

拟除虫菊酯类农药光降解的研究进展^①

李亚平, 胡艳芳, 杨凡昌, 颜冬云*, 刘娜

(青岛大学化学化工与环境学院, 山东青岛 266071)

摘要: 拟除虫菊酯类农药的广泛使用, 引起的环境问题及农业生产与日常生活中的安全问题日益突出。本文综述了拟除虫菊酯类农药的光降解行为, 包括自然光照降解、紫外光照降解、光催化降解、光照下的微生物降解及辐照降解; 探讨了影响光降解的因素, 如光照强度、pH、氧气、溶剂、金属离子、腐殖质, 及与其他农药的交互作用等。最后, 总结了拟除虫菊酯类农药的光降解机理。

关键词: 拟除虫菊酯类农药; 光降解; 影响因素

中图分类号: X592

拟除虫菊酯类(pyrethroids)农药是 20 世纪 70 年代根据菊科植物花序中的天然除虫菊酯模拟合成的一类仿生杀虫剂, 具有高效、低毒、易分解、安全系数高等优点, 广泛用于农林害虫、家用卫生及畜禽养殖害虫防治、食品贮藏等领域, 占世界杀虫剂市场份额的 20%。该类农药分为两类: 不含 α -氰基的型, 如联苯菊酯、氯菊酯、氰菊酯等; 含 α -氰基的型, 如顺式氰戊菊酯、甲氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯等。随着拟除虫菊酯类农药的大量使用, 其对环境的影响逐渐显现, 空气^[1]、底泥^[2-3]、土壤^[4]、作物^[5]、果蔬^[6]中均能检测到。研究发现, 拟除虫菊酯类农药具有致癌、致畸、致突变的潜在威胁^[7]。因此, 研究拟除虫菊酯类农药的残留降解动态, 对保障人体健康与生态环境的安全意义重大, 已成为国内外学者广泛关注的焦点^[8-10]。

拟除虫菊酯类农药在环境中的降解方式包括生物降解和非生物降解。生物降解, 是指通过生物(植物、动物和微生物)自身的活动与代谢, 将大分子有机物(农药)转化成小分子化合物的过程, 其中最主要的降解方式是微生物降解。微生物降解具有成本低、无二次污染等优点, 但是它易受环境等因素的影响, 不好控制、不利于在食品中应用。非生物降解, 是由一些非生物因子, 如光、热、水、环境中的化学物质等的影响而引起的大分子有机物发生降解的过程, 其中最主要的降解方式是光化学降解。由于太阳入射到地球表面的光线波长 $\lambda \geq 286.3 \text{ nm}$, 其紫外部分(290 ~ 400 nm)

能够提供足够的能量, 使有机物的大部分共价键断裂, 最终生成 CO_2 、 H_2O 及其他的离子, 如 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、卤素等^[11-12], 从而使农药发生降解, 即光化学降解。目前, 在拟除虫菊酯类农药降解方面已积累了较丰富的资料, 主要涉及: 苯醚菊酯、胺菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯等^[13-14]。本文就拟除虫菊酯类农药的光降解行为及影响因素研究进展进行了综述, 以为促进该类农药在生态环境中的降解转化研究提供参考依据。

1 拟除虫菊酯类农药的光降解行为

1.1 自然光照降解

当喷洒拟除虫菊酯后, 该类农药会存在于植物表面、大气、土壤以及水体中, 无论是残留在哪个界面上, 均能在太阳光的辐射下进行降解反应, 这是农药在环境中最直接也是最有效的降解方式。季静^[5]观察菠菜、白菜、豆角、韭菜中残留的溴氰菊酯以及氰戊菊酯农药, 发现经过 24 h 的自然光照, 溴氰菊酯在 4 种蔬菜中的降解率分别为 28.2%、41.1%、17.2%、26.0%, 氰戊菊酯在 4 种蔬菜中的降解率分别为 23.4%、45.4%、38.2%、28.3%。殷丽丽^[6]按照一次施药多次采样的方法, 于 4 月下旬、5 月下旬及 8 月中旬喷施 2.5 g/kg 溴氰菊酯, 对其在鸭梨果实中的残留降解动态进行研究, 结果表明: 在不同的喷药时期, 其降解半衰期($T_{1/2}$)存在差异, 分别为 8.58、8.04、7.05 天。Liu 等^[15]模拟自然光照下溴氰菊酯和

