

有机磷农药污染治理技术和方法新进展及展望

于恒¹ 赵茜^{*1,2} 李梅^{1,2}

1. 山东建筑大学, 中国·山东 济南 250000

2. 山东建筑大学资源与环境创新研究院, 中国·山东 济南 250000

摘要: 现代农业的发展与有机磷农药的广泛使用密不可分, 但由此引发的农产品和环境污染问题已成为亟待解决的重要挑战之一。论文介绍了多种降解有机磷农药的技术及其相关应用研究, 包括吸附法、辐射法、等离子体法、超声波法等物理方法, 化学沉淀法、化学氧化法、电化学法等化学方法, 生物修复和生物降解法以及其他方法。

关键词: 有机磷农药; 环境污染; 治理方法

New Progress and Prospect of Pollution Control Technology and Methods of Organophosphorus Pesticide Pollution

Heng Yu¹ Qian Zhao^{*1,2} Mei Li^{1,2}

1. Shandong Jianzhu University, Jinan, Shandong, 250000, China

2. Shandong Jianzhu University Resource and Environmental Innovation Research Institute, Jinan, Shandong, 250000, China

Abstract: The development of modern agriculture is closely related to the extensive use of organophosphorus pesticides, but the problems of agricultural products and environmental pollution caused by this have become one of the important challenges to be solved urgently. This paper introduces a variety of organophosphorus pesticide degradation technology and related application research, including adsorption method, radiation method, plasma method, ultrasonic method and other physical methods, chemical precipitation method, chemical oxidation method, electrochemical method and other chemical methods, bioremediation and biodegradation method and other methods.

Keywords: organophosphorus pesticide; environmental pollution; treatment methods

0 前言

农药的广泛应用在提升粮食产量和改善人们生活水平方面发挥了重要作用, 根据最新数据, 有机磷占农药产品的近 34% 在全球范围内生产和销售用于农业目的。目前, 全球范围内使用频率较高的有机磷农药包括甲基对硫磷、乐果、辛硫磷。然而, 它们的过度和不受控制的使用会对环境造成污染环境。根据《环境监测周刊》的报道, 目前长江的有机磷浓度在夏季为 0.05mg/L。它们被证实对植物和动物存在毒性且产生一系列连锁反应。张振男等人^[1]发现, 鱼类受到有机磷农药危害后, 常表现出游动迟缓、眼球突出、瞳孔收缩, 以及球底角膜出现出血点等症状。腹部可能积水, 肝肾肿大, 肝脏血管扩张, 同时鳞片变得松散竖起。除此之外, 有机磷农药还存在神经毒性。Babina 等^[2]查发现南澳大利亚学前儿童接触毒死蜱后容易出现精神运动发育和精神发育迟缓、注意力差、多动症和全身性发育迟缓等问题。P. K. Mills 等人^[3]根据调查数据发现, 美国加州在 1988 年至 2010 年期间, 共有 139000 名从事农业生产的工人, 其中 3600 人被诊断为不同类型的癌症, 癌症发病率约为 2.58%。这些癌症患者中, 发病率较高的部位包括前列腺、肾脏、大脑、肝脏、胃、乳腺、子宫颈、皮肤(黑色素瘤)、结肠和

直肠等部位。

因此, 有机磷农药污染控制和治理至关重要。论文对水体中的有机磷农药污染物的治理中采用的物理、化学、生物等处理方法进行了综述, 旨在为今后有机磷农药废水处理技术与工艺的选择提供借鉴和参考。

1 物理法

1.1 吸附法

吸附是一种价格低廉、简单高效的去除有机物的常用方法之一。活性炭、凝胶剂、聚合物等传统材料都被用作去除有机磷农药的有效吸附剂。近几年来, 又诞生了氧化石墨烯、碳纳米管及其复合材料等高效吸附剂。氧化石墨烯和 ZIF-8 制成的复合材料 24 分钟内可去除超过 70% 的二噁磷和毒死蜱。有机磷农药的种类以及吸附剂表面特性均能影响其吸附行为。例如, 介孔二氧化硅对二噁磷的吸附效果优于杀螟硫磷。且杀螟硫磷保持完整吸附而二噁磷“破坏性”吸附^[4]。当碳纳米纤维被氧化镁和氧化铝负载修饰, 也能够高效吸附二噁磷且吸附容量随表面积和复合材料中金属氧化物的含量而增加。碳纳米管类复合材料如壳聚糖/碳纳米管也成功用于在不被破坏的情况下去除这种二噁磷。去除率达 82.5%^[5]。吸附法对于有机磷农药去除的可行性或许更能体

