

阴离子对氯苯嘧啶醇光化学降解的影响

王丹军^{1,3}, 岳永德², 汤 锋¹, 花日茂¹, 操海群¹

(1.安徽农业大学环境与资源学院, 安徽 合肥 230036; 2.国际竹藤网络中心, 北京 100102; 3.延安大学化学与化工学院, 陕西 延安 716000)

摘 要:为了探讨几种阴离子对杀菌剂氯苯嘧啶醇(FEN)在水体中的光化学降解的影响,以自然光为光源考察了水体类型、卤素离子、硝酸根离子和亚硝酸根离子对其光化学降解的影响,并对其光解机理进行了讨论。结果表明,氯苯嘧啶醇在水体中的光化学降解符合一级动力学方程,其在不同水体中的光解速率顺序为:蒸馏水>巢湖水>池塘水(黑池坝水)>董埔水库水;3种卤素离子对氯苯嘧啶醇光解有极强的影响,均表现出光猝灭作用,3种离子的猝灭能力由大到小的顺序为 $I^- > Br^- > Cl^-$;硝酸盐、亚硝酸盐也对氯苯嘧啶醇的光解表现出猝灭作用,且随着盐浓度的增大作用增强;三线态光猝灭剂山梨酸对氯苯嘧啶醇水中光解没有影响,而三线态光敏剂丙酮对其太阳光下的光解表现出较强的猝灭作用,表明氯苯嘧啶醇在水中的光解以直接光解为主,光解过程不经历三线态。

关键词:氯苯嘧啶醇;光化学降解;光猝灭;三线态光敏剂;三线态光猝灭剂

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)05-2023-05

Effect of Anion on the Photodegradation of Fenarimol

WANG Dan-jun^{1,3}, YUE Yong-de², TANG Feng¹, HUA Ri-miao¹, CAO Hai-qun¹

(1.School of Resources & Environment, Auihui Agricultural University, Heifei 230036, China; 2.International Center for Baboo & Rattan, Beijing 100102, China; 3.School of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract:To investigate the effect of different kinds of anion on the photodegradation of Fenarimol in aqueous solution, sunlight was employed as experimental light resource and the effect of water types, halogen anion, nitrate ion and nitrite ion on the photodegradation of Fenarimol was studied. The results showed that the physical and chemical properties of water such as pH value, conductance and the content of solute in water had obvious effect on the photodegradation of Fenarimol because these factors influenced the absorbency of Fenarimol in water. And the photolytic rate of Fenarimol in four different types of water ranged as: distilled water>lake water(ChaoHu)>pond water(Heichiba)>river water(Dongpushuiku). Three kinds of halogen ions such as I^- , Br^- and Cl^- showed great quenching effect on the photodegradation of Fenarimol and the effect ranged as: $I^- > Br^- > Cl^-$. The nitrate ion and nitrite ion also showed great quenching effect on its photolysis and the effect became stronger with the dosage increase. The results demonstrated that these anions competed with Fenarimol for light and so quenched the photolysis of Fenarimol. The triplet state photoquencher sorbic acid had no effect on photodecomposition of Fenarimol and the triplet state photosensitizer acetone quenched its photolysis, which indicated the photodecomposition of Fenarimol may be direct degradation and not through the triplet state.

Keywords: Fenarimol; photodegradation; quenching; triplet state photosensitizer; triplet state photoquencher

氯苯嘧啶醇,又称乐必耕,通用名为 Fenarimol^[1],属于嘧啶杂环类化合物,是一种广谱性杀菌剂,兼有保护和治疗作用,可用于防治苹果、梨、葡萄、芒果、瓜类及花生等多种作物以及玫瑰花等花卉植物的白粉

病、黑星病、锈病及黑斑病等^[1]。氯苯嘧啶醇主要通过干扰病原菌甾醇及麦角甾醇的形成,从而影响其正常发育。氯苯嘧啶醇在我国取得登记以来,在植物病虫害防治方面取得了显著的经济效益,具有广泛的应用前景。