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2012DQ013)与国家自然科学基金项目(31400371)资助。

* 通讯作者(yandongyun666@hotmail.com)

作者简介: 李亚平(1989—), 女, 山东菏泽人, 硕士研究生, 主要从事环境化学研究。E-mail: lyp5970782@163.com

氰戊菊酯的降解过程,发现其降解遵循一级动力学规律。拟除虫菊酯类农药(相比于有机氯类农药)在自然光照下降解率高、半衰期短,有利于在作物中防治病虫害。由此,不同的农药在相同环境中的降解以及同种农药在不同环境中的降解均不同,且农作物的多次采收性决定采收间隔期较短,农药易于残留于农产品中,故如何在高效杀虫的情况下,选择低残留的农药是保障食品安全的关键环节。董强等^[16]研究了苹果生长过程中拟除虫菊酯类农药的降解规律,发现苹果中 3 种拟除虫菊酯类农药随着时间的推移呈下降趋势,残留量呈现出的趋势为:甲氰菊酯>氯氰菊酯>溴氰菊酯,降解速率:氯氰菊酯>溴氰菊酯>甲氰菊酯。从农药残留控制角度出发,苹果应优选氯氰菊酯农药。在生产实践中,由于拟除虫菊酯类农药的毒性低,不能有效杀死害虫,一般会加入增效剂以提高农药的毒力和药效。八氯二丙醚就是一种常用的增效剂。刘海芳^[17]在自然光照下进行拟除虫菊酯增效剂八氯二丙醚的田间降解实验,结果表明龙井 43 不同部位(一芽二叶、三四叶)八氯二丙醚的残留量随着时间的延长而逐渐减少,喷施农药 21 天后其去除率达 95.9% 以上。

1.2 紫外光照降解

日光是降解农药最直接最便利的途径,但不同地域、不同时间的光照强度不同,导致试验的重复性差,结果的可利用性不大。由于到达地球表面的日光真正使农药发生降解反应的是其紫外部分(290~400 nm)^[18],因此可以通过模拟紫外光达到降解农药的目的。骆爱兰^[19]借助紫外光对高效氯氰菊酯进行照射处理,发现紫外照射 10 min,高效氯氰菊酯的降解率提高 10%。刘毅华等^[20]对比了氯烯炔菊酯在光照以及黑暗情况下的降解情况,实验结果表明氯烯炔菊酯在光照 3 h 后,降解率达 91.9%,光降解方程为 $C_t = 0.5785 e - 0.8769 t$ ($R^2 = 0.9476$),半衰期为 0.8 h;而在黑暗对照条件下,其光解方程为 $C_t = 0.4745 e - 0.0591 t$ ($R^2 = 0.9891$),半衰期为 11.7 h,可以看出紫外光可显著促进拟除虫菊酯类农药降解。姚剑敏^[21]设置初始浓度范围为 5~40 mg/L,光照强度范围为 1 000~6 700 lux,介质分别为(甲醇+乙腈+乙腈):水 = 75:25 (v/v)、乙腈:水 = 50:50(v/v),发现甲氰菊酯光化学降解均遵循一级反应动力学规律。

因农药残留导致消费品进出口受限的情况时有发生,促使部分学者致力于紫外光降解农残的研究。韩国食品研究所通过紫外线扫描干燥枸杞子,联苯菊酯含量从 0.10 mg/kg 下降到 0.02 mg/kg,降解率 80%,效果突出^[22]。我国也有学者进行了相关的研

究,刘新社等^[23]进行了紫外光降解水果中残留拟除虫菊酯类农药的研究,结果表明紫外光在 253.7 nm、2243 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 下的照射效果最好,照射苹果和梨 1 min,残留氰戊菊酯的降解率分别达到 42.23%、41.25%,处理后的苹果和梨农药残留量均远低于国家标准。因此,紫外光照降解是既不破坏食品结构又可达到消除农残的处理方式,是保障食品安全的有效手段。

