

烯效唑的光解、水解及在土壤中的降解特性研究

孔德洋^{1,2}, 石利利², 单正军², 高士祥¹

(1.南京大学环境学院, 江苏 南京 210093; 2.环境保护部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042)

摘要:为研究烯效唑在环境中的降解特性,采用室内模拟试验方法,测定了烯效唑在水体中光解、水解及其在3种不同类型土壤中的降解特性,并对其降解特性进行了评价。结果表明,常温(25℃)下,烯效唑在pH值分别为5.0、7.0和9.0 3种缓冲溶液中的210 d内未发生显著的水解作用,其水解半衰期均大于1 a,属难水解性化合物;在人工光源氙灯条件下,该农药的光解半衰期仅为2.07 h,这说明烯效唑较易光解;烯效唑在江西红壤、河南二合土与东北黑土中的降解较慢,降解半衰期均大于3个月,烯效唑在土壤中较难降解。综上所述,烯效唑在环境中具有较强的稳定性,尤其在避光条件难以降解。因此应严格掌握其使用量和使用时期;同时建议加强对烯效唑残留的跟踪监测。

关键词:烯效唑;光解;水解;土壤降解

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)03-1190-04

Photolysis, Hydrolysis of Uniconazole and Its Degradation in Soils

KONG De-yang^{1,2}, SHI Li-li², SHAN Zheng-jun², GAO Shi-xiang¹

(1.School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2.Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Nanjing 210042, China)

Abstract: The degradation of uniconazole via various mechanisms, i.e. hydrolysis, photolysis in aqueous phase, and biodegradation in soil, was investigated under laboratory conditions in order to understand the attenuation of this chemical in environment. The results indicate that uniconazole is not readily to be hydrolyzed under normal conditions. No significant loss was observed within 210 days at pH 5.0, 7.0, and 9.0. The half-life was more than 1 year. The biodegradation at matrixes of Jiangxi red soil, Henan Erhe soil and Northeast black soil at 25℃ was slow, with the half-life of 128.4, 130.8, and 108.3 days, respectively. Photolysis is likely to represent the most important degradation mechanism of the chemical in environment. A half-life of 2.07 hour was found with the radiation generated by Xe lamp. The results suggest that uniconazole is stable in environment, especially under conditions without sunlight. Consequently, the dosage as well as the period of application should be well controlled and the residue should be monitored consistently at the same time.

Keywords: uniconazole; photolysis; hydrolysis; degradation in soil

烯效唑(Uniconazole)属广谱性、高效植物生长调节剂,兼有杀菌和除草作用,是赤霉素合成抑制剂。该农药具有控制营养生长、抑制细胞伸长、缩短节间、矮化植株,促进侧芽生长和花芽形成,增进抗逆性的作用^[1,2],被广泛用于农作物、果树、蔬菜、烟草、花卉等众多植物^[3]。

烯效唑作为一种被广泛应用的农用化学品,其在环境和农作物中的残留情况一直备受关注^[4,5]。本文根据《化学农药环境安全评价试验准则》^[6]的要求,测定了烯效唑原药的水解、光解和土壤降解特性,对该药使用后对生态环境的安全性进行了评价,为烯效唑的安全合理使用及登记提供了相应的生态环境资料和科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试农药

烯效唑原药,纯度为98.5%,由江苏省农药检定

收稿日期:2007-08-06

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410805)

作者简介:孔德洋(1977—),男,山东滕州人,助理研究员,主要从事农药等有机污染物的生态环境影响研究。

E-mail:kongdeyang@hotmail.com

通讯作者:单正军 E-mail:szj@nies.org

所提供。

1.1.2 供试土壤

选择江西红壤、东北黑土与河南二合土 3 种有代表性的土壤作为供试土壤,土壤经风干、研碎、过 20 目筛备用,其基本理化性质见表 1。

1.1.3 主要仪器设备

气相色谱仪:Agilent GC-6890,配 NPD 检测器和 HP 色谱工作站(美国 Agilent 公司);生化培养箱(日本三洋公司);高速离心机;MS-PRE 多功能光化学反应实验装置(国家环境保护部南京环境科学研究所)。

