

郭 刚,侯志广,王 雪,等. 环酯草醚的光解动力学[J]. 江苏农业科学,2013,41(10):304-306.

环酯草醚的光解动力学

郭 刚,侯志广,王 雪,王鑫宏,逯忠斌

(吉林农业大学资源与环境学院,吉林长春 130118)

摘要:建立环酯草醚在水中的残留检测方法,得出环酯草醚在不同溶液中的光解动力学参数。结果表明,在不同 pH 值缓冲溶液中,环酯草醚的光解半衰期排序为 pH 值 = 5 > pH 值 = 7 > pH 值 = 9,半衰期分别为 32.0、7.6、7.4 h。研究高压汞灯下环酯草醚在有机溶剂中的半衰期,半衰期排序为丙酮 > 二氯甲烷 > 三氯甲烷 > 正己烷 > 甲醇 > 乙醇,半衰期分别为 136.9、31.5、22.2、14.3、13.7、7.3 min。在本试验条件下,环酯草醚的初始浓度越低,光解半衰期越短。

关键词:环酯草醚;光分解;半衰期

中图分类号:TQ450.26⁺3;O657.7⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2013)10-0304-02

光解作为影响农药在环境中归宿的重要因素之一,也是评价农药在水体中滞留性的重要指标,环境意义尤为重要。环酯草醚是先正达公司首先研发的一种水稻苗后早期广谱除草剂,专为移栽及直播水稻开发,用于防治水稻田禾本科杂草和部分阔叶杂草,对稗草、千金子防治效果较好^[1]。国内外目前对环酯草醚的研究主要集中在环境毒理等方面,对环境行为方面的研究还较少^[2-4]。本研究运用高效液相色谱(HPLC)改进了环酯草醚在水溶液中含量的检测方法。研究以高压汞灯和氙灯为光源条件下不同介质中环酯草醚的光解动态,所选择的有机溶剂皆为研究农药在作物表面的光化学性质时模拟作物表皮成分的反应介质^[5],研究结果可为环酯草醚的环境评价提供科学依据。

1 材料与与方法

1.1 材料与主要仪器

环酯草醚标准品(SIGMA 99.8%)、氯化钠、二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮、正己烷、甲醇、乙醇、磷酸二氢钾、碳酸氢钠、氢氧化钠、醋酸、碳酸钠均为分析纯。XPA 型光反应仪;旋转真空蒸发器:ZFQ-3 型;超声波清洗器:KQ-250DE 型;岛津 LC-20AB 高效液相(紫外检测器);旋转蒸发仪;电子天平(精度为 0.000 1 g)。

1.1.1 仪器条件 色谱柱 Thermo ODS-SP C₁₈ 250 mm × 4.6 mm × 5 μm;柱温 30 ℃;流动相甲醇:水 = 60:40;流速 1.0 mL/min;检测波长 260 nm;进样量 10 μL。

1.1.2 环酯草醚标准溶液的配制 称取环酯草醚标准品 10.4 mg,用丙酮定容至 10 mL,配成 1 000 μg/mL 标准母液,用甲醇将标准母液稀释成 0.1、1.0、2.0、3.0、5.0 ng/L。

1.1.3 pH 值溶液的配制 pH 值为 5 的缓冲溶液:用 NaOH

溶液(0.1 mol/L)400 mL 和 HAc(0.1 mol/L)600 mL 混合配制成 1 000 mL 溶液;pH 值为 7 的缓冲溶液:加入 6.8 g 磷酸二氢钾,再加入 1.184 g 氢氧化钠,用蒸馏水定容至 1 000 mL;pH 值为 9 的缓冲溶液:0.1 mol/L 碳酸钠溶液和 0.1 mol/L 碳酸氢钠溶液以体积比 3:7 混合。全部器皿灭菌,每种缓冲溶液中都加入 0.1 g NaN₃。

1.2 方法

1.2.1 水溶液中提取环酯草醚方法 取水溶液 5 mL 于分液漏斗中,加入 10 mL 5% 氯化钠溶液,用二氯甲烷 20、20、10 mL 萃取 3 次。收集二氯甲烷相,旋转蒸发至近干。用甲醇定容至 5 mL,HPLC 测定。