1.3 光催化降解

光催化降解是一种高效、快速、经济、环保的降解农药方式,被广泛应用于化学、环保、纺织、农业等领域。光催化降解是间接光降解的一种方式,即化合物本身不吸收光能,而是利用一些光敏剂来吸收光能,使其由基态转化为激发态,并释放一些氧化性的物质来降解大分子化合物。常用的光敏剂有^[24]:丙酮、二苯甲酮、鱼藤酮、苯乙酮、甲基蓝、核黄素、过氧化氢、色氨酸、二氧化钛以及一些芳香胺等。李静静等^[25]研究 CdS 催化剂对氯氰菊酯光降解行为的影响,发现随着催化剂用量的增加,氯氰菊酯降解率呈上升趋势,当达到 10 g/L 时,降解效果最佳,在 120 min 内降解率达 62%;超过 10 g/L 时,降解率呈下降趋势。Vasileia 等^[26]就 CdS、TiO₂ 对拟除虫菊酯类农药的降解进行了对比研究,结果表明 TiO₂ 的光催化降解效果优于 CdS。面对降解效果不佳且昂贵的催化剂,许多学者开始致力于研究新型的催化剂。Dai 等^[27]研究发现在紫外光照下多孔 TiO₂ 可催化降解甲胺磷(MAP),光催化降解 4 h 后,降解率达 95%,降解产物为 NO₃⁻, PO₄³⁻ 和 SO₄²⁻,降解符合一级动力学规律。周考文等^[28]研发了以聚乙烯醇薄膜为载体载有纳米 ZrO₂ 和 Cr₂O₃ 复合氧化物的新型催化剂,其降解效果如下:催化降解 60 min 后二氯苯醚菊酯降解率为 93%;70 min 后联苯菊酯降解率为 92%;80 min 后戊氰菊酯降解率为 95%;60 min 后氯氰菊酯降解率为 92%;50 min 后溴氰菊酯降解率为 93%。Atifi 等^[29]研究了在紫外光照下以 TiO₂ 为催化剂催化降解沉积物上的呋喃丹农药,结果表明,呋喃丹的光降解速率常数为 $2.9 \times 10^{-3}/\text{min}$,线性相关性 0.968 7。光催化降解为农药在固体表面上的光降解行为研究提供了依据。

1.4 光照下的微生物降解

生物降解是农药消除的主要途径,其中最主要的方式是微生物降解^[30-31]。该降解具有操作简单、成本低、代谢繁殖快、不会产生二次污染等优点,但是会受到很多因素的制约,其中之一就是光照强度。张松柏^[32]探讨了微生物 PSB07-15 在不同光照强度下对甲氰菊酯的降解效果,发现光照强度在 2 000 ~

3 000 lux 的范围内,菌株 PSB07-15 对甲氰菊酯降解效果好,其中最佳光照强度为 3 000 lux,此时的降解率达 34.1%。刘建宇等^[33]研究了菌株 CZ-1 降解甲氰菊酯的特性,结果显示:pH 7.5, 35℃ 下光照培养,降解率达 75.36%。这种微生物参与下的拟除虫菊酯光降解方式为表层土壤的农药降解提供了思路。

1.5 辐照降解

辐照降解技术即利用高能射线对物质进行电离、激发,从而产生活化原子和活化分子,并使之与物质发生一系列物理、化学及生物学的反应,使物质发生降解的过程。目前,辐射降解技术已被应用于农药的降解中,其中主要的辐射源为⁶⁰Co 和¹³⁷Cs 产生的 γ 射线、5 MeV 以下的 X 射线以及电子加速器所产生的 10 MeV 以下的电子束^[34]。惠卫甲等^[35]利用⁶⁰Co- γ 射线降解苹果汁中 4 种拟除虫菊酯类农药,结果显示:⁶⁰Co- γ 射线对菊酯类农药的降解非常显著;辐照剂量为 9 kGy 时菊酯类农药的降解率达到最大,氯菊酯、氟氯菊酯、氟戊菊酯及溴氰菊酯的降解率分别达 65.72%、94.14%、72.41%、67.84%。胡祎芳^[36]研究了⁶⁰Co- γ 射线对拟除虫菊酯类农药(甲氰菊酯、联苯菊酯、溴氰菊酯)的降解,结果表明:农药在单个标准样品中的降解率高于混合标准样品中的降解率,降解率从高到低顺序为:溴氰菊酯>甲氰菊酯>联苯菊酯;10 kGy 剂量辐照后,3 种农药在单个标准样品中和混合标准样品中的降解率依次为 53.6%、23.0%、16.0% 和 37.2%、13.8%、10.8%。因此,辐照技术可以有效地促进拟除虫菊酯类农药的降解,并且单一农药的降解效果优于混合农药。辐照技术以其低能耗、无污染、灭菌彻底、无毒物残留、不破坏营养成分、有效控制食源性疾病等独特优势,受到世界各国的广泛重视^[37],食品辐照技术也成为辐照技术的主要应用领域之一。