1.1.4 试剂

石油醚、丙酮(AR,南京化学试剂厂)。

1.2 试验方法

1.2.1 光解试验

光降解试验在 MS-PRE 多功能光化学反应实验装置中进行,光源为人工光源氙灯。配制 1 mg·L⁻¹ 的烯效唑水溶液于 10 mL 石英玻璃光解试管中,分别置于光解装置样品池中,光照强度 2 370 lx,紫外强度 13.5 μW·cm⁻²,温度控制在(25±2)℃。试验过程中定期取水样,测定水样中烯效唑浓度的变化。

1.2.2 水解试验

分别用 pH 值为 5.0、7.0 与 9.0 的缓冲溶液,配制两组烯效唑浓度为 1 mg·mL⁻¹ 的试验药液系列,分别置于 25℃和 50℃的恒温培养箱中,从零时起,定期取样,测定水样中烯效唑的含量。供水解试验用的容器与缓冲溶液均经高温高压灭菌,整个试验过程避免受生物作用等影响。

1.2.3 土壤降解试验

分别称取 20.0 g 3 种供试土壤于 3 组 Φ 9 cm 的培养皿中,每组 10 个,分别滴加一定量的烯效唑丙酮溶液,于通风橱中待溶剂挥发尽后,将土壤充分混匀,然后分别转入 125 mL 三角烧瓶中,调节土壤水分至饱和持水量的 60%,用棉塞将瓶口塞紧,置于 25℃培养箱中恒温避光培养,定期取样,测定土壤中烯效唑的含量。

1.2.4 样品提取与分析

水样提取:取 10 mL 水样于 125 mL 分液漏斗中,

各加 20 mL 石油醚萃取 2 次,合并有机相,旋转蒸发仪浓缩近干,石油醚定容,气相色谱测定。

土样提取:所采土样用丙酮(30 mL,20 mL)提取 2 次,离心、过滤后合并提取液,加纯水 40 mL,转入 250 mL 分液漏斗中用石油醚(30 mL,20 mL)萃取 2 次,收集石油醚相,经无水硫酸钠干燥,旋转蒸发近干。石油醚定容,气相色谱测定。

气相色谱分析条件:色谱柱为 10 mm×0.53 mm×2.65 mm,DB-1 柱(USA);载气:高纯氮,8.0 mL·min⁻¹;炉温:初始炉温 150℃,10℃·min⁻¹升至 250℃,保持 2 min;汽化室温度 250℃;检测器温度 330℃;进样量:1 mL。此条件下烯效唑的色谱保留时间为 7.85 min。

水体和土壤中烯效唑的添加浓度分别为 0.02~1.0 mg·L⁻¹和 0.10~0.50 mg·kg⁻¹,此时烯效唑的回收率分别为 89.1%~96.6%和 86.1%~107.6%;仪器最小检出量为 2.0×10⁻¹¹ g,烯效唑在土壤与水中的最小检测浓度分别为 0.02 mg·kg⁻¹和 0.01 mg·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 烯效唑的光解特性

光解作用是农药在环境中消解的一个重要途径,对农药在大气与水环境介质中的残留与归宿有着重要的影响作用。本研究选择人工光源氙灯,光强为

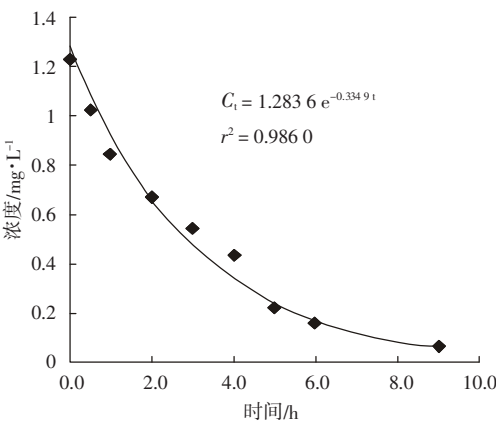


图 1 烯效唑在水相中的光解动态

Figure 1 Photolysis of uniconazole in aqueous solution

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soils tested

土壤	pH	有机质/g·kg ⁻¹	CEC/cmol(+)·kg ⁻¹	质地
河南二合土	9.17	16.91	8.46	粉壤土
东北黑土	8.45	28.73	29.76	粘土
江西红壤	5.29	9.94	10.64	粘土

2 370 lx、紫外强度为 $13.5\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,在 MS-PRE 多功能光化学反应实验装置中,测定了烯效唑在水相中的光解性能,结果见图 1。

