

氯苯嘧啶醇在有机溶剂中的光化学降解研究

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:研究了3种光源下氯苯嘧啶醇在正己烷、丙酮、甲醇、乙腈、异丙醇中的光化学降解。结果表明,在高压汞灯下氯苯嘧啶醇在5种有机溶剂中光解迅速,光解半衰期分别为8.73、288.81、26.87、4.25和16.54 min;在紫外灯下光解半衰期分别为4.25、10.65、3.87、2.46和3.09 h;在太阳光下,光解半衰期分别为4.88、20.62、14.29、3.30和13.83 h;太阳光下氯苯嘧啶醇在水中光解迅速,半衰期仅为6.13 h,但丙酮的存在对氯苯嘧啶醇光解有显著猝灭作用,当水中丙酮的含量为2%时,猝灭效率高达159.30%。光解反应体系的吸收光谱表明,氯苯嘧啶醇在液相的光解率的差异与吸收光谱的改变有一定程度的相关性,但吸收光谱并不能完全解释光解速率的差异。

关键词:氯苯嘧啶醇;有机溶剂;光化学降解;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)01-0040-05

Photodegradation of fenarimol in various solvents

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: The photodegradation of fenarimol in various solvents under 3 kinds of light sources was studied. In hexane, acetone, methanol, acetonitrile, and isopropanol, the photolytic rates of fenarimol were rapid. The half-lives of fenarimol were 8.73, 288.81, 26.87, 4.25 and 16.54 min respectively under high pressure mercury lamp; 4.25, 10.65, 3.87, 2.46 and 3.09 h respectively under UV light, 4.88, 20.62, 14.29, 3.30 and 13.83 h respectively under sunlight. It was found that the photolysis of fenarimol was rapid when it was irradiated by sunlight. The photolysis of fenarimol in water could be restrained by acetone. The photoquench rate was found distinctly related to quantity of acetone. The photolytic mechanism was also discussed. The photolytic rate of fenarimol has connection with the absorption spectrum of solution.

Key words: fenarimol; solvents; photolysis; photoquench

氯苯嘧啶醇是一种嘧啶类广谱性杀菌剂,兼有保护和治疗作用^[1],可用于防治苹果、梨、葡萄、芒果、瓜类、花生等多种作物以及玫瑰等花卉的白粉病、黑星病、锈病、黑斑病等。氯苯嘧啶醇主要通过干扰病原菌甾醇及麦角甾醇的形成,从而影响其正常发育。氯苯嘧啶醇在我国取得登记后,在植物病

害防治方面取得了显著的经济效益,具有广泛的应用前景。

随着氯苯嘧啶醇应用范围的增加,它在环境中的转归受到广泛关注。Althaus 和 Beaty 研究发现,氯苯嘧啶醇在土壤中非常稳定,在厌氧条件下8个星期后仍有94%~96%的标记物以母体形式存

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)

在^[2]。Jackson 和 Lewis 用¹⁴C-氯苯嘧啶醇研究其在土壤中的降解,发现氯苯嘧啶醇在 Marcham 沙质粘壤中的降解半衰期为 473 ~ 917 d,在 Faringdon 粘土中的降解半衰期为 436 ~ 889 d,在 Marcham(含沙和有机质的)沙质肥土中的降解半衰期为 542 ~ 1 204 d,在 Speyer 肥沃沙壤中的降解半衰期为 1 360 ~ 1 833 d^[3]。Althaus 研究了自然光照下氯苯嘧啶醇在土壤中降解,发现光解 100 d 后,有 15% ~ 28% 的标记物挥发,氯苯嘧啶醇的残存量为 33% ~ 38%,主要的光解产物为对氯苯甲酸^[4]。

光化学降解是农药使用后的重要消失途径,对农药的持效期及其在环境中的残留均产生重要影响。氯苯嘧啶醇在环境中的光化学降解,国内尚未见相关报道。为此,作者研究氯苯嘧啶醇在正己烷、丙酮、乙腈、甲醇、异丙醇及水中的光化学降解作用,以期揭示其光解规律,为氯苯嘧啶醇的合理使用和环境安全评价提供依据。

