

学校编号: 10384
学号: 20051403165

分类号____密级
UDC____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

典型拟除虫菊酯农药在水相中的
光降解过程和机理研究

Studies on Photodegradation Process and Mechanism of
Typical Pyrethroid Pesticides in Water Phase

梁燕茹

指导教师姓名: 李文权 教授

专 业 名 称: 海 洋 化 学

论文提交日期: 2009 年 11 月

论文答辩时间: 2009 年 11 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: 弓振斌 教授

评阅人: __

2009 年 11 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(李文权)课题(组)的研究成果,获得(李文权)课题(组)经费或实验室的资助,在(海洋有机化学)实验室完成。

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要.....	VIII
ABSTRACT.....	X
第一章 绪论	1
第一节 农药研究概况.....	1
第二节 农药光降解.....	3
2.1 光降解过程.....	3
2.2 光降解实验.....	5
2.2.1 光源.....	5
2.2.2 反应器设计及材料.....	5
2.2.3 实验设计方案.....	6
2.3 光降解反应动力学.....	10
2.4 光降解反应机理.....	12
2.5 水相中农药的光降解.....	12
2.6 拟除虫菊酯农药光降解.....	15
第三节 研究工作的目的和意义.....	16
参考文献:	18
第二章 水相中拟除虫菊酯农药的光降解反应动力学研究.....	31
第一节 实验部分	33
1.1 仪器与试剂.....	33
1.2 光降解反应动力学实验.....	34
1.2.1 动力学实验流程.....	34
1.2.2 精密度.....	35
第二节 典型拟除虫菊酯农药的光谱特性研究.....	36
2.1 联苯菊酯.....	36
2.1.1 吸收光谱.....	36
2.1.2 荧光光谱.....	38
2.2 氰戊菊酯.....	41
2.2.1 吸收光谱.....	41
2.2.2 荧光光谱.....	44
2.3 氯氰菊酯.....	47
2.4 小结.....	49
第三节 联苯菊酯的光降解反应动力学研究	50
3.1 光降解反应动力学.....	50
3.1.1 反应级数.....	50
3.1.2 反应速率常数及半衰期.....	52
3.2 影响因素.....	52
3.2.1 有机质.....	52

3.2.2 盐度.....	54
3.2.3 pH 值.....	55
3.2.4 双氧水.....	56
3.2.5 有机溶剂.....	58
3.3 小结.....	59
第四节 氰戊菊酯的光降解反应动力学研究	60
4.1 光降解反应动力学.....	60
4.1.1 反应级数.....	60
4.1.2 反应速率常数及半衰期.....	62
4.2 影响因素.....	62
4.2.1 有机质.....	62
4.2.2 盐度.....	64
4.2.3 pH 值.....	65
4.2.4 双氧水.....	67
4.2.5 有机溶剂.....	68
4.3 小结.....	70
第五节 氯氰菊酯的光降解反应动力学	71
5.1 光降解反应动力学.....	71
5.1.1 反应级数.....	71
5.1.2 反应速率常数及半衰期.....	73
5.2 影响因素.....	73
5.2.1 有机质.....	73
5.2.2 盐度.....	75
5.2.3 pH 值.....	76
5.2.4 双氧水.....	78
5.2.5 有机溶剂.....	79
5.3 小结.....	81
第六节 结论	82
参考文献:	84
第三章 水相中联苯菊酯农药的光降解反应机理研究.....	87
第一节 实验部.....	87
1.1 仪器与试剂.....	87
1.2 光降解反应机理实验.....	88
1.2.1 光降解装置.....	88
1.2.2 产物鉴定.....	88
第二节 联苯菊酯在水相中的光化学降解过程研究	91
2.1 质谱鉴定.....	91
2.2 光降解反应机理.....	98
2.3 影响因素.....	100
2.4 小结.....	100

