

- [12] 吴加伦,樊德方,环境科学学报, 6(2),141(1986)
- [13] Hata, Y. and Isozak, Y., *J. Pesticide Sci.*, 5, 23(1980).
- [14] Hata, Y. and Akashi, K., *J. Pesticide Sci.*, 5, 473(1980).
- [15] Hata, Y. and Nunoshige, T., *J. Pesticide Sci.*, 7, 155(1980).
- [16] 姜永清,土壤学报, 20(4),394(1983).
- [17] VAN. Blade and Moreal, A., *J. Soil Sci.*, 28, 93(1977).

(收稿日期: 1990 年 1 月 9 日)

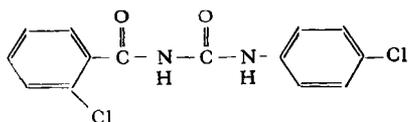
灭幼脲(III)在模拟大气条件下 光解动力学的初步研究*

刘国光 金祖亮 徐晓白**

(中国科学院生态环境研究中心)

摘要 本文初步研究灭幼脲(III)在模拟大气条件下的光化学行为,测定在不同气体气流环境中灭幼脲(III)的反应速率。结果表明,灭幼脲(III)在氮气及空气中的光解反应表现为动力学一级形式,而在氧气中则近似为二级反应。
关键词: 灭幼脲(III); 光解动力学; 模拟大气。

灭幼脲类农药系取代苯基苯甲酰基脲类化合物,是一类新型的抗蜕皮激素,是 70 年代发展起来的一种害虫发育抑制剂。它们具有较好的杀虫效果,在整个幼虫期均能将其致死,并能有效地抑制卵的发育,使成虫不育。国内外不少研究者研究了灭幼脲类农药的药理性和毒理性^[1-3],结果表明,灭幼脲对农作物,林木、蔬菜、贮粮、家畜等的常见害虫(约 8 目 34 科 90 多种^[4])均有很好的毒杀效果。灭幼脲(III)是灭幼脲系列农药中的最新产品,其分子式为 $C_{14}H_{10}Cl_2N_2O_2$, 结构式为:



该农药由我国自行研制开发,已得到广泛应用,取得大面积防治粘虫,松毛虫的显著效果。为了能够正确地评价该农药对环境的影响,本文对灭幼脲(III)在模拟大气条件下的光化学行为进行初步研究。

一、实 验

1. 试剂

灭幼脲(III)样品: 由吉林通化农药厂提供,经甲苯三次重结晶后使用,纯度约为 98%
甲醇: 分析纯并经过重蒸(北京化工厂)
二氯甲烷: 分析纯并经过重蒸(北京化工厂)

1,4-二氧六环: 分析纯(北京化工厂)

硅胶: 粒度 100—200 目,在 110℃ 下烘干,置于干燥器中备用。

2. 仪器

(1) 高效液相色谱 日本岛津 LC-5A

(2) 超声振荡器 美国 BRANSON, B-32 型

(3) 直流氙灯多电源 上海家用电器配件厂 XQ150-500 型

(4) 球形氙灯 上海电光器件厂, XQ-

* 本工作系中国科学院资助项目。

** 通讯联系人。

200W

(5) 石英流化床反应器 自制

3. 实验装置

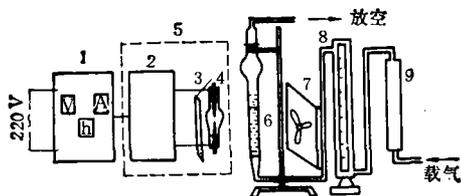
实验装置见图 1^[5]