现在污水集中处理设施中,而对于农业退水等面源污染的治理方面有一定的局限性。

1.2 辐照法

γ 射线照射可以很容易地产生羟基自由基将使杀虫剂降解。这种方法的优点之一是它不需要添加化学物质,也不需要电源需要。它通常是通过使用钴-60产生的作为辐射源。在一项调查中, γ 射线照射可完全降解丙溴磷,乐果、二嗪磷和氯芬磷等有机磷农药。据观察,这些物质的降解效率在总溶解量存在的情况下,受农药初始浓度、 γ 射线的剂量以及农药对放射性物质的性能等因素的影响^[6]。同样的, γ 射线降解乙酰甲胺磷受吸收剂量影响,辐射剂量增加与初级活性自由基数量高度相关,从而影响乙酰甲胺磷的降解^[7]。 γ 射线辐照法的研究还处于初步阶段,距离产业化还有一定差距。

1.3 等离子体法

等离子体法是利用电离放电产生等离子体来去除有机磷农药的有效方法。该方法往往用于气相中,虽然不直接用于水体,但对水处理中某些含有挥发性有机磷农药的气溶胶的处理有一定的参考意义。产生等离子体的方式包括电晕放电法、辉光放电法、介质阻挡放电(DBD)、微波放电法等方式。电子在非常高的能量与气体分子碰撞产生次级电子,产生的二次电子是一种反应性很强的物质与农药分子相互作用以实现解离、激发以及电离。除此之外,离子体可以在适宜条件下直接暴露于农药等污染物,产生高反应性自由基,如氧自由基和氢氧根。这些生成自由基进一步攻击有机磷农药的键导致其转化为无毒或毒性较小的物质。玉米产品中的磷农药以及草莓中的乐果和敌敌畏已被氧等离子体成功降解有机磷农药的降解^[8]。谢瑾琢等人^[9]通过研究发现,利用氩等离子体技术可以有效降解玉米表面的毒死蜱。当毒死蜱的初始质量浓度为20mg/L时,在放电功率为35W、放电时间为60s、放电间隙为6mm、氩气流量为0.25L/min的条件下,毒死蜱的降解率可达87%,处理后玉米上的毒死蜱残留量符合国家标准要求。

1.4 超声降解去除有机磷农药

利用超声波能量(声波)来降解有机磷农药是基于声空化生成羟基自由基从而分解和去除有机磷农药。超声波降解法主要用于处理农药废水,其原理是通过超声波作用引发液体中的空化效应,从而分解废水中的农药分子。目前该技术已较为成熟,并在国外被实践应用于农药废水处理。例如,在声强为75W/cm²、频率为20kHz的条件下,对pH为6.0、浓度为82 μ mol/L的对硫磷溶液进行超声处理,30℃下辐照120分钟,可完全降解对硫磷;而在220kHz、75W/cm²的条件下,对浓度为82 μ mol/L的马拉硫磷溶液超声处理30分钟,溶液pH从6降至4,并在2小时内完全降解,其降解产物为无机小分子。超声降解马拉硫磷和二嗪磷的最佳频率为130kHz在130Hz的恒定频率下用于二嗪磷降解的功

率从300W增加到功率降至500W时,有机物的量显著下降磷农药降解。然而,超声波降解法的效果受多种因素限制,如处理时间、温度和压力等。此外,不同农药的作用机制不同,单一功能的超声波设备可能无法高效去除所有类型的农药残留。

