

^{60}Co γ 射线辐照降解吡虫啉稀水溶液

黄臻 刘远霞 包华影

(北京师范大学化学学院 北京 100875)

摘要 采用 ^{60}Co γ 射线辐照降解吡虫啉稀水溶液, 并对辐照前后的水样进行高效液相色谱 (HPLC)、离子色谱 (IC) 和高效液相色谱-质谱联用 (HPLC-MS) 等检测。实验结果表明, 吡虫啉的降解率随吸收剂量的增大而不断增大, 当吸收剂量为 1.56 kGy 时, 降解率达到 100%; 吡虫啉的辐照降解产物包括 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 四种无机产物, 2-chloro-5-imidazol-1-ylmethyl-pyridine、1-(6-chloro-pyridin-3-ylmethyl)-1,3-dihydro-imidazol-2-ylideneamine、单羟基化吡虫啉和双羟基化吡虫啉 4 种有机产物。强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 容易进攻吡虫啉分子中的 C=N 键、N-N 键、C-Cl 键以及亚甲基中的 C-H 键。

关键词 吡虫啉, ^{60}Co γ 射线, 辐照降解, 降解机理

中图分类号 TL13

吡虫啉 (Imidacloprid) 是新烟碱类杀虫剂中主要的代表物, 其化学式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_2$, 化学名称为 1-(6-氯-3-吡啶基甲基)-N-硝基咪唑-2-亚胺, 化学结构如图 1 所示。新烟碱类杀虫剂源于天然农药烟碱, 能够选择性地与昆虫的烟碱型乙酰胆碱受体 (nAChRs) 结合, 不断产生刺激, 且不被乙酰胆碱酯酶消除, 能够破坏昆虫的正常中枢神经系统, 最终造成其整体性的损伤直至死亡^[1,2]。目前这类杀虫剂已占据了世界杀虫剂市场份额的 20% 左右, 使用量仍逐年增加, 成为了继有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯之后的第四大类杀虫剂^[3,4]。

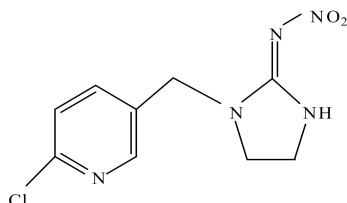


图 1 吡虫啉的化学结构式
Fig.1 Structure of imidacloprid

吡虫啉 1991 年进入市场, 并成为了应用范围最广的杀虫剂之一, 被广泛应用于防治刺吸式口器害虫, 包括蚜虫类、粉虱、潜叶蛾和甲虫等^[5]。由于吡虫啉水溶性较好 (溶解度为 0.58 g/L, 20℃), 难挥发, 热稳定性好, 在自然水体中不易发生水解和太阳光光解, 而且使用过程中容易通过农业用水或雨水的冲刷进入地表水或地下水体系, 所以吡虫

啉容易在自然水体中长期存在和不断积累^[6,7]。目前, 许多国家农业种植区的水体和城镇的水体中都检测出了浓度超标的吡虫啉成分, 吡虫啉造成的水体污染问题也引发了人们的高度关注^[8,9]。随着研究人员对吡虫啉的作用机制和毒性的深入研究还发现, 吡虫啉会严重地影响动物的内分泌系统和生殖系统, 是一种疑似的内分泌干扰物^[10-12]。因此, 寻找安全有效的去除水中吡虫啉的方法是十分必要和迫切的。

已报道的去除水中吡虫啉的方法主要有物理法、微生物法和化学法。物理法包括吸附法^[13]和纳滤法^[14], 可将水相中的吡虫啉转移至其他相中。微生物法是利用筛选和培育出的有降解能力的菌株降低水中吡虫啉的浓度^[15]。化学法主要是采用高级氧化法, 例如光催化氧化法^[16]、光电催化氧化法^[6]、湿式催化氧化法^[17]和臭氧氧化法^[18]等降解水中吡虫啉, 其原理是体系中能够生成具有强氧化性的活性粒子 (如 $\cdot\text{OH}$), 这些活性粒子能够与水中的吡虫啉发生反应而使之降解, 达到去除的目的。

近年来, 电离辐射技术凭借降解效率高、适用范围广、不会引起二次污染等独特优势, 在污染物降解和污水处理方面的应用越来越引人关注。电离辐射与高级氧化技术类似, 水辐解也可生成一定量的强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 达到降解污染物的目的^[19-21]。

根据已报道的高级氧化法降解吡虫啉的研究结

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20973026) 资助

第一作者: 黄臻, 女, 1987 年 9 月出生, 2010 年 7 月毕业于北京师范大学, 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 2013-05-21, 修回 2013-07-24

