

表面活性剂对毒死蜱在水溶液中的光解影响

吴祥为^{1,2}, 花日茂¹, 唐 俊¹

(1.安徽农业大学资源与环境学院 安徽省“农产品安全”重点实验室, 安徽 合肥 230036; 2.浙江大学农药环境毒理研究所, 浙江 杭州 310029)

摘 要:以紫外灯(UV)、高压汞灯(HPML)为光源,研究了不同类型农用表面活性剂对水中毒死蜱光化学降解的影响。结果表明,UV 照射下,SDBS 低浓度添加无敏化作用,添加 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,毒死蜱的光敏化率为 11.61%;Tween80 添加 1、10、 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对毒死蜱的光敏化率分别为 7%、24.79%、90.20%,光敏化作用与添加浓度正相关;Span20 浓度为 10、 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,光敏化率分别为 33.07%、65.49%;混合型表面活性剂 0201 和 2201 添加 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,半衰期为 1.32、1.29 h。HPML 照射下,农乳 404、农乳 603、农乳 500、农乳 601 和 0206B 对毒死蜱的光解均产生了不同程度的敏化作用,其中农乳 404 和 601 敏化作用较强,添加 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,光解速率分别提高了 1.73 和 2.22 倍;农乳 500、0206B、农乳 603 敏化作用相对较弱。毒死蜱溶液反应体系紫外吸收光谱表明,表面活性剂产生的光敏化作用与短波区域紫外吸收增强有关。此外,表面活性剂对毒死蜱光敏化作用受表面活性剂的类型和剂量的影响。

关键词:表面活性剂;毒死蜱;光解

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)08-1705-07

Effect of Surfactants on Photolysis of Chlorpyrifos in Aqueous Solution

WU Xiang-wei^{1,2}, HUA Ri-mao¹, TANG Jun¹

(1.School of Resources and Environment Anhui Agricultural University, The Key Laboratory of Anhui Agri-Food Safety, Hefei 230036, China; 2. Institute of Pesticide Environmental Toxicology Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: The effect of different surfactants on photolysis of chlorpyrifos was investigated in aqueous solutions under UV and high pressure mercury lamp(HPML) irradiation. The results indicated that photodegradation all well followed pseudo-first-order kinetics under various conditions. No photosensitive effect was observed in the solutions with low dosage SDBS under UV radiation, and its photosensitive efficiency against chlorpyrifos was 11.61% at the concentration of $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ SDBS. The photosensitive efficiency of chlorpyrifos in the presence of 1, 10 and $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Tween80 was 7%, 24.79% and 90.20%, respectively. When concentration of Span20 was 10, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, its photosensitive efficiency was 33.07%, 65.49%, respectively. The half lives of chlorpyrifos were found to be 1.32 h, 1.29 h for aqueous solutions containing $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 0201 and 2201, respectively. Under HPML irradiation, the photolysis of chlorpyrifos was accelerated by Nongru404, Nongru603, Nongru500, Nongru601 and 0206B. The photolysis rate of chlorpyrifos was 1.73 and 2.22 times greater in the presence of $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Nongru404 and Nongru601 surfactants than that in water alone, respectively. However, little photosensitive efficiency was found on photolysis of chlorpyrifos in the presence of Nongru500, 0206B and Nongru603. An increased absorption of chlorpyrifos solutions in ultraviolet part of the spectrum was responsible for photosensitive efficiency. The results also indicated that the photosensitive efficiency of chlorpyrifos was related to types and dosage of surfactants.

Keywords: surfactants; chlorpyrifos; photolysis

表面活性剂随各种农药剂型的开发和大量应用直接或间接进入环境中。工业和日用表面活性剂的使

用使其在水环境中更广泛存在。据报道,表面活性剂壬基酚聚氧乙烯乙二醇(NPPG)在美国和欧洲河流中的检出浓度为 $15 \sim 116 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 在以色列河流中则达 $1.6 \sim 2.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[1-2]。进入水环境中的表面活性剂不仅对农药本身具有增溶增效作用,而且影响农药分子的环境行为。目前有关表面活性剂对农药光化学降解的影响研究受到环境保护和农药应用领域研究人员的重视^[3-5]。

毒死蜱(chlorpyrifos),化学名称为 O,O-二乙基-

收稿日期:2008-12-11

基金项目:国家十一五科技支撑项目(2006BAK02A0403 和 2007BAD-87B06);安徽省十一五科技攻关项目(08010302166);安徽省教育厅自然科学研究项目(2006KJ209B);2005 年度校长青年基金项目

