

阿维菌素 3 种剂型的光解研究

刘卫国, 朱欣妍, 尹明明, 陈福良*

(中国农业科学院植物保护研究所, 农业部作物有害生物综合治理重点实验室, 北京 100193)

摘 要:以太阳光为光源,利用玻片药膜法和高效液相色谱法研究浓度、水质硬度、pH 和共存离子等因子对阿维菌素乳油、水乳剂和微乳剂 3 种液体剂型光解的影响。结果表明:3 种阿维菌素液体剂型光解率随光照时间延长而逐渐增大。在试验初始浓度范围内,3 种阿维菌素制剂光解均符合一级动力学方程,且与药液浓度呈负相关。在不同浓度、pH、共存离子条件下,阿维菌素的光解速率均表现为乳油>水乳剂>微乳剂,pH 对单一剂型光解有较大影响,而共存离子对其影响作用较小。在不同浓度硬水条件下则表现为随水质硬度增加,微乳剂半衰期减少,水乳剂和乳油略微增大,在蒸馏水下的半衰期为微乳剂>水乳剂>乳油,而在 684 mg·L⁻¹ 硬水时半衰期为水乳剂>微乳剂≈乳油。相比于乳油,微乳剂和水乳剂光解速率较慢,可以有效延长阿维菌素持效期,进一步提高阿维菌素在田间的应用效果。

关键词:阿维菌素;液体制剂;光解;半衰期

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)10-1906-07

Photodegradation of Three Abamectin Liquid Formulations

LIU Wei-guo, ZHU Xin-yan, YIN Ming-ming, CHEN Fu-liang*

(Institute of Plant Protection, CAAS, Key Laboratory of Integrated Pest Management in Crop, Ministry of Agriculture, PRC, Beijing 100193, China)

Abstract: Photodegradation of abamectin B_{1a} EC, EW and ME on thin films under solar irradiation system with different concentrations, water hardness, pH and coexistent ions was studied by using HPLC. The results showed that: Photodegradation of the three abamectin liquid formulations increased with solar irradiation time. In the experimental range of initial concentration, the photodegradation of abamectin followed the first order reaction kinetic and was negatively correlated with the initial concentration. The photodegradation rate was emulsifiable concentrate(EC)>emulsion in water(EW)>microemulsion(ME) in different concentration, pH or coexistent ions. In the test concentration 800 mg·L⁻¹ of abamectin, the half-time period of liquid formulations: ME was 6.29 h, EW was 4.39 h, and EC was 3.28 h. There was a great influence on photodegradation of pH but almost no influence of coexistent ions. There was a different effect of the concentration of Ca²⁺ and Mg²⁺ in water that with the concentration of Ca²⁺ and Mg²⁺ increased, the half-time period of ME was decreased while the half-time period of EC and EW was slightly increased, which the half-time period of ME: distilled water was 5.33 h, hardness water of 342 mg·L⁻¹ was 3.23 h, and hardness water of 684 mg·L⁻¹ was 2.74 h. The half-life was ME>EW>EC in distilled water while EW>ME≈EC in 684 mg·L⁻¹ of hardness water. It was visible that the photodegradation rate of ME and EW was slower than that of EC, and using ME and EW could prolong the validity of abamectin and could promote the application of abamectin in field.

Keywords: abamectin; liquid formulation; photodegradation; half-time period

农药在大田撒施进入环境后,会受到各种生物因素和非生物因素的影响,其中非生物因素以太阳光最

为显著。Zongmao 和 Haibin^[1]通过研究 16 种农药在茶叶表面的耗散,发现光解是除蒸发、降雨洗脱和植物生长发育自然稀释药剂以外农药降解的最重要因素,Rodriguez 等^[2]也发现光解是松柏林中除虫脲降解的主要因素。农药的光解快慢与农药稳定性、农药在田间持效期以及农药在环境中的残留有关。

收稿日期:2012-02-17

作者简介:刘卫国(1987—),男,山东菏泽人,硕士研究生。

E-mail:lwg8705@163.com

* 通信作者:陈福良 E-mail:chenful2003@tom.com

阿维菌素(Abamectin)是由土壤链霉菌(*Streptomyces avermitilis*)发酵产生的十六元大环内酯类化合物,对虫、螨、线虫和寄生虫等均具有较好的杀灭活性^[3-4]。随着人们生活水平的提高以及对绿色食品的需求,生物农药在当前农药市场中倍受青睐,其中阿维菌素是当前生物源农药市场中较受欢迎和具有激烈竞争性的产品。据 2011 年 12 月 26 日统计^[5],以阿维菌素为有效成分进行登记的农药品种有 1210 个(不包括甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、甲氨基阿维菌素、富表甲氨基阿维菌素),其中原药登记品种 26 个、单剂 508 个、混剂 676 个。大量实验结果表明,阿维菌素在紫外光照射下易于降解,而在太阳光辐射下阿维菌素在水体中或土壤表面上的半衰期一般为 12~21 h^[6],形成药膜时光解速率加快,其半衰期为 4~6 h,同时 MacConnell 的一份研究结果表明,阿维菌素的一种杀蚊毒饵剂在太阳光下的半衰期为 12 h^[7]。国内也对阿维菌素光解做了大量工作,如张卫等^[8]、刘学涛等^[9]研究了阿维菌素在太阳光或紫外光下的光解动态。

