

氧气饱和条件下乙酰甲胺磷的 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐射降解研究

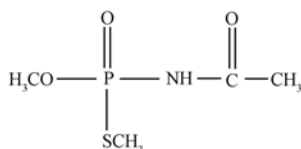
高慧宇 刘远霞 包华影
(北京师范大学化学学院 北京 100875)

摘要 利用 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐射降解有机磷农药乙酰甲胺磷的稀水溶液,以乙酰胆碱酯酶抑制率为指标,研究了氧气饱和 and 不同吸收剂量条件下乙酰甲胺磷稀水溶液辐照前后的毒性变化;并采用高效液相色谱、离子色谱、气-质联用等检测手段对降解产物进行了分析。结合溶液毒性变化和降解率、生成的无机离子浓度、降解产物结构分析等,初步推导了氧气饱和条件下乙酰甲胺磷的辐射降解机理。

关键词 乙酰甲胺磷, 辐射降解, 有机磷农药

中图分类号 O644.22, X592, X52

乙酰甲胺磷(Acephate)是一类典型的广谱有机磷杀虫剂^[1],分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{SP}$,结构如下式所示^[2]。



Acephate 属于有机磷酸酯类农药,这类农药的毒性作用主要是抑制体内的乙酰胆碱酯酶(简称AChE)活性^[3-5],造成神经系统紊乱。AChE 的活性变化是敏感的农药毒理学指标,已被广泛应用于农药的毒性和环境污染评价中。因此可采用酶抑制率法,通过计算辐照前后样品溶液的AChE抑制率比较有机磷农药的存在浓度^[6]。 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐射降解 Acephate 的稀水溶液时, $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线首先辐解水,产生 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性粒子,分别与 Acephate 分子反应使其降解^[7]。本工作研究氧气饱和条件下 Acephate 的 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐射降解,利用高效液相色谱(HPLC)、离子色谱(IC)和气-质联用(GC-MS)等检测降解产物,并结合辐照降解过程中溶液的AChE抑制率变化,对 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐射降解 Acephate 稀水溶液的降解机理进行初步探讨。

1 实验材料和方法

1.1 主要试剂

Acephate (96%),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;乙腈(色谱纯),天津市博迪化工有限公司;

公司;农残快速检测试剂,石家庄诺亚威生物科技有限公司;溶液配制用水均为经 Milli-Q 处理后的高纯水; O_2 的纯度>99%。

1.2 仪器

$^{60}\text{Co}\gamma$ 辐射源,单栅板状源;高效液相色谱仪(Agilent 1100GC)安捷伦科技;离子色谱仪(DX-600IC),美国戴安(Dionex)公司;紫外分光光度计(TU-1901),北京普析通用仪器有限公司;GC-MS(Agilent 7890/5975C)安捷伦科技。

1.3 实验过程

Acephate 样品的 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐照处理:准确配制浓度为 $5.45\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ (100 mg/L)的 Acephate 稀水溶液,充 O_2 饱和,置于 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐照场中辐照,吸收剂量率用Fricke剂量计标定。

1.4 分析方法

1.4.1 高效液相色谱(HPLC)分析 流动相:水/乙腈(V/V)比为96%/4%;流速:1.0 mL/min;色谱柱:Diomand 5 $\mu\text{C}18$ (200 mm $\times$ 4.6 mm);柱温:25 $^{\circ}\text{C}$;检测波长:200 nm;进样体积:20 μL 。根据HPLC峰面积计算 Acephate 降解率。

1.4.2 离子色谱(IC)分析 辐照后溶液中阴离子采用 IonPac AS11 型分析柱进行检测。流速:1.5 mL/min;抑制器电流:100 mA;数据采集时间:10.9 min;进样量:100 μL 。阳离子采用 IonPac CS12A 型分离柱进行色谱分析,流速:1.0 mL/min;抑制