果和电离辐射法的特点可知,利用电离辐射法降解水中吡虫啉是可行的,并且相关研究尚未见有报道。本文采用 ^{60}Co γ 射线辐照法处理 N_2O 饱和的吡虫啉稀水溶液,研究吡虫啉的降解效果,分析降解产物,并初步推断吡虫啉的辐射降解机理。

1 实验材料与方法

1.1 试剂与仪器

吡虫啉(Imidacloprid),纯度 $\geq 98\%$,上海西格玛奥德里奇贸易有限公司。高纯 N_2O ,纯度95%,北京普瑞克斯实用气体有限公司。实验中配制溶液用水均为经过 Milli-Q 处理后的超纯水(电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.1.1 ^{60}Co γ 射线源 北京师范大学单栅板状源。高效液相色谱仪(HPLC):安捷伦 1260 系列。离子色谱仪(IC):DX-600IC 型色谱仪,美国戴安公司。高效液相色谱-质谱联用仪(HPLC-MS):HPLC:安捷伦 1200 系列;MS:micrOTOF-Q II 10260 串联四级杆质谱仪。精密 pH 计:PHSJ-3F 型 pH 计,上海精密科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 ^{60}Co γ 射线辐照 配制一定浓度的吡虫啉稀水溶液,并鼓泡充 N_2O 30 min 至饱和,置于 ^{60}Co γ 射线辐照场中进行辐照,使用 Fricke 剂量计标定该位置的剂量率。

1.2.2 高效液相色谱(HPLC)检测 流动相为乙腈:水(体积比)=35:65,流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。色谱柱为 Diomand C18($5\text{ }\mu\text{m}\times 200\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$),柱温为 25°C ,进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$,检测波长为 270 nm 。吡虫啉在高效液相色谱中的保留时间为 5.2 min 。以吡虫啉色谱峰的峰面积对浓度作图,得到图 2。由图 2 可知,浓度与峰面积之间具有良好的线性关系,线性方程为 $Y=81.96 X-6.744$,($R=0.999$)。因此,根据此线性关系可由峰面积求算吡虫啉的浓度,进而根据式(1)可计算出吡虫啉的降解率。

$$\text{降解率}=[(C_0-C_i)/C_0]\times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_i 分别为辐照前后溶液中吡虫啉的浓度。

1.2.3 离子色谱(IC)检测 检测阴离子使用 IonPacAS11($4\text{ mm}\times 250\text{ mm}$)色谱柱;洗脱液为 $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液和超纯水,采用梯度洗脱,流速为 $1.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;数据采集时间为 9 min ;进样

量为 $20\text{ }\mu\text{L}$ 。检测阳离子使用 IonPac-CS12A($4\text{ mm}\times 250\text{ mm}$)色谱柱;洗脱液为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲磺酸溶液,采用等梯度洗脱,流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;采集数据的时间为 9.5 min ;进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$ 。

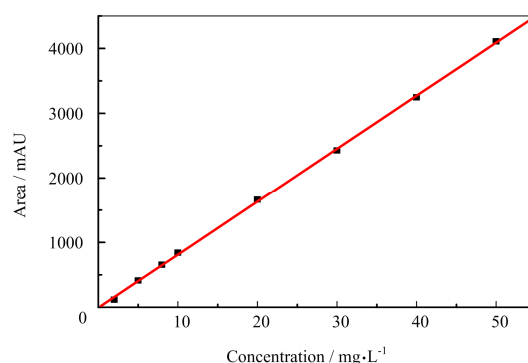


图2 吡虫啉色谱峰的峰面积与其浓度的关系
Fig.2 Relationship between the chromatographic peak area with imidacloprid concentration

1.2.4 高效液相色谱-质谱联用检测 HPLC:流动相乙腈:水(体积比)=35:65;流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;色谱柱为 Diomand C18($5\text{ }\mu\text{m}\times 200\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$),柱温为 25°C ;进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$;检测波长为 270 nm 。MS:采用电喷雾离子源的正离子模式,毛细管电压为 3.5 kV 。

2 结果与讨论

2.1 吡虫啉的降解效果

^{60}Co γ 射线辐照初始浓度为 $1.92\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 N_2O 饱和的吡虫啉稀水溶液($\text{pH}=7.01$)时,水分子先与高能射线作用,发生辐解,按反应式(2)产生 $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 和 H 三种活性粒子^[22]。

反应式括号中的数值为各产物的辐射化学产额(G 值),单位为 $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ ^[23,24]。

