

乐果农药厂有机磷化合物对 周围地下水污染的研究

III. O,O,S-三甲基二硫代磷酸酯、O,O,O-三甲基一硫 代磷酸酯以及敌敌畏、乐果和精酯的水解速度

官宜文 刘建新* 郑瑶青 孙亦樑**

(北京大学化学系)

有关农药在动植物体内的代谢,文献报导很多^[1],但有关农药在水中降解情况的研究,文献报导则较少.对于有机磷农药也是如此.1967年 J. H. Ruzicka 等人^[2]在特定的条件下测定了37种有机磷农药(包括敌敌畏和乐果)的降解速度,指出组成为甲基的比乙基的以及结构含P=O的比P=S的同类农药降解速度为快.1971年 H. M. Goma 和 S. D. Faust^[3]选择了五种不同的酸度在四种不同的温度下进行了对硫磷和氧化对硫磷在水中降解速度和氧化作用的研究,指出在不同酸度下具有不同的反应.在酸性或中性条件下氧化产物为氧化对硫磷,在pH9.0时氧化产物则为对硝基苯酚.1975年 N. L. Wolfe 等人^[4]第一次报导了马拉硫磷在水中降解情况的研究,他们通过计算半衰期,确定了在pH4和8条件下的数种降解产物,并且测定了马拉硫磷在一个半衰期时其降解产物的含量百分率,指出在pH8时降解产物马拉硫磷单酸比马拉硫磷本身更为稳定.

从某生产乐果和敌敌畏农药厂周围地下水中,我们成功地检出了其中二种有机磷污染物:O,O,S-三甲基二硫代磷酸酯和O,O,O-三甲基一硫代磷酸酯,并且拟定了它们的测定方法.对于此二化合物的降解情况,我们未能找到有关的文献.为了查明此二化合

物对地下水污染的持续性或稳定性,以及为了评价对生产废水碱化处理的效果,本文进行了上述两种化合物以及农药产品乐果和敌敌畏,还有废水中含量较多的精酯的动力学行为的研究,测定它们的降解常数和半衰期,计算它们的温度系数和活化能.

地下水的酸度在pH6.8—7.2,废水碱化处理的碱度为pH12,因此本文选择此二种条件,各自在数种不同温度下进行上述五种化合物降解速度的测定.

实 验

仪器和试剂

1. 气相色谱仪 Perkin-Elmer 900型气相色谱仪 火焰光度检测器 磷滤光片(525毫微米) 双笔记录仪 除色谱柱外其它管路皆为不锈钢管 玻璃柱30厘米×0.3厘米(内径) 5% DC-710 Celite 545 担体, AWDMCS, 60—80目.

2. CS-501 超级恒温器 重庆仪器设备厂

3. 25型酸度计 上海雷磁仪器厂

4. O,O,S-三甲基二硫代磷酸酯和O,O,O-三甲基一硫代磷酸酯(以下分别简称为

* 湘潭大学化工系环境保护专业

** 还有1974级毕业生赵贵志和李雅文

TMDTP 和 TMDTP) 天津南开大学元素所合成 敌敌畏即 2,2-二氯乙烯基二甲基磷酸酯 天津商检局提纯 乐果和精酯即 O,O-二甲基-S-[2-(甲氨基)-2-氧乙基]二硫代磷酸酯和 O,O-二甲基-S-(乙酸甲酯)二硫代磷酸酯皆为北京农药二厂合成 其它试剂皆为北京化工厂出品 化学纯。

5. 缓冲溶液 配制磷酸、醋酸和硼酸浓度各为 0.04M 的混合溶液。取此溶液 100 毫升分别加于 52.5 毫升和 100 毫升的 0.2M 氢氧化钠溶液中,在 pH 计上测得此二溶液酸度分别为 pH 7.2 和 11.8。

操作方法

将盛有一定 pH 值的缓冲溶液试剂瓶置于一定温度的恒温器中,俟温度平衡后,将盛有一定量化合物的一小玻璃片抛入其中,迅速摇动均匀。根据化合物降解时间的快慢,按一定时间间隔取样。每次取样 5 毫升,放于预先盛有 5 毫升氯仿(如 pH 11.8,在氯仿中加 1 滴浓盐酸)的分液漏斗中,立即摇萃 2 分钟。放出的氯仿层加入无水硫酸钠干燥,即可色谱进样(五种化合物操作条件见表 1)。