农药剂型是由有效成分和多种助剂等组成,这些助剂的亲水或亲油部分能够在光解反应中起媒介作用,或者它们的芳香基团能够充当光敏剂或光淬灭剂,另外不同剂型农药进入环境的状态并不相同,因此不同剂型之间的光解速率会有所差异。相比于乳油,微乳剂和水乳剂用水取代了有机溶剂,节省了大量的有机溶剂,均为绿色环保剂型,对保护环境具有重要意义,但对于在环境中的光解研究尚未见报道。为了综合评价阿维菌素 3 种液体剂型的光解状况,并为其合理施用提供指导,本实验利用高效液相色谱法对阿维菌素 3 种液体剂型进行光解研究。

1 材料与方法

1.1 供试药剂及试剂

95.5%阿维菌素 B_{1a} 标样(由 Dr. Ehrensorfer Company 提供),2%阿维菌素 B_{1a} 水乳剂、2%阿维菌素 B_{1a} 乳油和 2%阿维菌素 B_{1a} 微乳剂(中国农业科学院植保所配制),甲醇、乙腈(Fisher Company)均为色谱纯,蒸馏水(二次重蒸水,pH6.85),苯二甲酸氢钾、氢氧化钠、磷酸二氢钾、硼砂、盐酸、氯化钠、硝酸钠、氯化钙和氯化镁均为分析纯。

1.2 仪器与色谱条件

Waters1525 型高效液相色谱仪(配 2487 型紫外检测器,Waters 公司),AA-200 型万分之一电子天平(Denver 仪器公司),QK500DE 型超声波清洗器(昆山

超声波仪器公司),TES-1335 型数位式照度计(泰仕电子工业股份有限公司),UV-1800 型紫外分光光度计(岛津公司),奥立龙 Star pH 计(Thermo Electron Company)。

1.3 实验用水及各种溶液配制

蒸馏水购自中国农业大学,pH6.85。

硬水的配制方法参照 GB/T 1603—2001^[16]:称取无水氯化钙 30.4 g 和带结晶水的氯化镁 13.9 g,于 1000 mL 的容量瓶中用蒸馏水溶解并稀释至刻度,得 34 200 mg·L⁻¹ 母液,再用蒸馏水分别配制 342 mg·L⁻¹ 和 684 mg·L⁻¹ 硬水。

pH 缓冲溶液的配制参考文献[10](US EPA, 1998):用蒸馏水配制 0.1 mol·L⁻¹ 苯二甲酸氢钾、0.1 mol·L⁻¹ 氢氧化钠、0.1 mol·L⁻¹ 磷酸二氢钾、0.025 mol·L⁻¹ 硼砂和 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸溶液,然后按照下述配比配制 3 种缓冲溶液。pH=5.0:250 mL 0.1 mol·L⁻¹ 苯二甲酸氢钾溶液+113 mL 0.1 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液,并定容至 500 mL;pH=7.0:500 mL 0.1 mol·L⁻¹ 磷酸二氢钾溶液+291 mL 0.1 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液,并定容至 1000 mL;pH=9.0:250 mL 0.025 mol·L⁻¹ 硼砂溶液+23 mL 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸溶液,并定容至 500 mL。用 pH 计测定上述缓冲溶液,pH 值分别为 5.01、7.00、8.99。

含共存离子(环境中存在的各种溶解性化合物且能够对农药的环境行为包括光解等产生重要影响的离子)溶液的配制:对光解有影响并且研究较多的水中共存物有金属离子如 Fe³⁺和 Cu²⁺、腐殖质如腐植酸(HOHA)和富里酸(SRFA)、色素如核黄素等、氮素如硝酸盐和亚硝酸盐、卤素离子如 Cl⁻和 Br⁻等。本文以最为常见的 NO₃⁻和 Cl⁻为代表,研究水中共存离子对阿维菌素光解的影响。称取一定质量的 NaNO₃ 和 NaCl,用蒸馏水分别配制成 10 mg·L⁻¹ 和 50 mg·L⁻¹ 的 NaNO₃ 和 NaCl 溶液。

