

三唑酮的光化学降解研究

杨仁斌, 刘毅华, 郭正元

(湖南农业大学农业环境保护研究所, 湖南 长沙 410128)

摘要:以太阳光和高压汞灯为光源研究了三唑酮在溶液相中的光化学降解。结果表明,在太阳光下,三唑酮在正己烷、甲醇、丙酮和纯水中均能较稳定存在;高压汞灯下,三唑酮光降解速度很快,有机溶剂中降解快慢顺序是丙酮>甲醇>正己烷,水溶液中三唑酮的光解率与其初始浓度呈负相关关系,各种类型水中光降解速率顺序为纯水>井水>河水>池塘水。

关键词:三唑酮; 光解; 有机溶剂; 水溶液

中图分类号:X839.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)03-0494-04

Photolysis of Triadimefon in Solvents and Aquatic Solutions

YANG Ren-bin, LIU Yi-hua, GUO Zheng-yuan

(Institute of Agro-Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: The Photolysis of pesticides triadimefon {1-(4-chlorophenoxy)-3, 3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl) butanone} was studied under sunlight and high pressure mercury lamp(HPML) in solvents and aquatic solutions. The analyses were conducted both for irradiated samples and control solutions that kept in the dark during irradiation. Triadimefon showed no sign of degradation under control treatment and the photodegradation kinetics was strongly dependent on the solvent and on the irradiation wavelength. Triadimefon was stable in organic and aquatic solutions under sunlight, while, the photolytic rate of triadimefon was very high under HPML. The photolytic rates of triadimefon in different organic solvents and aquatic solutions showed the following sequences: acetone>methanol>hexane, pure water>well water>river water>pond water. The results agreed with the higher degradation quantum yields of triadimefon obtained in aqueous solution and confirmed that the main degradation pathways were solvent dependent. Direct photoreaction was an important dissipation pathway of triadimefon in natural water systems and the water content which included dissolved organic and inorganic matrix affected the behavior of triadimefon in different natural water systems. The photolytic rate was negatively correlated to the dosage in aquatic solution. The photochemical studies on pesticides and other pollutants should be carried out in conditions as similar as possible to those observed in environmental systems.

Keywords: triadimefon; photolysis; organic solution; aquatic solution

三唑酮 (Triadimefon) 是一种广谱性三唑类杀菌剂,适于防治麦类、玉米、高粱、果树、蔬菜等作物的锈病和白粉病,在国内外一直得到广泛应用,其在环境中的降解代谢也受到普遍关注。三唑酮的环境行为、在植物体内的代谢和持久性均有报道^[1,2],但三唑酮在环境中光化学降解的研究国内报道甚少。国际上,Silva 等^[3,4]报道了三唑酮的间接光解。本文以太阳光和高压汞灯为光源,选择具有植物叶面功能团的

有机溶剂为介质,进行植物叶面光化学降解的模拟试验;同时研究了三唑酮在 2 种光源下在不同类型水溶液中的光解动态,以了解其在水体中的转归和影响因子,为评价三唑酮在水生生态环境中的安全性提供参考依据。

1 材料和方法

1.1 药品和试剂

三唑酮(纯度为 98.5%),丙酮、甲醇、正己烷、石油醚、无水硫酸钠均为分析纯。

1.2 光源

收稿日期:2004-09-08

作者简介:杨仁斌(1948—),男,湖南株洲人,教授,研究方向为环境污染物与检测。Email:yrb@hunau.net

本试验以太阳光和高压汞灯光为光源。太阳光源:长沙地区(E113°,N28°11') 6~10月,晴朗无云或少云天气,8:30~16:30的太阳光,于距地面15 m高的平台上进行光解,石英管与太阳光源成30°角,光强为35 000~105 000 lx。高压汞灯:300 W,石英试管距光源5 cm,光强为45 000 lx。

1.3 仪器与分析条件

SYG多功能光化学反应器。752紫外-可见分光光度计。美国产HP-6890型气相色谱仪(带 μ ECD检测器和化学工作站),色谱柱:HP-5 5%Phenyl Methyl Siloxane 30.0 m $\times$ 360 μ m $\times$ 0.25 μ m; 进样口温度300℃,流动相N₂ 4.0 mL $\cdot$ min⁻¹,进样量1 μ L,炉温为175℃,检测器温度280℃,三唑酮保留时间为7.7 min左右。

1.4 光解反应试验

分别配制10 mg $\cdot$ L⁻¹的正己烷、甲醇、丙酮或水的三唑酮反应液。移取上述反应液10 mL于具塞石英试管中,分别置于不同光源下进行光解反应。每处理