表 1

化合物	载气 N ₂ 流速 (毫升/分钟)	柱温 °C	保留时间 t _r
TMDTP	45	100	18"
TMDTP	45	100	56"
敌敌畏	40	120	30"
乐果	45	175	54"
精酯	40	150	40"

色谱条件 气体流速: 氢气 150 毫升/分钟 空气 100 毫升/分钟 温度: 汽化室 180°C 歧管 180°C 检测室 170°C 外标法定量 每次进样 0.2—0.4 微升。

结果和讨论

农药在水中的降解速度,在一定温度下,按照质量作用定律,可以下式表示:

$$\frac{-dC_{\text{农药}}}{dt} = K \cdot C_{\text{农药}} \cdot C_{\text{OH}^-} \quad (1)$$

$C_{\text{农药}}$ 和 C_{OH^-} 是农药和 OH^- 离子各自在 t 时间的瞬间浓度, K 为常数。如果在水中的 OH^- 离子浓度保持不变,则上式可写为:

$$\frac{-dC_{\text{农药}}}{dt} = k \cdot C_{\text{农药}} \quad (2)$$

将(2)式积分得:

$$C_{\text{农药}} = C_{0\text{农药}} e^{-kt} \quad (3)$$

或

$$\log C_{\text{农药}} = \log C_{0\text{农药}} - \frac{k}{2.303} \cdot t \quad (3)'$$

式中 $C_{0\text{农药}}$ 是农药的起始浓度, t 是时间, k 是一定 OH^- 浓度时的降解常数,其单位为 t^{-1} 。

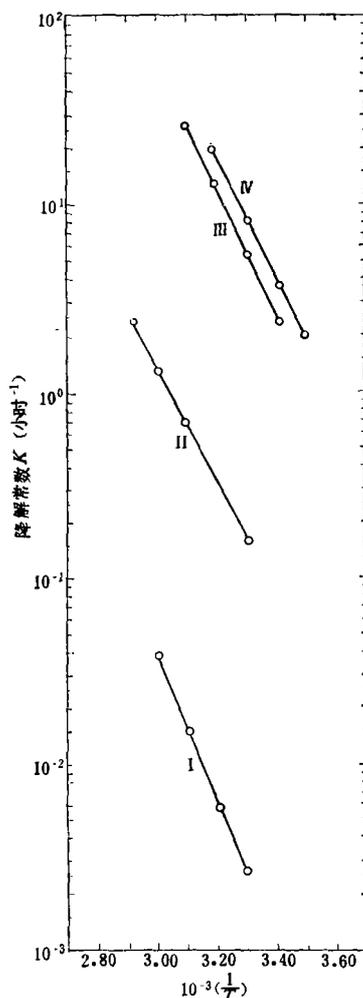


图 1 pH 11.8 时降解常数 k 与绝对温度倒数 $1/T$ 的关系

I O,O,O-三甲基-二硫代磷酸酯 II O,O,S-三甲基-二硫代磷酸酯 III 乐果 IV 敌敌畏

(3) 式为直线方程, 直线的斜率乘以 2.303 即得常数 k 。

农药降解掉一半量所需的时间, 称为半衰期 $t_{1/2}$ 。

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

我们将实验数据进行回归方法处理, 结果列于表 2。

在同一条件下农药降解速度随温度的变化, 以阿伦尼乌斯经验式表示:

$$\log k = -\frac{E}{2.303RT} + \log A \quad (4)$$

(4) 式中 T 为绝对温度, R 为气体常数, 其值为 1.987 卡/度/克分子, E 为常数, 称为活化能, 其单位为卡/克分子, A 也为常数, 称为频率因数。(7) 式也为直线方程, 直线的斜率乘以 2.303 R , 其值即为活化能 E 。

1. 当 pH 11.8 时, 农药敌敌畏和乐果, 温度从 40°C 至 20°C, 二者的半衰期都各自为数分钟至数十分钟, 精酯的降解速度最快, 以至室温下无法测定, 4°C 时的半衰期只有一分多