N_2O 为有效的 e_{aq}^- 清除剂,在合适的吡虫啉浓度和吸收剂量下,它将 e_{aq}^- 全部转化为 $\cdot\text{OH}$,使 $\cdot\text{OH}$ 化学产额提高了一倍,为 $0.55\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ [见反应式(3)]^[23]。同时,由于 H 的化学产额较小,仅为 $\cdot\text{OH}$ 产额的10%左右。因此,溶液中主要与吡虫啉发生反应的活性粒子为 $\cdot\text{OH}$ 。

以计算求得的吡虫啉的降解率对吸收剂量作图,得到图 3。由图 3 可知,吡虫啉的降解率随吸收剂量的增大而快速增大;当吸收剂量为 0.78 kGy 时,根据计算求得降解率为 91.3% ;当吸收剂量为 1.56 kGy 时,降解率达到 100% 。这说明水辐解产生的 $\cdot\text{OH}$ 能够有效地降解稀水溶液中的吡虫啉。

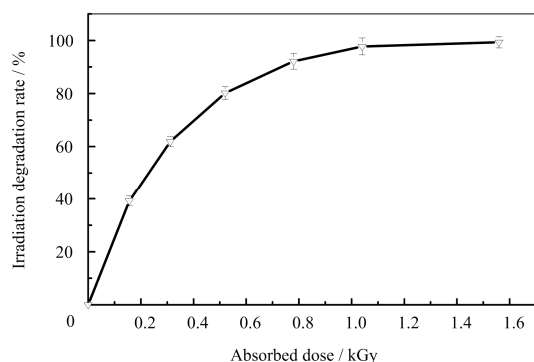
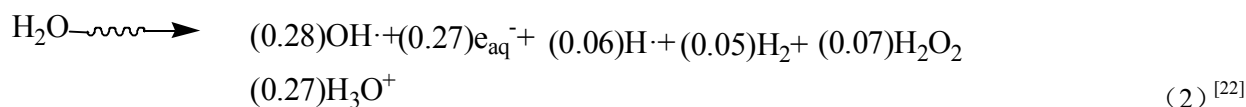


图3 吡虫啉降解率随吸收剂量的变化(吡虫啉初始浓度 $=1.96 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, N_2O 饱和, $\text{pH} = 7.01$)

Fig.3 Imidacloprid degradation rate vs. absorbed doses (initial concentration of imidacloprid is $1.96 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, N_2O -saturated, $\text{pH} = 7.01$)

进一步测定不同吸收剂量下辐照后溶液的 pH 值。由表 1 数据可知, 随吸收剂量的增加, 溶液的 pH 值小幅降低。当吸收剂量为 1.56 kGy 时, 溶液的 pH 值由原来的 7.01 降至 6.38, 仍接近中性。这说明吡虫啉在辐照降解过程中没有产生大量酸性物质。因此, 辐照后溶液的 pH 值不会影响 $\cdot\text{OH}$ 的化学产额。

表1 N_2O 饱和的吡虫啉稀水溶液 pH 值随吸收剂量的变化
Table 1 Changes in pH values of N_2O saturated imidacloprid dilute aqueous solution vs. absorbed dose

吸收剂量 / kGy Absorbed doses	pH 值 pH value
0	7.01
0.156	6.85
0.31	6.67
0.52	6.52
0.78	6.44
1.04	6.42
1.56	6.38

2.2 降解产物分析

2.2.1 无机产物 对辐照前后 N_2O 饱和的吡虫啉稀水溶液进行离子色谱检测发现, 辐照后的溶液中生成 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 四种无机离子。溶液

中生成的无机离子的浓度和吡虫啉的剩余浓度与吸收剂量的关系如图 4 所示。由图 4 可知, 当吸收剂量不断增大时, 溶液中吡虫啉的剩余浓度快速降低, 同时 Cl^- 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的浓度逐渐增大; 然而 NO_2^- 在低吸收剂量下生成后, 其浓度基本保持不变, 且远小于其他 3 种无机离子。当吸收剂量低于 0.31 kGy 时, Cl^- 浓度较大, 其他 3 种含 N 无机离子的浓度较低且数值相近; 当吸收剂量高于 0.31 kGy 时, 4 种无机离子浓度的大小依次为 $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_2^-$ 。其中 NO_2^- 浓度高于 NO_3^- , 推测这可能是由两方面原因造成的: (1) NO_2^- 本身性质不稳定, 易发生歧化反应; (2) 氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 可与 NO_2^- 反应, 将其转化为 NO_3^- [24]。

