

表面活性剂对乙烯菌核利光解的影响

邓大鹏¹, 岳永德^{2*}, 汤 锋¹, 花日茂¹

(1. 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2. 国际竹藤网络中心, 北京 100102)

摘要:研究了6种表面活性剂对乙烯菌核利在液相和固相表面光解的影响。结果表明, 高压汞灯下, 表面活性剂对乙烯菌核利液相光解的光猝灭效应随其添加浓度的不同而存在显著差异; 但在玻片表面上, 不同添加浓度对光猝灭效应的影响差异较小。太阳光下, SLS、SLBS、CTAB和S-20对乙烯菌核利的液相光解表现为光敏化效应; 但在玻片上, 只有SDS表现为光敏化效应。

关键词: 乙烯菌核利; 表面活性剂; 光解; 光猝灭效应; 光敏化效应; 抗雄激素

中图分类号: S481.8

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2006)01-0012-05

Effects of surfactants on photolysis of vinclozolin

DENG Da-peng¹, YUE Yong-de², TANG Feng¹, HUA Ri-mao¹

(1. School of Resource and Environmental Science, Anhui Agricultural University, Hefei 23036;

2. International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102)

Abstract: The effects of 6 kinds of surfactants on photolysis of vinclozolin in redistilled water and on glass surface under high pressure mercury lamp and sun light were studied. Results showed that there were significant differences of effects on photolysis of vinclozolin in redistilled water under high pressure mercury lamp, as surfactants were fortified with various concentrations. But on glass surface, photoquenching effect of surfactants on photolysis of vinclozolin changed in a narrow range with various fortification concentrations. Under sun light, SLS, SLBS, CTAB and S-20 showed photosensitizing effect on photolysis of vinclozolin in redistilled water, but only SDS showed photosensitizing effect on glass surface.

Key words: vinclozolin; surfactants; photolysis; photosensitizing effect; photoquenching effect; antiandrogen

乙烯菌核利(vinclozolin, VIN), 又称烯菌酮, 是一种广谱的二甲酰亚胺类杀菌剂, 广泛应用于防治葡萄、蔬菜、豆类、油菜及观赏植物上的真菌病害。乙烯菌核利对哺乳动物的急性毒性较低, 但动物慢性毒性试验发现, 该药剂会导致雄性生殖器异常及雌性化, 被确认为环境抗雄激素^[1,2]。近年来男性生殖能力的下降, 不得不认为与这些环境激素有关^[3]。因此, 研究乙烯菌核利在环境中的降解与转化对其安全性评价具有重要的指导意义。

光化学降解是化学农药在环境降解与转化的一个重要途径, 是农药环境安全性评价的重要内容之

一^[4]。自然界中影响化学农药光解的因素非常复杂, 其中表面活性剂因其特殊的理化性质和增溶作用而被认为是重要的影响因素之一^[5]。为此, 作者以高压汞灯和太阳光为光源, 研究了不同类型表面活性剂对乙烯菌核利在液相中和固相表面光解动力学的影响。

1 材料与方法

1.1 供试药剂

乙烯菌核利(VIN), 纯度99.0%, 购自德国Riedel-de Haen公司。乙腈、甲醇为分析纯, 石油醚

收稿日期: 2005-08-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(30370948)资助。

作者简介: 邓大鹏(1974-), 男, 硕士。* 通讯作者(Corresponding author)

经重蒸后取 67 ~ 69℃ 馏程。灭菌重蒸水自制。

6 种表面活性剂(SAA):十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SLBS)、十二烷基磺酸钠(SLS)、山梨糖醇酐单月桂酸酯(S-20)和聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯(T-60),均出自中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 试验光源

高压汞灯:150W 管形高压汞灯(上海电光器件厂)。自然光:合肥地区(北纬 31.8°)4 月中旬 - 6 月中旬、晴朗无云或少云天气、8:30 - 16:30 之间的太阳光。

光强度测定采用 JD-3 型光照度计(上海嘉定学联仪表厂)。

1.3 仪器与分析条件

SP-502 气相色谱仪,⁶³Ni 电子捕获检测器(ECD),CDMC-2A 型色谱数据处理机。色谱柱长 150 cm,内径 2 mm,填充 5% SE30 Chromosorb A/AW DMCS(60 ~ 80 目)。操作条件:进样口温度 240℃,检测器温度 240℃,柱室温度 200℃,载气为高纯氮气(N₂,99.999%),流速 60 mL·min⁻¹,记录纸速 3 mm·min⁻¹。在此条件下,乙烯菌核利的保留时间为 3.70 min。采用外标法对乙烯菌核利进行定量计算。

