为过多的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 能和噻虫嗪与 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基离子形成竞争反应^[16-17],从而降低噻虫嗪分子的降解速率。

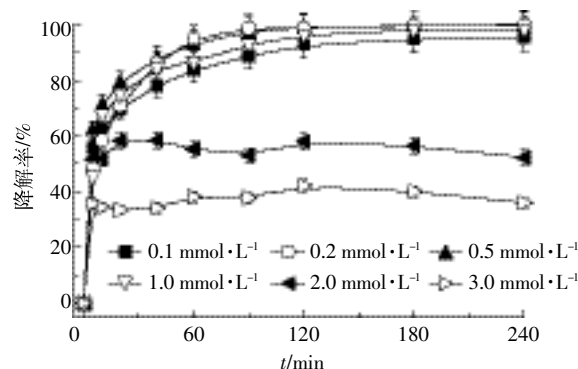


图5 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 初始浓度对噻虫嗪降解的影响

Figure 5 Effect of initial $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ concentrations on degradation rates of thiamethoxam

2.2 中心复合实验对 $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系配比的优化研究

为了进一步探讨 Fe^{2+} 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 三者之间的相互影响,笔者运用 Design-Expert 软件对三种物料之间的配比进行了进一步优化^[18]。

按照中心复合实验的设计方法^[19]:

$$N=2^n+2n+C_0$$

其中: N 为所有实验的数目, n 为实验的变量数, 2^n 是轴点, C_0 为实验设计的中心点。

选取 Fe^{2+} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 三个变量,采用 120 min 时噻虫嗪光催化降解率(%)为响应值。表1为本实验所选取编码水平和各变量的取值范围。本实验所采用的编码水平为 $-\alpha$ 、 -1 、 0 、 1 、 α , 对应的 Fe^{2+} 初始浓度值即 x_1 分别为 0.1 、 0.69 、 1.55 、 2.41 、 $3.00\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 对应的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 初始浓度即 x_2 分别为 0.1 、 0.69 、 1.55 、 2.41 、 3.00

mmol·L⁻¹; 对应 S₂O₃²⁻ 初始浓度即 x_3 则分别为 0.5、1.21、2.55、3.29、4.00 mmol·L⁻¹。表 2 则为实验运行表及其实验结果。通过中心复合实验中的响应曲面方法处理实验数据,可获得噻虫嗪在 Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻ 体系中降解模型的数学表达式。

通过 Central Composite Design 方法处理实验数据,得出噻虫嗪化学降解模型的数学表达式如下:

$$Y=0.55-0.097x_1-0.13x_2+0.21x_3-3.187\times 10^{-3}x_1x_2+0.038x_1x_3-8.037\times 10^{-3}x_2x_3+0.020x_1^2+0.027x_2^2+4.639\times 10^{-3}x_3^2$$

为了验证该模型的准确性,利用该数学表达式的预测值和真实值作图,如图 6 所示。从图 6 可以看出

表 1 各变量范围设计及编码水平

Table 1 Design matrix and results of two-level factorial design with three factors

变量名称	编码水平				
	-α	-1	0	+1	+α
Fe ²⁺ 浓度 x_1	0.1	0.69	1.55	2.41	3.0
S ₂ O ₃ ²⁻ 浓度 x_2	0.1	0.69	1.55	2.41	3.0
S ₂ O ₈ ²⁻ 浓度 x_3	0.5	1.21	2.55	3.29	4.0

表 2 实验运行表及实验结果

Table 2 Experimental data of central composite design for thiamethoxam in Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻ aqueous solution

实验序号	Fe ²⁺ 浓度 x_1	S ₂ O ₃ ²⁻ 浓度 x_2	S ₂ O ₈ ²⁻ 浓度 x_3	实验值 $Y_{\text{实验}}$	计算值 $Y_{\text{计算}}$
1	1.55	1.55	2.25	55.51	55.44
2	1.55	1.55	2.25	55.51	55.44
3	0.69	0.69	1.21	67.98	64.55
4	1.55	1.55	2.25	55.51	55.44
5	0.69	0.69	3.29	96.24	101.43
6	1.55	1.55	2.25	55.51	55.44
7	1.55	1.55	0.50	19.91	20.67
8	2.41	0.69	1.21	34.83	38.18
9	0.69	2.41	3.29	79.36	74.34
10	2.41	0.69	3.29	96.33	90.34
11	1.55	0.10	2.25	85.24	84.96
12	2.41	2.41	1.21	19.89	13.03
13	0.69	2.41	1.21	36.36	40.68
14	1.55	1.55	4.00	91.23	92.84
15	1.55	1.55	2.25	55.51	55.44
16	3.00	1.55	2.25	40.98	44.78
17	1.55	3	2.25	38.38	41.03
18	0.1	1.55	2.25	78.78	77.35
19	2.41	2.41	3.29	60.22	61.98
20	1.55	1.55	2.25	55.51	55.44

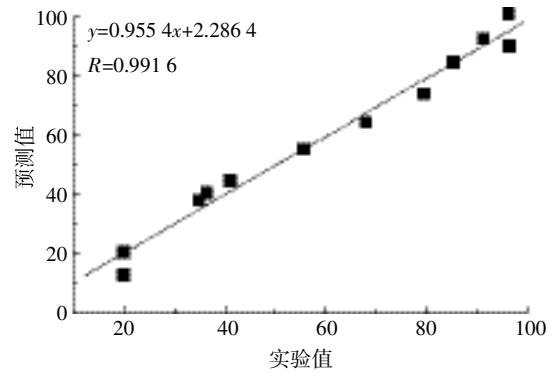


图 6 实验值与预测值的吻合度分析

Figure 6 Experimental and calculated values for the degradation rates

两者具有较好的线性相关性。

为了探索噻虫嗪化学降解的最优区域,利用 Design-Expert Version 8.0 软件对其降解轮廓图进行了分析,轮廓图的构建是在保持其中一个因素取值在其中等水平下,其他两个被选择因素取值的无限次组合。

当 P 值小于 0.05 时,该因素对响应影响显著。根据表 3 所示,在噻虫嗪的化学降解模型中,Fe²⁺浓度、S₂O₃²⁻ 浓度和 S₂O₈²⁻ 浓度 P 值均小于 0.000 1,由此可知 Fe²⁺浓度、S₂O₃²⁻ 浓度和 S₂O₈²⁻ 浓度对噻虫嗪的化学降解影响显著。同样,Fe²⁺浓度和 S₂O₈²⁻ 浓度之间的交互作用的 P 值为 0.038 7,表明这两者之间的交互作用对噻虫嗪的化学降解也有比较显著的影响。据此,绘制了 Fe²⁺浓度和 S₂O₈²⁻ 浓度之间交互作用的响应曲面及轮廓图。

图 7 分别为噻虫嗪化学降解过程中催化剂浓度与底物浓度两交互影响因子的等高图和响应轮廓图。其颜色由浅蓝色逐渐变成浅红色,代表噻虫嗪

表 3 响应曲面回归模型系数及 P 值

Table 3 Regression coefficients and P -values for response surface model

变量	代号	回归系数	P
Fe ²⁺ 浓度	x_1	-0.97	<0.000 1
S ₂ O ₃ ²⁻ 浓度	x_2	-0.13	<0.000 1
S ₂ O ₈ ²⁻ 浓度	x_3	0.21	<0.000 1
Fe ²⁺ 浓度×S ₂ O ₃ ²⁻ 浓度	x_1x_2	-3.187×10^{-3}	0.846 7
Fe ²⁺ 浓度×S ₂ O ₈ ²⁻ 浓度	x_1x_3	0.038	0.038 7
S ₂ O ₃ ²⁻ 浓度×S ₂ O ₈ ²⁻ 浓度	x_2x_3	-8.037×10^{-3}	0.627 7
Fe ²⁺ 浓度×Fe ²⁺ 浓度	x_1^2	0.020	0.127 8
S ₂ O ₃ ²⁻ 浓度×S ₂ O ₃ ²⁻ 浓度	x_2^2	0.027	0.049 8
S ₂ O ₈ ²⁻ 浓度×S ₂ O ₈ ²⁻ 浓度	x_3^2	4.639×10^{-3}	0.706 5