作者简介:吴祥为(1978—),男,讲师,浙江大学在职博士,主要研究方向为农药残留与环境毒理。E-mail:wxw@ahau.edu.cn

通讯作者:花日茂

O-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫逐磷酸酯,可用于水稻、小麦、棉花、果树、蔬菜、茶树等多种作物上的咀嚼式和刺吸式口器害虫的防治。随着高毒有机磷农药的禁用和限用,毒死蜥作为有效的替代杀虫剂品种而在农业和卫生害虫防治上得到广泛使用。近年来,关于毒死蜥在环境中的行为以及对人类健康的威胁特别是对孕妇和儿童的影响方面,已有许多报道^[6-12]。然而,在农业生产中毒死蜥均是以制剂形式使用,其制剂中各种表面活性剂对其在水环境中的降解影响研究相对较少。基于此,笔者选择几种常用表面活性剂为对象,研究了其对毒死蜥在水溶液中光解的影响,以期为该农药合理使用准则的制订和环境安全性评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要仪器:Agilent 1100 型液相色谱仪配紫外检测器(VWD);760CRT 紫外-可见分光光度计;走马灯式石英水冷高压汞灯光解仪(高压汞光源为管形 150 W),照光时使试管内反应液控制在(25±1)℃,石英试管距光源 10 cm。

药剂和试剂:毒死蜥(纯度 95%,农业部农药检定所提供);乙腈(色谱纯)。

非离子型表面活性剂:聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯(Tween80),化学纯,广东汕头西陇化工厂产品;失水山梨醇单月桂酸酯(Span20),化学纯,国药集团化学试剂有限公司产品;苯乙基苯酚聚氧乙醚(31)(农乳 603),化学纯;苯乙基苯酚聚氧乙醚(20)(农乳 601),化学纯;苄基二甲基聚氧乙醚(农乳 404),化学纯。阴离子型表面活性剂:十六烷基苯磺酸钠(SDBS),分析纯,上海盛众精细化工有限公司产品;十二烷基苯磺酸钙(农乳 500),化学纯。混合型表面活性剂:0206B、0201、2201。农乳类表面活性剂、混合型表面活性剂均由南京金陵石化有限公司化工二厂提供。

1.2 试验方法

1.2.1 高压汞灯(HPML)和紫外灯(UV)下表面活性剂对毒死蜥光解动态的影响

分别配制 500 mg·L⁻¹ SDBS、Span20、Tween80、0201、2201、农乳 404、农乳 500、农乳 603、农乳 601 和 0206B 母液,并用蒸馏水稀释到试验所需的浓度。吸取 15 mL 含一定浓度表面活性剂的 10 mg·L⁻¹ 的毒死蜥溶液到光解管中,置于 HPML 或 UV 下进行

照光处理,同时以铝箔包裹作为黑暗对照,每处理设 3 次重复。照光后于不同时间点取样直接 HPLC 分析。

1.2.2 毒死蜥反应体系吸收光谱测定

将不同的反应溶液用 760CRT 紫外-可见吸收光谱仪在 190~400 nm 之间进行光谱扫描,获得毒死蜥在不同反应体系中的吸收光谱。

1.3 液相色谱测定条件

色谱柱 Hypersil ODS 柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm), VWD 检测器,检测波长 230 nm,流动相为乙腈/水=90/10(V/V),流速 1.0 mL·min⁻¹,柱温 30℃;手动进样,进样量 20 μL。在该色谱条件下,毒死蜥的保留时间约为 5.4 min。采用外标法对毒死蜥进行定量计算。

1.4 计算

农药光解可用一级动力学方程进行模拟^[13]。其计算公式如(1)、(2)所示:

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

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

式中: k 为光解速率常数, C_0 为农药的初始浓度(mg·L⁻¹), C_t 为 t 时刻农药的残存浓度(mg·L⁻¹)。当农药光解 50% 时所需时间即为光解半衰期,以 $T_{1/2}$ (h) 表示, $T_{1/2} = \ln(2/k)$ 。

光解率和光敏率以公式(3)、(4)计算。

$$P = \frac{D_0 - D_1}{D_0} \times 100 \quad (3)$$

$$Y = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \times 100 \quad (4)$$

式中: P 、 D_0 、 D_1 分别表示光解率(%)、黑暗对照残存量和光解后残存量(mg); Y 、 T_1 、 T_2 分别表示光敏化率(%)、毒死蜥混合照光解半衰期(h)及毒死蜥单独照光解半衰期(h)。

2 结果与分析

2.1 UV 下表面活性剂对毒死蜥光解动态的影响

在 UV 照射下,表面活性剂 SDBS、Span20、Tween80、0201、2201 对毒死蜥在水溶液中的光解影响结果见表 1。5 种表面活性剂对毒死蜥的光解都有一定的光敏化作用。SDBS 表现出较弱的敏化作用,添加浓度为 1 和 10 mg·L⁻¹ 时,其对毒死蜥的光敏化率分别为 2.4% 和 1.1%,与不添加对照差异不显著($P < 0.05$),而添加浓度为 50 mg·L⁻¹ 时,其对毒死蜥的敏化作用达 11.61%。Tween 80 对毒死蜥有很强的光敏作用,且与