国家自然科学基金面上项目(20973026)资助

第一作者:高慧宇,女,1985年11月出生,2009年毕业于山西大同大学,现为北京师范大学化学学院无机化学专业硕士研究生

通讯作者:包华影, Email: hybao@bnu.edu.cn

收稿日期:初稿 2011-08-29, 修回 2011-10-08

器电流: 50 mA; 数据采集时间: 8.0 min; 进样量: 100 μL 。实验中以峰面积定量计算各阴、阳离子浓度。

1.4.3 溶液的 AChE 抑制率分析 在一定条件下, 有机磷类农药对 AChE 正常功能有抑制作用, 其抑制率与农药的浓度呈正相关。AChE 催化神经传导代谢产物乙酰胆碱 (ACh) 水解, 其水解产物与显色剂反应, 产生黄色物质, 用分光光度计在 412 nm 处测定吸光度随时间的变化值, 计算出抑制率, 通过抑制率可以判断出样品中是否有有机磷类农药的存在。AChE 抑制率的测定按国家标准 GB/T 5009.1999-2003 的要求进行。

$$\text{抑制率}(\%) = [(\Delta A_0 - \Delta A_t) / \Delta A_0] \times 100\%^{[6]}$$

式中, ΔA_0 、 ΔA_t 分别为标准溶液、样品溶液反应 3 min 时吸光度的变化值。

1.4.4 气-质联用 (GC-MS) 分析 辐照后的 Acephate 样品前处理: 一定剂量下辐照后的 Acephate 样品经二氯甲烷萃取, 取下层液, 用旋转蒸发仪浓缩得到 2 mL 样品。

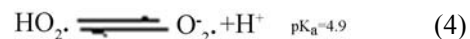
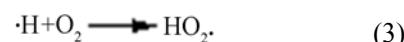
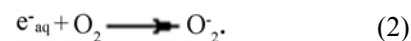
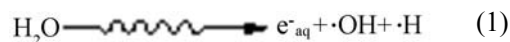
GC-MS 参数设置: GC 自动不分流进样, 载气为高纯 He 气, 加热器 250°C; 升温程序: 60°C 持续 1 min, 然后 10°C/min 到 280°C 持续 2 min, 然后 10°C/min 到 290°C 持续 6 min, 总分析时间 32 min。将目标物谱图与仪器标准谱图库进行对照, 匹配度 >90% 即可认定为辐照产物。

2 结果和讨论

2.1 辐照过程中溶液中生成的无机离子浓度随吸收剂量的变化

$^{60}\text{Co}\gamma$ 辐照降解 Acephate 主要是通过反应过程中产生的不同种类的活性自由基与 Acephate 分子作用, 达到降解的目的。在稀水溶液中射线先与水发生作用, 产生 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 等活性自由基。在氧气饱和的情况下, 产生的 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{H}$ 会与氧气分子发生作用, 产生新的活性自由基 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$, 过程

如下式所示。



由图 1 可知, O_2 饱和体系溶液中有无机离子 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 和 NH_4^+ 的生成, 并且随着吸收剂量的增加, 3 种离子的浓度均逐渐增大, 表明 Acephate 在 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐照条件下可以降解成无机产物。在辐射剂量较小 (0—0.5 kGy) 时, 3 种无机离子浓度较接近; 吸收剂量逐渐增大时, 3 种无机离子的浓度关系为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{NH}_4^+$ 。表 1 显示的是 3 种无机离子在不同吸收剂量下占已降解 Acephate 的比例关系。其中, 已降解的 Acephate 中约 60%—70% 转化为 SO_4^{2-} , 20%—30% 转化为 H_2PO_4^- , 仅有不到 1% 的 Acephate 转化为 NH_4^+ 。说明在此条件下, P-S 键的断裂是 Acephate 降解的主要途径, 可能的原因是此 3 种键断裂的容易程度为 P-S > P-N > N-C, 这与文献显示的键能大小结论一致^[8], 为研究 Acephate 的辐解机理提供了依据。

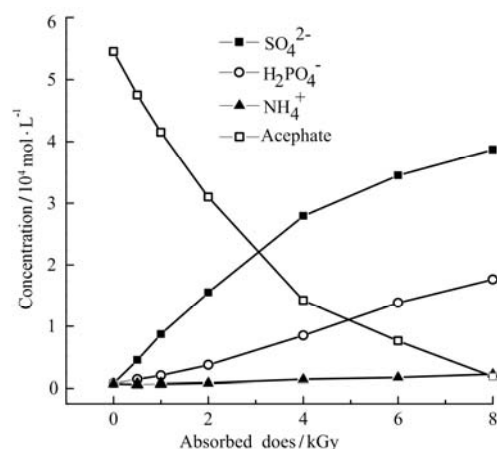


Fig.1 Changes of concentrations of SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , NH_4^+ and Acephate with absorbed dose determined in oxygen saturated aqueous solutions of acephate