化学降解率由低到高递进。由图7可知,在我们所探索的实验条件下,当 Fe^{2+} 浓度在 $0.69 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时,噻虫嗪化学降解率最大。当 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度大于 $2.70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Fe^{2+} 用量对噻虫嗪化学降解影响显著,这是因为在该 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度内, $\text{Fe}(\text{II})$ 可大量被 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化成 $\text{Fe}(\text{III})$ 并生成 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,从而提高降解率,所以在该浓度区域会出现在响应轮廓图中浅红色的趋势曲面;当 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度在 $1.21 \sim 1.51 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Fe^{2+} 用量对降解率影响不明显。该模型预测噻虫嗪化学降解的最优条件则为: Fe^{2+} 浓度为 $0.69 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 为 $0.69 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 为 $3.29 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在此条件下,噻虫嗪在60 min的降解率理论值为94.57%,而实验值为96.24%,两者相差1.67%,由此表明该模型可以很好地模拟噻虫嗪的化学降解过程。

2.3 最优 $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系下溶液中不同初始pH值对噻虫嗪降解的影响

在 $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系中,溶液pH值对不同有

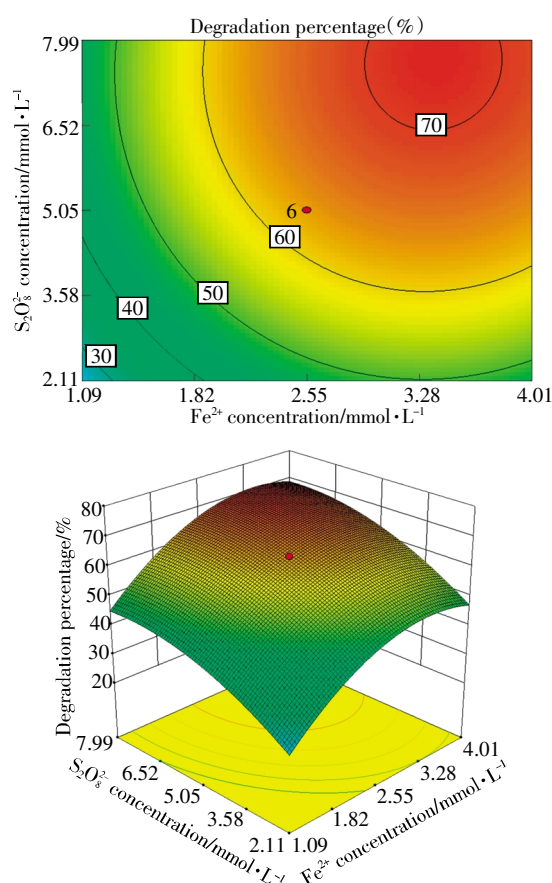


图7 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 Fe^{2+} 相互作用图和3D相应趋势曲面图

Figure 7 Two-dimensional contour and response surface plots for interactions between initial $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ concentrations(x_2) and Fe^{2+} concentrations(x_3) with $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ concentration fixed to $2.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