添加浓度呈明显的正相关。当溶液中 Tween 80 的添加浓度为 1、10、50 mg·L⁻¹ 时, 光敏化率分别为 7%、24.79%、90.20%。非离子型表面活性剂 Span 20 在添加浓度为 1 mg·L⁻¹ 时, 光敏作用与不添加对照差异不显著($P<0.05$), 而在 10 和 50 mg·L⁻¹ 时, 其光敏化率分别为 33.07%、65.49%, 显示出明显的光敏作用, 且光敏化强度与添加量成正相关。表面活性剂 0201 和 2201 在添加 50 mg·L⁻¹ 时, 毒死蜱的光敏化率分别为 82.79%和 83.16%, 其光解半衰期从对照的 7.67 和 7.66 h 分别下降到 1.32 和 1.29 h。

2.2 HPML 下表面活性剂对毒死蜱光解的影响

在 HPML 照射下, 毒死蜱在含表面活性剂的溶液中的光解动力学参数见表 2。从表 2 可以看出, 在 HPML 下表面活性剂农乳 404、农乳 603、农乳 500、农乳 601 和 0206B 对毒死蜱的光解均产生了不同程度的敏化作用。农乳 500 和 0206B 对毒死蜱的光敏化效应相对较低, 添加 25 mg·L⁻¹ 时, 毒死蜱光解速率分别是对照的 1.12 和 1.36 倍; 农乳 603 在添加 5 mg·L⁻¹ 时, 对毒死蜱无光敏化效果, 在添加剂量为 10 和 25 mg·L⁻¹ 时, 其光敏化率分别提高了 15.19% 和 37.25%; 农乳 404 和 601 的光敏化效果则较强, 农乳

404 在添加 5、10 和 25 mg·L⁻¹ 时, 其光敏化率分别为 19.64%、26.79%和 42.96%, 其光解速率较对照分别提高 1.26、1.37 和 1.73 倍, 农乳 601 对毒死蜱的光敏化率分别为 21.79%、52.56%和 55.13%。其光解速率较对照分别提高了 1.28、2.12 和 2.22 倍。

2.3 毒死蜱反应体系吸收光谱变化

毒死蜱溶液紫外-可见吸收光谱变化情况如图 1~图 10 所示。

由图 1 可知, 当添加 1 和 10 mg·L⁻¹ SDBS 时, 添加与不添加紫外吸收光谱几乎重叠, 反应溶液的最大吸收波长都在 198 nm, 当添加浓度为 50 mg·L⁻¹ 时, 毒死蜱反应溶液在短波区域吸收明显增强, 且光解溶液体系最大吸收波长发生蓝移($\lambda_{\max}<198$ nm)。Tween 80 和 Span 20 在添加 1 mg·L⁻¹ 时, 对毒死蜱的光解溶液体系吸收光谱影响较弱, 在添加 10 和 50 mg·L⁻¹ 时, 短波区域紫外吸收都明显增强, 但 Tween80 在添加 50 mg·L⁻¹ 的光解溶液体系中发生了蓝移, 而 Span20 最大吸收波长基本不发生移动(见图 2 和 3)。表面活性剂 0201 和 2201 添加 1 mg·L⁻¹ 时毒死蜱的光解溶液体系短波区域紫外吸收有所增强, 添加浓度为 10 mg·L⁻¹ 时毒死蜱反应体系的短波区域紫外吸收明显

表 1 在 UV 光照下毒死蜱在含表面活性剂的溶液中的光解动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of chlorpyrifos photodecomposition in the solutions containing different surfactants under UV irradiation

表面活性剂名称	添加浓度/mg·L ⁻¹	一级动力学方程 $C_t=C_0 e^{-kt}$	决定系数/ R^2	速率常数/ h^{-1}	$T_{1/2}/h$	光敏率/%
SDBS	0	$C_t=9.089\ 8e^{-0.847\ t}$	0.953\ 7	0.084\ 7	8.18 ^a	—
	1	$C_t=8.696\ 8e^{-0.086\ t}$	0.917\ 2	0.086\ 8	7.98 ^a	2.45
	10	$C_t=9.008\ 0e^{-0.085\ t}$	0.950\ 1	0.085\ 6	8.09 ^a	1.10
	50	$C_t=8.886\ 4e^{-0.095\ t}$	0.948\ 8	0.095\ 8	7.23 ^b	11.61
Tween-80	0	$C_t=8.872\ 5e^{-0.097\ t}$	0.948\ 3	0.097\ 1	7.14 ^a	—
	1	$C_t=9.193\ 4e^{-0.104\ t}$	0.974\ 4	0.104\ 3	6.64 ^b	7.00
	10	$C_t=7.870\ 4e^{-0.129\ t}$	0.892\ 7	0.129\ 1	5.37 ^c	24.79
	50	$C_t=8.973\ 0e^{-0.995\ t}$	0.977\ 3	0.995\ 4	0.70 ^d	90.20
Span20	0	$C_t=9.402\ 7e^{-0.090\ t}$	0.974\ 7	0.090\ 2	7.68 ^a	—
	1	$C_t=9.242\ 5e^{-0.092\ t}$	0.985\ 4	0.092\ 0	7.53 ^a	1.95
	10	$C_t=8.834\ 0e^{-0.134\ t}$	0.974\ 2	0.134\ 9	5.14 ^b	33.07
	50	$C_t=9.991\ 3e^{-0.261\ t}$	0.996\ 6	0.261\ 8	2.65 ^c	65.49
0201	0	$C_t=9.611\ 4e^{-0.090\ t}$	0.983\ 5	0.090\ 3	7.67 ^a	—
	1	$C_t=9.214\ 7e^{-0.091\ t}$	0.970\ 9	0.091\ 9	7.54 ^a	1.69
	10	$C_t=8.161\ 6e^{-0.110\ t}$	0.884\ 8	0.110\ 2	6.29 ^b	17.99
	50	$C_t=8.307\ 6e^{-0.526\ t}$	0.904\ 5	0.526\ 3	1.32 ^c	82.79
2201	0	$C_t=9.184\ 8e^{-0.090\ t}$	0.971\ 3	0.090\ 5	7.66 ^a	—
	1	$C_t=9.158\ 8e^{-0.096\ t}$	0.973\ 3	0.096\ 8	7.16 ^a	6.53
	10	$C_t=8.161\ 6e^{-0.097\ t}$	0.863\ 4	0.097\ 3	7.12 ^a	7.05
	50	$C_t=9.117\ 1e^{-0.539\ t}$	0.977	0.539\ 0	1.29 ^b	83.16