1.4 样品制备与试验操作

以乙腈为溶剂配制 1.0 g·L⁻¹ 乙烯菌核利标准母液,以甲醇为溶剂配制 1.0 g·L⁻¹ 的表面活性剂标准母液。根据需要,分别以乙腈和甲醇将其稀释成系列浓度的工作液备用。

1.4.1 水溶液中光解试验 准确移取 50 μL 1.0 g·L⁻¹ 乙烯菌核利母液、250 μL 1.0 g·L⁻¹、50 μL 1.0 g·L⁻¹ 和 50 μL 1.0 × 10⁻¹ g·L⁻¹ 的表面活性剂母液,分别置于 50 mL 容量瓶中,以 N₂ 流吹干有机溶剂,然后用灭菌重蒸水定容至 50 mL,振荡摇匀,并于暗处平衡 30 min。由此得到表面活性剂与乙烯菌核利的浓度比分别为 5:1、1:1 和 0.1:1 的反应液。分别移取上述反应液约 20 mL 置于具塞石英试管中,在不同光源下照光,具体操作同文献[6]。

间隔定时取样,移取 2 mL 反应液置于 10 mL 具塞刻度试管中,加入 5 mL 石油醚,再加少许无水硫酸钠;振荡提取 2 ~ 3 min,静置分层,以吸管将上层石油醚转移到 10 mL 容量瓶中;再吸取 4 mL 石油醚加入具塞试管,再次振荡提取;最后合并提取液,并以石油醚定容至 10 mL,待 GC 分析。该方法添加回收率为 91.2% ~ 98.3%,变异系数为 1.8% ~ 3.5%。

1.4.2 玻片表面光解试验 先以微量注射器吸取

50 μL 以甲醇配制的 1.0 g·L⁻¹ (表面活性剂与乙烯菌核利的剂量比为 10:1)、1.0 × 10⁻¹ g·L⁻¹ (1:1)、1.0 × 10⁻² g·L⁻¹ (0.1:1) 的表面活性剂工作液均匀涂布于石英玻片(75 mm × 25 mm)表面,待甲醇挥发干后,再涂布 50 μL 乙腈配制的 1.0 × 10⁻¹ g·L⁻¹ 的乙烯菌核利工作液,待溶剂挥发干后,加盖同样大小的普通玻片(乙烯菌核利单独光解时,涂布 50 μL 甲醇)。然后分别置于高压汞灯(玻片表面距光源 10 cm,玻片表面光强实测为 15 000 lx)和太阳光下(光强实测为 49 000 ~ 109 000 lx)照光,照光时石英玻片直接受光。对照处理以铝箔覆盖照光。每处理设 2 次重复。

间隔定时取样,样品以石油醚淋洗,并定容至 25 mL,待 GC 分析。该方法添加回收率为 95.1% ~ 99.7%,变异系数为 1.3% ~ 2.9%。

1.5 光解率和光敏化(猝灭)效率计算公式^[7]