随着氯苯嘧啶醇应用范围的扩大,其在环境中的转归受到了广泛的关注。Althaus 和 Beaty 研究发现,氯苯嘧啶醇在土壤中非常稳定,厌氧条件下 8 个星期后仍有 94%~96% 的标记物以母体的形式存在^[2]。

收稿日期:2007-11-26

基金项目:国家自然科学基金项目(30370948);延安大学科研基金项目(YD2004-200)

作者简介:王丹军(1976—),男,陕西人,硕士,讲师,主要从事环境毒理和材料研究。E-mail: wangdj761118@163.com

Jackson 和 Lewis 用 ^{14}C -氯苯嘧啶醇研究其在土壤中的降解,发现氯苯嘧啶醇在 Marcham 沙质粘壤中的降解半衰期为 473~917 d,在 Faringdon 粘土中的降解半衰期为 436~889 d,在 Marcham(含沙和有机质的)沙质肥土中的降解半衰期为 542~1 204 d,在 Speyer 肥沃沙壤中的降解半衰期为 1 360~1 833 d^[3]。Althaus 研究了自然光照射下氯苯嘧啶醇在土壤中的降解,发现光解 100 d 后,有 15%~28% 的标记物挥发,氯苯嘧啶醇的残存量为 33%~38%,主要光解产物为氯苯甲酸^[4]。目前,国外对氯苯嘧啶醇的研究主要集中在其毒性、毒理和残留分析方法方面,而对于氯苯嘧啶醇在环境中的光化学降解研究较少。为此,作者研究了水体类型及水体中广泛存在的几种阴离子对其光降解的影响,并对其在水体中光降解的机理进行了初步的探讨,为氯苯嘧啶醇的合理使用和环境安全性评价提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

氯苯嘧啶醇(纯度 95%,农药部农药检定所提供),硫酸铁(AR,上海试剂一厂),30%过氧化氢(AR,广东汕头市西陇化工厂);旋转式石英水冷光解仪,上海电光器件厂;150 W 管型高压汞灯,上海电光器件厂;SP-502 气相色谱,山东鲁南化学仪器厂, ^{63}Ni 电子捕获检测器,CDP-4S 色谱数据处理机,采用外标法定量。实验光源:自然光,合肥(N 31.8),2003 年 6 月中旬到 10 月,晴朗无云的天气,9 点到 16 点之间的太阳光。

1.2 试验方法

1.2.1 卤素离子、硝酸根离子和亚硝酸根离子对氯苯嘧啶醇光解的影响

分别称取 0.250 0 g 金属卤化物、硝酸盐和亚硝酸盐,重蒸水溶解并定容至 250 mL 得到储备液。吸取一定量的盐储备液于 250 mL 的容量瓶中,再吸取一定量的氯苯嘧啶醇储备液于容量瓶中,使得氯苯嘧啶醇与盐的质量比为 1:1、1:5、1:10。将光解液置于太阳光下照光,同时设置不添加盐的对照光解液和黑暗对照。不同照光时间取样,以 1 mL 移液管移取 1 mL 反应液于 10 mL 的容量瓶中,在氮吹仪上用氮气吹干有机溶剂,用石油醚定容至 10 mL 后待分析。

1.2.2 三线态光敏剂和三线态光猝灭剂对氯苯嘧啶醇光解的影响

准确称取 0.250 0 g 山梨酸,用少量乙腈溶解后

用蒸馏水溶解并定容至 25 mL,依据需要进行稀释。分别配制含丙酮 0.05% 和 2.0% 的氯苯嘧啶醇的光解液及含山梨酸 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯苯嘧啶醇的光解液,并设置不添加丙酮和山梨酸的对照光解液,同时置于太阳光下照光。其余操作同 1.2.1。

