安徽农业大学学报, 2005, 32 (4): 411～414
Journal of Anhui Agricultural University

混合农药对氟乐灵在固相表面光化学降解影响的研究①

岳永德[1],陶庆会[2],刘根凤[3],汤　锋[2],刘建兴[2],花日茂[2]
(1. 国际竹藤网络中心,北京 100102; 2. 安徽农业大学资源与环境学院,合肥 230036; 3. 中国林学会,北京 100091)

摘　要:以高压汞灯和太阳光为光源,研究氟乐灵在玻片、硅胶 G、石英砂和膨润土表面的光化学降解。结果表明,在高压汞灯下,氟乐灵在玻片、硅胶 G、石英砂和膨润土表面的光解半衰期分别为 24.78、98.51、106.41 和 220.42 min。将 7种农药分别与氟乐灵在硅胶 G中以 1∶1混合,经太阳光照射,混合农药对氟乐灵均表现光敏化作用;剂量比为 10∶1时,表现为光猝灭效应;而 1∶5时,溴氰菊酯和氟氰菊酯仍为光猝灭作用,其余 5种农药则表现为光敏化作用。在石英砂表面,丙烯菊酯使氟乐灵光解半衰期延长,氰戊菊酯则使氟乐灵在膨润土表面光稳定性增强,照光 18 h后,氟乐灵单独处理降解率为 27.05%,而与氰戊菊酯共存时,氟乐灵仅降解了 5.41%。

关键词:氟乐灵;光化学降解;硅胶 G;石英砂;膨润土
中图分类号: S481.8　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1672-352X (2005) 04-0411-04

农药进入环境后,在各种因素作用下发生降解,光解是其降解的重要方式之一。太阳光具有足够的能量引起有机农药发生光化学变化或分解[1]。氟乐灵是一种二硝基苯胺类除草剂,广泛用于防除大豆、棉花、花生与蔬菜等作物田中的禾本科杂草,由于其极易挥发和光解,持效期较短[2]。因此,如何通过加工手段,增强氟乐灵的光稳定性,一直受到广泛关注。研究发现,在高压汞灯和太阳光下,丁草胺、氯氰菊酯、溴氰菊酯和氰戊菊酯等农药对氟乐灵在玻片表面具有强烈的光猝灭作用;在重蒸水中,3种拟除虫菊酯杀虫剂对氟乐灵光解具有猝灭作用。在太阳光下,氟乐灵在土壤中的光解速率与土壤湿度成正相关,与粘粒含量成负相关[3,4]。那么,当氟乐灵被固相介质吸附时,其光稳定性会发生怎样的变化?混合农药对其是否仍有光猝灭作用?为此,作者研究了混合农药对氟乐灵在固相表面的光化学降解的影响,以期为氟乐灵的合理使用提供依据。

1　材料与方法

1.1　供试药剂和试剂

1.1.1　农药标准品　氟乐灵 (99%, Riedel-Dehaën公司);丁草胺 (98%,吉林农业大学提供);氯氰菊酯 (95%,英国);溴氰菊酯 (98.5%,天津农药厂);氰戊菊酯 (98%,江苏省激素研究所);丙烯菊酯 (89.5%,江苏省激素研究所);氟氰菊酯 (99.8%, Riedel-Dehaën公司);氯菊酯 (95%,江苏省激素研究所)。

1.1.2　试剂　石油醚, 60～90℃,分析纯,经全玻璃系统重蒸,收集 75℃以下馏分。

1.2　实验光源

150 W管形高压汞灯 (上海电光器件厂),光照时样品距光源 10 cm,光强 15 000 lx。

合肥地区 4～10月 9:00～17:00的太阳光,光强 25 000～95 000 lx。

1.3　光解实验

1.3.1　在硅胶 G表面的光解　(1)硅胶板的制备。称取一定质量的硅胶 G,加蒸馏水调成均匀糊状;将 2.5 cm ×7.5 cm的玻片浸入糊状硅胶 G中,缓缓取出 (垂直取拿),用纱布擦去两侧多余硅胶 G,将玻片水平放置,轻轻振板,使硅胶在板上均匀分布,静置过夜;于 150℃烘箱中活化 1 h,硅胶板厚度约为 1 mm。

