

7 种农药和 5 种表面活性剂对氯苯嘧啶醇光解的影响

王丹军^{1,3}, 岳永德^{2*}, 汤 锋¹, 花日茂¹, 操海群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;

3. 延安大学化学与化工学院, 延安 716000)

摘要:以高压汞灯为光源研究了百菌清、甲氧菊酯、氰戊菊酯、三氟氯菊酯、辛硫磷、吡喃丹、乙烯菌核利等 7 种农药, 十二烷基磺酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、聚乙烯(20)山梨糖醇酐硬脂酸酯(Tween-60)、司班-20(Span-20)等 5 种表面活性剂对氯苯嘧啶醇在玻片表面光解的影响。结果表明, 当氯苯嘧啶醇与 7 种农药以 1:1 的剂量比涂布于玻片表面时, 百菌清、甲氧菊酯、氰戊菊酯、辛硫磷对氯苯嘧啶醇的表面光解有不同程度的猝灭作用, 而三氟氯菊酯和乙烯菌核利则对氯苯嘧啶醇的光解有一定的光敏化作用。供试的 4 种表面活性剂对氯苯嘧啶醇的表面光解有一定的影响, 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和 Tween-60 对氯苯嘧啶醇的光解有一定的光敏化作用, 而十二烷基磺酸(SDS)对氯苯嘧啶醇的光解表现出一定的光猝灭作用, 司班-20 对氯苯嘧啶醇的光解作用复杂, 低剂量时表现出微弱的光敏化作用, 而当剂量比增加到 5:1 时则表现为一定的光猝灭作用效应。

关键词:氯苯嘧啶醇; 光化学降解; 光敏化作用; 光猝灭作用

中图分类号: S481.8

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2007)01-0045-04

Effects of 7 pesticides and 5 surfactants on photodegradation of fenarimol

WANG Dan-jun^{1,3}, YUE Yong-de², TANG Feng¹, HUA Ri-mao¹, CAO Hai-qun¹

(1. School of Resources & Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036;

2. International Center for Bamboo & Rattan, Beijing 100102;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yanan University, Yanan 716000)

Abstract: Effects of seven kinds of pesticides and five kinds of surfactants on photodegradation of fungicide fenarimol were studied on glass surface under sunlight and high-pressure mercury lamp (HPML). Under HPML, three of the pesticides, namely chlorothalonil, fenpropathrin and fenvalerate effected the photodegradation of fenarimol, and the quenching rate were 22.58%, 39.53% and 26.54%, respectively. The pesticide phoxim showed strongly effect, and the quenching rate reached 183.2%, prolonged its half-life up to 35.9min. Vinclozolin sensitized the photolysis of fenarimol, the sensitizing rate reached 38.72%. Two kinds of surfactants, namely Tween-60 and SDBS, were strongly sensitized the photolysis of fenarimol. But surfactant SDS quenched the photolysis of fenarimol.

Key words: fenarimol; photodegradation; photosensitize; photoquench

氯苯嘧啶醇, 又称乐必耕, 异嘧菌醇, 通用名为 fenarimol, CA 登记号为 60168-88-9。有效成分为 2, 4-二氯- α -(嘧啶-5-基)二苯基甲醇(C₁₇H₁₂Cl₂N₂O), 属嘧啶杂环类化合物^[1]。

异嘧啶醇是一种杀菌剂, 兼有保护和治疗作用,

用于防治苹果的霉病和黑星病, 葡萄和玫瑰等花卉及其他作物白粉病。目前, 国外对氯苯嘧啶醇的研究主要集中在其毒性、毒理和残留分析方法上, 对于氯苯嘧啶醇在环境中的光化学降解研究较少。而国内未见其光化学降解的报道。作者以高压汞灯和太

收稿日期: 2006-09-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(30370948)和延安大学科研基金项目(YD2004-200)共同资助。

作者简介: 王丹军(1976-), 男, 硕士; 岳永德(1952-), 男, 教授, 博导。* 通讯作者(Corresponding author)