Table 1 The concentration proportion of inorganic ions to the degraded acephate

Absorbed does/kGy	[Acephate] _{degraded} (10^{-4} mol/L)	$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Acephate}]_{\text{degraded}}$	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{Acephate}]_{\text{degraded}}$	$[\text{NH}_4^+]/[\text{Acephate}]_{\text{degraded}}$
0.5	0.70	0.62	0.20	0.086
1.0	1.30	0.67	0.15	0.054
2.0	2.35	0.66	0.16	0.034
4.0	4.03	0.70	0.21	0.035
6.0	4.69	0.74	0.29	0.036
8.0	5.27	0.73	0.33	0.043

2.2 辐照过程中溶液的 AChE 抑制率随吸收剂量的变化

由图 2 可知, O_2 饱和体系 Acephate 辐照过程中溶液的 AChE 抑制率在 0—4 kGy 时呈逐渐增大的趋势。吸收剂量是 4 kGy 时, 溶液的 AChE 抑制率最大, 有可能是生成了对 AChE 具有强抑制作用的高毒产物。随着吸收剂量的继续增加, 溶液的 AChE 抑制率急剧下降且有反复, 但仍高于未辐照前溶液的 AChE 抑制率, 这说明在辐照过程中溶液可能生成一定毒性的产物, 而这些产物未被完全降解。结合表 1 的数据知, 产物的毒性与 Acephate 的浓度变化有较大差异。当 Acephate 的浓度很低(大部分被降解)时, 溶液中产物的 AChE 的抑制率仍较高, 说明虽然溶液中 Acephate 的浓度降低, 但具有类似 Acephate 的抑制 AChE 活性的产物仍然存在。因此不能仅以 Acephate 的降解率作为评价降解效果的唯一指标, 降解过程应当综合考虑降低 Acephate 浓度和溶液 AChE 抑制率。将吸收剂量提高到 16 kGy 时, Acephate 被完全降解, 溶液中产物的 AChE 抑制率为 0, 表明溶液中不含有抑制 AChE 活性的物质。因此, $^{60}Co\gamma$ 辐射降解法可降解 Acephate 并最

终生成无毒产物。

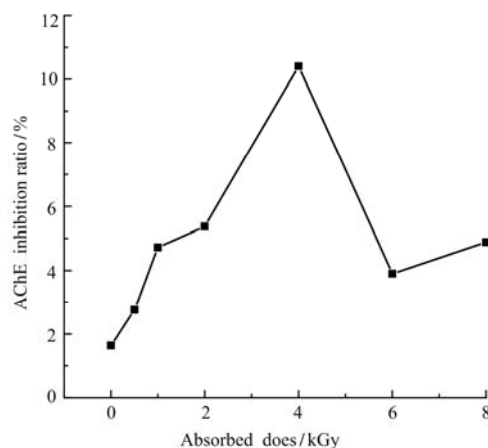
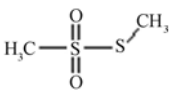
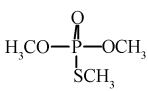
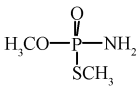
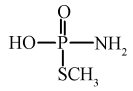


Fig.2 Changes of AChE inhibition ratio with absorbed dose in the system of oxygen saturated aqueous solutions of acephate

2.3 辐照过程中产物结构的确定

将吸收剂量为 4 kGy 时辐照后的溶液进行萃取处理, 用 GC-MS 检测, 得到 4 种产物, 见表 2。其中 A、B 和 C 3 种产物分子结构通过对照标准谱图得到, 匹配度均 >90%, 可以认定其结构为下图示, D 物质的分子结构为通过谱图进行推导所得。