1.2.3 样品的分析条件

色谱柱长 150 cm,内径 4 mm,填充 5% SE-30 Chromosorb W/AW DMCS(60~80 目);操作条件:气化室,290 $^{\circ}\text{C}$;检测器,290 $^{\circ}\text{C}$;柱温,255 $^{\circ}\text{C}$;载气,高纯氮(纯度 99.999%,合肥巨网公司);流速, $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;记录纸速, $1\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$;进样量 $2\text{ }\mu\text{L}$ 。此条件下,氯苯嘧啶醇的保留时间为 6.61 min,采用外标法对氯苯嘧啶醇进行定量计算。

1.2.4 样品的提取与分析

准确移取 5 mL 光解液于 25 mL 比色管中,加入 5 mL 石油醚,再加入少量无水硫酸钠,剧烈振荡 5 min 后,静置分层,用胶头吸管将上层石油醚吸出注入 10 mL 的容量瓶中;再加入 4 mL 石油醚按照前述方法提取,合并提取液,石油醚定容至 10 mL,GLC 检测,方法的添加回收率在 85.5%~93.5%,变异系数在 1.6%~2.4%之间,满足分析要求。

1.2.5 光解动力学研究

光解动力学方程采用一级动力学方程拟合 ($C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$),求得光解半衰期 ($T_{1/2} = \ln 2/k$)。

2 结果与讨论

2.1 氯苯嘧啶醇在不同类型水中的光解

由表 1 可见,氯苯嘧啶醇在 4 种水样中的光解速率顺序为:蒸馏水>巢湖水>黑池坝水>董埔水库水。由各水样的理化参数可知,蒸馏水的 pH 值和电导率最小,溶解性物质含量最低,对光的传导的阻碍作用小,因而氯苯嘧啶醇在蒸馏水中光解速率最大;而董埔水库水的 pH 值、电导率及 COD_{Cr} 值均最大,含有丰富的溶解性物质如腐殖质和盐类等,这些物质使得氯苯嘧啶醇的光降解受阻,光解速率最慢。这表明水样的 pH、溶解性物质的含量和种类是影响氯苯嘧啶醇光解快慢的主要因素。此外,从体系的吸收光谱也可以看出(图 1),体系对光的吸收强度由大到小的顺序为蒸馏水>巢湖水>黑池坝水>董埔水库水,这与氯苯嘧啶醇光解速率大小顺序一致。

2.2 卤素离子对氯苯嘧啶醇光降解的影响

水体中广泛存在的一些盐类在农药的光解中起着非常重要的作用。Mille 和 Crosby^[5]用实验室模拟光

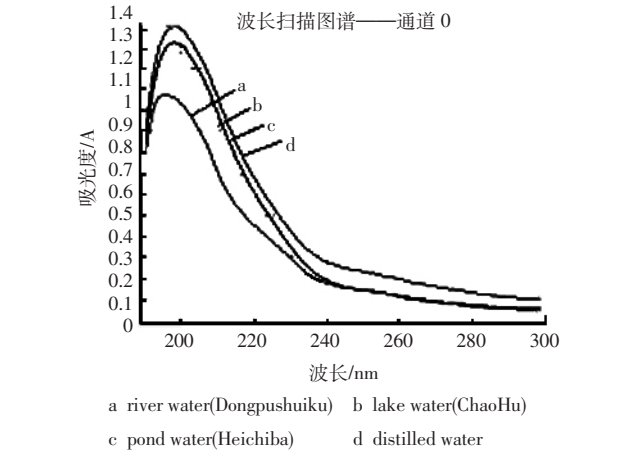


图 1 氯苯嘧啶醇在不同类型水中的吸收光谱

Figure 1 The absorbency of FEN in different water

表 2 不同离子对 FEN 光解的影响		
Table 2 Effect of different ions on photodegradation of FEN under sunlight		
处理 Treatment	一级动力学方程 The first-order kinetics formulation	半衰期/h Half-life
不添加/Without addition	$C_t=1.122\ 4e^{-0.116\ 0t}$	5.97 ^a
KCl	$C_t=0.986\ 0e^{-0.088\ 9t}$	7.79 ^b
NaCl	$C_t=1.024\ 5e^{-0.090\ 1t}$	7.69 ^b
Na ₂ SO ₄	$C_t=0.943\ 6e^{-0.115\ 5t}$	6.02 ^a
K ₂ SO ₄	$C_t=1.022\ 4e^{-0.114\ 7t}$	6.07 ^a