注: 光强为 200 lx, 半衰期数值的上标字母表示显著性测验($\alpha=0.05$, SSR 测验)。

增强,且发生一定蓝移,添加浓度为 50 mg·L⁻¹ 时毒死蜥反应体系的紫外吸收强烈增强,但发生红移($\lambda_{\text{max}} > 198 \text{ nm}$),最大吸收波长分别为 205 和 209 nm,但无论添加浓度为 10 还是 50 mg·L⁻¹,在 190~240 nm 都有强烈的宽吸收带(见图 4 和图 5),这可能是在紫外光照

射下 0201 和 2201 导致毒死蜥光敏化作用的原因。
农乳 404 和农乳 603 添加农药为 5、10、25 mg·L⁻¹ 时,溶液反应体系紫外吸收光谱吸收增强(见图 6 和图 9),在 190~240 nm 有较宽的吸收带,且毒死蜥的光解溶液体系发生蓝移;农乳 500 和农乳 0206B 添加 5 和 10 mg·L⁻¹ 时,光解溶液的紫外吸收表现出增强和蓝移,但添加 25 mg·L⁻¹ 时,表现出吸收增强和有一定的红移(见图 7 和图 10);农乳 601 添加浓度范围

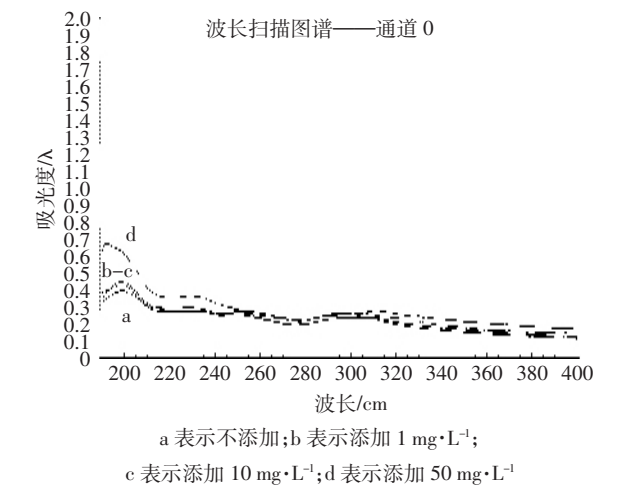


图 1 毒死蜥和添加不同浓度的 SDBS 后的紫外-可见光吸收光谱图

Figure 1 UV-VIS spectrum of chlorpyrifos in the solution spiked with the different SDBS concentration

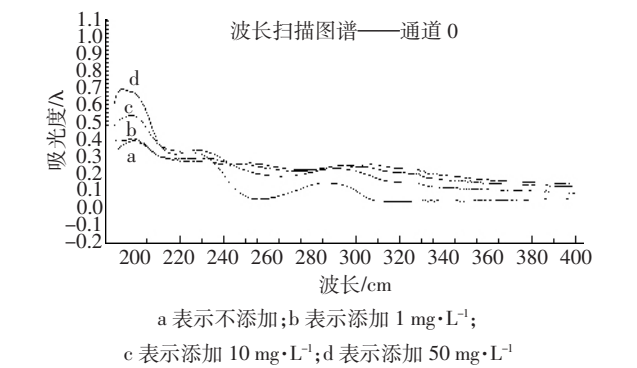


图 2 毒死蜥和添加不同浓度的 Tween 80 后的紫外-可见光吸收光谱图

Figure 2 UV-VIS spectrum of chlorpyrifos in the solution spiked with the different Tween 80 concentration