图 1 流化床光反应装置示意图

1. 直流电源 2. 触发器 3. 反光镜 4. 汞灯 5. 灯箱
6. 反应器 7. 风扇 8. 气体流量计 9. 载气净化器

4. 实验方法

(1) 灭幼脲(III)纯度的检验

表 1 灭幼脲(III)试样的元素分析

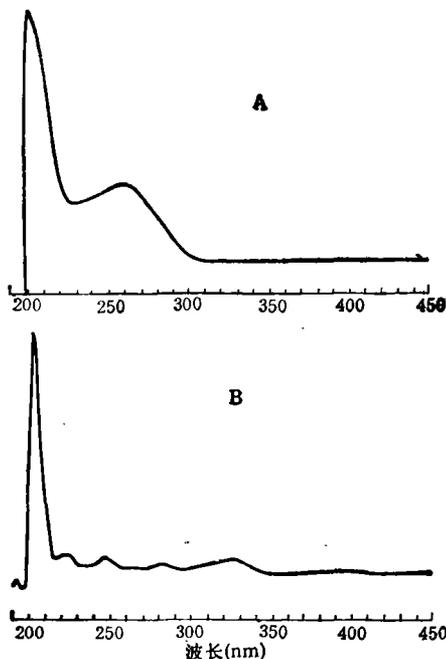
元素 数值	元素百分含量(%)				
	C	H	N	Cl	O
测定值	54.27	3.24	8.59	22.95	—
计算值	54.39	3.26	9.06	22.94	10.35

对灭幼脲(III)样品进行元素分析, 结果如表 1 所示, 说明其实验值与理论值较为接近; 测定其熔点为 196—198°C(文献值 199—200°C); 同时灭幼脲(III)的试样在 HPLC 图上未发现明显杂质峰。

(2) 分析方法^[6-8]

采用 HPLC 进行分析, 色谱条件为, HPLC 柱: 250 × 4.6mm, 填料 Lichrosorb RP-18 (粒径 5 μm, 自装); 流动相: 甲醇加水 (9:1, v/v); 流速: 1ml/min; 检测器: SPD-1 型可变波长紫外检测器。

由二氧六环(溶剂)和灭幼脲(III)的紫外光吸收扫描图谱(图 2A, B)可以看出, 二者在 200—220nm 之间均有强吸收, 但仅灭幼脲(III)在 250—270nm 之间有中等强度的吸收。实验选择 254nm 作为样品的吸收波长。

图 2 灭幼脲(III)(A)和二氧六环(B)的紫外扫描图谱
(在 H&P 1090 型 HPLC 仪器上摄制)

(3) 工作曲线的绘制

配制一系列不同浓度的灭幼脲(III)标准溶液, 测定不同进样量时的峰高, 绘制工作曲线如图 3 所示。峰高与进样量之间有着很好的线性关系。

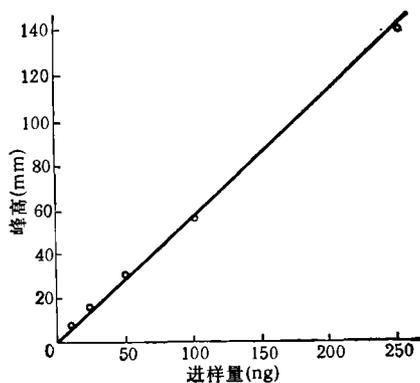


图 3 灭幼脲(III)工作曲线

(4) 光照试样的制备及萃取

准确称取一定量的灭幼脲(III)样品, 溶于二氯甲烷中, 然后向此溶液中加入定量的

硅胶。在 40℃ 下,使二氯甲烷蒸发至干,将硅胶转移至干燥器中备用。扣除灭幼脲(III)样品在器壁上的残留量,即可计算出单位重量硅胶上灭幼脲(III)的负载量。

分别称取固定数量的上述硅胶,采用不同的有机溶剂对硅胶上负载的灭幼脲(III)进行 1h 的超声萃取。用 HPLC 测定萃取液中灭幼脲(III)的含量。

(5) 灭幼脲(III)在模拟大气环境中的光解反应

采用图 1 所示的反应装置,分别用氮气,空气和氧气作载气,控制载气流量(0.1L/min),使硅胶成沸腾状,在温度为 25±2℃,光强为 0.62cal/cm²·min 的条件下进行光解反应。每隔一定时间,取出一定量的硅胶,用二氧六环萃取后,在 HPLC 上测定,研究灭幼脲(III)的浓度随时间的变化情况。