1.4 添加回收率试验

农药在田间撒施后大都以成膜形式存在于土壤或作物表面,因此本实验采用玻片药膜法^[9]。用移液枪准确移取 1、5、10 mg·L⁻¹ 阿维菌素 B_{1a} 标样溶液 1 mL 于直径 9 cm 的培养皿中,振摇成药膜,立即放入暗室中自然挥发约 12 h,待室温下溶剂完全挥发后,形成一层阿维菌素药膜,其浓度分别为 1.57×10⁻⁵、7.86×10⁻⁵、1.57×10⁻⁴ mg·cm⁻²。将药膜用甲醇:乙腈=1:1(V/V)的混合液 9 mL 分 3 次、每次 3 mL 振荡溶解后转移到 10 mL 容量瓶中,以甲醇:乙腈=1:1(V/V)的溶液定容,超声 10 min 后用 0.45 μm 滤膜过滤,进行 HPLC 分析

检测,并计算回收率。每处理重复3次。

1.5 光解实验方法

用万分之一天平准确称取一定质量的2%阿维菌素 B_{1a} 水乳剂、微乳剂和乳油于50 mL容量瓶中,用上述实验用水稀释定容,用移液枪移取1 mL溶液于直径9 cm的培养皿中,振摇使药液均匀分布在培养皿表面,室温下过夜制备药膜。将培养皿水平放置在室外太阳光下照射(北京地区 N 39.9",平台为平坦水泥地面,距地面高度6 m,光照强度为11.2~99.8 klx),光照时间为2011年7月至9月9:00到17:00,分别于光照后0.5、1、2、4、6、8 h取样,用甲醇:乙腈=1:1(V/V)的溶液提取、定容,方法同1.4。样品过0.45 μm滤膜,直接进样进行HPLC分析。每处理2次重复,同时设光处理和暗处理。

阿维菌素3种剂型贮存稳定性试验:分别用pH为5、7、9的缓冲液将阿维菌素3种制剂配制浓度为200 mg·L⁻¹,常温下避光保存,分别于0、6、12、18、24 h取样,用移液枪移取1 mL试样溶液至10 mL容量瓶中,用甲醇:乙腈=1:1(V/V)的溶液定容,超声10 min后,过0.45 μm滤膜,直接进样进行HPLC分析。

1.6 检测方法

色谱条件:检测波长245 nm,Agilent TC-C18色谱柱(250 mm×4.6 mm,5 μm),以甲醇:乙腈:水=42.5:42.5:15(V/V)为流动相,流速1 mL·min⁻¹,进样量20 μL;柱温24℃。在此条件下,阿维菌素 B_{1a} 的保留时间约为7.8 min。

1.7 统计方法与计算公式

农药光解受到环境及农药性质的影响,并遵循一级动力学方程^[11]。计算公式如下:

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693 / k$$

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

式中: C_t 为 t 时刻农药光解的残存浓度或者残存率; C_0 为农药光解反应的起始浓度或起始量; k 为农药光解速率常数; $t_{1/2}$ 为半衰期。

相关数据统计分析方法见文献[12]。

2 结果与分析

2.1 方法精密度及准确度

从表1和图1中可见,阿维菌素 B_{1a} 添加浓度为1、5、10 mg·L⁻¹,其平均回收率为95.36%~98.46%,相对标准偏差为0.60%~1.12%,表明该方法具有较高的

表1 阿维菌素在培养皿中的添加回收率

添加浓度 Spiked/ mg·L ⁻¹	回收率 Recovery/ %(n=3)	相对标准偏差 RSD/%
1	95.36	1.12
5	98.11	0.68
10	98.46	0.60

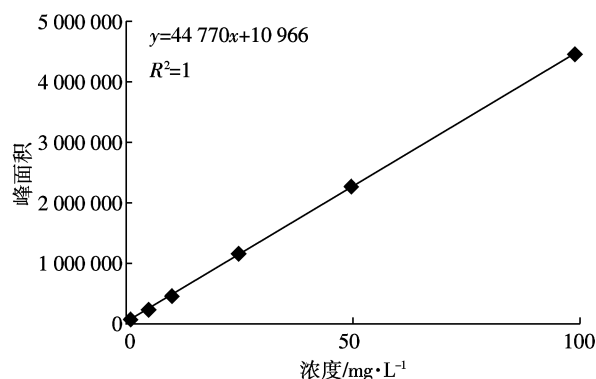


图1 阿维菌素液相色谱标准曲线

Figure 1 HPLC standard line of abamectin

准确度和精密度。以外标法峰面积定量,用甲醇:乙腈=1:1(V/V)配制0.99、4.96、9.93、24.82、49.63、99.26 mg·L⁻¹共6个梯度浓度,测得阿维菌素峰面积(y)与浓度(x)的线性回归方程为 $y = 44\,770x + 10\,966$ ($R^2 = 1$),说明阿维菌素 B_{1a} 在0.99~99.26 mg·L⁻¹进样浓度下具有良好的线性关系。

