

HPCD 对甲基对硫磷的增溶、洗脱与光降解

钟宁¹, 曾清如^{1*}, 廖柏寒¹, 刘嫦娥², 周细红¹ (1. 湖南农业大学资源环境学院, 湖南长沙 410128; 2. 云南大学生命科学学院, 云南昆明 650000)

摘要: 研究了一种高水溶性的环糊精衍生物羟丙基- β -环糊精(HPCD)溶液对甲基对硫磷的增溶作用、土壤中甲基对硫磷的洗脱去除作用以及对甲基对硫磷的光降解作用。结果表明, HPCD 使甲基对硫磷在水中的溶解度显著增加, 20g/L 的 HPCD 溶液中, 甲基对硫磷的溶解度比在纯水中提高了约 13 倍; HPCD 溶液能有效地对土壤中的甲基对硫磷进行洗脱, 10g/L 的 HPCD 溶液洗脱率为 90% 以上; HPCD 能促进甲基对硫磷的光降解, 6g/L 的 HPCD 使甲基对硫磷的半衰期($T_{1/2}$)由原来的 103.90h 减少到 15.16h, 而且表现出很高的光敏效应, 光敏效率为 90.3%。结合其高增溶能力、高洗脱能力与光催化降解能力, HPCD 能有效地降低弱极性有机污染物在环境中的污染。

关键词: 羟丙基- β -环糊精(HPCD); 甲基对硫磷; 增溶; 洗脱; 光降解

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2005)01-0096-05

Effects of derivate of β -cyclodextrin on solubilization, elution and photodegradation of methyl-parathion. ZHONG Ning¹, ZENG Qing-ru¹, LIAO Bo-han¹, LIU Chang-e², ZHOU Xi-hong¹ (1. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. College of Biological Science, Yunnan University, Kunming 650000, China). *China Environmental Science*, 2005, 25(1): 96~100

Abstract: A highly water-soluble derivate of β -cyclodextrin, hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD) solution was studied for its solubilization action of methyl-parathion, elution removal action of methyl-parathion in soil, and photodegradation action of methyl-parathion. The aqueous solubility of methyl-parathion was increased markedly with the existence of HPCD, being about 13 times higher in 20g/L of HPCD than in pure water. Methyl-parathion in soil could remove effectively by elution with HPCD solution, with the elution rate by 10g/L of HPCD more than 90%. HPCD could promote photodegradation of methyl-parathion, HPCD of 6g/L could shorten the half-life ($T_{1/2}$) of methyl-parathion from original 103.90h to 15.16h. And manifested very high photosensitive effect, with photosensitive rate of 90.3%. Combining its high abilities of solubilization, elution and photodegradation, HPCD could effectively lower the pollution of low-polarity organic contaminants in environment.

Key words: hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD); methyl-parathion; solubilization; elution; photodegradation

目前广泛使用的有机农药中, 绝大多数属疏水性有机农药。它们在水中溶解度小、易被土壤有机胶体吸附, 从而在土壤中积累、残留。针对这类化合物污染土壤的修复, 国内外已有一些研究报告, 主要集中在光降解法^[1-3]、以表面活性剂作为淋洗液来清除^[4-6]等方面。由于应用表面活性剂有可能带来二次污染, 因此, 人们试图寻找其他的替代方法, 以解决这些问题。 β -环糊精(β -CD)及其改性后得到的衍生物具有“内疏水、外亲水”的特殊分子结构, 能与弱极性有机污染物形成主客体包合物, 显著增加疏水性有机物在水中的溶解度。同表面活性剂相比, 具有无毒、易降解等优点,

因而在环境保护中极具应用潜力^[7-11]。Brusseau 等^[8]和汪小江等^[9]曾报道羟丙基- β -环糊精(HPCD)能促进弱极性有机污染物在土壤中的传输, 而且对土壤中的有机物去除率高, 不被土壤介质所吸附。但 HPCD 对弱极性有机物的光降解影响却少见报道。

甲基对硫磷是一种典型的高毒疏水性有机农药。本研究以其为对象进行洗脱实验研究, 考察不同浓度的 HPCD 对甲基对硫磷的增溶、洗

收稿日期: 2004-05-31

基金项目: 湖南省教育厅基金资助项目(02C556)

* 责任作者, 教授, qrzeng@163.com

脱和光降解效果,以期为去除水体、土壤中农药污染提供一种新的思路。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

试验仪器:淋洗柱(长 30cm,直径 40mm),蠕动泵 (MASTERFLEX CONSOLE DRIVE Cole-parmer instrument company, Canada),755 型紫外可见分光光度计(上海化学仪器厂).自制的简易光解装置,紫外灯(30W).