第三节 环境因子对联苯菊酯在水相中光化学降解过程的影响	101
3.1 有机溶剂的影响.....	101
3.1.1 质谱鉴定.....	101
3.1.2 光降解反应机理.....	109
3.2 盐度的影响.....	112
3.3 pH 值的影响.....	115
3.3 小结.....	118
第四节 结论	119
参考文献:	124
第四章 水相中氰戊菊酯及氯氰菊酯的光降解反应机理探讨.....	125
第一节 实验部分	125
1.1 仪器与试剂.....	125
1.2 光降解反应机理实验.....	126
1.2.1 光降解装置.....	126
1.2.2 产物鉴定实验.....	126
第二节 氰戊菊酯在水相中的光降解反应机理	127
2.1 质谱鉴定.....	127
2.2 光降解反应机理.....	133
2.3 影响因素.....	135
2.3.1 盐度的影响.....	135
2.3.2 pH 值的影响.....	138
2.4 小结.....	142
第三节 氯氰菊酯在水相中的光化学降解机理	144
3.1 质谱鉴定.....	144
3.2 光降解反应机理.....	148
3.3 小结.....	149
第四节 结论	150
参考文献:	151
第五章 结论	152
攻读博士期间参与的科研工作	156
发表论文	157
致 谢.....	158

ABSTRACT (Chinese)	VIII
ABSTRACT (English)	X
Chapter 1 Introduction	1
1 General survey of pesticide research	1
2 Photodegradation of pesticide	3
2.1 Photodegradation process	3
2.2 Photodegradation experiment	5
2.2.1 Light.....	5
2.2.2 Device and material of reactor	5
2.2.3 Experimental design.....	6
2.3 Kinetics of photodegradation reaction	10
2.4 Mechanism of photodegradation reaction.....	12
2.5 Photodegradation of pesticides in water phase	12
2.6 Photodegradation of pyrethroids pesticide.....	15
3 Purpose and significance of study	16
References:	18
Chapter 2 Photodegradation reaction kinetic study of pyrethroids in water phase	31
1 Experiment segment	33
1.1 Apparatuses and reagents	33
1.2 Experiment of photodegradation reaction kinetics	34
1.2.1 Kinetics experimental flow	34
1.2.2 Detection limit and precision	35
2 Study of spectral character of typical pyrethroids	36
2.1 Bifenthrin	36
2.1.1 Absorbance spectrum	36
2.1.2 Fluorescence spectrum	38
2.2 Fenvalerate	41
2.2.1 Absorbance spectrum	41
2.2.2 Fluorescence spectrum	44
2.3 Cypermethrin	47
2.4 Brief summary	49
3 Kinetics study of bifenthrin in photodegradation reaction	50
3.1 Kinetics of photodegradation reaction	50
3.1.1 Reaction order	50
3.1.2 Reaction rate constant and half life	52

3.2 Influence factor	52
3.2.1 Organic acid	52
3.2.2 Salinity	54
3.2.3 pH values	55
3.2.4 H ₂ O ₂	56
3.2.5 Organic solvent	58
3.3 Brief summary	59
4 Kinetics study of fenvalerate in photodegradation reaction	60
4.1 Kinetics of photodegradation reaction	60
4.1.1 Reaction order	60
4.1.2 Reaction rate constant and half life	62
4.2 Influence factor	62
4.2.1 Organic acid	62
4.2.2 Salinity	64
4.2.3 pH values	65
4.2.4 H ₂ O ₂	67
4.2.5 Organic solvent	68
4.3 Brief summary	70
5 Kinetics study of cypermethrin in photodegradation reaction	71
5.1 Kinetics of photodegradation reaction	71
5.1.1 Reaction order	71
5.1.2 Reaction rate constant and half life	73
5.2 Influence factor	73
5.2.1 Organic acid	73
5.2.2 Salinity	75
5.2.3 pH values	76
5.2.4 H ₂ O ₂	78
5.2.5 Organic solvent	79
5.3 Brief summary	81
6 Conclusions	82
References:	84
Chapter 3 Photodegradation reaction mechanism study of bifenthrin	
in water phase	87
1 Experiment segment	87
1.1 Apparatuses and reagents	87
1.2 Experiment of photodegradation reaction mechanism	88
1.2.1 Photodegradation equipment	88
1.2.2 Products identification	88
2 Photodegradation reaction mechanism study of bifenthrin in water phase	