2.2 药液浓度对阿维菌素3种剂型光解的影响

实验选择太阳光为光源,一方面贴近于田间实际应用,另一方面是有些表面活性剂在高压汞灯下对农药表现出光猝灭效应(导致农药的光解速率显著下降的作用),而在阳光下则表现出光敏化作用。

表2是不同药液浓度的阿维菌素乳油、水乳剂和微乳剂的光解动力学参数。从表2中可以看出,阿维菌素3种剂型分别用蒸馏水配制为200、400、800 mg·L⁻¹时,其光解快慢均表现为乳油>水乳剂>微乳剂,并且微乳剂的半衰期远大于乳油的半衰期。

对于同一剂型,随着浓度的增加,光解半衰期延长,且3种剂型变化趋势大体一致,可能是因为浓度越高,聚集在相同体积内的分子数越多,增加了对光能分子的竞争,同时由于阿维菌素光解反应的复杂性,其降解会生成许多中间代谢产物^[9],它们可与阿维菌素母体竞争光子,阿维菌素初始浓度越高,代谢中间产物浓度也越大,对光子的竞争作用越强,使单位阿维菌素分子所接受的光能越少,发生降解的机会减

表 2 阿维菌素 3 种剂型在不同浓度下的光解动态

Table 2 Photodegradation of three abamectin liquid formulations in different concentration

剂型类型	配制浓度/mg·L ⁻¹	光解动力学方程		速率常数/h ⁻¹	半衰期/h
		$C_t=C_0e^{-kt}$	R^2		
乳油	200	$C_t=0.000\ 202e^{-0.321\ 2t}$	0.977 1	0.321 2	2.157 5
	400	$C_t=0.000\ 407e^{-0.256\ 7t}$	0.985 7	0.256 7	2.699 6
	800	$C_t=0.000\ 805e^{-0.211\ 2t}$	0.998 0	0.211 2	3.281 2
水乳剂	200	$C_t=0.000\ 201e^{-0.232\ 6t}$	0.983 4	0.232 6	2.979 4
	400	$C_t=0.000\ 403e^{-0.182\ 1t}$	0.952 6	0.182 1	3.805 6
	800	$C_t=0.000\ 801e^{-0.157\ 7t}$	0.976 8	0.157 7	4.394 4
微乳剂	200	$C_t=0.000\ 201e^{-0.155\ 1t}$	0.995 9	0.155 1	4.468 1
	400	$C_t=0.000\ 401e^{-0.129\ 7t}$	0.991 4	0.129 7	5.343 1
	800	$C_t=0.000\ 796e^{-0.110\ 1t}$	0.982 5	0.110 1	6.294 3

注:试验时间为 2011 年 7 月 26 日,晴,9:00 的光强度为 72 klx,14:30 达到最大为 99.8 klx,17:00 最弱,光强为 42.1 klx。

少,光解速率越慢。

2.3 水质硬度对阿维菌素 3 种剂型光解的影响

表 3 是用不同浓度硬水分别将阿维菌素乳油、水乳剂和微乳剂配制为 200 mg·L⁻¹ 时的光解动力学参数。从表 3 中可以看出,用蒸馏水配制的半衰期从大到小的顺序为微乳剂>水乳剂>乳油,用 342 mg·kg⁻¹ 硬水配制的半衰期为水乳剂>微乳剂>乳油,而用 684 mg·kg⁻¹ 硬水配制时,半衰期为水乳剂>微乳剂≈乳油,即随水质硬度增大,乳油和水乳剂半衰期略有增大但不明显,而微乳剂的半衰期逐渐减小。可能是水体中的一些金属离子如 Ca²⁺和 Mg²⁺等可以影响光能的吸收与传导,或其本身能够对药剂产生相互作用,因而对药剂的光化学反应有着不同程度的影响^[13-14]。

2.4 pH 值对阿维菌素 3 种剂型光解的影响

2.4.1 3 种剂型在 pH 缓冲液中的贮存稳定性

从图 2 可以看出,阿维菌素 3 种剂型在 3 种 pH 缓冲液中除了乳油有一定降解以外,微乳剂和水乳剂

都较为稳定,而自然水体的 pH 为 6~8,从而可以认为,短时间内在自然水体中阿维菌素有一定水解,但对其浓度影响效果不显著。

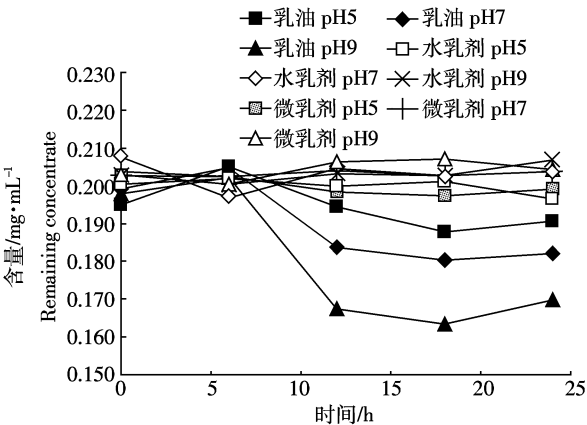


图 2 阿维菌素 3 种剂型在不同 pH 缓冲液中的贮存稳定性

Figure 2 The stability of abamectin three liquid formulations in different buffer solutions