(2)光解。在活化的硅胶板上划出 4.5 cm ×1.5 cm的区域涂片,将供试的混合农药用甲醇或石油醚

① 收稿日期: 2005-06-30
基金项目:国家自然科学基金 (30370948)资助。
作者简介:岳永德 (1952 -),男,教授,博导。

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

配制成所需浓度的溶液,用微量注射器分别吸取供试溶液均匀涂布于划定区域内,再涂氟乐灵溶液。等溶剂挥发后,上覆石英玻片,以避免农药挥发。将涂好的硅胶板置于不同的光源下照光。每处理重复 3次,同时设置黑暗对照(以铝箔纸包裹置于光下)。光照一定时间后,取样分析。

(3)提取。光照处理后,用刀片刮下全部硅胶,研磨成粉末,加入 15 mL石油醚振荡 1 h, 3 000 r·min^{-1}离心 30 min,倒出上清液;残渣加 10 mL石油醚振荡 30 min,离心,合并上清液并定容至 25 mL,供气相色谱检测(下同)。

1.3.2 在石英砂表面的光解实验 (1)光解。取供试化合物,溶于蒸馏水中,于超声波水浴中振荡,缓慢加入石英砂,充分混匀,配制成吸附介质为石英砂的反应样品,风干后待用。称取上述石英砂样品于直径 6.5 cm的光解皿中,每皿 10 g干燥砂样,置于光解反应器中照光处理。每处理设 3次重复,对照以铝箔纸包裹置于光下。

(2)提取。将照光后的样品倒入具塞三角瓶中,加入 10 mL石油醚,振荡提取 30 min, 4 000 r·min^{-1}离心 20 min,倒出上清液,残渣用 10 mL和 5 mL石油醚,重复提取 2次,合并上清液,定容 25 mL,待检测。

1.3.3 在膨润土表面的光解实验 (1)膨润土组成。矿物成分:蒙脱石, 82%;石英, 13%;高岭土, 5%。化学成分: SiO_2, 63.25%; MgO, 1.12%; Al_2O_3, 16.91%; Fe_2O_3, 6.42%; CaO, 1.08%; K_2O, 0.71%; NaO, 0.15%。比重 2.66 g·cm^{-3},失水量 13 mL,筛余量 1.2%。

(2)光解。取配制好的氟乐灵标准溶液,按 1～2 mg·kg^{-1}量溶解于膨润土质量 30%的石油醚和 15%的蒸馏水中;同时加入混合农药。于磁力搅拌器上搅匀后,取膨润土小心加入溶液中,置 4℃冰箱内平衡 24 h,减压真空抽去溶剂后,土壤呈松散的湿润状态,配制成吸附介质为膨润土的反应样品,风干后待用。称取 10 g土样于直径 6.5 cm的光解皿中进行光照。每处理设 3次重复,对照以铝箔纸包裹置于光下,按不同时间间隔取样分析。

(3)提取。取 10 g样品,加入 10 mL二氯甲烷,振荡提取 1 h, 4 000 r·min^{-1}离心 30 min,倒出上清液,残渣用 10 mL甲醇振荡提取 1 h,合并上清液, 40℃旋转浓缩至近干,用石油醚定容 5 mL,待检测。

1.4 气相色谱分析条件

SP502气相色谱仪(山东鲁南化工仪器厂), ^{63}Ni电子捕获检测器(ECD), CDMC-2A型色谱数据处理机。150 cm ×0.3 cm玻璃填充柱,装填 5% SE-30 Chromosorb W AW DMCS(60～80目)。

