

恶唑菌酮在液相中的光化学降解研究

姚曦¹, 岳永德^{1*}, 汤锋^{1,2}, 操海群²

(1. 国际竹藤网络中心, 北京 100102; 2. 安徽省农产品安全重点实验室, 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘要: 研究恶唑菌酮在甲醇、乙腈、异丙醇及水溶液中, 以及不同光源下和不同 pH 缓冲溶液中的光化学降解。结果表明, 在太阳光下, 恶唑菌酮水溶液光解缓慢, 半衰期为 51.7 h; 在甲醇、乙腈、异丙醇溶液中恶唑菌酮降解效应显著, 高压汞灯下的半衰期分别为 1.70、1.36 和 1.83 min; 此外, 溶液体系 pH 值越高, 光解越迅速。

关键词: 恶唑菌酮; 光降解; 有机溶剂; pH

中图分类号: X132; S481.8

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2008)04-0555-04

Photodegradation of famoxadone in various solvents

YAO Xi¹, YUE Yong-de¹, TANG Feng^{1,2}, CAO Hai-qun²

(1. International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102;

2. Key Laboratory of Anhui Agri-food Safety, School of Resource and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: The photodegradation of famoxadone in various solvents under two different light sources was studied. The direct photodegradation rate of famoxadone in aqueous solution by sunlight was slow, the half-life was 51.7 h, while it was quickly photodegraded under HPLM irradiation. In methanol, acetonitrile, isopropyl alcohol, the half-lives were 1.70, 1.36 and 1.83 min, respectively. The photolytic rate of famoxadone increased with the increase of solution pH.

Key words: famoxadone; photodegradation; solvents; pH

恶唑菌酮(famoxadone)属于恶唑啉类杀菌剂。它通过抑制病原菌线粒体的电子传递, 阻断细胞色素 b 和细胞色素 c₁ 之间的电子传递通道中 ADP→ATP 的氧化磷酸化作用, 使病原菌无法产生所必需的能量而发挥作用^[1,2]。恶唑菌酮及其混剂主要用于防治西瓜炭疽病、葡萄黑痘病、霜霉病、梨黑星病等, 其使用的研究, 主要集中在药效、残留、土壤吸附及田间持留等^[3-5]方面, 在环境中光化学降解的研究国内未见报道。

本试验以太阳光和高压汞灯为光源, 研究了恶唑菌酮在 2 种光源下水溶液中光解动态; 不同 pH 缓冲溶液中光解规律, 以期了解其在水体中的转归和影响因子, 为评价恶唑菌酮在水生生态环境中的

安全性提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 药品和试剂

恶唑菌酮(99.4%, Du Pond 公司提供), 甲醇、乙腈、异丙醇均为分析纯。水为超纯水。

1.2 光源

高压汞灯: 300 W 管形高压汞灯(上海电光器件厂)。照光时石英试管距离光源 8 cm, 光强 70 000 lx。

自然光: 北京地区(N 39.48°), 2005 年 8 月中旬到 10 月, 晴朗无云或少云天气, 9:00 ~ 16:00 的

收稿日期: 2008-04-09

基金项目: 国家自然科学基金(30370948)资助。

作者简介: 姚曦(1981-), 男, 硕士; 岳永德(1952-), 男, 教授, 博士生导师。

* 通讯作者(Corresponding author) E-mail: yueyd@icbr.ac.cn

太阳光,于距地面 20 m 高的平台上进行光解,石英试管与太阳光成 30°角,光强为 60 000 ~ 11 0001 lx。

1.3 仪器

SYG-1 型多功能光化学反应,南京斯东柯公司。美国产 Waters2695-2487 型高效液相色谱仪。

1.4 光解反应试验

分别配制 2 mg·L⁻¹的甲醇、乙腈、异丙醇、水以及不同 pH 缓冲溶液的恶唑菌酮的反应液。移取上述反应液 10 mL 于具塞石英试管中,分别置于不同光源下进行光解反应。每处理设 2 次重复,同时设置黑暗对照(以不透光的铝箔包裹)。光照不同时间取样约 1 mL,直接进高效液相色谱检测分析。