表 3 用不同硬度的水配制的阿维菌素 3 种剂型的光解动态

Table 3 Photodegradation of abamectin three liquid formulations in different concentration of hardness in water

制剂	水质	光解动力学方程		速率常数/h ⁻¹	半衰期/h
		$C_t=C_0e^{-kt}$	R^2		
乳油	蒸馏水	$C_t=0.000\ 205e^{-0.279\ 1t}$	0.968 2	0.279 1	2.483 0
	342 mg·L ⁻¹ 硬水	$C_t=0.000\ 205e^{-0.267\ 9t}$	0.977 5	0.267 9	2.586 8
	684 mg·L ⁻¹ 硬水	$C_t=0.000\ 206e^{-0.257\ 6t}$	0.980 0	0.257 6	2.690 2
水乳剂	蒸馏水	$C_t=0.000\ 205e^{-0.191\ 2t}$	0.955 6	0.191 2	3.624 5
	342 mg·L ⁻¹ 硬水	$C_t=0.000\ 204e^{-0.169\ 6t}$	0.956 1	0.169 6	4.086 1
	684 mg·L ⁻¹ 硬水	$C_t=0.000\ 206e^{-0.161\ 2t}$	0.972 5	0.161 2	4.299 0
微乳剂	蒸馏水	$C_t=0.000\ 204e^{-0.130\ 0t}$	0.993 0	0.130 0	5.330 8
	342 mg·L ⁻¹ 硬水	$C_t=0.000\ 204e^{-0.214\ 7t}$	0.979 9	0.214 7	3.227 8
	684 mg·L ⁻¹ 硬水	$C_t=0.000\ 205e^{-0.252\ 5t}$	0.981 6	0.252 5	2.744 6

注:试验时间 2011 年 8 月 4 日,晴,少云,9:00 的光强度为 41.3 klx,15:00 达到最大为 84.1 klx,17:00 最弱,光强为 22.8 klx。

2.4.2 用不同 pH 缓冲液配制的 3 种剂型光解动态

表 4 是用不同 pH 缓冲溶液将阿维菌素乳油、水乳剂和微乳剂配制成浓度为 200 mg·L⁻¹ 时的光解动力学参数。可以看出,在 3 种 pH 缓冲液体系下,阿维菌素在 pH5 缓冲液中的光解半衰期最大,而在 pH 7 的缓冲液中最小,但均表现为微乳剂>水乳剂>乳油。之所以在 pH 为 5 时半衰期最大,可能是由于配制缓冲液的影响,通过对缓冲液成分进行波长为 190~400 nm 全扫描,发现苯二甲酸氢钾的吸收光谱与阿维菌素吸收光谱有较大重合(图 3),因与阿维菌素竞争吸收光子,使阿维菌素单位浓度吸收光子数降低而降低其光解速率。杨会荣等^[15]的研究结果证实阿维菌素的光解半衰期随 pH 增大而逐渐减少,可能与光化学反应机理有关,即中性、碱性介质中存在的大量氢氧根离子有利于光反应的进行。本试验结果与此有一定差异,可能是光源或者其他条件影响,如本实验采用的是玻片药膜法,是在固相条件下的光解过程,而有些

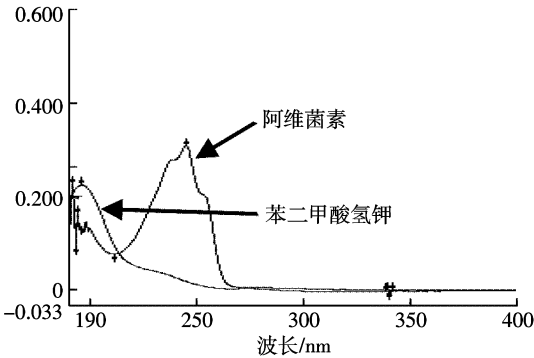


图 3 阿维菌素和苯二甲酸氢钾的紫外可见波长全扫描图
Figure 3 Full ultraviolet wavelength scanning map of abamectin and potassium biphthalate