1.2.2 环酯草醚在不同 pH 值溶液中的光解试验 取 1 mL 浓度为 50 mg/L 的环酯草醚标准母液于 50 mL 容量瓶中,分别用 pH 值为 5.0、7.0、9.0 的缓冲溶液定容至刻度,摇匀,将溶液分别转移至石英管中,放入 XPA 型光解仪中,用 300 W 紫外灯同时照射,每个 pH 值设 2 个重复,于光解试验 0、2、4、6、8、18、28、38 h 分别取反应溶液测定环酯草醚含量。

1.2.3 环酯草醚在不同有机溶剂中的光解试验 取 1 mL 浓度为 250 mg/L 的环酯草醚标准母液于 50 mL 容量瓶中,分别用甲醇、乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、正己烷、丙酮定容至刻度,将溶液分别转移至石英管中,放入 XPA 型光解仪中,用 500 W 紫外灯照射,每种有机溶剂设 2 个重复,于光解试验 0、5、10、20、30、40、60、120、210、270、330 min 分别取 2 mL 有机溶液用吸耳球吹干,用甲醇定容至 2 mL,测定环酯草醚含量。

1.2.4 氙灯及 300 W 紫外灯下环酯草醚在水中的光解试验 取 1 mL 浓度为 250、50 mg/L 的环酯草醚标准母液于 50 mL 容量瓶,加入蒸馏水中定容至刻度,摇匀,将此溶液转移至石英管中,放入 xpa 型光解仪,分别用氙灯和 300 W 紫外灯照射,每个试验设 2 个重复,于光解试验 0、2、4、6、8、10、15、30、40 h 分别取 5 mL 反应溶液测定环酯草醚含量。

2 结果与分析

2.1 环酯草醚的标准曲线与添加回收率

按照“1.1.1”节中的仪器条件,得出回归方程为 $y = 41\,350x - 8\,339.5$, $r^2 = 0.988\,8$,保留时间为 7.4 ~ 7.5 min。在 pH 值为 5、7、9 的缓冲溶液及蒸馏水中分别添加环酯草醚

收稿日期:2013-03-14

基金项目:农业部农药残留项目(编号:2010F292);吉林省科技厅青年基金(编号:2010-0142)。

作者简介:郭 刚(1987—),男,吉林长春人,硕士研究生,研究方向为农药残留分析与环境毒理。E-mail:guogang01987@126.com

通信作者:逯忠斌,教授,博士生导师。E-mail:luzong1979@yahoo.com.cn。

标准溶液,使其质量浓度分别为 1、2.5、5 mg/L,每个添加水平均设 5 个重复,同时设不加药的空白对照,环酯草醚的平均回收率是 103.1% ~ 108.2%,相对标准差为 1.3% ~ 2.6%。

2.2 环酯草醚在不同 pH 值溶液中的光解

从表 1 结果可以看出,环酯草醚在弱酸性条件下较稳定,在碱性环境下较易光解。在 pH 值为 7 和 pH 值为 5 条件下,环酯草醚的半衰期差距不大。这可能与环酯草醚的酸碱性有关,环酯草醚的 pH 值为 6.9,偏弱酸性,碱性条件下影响了它的稳定性,中性酸性都相对稳定^[6-7]。

表 1 300 W 紫外灯下环酯草醚在不同 pH 值溶液中的光解动力学参数

缓冲溶液 pH 值	光解动力学方程	光解速率 常数	决定系数 (r^2)	光解半衰期 (h)
5	$C = 1.185 5e^{-0.042 4t}$	0.042 4	0.709 9	32.0
7	$C = 0.994 8e^{-0.089 4t}$	0.089 4	0.997 3	7.6
9	$C = 0.969 8e^{-0.090 8t}$	0.090 8	0.990 2	7.4