甲基对硫磷原药(农业部农药检测所提供,纯度 99%); β -CD(分析纯,中国医药上海化学试剂公司);HPCD 由本实验室^[12]合成并进行纯化,产品经红外光谱仪(日本岛津)和 X-光衍射仪(日本理光 D/max- A 型)鉴定,结果与美国药物公司的产品相同.土壤样品采自湖南农业大学试验场内,自然风干后,研磨,过 20 目筛,测得 pH 值为 4.19,有机质含量为 18.99g/kg.

1.2 方法

1.2.1 HPCD 对甲基对硫磷的增溶 增溶实验采用生产柱法^[9-11],将 0.1~0.5g 甲基对硫磷溶于 20mL 乙醇中,与 50g 石英砂混匀,自然挥发至干.层析柱下端塞少许脱脂棉,加入混入样品的石英砂,分上下两层装柱(中间和上端均塞少许脱脂棉,防止污染物上浮).先用 200mL 蒸馏水淋洗柱子至流出液澄清,然后取 20mL 蒸馏水或不同浓度的 β -CD 和 HPCD 溶液在室温下(25 \pm 1)反复过柱,每隔 30min 取样测定溶液浓度,直至平衡.测定时取样品 0.1~1.0mL,用体积比 1:1 的甲醇-水溶液稀释至 10mL 后,用紫外可见分光光度计测定样品的吸光度.甲基对硫磷的紫外特征吸收波长为 276nm.用甲醇稀释的目的是破坏 β -CD 和 HPCD 与农药形成的包合物,保证测定时农药的紫外光谱不发生明显变化.

1.2.2 HPCD 对土壤中甲基对硫磷的洗脱 在淋洗柱底部放少许脱脂棉,加入 0.5cm 厚石英砂,将 80g 土样加入柱中,轻轻敲打玻璃柱,使土壤在柱中分散均匀、密实,然后在土样上面再加 0.5cm

厚石英砂,土壤与石英砂之间分别用一层滤纸隔开.先用 0.01mol/L 的 CaCl₂ 溶液过柱,至饱和,使顶层石英砂上保持一薄层 CaCl₂ 液面.加入 200mg/L 的甲基对硫磷溶液 5mL(甲基对硫磷的总量为 1000 μ g).静置一段时间,使甲基对硫磷吸附在土样上后,用不同浓度的 HPCD 溶液淋洗土壤柱,以具塞刻度管收集流出液,每 10mL 为 1 个组分.测定时,分别吸取 1mL 流出液于 10mL 刻度管中,以 1:1 甲醇/水溶液定容,在 755 型紫外分光光度计上于 276nm 波长处测定甲基对硫磷的吸光度,并根据标准曲线计算甲基对硫磷的浓度.

1.2.3 HPCD 对甲基对硫磷的光降解 采用自制的简易光解装置,分别将装有 100mL 初始浓度为 37.30mg/L 的甲基对硫磷溶液、甲基对硫磷+3g/L HPCD 包合物溶液、甲基对硫磷+6g/L HPCD 包合物溶液的培养皿直接放在 30W 的紫外灯(特征波长为 365nm)下,距离紫外灯 10cm 处.实验在室温(25 \pm 1)下进行.在光解 3, 6, 24, 48, 60, 84, 108, 132, 156, 180h 时分别取样液,用紫外分光光度计测定甲基对硫磷的残留浓度,计算甲基对硫磷的光解率 η 、半衰期 $T_{1/2}$ ^[3].

2 结果与amp;讨论

2.1 HPCD 对甲基对硫磷的增溶效果

环糊精具有疏水的内腔和亲水的外缘,这种特殊的结构使得环糊精的内腔能够与弱极性化合物结合成主客体包合物.由于环糊精外侧的亲水性而使包合物的水溶解度大于有机物本身的水溶解度,从而增加了有机物在水中的表现溶解度(图 1).