操作条件:柱温 200℃,进样口 240℃,检测器 240℃;载气,高纯氮气, 60 mL·min^{-1}。

1.5 数据计算

$$光解率/\% = \frac{黑暗对照残存量 - 照光处理残存量}{黑暗对照残存量} \times 100$$

$$光敏(猝灭)效率/\% = \frac{混合处理光解率 - 单独照光光解率}{100 - 单独照光光解率} \times 100$$

光解速率常数(K):根据一级动力学公式 $C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$求得 K;式中 C_t为 t时刻农药光解残存浓度, C_0为农药光解反应的起始浓度。

$$光解半衰期(T_{1/2}): T_{1/2} = \frac{0.693}{K}$$

2 结果与分析

2.1 氟乐灵在不同介质表面的光解

从图 1可看出,以高压汞灯为光源,氟乐灵在玻片、硅胶 G、石英砂和膨润土表面的光解半衰期分别为 24.78、98.51、106.41和 220.42 min。由此可见,膨润土对氟乐灵具有较强的光稳定化作用。

2.2 混合农药对氟乐灵在硅胶 G表面光解的影响

由表 1和图 2可见,在高压汞灯下,将氯氰菊酯、溴氰菊酯等 7种农药与氟乐灵混合照光,剂量比为 1∶1时, 7种农药对氟乐灵的光解均表现为敏化作用;随着混合农药剂量的增加,光敏效应逐渐减弱,当剂量比为 10∶1时,转变为光猝灭效应;剂量比为 1∶5时,溴氰菊酯和氟氰菊酯仍为光猝灭作用,其余 5种农药则表现为光敏化作用。这一结果说明,混合农药分子对氟乐灵光解的影响与剂量之间存在某种关系。

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在太阳光下,混合农药对氟乐灵光解的影响与在高压汞灯下表现一致。照光 0.5 h时表现微弱的敏化作用,随着光照时间的延长,猝灭作用显著增强,丙烯菊酯在光照 1 h时猝灭作用最强(图 3)。

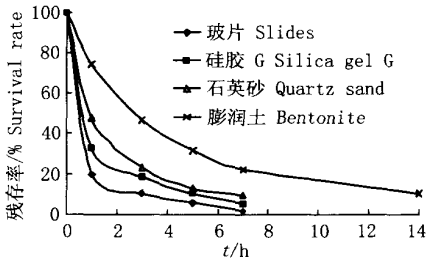

图 1　氟乐灵固相介质表面的光解

Figure 1　Photodegradation of trifluralin on solid surfaces

2.3　混合农药对氟乐灵在石英砂表面光解的影响

由图 4可看出,在石英砂表面,混合农药对氟乐灵光解影响不同。照光 24 h,氯氰菊酯对氟乐灵的光解具有很强的猝灭效应,其余农药则表现程度不一的敏化作用。氟氰菊酯和丙烯菊酯可显著加快氟乐灵光解,氰戊菊酯和丁草胺对其光解几乎没有影响;溴氰菊酯在照光 12 h后对氟乐灵的光解有一定的加速作用,随着光照时间的延长,转而又使降解速度有所减缓,到 24 h后,与氟乐灵单独光解速度相当。

表 1　混合农药对氟乐灵在硅胶 G表面光解的影响

Table 1　Effects of selected pesticides on the photodegradation of trifluralin on silica gel under HPML