由图 1 可见,烯效唑在水相中的光解规律符合一级动力学方程,其光解半衰期为 2.07 h (25 ℃),光解速率常数为 0.3349 h^{-1} 。在本试验条件下,烯效唑光解半衰期小于 3.0 h,属较易光解农药。因氙灯的光谱特性和太阳光相似,可以认为,在自然地表水体 (pH7 左右,水温 0~30 ℃)中,烯效唑会较快地光解。

2.2 烯效唑的水解特性

农药在水体中的降解是农药遭受非生物降解的一个主要方面,了解农药对水体的污染规律与测定农药在水体中的水解能力,是评价一种农药对生态环境安全性的一个重要指标。本文分别研究了烯效唑在 25 ℃ 和 50 ℃ 及 pH 值分别为 5.0、7.0、9.0 3 种酸度条件下的水解特性,试验结果见表 2。当温度分别为 25 ℃ 和 50 ℃ 时,在试验 7 个月后,pH 值为 5.0 和 7.0 的缓冲溶液中烯效唑浓度没有显著的下降,水解率均小于 10%。pH 值为 9.0 缓冲溶液中水解率约为 10%和 20%。

由此表明,酸度对烯效唑的水解速率有一定的影响,烯效唑在酸性与中性条件下水解很慢,而在碱性条件下水解速率略为加快;但不同的酸碱度条件下,烯效唑水解半衰期均大于 1 年,即烯效唑在水体中相当稳定,难水解。因此要特别注意该药的使用可能会对水体产生一定的污染影响。

2.3 烯效唑在土壤中的降解

土壤是农药在环境中的“贮藏库”和“集散地”,农药在土壤中的降解作用是农药消解的重要途径之一,它对农药的药效及对环境的影响都起有重要作用。本文在 25 ℃ 条件下测定了烯效唑在东北黑土、河南二

合土和江西红壤中的降解性,结果见图 2。烯效唑在 3 种供试土壤中的降解动态均能较好的遵循一级动力学方程,在江西红壤、河南二合土和东北黑土中的降解半衰期分别为:128.4、130.8 和 108.3 d;其降解速率次序为:东北黑土>江西红壤>河南二合土,在江西红壤和河南二合土中的降解速率差别不大。

避光条件下,农药在土壤中的降解作用主要为微生物降解与水解作用,农药在土壤中的降解与土壤有机质含量及其 pH 等因素有关^[7-8]。土壤有机质含量高,则有利于土壤微生物的生存与繁殖,农药生物降解作用随之增强;土壤 pH 主要影响农药在土壤环境中的水解作用。3 种土壤的有机质含量依次为东北黑土>河南二合土>江西红壤,且烯效唑很难水解,故烯效唑在江西红壤和河南二合土中降解较慢,在东北黑土中降解较快。

为了对比烯效唑在土壤中的降解特性,在相同条件下,又对比研究了甲基对硫磷等不同农药在黑土中

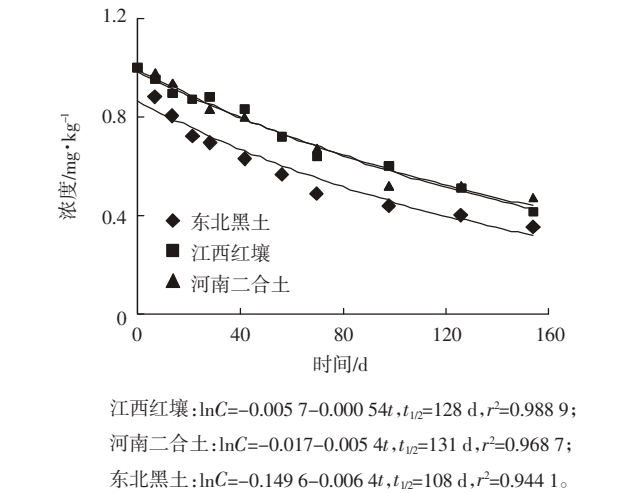


图 2 烯效唑在土壤中的降解动态
Figure 2 Degradation of uniconazole in soils tested

表 2 烯效唑在不同 pH 值的缓冲液中的水解
Table 2 Hydrolysis of uniconazole in three buffer solutions with different pH values

时间/d	25℃			50℃		
	pH5.0	pH7.0	pH9.0	pH5.0	pH7.0	pH9.0
0	1.07	1.02	0.979	1.05	1.04	1.05
33	1.08	1.07	1.09	1.04	1.19	0.996
48	0.942	0.923	0.995	0.926	1.01	1.06
80	1.12	0.867	1.09	0.938	1.11	1.04
100	0.973	0.989	1.13	0.934	0.946	1.10
170	0.963	1.04	0.926	1.09	1.09	1.03
210	1.03	0.973	0.872	1.04	0.948	0.838
水解率	<10%	<10%	11%	<10%	<10%	20%