表 2 五种化合物在 pH 7.2 和 11.8 时在数种温度下的降解速度

化合物	pH	°C	常数	7.2		11.8	
				k (小时 ⁻¹)	$t_{1/2}$ (小时)	k (小时 ⁻¹)	$t_{1/2}$
TMTP		30		—	—	2.66×10^{-3}	2.61×10^2 (小时)
		40		5.45×10^{-4}	1.30×10^3	5.78×10^{-3}	1.20×10^2 (小时)
		50		1.89×10^{-3}	3.67×10^2	1.42×10^{-2}	4.34 × 10 (小时)
		60		8.45×10^{-3}	8.20×10	3.78×10^{-2}	1.99 × 10 (小时)
		70		2.68×10^{-2}	2.58×10	—	—
TMDTP		30		—	—	1.51×10^{-1}	4.60 (小时)
		40		3.13×10^{-4}	9.62×10^2	—	—
		50		—	—	6.95×10^{-1}	9.97×10^{-1} (小时)
		55		3.18×10^{-3}	2.03×10^2	—	—
		60		6.21×10^{-3}	1.12×10^2	1.30	5.33×10^{-1} (小时)
		70		2.26×10^{-2}	3.07×10	2.33	2.97×10^{-1} (小时)
敌敌畏		13		—	—	1.98	2.10×10 (分钟)
		20		—	—	3.63	1.15×10 (分钟)
		30		1.81×10^{-2}	3.82×10	8.10	5.14 (分钟)
		40		3.84×10^{-2}	1.81×10	1.86	2.24 (分钟)
		50		8.81×10^{-2}	7.87	—	—
		70		3.63×10^{-1}	1.91	—	—
乐果		20		—	—	2.30	1.79×10 (分钟)
		30		—	—	5.27	8.12 (分钟)
		40		2.91×10^{-3}	2.38×10^2	1.25×10	3.34 (分钟)
		50		6.29×10^{-3}	1.10×10^2	2.64×10	1.58 (分钟)
		60		1.66×10^{-2}	4.18×10	—	—
		70		4.86×10^{-2}	1.43×10	—	—
精酯		4		—	—	5.08×10^{-1} (分钟 ⁻¹)	1.37 (分钟)
		30		8.39×10^{-3}	8.26×10	—	—
		40		1.92×10^{-2}	3.61×10	—	—
		50		4.40×10^{-2}	1.58×10	—	—
		60		1.34×10^{-1}	5.17	—	—

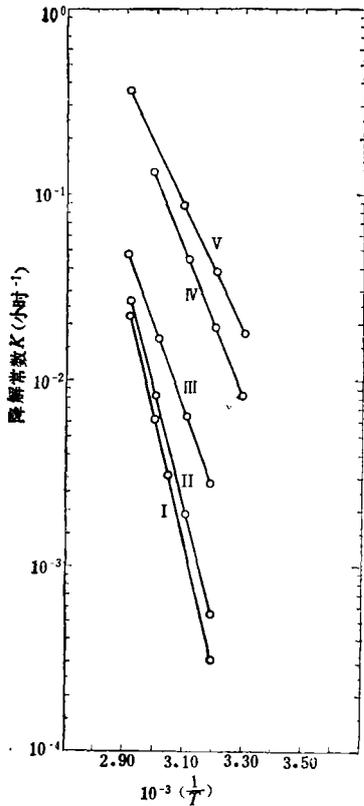


图2 pH7.2时降解常数 k 与绝对温度倒数 $1/T$ 的关系
 I O,O,S-三甲基二硫代磷酸酯 II O,O,O-三甲基一硫代磷酸酯 III 乐果 IV 精酯 V 敌敌畏

钟(见图3)。农药的中间产品 TMDTP 降解最慢,温度从 60°C 至 30°C ,半衰期是十几至二百多小时。TMDTP 也较慢,温度从 70°C 至 30°C ,半衰期为半小时至数小时。敌敌畏、乐果和精酯这三种化合物,半衰期数量级以分钟计算,而 TMDTP 和 TMDTP 这两种化合物,半衰期数量级以数小时至数百小时计算。