1.5 分析条件

色谱柱:Symmetry RP₁₈ × (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)。流动相:甲醇:水 = 80:20 (V/V),流速为 1.0 mL·min⁻¹,检测波长为 230 nm,柱温 25℃,进样量 20 μL,此条件下恶唑菌酮的保留时间约为 6.7 min。

1.6 计算

根据一级动力学公式, $C = C_0 e^{-kt}$,以最小二乘法求得光解速率常数 K 。

光解半衰期 ($T_{1/2}$) = $\ln 2 / K$

光解率/% =

$\frac{\text{黑暗对照的残存量} - \text{照光处理的残存量}}{\text{黑暗对照的残存量}} \times 100$

光敏(猝灭)率/% =

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

2 结果与分析

2.1 不同光源对恶唑菌酮光解的影响

由表 1 可知,高压汞灯下恶唑菌酮的光解速率远大于自然光,光解半衰期分别为 1.4 min 和 3 102 min(51.7 h)。导致这种现象的产生与不同光源的发射光谱分布及恶唑菌酮的吸收光谱有关。高压汞灯在 200 ~ 600 nm 辐射不连续谱线,且主要能量集中在短波紫外区。太阳光只有大约 10% 的人射光在紫外区,实际上所有入射光波长都 > 300 nm,较短的波长被同温层的臭氧有效的吸收;而恶唑菌酮的吸收光谱主要集中在紫外部分,其最大吸收峰在 230 nm。因此,它不能有效的吸收太阳光辐射,从而导致在太阳光照下,恶唑菌酮的光解较慢。

表 1 不同光源下恶唑菌酮的光解动力学

Table 1 Photolytic kinetic of famoxadone under different light sources

光源 Light source	一级动力学方程 Equation	决定系数 R^2	光解速率常数/ min^{-1} K	半衰期 $T_{1/2}$
太阳光 Sunlight	$C_t = 105.19 \cdot e^{-0.0134t}$	0.966 8	0.0134 h^{-1}	51.70 h
高压汞灯 HPML	$C_t = 97.471 \cdot e^{-0.4939t}$	0.994 8	0.4939 min^{-1}	1.40 min

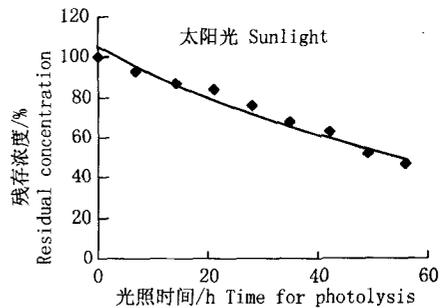
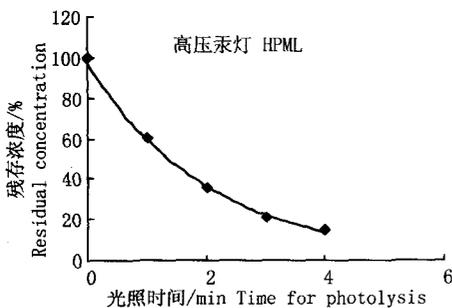