表 3 不同农药在东北黑土中的降解特性

Table 3 Degradation of different pesticides in Northeast black soil

农药	$t_{1/2}/d$	k/d^{-1}
恶草酮	122	0.005 7
烯效唑	108	0.006 4
哒螨酮	72.2	0.009 2
甲基对硫磷	9.48	0.073 1
吡虫啉	4.08	0.170 0

的降解性,结果如表 3。其降解速率依次为:吡虫啉>甲基对硫磷>哒螨灵>烯效唑>恶草酮,从中可以看出,烯效唑的降解速率明显小于甲基对硫磷和吡虫啉等农药,约为甲基对硫磷农药的 1/10,吡虫啉的 1/25,其在土壤中较为稳定。

根据国家环保总局《化学农药环境安全评价试验准则》^[6]中农药土壤降解性划分定级,烯效唑在河南二合土、东北黑土和江西红壤中降解较慢,其降解半衰期均大于 3 月,为较难降解农药。

3 结论

烯效唑在光强为 237 0 lx、紫外强度为 13.5 μW·cm⁻² 的人工光源氙灯条件下,光解半衰期为 2.07 h,较易光解。在 pH 值为 5.0、7.0 和 9.0 3 种缓冲水溶液中,在常温 25 ℃与高温 50 ℃下,水解半衰期均大于 1 年,为难水解农药。该药在江西红壤、河南二合土、东北黑土中降解较慢,其降解半衰期均大于 3 个月,属较难降解农药。

综上所述,烯效唑在环境中具有较强的稳定性,尤其在避光条件下难以降解。因此应严格掌握其使用量和使用时期;同时建议加强对烯效唑残留的跟踪监测。

参考文献:

[1] 李煜昶,成俊然,郑健愚.新植物生长调节剂烯效唑的研究[J]. 农药, 1993,32(6):11-12.
LI Yu-chang, CHENG Jun-ran, ZHENG Jian-yu. The study on a new growth regulator of uniconazole [J]. *Pesticide*, 1993,32(6):11-12.

[2] 朱木兰,何觉民. 烯效唑对农作物的生理效应及应用效果[J]. 作物研究,1999,13 (2):40-43.
ZHU Mu-lan, HE Jue-min. The physiological reaction aneffect of uniconazole on crops[J]. *Crop Research*, 1999, 13(2):40-43.

[3] 王 熹,俞美玉,陶龙兴.烯效唑的生物学效应及农应用研究[J].植物学通报,1995,12(增刊):88-91.
WANG Xi, YU Mei-yu, TAO Long-xing. Biological responses of S-3307 and agricultural applications [J].*Chinese Bulletin of Botany*, 1995,12 (Suppl):88-91.

[4] 刘传飞,金乐学,曾晓春.烯效唑和多效唑在大豆叶片和土壤中的降解动态比较(简报)[J].植物生理学通讯,1998,34(5):350-352.
LIU Chuan-fei, JIN Le-xue, ZENG Xiao-chun. Decomposition of Uniconazol and Poclobutrazol in soybean fields [J]. *Plant Physiology Communica Tions*, 1998, 34(5):350-352.

[5] Sterrett J P. Translocation and degradation of injected uniconazole in apple during a 4-month growing period [J]. *Journal of Plant Regulation*, 1990(9):147-150.

[6] 国家环境保护局.化学农药环境安全评价试验准则[Z].1989.14-16.
Nanjing Institute of Environmental Sciences, SEPA, The test criterion of environmental safety assessment for chemical pesticide [Z]. 1989.14-16.

[7] 石利利,单正军,蔡道基.三唑磷农药在土壤中的降解与吸附特性研究[J].农业环境科学学报,2006,25(3):733-736.
SHI Li-li, SHAN Zheng-jun, CAI Dao-ji. Degradation and adsorption characteristics of triazophos in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(3): 733-736.

[8] 蔡道基.农药环境毒理学研究[M].北京:中国环境科学出版社,1999. 75-76.
CAI Dao-ji. The study of environmental toxicity of pesticide [M]. Chinese Environmental Science Publishing Co., Beijing, 1999.75-76.