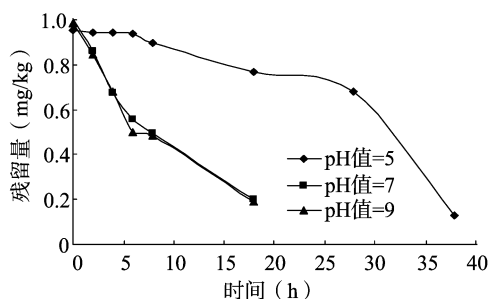


图 1 溶液的 pH 值对环酯草醚光解的影响

2.3 环酯草醚在有机溶剂中的光解

环酯草醚在有机溶剂中的光解均符合一级动力学方程,光解半衰期为丙酮 > 二氯甲烷 > 三氯甲烷 > 正己烷 > 甲醇 > 乙醇(表 2、图 2)。可能由于环酯草醚在有机溶剂中进行光解时吸收光谱发生了改变而导致光解速率不同^[8-13]。在甲醇和乙醇中可能存在羟自由基($HO \cdot$),使得环酯草醚的光解较快^[14]。Nag 等均发现丙酮能促进农药光解,而环酯草醚在丙酮中的光解却表现速率降低^[10,15],可能是丙酮阻碍了环酯草醚对光子吸收,相关领域还需进一步研究。

表 2 500 W 紫外灯下环酯草醚在不同有机溶剂的光解动力学参数

有机溶剂	光解动力学方程	光解速率 常数	决定系数 (r^2)	光解半衰期 (min)
甲醇	$C = 4.902 4e^{-0.051t}$	0.051 0	0.964 6	13.7
乙醇	$C = 8.299 7e^{-0.169 1t}$	0.169 1	0.830 8	7.3
二氯甲烷	$C = 5.236 8e^{-0.026 6t}$	0.026 6	0.900 8	31.5
三氯甲烷	$C = 5.958 7e^{-0.042 5t}$	0.042 5	0.794 5	22.2
正己烷	$C = 4.947 1e^{-0.056 5t}$	0.056 5	0.967 8	14.3
丙酮	$C = 4.291 9e^{-0.005 3t}$	0.005 3	0.966 7	136.9

2.4 氙灯及紫外灯下环酯草醚水溶液的光解

图 3 和表 3 表明,光源的初始浓度不同,环酯草醚的半衰期也不同,在本试验条件下,光源的浓度越低,半衰期越短。300 W 紫外灯下,环酯草醚初始浓度为 5、1 mg/L 的半衰期分别为 19.7、7.9 h;氙灯为光源的条件下,环酯草醚初始浓度为 5、1 mg/L 的半衰期分别为 22.7、20.2 h,因为环酯草醚分子对光有吸收作用,高浓度的环酯草醚由于竞争激烈,阻碍了对

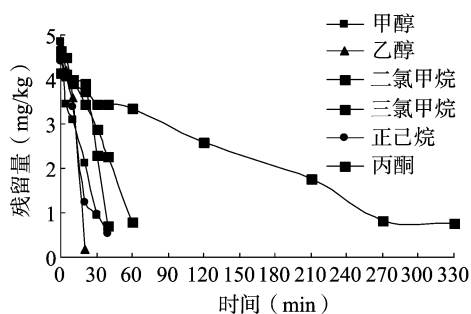


图 2 500 W 紫外灯下环酯草醚在不同有机溶剂中的光解

光的吸收,导致环酯草醚光分解速率降低^[16]。随着光源浓度逐渐增加,光解速率逐渐变小,光解半衰期逐渐延长^[17]。汞灯的光解速率快于氙灯,主要原因可能是汞灯是紫外灯,主要辐射波长 200 ~ 287 nm,氙灯辐射波长在 320 ~ 780 nm,而环酯草醚在 260 nm 有最大吸收,因而辐射波长越短,环酯草醚的降解速率越快,光解半衰期越短^[18-19]。