2 化学法

2.1 化学沉淀法

化学沉淀是一种常见的消除环境样品中的含磷化合物化学的传统方法。该方法不仅对水样中去除正磷十分有效,在去除有机磷农药方面也具有一定效果。采用的沉淀剂包括聚合氯化铝,氢氧化铁,氢氧化铝和氧化铁及复合药剂等。高天号^[10]采用聚铝铁作为沉淀剂处理草甘膦生产废水,当投加聚铝铁混凝剂的量为0.7g/L,反应pH控制在5,反应时间为40分钟时,处理效果最佳。李娟等人^[11]石灰乳与碱式氯化铝-聚丙烯酰胺相结合的混凝沉淀法对乐果农药的去除也十分有效。黄仕元等人^[12]发现复合铝铁可有效沉淀富含微量敌敌畏、乐果、马拉硫磷和敌百虫的四种水样,去除率分别为12%、22%、8%和12%。化学沉淀方法装置简单、操作方便、沉淀效率高、成本低廉。但容易受酸碱度、温度、共存离子等因素的影响但清洁度差且反应后生成的沉淀物难以处理。直接沉淀有机磷酸盐效率有限,因此处理思路大多是将先氧化降解为无机磷酸盐,再加入相应化学药剂将磷沉淀去除。

2.2 化学氧化法

活化或硫酸盐工艺:基于硫酸根自由基的高级氧化技术因氧化性强、高效率、普适性在近些年备受关注。过硫酸盐在热、光、过渡金属催化等条件激活下产生强氧化性的硫酸根自由基,有机磷农药可以轻易且快速被降解。例如,过硫酸盐利用热能进行活化后可降解82.99%的二嗪磷^[13]。微波活化过硫酸盐体系在较大的过硫酸盐剂量、较高的微波温度和较低的有机物含量下,可有效降解土壤中的对硫磷。其中产生SO₄^{•-}、[•]OH、O₂^{•-}和[•]O₂自由基点是对硫磷的降解的主要推动力,对硫磷中的P-O和P-S键断裂,并伴随着羟基化和羧基化副产物的产生。金属体系活化过硫酸盐,如铁、黄铜矿(CuFeS₂)、二氧化锰,都被证实可作为活化剂去除水中农药毒死蜱和吡虫啉等也有研究使用零价铁来活化过硫酸盐以降解农药,如在酸性条件下、12小时内降解了96%的杀螟硫。

芬顿体系:芬顿过程是通过过氧化氢、氧化亚铁离子为铁离子氧化剂,产生的自由基将攻击有机物磷农药。例如,Fenton试剂对有机磷农药乐果具有显著的降解效果。在温度为60℃、溶液pH为3的条件下,使用初始浓度为125mg/L的乐果溶液,加入5mmol/L的H₂O₂和3g/L的FeSO₄·7H₂O时,仅需30分钟即可实现乐果的完全降解。芬顿氧化效率受过氧化氢浓度、亚铁离子和pH值的影响,最终生成毒性较低

或无毒的产物。但产物中包括大量的三价铁污泥固体废物。为了克服芬顿氧化体系这一缺陷, 芬顿过程的被改进为如电芬顿、声芬顿、光芬顿以及过程。例如, Naddafi 等人^[14]利用光芬顿 48 分钟内成功降解 70% 初始浓度为 2.5mg 的毒死蜱农药。在另一项调查中, 光芬顿法在初始 30 分钟内成功降解 83.05% 二嗪磷^[15]。徐家龙等人^[16]采用活性炭纤维 (ACF) 作为阴极、铁作为阳极, 并向阴极持续通入空气, 田澍等人^[17]借助电解生成 Fenton 试剂, 处理含对硫磷的染毒水。实验结果表明, 电芬顿法对硫磷污染水的降解效果显著, 在初始浓度为 10mg/L 的条件下, 2 小时内对硫磷的降解率可达 98% 以上。除此之外, 水力空化在降解有机磷农药和其他有机污染物从废水中提取, 当与其他先进的氧化技术相比。其有效性可以通过引入外部氧化剂或强化来增强臭氧或芬顿试剂等试剂