二、结果与讨论

1. 不同有机溶剂对灭幼脲(III)的萃取率溶剂与萃取率的关系列于表 2。由表 2 的数据可以看出,萃取率的大小与有机溶剂极性的大小有直接关系。非极性溶剂对灭幼脲(III)的萃取率非常小,而极性溶剂对灭幼脲(III)的萃取率在 60% 以上。

表 2 溶剂与萃取率的关系

溶剂	正己烷	环己烷	二氯甲烷	乙醇	甲醇	乙酸乙酯	二氧六环
萃取率 (%)	0	6.45	59.7	72.6	74.8	78.4	83.9

2. 萃取率与负载量的关系

用二氧六环作萃取剂,对负载有不等量灭幼脲(III)的硅胶进行超声萃取,结果如图 4 所示。灭幼脲(III)在硅胶上的负载量越小,其萃取率就越高,当灭幼脲(III)在硅胶上的负载量增大时,萃取率逐渐减小,当负载量大于 4mg/g 时,萃取率趋于稳定。萃取率的变化范围为 83—99%。

3. 灭幼脲(III)在模拟大气条件下的光解动力学

灭幼脲(III)在氮气和空气中的光解为一级反应,而在氧气中的光解反应则近似为二级反应,如图 5,6,7 所示。

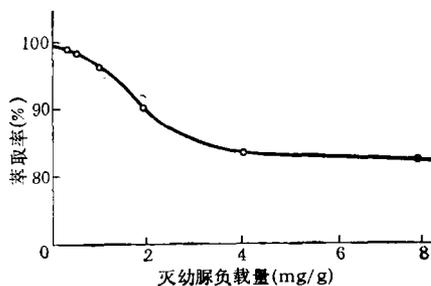


图 4 萃取率与负载量关系图

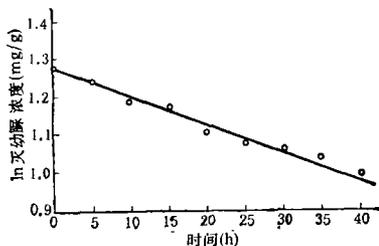


图 5 灭幼脲(III)在氮气中的光解动力学曲线

$$\ln \frac{1}{c} = -1.27 + 0.00703t \quad (r = 0.989)$$

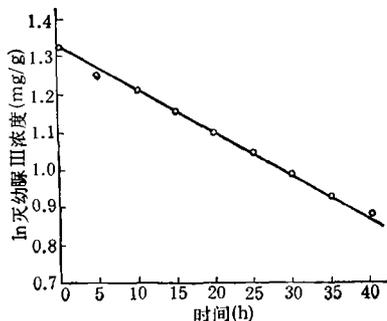


图 6 灭幼脲(III)在空气中的光解动力学曲线

$$\ln \frac{1}{c} = -1.32 + 0.0109t \quad (r = 0.997)$$

灭幼脲(III)在三种载气中光解的半衰期分别为: 氮气中, $t_{1/2} = 98.6\text{h}$, 空气中, $t_{1/2} = 63.6\text{h}$, 氧气中, $t_{1/2} = 62.7\text{h}$ 。