设两次重复,同时设黑暗对照(用不透光的铝箔包裹)。光照不同时间分别取出试管液进行提取分析。

提取方法:有机溶剂处理组用N₂吹干后直接石油醚定容进GC分析。水处理组将光照处理后的反应液倒入50 mL具塞比色管中,并加10 mL纯水冲洗管壁,用石油醚20、10 mL萃取2次,合并提取液过无水硫酸钠柱再进GC分析。

1.5 计算

见参考文献[5]。

2 结果与分析

2.1 三唑酮在有机溶剂中的光解

在太阳光源下发现三唑酮在正己烷、甲醇和丙酮中均能较稳定存在,太阳光照50 h后,光降解率分别为3.0%、4.7%和5.8%。而高压汞灯下,三唑酮光降解速度很快,符合一级动力学规律,降解快慢顺序是丙酮>甲醇>正己烷,光解半衰期分别为46.21、60.27和79.67 min。结果见图1。

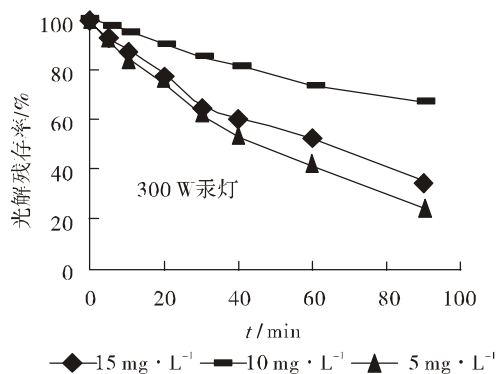
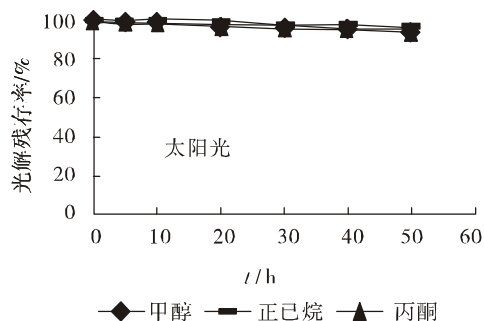


图1 三唑酮在有机溶剂中的光解

Figure 1 Photolysis of triadimefon in three organic solvents

三唑酮在两种光源下不同有机溶剂中的光解行为表明,在太阳光下难以发生直接光解,这与三唑酮在有机溶剂中的吸收光谱有关。经752紫外-可见分光光度计测定,三唑酮在甲醇、正己烷和丙酮中在280 nm波长以上无吸收峰,由于到达地球表面的太阳光最短波长为286.13 nm,小于该波长的光几乎全被大气的臭氧层吸收,故三唑酮在3种有机溶剂中的光解反应很难发生。而高压汞灯光谱中的短波光(230~280 nm)可被三唑酮吸收,从而使其光解较易发生。高压汞灯下三唑酮在3种有机溶剂中的光解速率顺序为丙酮>甲醇>正己烷,显然与3种有机溶剂对短波紫外光的吸收有关。另外有研究表明丙酮是1种三重态敏化剂,它能够通过能量转移机制促进有机物光解^[6],这也解释了太阳光条件下丙

酮中的三唑酮光解较其他为快的原因。

2.2 三唑酮在不同浓度时的光解率

将初始浓度分别为15、5 mg $\cdot$ L⁻¹的三唑酮反应液在光化学反应器中进行光照处理,同时对10 mg $\cdot$ L⁻¹浓度设太阳光条件对照试验。结果表明,三唑酮在太阳光条件下光照90 min后基本没有变化,见图2;而高压汞灯下三唑酮在水中降解很快,90 min后均降解80%以上,而且其光解率与初始浓度呈负相关关系,见图3,即三唑酮光解率与单位三唑酮分子接受的光能呈正相关。当光能一定时,水溶液中大量存在的是三唑酮分子,它们之间对光子竞争吸收,单位体积内三唑酮分子越多,每个分子接受的光能越少,光降解越慢,这与花日茂等^[7,8]报道的丁草胺和异丙草胺在水中的光降解类似。随着光解的进行,反应体系中三唑酮的分子数减

