

4种农药对水中咪鲜胺光降解的影响

龚道新^{1,2}, 邹雅竹², 赵卫星², 杨仁斌², 樊德方¹

(1. 浙江大学农药环境毒理研究所, 浙江 杭州 310029; 2. 湖南农业大学农业环境保护研究所, 湖南 长沙 410128)

摘要:利用气相色谱仪建立了水中咪鲜胺残留量的分析检测方法,在此基础上研究了4种常用农药(三唑磷、氯氰菊酯、碘甲磺隆钠盐和抗蚜威)对水中咪鲜胺光化学降解的影响。结果表明:①水中的咪鲜胺可用石油醚:丙酮(9:1, V/V)混合液提取,提取液经浓缩后用正己烷定容,GC-ECD(Ni⁶³)检测;当添加浓度为0.027、0.054、0.108、0.216 mg·L⁻¹时,添加回收率为89.77%~102.65%,变异系数为3.82%~4.85%,最小检出量为1.08×10⁻¹¹ g,最小检出浓度为0.002 7 mg·L⁻¹。②三唑磷、氯氰菊酯、碘甲磺隆钠盐能抑制水中咪鲜胺的光化学降解,抑制作用的大小顺序为:碘甲磺隆钠盐>氯氰菊酯>三唑磷,而且抑制作用的强弱还与这3种农药在水中的浓度成正相关。③抗蚜威能加速水中咪鲜胺的光化学降解,说明抗蚜威具有光敏化作用,而且光敏化作用的大小与水中抗蚜威的浓度成正相关。试验结果说明不同种类的农药对咪鲜胺的光化学降解有不同的效应,因此,在评价咪鲜胺的生态环境行为与效应时,不仅要了解咪鲜胺自身的特点与性质,还应充分考虑实际环境中共存农药等物质的影响。

关键词:咪鲜胺; 分析检测方法; 光降解; 影响; 共存农药; 水

中图分类号: X839.2, O657.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2005)04-0712-04

Effects of Four Pesticides on Photo-Degradation of Prochloraz in Water

GONG Dao-xin^{1,2}, ZOU Ya-zhu², ZHAO Wei-xing², YANG Ren-bin², FAN De-fang¹

(1. Institute of Insecticide and Environmental Toxicology, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Institute of Agro-Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: An analytical method for residue of prochloraz fungicide in water was established by gas chromatography. Applying this method, the respective effect of four pesticides—triazophos, cypermethrin, pirimicarb, iodosulfuron—methyl—sodium on photo-degradation of prochloraz was studied under the illumination of high—pressure mercury lamp. The result that: ①the residue of prochloraz in water was extracted with petroleum ether and acetone (9:1, V/V). After being concentrated by evaporation, the extract fixed volume to 5.0 mL, and was detected by gas chromatography with electron capture detection. Recoveries from untreated control samples fortified with prochloraz at levels of 0.027, 0.054, 0.108 and 0.216 mg·L⁻¹ ranged from 89.77% to 102.65%, and the coefficient of variation was from 3.82% to 4.85%. The lowest detectable quantity was 1.08×10⁻¹¹g, and the limit of detection was 0.027 mg·L⁻¹. ②Triazophos, cypermethrin, iodosulfuron—methyl—sodium can inhibit the photo-degradation of prochloraz in water. The inhibition of those three pesticides was found to be in an order: Iodosulfuron—methyl—sodium>cypermethrin>triazophos, and the inhibition intensity was in positive correlation with its concentration in water. ③Pirimicarb can accelerate the photo-degradation of prochloraz in water, and display a photosensitive effect on the photo-degradation of prochloraz. In the meantime, this photosensitive effect has a positive correlation with the concentration of pirimicarb in water. It may be concluded that the different pesticide had respective effect on the photo-degradation of prochloraz in water. Therefore, when assessing the environmental behavior and effect of prochloraz, it is also vital to consider the influence of co-existing pesticides.