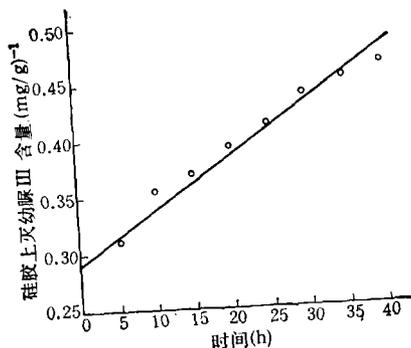


图 7 灭幼脲(III)在氧气中的光解动力学曲线

$$\frac{1}{c} = 0.295 + 0.00445t \quad (r = 0.983)$$

4. 载气中氧的存在对灭幼脲(III)光解速率的影响

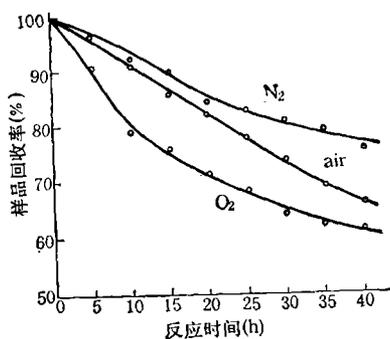


图 8 载气对灭幼脲(III)光解的影响

图 8 为灭幼脲(III)在氮气、空气和氧气等不同气流中被光照射时,回收率随时间的变化。由图可见,灭幼脲(III)在氧气中光解速度最快,其次为空气,而在氮气中的光解速度最慢。

为了研究灭幼脲(III)在气相中的光化学过程是否系单纯的光降解过程,当有氧气存在时,会不会有光氧化反应发生,我们利用下式对灭幼脲(III)在氮气和氧气中的光解实验结果进行了假设检验。

$$t = \frac{\bar{d} - \mu}{\frac{s_d}{\sqrt{n}}} = \frac{\frac{\sum d_i}{n} - \mu}{\sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n(n-1)}}}$$

式中: d 为相同取样时间,样品在氮气和氧气中光解反应结果之差, \bar{d} 为 d 值的算术平均值, s_d 为 d 值的标准偏差, n 为取样次数, μ 为样本总体的差值平均值, t 为统计函数。

假设 $\mu = 0$, 即灭幼脲(III)在氮气和氧气中的光解反应不存在显著性差别,在这两种气体中实验值之间的差异是由实验误差引起的,而不是由载气本身造成的。通过计算可得: $t = 6.51$, 查 t 值分布表可得 $t_{0.05,9} = 2.306$, 因为 $t > t_{0.05,9}$, 说明原假设不成立,即灭幼脲(III)在氮气和氧气中的光解反应有显著差异。这就说明,当有氧气存在时,光氧化反应是不能忽略的,它是灭幼脲(III)光解反应的组成部分。

三、结 语

1. 灭幼脲(III)是可以通过光化学反应途径进行降解的。实验条件下,灭幼脲(III)在氮气中的 $t_{1/2} = 98.6\text{h}$, 空气中的 $t_{1/2} = 63.6\text{h}$, 氧气中的 $t_{1/2} = 62.7\text{h}$ 。说明灭幼脲(III)在大气环境中不会长期存留。

2. 灭幼脲(III)在大气中的光化学反应,除了光降解反应外,尚有光氧化反应产生。空气中氧气的存在加快了灭幼脲(III)的降解。

致谢: 本所农药室莫汉宏同志提供了重结晶后的灭幼脲(III)样品,王淑琴,徐维并同志协助摄制 UV 图谱,张大仁,黄骏雄同志仔细审阅了稿件,特致谢意。

参 考 文 献

- [1] 龚国玘等,昆虫学报,29(3),259(1986).
- [2] Nakagawa, Y. et al., *Pestic. Biochem. Physiol.*, 21(2), 256(1984).
- [3] Granett, J. et al., *J. Econ. Entomol.*, 73(3), 403(1983).
- [4] 仇序佳,昆虫知识,23(4),190(1986).
- [5] 张志家等,环境科学学报,8(4),420(1988).
- [6] Rossum, B. V. et al., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 66(2), 312(1983).
- [7] Chiavari, G. et al., *J. Chromatogr.*, 346, 369(1985).

[6] Opdycke, J. C. et al., *J. Agric. Food Chem.*,
30, 1223(1982).

