

4 种农药的光解动力学研究

张晓清¹, 单正军², 孔德洋², 石利利²

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095; 2. 国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210042)

摘要:以氙灯与太阳光为光源,测定了环戊烯丙菊酯、甲基毒死蜱、三唑磷和 γ -六六六 4 种农药在水中的光解特性。结果表明,4 种农药的光解规律均符合一级动力学方程,光解半衰期分别为:0.85、3.39、6.56、15.68 h(氙灯)与 1.51 h、9.90 h、9.90 d、13.86 d(太阳光),光解速率大小依次为:环戊烯丙菊酯>甲基毒死蜱>三唑磷> γ -六六六。其中,环戊烯丙菊酯最易光解,其在氙灯下的光解速率约为太阳光下的 2 倍;甲基毒死蜱与三唑磷次之,氙灯与太阳光下的光解速率比分别为 3 和 36; γ -六六六最难光解,氙灯下的光解速率约为太阳光下的 20 倍。不同农药对不同光源的敏感性不同,农药在氙灯下的光解特性可基本反映其在太阳光下的光解性,但不同农药在两种光源下的光解速率的相关性不显著。

关键词:光解;氙灯;太阳光;环戊烯丙菊酯;甲基毒死蜱;三唑磷; γ -六六六

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)06-2471-04

Photolysis Kinetics of Four Pesticides

ZHANG Xiao-qing¹, SHAN Zheng-jun², KONG De-yang², SHI Li-li²

(1.College of Resource and Environment Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2.Key Laboratory of Pesticide Environmental Assessment and Pollution Control, SEPA, Nanjing 210042, China)

Abstract:The photolysis characteristics of four pesticides (bioallethrin, chlorpyrifos-methyl, triazophos and gamma-HCH) in water were studied under Xenon lamp and sunlight. Results showed that the photolysis of all the four pesticides fitted to the first-order dynamic equation. The half-lives were 0.85 h, 3.39 h, 6.56 h, 15.68 h under xenon lamp and 1.51 h, 9.90 h, 9.90 d, 13.86 d in sunlight respectively. The photolysis rates were as follows: bioallethrin > chlorpyrifos-methyl > triazophos > gamma-HCH. The rate of bioallethrin, under xenon lamp, was the highest among four pesticides, and it was about 2 times that of under sunlight. The rates of chlorpyrifos-methyl and triazophos under xenon lamp were 3 times and 36 times that of under sunlight respectively. The photolysis reaction was very difficult to take place for gamma-HCH in water, and the rate under xenon lamp was about 20 times over that of under sunlight. The sensitivities of different pesticides to different light sources were dissimilar. The photolysis characteristic of pesticide under xenon lamp can reflect that of under sunlight on the whole, but the photolysis rates were not evident correlation for different pesticides under the two illumination conditions.

Keywords: photolysis; Xenon lamp; sunlight; bioallethrin; chlorpyrifos-methyl; triazophos; gamma-HCH

农药的光化学降解是指农药分子接受光辐射的能量后,光能直接或间接转移到分子键上,使键断裂,致使农药分解的化学反应过程^[1]。光化学降解是农药施用后在环境中消解的主要途径之一,农药的光解特性直接影响农药的药效及在环境中的滞留性,是评价农药对生态环境安全性的一个重要指标。

目前农药光解性研究方法主要有模拟条件下和

自然条件下的光解等^[2-3]。模拟光解实验是指在光化学反应装置或光解室内进行,采用人工光源如汞灯、氙灯或紫外灯,反应温度一般控制在 20~30 ℃。自然条件下的光解一般在室外太阳光照射下进行。其中,自然条件下的光解实验结果比较接近真实情况,但实验周期长,影响因素较难控制。因此农药光解特性研究大多采用室内模拟条件下进行。它可以排除意外因素的干扰,缩短实验周期,但与真实条件下的结果有一定差异。本文同时在模拟与自然条件下研究了环戊烯丙菊酯、 γ -六六六、三唑磷和甲基毒死蜱等 4 种农药的光解特性,旨在为建立模拟条件与自然条件下农药