零价铁法: 零价铁可用于地下水中的杀虫剂去除, 且在 48h 内就可完成, 特别是甲基对硫磷、乙基对硫磷和马拉硫磷去除效率较高^[18]。零价铁可将土壤中的马拉硫磷降解为无毒的二甲基二硫代磷酸酯, 但由于铁具有磁性容易聚集, 导致降解速率随铁聚集体粒径的增大而降低。为减少聚集, 可使用以膨润土、石墨烯和壳聚糖等作为载体的复合材料在去除毒死蜱、二嗪磷等有机磷农药方面具有很强的适用性^[19]。

光催化工艺: 通过紫外线和可见光照射激活光催化剂, 从而形成高能激发态, 产生超氧阴离子, 从而将有机磷农药降解为毒性较小或低毒的物质。一般而言, 有机磷农药在光照下的降解通常涉及氧化开环、水解、脱氢, 脱氯和氧化反应。例如, 氧化石墨烯-氧化锌纳米催化剂在 45 分钟内对啉硫磷的降解率达到 98%, 而纳米氧化锌纳米的降解率仅为 80%^[20]。在近红外波以及可见光下的中性 pH 值条件下, 矿化 64%? 降解 69% 敌敌畏。纳米银粒子作为催化剂时, 也被证实可有效提高果乐的降解效率; 王波等人^[21]发现有机磷农药只有在光照和催化剂同时存在的条件下, 才能被有效降解为正磷酸盐。在果乐初始浓度为 0.05mol/L、pH 值为 11、光照强度为 250W、TiO₂ 的用量为 4.0g/L 的条件下, 果乐的降解率最大, 可达 37.5%。纳米 TiO₂ 的加入也同样可显著提高 UV 降解马拉硫磷的速率, TiO₂ 的投加量为 0.2g/L, 反应时间为 8 分钟, 马拉硫磷的降解率就可达到 87.6%。

2.3 电化学法

电化学法可以降解甚至回收环境样品中磷农药, 这与其他完全消除和矿化农药污染物的方法不同。它同样易于操作, 不会降低处理后的水, 所需工作区域小, 对环境友好^[22]。通过合理设计电极材料和反应条件, 中的磷化合物被氧化或还原成易于回收的形式, 并通过电化学作用在电极表面沉积或析出。例如, 乙酰甲胺磷可在电化学装置被氧化为正磷酸盐, 在电流密度为 30mA/cm 条件下, 2 小时内即可矿化 97% 的磷农药, 92% 的磷以羟基磷灰石的形式被回收^[23]。其他电化学降解的改进形式, 如电子透析、电子芬顿和电凝

都可在短时间内降解和回收马拉硫磷等有机磷化合物。

2.3 生物修复法

自然界中, 微生物或者植物具备吸收或分解农药的能力, 借助该能力去除有机磷农药化合物的方法称作生物修复法。例如, 芽孢杆菌苏云金杆菌中提取的磷酸酶可降解 80% 以上有机磷, 已成功用于降解乐果、三唑磷以及毒死蜱。几种生物催化清除剂, 如有机磷酸盐水解酶、有机磷酸盐脱水酶、有机磷酸盐水解酶和有机磷酸盐水解酶, 磷酸三酯酶, 磷酸三酯酶样内酯酶 (二异丙基氟磷酸酶和毒死蜱水解酶) 也被用于降解其他种类的有机磷农药^[24]。然而, 考虑到农药在自然环境中残留的复杂性和多样性, 尤其是在农药扩散到大面积时, 微生物对有机磷农药的修复效果不太理想, 所以得靠植物体系来实现。用于此目的的常见植物之一是芦苇。它已被用于修复有机氯和有机磷农药。据观察, 该植物茎部所含的农药百分比最高。另外, 植物乳杆菌酶能够降解 80% 以上的乐果, 产生至少五种降解产物, 原因在于乐果与该酶一些特定的氨基酸残基有效结合。植物和该类微生物联合起来对有机磷农药的修复效果更好, 且联合修复的效果可能受多种因素的影响^[25], 如土壤含水量、植物密度、植物须根的生长特点、微生物数量等。林瑾等^[26]用植物和微生物联合的修复技术研究了有机磷农药 (毒死蜱) 的降解效果。研究表明, 在高丹草、多花黑麦草和紫花苜蓿三种植物中, 高丹草因其须根发达, 与 DSP-A 降解菌 (农药厂污泥中筛选得到) 联合后对毒死蜱污染土壤的修复效果最好, 降解率可达 96.44%, 多花黑麦草因降解效果次于高丹草, 但降解率也能达到 93.56%。植物和微生物联合对毒死蜱污染土壤的降解效果比单一微生物或单一植物的降解效果都要好。