制剂组成成分在固相和液相条件下对光解影响不同。

2.5 共存离子对阿维菌素 3 种剂型光解的影响

表 5 是用不同共存离子溶液将阿维菌素乳油、水乳剂和微乳剂配制成 200 mg·L⁻¹ 浓度时的光解动力学参数。从表 5 可见,3 种剂型无论是否添加共存离子,光解速率均表现为乳油>水乳剂>微乳剂,并且添加离子对光解过程影响不大,相对于以蒸馏水配制的试样,添加离子后其光解半衰期无明显变化。从图 4 可见,虽然 Cl⁻在 190~210 nm 之间有强吸收带,NO₃⁻在 200 nm 左右也有一吸收带,阿维菌素在 245 nm 处有最大吸收峰,但这两种离子对阿维菌素光解不能产生竞争作用或竞争作用较弱,对光解的影响较小。

3 讨论

阿维菌素的结构中含有一定数量的生色团,这些生色团能够吸收紫外光而引起其光氧化降解,使阿维菌素易于光解^[16-17]。阿维菌素光解过程首先发生的是氧化过程,即空气中的氧气受到紫外光等能量和代谢激发时,处于高能态,具有较强的氧化性,然后氧分子进一步失去电子形成活性氧自由基,从而造成一系列连锁反应,导致阿维菌素氧化降解。

从本实验结果可以看出,随着光照时间的延长,阿维菌素的分解率逐渐增大。在温度、光照等条件一致情况下,以微乳剂的光解速率最低,其次是水乳剂,乳油的光解速率较快。田间喷雾撒施时,需要将农药制剂对水稀释到一定浓度,影响光解的因素是多方面的,如光波长和光强、温度、水质、pH 值、农药剂型、植物叶片结构等。对于本实验而言,光照、水质条件的不同都会影响农药的光解,致使在不同日期的同一剂型

表 4 不同 pH 值缓冲液稀释阿维菌素 3 种剂型的光解动态

Table 4 Photodegradation of three abamectin liquid formulations in different buffer solutions

制剂	pH 值	光解动力学方程		速率常数/h ⁻¹	半衰期/h
		$C_t=C_0e^{-kt}$	R^2		
乳油	5	$C_t=0.000\ 202e^{-0.136\ 6t}$	0.997\ 4	0.136\ 6	5.073\ 2
	7	$C_t=0.000\ 202e^{-0.208\ 1t}$	0.997\ 6	0.208\ 1	3.330\ 1
	9	$C_t=0.000\ 202e^{-0.160\ 0t}$	0.993\ 2	0.160\ 0	4.331\ 2
水乳剂	5	$C_t=0.000\ 202e^{-0.109\ 4t}$	0.984\ 6	0.109\ 4	6.384\ 6
	7	$C_t=0.000\ 202e^{-0.178\ 6t}$	0.990\ 5	0.178\ 6	3.880\ 2
	9	$C_t=0.000\ 203e^{-0.143\ 4t}$	0.985\ 8	0.143\ 4	4.832\ 6
微乳剂	5	$C_t=0.000\ 202e^{-0.093\ 9t}$	0.991\ 5	0.093\ 9	7.380\ 2
	7	$C_t=0.000\ 202e^{-0.133\ 1t}$	0.991\ 2	0.133\ 1	5.206\ 6
	9	$C_t=0.000\ 203e^{-0.115\ 8t}$	0.988\ 6	0.115\ 8	5.984\ 5

注:试验时间 2011 年 8 月 19 日,多云转晴,9:00 的光强度为 37.4 klx,13:00 达到最大为 95.5 klx,16:30 最弱,光强为 26.6 klx。

表 5 用不同离子溶液配制的阿维菌素 3 种剂型光解动态

Table 5 Photodegradation of three abamectin liquid formulations in different coexistent ions

剂型	离子	光解动力学方程		速率常数/h ⁻¹	半衰期/h
		$C_t=C_0e^{-kt}$	R^2		
乳油	蒸馏水	$C_t=0.000\ 202e^{-0.148\ 5t}$	0.987\ 9	0.148\ 5	4.666\ 7
	Cl ⁻	$C_t=0.000\ 203e^{-0.149\ 7t}$	0.974\ 8	0.149\ 7	4.629\ 3
	NO ₃ ⁻	$C_t=0.000\ 203e^{-0.143\ 8t}$	0.976\ 6	0.143\ 8	4.819\ 2
水乳剂	蒸馏水	$C_t=0.000\ 201e^{-0.115\ 6t}$	0.986\ 3	0.115\ 6	5.994\ 8
	Cl ⁻	$C_t=0.000\ 202e^{-0.116\ 6t}$	0.986\ 3	0.116\ 6	5.943\ 4
	NO ₃ ⁻	$C_t=0.000\ 204e^{-0.118\ 5t}$	0.988\ 6	0.118\ 5	5.848\ 1
微乳剂	蒸馏水	$C_t=0.000\ 206e^{-0.099\ 2t}$	0.995\ 7	0.099\ 2	6.985\ 9
	Cl ⁻	$C_t=0.000\ 202e^{-0.098\ 2t}$	0.992\ 7	0.098\ 2	7.057\ 0
	NO ₃ ⁻	$C_t=0.000\ 202e^{-0.098\ 7t}$	0.990\ 8	0.098\ 7	7.021\ 2