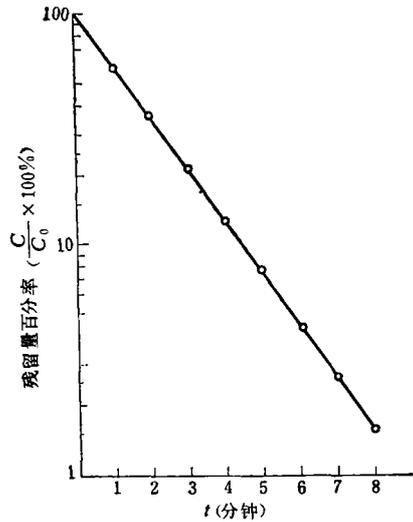


图3 精酯在 4°C , pH 11.8 时的降解曲线

2. 当 pH 7.2 时,以上五种化合物的降解速度,以敌敌畏为最快, 40°C 时的半衰期为 18 小时,次快为精酯, 36 小时;以 TMDTP 最慢, 40°C 半衰期为 1300 小时, TMDTP 次慢,半衰期为 962 小时。后两者的降解常数在 10^{-4} 数量级。乐果虽比敌敌畏和精酯都慢,但比 TMDTP 和 TMDTP 还是快得多,快一个数量级以上。

3. 介质 pH 对降解速度的影响极大。在相应的温度下,在 pH 11.8 比在 7.2 时的降解速度快得多。除 TMDTP 外,其它三种化合物在此两种 pH 条件下降解速度之比在三个数量级以上(见表3)。

4. 温度的变化对于不同化合物在不同 pH 条件下影响是不同的(见表4)。对 TMDTP

表3 四种化合物在 pH11.8 与 pH7.2 时降解速度的比较

化合物	比值 温度($^{\circ}\text{C}$)	$k_{\text{pH}11.8}/k_{\text{pH}7.2}$				
		20	30	40	50	60
TMDTP			21.7	12.5	7.43	4.56
TMDTP			2.41×10^3	1.02×10^3	4.51×10^2	2.12×10^2
敌敌畏		4.99×10^2	4.75×10^2	4.53×10^2	4.33×10^2	
乐果		7.83×10^3	6.01×10^3	4.69×10^3	3.74×10^3	

表 4 温度对四种化合物降解速度的影响

化合物	pH	温度(°C)	7.2		11.8	
			k_{t+10}/k_t	E(仟卡/克分子)	k_{t+10}/k_t	E(仟卡/克分子)
TMTP	7.2	60	3.43	28.2	—	17.7
		50	3.74		2.29	
		40	4.07		2.42	
		30	4.44		2.55	
		20	—		2.75	
TMDTP	7.2	60	3.85	30.5	1.86	14.6
		50	4.13		1.94	
		40	4.58		2.03	
		30	5.02		2.12	
敌敌畏	7.2	60	1.98	15.6	—	14.7
		50	2.08		—	
		40	2.18		2.08	
		30	2.28		2.18	
		20	—		2.29	
乐果	7.2	60	2.41	20.1	—	15.4
		50	2.56		—	
		40	2.72		2.15	
		30	2.89		2.26	
		20	—		2.38	

和 TMDTP 这两种化合物在 pH7.2 时影响最大,对于这四种化合物,温度每升高10°C,降解速度加快的倍数各自并不都相等,温度越低,每升高 10°C 降解速度越是加快,如 TMDTP 从 60°C 升至 70°C,降解速度加快不到 4 倍,而从 30°C 升至 40°C,降解速度竟加快 5 倍,这种现象是较少见的。

结 束 语

1. 碱化处理对农药原体敌敌畏和乐果以及付产品精酯极为有效,对 TMDTP 效果较差,对 TMTP 效果最差,废水一般在碱化池停留时间为 24 小时,设冬天水温为 15°C,夏天水温为 35°C,则处理后的排放水中残留量百分率如表 5 所列数据。

通常废水进入碱化池的大致浓度,TMTP 是 3 ppm, TMDTP 是 30 ppm,敌敌畏是 300 ppm,乐果是 500 ppm,那么经过碱化池后,废

表 5 废水经碱化 24 小时后,四种化合物的残留量百分率

化合物	残留量百分率	C/C ₀ ×100%	
		15	35
TMTP	水温(°C)		
TMDTP		99	91
敌敌畏		34	0.1
乐果		3×10^{-23}	1×10^{-123}
		8×10^{-14}	8×10^{-34}