2.4 其他方法

近几年, 研究人员又开发了多种具有独特的优势和潜力和新兴技术, 例如超临界水法和微波法。超临界水法是利用水在高温高压条件下 (温度 > 374℃, 压力 > 22.1MPa) 形成的一种特殊状态。超临界水具有优异的溶解能力和传质性能, 能够快速促进有机物的氧化分解。在去除有机磷农药方面, 超临界水通过水解和氧化反应, 将农药分解为小分子物质或无毒产物 (如 CO₂ 和 H₂O) 优势包括: 处理效率高, 适合降解高浓度的农药废水; 对难降解的有机污染物有显著效果; 无二次污染, 分解产物安全环保等。而劣势则在于能耗较高、对设备材料要求高、成本较为昂贵等。微波法通过微波辐射产生的热效应和非热效应来促进有机磷农药的降解。微波可快速加热反应体系, 并与催化剂结合使用, 显著提升反应速率, 促使农药分子发生裂解或氧化分解。该方法的优势在于加热速度快且均匀, 处理效率高、操作简便, 占地空间小。但是也存在对某些物质选择性较低、单独使用微波接昂捷复杂有机磷化合物困难等劣势, 且需要与氧化剂或催化剂配合使用才具备可行性。总体而言, 这两种方法在处理有机磷农药废水中表现出良好的发展前景, 但在实际应用

时, 需要综合考虑处理需求、工艺条件以及经济成本, 以选择最合适的技术方案。

3 前景展望

目前, 各种处理有机磷农药废水的方法各有其优缺点^[16]。相对而言, 物理法更适用于处理高浓度、小批量的工业废水; 化学法适合处理高浓度含磷废水; 而生物法则更适合处理低浓度含磷的有机废水。在未来的研究中, 深入探讨各处理方法对有机磷农药废水降解的机理, 分析影响去除效果的关键因素, 对于优化有机磷农药废水处理技术至关重要。这将为进一步提升有机磷农药的降解效率以及实现其在实际中的广泛应用提供科学依据。

参考文献:

- [1] 张振男, 苏鹏, 孙何军, 等. 农药对池塘水产养殖动物的危害及解救措施[J]. 渔业致富指南, 2024(10): 64-66.
- [2] Rauh VA, Garfinkel R, Perera FP, et al. Impact of Prenatal Chlorpyrifos Exposure on Neurodevelopment in the First 3 Years of Life Among Inner-City Children[J]. *Pediatrics*, 2006, 118(6): 1845-1859.
- [3] Mills PK, Shah P. Cancer incidence in California farm workers, 1988-2010[J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 2014, 57(7): 737-747.
- [4] Armaghan M, Amini MM. Adsorption of diazinon and fenitrothion on MCM-41 and MCM-48 mesoporous silicas from non-polar solvent[J]. *Colloid Journal*, 2009, 71(5): 583-588.
- [5] Firozjaee TT, Mehrdadi N, Baghdadi M, et al. The removal of diazinon from aqueous solution by chitosan/carbon nanotube adsorbent[J]. *Desalination and water treatment*, 2017, 79(JUN.): 291-300.
- [6] Umer Z, Parveen S, Shah PZO. A REVIEW ON PESTICIDES POLLUTION IN AQUATIC ECOSYSTEM AND PROBABLE ADVERSE EFFECTS ON FISH[J]. *Pollution Research*, 2020, 39(2): 309-321.
- [7] 于媛, 刘远霞, 包华影. 有机磷农药乙酰甲胺磷水溶液的⁶⁰Co- γ 辐射降解研究[J]. “创新—核科学技术发展的不竭源泉”——中国核学会2009年学术年会: 2009; 中国北京; 2009: 7.
- [8] Mohsen, Gavahian, Amin, et al. Cold plasma as a tool for the elimination of food contaminants: Recent advances and future trends[J]. *Critical reviews in food science and nutrition*, 2019.
- [9] 谢瑾琢, 刘红霞, 冯鑫鑫, 等. 氩等离子体技术降解玉米表面毒死蜱的研究[J]. 西安交通大学学报, 2020, 54(3): 113-118+178.
- [10] 高天号. 混凝沉淀法处理草甘膦生产废水的试验研究[J]. 化工设计通讯, 2024, 50(1): 102-105.
- [11] 李娟, 李光艾. 混凝沉淀法预处理乐果农药废水的正交实验研究[J]. 中山大学学报论丛, 2000, 20(5): 106-109.
- [12] 黄仕元, 曾光明, 张宇, 等. 混凝沉淀对水中微量有机磷农药的去除研究[J]. 南华大学学报: 自然科学版, 2005, 19(3): 4.
- [13] Rasoulifard MH, Akrami M, Eskandarian MR. Degradation of organophosphorus pesticide diazinon using activated persulfate: Optimization of operational parameters and comparative study by Taguchi's method[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015: 77-90.
- [14] Naddafi K, Martinez SS, Nabizadeh R, et al. Chlorpyrifos remediation in agriculture runoff with homogeneous solar photo-Fenton reaction at near neutral pH: phytotoxicity assessment[J]. *Water Science & Technology*, 2020, 83(4).
- [15] Kazemizad L, Ghaffari Y, Kermani M, et al. Investigation of Photo-Fenton-Like Process Efficiency in Diazinon Pesticide Removal from Aqueous Solutions[Z]. 2018.
- [16] 徐家龙, 史贤备, 徐水侠. 电芬顿法降解对硫磷研究[C]//西北地区第七届色谱学术报告会甘肃省第十二届色谱年会论文集, 2012.
- [17] 田澍, 顾学芳, 石健. Fenton试剂降解含有有机磷农药废水的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(31): 15354-15356.
- [18] Fjordboge AS, Baun A, Vastrup T, et al. Zero valent iron reduces toxicity and concentrations of organophosphate pesticides in contaminated groundwater[J]. *Chemosphere*, 2012, 90(2): 627-633.
- [19] Farhadi S, Sohrabi MR, Motiee F, et al. Organophosphorus Diazinon Pesticide Removing from Aqueous Solution by Zero-Valent Iron Supported on Biopolymer Chitosan: RSM Optimization Methodology[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020: 1-18.
- [20] A RG, A RG, B NS, et al. Eliminating pesticide quinalphos from surface waters using synthesized GO-ZnO nanoflowers: Characterization, degradation pathways and kinetic study[J]. *Chemosphere*, 2021.
- [21] 王波. 光催化降解有机磷农药研究[J]. 当代化工, 2016, 45(4): 695-696.
- [22] Johnson SK, Houk LL, Feng J, et al. Electrochemical Incineration of 4-Chlorophenol and the Identification of Products and Intermediates by Mass Spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(15): 2638-2644.
- [23] Ning P, Zhang X, Wu T, et al. Biofortification of wheat with zinc as affected by foliar applications of zinc, pesticides, phosphorus and biostimulants[J]. *Crop and Pasture Science*.
- [24] Richins RD, Kaneva I, Mulchandani A, et al. Biodegradation of organophosphorus pesticides by surface-expressed organophosphorus hydrolase[J]. *Nature Biotechnology*, 1997, 15(10): 984-987.
- [25] 陈丽丽, 赵同科, 张成军, 等. 不同因素对人工湿地基质脱氮除磷效果的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(4): 6.
- [26] 林瑾, 尤民生. 植物-微生物联合修复毒死蜱污染的土壤[J]. 生物安全学报, 2009, 18(2): 81-87.

作者简介: 于恒 (1999-), 男, 中国河北沧州人, 硕士, 从事水处理研究。

通讯作者: 赵茜 (1984-), 女, 中国山东济南人, 博士, 从事污水处理资源化研究。