注:试验时间 2011 年 8 月 29 日,多云,9:00 的光强度为 30.6 klx,13:30 达到最大为 54.9 klx,17:00 最弱,光强为 20.8 klx。

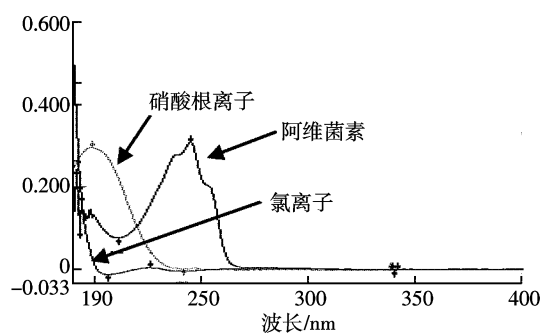


图 4 阿维菌素、Cl⁻和 NO₃⁻紫外全扫描图谱

Figure 4 Full ultraviolet wavelength scanning map of abamectin, Cl⁻ and NO₃⁻

光解半衰期有所变化,但对同一时间内 3 种剂型而言,影响光解的条件主要为农药剂型本身和稀释农药剂型所用的水质条件。

就农药剂型本身来说,利用玻片药膜法测定阿维菌素的光解速率,制备成药膜时随着易挥发溶剂的挥发,在药膜中只剩下阿维菌素原药和具有较长链分子的表面活性剂,其中的表面活性剂会对农药光解产生影响。表面活性剂对农药光解的影响机理较为复杂,表面活性剂可以通过对光能的吸收而产生竞争作用,或者与农药分子互作而改变农药分子对光能的吸收,或者通过增溶作用从而使农药在环境中的光化学行为发生改变。如吴祥为等^[18]在研究表面活性剂对毒死蜱光解作用时发现,表面活性剂如 Span 20、Tween 80 均可对毒死蜱产生敏化作用,敏化作用与其添加浓度呈正相关,原因是添加较高浓度表面活性剂时其在短波区的紫外吸收明显增强,且 Tween 80 加入较多时使溶液体系吸收波长蓝移。阿维菌素乳油、水乳剂和微乳剂 3 种剂型光解存在差异,可能是其中表面活

性的不同所导致,相比于水乳剂,在微乳剂中的表面活性剂起到光猝灭作用,故光解较慢;而在阿维菌素乳油剂型中表面活性剂用量多于水乳剂和微乳剂,有可能对紫外吸收起到增强作用,导致光敏化作用而使光解加快。

利用不同 pH、水质硬度(Ca²⁺和 Mg²⁺浓度)、含有其他共存离子(如 NO₃⁻和 Cl⁻)的水稀释药剂会使某一剂型光解速率存在差异,同时也会使不同剂型光解速率有所差异。

pH 会对光解产生影响,如试验中配制不同缓冲溶液的盐类会影响农药的吸收光谱或与阿维菌素分子竞争吸收光子,也有实验结果表明中性、碱性介质中存在的大量氢氧根离子与阿维菌素光反应有关^[15]。水中的某些卤盐和硝酸盐会对水中物质的光解产生影响^[19]。但是,pH 和水中共存离子的存在对阿维菌素乳油、水乳剂和微乳剂中表面活性剂活性影响不大,因而从整体上看分别用不同缓冲溶液或者含有共存离子条件的水稀释 3 种剂型制备成药膜后对阿维菌素半衰期影响不大,仍为微乳剂>水乳剂>乳油。

水质硬度(Ca²⁺、Mg²⁺浓度)的存在对 3 种剂型光解影响较大,对于阿维菌素水乳剂来说,水质硬度增加光解半衰期略微增大,结合配方筛选时选用高浓度硬水配制的水乳剂不合格,可见水乳剂中表面活性剂的活性会受到水质硬度的影响,因此随水质硬度的增加,表面活性剂的光敏化作用减弱,半衰期略微增大。水质硬度对乳油中的表面活性剂影响不大,对微乳剂影响较为强烈,随水质硬度增加,微乳剂中表面活性剂的光猝灭效应逐渐减弱,因此微乳剂的光解半衰期逐渐缩短。

对于此3种剂型在不同条件下的光解动态,推测可能是其中表面活性剂作用或者其他外源物质影响表面活性剂的活性,从而使光解速率存在差异,有待于进一步实验的验证。

4 结论

太阳光下,阿维菌素水乳剂、乳油和微乳剂3种剂型的光解率随光照时间的延长而增加,药剂浓度、水质硬度(Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度)、水质pH以及水中所含共存离子对光解均有一定影响。相比于乳油,阿维菌素微乳剂和水乳剂有较长的光解半衰期,能够有效降低阿维菌素光解,且微乳剂效果更为明显。此外,微乳剂和水乳剂用水取代了有机溶剂,为绿色环保剂型。因此,阿维菌素微乳剂和水乳剂在田间更具有推广使用价值。