编号及农药 Number and pesticides	剂量 /μg Dosage	$C_t = C_0 e^{-kt}$	K / $\times 10^{-3}$ min^{-1}	相对速率常数 Relative K	$T_{1/2}$ /min
1. 氟乐灵 Trifluralin	2.5	$C_t = 0.3020e^{-6.7034t}$	6.7034	1.00	103.38
2. 氯氰菊酯 +氟乐灵 Cypermethriu + Trifluralin	2.5 2.5	$C_t = 0.3232e^{-7.9497t}$	7.9497	1.19	87.17
3. 溴氰菊酯 +氟乐灵 Decamethrin + Trifluralin	2.5 2.5	$C_t = 0.3102e^{-7.6546t}$	7.6546	1.14	90.53
4. 氰戊菊酯 +氟乐灵 Fenvalerate + Trifluralin	2.5 2.5	$C_t = 0.3297e^{-8.4433t}$	8.4433	1.26	82.08
5. 丙烯菊酯 +氟乐灵 Allethrin + Trifluralin	2.5 2.5	$C_t = 0.3552e^{-9.3843t}$	9.3843	2.66	73.85
6. 氟氰菊酯 +氟乐灵 Flucythrinate + Trifluralin	2.5 2.5	$C_t = 0.2531e^{-8.3881t}$	8.3881	1.25	82.62
7. 氯菊酯 +氟乐灵 Permethrin + Trifluralin	2.5 2.5	$C_t = 0.2880e^{-9.2952t}$	9.2952	2.64	74.55
8. 丁草胺 +氟乐灵 Butachlor + Trifluralin	2.5 2.5	$C_t = 0.2880e^{-9.1551t}$	9.1551	1.37	75.70

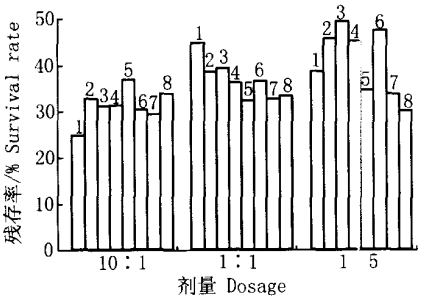

图 2　混合农药剂量对氟乐灵硅胶 G 表面光解的影响

Figure 2　Effects of selected pesticides on the photodegradation of trifluralin on silica gel

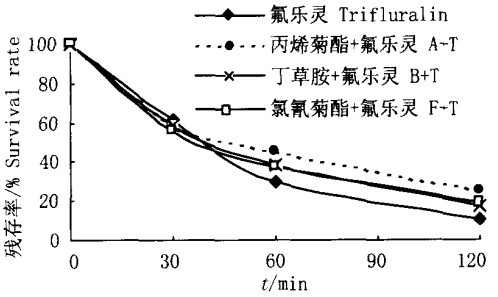

图 3　混合农药氟乐灵在硅胶 G 表面光解动态的影响

Figure 3　Photodegradation dynamics of trifluralin mixed with 3 pesticides on silica gel

2.4　混合农药对氟乐灵在膨润土表面光解的影响

由图 5可看出,在太阳光下,以膨润土作为吸附介质 3种农药与氟乐灵按 10∶1的剂量比混合时,在照光 18 h内,3种农药均可不同程度地延缓氟乐灵的光解,尤以氰戊菊酯的光猝灭效果最好,此时单独的氟乐灵光解率达到 27.05%,而加有氰戊菊酯的光照处理仅降解了 5.41%。随着照光时间的延长,情况有所变化,48 h后,虽然溴氰菊酯和丁草胺仍有较微弱的猝灭作用,但氰戊菊酯却使氟乐灵的降解速率迅速增

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

加,显然此时起着光敏化剂的作用。

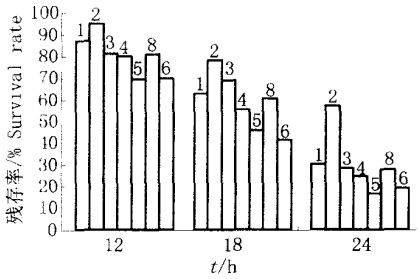

图 4 混合农药对氟乐灵在石英砂表面光解的影响

Figure 4 Effects of 6 pesticides on the photodegradation of trifluralin on quartz sand

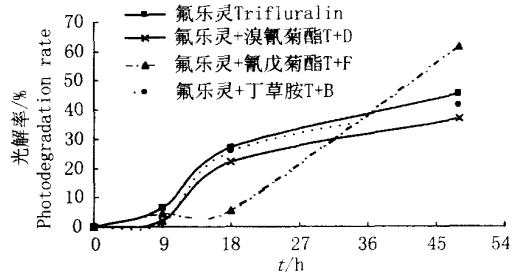

图 5 3 种农药对氟乐灵在膨润土表面光解的影响

Figure 5 Effects of pesticides on the photodegradation of trifluralin adsorbed on bentonite