机物的化学降解有不同的影响^[17]。因此,研究不同初始pH值溶液对噻虫嗪化学降解的影响具有十分重要的意义。在实验中笔者用盐酸和氢氧化钠溶液分别调节噻虫嗪溶液的初始pH值,使其分别为1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0,在 $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系中,在中心复合实验得到的最优条件下分别考察了不同溶液pH值对化学降解的影响,如图8所示。从图8可以看到,当溶液pH为9.0时,其噻虫嗪的降解率最高,过高或者过低的pH值对噻虫嗪的降解有明显的抑制作用。这是因为pH过低会抑制 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} 以及 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的作用效果,而随着pH升高,更高浓度的氢氧根则促进 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} 以及 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,但溶液中过高的pH值则对反应体系中的自由离子产生猝灭作用^[20]。

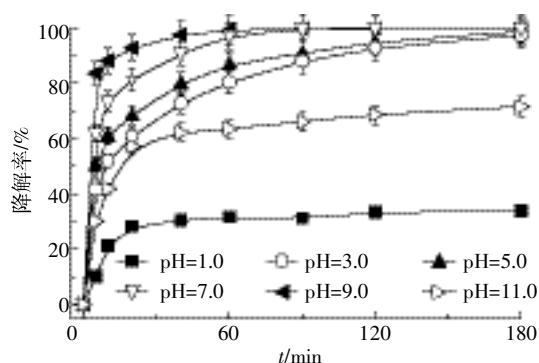


图8 溶液初始pH值对噻虫嗪降解率的影响

Figure 8 Effect of initial pH values on degradation rates of thiamethoxam

2.4 最优 $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系下溶液中不同底物浓度对噻虫嗪降解的影响

在 $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系中,在中心复合实验得到的最优条件下分别探讨了初始浓度为0.02、0.05、0.10、0.20、0.40 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 噻虫嗪化学降解的影响,结果如图9所示。由图9可知,噻虫嗪的浓度由0.02 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 到0.40 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其降解率不断降低。这可能是由于 $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 等活性物种的量是一定的^[21],增加底物浓度而活性物种的量没有进一步增大,从而导致浓度较高的噻虫嗪溶液具有较低的降解速率。因此,笔者对反应体系中活性物种进行了进一步的研究。

2.5 最优 $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系下溶液中不同活性物种淬灭剂对噻虫嗪降解的影响

甲醇对 $\cdot\text{OH}$ 有明显的猝灭作用,通过比较加入甲醇前后噻虫嗪降解率的变化情况,可以推断反应体系中有无 $\cdot\text{OH}$ 的生成,而异丙醇对 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 均

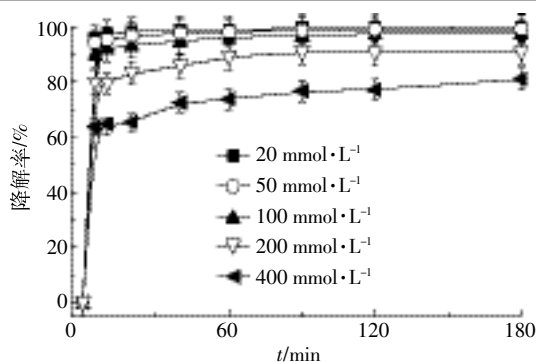


图9 底物浓度对噻虫嗪降解率的影响

Figure 9 Effect of substrate concentrations on degradation rates of thiamethoxam

有明显的猝灭作用^[22-23]。在噻虫嗪初始浓度为 0.1 mmol·L⁻¹ 的 Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻体系中, 在中心复合实验得到的最优条件下分别加入 0.1 mmol·L⁻¹ 甲醇和异丙醇, 结果如图 10 所示。从图 10 可以看出, 加入甲醇后反应 180 min 噻虫嗪降解率下降到 96.1%, 表明体系中有 ·OH 生成, 而加入异丙醇后, 反应 180 min 噻虫嗪降解率下降到 71.6%, 表明体系中还有 SO₄·⁻ 生成。因此, Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻体系中产生的 ·OH 和 SO₄·⁻ 等自由基离子对噻虫嗪的降解起主导作用。