长到对照的 1.358 倍,当浓度继续增大到 50 mg·L⁻¹ 时,这种作用继续增强,半衰期延长到对照的 1.599 倍;由表 3 还可以看出,Br⁻和 I⁻亦对氯苯嘧啶醇的光解有着较强的光猝灭作用,且这种影响作用也随着离子浓度的增大而增强。以 Br⁻为例,当 Br⁻添加浓度为 1、5、10、50 mg·L⁻¹ 时,氯苯嘧啶醇光解半衰期分别为对照的 1.071、1.201、1.421 和 1.789 倍;由表 4 可知,当添加浓度达到 10.0 mg·L⁻¹ 时,3 种卤素离子对氯苯嘧啶醇光解的影响都极强,均表现出强烈的光猝灭作用,3 种离子的猝灭能力由大到小的顺序为 I⁻>Br⁻>Cl⁻。

表 1 自然光照下氯苯嘧啶醇在 4 种类型水中的光解			
Table 1 Photodegradation of FEN in different types of water under sunlight			
处理 Treatment	一级动力学方程The first-order kinetics formulation	R ²	半衰期/h Half-life
蒸馏水 /Distilled water	$C_t=1.021\ 0e^{-0.113\ 7t}$	0.956\ 9	6.10 ^a
河水(董埔水库水) /River water(Dongpushuiku)	$C_t=0.992\ 3e^{-0.092\ 5t}$	0.918\ 9	7.49 ^d
巢湖水 /Lake water(ChaoHu)	$C_t=0.908\ 72e^{-0.109\ 9t}$	0.927\ 7	6.31 ^b
塘水(黑池坝水) / Pond water(Heichiba)	$C_t=1.002\ 1e^{-0.105\ 3t}$	0.934\ 9	6.58 ^c

注:小写字母 a、b、c 表示 $P<0.05$ 水平的显著性差异。下同。(光强 30 000~450 000 Lx,取样间隔 2 h,光照时间 12 h)

Note:The small letters such as a, b and c mean significant difference at 0.05 level. The same as follows.

表 3 卤素离子对氯苯嘧啶醇光解的影响			
Table 3 Effect of different concentration of different halogen anions on photodegradation of FEN under sunlight			
处理 Treatment	一级动力学方程 the first-order kinetics formulation	R ²	半衰期/h Half-life
不添加/Without addition	$C_t=1.120\ 7e^{-0.092\ 5t}$	0.938\ 7	7.49a
Cl ⁻	$C_t=0.980\ 4e^{-0.071\ 1t}$	0.957\ 8	8.98b
Br ⁻	$C_t=1.211\ 0e^{-0.064\ 9t}$	0.966\ 4	10.68c
I ⁻	$C_t=0.945\ 8e^{-0.036\ 9t}$	0.988\ 7	18.78d

源研究五氯酚在海水中的降解时发现,五氯酚在海水 中光解缓慢,作者认为产生这种结果的主要原因是由 于氯离子的存在。Durand 等^[6]研究了敌草隆在蒸馏水 和模拟海水中的光解,实验证明海水中溶解物质的光 猝灭作用主要是由于氯离子的存在限制了光解反应 的发生。卤素离子广泛存在于各类水体中,为了了解 其对氯苯嘧啶醇光解的影响,本文采用蒸馏水中添加 金属卤化物模拟水环境来研究卤素离子对氯苯嘧啶 醇光解的影响,结果见表 2、表 3 和表 4。