表 2 在 HPML 光照下毒死蜥在含表面活性剂的溶液中的光解动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of chlorpyrifos photodecomposition in the solutions containing different surfactants under HPML irradiation						
表面活性剂名称	添加浓度/mg·L ⁻¹	一级动力学方程 $C_t=C_0 e^{-kt}$	决定系数/ R^2	速率常数/ h^{-1}	$T_{1/2}/h$	光敏率/%
农乳 404	0	$C_t=8.887\ 7e^{-1.247\ 1t}$	0.980\ 6	1.247\ 1	0.56 ^a	—
	5	$C_t=8.769\ 8e^{-1.565\ 2t}$	0.966\ 8	1.565\ 2	0.44 ^b	19.64
	10	$C_t=8.625\ 4e^{-1.705\ 0t}$	0.966\ 0	1.705\ 0	0.41 ^b	26.79
	25	$C_t=8.898\ 7e^{-2.161\ 6t}$	0.925\ 4	2.161\ 6	0.32 ^c	42.86
农乳 500	0	$C_t=8.679\ 2e^{-1.314\ 3t}$	0.977\ 6	1.314\ 3	0.53 ^a	—
	5	$C_t=8.763\ 8e^{-1.419\ 1t}$	0.981\ 3	1.419\ 1	0.49 ^{ab}	7.55
	10	$C_t=8.440\ 6e^{-1.409\ 8t}$	0.977\ 0	1.409\ 8	0.49 ^{ab}	7.55
	25	$C_t=8.443\ 7e^{-1.470\ 1t}$	0.974\ 6	1.470\ 1	0.47 ^{ba}	11.32
农乳 603	0	$C_t=8.574\ 3e^{-1.372\ 0t}$	0.976\ 0	1.372\ 0	0.51 ^a	—
	5	$C_t=8.140\ 8e^{-1.354\ 3t}$	0.955\ 3	1.354\ 3	0.51 ^a	0
	10	$C_t=8.522\ 0e^{-1.604\ 5t}$	0.940\ 4	1.604\ 5	0.43 ^b	15.69
	25	$C_t=8.283\ 3e^{-2.166\ 2t}$	0.912\ 8	2.166\ 2	0.32 ^c	37.25
农乳 601	0	$C_t=9.150\ 1e^{-0.887\ 5t}$	0.978\ 8	0.887\ 5	0.78 ^a	—
	5	$C_t=8.140\ 8e^{-1.138\ 3t}$	0.969\ 6	1.138\ 3	0.61 ^b	21.79
	10	$C_t=8.128\ 0e^{-1.879\ 6t}$	0.955\ 6	1.879\ 6	0.37 ^c	52.56
	25	$C_t=8.575\ 9e^{-1.973\ 9t}$	0.916\ 1	1.973\ 9	0.35 ^c	55.13
0206B	0	$C_t=8.552\ 1e^{-1.002\ 7t}$	0.939\ 0	1.002\ 7	0.69 ^a	—
	5	$C_t=8.380\ 2e^{-1.183\ 6t}$	0.947\ 7	1.183\ 6	0.59 ^b	14.49
	10	$C_t=8.309\ 9e^{-1.181\ 1t}$	0.943\ 7	1.181\ 1	0.59 ^b	14.49
	25	$C_t=8.882\ 8e^{-1.364\ 2t}$	0.945\ 8	1.364\ 2	0.51 ^c	26.09

注:半衰期数值的上标字母表示显著性测验($\alpha=0.05$,SSR 测验),光强为 7 600~8 300 lx。

内,短波区域紫外吸收均强烈增强,添加5和 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,表现蓝移,添加 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时表现红移(见图8)。

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^[14]。本研究以HPML和UV作为模拟光源,研究了表面活性剂对毒死蜱在水溶液中的光化学降解的影响。UV照射下,表面活性剂SDBS、Span20、Tween80、0201和2201对毒死蜱水溶液中光

解均表现光敏化作用。低浓度SDBS添加基本无敏化作用, $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SDBS对毒死蜱的光敏化率达11.61%。Span20、Tween80、0201和2201随添加浓度增大,光敏化率增加。同样地,HPML照射下,表面活性剂农乳404、农乳603、农乳500、农乳601和0206B对毒死蜱的光敏化程度与添加浓度成正相关的趋势。

毒死蜱和表面活性剂在水溶液中紫外吸收光谱表明,毒死蜱溶液在短波紫外区有较弱的吸收,当与表面活性剂混合后,溶液体系的短波区域紫外吸收强烈增加,反应体系吸收光谱的增加是表面活性剂对毒