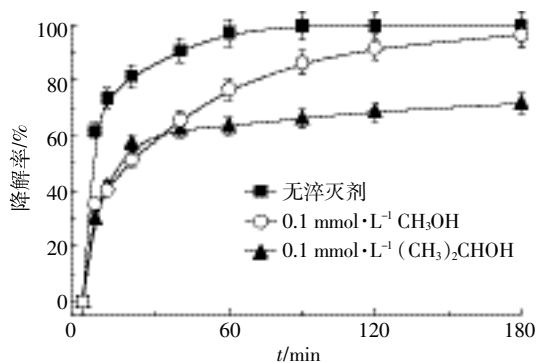


图10 活性氧物种猝灭剂对噻虫嗪降解的影响

Figure 10 Effect of ROSs scavengers on degradation rates of thiamethoxam

3 结论

(1) 单因素实验结果表明, 不同 Fe²⁺浓度、S₂O₈²⁻浓度和 S₂O₃²⁻浓度对噻虫嗪的化学氧化降解程度均有较大的影响。

(2) 中心复合实验进一步优化了 Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻体系中三种物质的最佳配比情况, 建立的噻虫嗪化学降解模型为:

$$y = 0.55 - 0.097x_1 - 0.13x_2 + 0.21x_3 - 3.187 \times 10^{-3}x_1x_2 +$$

$$0.038x_1x_3 - 8.037 \times 10^{-3}x_2x_3 + 0.020x_1^2 + 0.027x_2^2 + 4.639 \times 10^{-3}x_3^2$$

得到了三种物质最佳配比情况为 Fe²⁺浓度 0.69 mmol·L⁻¹, S₂O₈²⁻ 0.69 mmol·L⁻¹, S₂O₃²⁻ 3.29 mmol·L⁻¹, 在此条件下噻虫嗪降解率达 96.24%。

(3) 在 Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻ 配比最佳条件下研究考察了溶液初始 pH、噻虫嗪初始浓度、活性氧物种猝灭剂对噻虫嗪降解的影响。结果表明噻虫嗪在 pH=9 时降解率达 96.80%, pH 过高或过低都会抑制噻虫嗪的降解, 噻虫嗪降解率随底物浓度增加而降低, Fe²⁺/S₂O₈²⁻/S₂O₃²⁻体系中存在的 ·OH 和 SO₄·⁻ 则是引起噻虫嗪降解的主要原因。

参考文献:

- [1] 范银君, 史雪岩, 高希武. 新烟碱类杀虫剂吡虫啉和噻虫嗪的代谢研究进展[J]. 农药学报, 2012, 14(6): 587-596.
FAN Yin-jun, SHI Xue-yan, GAO Xi-wu. Research progresses on the metabolism of neonicotinoids imidacloprid and thiamethoxam[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2012, 14(6): 587-596.
- [2] 李 磊. 2011 年—2015 年专利到期的农药品种之噻虫嗪[J]. 今日农药, 2013, 5: 34-36.
- [3] 赵 云, 秦信蓉, 徐 春, 等. 杀虫剂噻虫嗪的残留研究进展[J]. 贵州农业科学, 2012, 40(2): 75-78.
ZHAO Yun, QIN Xin-rong, XU Chun, et al. Advances in thiamethoxam residues[J]. *Guizhou Agriculture Sciences*, 2012, 40(2): 75-78.
- [4] Mcleod P, Diaz F J, Johnson D T. Toxicity, persistence, and efficacy of spinosad, chlorfenapyr, and thiamethoxam on eggplant when applied against the eggplant flea beetle (Coleoptera: Chrysomelidae) [J]. *Journal of Economic Entomology*, 2002, 95(2): 331-335.
- [5] Kim H J, Liu S Z, Keum Y S, et al. Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the insecticide thiamethoxam[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(7): 1823-1830.
- [6] Thany S H. Thiamethoxam, a poor agonist of nicotinic acetylcholine receptors expressed on isolated cell bodies, acts as a full agonist at cockroach cercal afferent/giant interneuron synapses [J]. *Neuropharmacol*, 2011, 60(4): 587-592.
- [7] Shi X B, Jiang L L, Wang G H Y, et al. Toxicities and sublethal effects of seven neonicotinoid insecticides on survival, growth and reproduction of imidacloprid-resistant cotton aphid, *Aphis gossypii* [J]. *Pest Management Science*, 2011, 67(12): 1528-1533.
- [8] Pozzenon A, Duso C, Tirello P, et al. Toxicity of thiamethoxam to *Tetranychus urticae* Koch and *Phytoseiulus persimilis* Athias-Henriot (Acari Tetranychidae, Phytoseiidae) through different routes of exposure [J]. *Pest Management Science*, 2011, 67(3): 352-359.
- [9] 郑立庆, 刘国光, 孙德志. 新型农药噻虫嗪的水解与光解研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, 8: 1005-1008.
ZHENG Li-qing, LIU Guo-guang, SUN De-zhi, et al. Study on the hydrolysis and photolysis of thiamethoxam [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2006, 8: 1005-1008.