2 拟除虫菊酯类农药光降解的影响因素

光降解效果与光照强度、pH、氧气、溶剂等因素有关。

2.1 光照强度

光照强度即光的能量,它的确定取决于分子的结构及化学键的键能。选定最佳的光照区域,有利于物质的降解。拟除虫菊酯类分子中的化学键的键能一般在波长 380 nm 以下就发生断裂,其中 C=O 键与 C-H 键分别在 164 nm 和 280 nm 下断裂。梁燕茹^[38]研究了联苯菊酯、氟戊菊酯以及氯氰菊酯降解的最佳光照强度,结果表明:联苯菊酯、氟戊菊酯以及

氯氰菊酯的最佳光照强度的波长分别为 204、192、194 nm。

2.2 pH

到目前为止,化学农药的稳定性不受酸碱度影响的品种很少。大量的研究表明,当农药发生光降解时,调整反应的 pH,可以改变光降解的反应速率^[39-40]。对于拟除虫菊酯农药来讲,为了排除化学水解的影响,应该在弱酸、中性或弱碱性条件下研究其光降解反应。邹雅竹^[41]研究了 pH 对顺式氯氰菊酯(α -CPM)的影响,用 pH 为 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0 的 5 种缓冲溶液进行试验,结果表明 α -CPM 的光解速率随着 pH 的增大而加快,在不同 pH 下的光解快慢顺序为:pH 11>pH 9>pH 7>pH 5>pH 3。

2.3 溶剂

拟除虫菊酯属于弱极性的大分子有机物,不同极性溶剂对其光降解有影响。如邹雅竹^[41]研究了顺式氯氰菊酯(α -CPM)在不同溶剂介质中的光化学降解规律,结果表明:在 300 W 高压汞灯照射下, α -CPM 在纯水、甲醇、无水乙醇、乙酸、丙酮、石油醚这 6 种溶剂中的光化学降解速度很快,并符合一级化学反应动力学规律;降解顺序为甲醇>乙醇>乙酸>石油醚>水>丙酮,说明溶剂的极性越强对 α -CPM 的光降解效果越好。

2.4 温度

温度是通过改变光化学降解速率影响农药降解的。根据范霍夫定律,温度每升高 10℃,反应速率大约增加 2~4 倍。刘霞^[42]模拟自然光照下溴氰菊酯在 10、15、20、25℃ 的降解,结果显示:4 个温度下光降解的半衰期分别为 3.38~13.08、2.26~7.30、1.79~3.82、1.44~2.38 天。

2.5 氧气

氧气可以在光照以及其他物质的作用下转化成氧自由基,从而起到氧化作用,发生光化学氧化反应。Segal-Rosenheimer 和 Dubowski^[43]研究了氧气对高效氯氰菊酯农药的光降解效率的影响,结果表明氧气能加速高效氯氰菊酯的光降解速率。

2.6 其他条件的影响

当农药进入水体、土壤环境介质中发生降解反应时会受到很多因素的制约,如农药、金属离子、腐殖质等,这些影响因素是导致理想实验与自然情况下降解效果差别的主要原因。通过探究各种因素对农药光降解效率的影响,有利于掌握农药在不同环境介质中的行为规律,为进一步提高农药药效降低其残留提供技术支撑。

2.6.1 农药的交互作用 环境中不同农药之间存

在着相互作用,这些作用在某种程度上可以改变化学反应的进程。田世忠等^[44]研究了不同农药对拟除虫菊酯光降解速率的影响,结果表明:在甲基 1605、毒死蝉、乐果 3 种有机磷农药的存在下,4 种拟除虫菊酯(胺菊酯、丙烯菊酯、甲醚菊酯、氯菊酯)的光解速率明显加快;甲基 1605、毒死蝉、乐果分别能使拟除虫菊酯的光解速率提高 20% ~ 30%、10% ~ 20%、0 ~ 10%;随着有机磷农药浓度的增加,拟除虫菊酯的光降解速率亦增大。同样,拟除虫菊酯类农药(胺菊酯和氯菊酯)的存在下,有机磷农药的光降解速率可提高 20% ~ 30%。