对 Cl^- 浓度和总无机氮离子浓度 (3 种含氮无机离子浓度之和) 分析发现, 当吸收剂量为 1.56 kGy 时, 溶液中吡虫啉的降解率达到 100%, 但此时溶液中 Cl^- 浓度为 $1.61 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 是已降解吡虫啉中 Cl 元素浓度理论值 ($1.96 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 82.1%; 总无机氮离子浓度为 $9.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 是已降解吡虫啉中氮元素浓度理论值 ($9.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 9.9%。由以上浓度数值及其大小顺序可知: (1) Cl^- 的浓度不仅大于 3 种含氮无机离子各自的浓度, 还大于它们的浓度之和, 这说明吡虫啉分子中 C-Cl 键比含氮化学键更容易被 $\cdot\text{OH}$ 进攻而发生断裂; 大部分 Cl 原子在吡虫啉的羟基降解过程中能够被转化为 Cl^- , 但仍有少量以有机形式存在; 相比之下, 只有少量的 N 原子转化为无机离子形式; (2) 由于 Cl^- 浓度和总无机氮离子的浓度均小于已降解吡虫啉中各自元素浓度的理论值, 可推测出 $\cdot\text{OH}$ 除了进攻 C-Cl 键和含氮化学键外, 还能通过进攻分子中的其他位置使吡虫啉发生降解。

此研究中检测出的无机离子种类及其之间的浓度关系与已报道的使用 TiO_2 和 Fenton 试剂联合光催化降解吡虫啉所得到的结果基本一致 [25]。比较光催化法和电离辐照法降解吡虫啉的结果后发现, 当吡虫啉降解率均达 100% 时, 通过电离辐照法生成的 Cl^- 浓度是光催化法的两倍, 这说明电离辐照法的脱氯能力可能更高, 更有利于水溶液中吡虫啉的降解。

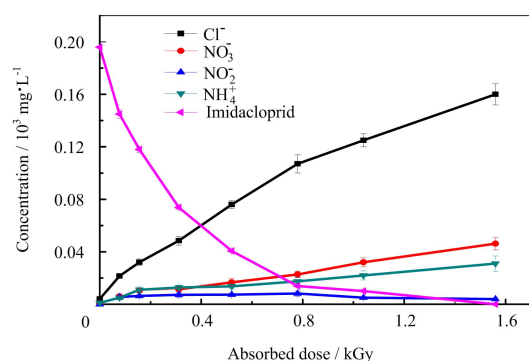


图4 剩余吡虫啉浓度和无机离子的浓度随吸收剂量的变化
吡虫啉初始浓度= $1.96 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, N_2O 饱和, $\text{pH} = 7.01$

Fig.4 Residual concentration of imidacloprid and concentration of inorganic ions vs. the absorbed doses
(initial concentration of imidacloprid is $1.96 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, N_2O -saturated, $\text{pH} = 7.01$)

2.2.2 有机产物 采用 HPLC-MS 方法对吡虫啉的有机降解产物进行分析, 所得结果见图 5。图 5 中列出了检测到的保留时间分别为 4.8 min、7.9 min、9.3 min 和 10.3 min 的四种降解产物的质谱信息, 分别为: $m/z = 209[\text{M}+\text{H}]^+$, $m/z = 194[\text{M}+\text{H}]^+$, $m/z = 288[\text{M}+\text{H}]^+$ 和 $m/z = 272[\text{M}+\text{H}]^+$ 。通过解析质谱谱图初步推测出这 4 种产物的化学结构式 (见表 2)。

产物 1 是脱去硝基后的吡虫啉。产物 3 和产物 4 分别是单羟基化的吡虫啉和双羟基化的吡虫啉, 并各自有 3 种同分异构体。据文献报道^[16], 在光催化降解法和臭氧氧化法^[18]降解吡虫啉的研究中也检测到了此产物 3 和 4。然而, 产物 2 是吡虫啉分子中脱去了硝基亚胺基团后生成的产物, 是目前已有的吡虫啉研究中尚未有文献报道的一种新降解产物。

已有关于吡虫啉及其代谢产物毒性研究的结果表明, 产物 1 是吡虫啉在环境中和生物体内产生的主要代谢产物之一, 其毒性与吡虫啉相近 (LD_{50} 值为 $450 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (成年鼠), LD_{50} 值为 $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (幼鼠)), 而单羟基化的吡虫啉 (产物 3) 和双羟基化的吡虫啉 (产物 4) 的毒性大大降低, 接近于无毒^[26]。产物 2 作为新发现的吡虫啉的降解产物, 其毒性尚不明确, 但是它在结构上已经脱去了吡虫啉分子中会与 nAChRs 结合的主要药效基团--硝基亚胺基团^[2], 故推测产物 2 的毒性也可能低于吡虫啉。因此, 通过对各产物毒性的分析可推测辐照后的 N_2O 饱和体系中吡虫啉稀水溶液的生物毒性可能会降低。