阳光为实验光源,研究了7种农药和5种表面活性剂对氯苯嘧啶醇在石英玻片表面光解的影响,为氯苯嘧啶醇在吸附态的残留和转归提供评价依据。

1 材料与方 法

1.1 农药和表面活性剂

百菌清(98%,安徽省化工研究院);氰戊菊酯(98%,江苏激素所);三氟氯氰菊酯(97%,江苏激素所);甲氰菊酯(99.4%,Riedel-de Haen);辛硫磷(99%,国家农药质检中心,沈阳);乙烯菌核利(99.0%,Riedel-de Haen);十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分析纯,阳离子型;十二烷基磺酸钠(SDS),化学纯,阴离子型;十二烷基苯磺酸钠(SLBS),分析纯,阴离子型;聚乙烯(20)山梨糖醇酐硬脂酸酯(商品名为吐温60,Tween-60),化学纯,非离子型;司班-20:分析纯;石油醚(60~90℃)分析纯。

1.2 试验方法

以苯为溶剂将氯苯嘧啶醇配制成 $0.95 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准母液。供试农药分别用甲醇、苯或乙腈为溶剂,将每种农药配成 $1 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液。氯苯嘧啶醇和其他农药混合处理时,先将其他农药或表面活性剂涂布在玻片上,待溶剂挥发后,再涂布氯苯嘧啶醇。将涂好的玻片盖上玻片后,用透明胶布固定于硬纸片上,悬挂于旋转式光解仪内,高压汞灯连续照光处理20 min。照光时石英管距光源10 cm,旋转式光解仪连接数控低温超级恒温槽,以冷水回流控制照光时玻片温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$,对照玻片置于暗处,每处理设3次重复。经过不同光

照时间取出玻片,用石油醚淋洗,定容25 mL,待分析。

1.3 分析条件

SP-502气相色谱(GLC,山东鲁南化学仪器厂), ^{63}Ni 电子捕获检测器(ECD),CDP-4S色谱数据处理机。色谱柱长150 cm,内径4 mm,填充5%SE-30/Chromosorb W AW DMCS(60~80目),操作条件:汽化室: 290°C ;检测器: 290°C ,柱温: 255°C ;载气:高纯氮(纯度99.999%)流速: $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,记录纸速 $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量 $2 \mu\text{L}$ 。

1.4 计算

光解动态按照一级动力学方程拟合,光解率和光猝灭率的计算见文献[2]。

2 结果与分析

2.1 方法的准确度、精密度与灵敏度

实验条件下,氯苯嘧啶醇最小检出量为 $6.25 \times 10^{-11} \text{ g}$,玻片处理经淋洗后定容25 mL,进样 $2 \mu\text{L}$,最小检出浓度为 $0.0312 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,淋洗回收率均大于90%,变异系数低于7.3%,可见该法的准确度、精确度和灵敏度均满足残留分析的要求。

2.2 光源对氯苯嘧啶醇表面光解的影响

氯苯嘧啶醇在太阳光和高压汞灯下光解速率差异显著,在两种光源下的光解均能较好的符合一级动力学方程(见表1),高压汞灯下连续照光30 min,光解率达到84.6%,光解半衰期为10.52 min;在太阳光照下连续照光14 h,光解率达到73%,光解半衰期为13.40 h。

表1 氯苯嘧啶醇在玻片表面的光解

Table 1 Photolysis of fenarimol on glass surface

光源 Light sources	动力学方程 $Y = C_0 \cdot e^{-kt}$ The first-order kinetics formula	K / min^{-1}	R^2	半衰期/min Half-life	相对比率/% Relative ratio
高压汞灯 HPML	$Y = 100.28 \cdot e^{-0.0644t}$	0.0644	0.9954	10.2	1.0
太阳光 Sunlight	$Y = 98.627 \cdot e^{-0.0492t}$	0.0492	0.9252	804.0	82.4

2.3 混合农药对氯苯嘧啶醇表面光解的影响

供试的7种农药分别与氯苯嘧啶醇混合均匀的涂布在玻片的表面;置于高压汞灯下照光,7种农药均对氯苯嘧啶醇的表面光解有一定的作用;由表2、表3可以看出,百菌清、甲氰菊酯、氰戊菊酯、辛硫磷对氯苯嘧啶醇的表面光解有不同程度的猝灭作用。在高压汞灯下照光20 min时,百菌清、甲氰菊酯、氰戊菊酯都对氯苯嘧啶醇的光解光猝灭率分别为