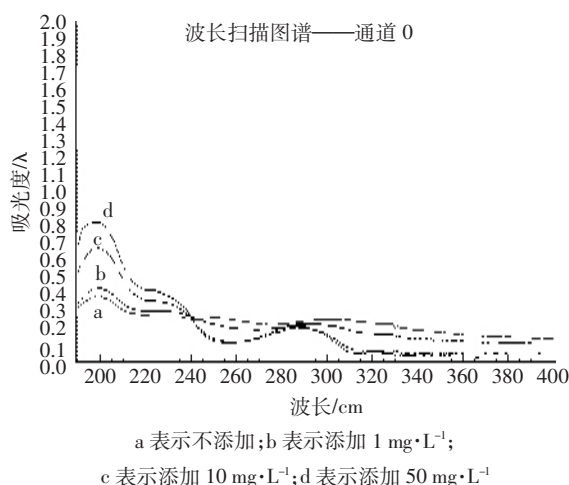


图3 毒死蜱和添加不同浓度的Span 20后的紫外-可见光吸收光谱图

Figure 3 UV-VIS spectrum of chlorpyrifos in the solution spiked with the different Span 20 concentration

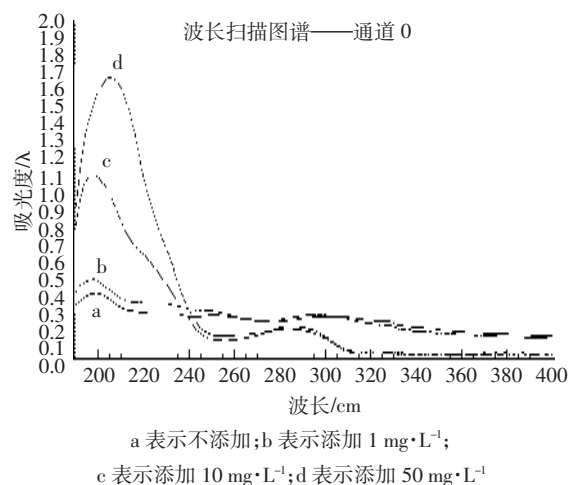


图4 毒死蜱和添加不同浓度的0201后的紫外-可见光吸收光谱图

Figure 4 UV-VIS spectrum of chlorpyrifos in the solution spiked with the different 0201 concentration

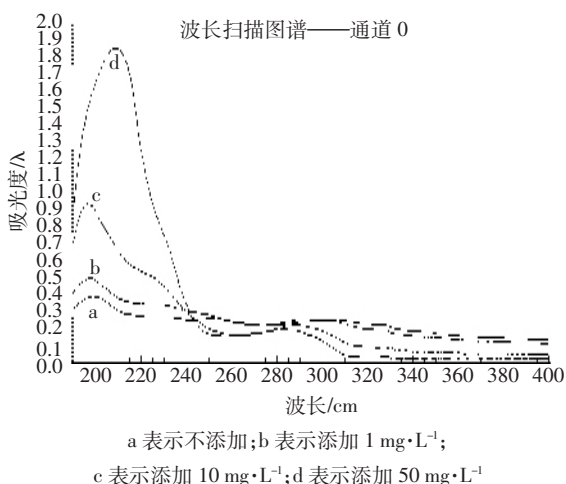


图5 毒死蜱和添加不同浓度的2201后的紫外-可见光吸收光谱图

Figure 5 UV-VIS spectrum of chlorpyrifos in the solution spiked with the different 2201 concentration

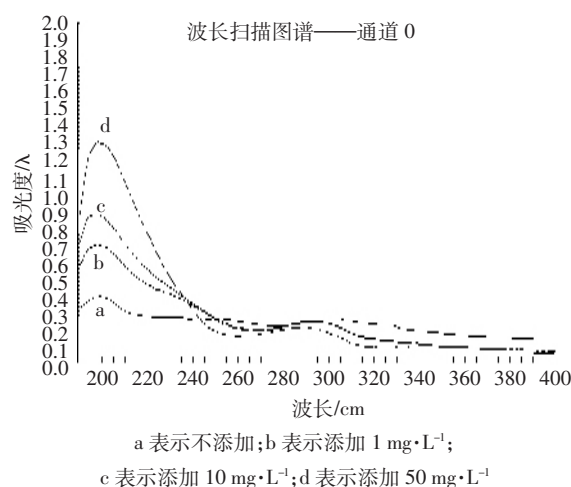


图6 毒死蜱和添加不同浓度的农乳404后的紫外-可见光吸收光谱图

Figure 6 UV-VIS spectrum of chlorpyrifos in the solution spiked with the different nongru404 concentration

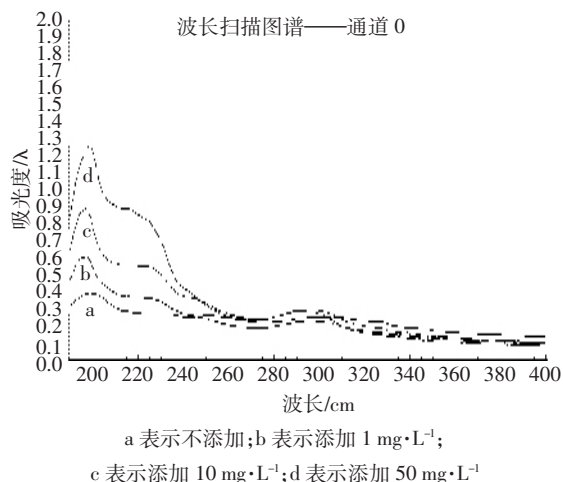


图7 毒死蜱和添加不同浓度的农乳 500 后的
紫外-可见光吸收光谱图

Figure 7 UV-VIS spectrum of chlorpyrifos in the solution spiked with the different nongru500 concentration