光解率/% =

$$\frac{\text{黑暗对照残存量} - \text{照光处理残存量}}{\text{黑暗对照残存量}} \times 100$$

光敏(猝灭)效率/% =

$$\frac{\text{混合照光光解率} - \text{单独照光光解率}}{\text{单独照光光解率}} \times 100$$

2 结果与分析

2.1 表面活性剂对乙烯菌核利在水溶液中光解的影响

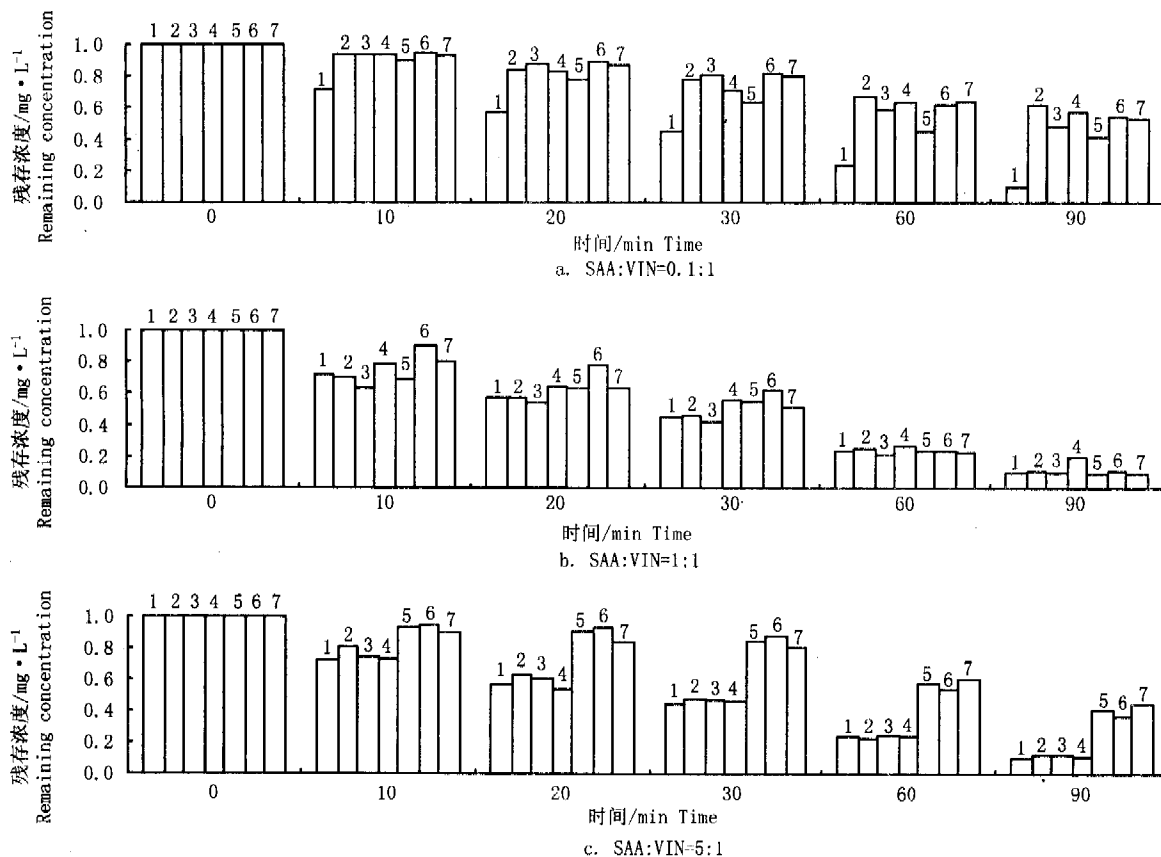
2.1.1 高压汞灯 从图 1 可知,高压汞灯下,3 种阴离子表面活性剂在较低浓度(1.0 × 10⁻⁴ g·L⁻¹)时,对乙烯菌核利在水溶液中的光解具有显著的光猝灭效应,但在较高浓度(1.0 × 10⁻³ g·L⁻¹ 和 5.0 × 10⁻³ g·L⁻¹)时,影响微弱;阳离子表面活性剂 CTAB 和非离子表面活性剂 S-20、T-60 在高剂量比(5:1)和低剂量比(0.1:1)时,均表现为显著的光猝灭效应,在等剂量比(1:1)时,影响微弱。

当表面活性剂与乙烯菌核利的剂量比为 0.1:1 时,6 种表面活性剂均强烈抑制了乙烯菌核利在重蒸水中的光解进程(图 1-a)。照光 90 min,表面活性剂对乙烯菌核利的光猝灭效率分别为 57.8% (SLS)、42.2% (SLBS)、52.2% (SDS)、34.4% (CTAB)、48.9% (S-20) 和 47.85% (T-60)。

在 1:1 的剂量比条件下,所有表面活性剂的影响效应均显著下降。S-20 在照光 10、20 和 30 min 时对乙烯菌核利光解表现出较明显的光猝灭效应,但随后光猝灭效应减弱。照光 90 min,仅有 SDS 表现出光猝灭效应(图 1-b)。