- [10] 郑立庆, 刘国光, 孙德志. Cu^{2+} 对新农药噻虫嗪水解的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 1001–1005.
- ZHENG Li-qing, LIU Guo-guang, SUN De-zhi. The effect of Cu^{2+} on the hydrolysis of thiamethoxam [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(4): 1001–1005.
- [11] Sojic D, Despotovic V, Orcic D, et al. Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O_3 and UV/ O_3 hybrid processes; Kinetics, degradation intermediates and toxicity[J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 472: 314–327.
- [12] An T, Yang H, Li G, et al. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes(AOPs) degradation of ciprofloxacin in water[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, 94: 288–294.
- [13] 张金凤, 杨 曦, 郑 伟, 等. 水体系中 $\text{Fe}(\text{II})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}-\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 降解敌草隆的研究[J]. 中国环境科学, 2008, 28(7): 620–623.
- ZHANG Jin-feng, YANG Xi, ZHENG Wei, et al. Studies on $\text{Fe}(\text{II})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}-\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ degrading diuron in aqueous system [J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(7): 620–623.
- [14] Vicente F, Santos A, Romero A, et al. Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulphate: Effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(1): 127–135.
- [15] Liang C, Bruell C J, Marley M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE: I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1213–1223.
- [16] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(13): 3705–3712.
- [17] Romero A, Santos A, Vicente F, et al. Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, $\text{Fe}(\text{II})$ and oxidant dosage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(1): 257–265.
- [18] 阳 海, 曾 健, 黎 源, 等. 氙灯/ TiO_2 体系下敌草隆光催化降解动力学研究[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 207–212.
- YANG Hai, ZENG Jian, LI Yuan, et al. Photocatalytic degradation kinetics of diuron by TiO_2 and simulated sunlight[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(8): 207–212.
- [19] Yang H, Deng J, Liu H, et al. Kinetics and mechanism of photocatalytic degradation of metobromuron by TiO_2 in simulated sunlight[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2014, 40(1): 225–238.
- [20] Yang H, Li G, An T, et al. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO_2 : A case of sulfa drugs[J]. *Catalysis Today*, 2010, 153: 200–207.
- [21] Zapata A, Velegraki T, Sanchez-Perez J A, et al. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2009, 88(3–4): 448–454.
- [22] 阳 海, 周硕林, 尹明亮, 等. 克百威光催化降解动力学研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(1): 82–87.
- YANG Hai, ZHOU Shuo-lin, YIN Ming-liang, et al. Parameters effect on photocatalytic degradation kinetics of carbofuran in TiO_2 aqueous solution[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(1): 82–87.
- [23] Cho M, Chung H, Choi W, et al. Different inactivation behaviors of MS-2 phage and Escherichia coli in TiO_2 photocatalytic disinfection[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71: 270–275.