HPCD 对甲基对硫磷的溶解度的影响非常明显(图 1),其增溶倍数与 HPCD 的浓度呈线性相关,这种线性相关关系可以由下式表示:

$$S_i = S_0(1 + K_s C_0) \quad (1)$$

式中: S_i 为 HPCD 存在时农药在水中的溶解度; S_0 为无 HPCD 存在时农药在水中的溶解度; C_0 为 HPCD 初始浓度; K_s 为农药与 HPCD 形成 1:1 包合物的包合平衡常数.式中假设 HPCD 浓度远大

于农药在水中的溶解度, HPCD 在包合过程中消耗的部分可以忽略, 若用相对增溶倍数 S_t/S_0 对 HPCD 浓度作图, 则

$$S_t/S_0 = 1 + K_s C_0 \quad (2)$$

式中: K_s 为增溶系数, 表示 HPCD 对农药的增溶能力的大小, 在本实验中约为 0.844.

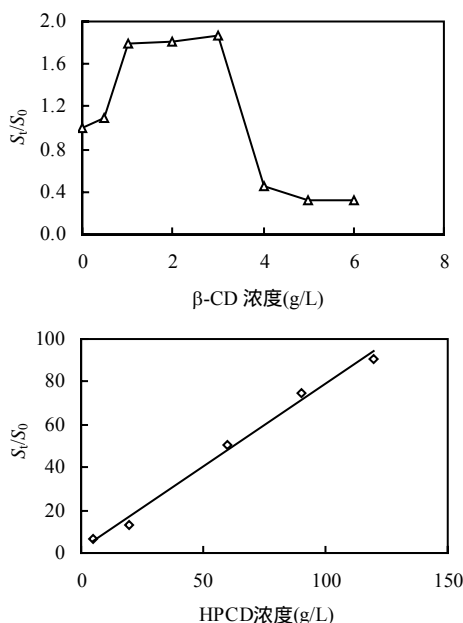


图 1 25 下 β -CD 和 HPCD 对甲基对硫磷的增溶曲线

Fig.1 Solubilization curves of methyl parathion with β -CD and HPCD at 25

由图 1 可见, β -CD 对甲基对硫磷的增溶的影响随着 β -CD 浓度的增加其增溶倍数是先增加然后又下降, 这主要是由于 β -CD 本身在水中的溶解度较小(25 时仅为 18.5g/L), β -CD 与甲基对硫磷形成的包合物在水中的溶解度更小. 而 HPCD 不但具有环糊精的特殊结构, 且本身溶解度比 β -CD 大大增加(25 时为 700g/L), 因此 HPCD 对甲基对硫磷有很好的增溶效果. 在 25 条件下, 在 5g/L 和 20g/L 的 HPCD 溶液中, 甲基对硫磷的溶解度比在纯水中分别提高了约 7 倍和 13 倍. HPCD 对甲基对硫磷良好的增溶效果使得它

可以作为洗脱液对被弱极性有机化合物污染的土壤进行洗脱修复, 在实际应用中具有潜力.

2.2 HPCD 对甲基对硫磷的洗脱效果

分别采用 0.2, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0g/L 的 HPCD 溶液作为淋洗液, 用土壤柱淋洗法对土壤中的甲基对硫磷进行了洗脱研究(图 2).

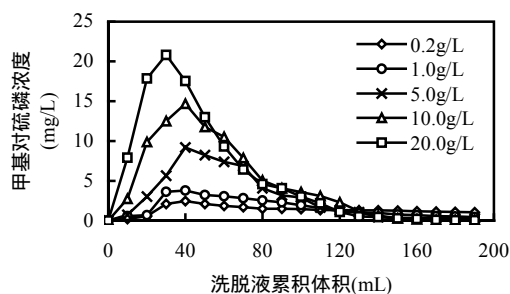


图 2 HPCD 对土壤中甲基对硫磷的洗脱曲线
Fig.2 Solution curves of methyl parathion from soil with HPCD

由图 2 可见, HPCD 溶液作为洗脱液对土壤中的甲基对硫磷亦有较好的洗脱去除效果. 与低浓度洗脱液相比, 在高浓度溶液洗脱的初始阶段, 洗脱液中甲基对硫磷的浓度迅速增加, 并达到一个峰值, 随后开始降低, 直至达到一个稳定值, 这种现象说明该洗脱过程可能是一个非平衡解吸(即速控解吸)过程^[10]. 而低浓度的洗脱液中甲基对硫磷的浓度变化没有明显的不同, 开始时甲基对硫磷的浓度上升至较低的峰值, 随后达到一个稳定值.