22.58%、39.53%和26.54%,延长了氯苯嘧啶醇的光解半衰期,而辛硫磷对其光猝灭率高达183.2%,使氯苯嘧啶醇的光解半衰期由10.7 min延长至35.9 min。其余几种农药,三氟氯氰菊酯对氯苯嘧啶醇的光解表现出微弱的光敏化作用;甲氰菊酯和咪喃丹则表现出一定的光敏化作用,照光20 min时,光敏率分别为12.90%、38.72%。

表 2 混合农药对氯苯嘧啶醇表面光解的影响

Table 2 Effects of several pesticides on photolysis of Fenarimol on glasses surface under HPML

处理 Treatments	剂量/ng · cm ⁻² Dosage	残留量/ng · cm ⁻² Remaining quantity	光解率/% Degradational rate	光敏(猝灭)率/% Photosensitive (photoquench) rate
氯苯嘧啶醇 Fenarimol	526	81.74	84.5	/
氯苯嘧啶醇 + 百菌清 Fenarimol + chlorothalonil	526:526	99.94	81.0	-22.58
氯苯嘧啶醇 + 甲氰菊酯 Fenarimol + fenprothrin	526:526	113.73	78.4	-39.35
氯苯嘧啶醇 + 氰戊菊酯 Fenarimol + fenvalerate	526:526	103.07	80.4	-26.45
氯苯嘧啶醇 + 三氟氯氰菊酯 Fenarimol + cyhalothrin	526:526	74.63	85.8	+8.39
氯苯嘧啶醇 + 辛硫磷 Fenarimol + phoxim	526:526	231.00	56.1	-183.22
氯苯嘧啶醇 + 呋喃丹 Fenarimol + carbofuran	526:526	85.30	83.8	-4.52
氯苯嘧啶醇 + 乙烯菌核利 Fenarimol + vinclozolin	526:526	49.76	90.5	+38.72

+ : 光敏率/% Photosensitive rate; - : 光猝灭率/% Photoquench rate.

表 3 混合农药对氯苯嘧啶醇光解的影响

Table 3 Effect of different pesticides on photodecomposition of fenarimol

处理 Treatments	K/min ⁻¹	T _{1/2} /min	相对速率常数 Relative rates constant	R ²
氯苯嘧啶醇 Fenarimol	0.0646	10.7	1.00	0.9887
氯苯嘧啶醇 + 百菌清 Fenarimol + chlorothalonil	0.0554	12.5	1.17	0.9946
氯苯嘧啶醇 + 甲氰菊酯 Fenarimol + fenprothrin	0.0511	13.6	1.27	0.9566
氯苯嘧啶醇 + 氰戊菊酯 Fenarimol + fenvalerate	0.0536	12.9	1.21	0.9984
氯苯嘧啶醇 + 三氟氯氰菊酯 Fenarimol + cyhalothrin	0.0651	10.6	0.99	0.9364
氯苯嘧啶醇 + 辛硫磷 Fenarimol + phoxim	0.0193	35.9	3.36	0.9882
氯苯嘧啶醇 + 呋喃丹 Fenarimol + carbofuran	0.0607	11.4	1.06	0.9445
氯苯嘧啶醇 + 乙烯菌核利 Fenarimol + vinclozolin	0.0785	8.9	0.82	0.9774

表 4 表面活性剂剂量对氯苯嘧啶醇表面光解的影响

Table 4 Effects of dosage of SAA on photolysis of fenarimol under HPML

处理 Treatments	剂量比 Ratio of dosage	$y = C_0 \cdot e^{-kt}$	K/min ⁻¹	R ²	半衰期/min Half-life	相对比率/% Relative ratio
Fenarimol	1:1	$y = 92.6e^{-0.0659t}$	0.0659	0.9582	10.52	1.000
Fenarimol + SDBS		$y = 93.3e^{-0.0824t}$	0.0824	0.9283	8.41	0.799
Fenarimol + T-60		$y = 93.7e^{-0.0971t}$	0.0970	0.9640	7.14	0.679
Fenarimol + S-20		$y = 86.9e^{-0.0746t}$	0.0746	0.9372	9.29	0.883
Fenarimol + SDS		$y = 101.6e^{-0.0596t}$	0.0596	0.9986	11.96	1.137
Fenarimol + SDBS	1:5	$y = 91.8e^{-0.1434t}$	0.1434	0.9846	4.83	0.459
Fenarimol + T-60		$y = 98.8e^{-0.172t}$	0.1720	0.9685	4.03	0.383
Fenarimol + S-20		$y = 88.3e^{-0.0483t}$	0.0483	0.9522	14.35	1.364
Fenarimol + SDS		$y = 99.1e^{-0.0496t}$	0.0496	0.9677	13.97	1.328