Keywords: prochloraz (fungicide); analytical method; photo-degradation; effect; co-existed pesticides; water

收稿日期: 2004-10-19

基金项目: 中华人民共和国农业部下达, 与德国艾格福(AgrEvo)公司协作课题的一部分

作者简介: 龚道新(1964—), 男, 湖南安乡人, 副教授, 浙江大学在职博士生, 主要从事农药生态毒理学和环境污染化学与控制技术的研究。E-mail: gongdaoxin@etang.com

农用化学物质大量而广泛地应用是现代农业的重要特征,然而,随着农药的种类增多及广泛使用,农药在环境中的迁移转化行为和生态安全性评价已受到人们的普遍关注。农药在环境中的持久性,受诸多因素的影响,光化学降解是农药在水体及植物和土壤表面与环境中降解的主要方式之一。

20世纪70年代以后,随着农业有害生物抗药性的增强和防治对象的增多,农药的混用以及农作物在不同生长时期使用不同种类的农药越来越普遍。因此,不同种类农药分子间的相互作用及其对农药在生态环境中的迁移转化行为的影响日益受到人们的关注与重视^[1]。咪鲜胺(*Prochloraz*)是1977年由德国艾格福(*AgrEvo*)公司开发的一种高效、低毒、低残留的广谱性咪唑类杀菌剂,20世纪90年代才在我国推广使用,目前已经广泛用于水稻、柑橘和芒果等农林产品的生产、贮存和运输等过程中,防效显著^[2-6],也是近年来应用较广泛的杀菌剂品种之一。为了评价咪鲜胺在环境中的迁移转化行为及其安全性,研究咪鲜胺在水中的光化学降解十分必要。目前,有关咪鲜胺在水中光化学降解行为及其影响因素的研究报道还很少,特别是不同种类的农药对咪鲜胺光化学降解的影响鲜见报道。

本研究根据农业生产的实际情况,研究了不同种类的杀虫剂(有机磷、有机氮、拟除虫菊酯)和除草剂对咪鲜胺在水体中光化学降解的影响,为指导咪鲜胺的合理使用,并为全面正确地评价咪鲜胺在农业生态环境中的残留降解行为和生态安全性提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 药品与试剂

咪鲜胺(德国艾格福公司提供,纯度99.98%),三唑磷(农业部农药检定所提供,纯度99.0%),氯氰菊酯(英国葛氏公司提供,纯度99.0%),碘甲磺隆钠盐(法国安万特公司提供,纯度98%),抗蚜威(农业部农药检定所提供,纯度大于99%)。

石油醚(A.R. 60℃~90℃,使用前重蒸馏,收集65℃~75℃馏分)。丙酮、NaCl、无水硫酸钠、均为分析纯。超纯水,pH=8缓冲溶液^[7],均经过灭菌处理。

1.1.2 仪器与设备

SGY-1型多功能光化学反应仪(南京斯东柯电气设备有限公司生产),Agilent-6890型气相色谱仪(带 μ -ECD检测器,美国安捷伦公司生产),电子天平

(上海精密仪器厂生产,FA2104S),K-D浓缩仪(上海玻璃仪器厂生产)。

1.2 试验方法

1.2.1 添加回收率试验

取20 mL空白水样,添加咪鲜胺标样至咪鲜胺浓度分别为0.027、0.054、0.108、0.216 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,每处理重复3次,摇匀后静置20 min,向其中加入10 mL饱和氯化钠溶液,滴加2滴酚酞,然后调节pH值(至溶液呈微红色),用石油醚和丙酮(9:1,V/V)混合溶液萃取3次(20、20、10 mL),合并萃取液于K-D浓缩仪中,浓缩到1 mL,用 N_2 吹至近干,再用正己烷定容至5 mL待GC-ECD(Ni^{63})检测。

1.2.2 光解试验

以甲醇为溶剂,将三唑磷、氯氰菊酯、碘甲磺隆钠盐、抗蚜威和咪鲜胺各自配成一定浓度的标准溶液,再分别将三唑磷、氯氰菊酯、碘甲磺隆钠盐、抗蚜威与咪鲜胺以2:1和1:2浓度比混合,用pH为8的缓冲溶液为溶剂定容至咪鲜胺浓度为1.08 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,同时以1.08 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的咪鲜胺溶液(用pH为8的缓冲溶液配制而成)作为对照(2个对照处理:1个为黑暗,另1个为光照)。上述每个处理重复3次。于SGY-1型多功能光化学反应仪中,在500 W高压汞灯(光强为17万lx)的照射下进行光解试验,在光照射后的第15、30、45、60、75、90 min后分别取出10 mL移至盛有10 mL饱和氯化钠溶液的分液漏斗中,滴加2滴酚酞,余下处理同1.2.1所述方法。