3 小结与讨论

本研究结果表明,氟乐灵在玻片表面光解较快,当氟乐灵吸附于固相介质时,可显著延缓其光解。氟乐灵在不同介质中光解速率大小为硅胶 G >石英砂 >膨润土,其中以膨润土的光稳定化作用最强。膨润土是一种常用的农药填料,充分利用其对氟乐灵的光稳定化作用,在实际应用中具有重要意义。

农药混用是延缓有害生物抗药性、扩大防治对象范围的一种常用手段,农药混用后,不同农药间会发生光化学相互作用,这种现象在液相和玻片表面均得到了证实[5~8],多种农药被固相介质吸附时,这种光化学相互作用能否发生?至今未见报道。本试验结果表明,吸附态农药间同样会发生光化学相互作用,这种相互作用机理如何?在生产中如何利用这种作用来增加或降低农药的光稳定性?尚有待进一步研究。

参考文献:

[1] Toshinobu Murai. 农药在环境中的光化学分解作用 [J]. 农药译丛, 1983, 5(5): 44～47
[2] 华南农业大学. 植物化学保护 [M]. 北京:农业出版社, 1980. 344～345
[3] 岳永德,汤锋,花日茂. 氟乐灵与混合农药的光化学相互作用研究 [J]. 安徽农业大学学报, 1995, 22(4): 346～350
[4] 岳永德,汤锋,花日茂. 土壤质地和湿度对农药在土壤中光解的影响 [J]. 安徽农业大学学报, 1995, 22(4): 351～355
[5] 岳永德,花日茂. 混合农药对拟除虫菊酯杀虫剂在水中光解的敏化和猝灭效应研究 [J]. 环境科学学报, 1993, 13(2): 164～168
[6] 岳永德,花日茂. 拟菊酯杀虫剂的光敏降解研究 [J]. 环境科学学报, 1992, 12(4): 466～471
[7] 花日茂,岳永德,汤锋等. 4种农药对 3种拟除虫菊酯杀虫剂在不同光源下的光解效应 [J]. 中国环境科学, 1997, 17(1): 72～75
[8] 花日茂,岳永德,汤锋. 甲基对硫磷对三种拟除虫菊酯杀虫剂的光敏降解研究 [J]. 环境化学, 1995, 14(6): 508～511

Effects of Selected Pesticides on Photodegradation of Trifluralin on Solid Phase

YUE Yong-de[1], TAO Qing-hui[2], LIU Gen-feng[3], TANG Feng[2], LIU Jian-xing[2], HUA Ri-mao[2]
(1. International Center for Bamboo & Rattan, Beijing 100102;
2. College of Resources & Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036;
3. Chinese Society of Forestry, Beijing 100091)

Abstract: The photodegradation of trifluralin was investigated on solid phase, under high pressure mercury lamp or sunlight irradiation. The half-lives of trifluralin adsorbed on glass, silica gel, quartz sand and bentonite under HPML were 24.78 min, 98.51 min, 106.41 min and 220.42 min, respectively. The effects of selected pesticides on photolysis of trifluralin on solid phase were also studied. The result showed that the photolytic rate of trifluralin was accelerated by pyrethroids or butachlor at the dosage ratio of 1∶1 on silica gel under sunlight, while it was delayed by pyrethroids or butachlor at the dosage ratio of 10∶1. Photostabilization was observed when trifluralin mixed with deltamethrin or bifenthrin at the dosage ratio of 5∶1. The photodegradation of trifluralin was delayed by allethrin on quartz sand or fenvalerate on bentonite.

Key words: trifluralin; photodegradation; silica gel G; quartz sand; bentonite

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net