收稿日期:2007-11-25

作者简介:张晓清(1981—),女,山西忻州人,硕士研究生,研究方向为环境化学。E-mail:zxqxq1008@163.com

通讯作者:石利利 E-mail:sllnes@hotmail.com

光解特性的相关性提供基础资料。

1 材料与方法

1.1 试验材料

环戊烯丙菊酯(纯度 94.2%,江苏扬农化工有限责任公司),甲基毒死蜱(纯度 98%,江苏苏化集团有限公司),三唑磷(纯度 85.6%,山东胜邦鲁南农药有限公司), γ -六六六(纯度 98.5%,安谱科学仪器有限公司);pH=7 的纯净水;重蒸石油醚(30 °~60 °)、甲苯、氯化钠,均为分析纯。

1.2 主要仪器设备

HP-6890+气相色谱仪(NP 检测器);Agilent-6890N 气相色谱仪(μ ECD 检测器);MS-PRE 型多功能光化学反应实验装置;瑞士梅特勒电子天平 AG135;N-1001 旋转蒸发仪(日本 EYELA)。

1.3 试验方法

分别配制浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的环戊烯丙菊酯、甲基毒死蜱、 γ -六六六水溶液和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三唑磷水溶液。分别移取上述试液 15 mL 于具塞石英试管中,置于下述不同光源条件下进行光解试验,定期采样测定水中农药含量。每处理设 2 个重复,同时设黑暗对照。

太阳光:南京 4—7 月,晴天或多云天气 8:00 ~ 17:30 的太阳光,平均气温 15~30 °C,于距地面 15 m 高的平台上放置一光解试验架(与地面成 30°角),石英管置于光解试验架上,光强:5 000~92 000 lx,紫外强度:0.5~22 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

氙灯:将石英管置于 MS-PRE 多功能光化学反应实验装置的光照转盘上,氙灯功率为 1 000 W,光强 3 000 lx,紫外强度 18 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

1.4 水中农药残留量测定

吸取 10.0 mL 水样于 50 mL 分液漏斗中,其中环戊烯丙菊酯、甲基毒死蜱和 γ -六六六水溶液分别用 20 mL 重蒸石油醚萃取 2 次,合并有机相,经旋转蒸发仪蒸至近干, N_2 吹干后,用 10 mL 重蒸石油醚定容;三唑磷用 20 mL $\times$ 2 甲苯振摇萃取,合并有机相,经旋转蒸发仪蒸至近干, N_2 吹干后,用 10 mL 甲苯定容,待气相色谱测定。

三唑磷测定条件:HP6890+GC-NPD;色谱柱:HP-1701 石英毛细管柱,15.0 m $\times$ 530 $\mu\text{m} \times$ 1.00 μm ;温度条件:柱温 200 °C(1 min) $\underline{50 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}}$ 250 °C(4 min),汽化室 250 °C,检测室 280 °C;载气:氮气,流速 5.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样量 1 μL 。仪器最小检出量为 $2.5 \times 10^{-11} \text{ g}$

(信噪比 3:1),水中最低检测浓度为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

甲基毒死蜱、环戊烯丙菊酯、 γ -六六六测定条件:Agilent 6890N GC- μ ECD;色谱柱:HP-5MS 石英毛细管柱,30.0 m $\times$ 250 $\mu\text{m} \times$ 0.25 μm ;温度条件:甲基毒死蜱柱温 150 °C(2 min) $\underline{10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}}$ 250 °C(5 min),环戊烯丙菊酯和 γ -六六六柱温 160 °C(3 min) $\underline{5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}}$ 200 °C(3 min),汽化室 250 °C,检测室 280 °C;载气:氮气,流速 2.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样量 1 μL 。仪器最小检出量分别为 $5 \times 10^{-12} \text{ g}$ 、 $2.5 \times 10^{-12} \text{ g}$ 和 $2 \times 10^{-13} \text{ g}$ (信噪比 3:1),水中最低检测浓度分别为 0.005、0.002 和 0.000 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 4 种农药在氙灯条件下的光解

农药的光解速率受农药性质与环境条件因素所制约,大多数农药的光解遵循一级动力学方程,其表达式为

$$C_t = C_0 e^{-kt}, \quad t_{1/2} = \ln 2/k$$

式中: k 为光解速率常数; t 为反应时间; C_0 为农药的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t 为 t 时刻的农药浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