参考文献:

- [1] Zongmao C, Haibin W. Degradation of pesticides on plant surfaces and its prediction: A case study on tea plant[J]. *Environ Monit Assess*, 1997, 44:303-313.
- [2] Rodriguez E, Barrio R J, Goicolea A, et al. Persistence of the insecticide dimilin 45 ODC on conifer forest foliage in an Atlantic-climate ecosystem[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35:3804-3808.
- [3] Mrozik H, Eskola P, Linn B O, et al. Discovery of novel avermectins with unprecedented Insecticidal Activity[J]. *Experientia*, 1989, 45:315-316.
- [4] Egerton J R, Ostling D A, Blair L S, et al. Avermectins, new family of potent anthelmintic agents: Efficacy of the B_{1a} component[J]. *Antimicrob Agents Chemother*, 1979, 15:372-378.
- [5] 中国农药信息网, <http://www.chinapesticide.gov.cn/>.
China pesticide information network, <http://www.chinapesticide.gov.cn/>.
- [6] Clark J M, Scott J G, Campos F, et al. Resistance to avermectins: Extent, mechanisms, and management implications[J]. *Annual Review of Entomology*, 1995, 40:1-30.
- [7] MacConnell J G, Demchak R J, Preiser F A, et al. Relative stability, toxicity, and penetrability of abamectin and its 8, 9-oxide[J]. *J Agric Food Chem*, 1989, 37(6):1498-1501.
- [8] 张卫, 林匡飞, 韩小波, 等. 阿维菌素在土壤中的光降解研究[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(3):741-744.
ZHANG Wei, LIN Kuang-fei, HAN Xiao-bo, et al. Photolysis of pesticide abamectin in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(3):741-744.
- [9] 刘学涛, 刘峰, 慕卫, 等. 紫外吸收剂抑制阿维菌素光降解及对小菜蛾防治的增效作用[J]. *生态学杂志*, 2006, 25(2):185-188.
LIU Xue-tao, LIU Feng, MU Wei, et al. Inhibition of UV-absorbents on avermectin photodegradation and their enhanced control on diamond-back moth (*Plutella xylostella*) [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2006, 25(2):185-188.
- [10] EPA 712-C-98-059, fate, transport and transformation test guidelines, OPPTS 835. 2130; Hydrolysis as a function of pH and temperature[S].
- [11] 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.
YUE Yong-de, HUA Ri-mao. Studies on photosensitive-degradation of pyrethroid insecticides[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 1992, 12(4):466-472.
- [12] 分析化学[M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1995:413-446.
Chemical Analysis[M]. Third edition. Beijing: Higher Education Press, 1995:413-446.
- [13] 褚杰明, 岳永德, 花日茂, 等. 苯噻草胺在不同水质中的光化学降解研究[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(12):1647-1652.
CHU Jie-ming, YUE Yong-de, HUA Ri-mao, et al. Studies on the photodegradation of mefenacet in different water samples[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 2005, 25(12):1647-1652.
- [14] 罗玲, 欧晓明, 裴晖, 等. 表面活性剂和金属离子对新农药硫脲醚光降解的影响[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(5):1683-1687.
LUO Ling, OU Xiao-ming, PEI Hui, et al. Effect of several surfactants and metal ions on photodegradation of novel insecticide sulfoxime in aqueous solution[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(5):1683-1687.
- [15] 杨会荣, 李学德, 罗水明, 等. 阿维菌素在水溶液中的光化学降解[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(26):12686-12688.
YANG Hui-rong, LI Xue-de, LUO Shui-ming, et al. Photochemical degradation of avermectin in aqueous solution[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37(26):12686-12688.
- [16] Burrows H D, Catle L, Santaballa J A. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2002, 67(2):71-108.
- [17] Crouch L S, Feely W F, Arison B, et al. Photodegradation of avermectin B_{1a} thin films on glass [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1991, 39:1310-1319.
- [18] 吴祥为, 花日茂, 唐俊. 表面活性剂对毒死蜱在水溶液中的光降解影响[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(8):1705-1711.
WU Xiang-wei, HUA Ri-mao, TANG Jun. Effect of surfactants on photolysis of chlorpyrifos in aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Sciences*, 2009, 28(8):1705-1711.
- [19] Shankar M V, Nelieu S, Kerhoas L. Photo-induced degradation of diuron in aqueous solution by nitrites and nitrates: Kinetics and pathways [J]. *Chemosphere*, 2007, 66:767-774.