1 材料与方法

1.1 农药与试剂

氯苯嘧啶醇(农业部药检所,纯度 95.0%);正己烷、甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、石油醚均为分析纯,用前重蒸;水经全玻璃系统重蒸。

实验光源:高压汞灯 150W 管形高压汞灯(上海电光器件厂),在(220 ~ 590 nm)之间有不同的能量高峰;自然光:合肥地区(N 31.8),2003 年 6 月中旬到 10 月,晴朗无云的天气,9 点到下午 4 点之间的太阳光。

1.2 试验方法

以苯为溶剂将氯苯嘧啶醇配置成 95 mg · L⁻¹ 的标准母液。实验时取一定量的标准母液,用氮吹仪(N-vapTM112, Organomation Associates, Inc USA.)吹干,分别用正己烷、丙酮、甲醇、异丙醇、乙腈、重蒸水配制成 10.0 mg · L⁻¹ 的实验溶液。移取一定量的 0.95 × 10⁻⁴ g · mL⁻¹ 的氯苯嘧啶醇的标准母液置于 100 mL 容量瓶中,氮吹仪 N₂ 吹干苯,然后分别用甲醇、异丙醇、乙腈、二氯甲烷、正己烷等将其稀释称为 10 × 10⁻⁶ g · mL⁻¹ 反应液。移取上述反应液 20 mL 于具塞石英试管中,分别置于高压汞灯、紫外灯和太阳下照光处理。高压汞灯照光处理为石英管置于 150W 旋转式石英冷光反应器中,石英管距光源 10 cm,控制反应温度为(25 ± 1)℃;紫外灯照光时石英管距离光源为 20 cm,光强度为 295 lx;氙灯照光时石英管距离光源 20 cm,光强为 3 000 lx,每处理设置 2 次重复,同时设置黑暗对照。不同照光时

间取样,以 1 mL 移液管移取 1 mL 反应液于 10 mL 的容量瓶中,在氮吹仪上用氮气吹干有机溶剂,用石油醚定容至 10 mL 后待分析。

1.3 分析条件

SP-502 气相色谱仪(GLC, 山东鲁南化学仪器厂),⁶³Ni 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℃;检测器:290℃,柱温:255℃;载气:高纯氮(纯度 99.999%)流速:100 mL · min⁻¹,记录纸速 1 mm · min⁻¹,进样量 2 μL。此条件下,氯苯嘧啶醇的保留时间为 6.61 min,其色谱图见图 1。采用外标法对氯苯嘧啶醇进行定量计算。定量的标准曲线见图 2。

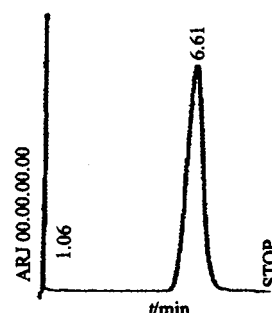


图 1 氯苯嘧啶醇的气相色谱图

Figure 1 The GLC chromatogram of fenarimol

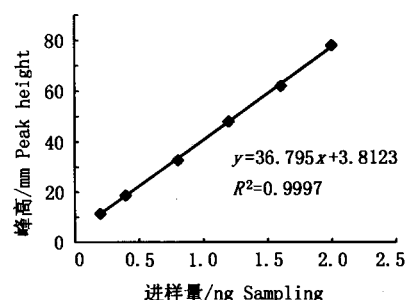


图 2 氯苯嘧啶醇标准曲线

Figure 2 Standard curve of fenarimol by GLC-ECD

1.4 吸收光谱的测定

采用 760 CRT 双光束可见分光光度计(上海第三分析仪器厂),测定氯苯嘧啶醇在不同溶剂体系中的吸收光谱。

1.5 计算

光解动力学方程采用一级动力学方程拟合:

$$\frac{dC}{dt} = -KC \quad (1)$$

(1)式积分可得:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

式中: C_t 为 t 时刻农药光解的残存浓度或残存率; C_0 为农药光解反应的起始浓度; K 为农药光解速率常数。

(2) 式两边取对数, 有:

$$\ln C_t = \ln C_0 - Kt \quad (3)$$

$$\text{光解的半衰期: } T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

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

$$\text{光敏(猝灭)率/\%} =$$

$$\frac{\text{混合光照光解率} - \text{单独光照光解率}}{1 - \text{单独光照光解率}}$$

2 结果与分析

2.1 氯苯嘧啶醇在有机溶剂中的试验结果

取氯苯嘧啶醇的正己烷、甲醇、异丙醇、丙酮、乙腈试验溶液, 分别置于不同光源下照光处理。由表 1 可以看出, 在高压汞灯下, 氯苯嘧啶醇在乙腈中光解最为迅速, 光解的半衰期仅为 4.25 min; 在正己烷