由表 2 可以看出,Na⁺和 K⁺离子对氯苯嘧啶醇的 光解几乎无影响,而氯离子对氯苯嘧啶醇的光解有较 强的光猝灭作用;由表 3 可知,氯离子的光猝灭效应 与氯离子的浓度成正相关,当氯离子的浓度为 1 mg· L⁻¹ 时,氯苯嘧啶醇的光解半衰期延长到对照的 1.068 倍,而当氯离子浓度为 10 mg·L⁻¹ 时,光解半衰期则延

由卤素离子的吸收光谱(图 2)可以看出,Cl⁻在 190~210 nm 之间有一强的吸收带,Br⁻在 190~230 nm 之间有中等强度的吸收带,I⁻离子在 190~260 nm 之间有非常强的吸收带,它们的吸收带均与氯苯嘧啶醇 有一定的重合,从而与氯苯嘧啶醇形成一定的光吸收 竞争,且对比卤素离子的吸收光谱(图 2)和光解体系 的吸收光谱(图 3)可以看出,二者并没有明显的区 别,这表明光解体系中卤素离子对光的强吸收完全掩 盖了氯苯嘧啶醇本身的吸收,因此造成对氯苯嘧啶醇 光解的强猝灭作用。此外,由图 2 还可以看出,卤素离 子随着核电荷数的增大其对光的吸收增强。和 Cl⁻相 比,Br⁻和 I⁻对光的吸收更强,吸收带更宽,因此对氯苯 嘧啶醇的光解猝灭作用也更强。

Beer 等^[7]研究发现,卤素离子对芳香烃分子具有 很显著的荧光猝灭作用,是芳香化合物的荧光猝灭

表 4 不同卤素离子对氯苯嘧啶醇光解的影响

Table 4 Effect of different halogen ions on photodegradation of FEN under sunlight

	处理	一级动力学方程	R^2	半衰期/h
Cl ⁻	不添加	$C_t=1.022\ 4e^{-0.117\ 9t}$	0.973\ 9	5.59 ^a
	1 mg·L ⁻¹	$C_t=0.952\ 5e^{-0.110\ 4t}$	0.974\ 9	5.97 ^b
	5 mg·L ⁻¹	$C_t=1.036\ 9e^{-0.093\ 0t}$	0.975\ 0	7.09 ^c
	10 mg·L ⁻¹	$C_t=0.918\ 7e^{-0.086\ 8t}$	0.953\ 0	7.59 ^d
	50 mg·L ⁻¹	$C_t=1.064\ 7e^{-0.073\ 7t}$	0.956\ 4	8.94 ^e
Br ⁻	不添加	$C_t=1.031\ 8e^{-0.080\ 7t}$	0.973\ 5	8.17 ^a
	1 mg·L ⁻¹	$C_t=0.963\ 3e^{-0.075\ 3t}$	0.957\ 5	8.75 ^b
	5 mg·L ⁻¹	$C_t=0.940\ 2e^{-0.067\ 2t}$	0.942\ 8	9.81 ^c
	10 mg·L ⁻¹	$C_t=0.924\ 5e^{-0.066\ 8t}$	0.891\ 0	11.61 ^d
	50 mg·L ⁻¹	$C_t=0.952\ 2e^{-0.046\ 1t}$	0.850\ 7	14.62 ^e
I ⁻	不添加	$C_t=1.011\ 0e^{-0.086\ 6t}$	0.927\ 6	8.00 ^a
	1 mg·L ⁻¹	$C_t=0.961\ 4e^{-0.061\ 2t}$	0.990\ 7	11.33 ^b
	5 mg·L ⁻¹	$C_t=0.933\ 4e^{-0.052\ 4t}$	0.918\ 9	13.33 ^c
	10 mg·L ⁻¹	$C_t=0.908\ 5e^{-0.036\ 3t}$	0.914\ 0	19.09 ^d
	50 mg·L ⁻¹	$C_t=1.009\ 4e^{-0.031\ 6t}$	0.977\ 7	21.94 ^e