2.4 表面活性剂对氯苯嘧啶醇表面光解的影响

由表 4 可以看出,表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对氯苯嘧啶醇的表面光解有很强的光敏作用,当剂量比为1:1时,氯苯嘧啶醇的光解半衰期缩短了 2.10 min,当剂量比增大到5:1时,使氯苯嘧啶醇的光解半衰期缩短至 4.83 min。土温-60(T-60)同样表现出强的光敏作用,剂量比分别为1:1和

5:1时,使氯苯嘧啶醇的光解半衰期由 10.52 min,分别缩短至 7.14 min,4.03 min。十二烷基磺酸钠(SDS)对氯苯嘧啶醇的光解则具有一定的光猝灭作用,且作用效应与剂量成正相关性,在剂量比为1:1时使得氯苯嘧啶醇光解的半衰期延长 1.44 min,当剂量比增加至5:1时,使得氯苯嘧啶醇的光解半衰期增加至 13.97 min,延长 3.45 min。司班-20(S-20)

对氯苯嘧啶醇光解的作用比较复杂,在剂量比为1:1时,表现为微弱的光敏作用,而当剂量比为5:1时则表现为较强的猝灭作用。出现这种情况的原因可能是,当表面活性剂的量增大时,在玻片表面形成对氯苯嘧啶醇的遮蔽层,从而对光产生了一定的屏蔽作用。从应用的角度出发,表面活性剂对氯苯嘧啶醇的光猝灭作用有助于提高其光稳定性和残效。

3 小结与讨论

农药的光化学降解研究多采用室内模拟实验,可以获得稳定的光解数据,重现性好,避免了室外光照强度变化带来的影响。本试验选择高压汞灯作为模拟光源,以玻片为载体模拟研究了氯苯嘧啶醇在固相表面的光化学降解。结果表明氯苯嘧啶醇在玻片表面光解迅速,在高压汞灯和太阳光下的光解半衰期分别为10.2 min和804 min。表面活性剂SD-BS和T-60对氯苯嘧啶醇表面光解有较强的光敏化作用,且光敏化作用与剂量比成正相关。表面活性剂SDS对氯苯嘧啶醇的表面光解有一定的光猝灭作用,作用效应与剂量比也成正相关;表面活性剂Span-20对氯苯嘧啶醇光解的作用比较复杂,在剂量比为1:1时表现为光敏化作用,而当剂量比增大为1:5时则表现为光猝灭作用。

混合农药对氯苯嘧啶醇在玻片表面的光解也产

生了一定的影响,在高压汞灯下百菌清、甲氰菊酯、氰戊菊酯和辛硫磷对氯苯嘧啶醇的光解均表现出较强的猝灭作用。Banerjee K等报道,啞硫磷在表面被结晶紫稳定化,作者认为主要原因是前者的最大吸收在240 nm和322 nm,后者的最大吸收在590 nm,吸收光谱的差异影响到二者间的能量转移,从而对吸附态的啞硫磷起到稳定化作用,并指出生色团可能是通过不同的能量转移或者电荷转移机制接受已激发的农药分子的能量,从而使农药分子得到稳定^[3]。氯苯嘧啶醇表面光解受到表面活性剂和混合农药的作用较明显,表面活性剂和混合农药对氯苯嘧啶醇的表面光解产生光猝灭(光敏化)作用可能的原因就是发生了类似的能量转移和电荷转移机制。

参考文献:

- [1] 胡笑彤. 新英汉农药词典[M]. 北京:外文出版社,1999: 552-553.
- [2] 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):466-472.
- [3] Banerjee K, Dureja P. Photostabilization of quinalphos by crystal violet on the surface of kaolinite and palygorskite [J]. Pestic Sci, 1995, 43: 333-337.