中次之, 为 8.73 min; 在甲醇和异丙醇中的光解半衰期相对较长, 分别为 26.86 min 和 16.54 min。而在丙酮中的光解最为缓慢, 比乙腈中延缓了 66.96 倍, 比在正己烷中延缓了近 32 倍。

2.2 不同光源对氯苯嘧啶醇光解的影响

由表 1、表 2 和表 3 可以看出, 光源对氯苯嘧啶醇的光解有显著的影响。在高压汞灯下, 氯苯嘧啶醇的光解非常快, 光解半衰期由大到小的顺序为: 丙酮 > 甲醇 > 异丙醇 > 正己烷 > 乙腈; 氯苯嘧啶醇在紫外灯下光解速度变慢, 在丙酮、甲醇、异丙醇、正己烷和乙腈 5 种溶剂中的光解半衰期分别为 10.65、3.87、3.09、2.45 和 2.46 h, 分别是高压汞灯下的 2.21、8.67、11.2、16.84 和 34.73 倍。而在太阳光下, 氯苯嘧啶醇在供试的 5 种有机溶剂的光解半衰期别为 20.62、14.29、12.46、4.88 和 3.30 h, 光解速率都比高压汞灯和紫外灯下慢得多。3 种光源下, 在 5 种有机溶剂中氯苯嘧啶醇的光化学降解速率一致表现为: 高压汞灯 > 紫外灯 > 太阳光。

表 1 HPML 下 FEN 在有机溶剂中光解

Table 1 Photodecomposition of fenarimol in different organic solution under HPML

溶剂 Solvent system	一级反应动力学方程 $y = C_0 \cdot e^{-kt}$ The first-order kinetics formula	K/min^{-1}	半衰期/min Half-life
蒸馏水 Distill water	$y = 9.9233 \cdot e^{-0.1257t}$	0.1257	5.51
正己烷 Hexane	$y = 10.078 \cdot e^{-0.0794t}$	0.0794	8.73
乙腈 Acetonitrile	$y = 10.412 \cdot e^{-0.1631t}$	0.1631	4.25
异丙醇 Isopropanol	$y = 10.217 \cdot e^{-0.0419t}$	0.0419	16.54
甲醇 Methanol	$y = 8.1721 \cdot e^{-0.0258t}$	0.0258	26.87
丙酮 Acetone	$y = 9.1808 \cdot e^{-0.0023t}$	0.0023	288.81

表 2 UV 照光下 FEN 在不同有机溶剂中的光解

Table 2 Photolysis of FEN in different organic solution under UV

溶剂体系 Solvent system	一级反应动力学方程 $y = C_0 \cdot e^{-kt}$ The first-order kinetics formula	K/h^{-1}	R^2	半衰期/h Half-life
正己烷 Hexane	$y = 8.4868 \cdot e^{-0.2803t}$	0.2803	0.9715	2.45 ^a
乙腈 Acetonitrile	$y = 9.7663 \cdot e^{-0.1631t}$	0.1631	0.9989	2.46 ^a
丙酮 Acetone	$y = 9.9330 \cdot e^{-0.0651t}$	0.0651	0.9837	10.65 ^d
甲醇 Methanol	$y = 9.4041 \cdot e^{-0.1789t}$	0.1789	0.9968	3.87 ^c
异丙醇 Isopropanol	$y = 9.6174 \cdot e^{-0.2242t}$	0.2242	0.9947	3.09 ^b

注: 小写字母 a、b、c、d 表示 $P < 0.05$ 水平的显著性差异。下同。

Note: The small letters such as a, b, c and d mean significant difference at 0.05 level. The same as follows.