Table 2 List of products detected in the oxygen saturated aqueous solution of acephate

m/z	126	156	141	127
Structural formular				
	A	B	C	D

由表 2 可知, $^{60}Co\gamma$ 辐射降解 Acephate 的产物主要有上述 4 种, 其中产物 C 甲胺磷(图 3 显示的是检测到的产物 C 的质谱图)是高毒有机磷农药, 这与图 2 讨论的辐照过程中溶液中 AChE 抑制率在 4 kGy 时明显增大相吻合。产物 C 是 Acephate 上 N-C 键断裂的产物, 产物 B (O,O,S-三甲基硫代磷酸酯)是 P-N 键断裂形成的, 产物 A 是 P-S 键断裂后经氧化的产物。检测到的无机离子 SO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 和 NH_4^+ 推断分别是 S、P 和 N 元素对应的无机产物。根据检测到的产物, 以及无机离子的种类, 推测 Acephate 的降解发生了 N-C、P-N、P-S 键的断裂, 最终被氧化生成无机离子。

2.4 O_2 饱和条件下 Acephate 的降解过程

关于 Acephate 的降解途径曾有过报道^[9-12], 但

是氧气饱和条件下 Acephate 的 $^{60}Co\gamma$ 辐射降解过程未有报道。由质谱信息推导出相关降解产物后, 结合辐照时产生的活性粒子性质, 以及最终的离子检测结果初步推测出 Acephate 在 O_2 饱和条件下的降解过程如图 4 所示。

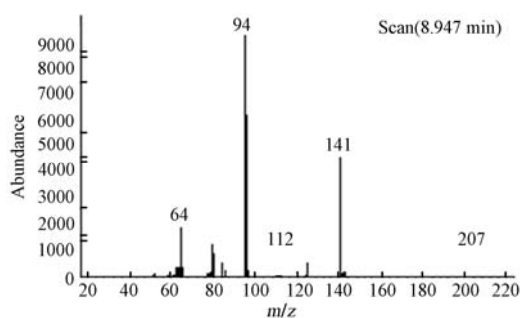


Fig.3 The mass spectrum chart of product C (Methamidophos)

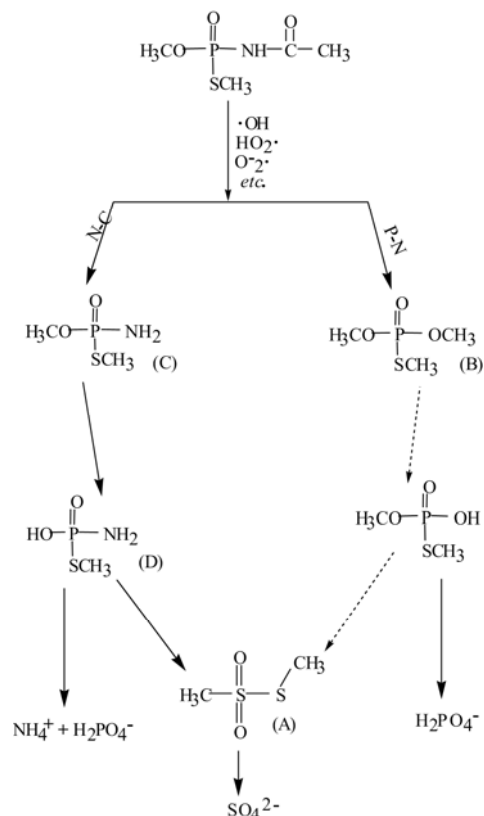


Fig.4 The main radiation degradation route of acephate in oxygen saturated aqueous solution

3 讨论

经过上述实验结果推断出以下结论:

(1) Acephate 在 O_2 饱和的稀水溶液中经 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐照, 可实现有效降解, 其的降解率随吸收剂量的增大而逐渐增加, Acephate 稀水溶液辐照后溶液中生成了 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 和 NH_4^+ 3 种无机离子。

(2) Acephate 经辐照后溶液对 AChE 的抑制率先逐渐增大, 在 4 kGy 时达到最大, 这是因为生成了高毒产物甲胺磷。随着中间产物的进一步降解, 毒性亦逐渐减小, 当吸收剂量达到 16 kGy 时, 溶液的 AChE 抑制率为 0, 证明了 $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐射降解法可有效降解 Acephate, 并将其转换成无毒产物。

(3) 综合 GC-MS 谱图分析结果, 无机离子分析数据, 推测水辐解生成的氧化性自由基 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等会进攻 N-C、P-N 和 P-S 键, 使 Acephate 分子氧化分解, 最后可矿化为无机离子。