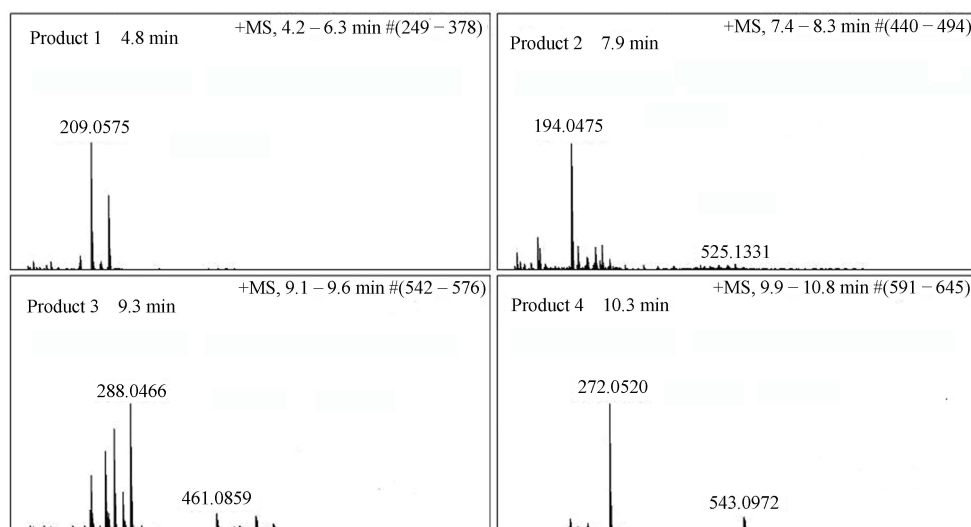
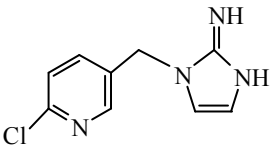
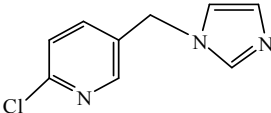
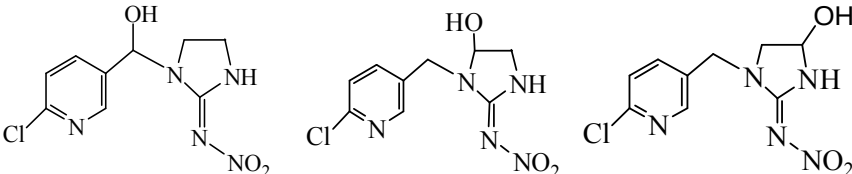
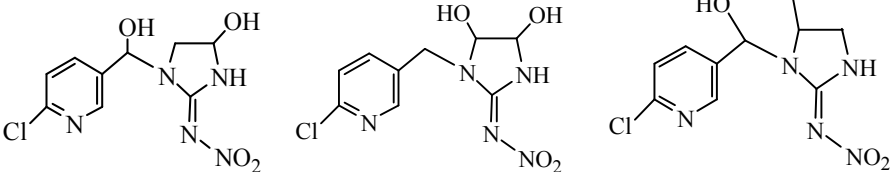


图5 吡虫啉降解产物的质谱图: 吡虫啉初始浓度为 $1.96 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, N_2O 饱和, 吸收剂量为 1.56 kGy

Fig.5 Mass spectra of imidacloprid degradation products:
initial concentration of imidacloprid is $1.96 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, N_2O -saturated, absorbed dose is 1.56 kGy

表 2 推测的 N_2O 饱和体系中吡虫啉降解产物的化学结构式
Table 2 Inferred chemical structures of imidacloprid degradation products in N_2O saturated system

产物 Products	保留时间 / min Retention time	化学结构 Chemical structures
1	4.2–6.3	 1-(6-chloro-pyridin-3-ylmethyl)-1,3-dihydro-imidazol-2-ylideneamine (Olefin desnitro imidacloprid)
2	7.4–8.3	 2-chloro-5-imidazol-1-ylmethyl-pyridine
3	9.1–9.6	 (a) (b) (c) Mono-hydroxyl imidacloprid
4	9.9–10.8	 (a) (b) (c) Double-hydroxyl imidacloprid