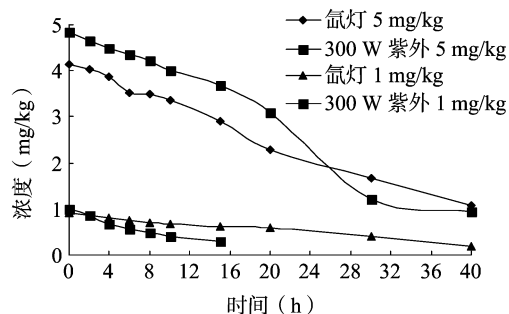


图 3 氙灯和 300 W 紫外灯下不同初始浓度环酯草醚的光解

表 3 氙灯和 300 W 紫外灯下不同初始浓度的环酯草醚的光解动力学参数

光源	初始浓度 (mg/L)	光解动力学方程	光解速率 常数	决定系 数(r^2)	光解半衰 期(h)
氙灯	5	$C = 4.436 9e^{-0.033 6t}$	0.033 6	0.987 2	22.7
紫外灯	5	$C = 5.655 1e^{-0.043 2t}$	0.043 2	0.925 2	19.7
氙灯	1	$C = 0.961 2e^{-0.035 4t}$	0.035 4	0.924 3	20.2
紫外灯	1	$C = 0.977 1e^{-0.084 8t}$	0.084 8	0.991 1	7.9

3 结论

本研究建立了环酯草醚在溶液中的前处理方法。环酯草醚在不同溶液中的光化学降解均符合一级动力学方程,在不同 pH 值缓冲溶液中半衰期排序为 pH 值 5 > pH 值 7 > pH 值 9,半衰期分别为 32.0、7.6、7.4 h。500 W 紫外灯下环酯草醚在甲醇、乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、正己烷和丙酮中的半衰期依次为 13.7、7.3、31.5、22.2、14.3、136.9 min。表明环酯草醚在醇类有机溶剂中较易光解,在丙酮中最难光解。在本试验条件下,环酯草醚的浓度越低越有利于光解。

参考文献:

- [1] 刘安昌,李高峰,夏强,等. 新型除草剂环酯草醚的合成研究[J]. 世界农药,2010,32(5):19-21.
- [2] 姜宜飞,于荣,李国平. 环酯草醚的高效液相色谱研究方法[J]. 农药科学与管理,2010,31(9):43-45.

牛艳,赵子丹,姜瑞,等. 氨基吡啶酸在油菜和土壤中的消解动态[J]. 江苏农业科学,2013,41(10):306-308.

氨基吡啶酸在油菜和土壤中的消解动态

牛艳¹, 赵子丹¹, 姜瑞¹, 吴燕¹, 董丽华²

(1. 宁夏农林科学院, 宁夏银川 750002; 2. 宁夏回族自治区科学技术发展战略和信息研究所, 宁夏银川 750001)

摘要:利用气相色谱法,建立氨基吡啶酸在油菜和土壤中的残留气相分析方法,使氨基吡啶酸在油菜和土壤中的检出限为 4.3 μg/kg,平均回收率为 87.8%~108.4%,相对标准偏差为 2.1%~7.8%;对氨基吡啶酸在油菜和土壤中的残留消解进行动态研究,结果表明,氨基吡啶酸的残留量随时间延长而降低,消解动态曲线符合一级动力学方程,在油菜和土壤中的半衰期为 3.1~4.3 d,氨基吡啶酸属于易降解性农药化合物。

关键词:消解动态;氨基吡啶酸;油菜;土壤

中图分类号: TQ450.2⁺63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)10-0306-03

氨基吡啶酸(Picloram)系吡啶类除草剂,主要作用于核酸代谢,使叶绿体结构及其他细胞器发育畸形,干扰蛋白质合成,作用于分生组织活动,抑制植物线粒体呼吸作用,导致植物体木质部导管堵塞,叶变棕色、枯萎、坏死、脱落,木质部导管受堵变色,最后导致植物死亡。氨基吡啶酸可以防除油菜、玉米、草坪等田间 1 年生阔叶杂草和深根多年生阔叶杂草如菊科和豆科杂草^[1-5]。