2.6.2 金属离子 金属离子在有机反应中影响较大,一般情况下是作为化学反应的催化剂,但也存在一些例外。Liu 等^[45]研究了铜离子对不同环境中氯氰菊酯和高效氯氟氰菊酯光降解的影响,结果表明:土壤中铜离子抑制拟除虫菊酯类农药的光降解,高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯的半衰期($T_{1/2}$)分别从 6.7 天延长至 6.8 天、从 8.1 天延长至 10.9 天;水溶液中铜离子促进拟除虫菊酯类农药的光降解,三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯的半衰期($T_{1/2}$)分别从 173.3 min 减少到 115.5 min、从 115.5 min 减少到 99.0 min。

2.6.3 腐殖质 土壤中农药残留种类多^[46],所处环境复杂^[47-48],其中腐殖质是土壤中一种常见的物质,它能够影响进入到土壤中的化学物质的反应。Uta 等^[49]研究了在高压汞灯下的腐殖质对氨基甲酸酯类、有机磷以及拟除虫菊酯类农药的光化学降解的影响,发现腐殖质存在时均能提高光解速率,对光解反应起敏化作用。王平立^[50]研究了铜离子或者腐植酸对功夫菊酯和氯氰菊酯的光降解的影响,结果表明铜离子或者腐植酸均能促进功夫菊酯和氯氰菊酯的光降解;铜离子和腐植酸共存时对功夫菊酯和氯氰菊酯的降解作用不如腐植酸单独存在时效果好;功夫菊酯和氯氰菊酯的光降解遵循一级反应动力学规律。

3 展望

拟除虫菊酯类农药的光降解不仅与光照波长、光照强度、环境 pH 以及其他介质的存在有关,还与其分子的立体结构^[51]、顺反异构体、光学异构体以及取代基的理化性质等有关。其中,拟除虫菊酯分子结构本身是其在环境介质中存留时间长短的决定因素。因此,探究有机化合物分子结构与其化学性质间的定量关系是一个值得深入分析的热点问题。通过逐一控制实验室环境介质,获取拟除虫菊酯类农药在不同条件下的光降解行为趋势,并借助统计软件与专业化学

办公软件,建立拟除虫菊酯性质与结构的定量关系数学模型^[52],对已商品化及未投产使用的拟除虫菊酯农药进行性质分析与风险预测,可为设计高效低毒的拟除虫菊酯农药指明方向。

参考文献:

- [1] Lu CS, Adamkiewicz G, Attfield KR, Kapp M, Spengler JD, Lin T, Shao HX. Household pesticide contamination from indoor pest control applications in urban low-income public housing dwellings: A community-based participatory research[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(4): 2 018-2 025
- [2] Robert WH, Brian SA, Bryn MP, John WH, Dave BC, Abdou M, Valerie C. Statewide investigation of the role of pyrethroid pesticides in sediment toxicity in California's urban waterways[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(18): 7 003-7 009
- [3] Mehler WT, Li HZ, Michael JL, You J. Identifying the causes of sediment-associated toxicity in urban waterways of the Pearl River Delta, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5): 1 812-1 819
- [4] 陈莉, 章钢娅, 靳伟, 胡锋. 土壤中拟除虫菊酯类残留农药的气相色谱测定方法研究[J]. *土壤学报*, 2006, 43(5): 764-771
- [5] 季静. 蔬菜中残留农药去除方法及对小鼠相关酶活性的影响研究[D]. 山东济南: 山东大学, 2010
- [6] 殷丽丽. 溴氰菊酯在鸭梨果实中的降解动态及分布研究[D]. 河北保定: 河北农业大学, 2006.
- [7] Xia Y, Bian Q, Xu L. Genotoxic effects on human spermatozoa among pesticide factoryworkers exposed to fenvalerate[J]. *Toxicology*, 2004, 203(1/2/3): 49-60
- [8] 龚得春. 梁滩河流域拟除虫菊酯农药多介质残留和环境行为研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2013
- [9] Anne MR, Ronald EH, Steven WHn, Ryan PB. Pyrethroid and organophosphorus pesticides in composite diet samples from Atlanta, USA adults[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 483-490
- [10] Delgado-Moreno L, Wu L, Gan J. Effect of dissolved organic carbon on sorption of pyrethroids to sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (22): 8 473-8 478
- [11] Wen HW, Hsie MF, Wang YT, Chung HP, Hsieh PC, Lin IH, Chou FI. Application of gamma irradiation in ginseng for both photodegradation of pesticide pentachloronitrobenzene and microbial decontamination[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1/2/3): 280-287
- [12] Mazellier P, Zamy C, Sarakha M. Phototransformation of oxamyl in aqueous solution[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2010, 8(1): 19-24
- [13] Álvarez MF, Lores M, Llompert M, Jares C G. The photochemical behaviour of five household pyrethroid insecticides and a synergist as studied by photo-solid-phase microextraction[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 388: 1 235-1 247