一般情况下,物质吸收紫外可见光的程度与其本身的结构密切相关^[4]。农药分子的结构不同,其吸光能力不同,光解速率随之不同。表 1 与图 1 为 4 种农药在氙灯下的光解试验结果,4 种农药的光解动态均符合一级动力学规律,光解半衰期分别为 0.85、3.39、6.56 和 15.68 h,光解速率次序依次为:环戊烯丙菊酯>甲基毒死蜱>三唑磷> γ -六六六。

一个化合物要成为光活性物质,在它的分子结构中必须具有带 π 电子的光吸收基团,即发色团,如烯烃、羰基化合物、亚胺、偶氮基团以及芳环烃^[5]。环戊烯丙菊酯有 4 个敏感点,3 个双键及环丙烷环,双键能被环氧化,或是在丙烯基情况下转化为环丙烷环^[6]。甲基毒死蜱和三唑磷各有两个敏感点,易发生光氧化或光水解反应,使 P=S 转化为 P=O 或酯位上的 P-O 键发生断裂;另外甲基毒死蜱芳香环上的氯原子在光解反应中能被羟基置换^[7-9]。 γ -六六六几乎没有发色团,只能进行还原脱氯光化学分解^[10-11]。因此,环戊烯丙菊酯光解最快,甲基毒死蜱与三唑磷次之, γ -六六六最慢。

2.2 4 种农药在太阳光条件下的光解

由表 2 可知,环戊烯丙菊酯、 γ -六六六、三唑磷和甲基毒死蜱 4 种农药在太阳光下的光解半衰期分别为 1.51 h、9.90 h、9.90 d 和 13.86 d,光解速率次序与氙

表 1 4 种农药在氙灯下的光解动力学

Table 1 Photolysis kinetics of four pesticides under Xenon lamp				
农药	一级动力学方程	相关系数	速率常数/h ⁻¹	半衰期/h
环戊烯丙菊酯	$C_t=0.053\ 5e^{-0.820\ 2t}$	0.927 2	0.820 2	0.85
甲基毒死蜱	$C_t=749.53e^{-0.204\ 5t}$	0.925 8	0.204 5	3.39
三唑磷	$C_t=9.166\ 2e^{-0.105\ 7t}$	0.986 0	0.105 7	6.56
γ-六六六	$C_t=0.098\ 4e^{-0.044\ 2t}$	0.968 4	0.044 2	15.68

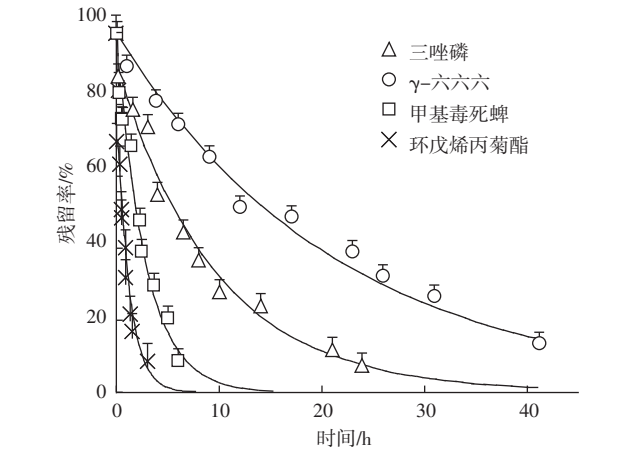


图 1 4 种农药在氙灯下的光解动态曲线

Figure 1 Photolytic curve of four pesticides under Xenon lamp

灯相同,但是与氙灯比较,4 种农药在太阳光下的光解要慢得多,这是由于太阳光的强度依赖于一天的时间变化和是否有云覆盖等,而氙灯却一直保持恒定。

由图 2 与表 3 可以看出,试验期间(2007 年 4 月 4 日—7 月 10 日),温度和光强对农药的光解有显著影响。4 月份的温度较低,光照强度与紫外线强度较弱,三唑磷和 γ-六六六的光解速率较慢,光解率分别为 37%和 10%;5 月份温度逐渐升高,光照强度与紫