2.3 降解机理推导

综合以上实验结果以及 $\cdot\text{OH}$ 的性质,初步推导本研究体系中吡虫啉的降解机理如图4所示。首先,亲电性的 $\cdot\text{OH}$ 可按途径(1)进攻吡虫啉分子中与硝基相连的显负电性的N原子,使N-N键发生断裂生成去硝基产物,脱去一个 NO_2^- ,同时 $\cdot\text{OH}$ 进一步进攻五元环中亚甲基的C-H键,发生抽氢反应,进而生成产物1。又由于 $\cdot\text{OH}$ 具有较强的氧化性,所以从吡虫啉分子中脱下来的 NO_2^- 易被氧化为 NO_3^- ,这与离子色谱中检测出的 NO_3^- 浓度远高于 NO_2^- 浓度的关系相吻合。产物2可能有两种生成途径:(1)由于硝基是强吸电子基团,使 $\text{C}=\text{N}-\text{NO}_2$ 的共振结构式为 $\text{C}^+-\text{N}=\text{N}(\text{O})-\text{O}^-$,所以亲电性的 $\cdot\text{OH}$ 可以按途径(3)直接进攻其中显负电性的N

原子,使 $\text{C}=\text{N}$ 发生断裂,重排后生成产物2;(2) $\cdot\text{OH}$ 按照途径(4)与产物1中的 $\text{C}=\text{N}$ 发生加成反应,经重排后生成产物2。产物3是单羟基化的吡虫啉,是 $\cdot\text{OH}$ 进攻吡虫啉分子中亚甲基的C-H键后形成的,发生的是取代反应,生成三种同分异构体。产物4是双羟基化的吡虫啉,可能通过两种途径生成:(1)经过途径(5)在单羟基取代产物的基础之上再次发生了 $\cdot\text{OH}$ 进攻亚甲基的取代反应;(2)两个 $\cdot\text{OH}$ 按途径(6)同时与分子中的两个亚甲基C-H键发生取代反应。

3 结论

^{60}Co γ 射线辐照法能够有效降解 N_2O 饱和的稀水溶液中的吡虫啉,当吸收剂量为1.56 kGy时,吡

虫啉的降解率可达到 100%。辐照后的吡虫啉稀水溶液中生成 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 四种无机离子和 4 种有机产物, 包括 2-chloro-5-imidazol-1-ylmethyl-pyridine、1-(6-chloro-pyridin-3-ylmethyl)-1,3-dihydro-imidazol-2-ylideneamine、单羟基化的吡虫啉和双羟基化的吡虫啉。当吸收剂量在 0.31

~1.56kGy 范围内时, 四种无机离子的浓度大小依次为 $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_2^-$ 。由实验结果推导出吡虫啉的主要降解机理为: 强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 容易进攻吡虫啉分子中的 $\text{C}=\text{N}$ 键、 $\text{N}-\text{N}$ 键、 $\text{C}-\text{Cl}$ 键以及亚甲基中的 $\text{C}-\text{H}$ 键, 能够有效地破坏吡虫啉原有的化学结构, 可达到有效降解水中吡虫啉的目的。