水中的敌敌畏和乐果的浓度就降低至实际上不能检出的程度, TMTP 的浓度变化不大,依然是数 ppm, TMDTP 在夏天效果较好,可以降低至 0.1 ppm 以下,冬天效果较差,降解掉不到 70%,还残留 10 ppm。

2. 地下水温一般不超过 15°C,在此条件

下 (pH 7.2, 15°C), TMDTP 和 TMTP 降解极慢, 半衰期分别为 17 年和 8 年. 如果厂内所有废水都经碱化处理后排入环境, 则除 TMTP 外, 其它化合物对环境的污染是不严重的. 如果废水还未经碱化处理, 通过跑冒滴漏而直接渗入地下水, 则地下水被 TMTP 和 TMDTP 的污染几乎不能自然消失, 后果是严重的. 正是由于这个原因, 我们在地下水中检出了 TMDTP 和 TMTP.

3. 本文未能对此五种有机磷化合物的降解反应和产物进行研究. 但是比较 TMTP、TMDTP、敌敌畏和乐果这四种化合物在 pH 7.2 和 11.8 时的活化能和温度系数, TMTP 和

TMDTP 在 pH 7.2 与其在 pH 11.8 的降解反应肯定是不同的, 敌敌畏和乐果在 pH 7.2 与其在 pH 11.8 的降解反应也可能是不同的.

参 考 文 献

- [1] Wayne Thornburg, *Anal. Chem.*, **49**(5), 98 (1977).
- [2] Ruzicka, J. H., Thomson, J. & Wheals, B. B., *J. Chromatogr.*, **31**, 37(1967).
- [3] Gomas H. M., Faust, S. D., *Fate of Organic Pesticide in the Aquatic Environment*, American Chemical Society, Washington, D. C. 1972, 189—209.
- [4] Wolfe, N. L., Zepp, R. C. et al. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **13**(6), 707(1975).

磷肥厂附近土壤的氟污染

刘 纪 昌

(北京林业学院)

氟化物在地壳中分布广泛, 约占岩石圈上层总重量的 0.06% 到 0.09%. 在岩浆岩和沉积岩中都可能含有氟矿物存在. 主要的含氟矿物有萤石 (CaF_2)、冰晶石 (Na_3AlF_6) 和氟磷灰石 [$\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$] 等. 此外, 水化云母和奥陶纪斑脱土也含氟. 由于成土母质中含有含氟矿物, 自然土壤中一般就含有氟. 但是, 土壤中多数的含氟矿物溶解度小, 通常不容易被植物吸收而造成危害.

由于磷肥、炼铝、钢铁、制砖、陶瓷和水泥等工业大量排放含氟废气和废水, 常使周围地区的环境受到不同程度的污染. 来自废气和废水的氟化物溶解度较大, 在污染土壤以后可能被植物根系吸收进入食物链, 也可能渗透到地下水中, 情况是比较复杂的. 氟化物在土壤中积累和迁移的规律, 以及可能造成的危害, 有许多方面现在还不十分清楚. 为

了探讨这些问题, 最近几年, 我们调查了六个磷肥厂周围的土壤氟污染情况, 并进行了土壤氟污染的实验室研究.

研 究 方 法

一、为了查清磷肥厂周围土壤被氟污染的程度和范围, 在工厂周围不同距离处采集水田、旱田、草坡和森林的土壤, 分析其含氟量. 取样深度一般是 0—10 厘米; 有的是按 0—20 厘米, 20—40 厘米, 40—60 厘米, 60—80 厘米和 80—100 厘米分层取样. 共采集和分析土壤样品 250 余份.

用高氯酸将土壤 (过 40 目筛) 中的氟化物扩散出来, 然后进行氟试剂 (茜素氨羧络合剂) 比色测定. 用这种方法测定的是土壤中对酸不稳定的氟化物, 称做扩散性氟. 我们从非污染区采集了八种不同类型的土壤, 测