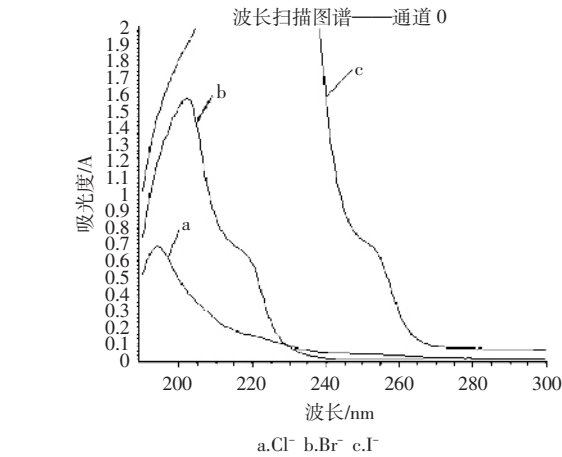


图 2 卤素离子的吸收光谱

Figure 2 The absorbency of different halogen ions in water

剂;Gianotti 等^[8]研究了玫瑰红对模型化合物 2-氨基-4-羟基-5-甲基嘧啶在水中和水/乙腈中光降解的影响。结果表明,光致氧化的量子产率为 0.5%~41%,证明了嘧啶杂环类农药的光解包含电荷转移机理。因此,实验涉及到的 3 种卤素离子的这种猝灭作用可能是由于其存在加速了氯苯嘧啶醇从³S 态到 T¹ 态的系间窜越过程,而氯苯嘧啶醇的光解可能不经历 T¹ 态,所以对其光解表现为强的光猝灭作用。

2.3 硝酸盐、亚硝酸盐对氯苯嘧啶醇光解的影响

由表 5 可以看出,在太阳光照射下,氯苯嘧啶醇光解速率随着硝酸盐和亚硝酸盐浓度的增大而减小,

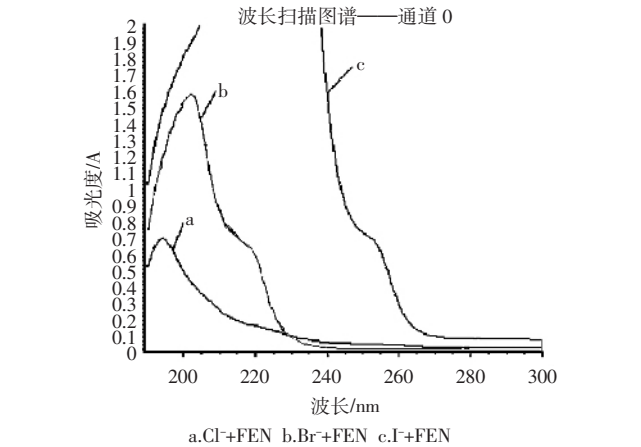


图 3 FEN 光解体系的吸收光谱

Figure 3 The UV-Vis absorbency of FEN after the addition of different halogen ions

表 5 硝酸根离子、亚硝酸根离子、丙酮和山梨酸对氯苯嘧啶醇光解的影响

Table 5 The effect of NO₃⁻, NO₂⁻, acetone and sorbic acid on photodegradation of FEN under sunlight