表 1 列出了经过 190mL HPCD 溶液淋洗后, 土壤中甲基对硫磷的累积去除量和洗脱去除率. 当 HPCD 的浓度超过 10.0g/L 时, 甲基对硫磷的洗脱率大于 90%. 比较不同浓度的 HPCD 溶液的洗脱去除率可以发现, 10.0g/L 和 5.0g/L 的 HPCD 溶液的去除率比 1.0g/L 的溶液有明显的增加, 但 20.0g/L 的 HPCD 溶液的去除率比 10.0g/L 的溶液却增加不大. 表明随着 HPCD 溶液浓度的增加, 其对土壤中甲基对硫磷的洗脱去除率会有显著增加, 但 HPCD 溶液达到一定浓度后, 浓度已不再

是一个限制因子.

表 1 HPCD 对土壤中甲基对硫磷的洗脱作用
Table 1 The elution result to methyl-parathion from soil with HPCD

HPCD 浓度 (g/L)	甲基对硫磷的累积去除量(μg)	甲基对硫磷的去除率(%)
0.2	263.30	26.33
1.0	322.90	32.29
5.0	572.90	57.29
10.0	905.80	90.58
20.0	1094.20	109.42

2.3 HPCD 溶液对甲基对硫磷的光降解效果

2.3.1 光照时间对甲基对硫磷光降解的影响 用 HPCD 洗脱去除环境污染物的方法本质上是污染物的物理转移过程.不同浓度 HPCD 分别与甲基对硫磷混合,经光照处理后,HPCD 使甲基对硫磷的光解速度显著加快.由图 3,图 4 可见,甲基对硫磷的残留浓度随着光照时间的延长而呈下降趋势,当甲基对硫磷分别与不同浓度的 HPCD 混合后,甲基对硫磷残留浓度随光照时间下降的趋势更为明显,且其对甲基对硫磷的光敏效率与光照时间之间呈显著正相关.

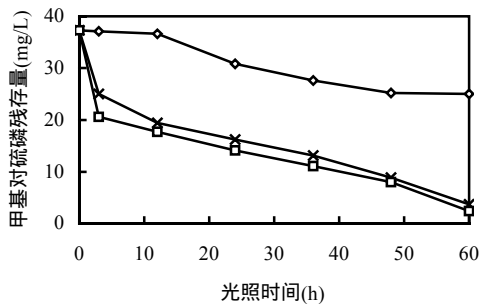


图 3 HPCD 对甲基对硫磷的光敏效应

Fig.3 Photosensitive effects of HPCD on photodegradation of methyl parathion
— — 甲基对硫磷 —x— 甲基对硫磷+3g/L HPCD
— — 甲基对硫磷+6g/L HPCD

由图 4 还可以看出,HPCD 对甲基对硫磷光降解的敏化效率在 3~12h 和 48~60h 范围内呈直线

上升,在 12~48h 范围内上升平缓.

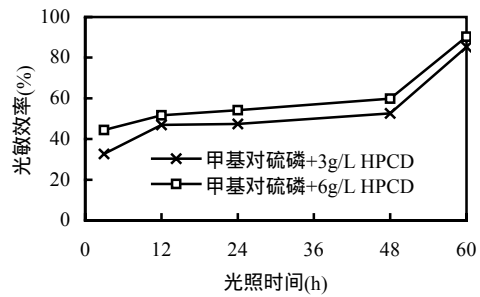


图 4 光照时间与光敏效率的关系

Fig.4 Relationship between the irradiation time and photosensitive efficiency of HPCD on methyl parathion

2.3.2 HPCD 浓度对光降解的影响 不同浓度 HPCD 分别与甲基对硫磷混合,光照处理后,HPCD 使甲基对硫磷的光解速度显著加快.以甲基对硫磷的光解速率常数为 1,而经 3g/L 和 6g/L HPCD 分别处理的甲基对硫磷的相对光解速率常数分别为 5.57、6.85,表现出对甲基对硫磷显著的光敏化降解作用,其中 6g/L HPCD 的光敏作用最强,使甲基对硫磷的半衰期($T_{1/2}$)由 103.90h 缩短到 15.16h(表 2).HPCD 浓度与甲基对硫磷光解速率常数呈显著正相关,光敏作用随着 HPCD 浓度的增加而增强.环糊精衍生物的包合作用可以催化有机磷农药的光解,因此 HPCD 作为光敏剂在水体和土壤农药污染治理和消除方面具有应用意义.