在剂量比为5:1时,CTAB、S-20和T-60又表现出强烈的光猝灭作用(图1-c),照光90min,光猝灭

效率分别达到34.4%、30.0%和38.9%。而3种阴离子表面活性剂的影响效应均微弱。



1. VIN;2. VIN + SLS;3. VIN + SLBS;4. VIN + SDS;5. VIN + CTAB;6. VIN + S-20;7. VIN + T-60

图1 高压汞灯下表面活性剂对乙烯菌核利在重蒸水中光解的影响

Figure 1 The effects of surfactants on photolysis of vinclozolin in pure water under high pressure mercury lamp

表1 太阳光下表面活性剂对乙烯菌核利在重蒸水中光解的影响

Table 1 The effects of surfactants on the photolysis of vinclozolin in redistilled water under sun light

处理 Treatments	剂量比/% Dosage ratios	光解率/% Photolysis percentage	光敏化(猝灭)效率/% Photosensitive or photoquenching efficiencies
1. VIN	1:0	31.4	
2. VIN + SLS	1:0.1	45.4	+44.6
3. VIN + SLBS	1:0.1	44.6	+42.2
4. VIN + SDS	1:0.1	27.2	-13.5
5. VIN + CTAB	1:0.1	33.9	+7.9
6. VIN + S-20	1:0.1	37.4	+19.0
7. VIN + T-60	1:0.1	25.0	-20.4

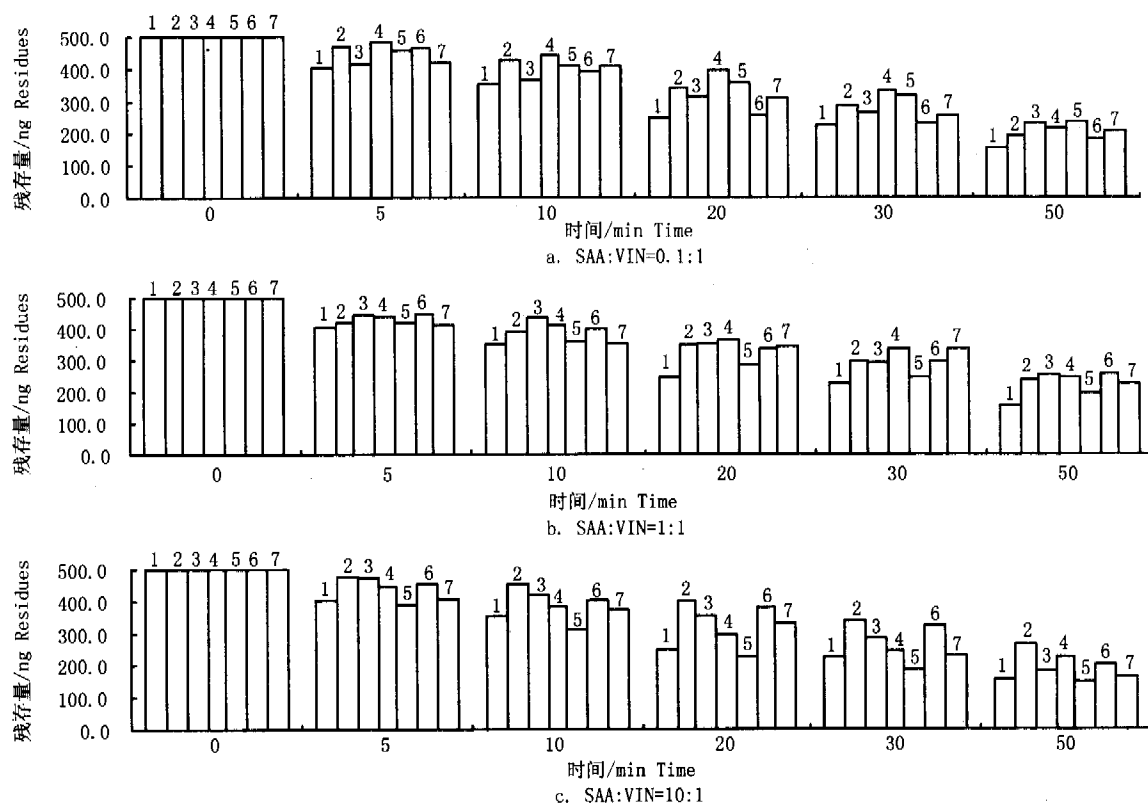
注:太阳光下照光3h,光强为57 000~113 000 lx; -表示猝灭效应, +表示敏化效应。

Note:The treatments were of 3 h illumination with intensity of 57 000 ~ 113 000 lx under sunlight; - represent photoquench reaction; + represent photosensitive reaction.