.....	91
2.1 Mass spectrum identification	91
2.2 Photodegradation reaction mechanism	98
2.3 Influence factor	100
2.4 Brief summary	100
3 Influence of environmental factor on bifenthrin photodegradation reaction mechanism	101
3.1 Influence of organic solvents	101
3.1.1 environmental factor	101
3.1.2 Photodegradation reaction mechanism	109
3.2 Influence of salinity	112
3.3 Influence of pH values	115
3.3 Brief summary	118
4 Conclusions.....	119
References:	124
Chapter 4 Research of photodegradation reaction mechanism of fenvalerate and cypermethrin in water phase.....	125
1 Experiment segment	125
1.1 Apparatuses and reagents.....	125
1.2 Experiment of photodegradation reaction mechanism	126
1.2.1 Photodegradation equipment	126
1.2.2 Products identification	126
2 Photodegradation reaction mechanism study of fenvalerate in water phase	127
2.1 Mass spectrum identification	127
2.2 Photodegradation reaction mechanism	133
2.3 Influence factor	135
2.3.1 Influence of salinity	135
2.3.2 Influence of pH values	138
2.4 Brief summary	142
3 Photodegradation reaction mechanism study of cypermethrin in water phase.....	144
3.1 Mass spectrum identification	144
3.2 Photodegradation reaction mechanism	148
3.3 Brief summary	149
4 Conclusions.....	150

References:	151
Chapter 5 Conclusions	152
Research projects	156
Publications	157
Acknowledgements	158

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

本文利用联苯菊酯、氰戊菊酯及氯氰菊酯的吸收光谱特性及其主要光降解产物的荧光光谱特性、质谱特性,较为系统、全面研究了几种典型拟除虫菊酯农药的光降解反应动力学特性及光降解反应机理,取得了一些研究成果,为今后进行拟除虫菊酯农药的环境化学、地球化学研究提供了许多有价值的结论:

(1) 论文系统地建立了离线光降解装置-紫外可见-荧光-质谱检测体系,并对水体中联苯菊酯、氰戊菊酯及氯氰菊酯农药母体光降解反应动力学、反应产物鉴定、反应机理推测进行研究,研究方法的建立为进一步研究拟除虫菊酯农药、氨基甲酸酯类农药、抗生素药物等化学品在水环境中的光降解反应产物、反应机理提供了参考,为农药、药物等的光降解中间产物的环境化学、地球化学研究提供了技术手段。

(2) 利用联苯菊酯、氰戊菊酯及氯氰菊酯农药母体以及其光降解重要中间产物的吸收光谱、荧光光谱实验结果,对联苯菊酯、氰戊菊酯及氯氰菊酯三种拟除虫菊酯类农药在水相中的光降解反应动力学特性进行研究,讨论了几种农药在水相中进行光降解反应动力学的反应级数、速率常数和半衰期,并对水体盐度、pH值、双氧水浓度及有机溶剂对几种农药在水相中的光降解反应动力学参数的影响进行了研究。

结果表明,联苯菊酯、氰戊菊酯及氯氰菊酯农药的光降解反应级数为近似一级反应,联苯菊酯在 6800Lux、25℃时,在水中的光降解速率常数是 0.0684/秒,半衰期是 10.13 秒,相关系数是 0.9919; 氰戊菊酯在 2500Lux、25℃时,在水中的光降解速率常数是 0.1796/秒,半衰期是 3.86 秒,相关系数是 0.9924; 氯氰菊酯在 6800Lux、25℃时,在水中的光降解速率常数是 0.2196/秒,半衰期是 3.16 秒,相关系数是 0.9245。有机质对几种拟除虫菊酯类农药在水相中的光降解反应动力学有明显的影 响。盐度对联苯菊酯及氰戊菊酯农药的光化学降解速率的影响

不明显；氯氰菊酯的光降解速率随着盐度的增大逐渐减慢。pH 值在 6-9 范围内变化时，联苯菊酯的光降解速率没有明显的变化；氰戊菊酯随着 pH 值的增大，降解速率逐渐加快；氯氰菊酯在 pH8 时降解速率最快。双氧水浓度的变化对三种拟除虫菊酯类农药在水相中的光降解速率有显著影响。有机溶剂对联苯菊酯、氰戊菊酯及氯氰菊酯农药在水相中光降解过程的影响显著；随着溶剂极性的增大，联苯菊酯的降解速率显著增快；氯氰菊酯的降解速率随着溶剂极性的增大呈现减慢的趋势。