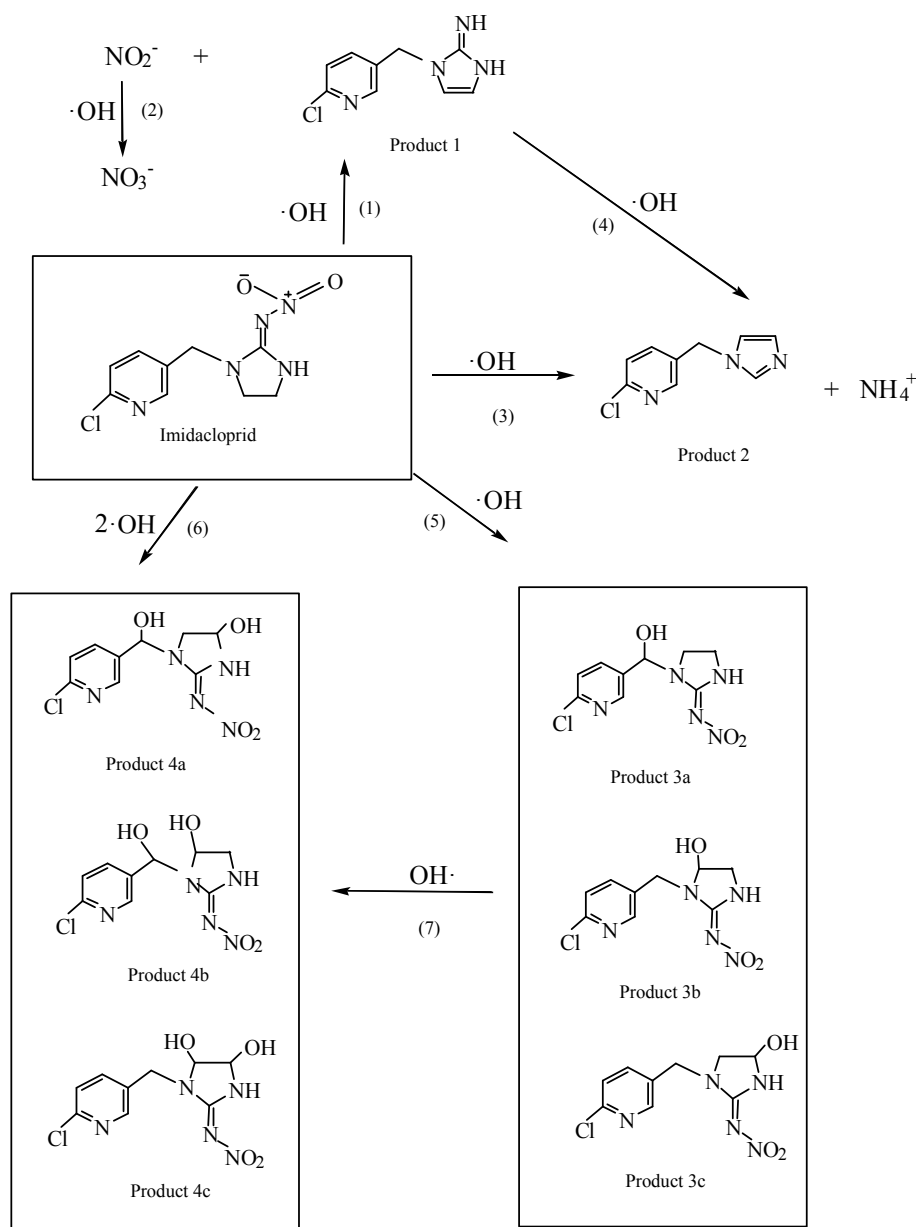


图 6 N_2O 饱和体系中吡虫啉的辐照降解机理
Fig.6 Irradiation degradation mechanism of imidacloprid in N_2O saturated system

参考文献

- Salgado V L, Saar R. Desensitizing and non-desensitizing subtypes of α -bungaro-toxinsensitive nicotinic acetylcholine receptors in cock-roach neurons [J]. Journal of Insect Physiology, 2004, **50**: 867-879
- Tan J, Galligan J J, Holling worth R M. Agonist actions of neonicotinoids on nicotinic acetylcholine receptors expressed by cockroach neurons [J]. Neurotoxicology,