2.1.2 太阳光 由于6种表面活性剂在高压汞灯下于0.1:1剂量时,均对乙烯菌核利在水溶液中的光解表现出了强烈的猝灭效应,为了考察它们在太阳光下是否也存在这种效应,将6种表面活性剂按此剂量比进行了太阳光光解试验。从照光3h的试验

结果(表1)可以发现,太阳光下的表面活性剂效应与高压汞灯下存在显著的不同。除了SDS和T-60仍呈现出一定的光猝灭效应外,其它4种表面活性剂则表现出了与高压汞灯下相反的光敏化效应,光敏化效率分别为44.6%(SLS)、42.2%(SLBS)、

7.9% (CTAB) 和 19.0% (S-20)。



1. VIN; 2. VIN + SLS; 3. VIN + SLBS; 4. VIN + SDS; 5. VIN + CTAB; 6. VIN + S-20; 7. VIN + T-60

图 2 高压汞灯下表面活性剂对乙烯菌核利在玻片表面光解的影响

Figure 2 The effects of surfactants on photolysis of vinclozolin on glass surface under high pressure mercury lamp

表 2 表面活性剂在太阳光下对乙烯菌核利表面光解的影响

Table 2 The effects of surfactants on photolysis of vinclozolin on glass surface under sum light

处理 Treatments	剂量比/% Dosage ratios	光解率/% Photolysis percentage	光敏化(猝灭)效率/% Photosensitive or photoquenching efficiencies
1. VIN	1:0	24.8	
2. VIN + SLS	1:1	16.0	-35.6
3. VIN + SLBS	1:1	20.8	-16.3
4. VIN + SDS	1:1	27.9	+12.5
5. VIN + CTAB	1:1	9.8	-60.6
6. VIN + S-20	1:1	8.4	-65.9
7. VIN + T-60	1:1	23.6	-5.0

注:太阳光下照光 3 h, 光强为 49 000 ~ 109 000 lx, - 表示猝灭效应, + 表示敏化效应。

Note: The treatments were of 3 h illumination with intensity of 49 000 ~ 109 000 lx under sunlight.

2.2 表面活性剂对乙烯菌核利在玻片表面光解的影响

2.2.1 高压汞灯 在 0.1:1、1:1 和 10:1 三种剂量比条件下, 6 种表面活性剂均对乙烯菌核利在玻片表面的光解大都表现出一定的猝灭效应(图 2)。总体上, 表面活性剂对乙烯菌核利光解的影响与其剂量之间不存在线性相关性。但 SLS 表现出随其添加浓度的提高, 对乙烯菌核利光解的影响也增强的规律;

CTAB 则表现出与 SLS 相反的规律, 其影响效应表现出随添加浓度的提高而减弱的趋势, 在 10:1 的剂量比条件下, 对乙烯菌核利光解的影响最小, 甚至表现出微弱的光敏化效应; 其它表面活性剂均在 1:1 的剂量比下, 对乙烯菌核利表面光解的猝灭效应最强, 而在 0.1:1 和 10:1 时, 猝灭效应减弱。

2.2.2 太阳光 为了观察太阳光下表面活性剂对乙烯菌核利表面光解的影响, 将 6 种表面活性剂按

1:1的剂量比与乙烯菌核利涂片置于太阳光下连续照光3 h。试验结果见表2。

结果表明,在试验剂量比下,SDS对乙烯菌核利在太阳光下的表面光解表现出光敏化效应;而其它5种表面活性剂仍呈现光猝灭效应,其中CTAB和S-20的猝灭效率较强,分别达到60.6%和65.9%。

3 小结与讨论

3.1 光源的影响

由于乙烯菌核利只能吸收短波紫外光,最大吸收波长在201 nm附近^[6]。考虑到高压汞灯和太阳光的发射光谱,乙烯菌核利在高压汞灯下易发生较快的直接光解,而太阳光下其直接光解反映缓慢,若要加快降解,只能依靠间接光解反应。本试验中发现乙烯菌核利在高压汞灯下的光解速率显著快于其在太阳光下的光解速率,符合上述结论。