参考文献

- 1 习海玲, 韩世同, 左言军. TiO_2 光催化降解乙酰甲胺磷 [J]. 环境化学, 2008, 27(5): 559-564
XI Hailing, HAN Shitong, ZUO Yanjun. Photocatalytic degradation of O, S-dimethyl acetyl phosphoramidothioate [J]. Environmental Chemistry, 2008, 27(5): 559-564

- 2 贺敏, 陶传江, 江辉. 乙酰甲胺磷在水中消解和残留动态研究[J]. 农药科学与管理, 2007, 25(5): 13-16
HE Min, TAO Chuanjiang, JIANG Hui. Study on residue analysis and degradation of acephate in water [J]. Pesticide Science and Administration, 2007, 25(5): 13-16
- 3 Guilhermino L, Lopes M C, Carvalho A P, *et al*. Inhibition of acetylcholinesterase activity as effect criterion in acute tests with juvenile daphnia magna [J]. Chemosphere, 1996, 32(4): 727-738
- 4 周丽, 张义喜, 石年. 甲胺磷与乙酰甲胺磷对乙酰胆碱酯酶毒效应的比较[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2002, 20(6): 405-408
ZHOU Li, ZHANG Yixi, SHI Nian. Comparison of the toxic effect of methamidophos and acephate on acetylcholinesterase [J]. Chin J Ind Hyg Occup Dis, 2002, 20(6): 405-408
- 5 顾颖, 王雨轩, 王斌, 等. 6 种农药对乙酰胆碱酯酶活性的体外毒性效应 [J]. 农村生态环境, 2005, 21(2): 70-73
GU Ying, WANG Yuxuan, WANG Bin, *et al*. In vitro test for toxicity of six pesticides on acetylcholinesterase activity [J]. Rural Eco-Environment, 2005, 21(2): 70-73
- 6 GB/T5009. 1999-2003, 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留量的快速检测[S]
GB/T5009. 1999-2003, Rapid determination for organophosphate and carbamate pesticide residues in vegetable [S]
- 7 斯沃罗 A J 著, 陈文琇, 贾海顺, 包华影译. 辐射化学导论[M]. 北京: 原子能出版社, 1985: P160-161
Swallow A J, Interpreted by CHEN Wenxiu, JIA Haishun, BAO Huaying. Radiation Chemistry Introduction [M]. Beijing: The Atomic Energy Press, 1985: P160-161
- 8 Ashok K Sing, Tom White, Dina Spassova, *et al*. Physicochemical molecular orbital and electronic properties of acephate and methamidophos [J]. Comp Biochem Physiol, 1998, 119(1): 107-117
- 9 Sanz-Asensio J. Behavior of acephate and its metabolite methamidophos in apple sample [J]. Chroma, 1999, 49(3/4): 153-159
- 10 George F, Antonious, John C. Snyder. Residues and half-lives of acephate, methamidophos, and pirimiphos-methyl in leaves and fruit of greenhouse-grown tomatoes [J]. Envi Cont Toxi, 1994, 52(1): 141-148
- 11 Frank R, Ritcey G, Braun H E, *et al*. Disappearance of acephate residues from benas, carrots, celery, lettuce, peppers, potatoes, strawberries, and tomatoes [J]. Economic

- and Entomol, 1984, 77(5): 110-115
- 12 Nand K Narain, Hanif M, Latheef M A, *et al.* Residues of acephate in three home garden vegetables [J]. *Anal.* 1980, 13(3): 213-217

The investigation of acephate degradation in oxygen saturated aqueous solution by ^{60}Co γ -irradiation

GAO Huiyu LIU Yuanxia BAO Huaying

(College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

ABSTRACT The radiolytical degradation of acephate in oxygen-saturated aqueous solution was studied by ^{60}Co γ -irradiation. The inhibition ratio of acetyl cholinesterase (AChE) was measured to investigate the toxicity of acephate solutions saturated with oxygen before and after irradiation with different absorbed doses. Furthermore, the degraded products of acephate were analyzed by HPLC, IC and GC-MS, respectively. The ^{60}Co γ -radiation degradation route of acephate in oxygen-saturated aqueous solution can be preliminarily deduced by inspecting the degradation degree of acephate molecules, the concentration inorganic ions in solution and the molecular structure of degraded products with the toxicity.

KEYWORDS Acephate, Radiation degradation, Organophosphorus pesticide

CLC O644.22, X592, X52