(收稿日期: 1990年3月23日)

含 Cu-EDTA 废水吸附法处理研究

张仲燕 胡龙兴 袁 艳 柳志龙

(上海工业大学)

摘要 用活性炭吸附法对 Cu-EDTA 废水的处理进行了工艺条件研究。结果表明,对含 Cu40mg/L 的络合剂废水,利用络合铜在酸性条件下的不稳定和活性炭表面电荷作用,在 pH = 5—6, 采用活性炭进行搅拌吸附 0.5h, 铜的吸附率可达 98%, 出水残铜稳定在 1mg/L 以下。同时采用 0.5mol/L H₂SO₄ 洗脱回收铜, 且做到活性炭再生使用, 铜的回收率为 98%。为 Cu-EDTA 废水的处理提供了一个经济有效的方法。

关键词: 活性炭吸附法; 含铜络合剂废水。

电镀、冶炼、印刷及电讯器材等行业在生产过程中排出一一种含金属络合剂的废水。由于含有各种络合剂而难于处理达标排放, 为此, 对于含络合剂金属离子的废水处理已引起了国内外的重视。研究较多的处理方法有还原凝聚共沉法, 离子交换法, 吸附法和电沉积法等。其中活性炭吸附法是一种值得研究的有效方法。该法具有如下优点: 活性炭耐酸碱, 具有稳定的吸附化学性能; 设备简单; 活性炭可再生使用; 能回收金属; 处理水循环利用; 不产生污泥和二次污染等。本文从理论和实验结合上研究了活性炭吸附法处理 Cu-EDTA(H₄Y) 废水的方法和条件, 做到了铜回收, 处理后排放水中 Cu 和 pH 达到排放标准, 是一种较合理的资源化利用的治理工艺。

一、实验部分

(一) 废水水质及特点

本实验采用的废水是模拟某厂废水而配制的, 其水质如表 1 所示。

在 pH 为 4—5 的废水中, EDTA 与 Cu²⁺ 一般按 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuY}^{2-} + 2\text{H}^+$ 式生成环螯合物, 当不考虑其它因素影响时,

表 1 实验用废水水质

项 目	Cu	EDTA	pH	总盐量
含 量 (mg/l)	40	116.8	4—5	507

EDTA 与 Cu²⁺ 离子的络合常数为 $\lg K_{\text{CuY}} = 18.8$, 由此可知, 铜在该废水中以 Cu²⁺ 离子和铜络阴离子的形式存在, 从而导致废水处理的困难。

(二) 实验方法

本实验每次所用水样为 200—1000ml。所用试剂均为工业级, 活性炭为 CP 型粉状炭, 用 78-1 型磁力搅拌器进行搅拌吸附, 并用 0.05mol/L H₂SO₄ 和 0.2% NaOH 调节 pH, pH 值用 PHS-GD-A 型数字式酸度计进行测量与控制。吸附后滤液采用 Pyeunicam SP9-800 型原子吸收光谱仪分析残铜。

(三) 处理方法及依据

采用化学沉淀法去除络合铜废水中的铜比较困难。沉淀试验结果 (图 1) 表明, 当 pH = 8 时, 不含络合剂的含铜废水, 铜的去除率达 99%, 可以达标排放。而含 Cu-EDTA 废水, 铜的去除率仅为 36.5%。由此可见, 当废水中含有络合剂时, 金属氢氧化物沉淀将

The Transport and Fate of ^{14}C -cypermethrin in A Microcosm under the Laboratory Conditions. Zhou Zhenhui (Institute of Entomology, Academia Sinica, Shanghai): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(5), 1990, pp.2-6

The aim of the experiments is to study mass balance of ^{14}C -cypermethrin in a close ecosystem by observing metabolism, degradation and distribution of the pesticide. The microcosm was set up in a 30 cm-desiccator with 15 one-week-old maize plants and 15 earthworms (*Eisenia foetida*) in the sandy loam soil containing 5.5ppm pure ^{14}C -cypermethrin.