在高压汞灯下,无论是液相光解还是固相表面光解,6种表面活性剂基本上都表现为光猝灭效应,尤其是在最低添加浓度的情况下。而太阳光下,在液相中有4种表面活性剂(SLS, SLBS, CTAB和S-20)表现为光敏化效应,在固相表面只有SDS表现为光敏化效应;惟有T-60在2种反应介质中均表现为光猝灭效应。

3.2 反应介质的影响

表面活性剂对乙烯菌核利液相光解的影响受不同添加浓度和光源的影响要显著,对其固相表面光解受添加浓度和光源的影响较小。这主要是因为表面活性剂在液相才能充分体现其特殊的理化特性,而在固相表面则不能发挥其特殊理化作用。

3.3 表面活性剂类型的影响

高压汞灯下,阳离子型的CTAB和非离子型的S-20、T-60在最高添加浓度时对乙烯菌核利液相光解仍具有较强的猝灭作用,而3种阴离子型表面活性剂则几乎没有任何影响;在玻片表面,3类表面活性剂都表现为显著的光猝灭效应,但阳离子型的CTAB在高添加浓度时猝灭效应为微弱。太阳光下,2种阴离子型SLS和SLBS、阳离子型CTAB和1种非离子型S-20,对乙烯菌核利液相光解表现为光敏化效应;而在玻片表面上,只有1种阴离子型SDS表现为光敏化效应。因此,乙烯菌核利光解中的表面活性剂影响效应与表面活性剂的类型之间的关系很复杂,没有一致的规律。

3.4 添加浓度的影响

无论在重蒸水中还是玻片表面上,均未发现表面活性剂对乙烯菌核利光解的影响效应与其添加浓

度之间存在线性关系。高压汞灯下,不同添加浓度的表面活性剂对乙烯菌核利液相光解的影响效应存在较显著的差异,但对其固相表面光解的影响效应差异较小。

花日茂(1999)发现乳化剂0207和0206-B的浓度与其对乙草胺的光猝灭效率之间具有显著的正相关性^[5]。Tanaka等(1979)发现随表面活性剂添加浓度升高,灭草隆光解速率加快^[8]。显然,文献和本试验结果均表明,表面活性剂的浓度对农药光解有显著的影响,但是内在的影响机理却还不太明确。Tanaka等曾提出2种溶液中农药分子和表面活性剂相互作用的模型,但是这是建立在溶液中表面活性剂浓度很高的情况下的,即以溶液中的表面活性剂必须形成胶团结构为前提,而实际环境中表面活性剂存在的量是很低的。

由于表面活性剂是生活和工业生产中大量使用的化学品,并大量进入和残存于环境各介质尤其是水体中,造成越来越严重的污染。同时,由于表面活性剂的特殊理化性质,其对环境介质中其它污染物,如农药等的降解和转归有着重要的影响。本试验仅就表面活性剂对农药光解的影响进行了初步的研究,其内在机理以及与浓度、反应介质类型和表面活性剂类型的关系尚需进一步的深入的研究,其结果将对解决表面活性剂和其它污染物共存条件下的复合污染问题具有重要的理论指导意义和实用价值。

参考文献:

- [1] Gray L E, Ostry J S, Kelce W R. Developmental effects of an environmental antiandrogen: The fungicide vinclozolin alters sex differentiation of the male rat[J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 1994, 129(1): 46-52.
- [2] Kelce W R, Monosson E, Gamcsik M P, et al. Environmental hormone disruptors: evidence that vinclozolin developmental toxicity is mediated by anti-androgenic metabolites[J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 1994, 126(2): 276-285.
- [3] 张国军. 环境抗雄激素影响及机制[J]. *国外医学(卫生学分册)*, 2003, 30(2): 79-83.
- [4] 国家环境保护局. 化学农药环境安全性评价试验准则[J]. *农药科学与管理*, 1990(2): 1-5.
- [5] 花日茂. 酰胺类除草剂乙草胺、丁草胺在水中的光化学降解研究[D]. 杭州: 浙江大学, 1999.
- [6] 邓大鹏, 岳永德, 汤锋, 等. 乙烯菌核利在有机溶剂中光化学降解[J]. *安徽农业大学学报*, 2003, 30(4): 358-362.
- [7] 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.
- [8] Tanaka F S, Wien R G, Mansage E R. Effect of nonionic surfactants on the photochemistry of 3-(4-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea in aqueous solution[J]. *J Agric Food Chem*, 1979, 27(4): 774-779.