(3) 利用联苯菊酯、氰戊菊酯、氯氰菊酯农药母体及光降解重要产物的 HPLC-MS 测定结果，对上述农药母体在水相中的光降解产物进行鉴定，推测了上述农药在水相中光降解反应的机理，并对水溶液中共存小分子有机化合物对光降解产物、光化学降解反应机理的影响进行了研究；并首次提出联苯菊酯在水相中的光降解反应机理。

结果表明，联苯菊酯经紫外光照射后，发生三元环开环，形成双键，分子内离域 π 键增大，荧光增强，其后分为两种降解途径。其一是三元环开环形成双键生成的产物，发生立体异构化，此异构化产物发生光氧化、光取代及分子重排等反应生成其他产物；其二是三元环断裂形成的双键生成的产物，发生光氧化、光取代及分子重排等光化学反应生成其他产物。有机溶剂对联苯菊酯在水相中光降解产物的种类及光降解反应机理影响显著；pH 值、盐度的改变，对联苯菊酯主要光降解产物的种类及光降解反应机理均没有明显影响。

探讨氰戊菊酯及氯氰菊酯在水相中的光降解反应机理发现，氰戊菊酯主要发生了脱氯、脱羰基、脱二氧化碳、氰基取代、分子重排以及氧化还原等反应，反应类型复杂，产物多。氯氰菊酯经紫外光照时，发生了三元环断裂，然后断裂的三元环又闭环而异构化；异构化产物吸收光子，脱氯脱氧、羟基取代、分子重排、脱氰基生成一系列产物。与文献对比研究发现，具有三元环的拟除虫菊酯类农药在紫外光照射后均发生三元环异构化现象。

关键词：联苯菊酯；氰戊菊酯；氯氰菊酯；光降解；动力学；机理

ABSTRACT

Using the absorption spectra, fluorescence spectra and mass spectrum characteristics of bifenthrin, fenvalerate, cypermethrin and their photodegradation products, systematically and comprehensively studied several typical pyrethroids pesticide photodegradation reaction kinetics characteristics and photodegradation reaction mechanism, some research in the future to pyrethroids pesticide environmental chemistry, geochemical studies provided some valuable conclusions:

Firstly, paper established photochemical degradation - UV-VIS - fluorescence spectrum - mass spectrum system, and the researched photodegradation reaction kinetics and the reaction product identification and reaction process that of bifenthrin, fenvalerate and cypermethrin in water phase, research methods was established for further study such chemicals photodegradation products and the reaction process of pyrethroids pesticide, carbamate pesticide, antibiotic drugs in the water environment provides reference, for photodegradation medium products of pesticides and drugs the environmental chemistry and geochemical chemistry study provides the technical means.

Secondly, Using results of absorption spectrum, fluorescence spectrum of bifenthrin, fenvalerate and cypermethrin pesticide and its important photodegradation intermediate product, studied reaction kinetics characteristics of photodegradation of bifenthrin, fenvalerate, cypermethrin in the aqueous phase, discussed several pesticides in the water phase to photodegradation reaction kinetics reaction series, the rate constant, and half-life. Effect of Salinity, pH value, hydrogen peroxide solution concentration and organic solvents in the aqueous phase on photodegradation reaction kinetics parameters was studied.

Results show that photodegradation reaction series for approximate

pseudo-first-order reaction of bifenthrin、 fenvalerate、 cypermethrin, bifenthrin when were 6800Lux in 25°C, in the water photodegradation rate is the 0.0684/S, the half-life is 10.13 seconds, correlation coefficient is 0.9919, fenvalerate in 2500Lux, 25°C, in the water photodegradation rate is 0.1796 / S, half-life is 3.86 seconds, correlation coefficient is 0.9924, cypermethrin in 6800Lux, 25°C, in the water photodegradation rate is 0.2196 / S, half-life is 3.16 seconds, correlation coefficient is 0.9245. Organic matter has obvious effect on several pyrethroid pesticide residues in the aqueous phase of photodegradation reaction kinetics. Salinity variation on photodegradation reaction rate of bifenthrin and fenvalerate is not obvious effect, the light decomposition rate of cypermethrin increased gradually with the salinity. pH range in 6-9, bifenthrin photodegradation rate no significant change, fenvalerate as pH value increases, the photodegradation rate was accelerated, cypermethrin photodegradation rate was the fastest in pH8. Hydrogen peroxide solution concentration changes on three kinds of pyrethroid pesticide in the aqueous phase the photodegradation rate has significant influence. It significant influence that organic solvent for bifenthrin 、 fenvalerate、 cypermethrin the process of photodegradation. with the increase of polarity of the solvents, the decomposition rate of bifenthrin significantly increased quickly, fenvalerate、 cypermethrin the degradation rate increased with the polarity of solvent trend to slowing.