1.2.3 色谱检测条件

Agilent-6890型气相色谱仪(带 μ -ECD检测器),色谱柱为30 m $\times$ 320 $\mu\text{m}\times$ 0.25 μm ,固定液HP-5 5%phenyl Methyl siloxane,进样口温度260℃,柱温240℃,检测器温度为300℃,载气为高纯氮,柱流速为5.8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,补偿流为44.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.2.4 计算

计算咪鲜胺回收率:

$$\text{回收率}(\%) = \frac{\text{测得的咪鲜胺的量}}{\text{添加的咪鲜胺标样的量}} \times 100$$

计算咪鲜胺光解率:

$$\text{光解率}(\%) = \frac{\text{黑暗对照残余量} - \text{光照后的残余量}}{\text{黑暗对照残余量}} \times 100$$

咪鲜胺光化学降解反应可用一级化学反应动力学方程式: $C_t = C_0 e^{-kt}$ 来描述。

式中: k 为光解速率常数, C_0 为咪鲜胺的初始浓度, C_t 为 t 时刻的咪鲜胺残余浓度。

当 C_t 为 C_0 的1/2时,可得咪鲜胺的光化学降解

半衰期: $T_{1/2}=\ln 2 \cdot k^{-1}$

0.216 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,咪鲜胺的添加回收率为 89.77%~102.65%,变异系数为 3.82%~4.85%,方法的最小检出量为 $1.08 \times 10^{-11} \text{ g}$,水中咪鲜胺的最小检出浓度为 $0.0027 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这说明本研究所选用的分析检测方法是可靠的,完全符合农药残留量分析检测的技术规范与要求^[8]。

2 结果与讨论

2.1 添加回收率实验结果

向空白对照水样中添加咪鲜胺后测得的添加回收率结果列于表 1。结果表明:当添加浓度在 0.027~

表 1 添加回收率

Table 1 Recoveries of samples fortified with various contents of the pesticides tested

添加浓度 / $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	回收率 1 /%	回收率 2 /%	回收率 3 /%	平均回收率 /%	标准偏差 /%	变异系数 /%
0.027	85.85	89.77	92.66	89.42	3.42	3.82
0.054	90.40	99.56	94.32	94.76	4.60	4.85
0.108	101.85	96.70	105.43	101.33	4.40	4.34
0.216	106.41	97.52	102.65	102.86	5.45	4.30

2.2 三唑磷、氯氰菊酯、碘甲磺隆钠盐、抗蚜威对咪鲜胺光化学降解的影响

咪鲜胺单独存在以及三唑磷、氯氰菊酯、碘甲磺隆钠盐、抗蚜威分别与咪鲜胺以 2:1 和 1:2 混合后对

咪鲜胺光化学降解影响的试验结果列于表 2。

图 1 绘出了供试的 4 种农药分别与咪鲜胺以 2:1 (图 1a)和 1:2 (图 1b)的浓度比混合后咪鲜胺的光化学降解动力学过程。

表 2 4 种农药对咪鲜胺光降解的影响

Table 2 Effects of the four pesticides on photo-degradation of prochloraz in water

处理	添加农药的浓度为咪鲜胺的 2 倍			添加农药的浓度为咪鲜胺的 0.5 倍		
	咪鲜胺的光解方程式	相关系数	半衰期/min	咪鲜胺的光解方程式	相关系数	半衰期/min
咪鲜胺	$\ln C_t=9.0114-0.0300t$	0.9496	23.10	$\ln C_t=9.0114-0.0300t$	0.9496	23.10
咪鲜胺+三唑磷	$\ln C_t=7.5821-0.0242t$	0.9978	28.64	$\ln C_t=9.3364-0.0300t$	0.9872	23.10
咪鲜胺+氯氰菊酯	$\ln C_t=7.6488-0.0116t$	0.9065	59.74	$\ln C_t=9.2129-0.0299t$	0.9510	23.25
咪鲜胺+碘甲磺隆钠盐	$\ln C_t=7.2940-0.0047t$	0.9920	147.45	$\ln C_t=7.3984-0.0087t$	0.9522	79.66
咪鲜胺+抗蚜威	$\ln C_t=10.017-0.0528t$	0.9923	13.13	$\ln C_t=9.2890-0.0338t$	0.9591	20.50