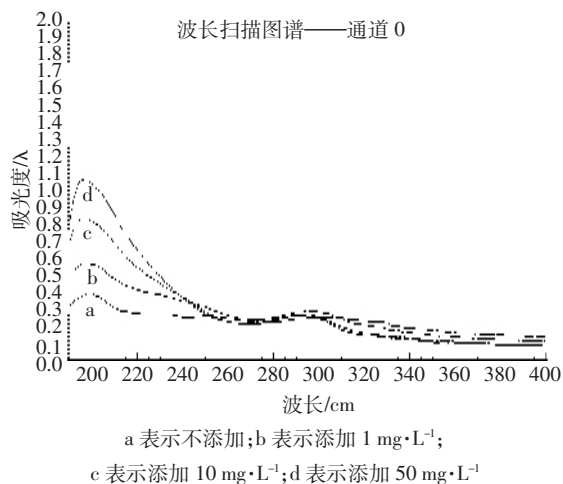


图9 毒死蜱和添加不同浓度的农乳 603 后的
紫外-可见光吸收光谱图

Figure 9 UV-VIS spectrum of chlorpyrifos in the solution spiked with the different nongru603 concentration

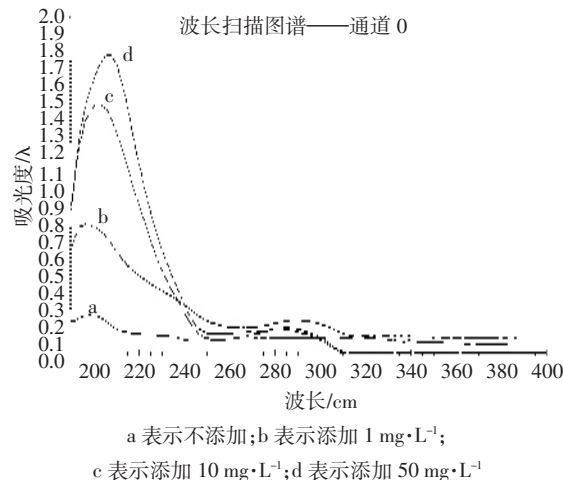


图8 毒死蜱和添加不同浓度的农乳 601 后的
紫外-可见光吸收光谱图

Figure 8 UV-VIS spectrum of chlorpyrifos in the solution spiked with the different nongru601 concentration

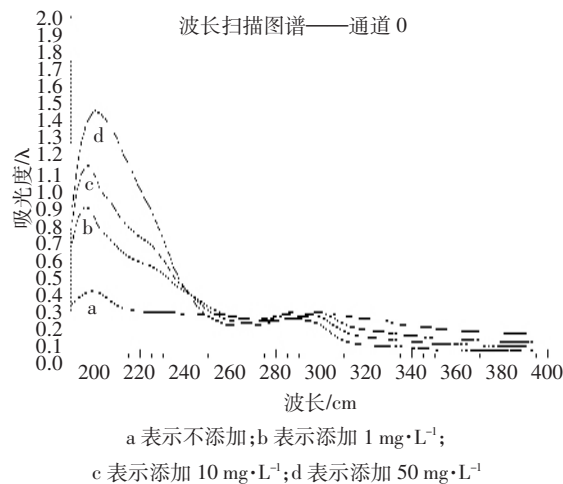


图10 毒死蜱和添加不同浓度的 0206B 后的
紫外-可见光吸收光谱图

Figure 10 UV-VIS spectrum of chlorpyrifos in the solution spiked with the different 0206B concentration

死蜱光敏化的主要机理。

表面活性剂对农药光解通常表现出敏化和猝灭两种效应,本文研究结果是在紫外光下和模拟太阳光下均表现出光敏化作用,表面活性剂对农药光解的敏化机理相当复杂,表面活性剂的增溶作用通常被用来作为解释光敏化的原因之一。王禹等^[15]认为 SDBS 达到临界胶束浓度(CMC)后,胶束对异丙草胺有富集作用,胶束内部类似有机相的环境,此时 SDBS 对光解的作用就以加速光解为主。岳永德等^[16]的研究结果证实,6 种表面活性剂对毒死蜱在玻片表面的光解具有光敏化效应,其中 2201、0201 和 JFC 光敏化效率分别