Thirdly, using HPLC-MS of bifenthrin、 fenvalerate、 cypermethrin and important photodegradation products, to differentiate photodegradation products of above-mentioned pesticides in the aqueous phase, photodegradation reaction process was speculated, and studied effect of coexistence of small molecules of organic compounds on photodegradation products and photodegradation mechanism, and the reaction process of bifenthrin photodegradation was firstly provided in the aqueous phase.

Results show that, by ultraviolet radiation, bifenthrin open-loop ring, form double linkage, intra-molecular delocalization π buildup, fluorescence signal buildup,

followed into two photodegradation key. One is open ternary loop and the formation of a double linkage, photooxidation, photosubstitution and molecular transposition form reaction products; reordering the second is open ternary ring, formed the double-bond and isomerize, after photooxidation, photosubstitution and molecular transposition form reaction products. Organic solvent has significant effects on the reaction mechanism and photodegradation products of bifenthrin; pH value and salinity changes for the types of photodegradation products mainly and photodegradation reaction mechanism of bifenthrin are not obvious effect.

Explore photodegradation mechanism of fenvalerate and cypermethrin in water, fenvalerate was mainly from chlorine, carbonyl and carbon dioxide, cyano-group replaced, molecular rearrangement, REDOX reaction, reaction type and product more complex. Cypermethrin by ultraviolet light, and then the ternary ring rupture, and ternary ring of rupture was closed-loop and isomerized, isomerization products absorb photons, from chlorine, oxygen and cyano-group, hydroxide radical replaced, molecular rearrangement, generating a series products. Compared with the literature research found that pyrethroid pesticide with the ternary ring under ultraviolet irradiation generate the ternary open-loop and isomerization phenomenon.

Key words: bifenthrin; fenvalerate; permethrin; photodegradation; kinetics; mechanism

第一章 绪论

农药的广泛使用扩大了农业生产，刺激了新化学药品的发展，也增加了环境中农药化学药品的种类和数量；至今为止，全世界登记的农药或农药的代谢物超过了500个^[1]。研究表明，在整个地球表面，几乎都存在农药的残留物，即使是从未使用过农药的南极地区也曾发现过 $0.12\sim 2.8\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 滴滴涕的残留量，甚至在常年不化的冰层中也检出 $0.04\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 滴滴涕^[2]。这说明不仅河流、海洋可以携带残留农药，大气也可以携带一部分农药参与农药的循环^[2]。

第一节 农药研究概况

我国农药的生产使用经历了50年代的砷、铅、汞制剂，60~80年代初有机氯农药，以及其后发展至今的各类取代农药等三个阶段^[3]。早期的砷、铅、汞制剂及有机氯农药已分别于70年代初和1983年起陆续停止使用^[3]，其对环境危害的共同特点是这些农药性质稳定、残留期长、累积性强，大量使用后造成环境的面源污染并对人畜产生亚急性或慢性毒性危害。因此，现代农药的生产和使用开始向着高效、低毒、低残留的方向发展^[3]。

从时间上看，拟除虫菊酯是继有机氯、有机磷和氨基甲酸酯之后发展的第四代农药^[4]。20世纪初已开始研究其有效成分的化学结构，历经半个多世纪，直到1964年才最后确定共有6种有效成分；在天然除虫菊素化学结构基础研究清楚的基础上，开始人工模拟合成研究，1947年由美国人成功地合成了第一个人工合成的拟除虫菊酯—丙烯菊酯，并于1949年商品化^[5]。从此开发出一类高效、安全、新型的杀虫剂—拟除虫菊酯杀虫剂^[5,6]。

国内拟除虫菊酯的研究与开发始于1934年对除虫菊花有效成分的研究^[7]。最初，只是将除虫菊花制成蚊香制剂和除虫菊粉作为蚊香和棉花地老虎杀虫剂^[7]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库