The results indicated that cypermethrin residues was absorbed in the maize roots, but very little was to be migrated to the leaves. After two weeks, the major product in the maize plants was the bound compounds which contained 81.81%; the amount of metabolic products in the earthworms was 72.40%; parent of cypermethrin in soil 68.74%. In soil main product 3-phenoxybenzaldehyde was degraded by splitting of chain ester and 4'-methoxy-compound was formed by hydroxylation and methoxylation at 4'-carbon atom.

Key Words: ^{14}C -cypermethrin, fate, transport, soil, plant.

Persistence and Movement of Tricyclazole in the Rice-Water-Soil System of Rice Fields. Xiao Yunxiang, Chen Hexin, Fan Defang (Institute of Environmental Toxicology of Pesticides, Zhejiang Agricultural University, Hanzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(5), 1990, pp. 6-12

Reported in this paper is the residues and variations of tricyclazole in the rice-water-soil system of rice fields in Zhejiang Province by means of field tests and simulation. The results showed that the adsorption curves of three kinds of soil conformed to Freundliche adsorption equation. Xiaoshan loamy silt had less adsorption ability of tricyclazole than the other two soils. In the pot tests, there existed obvious differences of its leaching ability between loamy silt and silty loam with same eluting water volume. In practically applied dosages, tricyclazole was able to leach down to ground water. Its leaching ability in the soils followed this order: loamy silt > silty loam > clay loam. It could move laterally to the ponds around by flowing water. Rice plants adsorbed tricyclazole from soil-water system, and a very remarkable relationship appeared between its amount taken up by rice plants and its concentrations in water (at 0.01 level). In this research, the tricyclazole residues were determined by using GC-FPD (S-Mode)

after the samples of soils and rice plants had been purified by coagulation.

Key Words: tricyclazole, soil persistence, residue.

Preliminary Study of the Kinetics of Photodecomposition of Benzamide, 2-chloro-N((4-chlorophenyl) amino) carbonyl) under Simulated Atmospheric Conditions. Liu Guoguang, Jin Zuliang, Xu xiao-bai (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(5), 1990, pp. 12-16

The kinetics of photodecomposition of benzamide, 2-chloro-N(((4-chlorophenyl)amino)carbonyl) under simulated atmospheric conditions has been preliminarily studied in this paper. The rate constants and half-lives of this compound in nitrogen, oxygen and air have been determined. The statistical treatment of experimental results indicates that the photoreaction in nitrogen and air is of the first order, while in oxygen is closer to that of the second order.

Key Words: kinetics of photoreaction, benzamide.

Activated Carbon Process for Treatment of Wastewater Containing Cu(II) and EDTA. Zhang Zhongyan, Hu Longxing, Yuan Yan, Liu Zhilong (Shanghai University of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 11(5), 1990, pp. 16-20

In this paper the treatment of wastewater containing Cu(II) and EDTA with activated carbon adsorption has been examined. The characteristics of unstability of Cu(II) chelate of EDTA in acid medium and the surface charge of activated carbon were utilized in the process. It was found that, after 30 minutes of mixing wastewater containing Cu 40 mg/L and complexing agent EDTA at pH 5-6, 98% of Cu(II) was adsorbed by the activated carbon and remainder Cu(II) concentration in the treated wastewater was less than 1mg/L. It was also found that the adsorbed Cu(II) could be eluted from the activated carbon with 0.5 mol H_2SO_4 solution, and the recovery of Cu was 98% and the spent activated carbon could well be regenerated. The experimental results demonstrated that this treatment process was an economical and effective process.

Key Words: activated carbon adsorption, copper, copper chelate of EDTA, wastewater treatment.

Grey Prediction for Utilization of Fly-Ash Resources in Shanghai Area. Xu Zhong (Institute of Environmental Protection for Electric Power,