表 2 4 种农药在太阳光下的光解动力学

Table 2 Photolysis kinetics of four pesticides under sunlight				
农药	一级动力学方程	相关系数	速率常数	半衰期
环戊烯丙菊酯	$C_t=0.08e^{-0.46t}$	0.982	0.46 h ⁻¹	1.51 h
甲基毒死蜱	$C_t=0.096e^{-0.07t}$	0.989	0.07 h ⁻¹	9.90 h
三唑磷	$C_t=15.54e^{-0.07t}$	0.842	0.07 d ⁻¹	9.90 d
γ-六六六	$C_t=145.8e^{-0.05t}$	0.786	0.05 d ⁻¹	13.86 d

表 3 不同光照日期的光解率比较

Table 3 Comparison of photolytic rates in different					
光照日期 (月-日)	平均温度/ ℃	平均光强/ lx	平均紫外强度/ μW·cm ⁻²	光解率/%	
				三唑磷	γ-六六六
4-4~4-30	12~23	5 000~78 000	0.5~18	37	10
5-1~5-31	17~28	7 000~82 000	0.8~20	37	30
6-1~7-10	22~32	8 000~89 000	1.0~22	24	44

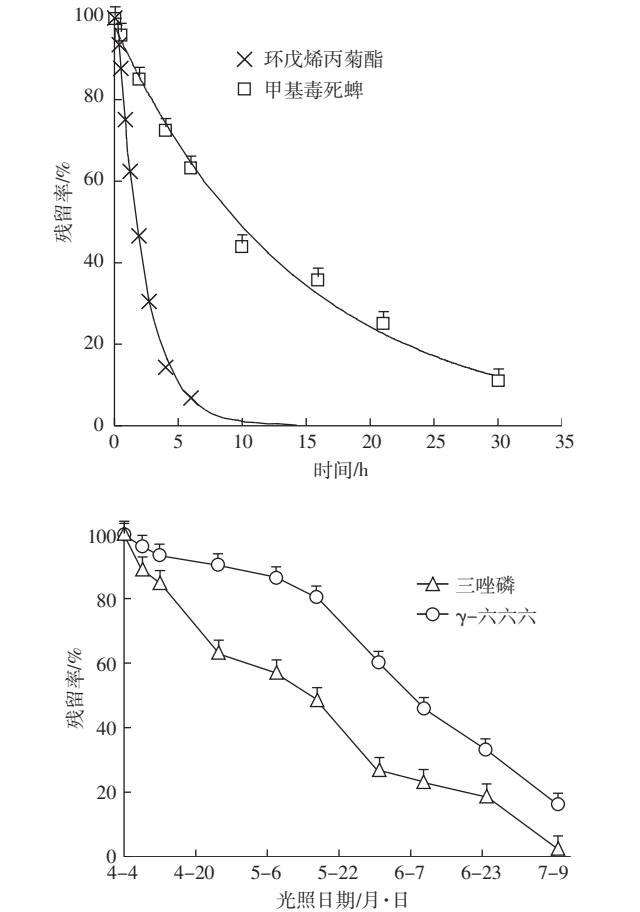


图 2 4 种农药在太阳光下的光解曲线

Figure 2 Photolytic curve of four pesticides under sunlight

外线强度显著增强,三唑磷和 γ-六六六的光解速率加快,光解率分别为 37%和 30%;6—7 月的温度达到最高,三唑磷和 γ-六六六的光解率分别为 24%和 44%。由此可见,在不同季节的不同时段,农药在太阳光下的降解速率不同,温度较高光照较强的时候,农药光解速率较快,反之光解速率较慢。

2.3 4 种农药在氙灯与太阳光下光解特性相关性分析

为分析氙灯条件下与太阳光下的光解试验结果的可比性,进行了两个不同光源下 4 种农药光解特性的相关性分析,结果见表 4。

表 4 4 种农药在太阳光与氙灯下光解半衰期的比较

Table 4 Comparison of photolytic half-life of four pesticides under sunlight and Xenon lamp			
农药	$t_{1/2}$ (太阳光)	$t_{1/2}$ (氙灯)	$t_{1/2}$ (太阳光)/ $t_{1/2}$ (氙灯)
环戊烯丙菊酯	1.51 h	0.85 h	1.78
甲基毒死蜱	9.90 h	3.39 h	2.92
三唑磷	9.90 d	6.56 h	36.22
γ-六六六	13.86 d	15.68 h	21.21