图 1 恶唑菌酮在水溶液中的光解

Figure 1 Photolysis of famoxadone in aqueous solution

从表 1 和图 1 可以看出,恶唑菌酮两种光源下的光解动力学均很好的符合一级动力学规律,其决定系数分别为 0.9948 和 0.9668。

2.2 恶唑菌酮在不同 pH 缓冲溶液中光化学降解

2.2.1 恶唑菌酮在不同 pH 缓冲溶液中的储存稳

定性 为了更好的研究恶唑菌酮在不同 pH 缓冲溶液中的光化学降解情况,首先分析了它在 pH 缓冲溶液中常温下的储存稳定性。

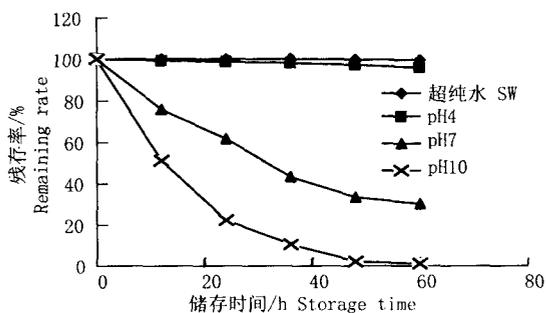


图 2 恶唑菌酮在不同 pH 缓冲溶液中的储存稳定性
Figure 2 The stability of famoxadone in different buffer solutions

由图 2 可知,恶唑菌酮水溶液稳定性随 pH 增大而降低,在碱性溶液中相对较不稳定。在室温条件下放置 24 h 内,pH7 和 pH10 的缓冲溶液水解率分别达到 38.2% 和 77.7%;而在酸性 pH4 缓冲溶液中较稳定,放置 48 h 后仅有 2.7% 水解;纯水中,恶唑菌酮在 48 h 内几乎未发生水解。

2.2.2 恶唑菌酮在不同 pH 缓冲溶液中的光化学降解 由表 2 可知,溶液体系 pH 对恶唑菌酮的光解影响较大,在高压汞灯光照下恶唑菌酮在 pH 溶液中的光解速率为:pH10 > pH7 > pH4,半衰期分别为 1.22、1.39 和 1.50 min;这表明在其它条件不变的情况下,随着溶液 pH 的增大光解速率增大。

表 2 不同缓冲溶液中恶唑菌酮的光解动力学方程

Table 2 Photodegradation kinetic formula and half-lives of famoxadone in different buffer solutions

pH	一级动力学方程 Equation	决定系数 R^2	光解速率常数/ min^{-1} K	半衰期/min $T_{1/2}$	差异显著性 Significant
SW	$C_t = 97.471 \cdot e^{-0.4939t}$	0.994 8	0.493 9	1.40	a
4	$C_t = 97.189 \cdot e^{-0.4614t}$	0.988 8	0.461 4	1.50	b
7	$C_t = 97.933 \cdot e^{-0.4966t}$	0.979 3	0.496 6	1.39	a
10	$C_t = 93.508 \cdot e^{-0.5673t}$	0.994 8	0.567 3	1.22	c

SW:超纯水 Super-pure water

2.3 恶唑菌酮在 3 种有机溶剂中的光化学降解

高压汞灯下,恶唑菌酮在 3 种有机溶剂中的光解较好的符合一级动力学方程(见表 3)。恶唑菌酮

在超纯水中的光解半衰期为 1.4 min,在乙腈中光解较水中快,半衰期为 1.36 min;在异丙醇中光解最慢,半衰期为 1.83 min。

表 3 恶唑菌酮在三种有机溶剂中的光化学降解动力学方程和半衰期

Table 3 Photolysis kinetic formula and half-lives of famoxadone in three kinds of organic solvents

溶剂 Solvent	一级动力学方程 Equation	决定系数 R^2	光解速率常数/ min^{-1} K	半衰期/min $T_{1/2}$	差异显著性 Significant
SW	$C_t = 97.471 \cdot e^{-0.4939t}$	0.994 8	0.493 9	1.40	a
甲醇 Methonal	$C_t = 105.65 \cdot e^{-0.4077t}$	0.994 8	0.407 7	1.70	b
乙腈 Acetonitrile	$C_t = 95.287 \cdot e^{-0.5091t}$	0.991 8	0.509 0	1.36	a
异丙醇 Isopropyl alcohol	$C_t = 95.856 \cdot e^{-0.3779t}$	0.986 8	0.377 9	1.83	c