2.3 丙酮对氯苯嘧啶醇水中光解的影响

制备氯苯嘧啶醇及丙酮和水的混合溶液, 置于太阳光下照光处理, 光照时间为 12 h, 太阳光的强度

为 35 000 ~ 45 000 lx, 结果见表 4。氯苯嘧啶醇在水溶液中光解迅速, 加入丙酮后可显著的延缓其光解。光猝灭效率与加入丙酮的量成线负性相关, 当加入

丙酮的量为 0.05% 时, 12 h 的光猝灭率为 25.46%; 当丙酮的含量为 2.0% 时, 光照 12 h 的光猝灭率高达 77.67%; 而在纯丙酮中, 氯苯嘧啶醇的光解与蒸馏水中的差别非常显著, 光照 12 h 光猝灭率高达 159.30%。

表 3 太阳光照下氯苯嘧啶醇在不同有机溶剂中的光化学降解

Table 3 The photodecomposition of pesticide fenarimol in different organic under sunlight

溶剂体系 Solvent system	一级反应动力学方程 $y = C_0 \cdot e^{-kt}$ The first-order kinetics formula	K/h^{-1}	R^2	半衰期/h Half-life
甲醇 Methanol	$Y = 10.751 \cdot e^{-0.0485t}$	0.0485	0.9508	14.29 ^c
丙酮 Acetone	$Y = 9.7481 \cdot e^{-0.0336t}$	0.0336	0.9829	20.62 ^d
正己烷 Hexane	$Y = 9.5920 \cdot e^{-0.1419t}$	0.1419	0.9981	4.88 ^b
乙腈 Acetonitrile	$Y = 9.7430 \cdot e^{-0.2098t}$	0.2098	0.9648	3.30 ^a
异丙醇 Isopropanol	$Y = 9.5246 \cdot e^{-0.0501t}$	0.0501	0.9865	13.83 ^c

表 4 氯苯嘧啶醇在水溶液中的光解(太阳光)

Table 4 The photodecomposition of fenarimol in water added with different dosage of acetone under sunlight

处理 Treatment	K/h^{-1}	R^2	半衰期/h Half-life	相对比率 Relative ratio	12 h 猝灭率/% 12 h photoquench rate
未添加 Without addition	0.1129	0.9569	6.13 ^a	1.00	/
0.05% 丙酮(v/v) 0.05% acetone	0.0940	0.9453	7.38 ^b	1.21	-25.46
2.0% 丙酮(v/v) 2.0% acetone	0.0650	0.9331	10.66 ^c	1.74	-77.67
丙酮 Acetone	0.0335	0.9456	20.69 ^d	3.37	-159.30

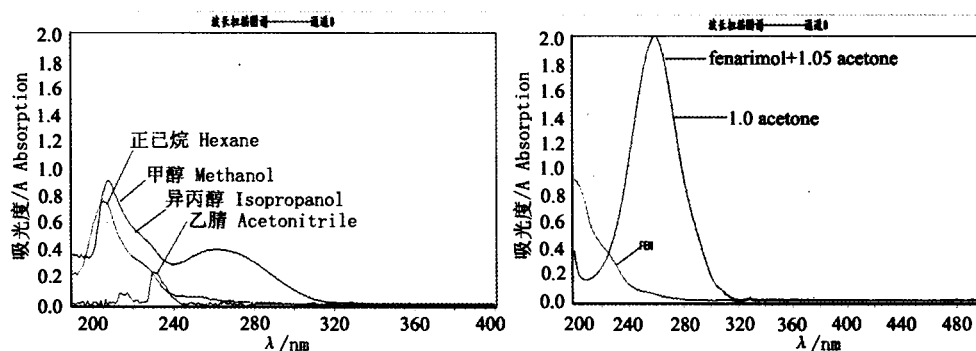


图 3 氯苯嘧啶醇在不同有机溶剂体系中的吸收光谱图

Figure 3 The absorbent spectra of reaction mixture

2.4 反应体系的吸收光谱

由图 3 可以看出, 各反应体系的吸收光谱有显著的差异, 尤其是丙酮, 在 320 nm 以下的紫外光有非常强烈的吸收, 在 1.0% 的溶液中有两个较为明显的吸收峰, 在 200 ~ 220 nm 和 220 ~ 320 nm 之间分别是两个强烈的带状吸收, 最大吸收的吸光度分别为 1.115 和 2.105, 而氯苯嘧啶醇本身的吸收也呈带状吸收, 在 220 nm 以下有较强的带状吸收, 在 220 ~ 240 nm 之间有一中等强度的吸收, 在 240 ~ 320 nm 之间有一相对较弱的吸收, 这使得丙酮的吸收和氯苯嘧啶醇的吸收形成了强烈的竞争, 丙酮吸