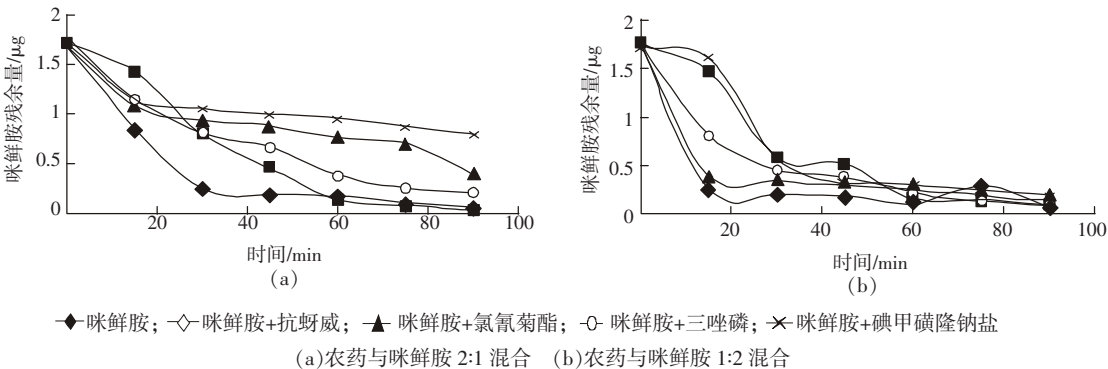


图 1 4 种农药对咪鲜胺光降解的影响

Figure 1 Effects of the four pesticides on photodegradation of prochloraz

由表 2 及图 1 可以看出:
(1)在高压汞灯照射下,咪鲜胺单独存在时,其光化学降解半衰期为 23.10 min。
(2)当三唑磷、氯氰菊酯、碘甲磺隆钠盐分别与咪鲜胺以 2:1 和 1:2 混合后,这 3 种农药对咪鲜胺的光

化学降解过程有抑制作用,使咪鲜胺的光化学降解半衰期延长,这说明三唑磷、氯氰菊酯、碘甲磺隆钠盐对咪鲜胺的光化学降解具有猝灭效应;而且,这 3 种农药的浓度越高,其猝灭效应越明显,即三唑磷、氯氰菊酯、碘甲磺隆钠盐分别与咪鲜胺以 2:1 混合后对咪鲜

胺光化学降解的抑制作用大于三唑磷、氯氰菊酯、碘甲磺隆钠盐分别与咪鲜胺以 1:2 混合后对咪鲜胺光化学降解的抑制作用。

(3) 3 种农药分别与咪鲜胺混合后对咪鲜胺光化学降解抑制作用的大小顺序为: 碘甲磺隆钠盐>氯氰菊酯>三唑磷, 即碘甲磺隆钠盐对咪鲜胺光化学降解的抑制作用最大, 能使咪鲜胺的光化学降解半衰期从 23.10 min 延长至 147.45 min(混合浓度比为 2:1 时)。

(4) 抗蚜威与咪鲜胺混合后, 无论其浓度混合比为 2:1 还是 1:2, 均可加速咪鲜胺的光化学降解作用, 使咪鲜胺的光化学降解半衰期缩短。这表明抗蚜威对咪鲜胺的光化学降解过程具有催化作用, 即抗蚜威是咪鲜胺光化学降解的光催化剂; 而且, 抗蚜威对咪鲜胺光化学降解过程的催化作用会随着抗蚜威浓度的增加而增强。