3 讨论

有机化合物的分子结构不同,其离解能有较大差异。对离解能较高的分子键,离解时需要能量较高的短波长照射^[6]。有机物吸收光能后发生电子跃迁,分子处于激发态,从激发态回到基态出现较大的反应势使有机物降解。由于分子的能级是量子化的,在特定的分子中使电子从较低能级跃迁到较高能级,需要一定的能量。有机物分子吸收光能后被激发,其激发过程所传递的能量与波长有关。波长

越短,能量越高,越利于有机物分子光分解与结构转化^[7],所以造成太阳光下,恶唑菌酮水溶液光解缓慢,半衰期为 51.7 h,高压汞灯下光解迅速,半衰期仅为 1.4 min。

恶唑菌酮在不同 pH 缓冲溶液中的光化学降解也呈现出一定规律:随着溶液 pH 值的升高,光解速率加快,说明恶唑菌酮在碱性溶液中比酸性溶液中更容易光解。因此,在评价恶唑菌酮的生态环境行为与效应时,应充分考虑实际环境水体中 pH 值的影响。

参考文献:

- [1] 陆玉峰,柏亚罗. Strobilurins 类杀菌剂的作用机制和化学合成[J]. 现代农药,2003,2(2):29-33.
- [2] Nathalie A, Grazyna J, Jean-Luc G, et al. Biological mode of action of famoxadone on plasm opera viticola and phytophthora infestans[J]. Crop Protection,2001,20:253-260.
- [3] 李彦文. 恶唑菌酮的土壤薄层层析迁移特性[J]. 环境科学与技术,2006,29(2):9-11.
- [4] 陈莉,戴荣彩,陈家梅,等. 易保在苹果和土壤中的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报,2005,24S1:311-313.
- [5] 操海群,花日茂,汤锋,等. 恶唑菌酮在苹果和土壤中的残留分析方法[J]. 安徽农业大学学报,2005,32(2):221-223.
- [6] Wang L S. Chemistry of Organic Contamination[M]. Beijing:Science Press,1990. (in Chinese)
- [7] Barltrop J A, Coyle J D. Principle of Photochemistry[M]. Trans. Song X Q, Liu W Y, Shi H C, et al. Beijing:Tsinghua University Press,1983. (in Chinese)

本刊外聘编委 朱军教授

朱军,男,汉族,江苏宿迁人,1949年5月生,1969年1月参加工作,1986年5月加入中国共产党。美国北卡罗来纳州立大学统计系和遗传系毕业,研究生学历,统计学和遗传学博士,教授。

1969年1月至1973年9月在安徽省蒙城县插队。1973年9月至1976年9月在安徽农学院农学系农学专业学习。1976年9月至1979年9月任安徽省蒙城县楚村区农技站技术员。1979年9月至1982年9月在浙江农业大学农学系农学专业学习,获硕士学位。1982年9月至1998年9月在浙江农业大学任教,其中1986年6月至1989年6月在美国密西西比州立大学农学系、美国北卡罗来纳州立大学统计系和遗传系学习,获统计学和遗传学专业博士,1989年6月至1990年7月在美国北卡罗来纳州立大学统计系做博士后研究。1991年7月晋升教授,1993年12月任博士生导师。1994年9月至1998年9月任浙江农业大学副校长。1999年7月任浙江大学农业与生物技术学院院长。2005年2月任浙江大学党委常委、副校长。

中国数学学会生物数学学会副理事长,中国农学会农业应用数学分学会理事长,浙江省遗传学会副理事长,国家自然科学基金委员会生命科学部遗传学评审组成员,农业部教学指导委员作物学科组成员。《生物数学学报》编委,《中国棉花学报》编委。先后主持了3项国家自然科学基金项目、1项国家教委跨世纪优秀人才专项基金项目、1项国家自然科学基金重大项目子课题、2项浙江省自然科学基金和1项棉花育种国家攻关项目。至今已在国外发表论文37篇(其中SCI检索的25篇),国内核心期刊发表论文50余篇(其中国家学会一级刊物28篇)。有4篇论文获浙江省自然科学优秀论文一等奖。主持的《作物数量性状遗传分析新方法的研究》获1994年国家教委科技进步二等奖。