表 2 HPCD 对甲基对硫磷光解速率常数和半衰期的影响

Table 2 Effects of HPCD on the photolytic rate constants and half-life of methyl parathion

处 理	$K^*(h^{-1})$	光解速率 相对比	半衰期 (h)	光照 60h	
				光解率(%)	光敏效率(%)
甲基对硫磷	0.0067	1.00	103.90	32.96	
甲基对硫磷+ 3g/L HPCD	0.0385	5.57	18.00	90.09	85.22
甲基对硫磷+ 6g/L HPCD	0.0457	6.85	15.16	93.49	90.29

注: * K 为一级反应常数

3 结论

3.1 增溶实验表明,在 25 , 20g/L 的 HPCD 溶液使甲基对硫磷的溶解度比在纯水中提高约 13 倍.表明环糊精及其衍生物能与弱极性有机物形成包合物后明显地增加它们在水中的溶解度.

3.2 HPCD 能有效地去除土壤中的农药甲基对硫磷,适当增加 HPCD 溶液的浓度会促进其洗脱效果.

3.3 环糊精及其衍生物的包合作用能催化甲基对硫磷在水中的降解.加入 6g/L 的 HPCD 使甲基对硫磷的光解半衰期 $T_{1/2}$ 由原来的 103.90h 缩短到 15.16h, HPCD 作为光敏剂在水体和土壤农药污染治理方面具有潜在的应用意义.

参考文献:

- [1] 陈士夫,赵梦月,陶跃武,等.光催化降解有机磷农药的研究 [J]. 环境科学,1995,16(5):61-63.
- [2] 梁舒萍,关少玲.对硫磷的紫外光解研究 [J]. 环境化学,1999,18(4):344-347.
- [3] 花日茂,岳永德,汤 锋.甲基对硫磷对三种拟除虫菊酯杀虫剂的光敏降解研究 [J]. 环境化学,1995,14(6):508-512.
- [4] 高士祥,高松亭,王连生.表面活性剂清洗法在污染土壤修复中

的作用 [J]. 环境科学,2000,21(1):84-86.

- [5] 董 亮,戴树桂.憎水性污染物在表面活性剂溶液中的增溶动力学 [J]. 环境科学,2000,21(1):27-31.
- [6] 陈宝梁,朱利中,马战宇.表面活性剂对萘的增溶作用及初探 [J]. 环境化学,2003,22(1):53-57.
- [7] Luo Y C, Zeng Q R, Wu G, *et al.* Effect of β -cyclodextrin compounds on the solubilization of three selected pesticides and their toxicity with methyl parathion to rana tigrina tadpoles [J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2003,70(5):998-1005.
- [8] Brusseau Mark L, Wang Xiaojiang, Hu Qinhong. Enhanced transport of low-polarity organic compounds through soil by cyclodextrin [J]. Environ.Sci.Technol., 1994,28(5):952-956.
- [9] Wang Xiaojiang, Brusseau Mark L. Solubilization of some low-polarity organic compounds by hydroxypropyl- β -cyclodextrin [J]. Environ. Sci. Technol., 1993,27(13):2821-2825.
- [10] 孔德洋,高士祥,林志芳,等.羧甲基- β -环糊精对土壤中萘的洗脱去除作用 [J]. 环境化学,2001,20(5):483-488.
- [11] 曾清如,罗跃初,杨仁斌,等.羟乙基- β -环糊精对农药的增溶与毒性影响 [J]. 环境化学,2001,21(5):471-475.
- [12] 车宝泉,凌云,戴荣继,等.几种高水溶性环糊精选择性剂的合成与性能 [J]. 化学试剂,1997,19(3):129-133.

作者简介:钟 宁(1979-),女,湖南耒阳人,湖南农业大学资源环境学院在读硕士研究生,主要从事有机污染物化学修复研究,发表论文 2 篇.

《中国环境科学》加入台湾华艺 CEPS 中文电子期刊服务声明

《中国环境科学》自 2004 年 8 月起,加入台湾中文电子期刊服务—思博网(CEPS).凡向本刊投稿者,均视为其文稿刊登后可供思博网(CEPS)收录、转载并上网发行,其作者文章著作权使用费与稿酬本刊一次付清,不再另付其他报酬.凡不同意入编光盘的稿件,请作者在投稿时声明.

中文期刊服务—思博网(CEPS)是目前台湾地区最大的期刊全文数据库,收录台湾地区 300 余种核心期刊的全文,其访问网址为:www.ceps.com.tw.读者可以通过这一网址检索《中国环境科学》于 2001 年起各期的全文.

《中国环境科学》编辑部