由表 4 可见,由于不同农药对不同光源的敏感性不同,4 种农药在不同光源条件下的光解速率比不同。其中,菊酯类农药环戊烯丙菊酯最易光解,其在氙灯下的光解速率约为太阳光下的 2 倍;有机磷类农药甲基毒死蜱与三唑磷次之,氙灯与太阳光下的光解速率比分别约为 3 和 36; γ -六六六最难光解,氙灯与太阳光下的速率比约 20。尽管氙灯的光谱特性与太阳光相似,但对不同农药,两者的试验结果有较大差距,而且这种差距的大小与农药本身的光解难易程度有关,即与农药的分子结构有关,易光解的农药差距较小,难光解的农药则差距较大。模拟条件下的光解试验结果能较好地反映其在自然条件下光解的难易程度,但不同光源条件下,农药的光解试验结果的相关性不明显。

3 结论

(1)4 种农药在氙灯与太阳光下的光解均符合一级动力学方程,其光解速率为环戊烯丙菊酯>甲基毒死蜱>三唑磷> γ -六六六。

(2)农药在太阳光下的光解速率与天气情况密切相关,温度高光照强则光解速率较快,反之光解速率较慢。

(3)农药在模拟条件下的光解快慢程度可以说明其在自然条件下的光解难易程度,但从模拟条件下的光解半衰期无法准确推出其在自然条件下的光解半衰期,二者的相关关系还需进一步研究。

参考文献:

[1] Mathene R, Khan S U. Photodegradation of metolachlor in water in the presence of soil mineral and organic constituents[J]. *J Agric Food Chem*, 1996, 44(12):3996-4000.

[2] 徐宝才,岳永德,胡颖蕙,等.多菌灵的光化学降解研究[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(5):616-620.
XU Bao-cai, YUE Yong-de, HU Ying-hui, et al. Studies on photodegradation of carbendazim in solvents and aqueous solutions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(5):616-620.

[3] http://www.epa.gov/opptsfrs/publications/OPPTS_Harmonized/835_Fate_Transport_and_Transformation_Test_Guidelines/Drafts/835-2210.pdf.

[4] 刘维屏. 农药环境化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2006. 199-219.
LIU Wei-ping. Pesticide environmental chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. 199-219.

[5] Burrows H D, Canle L M, Santaballa J A, et al. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2002, 67(2):71-108.

[6] 何 华,徐存华,孙 成,等.三种丙烯菊酯系列产品的光解和水解稳定性[J]. *农村生态环境*, 2003, 19(2):43-46.
HE Hua, XU Cun-hua, SUN Cheng, et al. Stability of three allethrin-series products in photolysis and hydrolysis[J]. *Rural Eco-Environment*, 2003, 19(2):43-46.

[7] Aungpradit T, Sutthivaiyakit P, Martens D, et al. Photocatalytic degradation of triazophos in aqueous titanium dioxide suspension: Identification of intermediates and degradation pathways[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1-2):204-213.

[8] LIN Kun-de, YUAN Dong-xing. Degradation kinetics and products of triazophos in intertidal sediment[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 17(6):933-936.

[9] 徐悦华,王良焱,古国榜.光催化降解甲胺磷的研究[J]. *上海环境科学*, 2002, 21(9):574-576.
XU Yue-hua, WANG Liang-yan, GU Guo-bang. Study on photocatalytic degradation of methamidophos[J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2002, 21(9):574-576.

[10] ZHAO Xu, QUAN Xie, ZHAO Ya-zhi, et al. Photocatalytic remediation of γ -HCH contaminated soil induced by α -Fe₂O₃ and TiO₂[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, 16(6):938-941.

[11] FU Hongbo, QUAN Xie, ZHAO Hui-min. Photodegradation of γ -HCH by α -Fe₂O₃ and the Influence of fulvic acid[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, 173(2):143-149.