达 42.07%、31.11%和 19.58%,此外还发现表面活性剂效应随着时间的延长而增强,时间延长至一定程度,敏化效应又趋于缓和。岳永德等^[17]认为表面活性剂对甲基对硫磷光敏化的影响主要由于反应体系吸收光谱的改变所致。徐利^[18]报道了高压汞灯照射下农乳 404、农乳 603、农乳 500、农乳 601 和 0206B 对乙草胺光解产生了强烈的猝灭作用,而本文结果表明同样的表面活性剂在高压汞灯照射下对毒死蜱却表现出光敏化作用,这可能是由于光解的敏化与猝灭效应是外源物质(表面活性剂)和农药本身共同作用的结果,其机理有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Komives C F, Lilley E, Russell A J. Biodegradation of pesticides in non-ionic water-in-oil microemulsions of tween 85:relationship between micelle structure and activity[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1994, 43(10):946-959.
- [2] Baldwin W S, Graham S E, Shea D, et al. Altered metabolic elimination of testosterone and associated toxicity following exposure of daphnia magnato nonylphenol polyethoxylate[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1998, 39(2):104-111.
- [3] 李学德, 岳永德, 花日茂, 等. 表面活性剂对水中百菌清光解的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5):1729-1732.
- LI Xue-de, YUE Yong-de, HUA Ri-mao, et al. Effects of surfactants on photolysis of chlorothalonil in aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(5):1729-1732.
- [4] Choy W K, Chu W. The modeling of trichloroethene photodegradation in Brj 35 surfactant by two-stage reaction[J]. *Chemosphere*, 2002, 44:211-215.
- [5] 施周, 余健, 袁玉梅. 表面活性剂溶液中四氯联苯光降解机理研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(增刊):110-114.
- SHI Zhou, YU Jian, YUAN Yu-mei. Mechanistic aspects of photolysis of tetrachlorobiphenyl in surfactant micellar solution[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(sup):110-114.
- [6] 边全乐. 使用毒死蜱的安全性[J]. 中国农学通报, 1997, 13(6):71.
- Bian Quan-le. Safety of chlorpyrifos[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 1997, 13(6):71.
- [7] Auman J T, Seidler F J, Slotkin T A. Neonatal chlorpyrifos exposure targets multiple proteins governing the hepatic adenylyl cyclase signaling cascade:implications for neurotoxicity[J]. *Developmental Brain Research*, 2000, 121:19-27.
- [8] Whitney K D, Aeidler F L, Slotkin T A. Developmental neurotoxicity of chlorpyrifos:cellular mechanism[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1995, 134(1):53-62.
- [9] Smith G N. Ultraviolet light decomposition studies with dursban and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol[J]. *Journal of Economic Entomology*, 1968, 61(3):793.
- [10] Meikle R W, Kurihara N H, DeVries D H. Chlorpyrifos; the photodecomposition rates in dilute aqueous solution and on a surface, and the volatilization rate from a surface[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1983, 12(2):189-193.
- [11] Racke K D. Environmental fate of chlorpyrifos[J]. *Reviews Environmental Contamination Toxicology*. 1992, 131:1-151.
- [12] Kralj M B, Franko M, Trebše P. Photodegradation of organophosphorus insecticides-investigations of products and their toxicity using gas chromatography mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(1):99-107.
- [13] 郑和辉, 叶常明. 乙草胺和丁草胺在土壤中的紫外光化学降解[J]. 环境化学, 2002, 21(2):117-122.
- ZHENG He-hui, YE Chang-ming. Photodegradation of acetochlor and butachlor in soil[J]. *Environment Chemistry*, 2002, 21(2):117-122.
- [14] 王丹军, 岳永德, 花日茂, 等. 7种农药和5种表面活性剂对氯苯嘧啶醇光解的影响[J]. 安徽农业大学学报, 2007, 34(1):45-48.
- WANG Dan-jun, YUE Yong-de, HUA Ri-mao, et al. Effect of pesticides and 5 surfactants on photodegradation of fenaridinol[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2007, 34(1):45-48.
- [15] 王禹, 李发生, 谷庆宝, 等. 十二烷基苯磺酸钠对异丙草胺光解体系的影响[J]. 环境科学研究, 2004, 17(4):37-43.
- WANG Yu, LI Fa-sheng, GU Qing-bao, et al. The Effects of SDBS on photodegradation of propisochlor[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, 17(4):37-43.
- [16] 岳永德, 汤锋, 花日茂, 等. 混合农药及表面活性剂对毒死蜱光解影响的研究[J]. 安徽农业大学学报, 2000, 27(1):1-4.
- YUE Yong-de, TANG Feng, HUA Ri-mao, et al. Studies on the effects of selected pesticides and surfactants on photodegradation of chlorpyrifos[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2000, 27(1):1-4.
- [17] 岳永德, 陶庆会, 汤锋, 等. 表面活性剂对甲基对硫磷光解的影响[J]. 安徽农业大学学报, 2000, 27(2):103-107.
- YUE Yong-de, TAO Qing-hui, TANG Feng, et al. Effects of surfactants on photodegradation of methyl-parathion[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2000, 27(2):103-107.
- [18] 徐利. 乙草胺在水中的光解[D]. 合肥:安徽农业大学, 2003.
- XU Li. Photodegradation of acetochlor in water[D]. Master Dissertation of Anhui Agricultural University, 2003.