收的光能不能有效的传递给氯苯嘧啶醇, 因此在丙酮中光解缓慢。在甲醇中在 210 nm 处有较强的吸收, 而高压汞灯在 220 nm 以下能量较小, 故在甲醇中光解速率相对较慢; 在正己烷中的最大吸收小于 210 nm, 但吸收带较宽, 在 220 ~ 240 nm 之间也有较强的吸收, 故光解速率较快; 在异丙醇中的最大吸收在 218 nm 处, 发生了一定的红移; 在乙腈中继续红移至 230 nm, 且呈带状吸收, 故光解速率最快。

3 小结与讨论

研究农药在作物表面的光化学性质时, 通常以

正己烷、甲醇和丙酮等有机溶剂作为模拟作物表皮成分的反应介质^[5-7]。实验结果表明,氯苯嘧啶醇在丙酮、正己烷等几种有机溶剂中光解速率存在显著差异,高压汞灯下,光解的半衰期大小顺序为:丙酮 > 甲醇 > 异丙醇 > 正己烷 > 乙腈。对于紫外灯和太阳光作为实验光源时得到的顺序基本相同。氯苯嘧啶醇在不同光源下光解速率的不同,主要是由于各种光源的发射光谱及强度不同所致,高压汞灯在 190 ~ 590 nm 之间有着不同的能量高峰,紫外灯为 253.7 nm 的单波长紫外光,太阳光经大气层的过滤作用到达地面的波长大于 286 nm。

正己烷、丙酮、甲醇、异丙醇的极性差别很大,实验结果表明,氯苯嘧啶醇的光解与溶剂极性没有直接的关系。体系的吸收光谱的变化并不能完全解释氯苯嘧啶醇在液相光解的行为。

丙酮是一种常用的光敏剂,对许多农药都表现出一定的光敏化作用,但本实验结果表明,氯苯嘧啶醇的液相光解却因丙酮的存在而受到强烈的抑制,且这种猝灭作用与丙酮的含量成正相关,当丙酮的体积比达到 0.5% 时,就表现出强烈的光猝灭作用。

氯苯嘧啶醇在不同光源下的光解速率差别很大,在 3 种光源下光解速率分别为:高压汞灯 > 自外灯 > 太阳光,这不仅与体系的吸收光谱的差异有关,还与各种光源的发射光谱和强度有关。从氯苯嘧啶醇自身的结构特点及实验的 3 种光源的特点可以推断,在高压汞灯下和紫外灯下,氯苯嘧啶醇可能同时

发生(π, π^*)和(n, π^*)两种类型的电子跃迁,而在太阳光照射下,光化学降解则主要由(n, π^*)跃迁引起,就氯苯嘧啶醇的结构而言嘧啶环可能是光解的活性中心。

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] Althaus W A, Beaty J A. ^{14}C -fenarimol aerobic and anaerobic laboratory soil degradation study[J]. Dow Elanco Reference, 1982(7): 27-38.
- [3] Jackson R, Lewis C. The Metabolism of ^{14}C Fenarimol in Soil[J]. Dow Elanco Reference, 1994(15): 32-45.
- [4] Althaus W A. A Comparative photodegradation study conducted with carbinol-labelled, o-chlorophenyl-labelled, p-labelled, and mixed-labelled ^{14}C -fenarimol[J]. Dow Elanco Reference, 1984(1): 54-62.
- [5] Schwack W, Andlauer W, Armbruster W. Photochemistry of parathion in the plant cuticle environment: model reactions in the 12-hydroxystearate[J]. Pestic Sci, 1994, 40: 279-284.
- [6] Nag S K, Dureja P, Agric J. Photodegradation of azole fungicide triadimeton[J]. Food Chem, 1997, 45: 294-298.
- [7] Yang X, Wang X, Kong L, et al. Photolysis of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in methanol[J]. Pesticide Sci, 1999, 55: 751-753.