	处理	一级动力学方程	R^2	半衰期/h
NO ₂ ⁻	不添加	$C_t=1.034\ 5e^{-0.094\ 2t}$	0.980\ 9	7.36 ^a
	1 mg·L ⁻¹	$C_t=1.061\ 7e^{-0.085\ 0t}$	0.936\ 8	8.16 ^b
	5 mg·L ⁻¹	$C_t=0.981\ 7e^{-0.079\ 3t}$	0.948\ 3	8.74 ^c
	10 mg·L ⁻¹	$C_t=1.052\ 0e^{-0.068\ 70t}$	0.937\ 5	10.09 ^d
	50 mg·L ⁻¹	$C_t=1.022\ 4e^{-0.066\ 3t}$	0.954\ 3	10.46 ^e
NO ₃ ⁻	不添加	$C_t=0.926\ 0e^{-0.090\ 7t}$	0.978\ 4	7.642 ^a
	1 mg·L ⁻¹	$C_t=0.927\ 6e^{-0.085\ 4t}$	0.980\ 7	8.116 ^b
	5 mg·L ⁻¹	$C_t=0.965\ 9e^{-0.080\ 5t}$	0.967\ 2	8.155 ^c
	10 mg·L ⁻¹	$C_t=0.888\ 9e^{-0.050\ 6t}$	0.929\ 0	13.70 ^d
	50 mg·L ⁻¹	$C_t=0.967\ 8e^{-0.036\ 4t}$	0.975\ 8	19.04 ^e
丙酮	不添加	$C_t=1.016e^{-0.112\ 9t}$	0.956\ 9	6.13 ^a
	0.05 (V/V)	$C_t=0.972\ 9e^{-0.094\ 0t}$	0.945\ 3	7.38 ^b
山梨酸	2.0% (V/V)	$C_t=1.102e^{-0.065\ 0t}$	0.933\ 1	10.66 ^c
	1.0 mg·L ⁻¹	$C_t=0.920\ 8e^{-0.112\ 0t}$	0.997\ 6	6.18 ^a
	5.0 mg·L ⁻¹	$C_t=4.758e^{-0.112\ 4t}$	0.978\ 6	6.17 ^a

NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 对氯苯嘧啶醇的光降解表现出较强的光猝灭作用。由图 4 可以看出,NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 在 190~260 nm 之间都有一吸收带,均与氯苯嘧啶醇的吸收带有一定的重合,从而与氯苯嘧啶醇的光解形成光吸收竞争,对其光解表现为光猝灭作用。

2.4 三线态光敏剂和光猝灭剂对氯苯嘧啶醇光解的影响

山梨酸是一种强的三线态光猝灭剂,而在添加浓度为 1.0 mg·L⁻¹ 和 5.0 mg·L⁻¹ 时,氯苯嘧啶醇光解半衰期分别为空白对照的 1.008 和 1.006 倍(表 5),这说明山梨酸对氯苯嘧啶醇太阳光照下的光解没有影

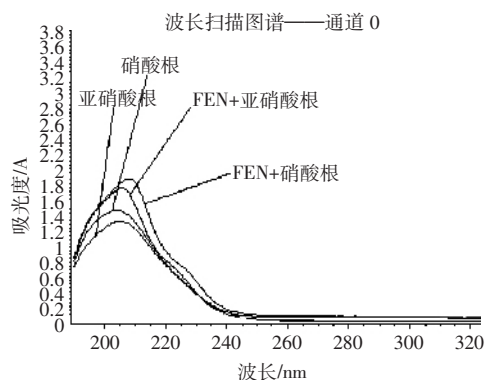


图 4 硝酸根离子和亚硝酸根离子与氯苯嘧啶醇形成的光解体系的吸收光谱

Figure 4 The UV-Vis absorbency of FEN after the addition of nitrate ion and nitrite ion

响,氯苯嘧啶醇的光解过程可能不经历三线态。丙酮广泛存在于天然水体中,作为一种三线态光敏剂,它通过电子能量转移机制加速一些有机物的降解^[9]。实验结果表明,添加三线态光敏剂丙酮,当其添加浓度为 0.05% (V/V) 和 2.0% (V/V) 时,丙酮对氯苯嘧啶醇的光解有较强的光猝灭作用;结合卤素离子、丙酮和山梨酸对氯苯嘧啶醇光解的影响,可知氯苯嘧啶醇的光解过程是直接由激发单重态转化为光解产物,而不经历由三线态到产物的途径。

3 结论与讨论

(1) 光化学降解是农药在水体中降解的一种重要途径,在农药的液相转归中具有重要的作用^[6,10],由于季节、地域、降雨等因素的影响,水环境的组成和理化性质差别很大,这种差异改变了农药对光的吸收机制,对其光化学降解有很大的影响。实验研究表明,氯苯嘧啶醇在 4 种水体中的光解速率依次为:蒸馏水>巢湖水>黑池坝水>董埔水库水。