2.3 讨论

农药的光化学降解是农药分子接受光辐射能量后, 引起农药分子中的某些化学键断裂而产生新化学物质的过程。

光敏化作用是某些物质能作为载体吸收光能, 然后转移释放能量造成受体(农药)分子变成激发态而发生光化学降解, 光敏剂能加速受体(农药)分子光化学降解的反应速度。抗蚜威作为光敏剂, 当其浓度增大时, 吸收光能的载体物质质量也增加, 因此, 吸收光能后能释放出更多的能量传递给受体(农药)分子。所以, 随着抗蚜威浓度的增大, 咪鲜胺的光化学降解过程也得以加速。

光猝灭剂是指能加速受体(农药)分子的电子激发态衰变到基态或低激发态的物质, 它们能降低受体(农药)分子光化学降解反应速度, 所以当其浓度越大时光猝灭效应就越强。本研究发现, 三唑磷、氯氰菊酯、碘甲磺隆钠盐对咪鲜胺光化学降解具有光猝灭效应, 而且这 3 种农药的浓度越高, 其猝灭效应越明显, 符合上述有关光猝灭效应的一般规律。此外, 受体(农药)分子光化学降解的反应速度还与其自身的浓度大小有关, 当受体(农药)分子的浓度增大时, 由于受体(农药)分子层厚度增加, 使得单位受体(农药)分子接受的光能减少, 从而导致光化学降解效率下降^[12]。

3 结论

(1) 水中的咪鲜胺可用石油醚:丙酮为 9:1, V/V

混合液提取, 提取液经浓缩后用正己烷定容, GC-ECD(Ni^{63})检测; 当添加浓度为 0.027, 0.054, 0.108, 0.216 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 添加回收率为 89.77%~102.65%, 变异系数为 3.82%~4.85%, 最小检出量为 $1.08 \times 10^{-11} \text{g}$, 最小检出浓度为 0.002 7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 三唑磷、氯氰菊酯、碘甲磺隆钠盐能抑制水中咪鲜胺的光化学降解, 抑制作用的大小顺序为: 碘甲磺隆钠盐>氯氰菊酯>三唑磷, 而且抑制作用的强弱还与这三种农药在水中的浓度呈正相关。

(3) 抗蚜威能加速水中咪鲜胺的光化学降解, 这说明抗蚜威具有光敏化作用, 而且光敏化作用的大小与水中抗蚜威的浓度呈正相关。

在评价咪鲜胺的生态环境行为与效应时, 不仅应了解咪鲜胺自身的特点与性质, 还应充分考虑实际环境中共存农药等物质的影响。有关这方面的研究还有待进一步深入。

参考文献:

- [1] 花日茂, 程 燕. 3 种农药对异菌脉的光解影响及相互作用研究[J]. 安徽农业大学学报, 2003, 30(4): 353-357.
- [2] 张武军, 张 辉. 贮藏防腐新杀菌剂——施保克、施保功[J]. 四川农业科技, 1995, 20.
- [3] 陈 平, 陈智东. 施保克在储藏柑橘上的降解和残留动态研究[J]. 湖北农业科学, 2000, 6(2): 97-98.
- [4] 张一宾, 张 铎. 农药[M]. 北京: 中国物资出版社, 1998.
- [5] 彭小春, 杨仁斌, 郭正元, 龚道新. 咪鲜胺的残留毒理研究现状[J]. 世界农药, 2000, 22(2): 52-55.
- [6] 农业部农药检定所. 施保克在蘑菇和土壤中的残留实验总结报告. 农药合理使用准则(七)试验研究总结报告(1996-1998).
- [7] 楼书聪. 化学试剂配制手册(第二版)[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 2003. 501-502.
- [8] 樊德方. 农药残留量分析与检测[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982.
- [9] 樊邦棠. 农药的光化学降解[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1991.
- [10] 花日茂. 乙草胺、丁草胺在水中的光化学降解研究[D]. 杭州: 浙江大学农业博士论文, 1999.
- [11] (英) J. 巴尔特洛浦与 J. 科伊尔著. 宋心奇, 刘文渊, 石鸿昌, 等译. 光化学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 1983.
- [12] 花日茂, 岳永德, 汤 锋, 等. 4 种农药对 3 种拟除虫菊酯杀虫剂在不同光源下的光解效应[J]. 中国环境科学, 1997, 17(1): 72-75.