- [14] Maria FA, Maria L, Carmen GJ. Investigation of the photochemical behaviour of pyrethroids lacking the cyclopropane ring by photo-solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2009, 23: 3 673–3 687
- [15] Liu PY, Liu YJ, Liu QX, Liu JW. Photodegradation mechanism of deltamethrin and fenvalerate[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(7): 1 123–1 128
- [16] 董强, 樊明涛, 梁俊. 苹果中拟除虫菊酯农药残留降解规律的研究[J]. *天津农业科学*, 2012, 18(5): 158–161
- [17] 刘海芳. 八氯二丙醚(S-421)在茶叶中的降解[D]. 浙江: 浙江大学, 2008
- [18] 王一茹, 刘长武, 蔡罗保, 李治祥. 光诱导下农药的化学转化及其环境意义[J]. *环境科学*, 1991, 12(2): 68–73
- [19] 骆爱兰. 除虫菊酯类农药残留 EusA 检测及消解去除研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2004
- [20] 刘毅华, 武晓光, 徐珍珍, 杨梅, 桂文君, 朱国念. 卫生杀虫剂氯烯炔菊酯水解和水中光解特性[A]//第十届全国农药交流会论文集[C]. 上海: 中国农药工业协会, 2010: 194–199
- [21] 姚剑敏. 甲氰菊酯、联苯菊酯、溴氰菊酯在有机溶液中的光化学降解研究[D]. 福建厦门: 厦门大学, 2006
- [22] 徐俊. 韩国采用新技术, 降低药材同各种农药成分的危害[J]. *中医药国际参考*, 2006, 9(9): 24–30
- [23] 刘新社, 简在海, 王吉庆, 孙守如. 紫外线降解水果中农药残留设备的设计与试验[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(1): 355–359
- [24] 陈宗保. 土壤中有机农药残留分析及有机磷农药降解行为研究[D]. 江西南昌: 南昌大学, 2006
- [25] 李静静, 姚秉华, 裴亮, 王理明, 张磊. 纳米 CdS-焦炭光催化剂对氯氰菊酯的降解研究[A]//第六届全国环境催化与环境材料学术会议论文集[C]. 四川成都: 中国化学会催化委员会, 2009
- [26] Vasileia MD, Maria A, Gianluca Li P, Dimitris IK, Panagiotis L. Solar light-responsive Pt/C₆S/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production and simultaneous degradation of inorganic or organic sacrificial agents in wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7 200–7 205
- [27] Dai K, Peng TY, Chen H, Zhang RX, Zhang YX. Photocatalytic degradation and mineralization of commercial methamidophos in aqueous titania suspension[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (5): 1505–1510
- [28] 周考文, 王树聪, 何悦. 光催化降解水中拟除虫菊酯类农药的方法: 中国, 201010575039.8 [Z]. 2010-12-07
- [29] Abderrahman A, Kazimierz C, Hafida M, Michael D. In Situ Study of the Photodegradation of Carbofuran Deposited on TiO₂ Film under UV Light, Using ATR-FTIR Coupled to HS-MCR-ALS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8 650–8 657
- [30] 廖敏, 张海军, 谢晓梅. 拟除虫菊酯类农药残留降解菌产气肠杆菌的分离、鉴定及降解特性研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(8): 2 445–2 451
- [31] 李恋, 王保战, 周维友, 杭宝剑, 郭鹏, 何健, 李顺鹏. *Sphingobium* sp. JZ-1 对菊酯类农药的降解特性研究[J]. *土壤学报*, 2001, 48(2): 389–396
- [32] 张松柏. 光合细菌降解拟除虫菊酯类农药残留物的研究[D]. 湖南长沙: 中南大学, 2010
- [33] 刘建宇, 张志荣, 刘勇, 张松柏, 张德咏, 罗香文, 戴建平, 成飞雪. 光合细菌 CZ-1 降解甲氰菊酯及其生物学特性研究[J]. *安全与环境学报*, 2011, 11(2): 69–72
- [34] 汪勋清, 哈益明, 高美须. 食品辐照加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [35] 惠卫甲, 岳田利, 袁亚宏, 高振鹏. 苹果汁中拟除虫菊酯类和氨基甲酸酯类农药辐照降解[J]. *农业机械学报*, 2009, 40(4): 121–124
- [36] 胡祎芳. 辐照技术在绿茶加工中降解农药残留的可行性探讨[D]. 安徽合肥: 安徽农业大学, 2011
- [37] 李树锦, 金乾坤, 李晓东, 崔承弼. 浅谈食品辐照技术的研究现状[J]. *延边大学学报*, 2012, 34(4): 362–366