(2) 为了进一步研究水体中卤素离子、硝酸根离子和亚硝酸根离子等物质对氯苯嘧啶醇光解的影响,本文采用在蒸馏水中添加特定物质模拟实际水体来研究其对氯苯嘧啶醇光解的影响。结果表明,3 种卤素离子、硝酸根离子和亚硝酸根离子对氯苯嘧啶醇光解均表现出极强的光猝灭作用。卤素离子的光猝灭作用可能是由于其存在加速了氯苯嘧啶醇从 ³S 态到 T¹ 态的系间窜越过程,而氯苯嘧啶醇的光解可能不经历 T¹ 态,所以对其光解表现为强的光猝灭作用。

(3) 根据能级跃迁规律可知,由于基态到三重态是禁阻跃迁,而三线态光敏剂第一激发单重态和第一激发三重态能量分裂小,容易由第一激发单重态通过系间窜越至第一激发三重态,因此三线态可以将能量转移给能量受体化合物的三重态。相反三线态猝灭剂则是容易接受其他物质三线态的能量,而使之失去激发能回到基态。但实验结果表明,三线态猝灭剂山梨酸对氯苯嘧啶醇的光解几乎没有影响,而添加三线态光敏剂丙酮时反而使其光解速率下降,且随着溶液中丙酮含量的增加,光猝灭效应加强,这表明氯苯嘧啶醇在水中的光解主要以直接光解为主,光解过程不经历三线态。

参考文献:

- [1] 胡笑彤. 新英汉农药词典[M]. 北京: 外文出版社, 1999. 552-553.
HU Xiao-xing. New English-Chinese Pesticide Dictionary[M]. Beijing: Foreign Languages Press, 1999. 552-553.
- [2] Althaus W A, Beatty J A. ¹⁴C-fenarimol aerobic and anaerobic laboratory soil degradation study[J]. *Dow Elanco Reference*, 1982, 7: 27-38.
- [3] Jackson R, Lewis C. The metabolism of ¹⁴C-fenarimol soil[J]. *Dow Elanco Reference*, 1994, 15: 45-52.
- [4] Althaus W A. A comparative Photodegradation study conducted with carbinol-labeled, o-Chlorophenyl-labeled, and mixed-labeled ¹⁴C-fenarimol[J]. *Dow Elanco Reference*, 1984, 1: 54-62.
- [5] Mille M J, Crosby D G. Pentachlorophenol and 3, 4-dichloroaniline as models for photochemical reaction in seawater [J]. *MarChem*, 1983, 14: 111-120.
- [6] Durand G, Albaiges D B J, Mansour M. Utilization of liquid chromatography in aquatic photodegradation studies of pesticides: A comparison between distilled water and seawater[J]. *Chromatographia*, 1990, 29: 915-920.
- [7] Beer R, Davis K M C, Hosdgon R. Formation of excited charge-transfer complexes in the quenching of anthracene fluorescence by anions[J]. *Chem Soc ChemComm*, 1970, 840-841.
- [8] Pajares A, Gianotti J, Stettler G, et al. Kinetic study of the dye sensitized photooxidation of 2-amino-4-hydroxy-6-methylprimidine a model compound for some fungicides[J]. *J Photochem Photobiol*, 2000, 135: 207-212.
- [9] 杨 曦, 王晓娟, 朱春娟, 等. 磺酰脲类除草剂在环境中的光降解研究——水溶液中的光解动力学[J]. *环境科学*, 1998, 11(19): 29-32.
YANG Xi, WANG Xiao-shu, ZHU Chun-mei, et al. Photodegradation of sulfonylurea herbicides - photolysis kinetics in aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 1998, 11(19): 29-32.
- [10] Mansour M, Feicht E, Beltechi A, et al. Experimental approaches to studying the photostability of selected pesticides in water and soil[J]. *Chemosphere*, 1997, 35: 39-50.