- 2007, **28**: 829–842
- 3 Tomizawa M, Casida J E. Selective toxicity of neonicotinoids attributable to specificity of insect and mammalian nicotinic receptors [J]. *Annual Review of Entomology*, 2003, **48**: 339–364
- 4 Jeschke P, Nauen R. Neonicotinoids from zero to hero in insecticide chemistry [J]. *Pest Management Science*, 2008, **64**: 1084–1098
- 5 Bayer A G. Bewahrter Wirkstoff imidacloprid mit neuen Eigenschaften-Schutzschild gegen Stress [J]. *Bayer Report*, 2006, 2: 18–21
- 6 Philippidis N, Sotiropoulos S, Efstathiou A, *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid using TiO_2/Ti electrodes [J]. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, **204**: 129–136
- 7 Malato S, Blanco J, Caceres J, *et al.* Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO_2 using solar energy [J]. *Catalysis Today*, 2002, **76**: 209–220
- 8 Gupta S, Gajbhiye V T, Kalpana Agnihotri N P. Leaching behavior of imidacloprid formulations in soil [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002, **68**: 502–508
- 9 Malato S, Caceres J, Agüera A, *et al.* Degradation of imidacloprid in water by photo-Fenton and TiO_2 photocatalysis at a solar pilot plant: a comparative study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(21): 4359–4366
- 10 Upasana Kapoor, Srivastava M K, Srivastava L P. Toxicological impact of technical imidacloprid on ovarian morphology, hormones and antioxidant enzymes in female rats [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2011, **49** (12): 3086–3089
- 11 Berny P J, Florence B, Bernadette V, *et al.* Evaluation of the toxicity of imidacloprid in wild birds. A new high performance thin layer chromatography method for the analysis of liver and crop samples in suspected poisoning cases [J]. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 1999, 22: 1547–1559
- 12 Fei Ding, Bin Yue Han, Wei Liu, *et al.* Interaction of Imidacloprid with Hemoglobin by Fluorescence and Circular Dichroism [J]. *Journal of Fluorescence*, 2010 **20**: 753–762
- 13 魏艳彪, 钱丽颖, 李永铿, 等. 大孔树脂对吡虫啉的吸附性能研究 [J]. *食品工业*, 2011, **1**: 11–14
- WEI Yanbiao, QIAN Liying, LI Yongkeng, *et al.* The study on adsorption of imidacloprid by macroporous resin [J]. *The Food Industry*, 2011, **1**: 11–14
- 14 杨青, 张林生, 李月中, 等. 纳滤预处理吡虫啉农药废水的实验 [J]. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2008, **24**(6): 1046–1052
- YANG Qing, ZHANG Linsheng, LI Yuezhong, *et al.* Pretreatment of imidacloprid pesticide wastewater with nanofiltration membrane technics [J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science)*, 2008, **24**(6): 1046–1052
- 15 李昌春, 魏先敏, 周子燕, 等. 微生物对两种农药降解的初步研究 [J]. *安徽农业科学*, 2007, **35**(35): 11598–11622
- LI Changchun, WEI Xianyan, ZHOU Ziyan, *et al.* Preliminary Study on the degradation of microorganism on 2 kinds of pesticides [J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2007, **35**(35): 11598–11622
- 16 Romina Zabar, Tilen Komel, Jure Fabjan, *et al.* Photocatalytic degradation with immobilized TiO_2 of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin [J]. *Chemosphere*, 2012, **89**: 293–301
- 17 赵彬侠, 张小里, 刘林学. 湿式过氧化氢氧化法处理吡虫啉农药废水的研究 [J]. *上海环境科学*, 2008, **27**(3): 108–116
- ZHAO Binxia, ZHANG Xiaoli, LIU Linxue. A study on wet peroxide oxidation for treatment of pesticide wastewater from imidacloprid production [J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2008, **27**(3): 108–116
- 18 Marc Bourgin, Frederic Violleau, Laurent Debrauwer, *et al.* Ozonation of imidacloprid in aqueous solutions: Reaction monitoring and identification of degradation product [J]. *Hazardous Materials*, 2011, **90**: 60–68
- 19 Chaychian M, Al-Sheikly M, Silverman J, *et al.* The mechanisms of removal of heavy metals from water by radiation [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1998, **53**(2): 145–150
- 20 Sanchez M, Wolfger H, Getoff N. Radiation-induced degradation of 4-chloroaniline in aqueous solution [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, **65**: 611–620
- 21 Solpan D, Olgun G Uven. Decoloration and degradation of some textile dyes by gamma [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, **65**: 549–558
- 22 Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical

- review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}_2\cdot$) in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, **17**: 513–886
- 23 Kozicki M, Filipeczak K, Rosiak J M. Reactions of hydroxyl radicals, H atoms and hydrated electrons with N, N'-methylenebisacrylamide in aqueous solution. A pulse radiolysis study [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, **68**: 827–835
- 24 Logager T, Sehested K. Formation and Decay of Peroxynitrous Acid: A Pulse Radiolysis Study [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, **97**: 6664–6669
- 25 Kitsiou V, Filippidis N, Mantzavinos D, *et al.* Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **86**: 27–35
- 26 Chao S L, Casida J E. Interaction of Imidacloprid Metabolites and Analogs with the Nicotinic Acetylcholine Receptor of Mouse Brain in Relation to Toxicity [J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 1997, **58**: 77–88

^{60}Co γ -ray irradiation degradation of dilute aqueous solution of imidacloprid

HUANG Zhen LIU Yuanxia BAO Huaying

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

ABSTRACT Degradation of imidacloprid in dilute aqueous solution irradiated by ^{60}Co γ -ray was studied. The samples before and after irradiation were detected by high performance liquid chromatography (HPLC), ion chromatography (IC) and high performance liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS). The experimental results show that the degradation rate increases gradually with the absorbed dose and reach 100% at the absorbed dose of 1.56 kGy. Imidacloprid irradiation degradation products include four kinds of inorganic ions of Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , and NH_4^+ and four kinds of organic products of 2-chloro-5-imidazol-1-ylmethyl-pyridine, 1-(6-chloro-pyridin-3-ylmethyl)-1,3-dihydro-imidazol-2-ylideneamine, mono-hydroxylated imidacloprid and double-hydroxylated imidacloprid. Oxidative free radicals $\cdot\text{OH}$ could attack C–Cl bond, N–N bond, C=N bond and C–H bond of imidacloprid molecule easily.

KEYWORDS Imidacloprid, ^{60}Co γ -ray, Irradiation degradation, Degradation mechanism

CLC TL13