- [38] 梁燕茹. 典型拟除虫菊酯农药在水溶液中的光降解研究[D]. 福建厦门: 厦门大学, 2009
- [39] 韩耀宗, 廖晓兰, 刘毅华, 吴慧明, 朱国念. 氰霜唑的光降解研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(1): 151–155
- [40] Herath AC, Rajapakse RMG, Anura W, Veranja K. Photodegradation of triphenylamino methane (magenta) by photosensitizer in oxygenated solutions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(1): 176–180
- [41] 邹雅竹. 顺式氯氰菊酯的光化学降解研究[D]. 湖南长沙: 湖南农业大学, 2006
- [42] 刘霞. 溴氰菊酯农药在乳山湾养殖环境中的降解行为[D]. 山东青岛: 中国海洋大学, 2007
- [43] Segal RM, Dubowski Y. Photolysis of thinfilms of cypermethrin using in situ FTIR monitoring: products, rates and quantum yields[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, 20(2/3): 262–269
- [44] 田世忠, 冯子刚, 毕刚, 柳大志. 用气相色谱法研究混合农药的光降解[A]//第十三次全国色谱学术报告会论文集[C]. 山东泰安: 中国化学会, 2001
- [45] Liu TF, Sun C, Ta N, Hong J, Yang SG, Chen CX. Effect of copper on the degradation of pesticides cypermethrin and cyhalothrin[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(10): 1 235–1 238
- [46] 吴萍, 施海燕, 韩志华, 王鸣华. 浓硫酸纯化-气相色谱法测定土壤中拟除虫菊酯农药残留[J]. *土壤*, 2008, 40(5): 744–749
- [47] 马瑾, 周永章, 张天彬, 高原雪, 罗薇, 万洪富. 珠三角典型区域土壤有机氯农药(OCPs)多元统计分析——以佛山市顺德区为例[J]. *土壤*, 2008, 40(6): 954–959
- [48] Wang LG, Jiang X, Yan DY, Forster S, Martens D. Parison of two procedures for extraction and clean-up of organophosphorus and pyrethroid pesticides in sediment[J]. *Pedosphere*, 2004, 14(2): 229–234
- [49] Uta JK, Christine A, Michael S. Photodegradation of pesticides in the presence of humic substances[J]. *Science of the Total Environment*, 1987, 62: 335–340
- [50] 王平立. 铜和腐植酸对水中功夫菊酯和氯氰菊酯光解的影响[D]. 江苏镇江: 江苏大学, 2012
- [51] 李玲玉, 颜冬云, 王春光, 秦文秀. 拟除虫菊酯农药的结构效应分析及 QSAR 研究[J]. *农药*, 2011, 50(2): 83–86
- [52] 颜冬云, 蒋新, 徐绍辉, 余贵芬, 胡艳芳. 有机磷农药在土壤中的消解机理及 QSAR 研究[J]. *土壤学报*, 2010, 47(1): 58–63

Research Progress on Photodegradation of Pyrethroids

LI Ya-ping, HU Yan-fang, YANG Fan-chang, YAN Dong-yun^{*}, LIU Na

(College of Chemical Engineering and Environmental Sciences, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract: Because of widespread use of the pyrethroids pesticides, the environmental problems and safety issues of agricultural production and daily life have being become increasingly prominent. This paper reviewed the photodegradation behavior of the pyrethroids pesticides, such as natural light degradation, UV irradiation degradation, photocatalytic degradation, microbial degradation under illumination and radiation degradation. And the factors affecting of the photodegradation, such as light intensity, pH, oxygen, solvent, metal ions, humus, interactions with other pesticides, etc. were discussed in the paper. In the end, the paper analyzed the mechanism of pyrethroids light degradation.

Key words: Pyrethroids; Photodegradation; Influence factors