国内外对氨基吡啶酸的分析方法已进行了研究^[6-7],但对其在油菜及土壤中的气相色谱方法及消解动态研究还未见

报道。为明确氨基吡啶酸在我国北方油菜及土壤中的残留动态和最终残留量,进而制订合理的使用准则,笔者于 2012 年在宁夏、新疆二地对氨基吡啶酸在油菜及土壤中消解动态进行了研究,以期科学评价该农药在油菜上应用的残留风险及制定最大残留限量标准提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试作物为油菜。宁夏银川试验点:试验时间为 2012 年 5 月 29 日,试验地点为宁夏银川市贺兰县洪广镇金鑫村,土壤类型为淡灰钙土,pH 值为 7.96,有机质含量为 0.9%。新疆乌鲁木齐试验点:试验时间为 2012 年 7 月 15 日,试验地点为新疆乌鲁木齐县安宁渠镇北大路村,土壤类型为黏土,pH 值为 7.2,有机质含量为 1.1%。

试剂主要有:乙酸乙酯(分析纯);石油醚(分析纯);浓硫

收稿日期:2013-03-06

基金项目:农业部农药残留课题(编号:2010H155)。

作者简介:牛艳(1980—),女,宁夏吴忠人,硕士,助理研究员,主要从事农产品质量监测。E-mail:niuyan98@sina.com。

通信作者:董丽华,硕士,助理研究员,主要从事科技咨询评估及科技统计分析。E-mail:dlh_1@163.com。

[3] Kobayashi K, Tsunekawa Y. Behavior of pyrifthalid in soil and its phytotoxic activity on *Echinochloa oryzoides* seedlings emerging from various soil depths[J]. Weed Biology and Management, 2010, 10: 249-255.

[4] Jiang L, Wang H, Wang M, et al. Synthesis and biological activity of 4-(4,6-disubstituted-pyrimidin-2-yloxy) phenoxy acetates[J]. Molecules, 2010, 15(2): 1074-1081.

[5] Schwack W, Andlauer W, Armbruster W. Photochemistry of parathion in the plant cuticle environment; model reactions in the 12-hydroxystearate[J]. Pesticide Science, 1994, 40: 279-284.

[6] 郑丽英, 杨仁斌. 双草醚在不同 pH 值溶液中及三种水体中的光解[J]. 广州化工, 2009, 37(9): 149-151.

[7] 朴秀英, 姜辉, 陶传江, 等. 单噻磷酯水解及在水中的光解研究[J]. 农药学报, 2012, 14(3): 315-320.

[8] 邓大鹏, 岳永德, 汤锋, 等. 乙烯菌核利在有机溶剂中的光化学降解[J]. 安徽农业大学学报, 2003, 30(4): 358-362.

[9] 欧晓明, 任竞, 雷满香, 等. 新农药硫脲酯在有机溶剂中的光解[J]. 环境科学学报, 2005, 25(10): 1378-1384.

[10] Nag S K, Dureja P. Photodegradation of azole fungicide triadimefon[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45: 294-298.

[11] 徐宝才, 岳永德, 胡颖惠, 等. 多菌灵的光化学降解研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(5): 616.

[12] 于淑琴, 张祖满, 岳永德, 等. 噁草酮在液相中的光化学降解研究[J]. 农药学报, 2002, 4(2): 71-74.

[13] 贾娜, 施海燕, 王鸣华. 2,4-D 丁酯的水解与光解特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(6): 1082-1086.

[14] Schwack W, Walker F, Bourgeois B. Fungicides and photochemistry: photodegradation of the dicarboximide fungicide vinclozolin[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 43(12): 3088-3092.

[15] Mushtaq M, Chukwudebe A C, Rzesinski C W, et al. Photodegradation of emamectin benzoate in aqueous solutions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46: 1181-1191.

[16] 彭娟莹, 杨仁斌. 敌草快在水溶液中的光解动力学研究[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(2): 45-47.

[17] 李丽春, 侯志广, 万丽, 等. 乙氧氟草醚光解动力学研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(18): 268-272.

[18] 张卫, 林匡飞, 虞云龙, 等. 农药阿维菌素在水中的光解动态及机理[J]. 生态环境学报, 2009, 18(5): 1679-1682.

[19] 付启明, 欧晓明, 刘红玉, 等. 新农药氯虫酰胺在醇液中的光解[J]. 生态环境学报, 2010, 19(3): 532-536.