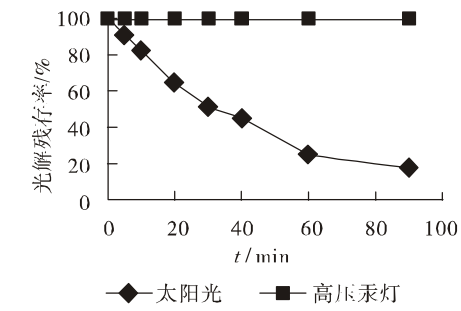


图2 三唑酮在纯水中的光解

Figure 2 Photolysis of triadimefon in pure water

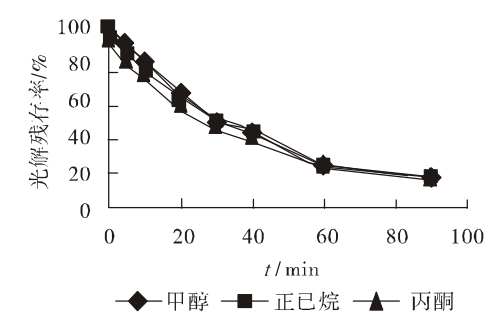


图3 三唑酮不同浓度时的光解

Figure 3 Photolysis of triadimefon with different concentrations

少,但逐渐增多的光解产物成为影响三唑酮继续光解的越来越重要的因素。所以同一条件下,三唑酮分子数占优势的过程中,光解率是逐渐增加的,反应进行到一定程度时光解产物在体系中占优势,三唑酮光解率的增加会趋于平缓。

2.4 三唑酮在不同类型水中的光解

试验所用纯水为双重蒸馏水,河水、井水、池塘水均采自湖南农业大学附近,采样时间为2004年4月。水样采回后,均用中性滤纸过滤,而后置于冰箱中保存备用。各水样的理化性质见表2。4种水样分别照光90 min后,三唑酮的残存浓度均呈现逐渐降低的趋势,照光时间越长,残存浓度越低,光解反应符合一级动力学方程。从表3可以看出,三唑酮在纯水中降解最快,光解半衰期为34.15 min,各种类型水中光降解速率顺序为纯水>井水>河水>池塘水。导致三唑酮在不同类型水中光解速率差异的原因与水中所含物质对光能的吸收和传导有关(因为三唑酮光解不受pH值影响^[4])。电导率代表水中溶解物质的大致含量,COD_{Mn}表征的是水中有机物的含量,这2项指标均以池塘水为最高,这可能是导致三唑酮在池塘水中降解最慢的原因。一方面,这些化合物的存在,妨碍了光的传导,使得三唑酮不能有效利用光能;另一方面,有些有机化合物能够

表2 试验水样的理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of various water			
水样	pH 值	电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	COD _{Mn} /mg · L ⁻¹
纯水	6.75	4.53	0.16
井水	5.72	97.5	0.65
河水	7.05	250.3	2.41
池塘水	7.32	313.6	3.76

表3 三唑酮在不同类型水中的光解动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of triadimefon photolysis in different kinds of water				
处理	光解动力学方程 $C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$	相关系数 r^2	光解速率常数 K/min^{-1}	半衰期 $T_{1/2}/\text{min}$
纯水	$C_t = 9.8202 \cdot e^{-0.0203t}$	0.9860	0.0203	34.15
井水	$C_t = 9.9552 \cdot e^{-0.0182t}$	0.9983	0.0182	38.09
河水	$C_t = 10.032 \cdot e^{-0.0163t}$	0.9893	0.0163	42.52
池塘水	$C_t = 9.9794 \cdot e^{-0.0139t}$	0.9844	0.0139	49.87

吸收光能,导致三唑酮对光的吸收效率降低;再次,有些结构复杂的化合物(如胡敏酸、富里酸等)对三唑酮有螯合作用,使得部分三唑酮不能释放;另外也有些化合物对三唑酮的光致降解起到光敏剂的作用,加快了三唑酮的光致降解。但各种化合物的综合作用导致了三唑酮在池塘水中的降解速度最慢。而纯水所含溶解性物质最少,故降解最快。

3 结论

- (1)太阳光下,三唑酮在有机溶剂和水溶液中均能较稳定存在,表明其难以发生直接降解。
- (2)高压汞灯下,有机溶剂中三唑酮降解快慢顺序是丙酮>甲醇>正己烷,与3种有机溶剂对短波紫外光的吸收有关;在不同水质中光解速率为纯水>井水>河水>池塘水,各种水中所含溶解性有机和无机物质的不同是造成三唑酮光解差异的主要原因。
- (3)高压汞灯下,三唑酮的光解率与其初始浓度呈负相关关系,初始浓度越大,三唑酮的光降解率越低;同一初始浓度下,随着时间的延长,三唑酮的浓度逐渐减小,光解率先增大而后趋于平缓。
- (4)三唑酮是一种水溶解度高的农药(20℃时水中溶解度为700 mg·L⁻¹),对于含有较高量三唑酮的生产废水可以采用紫外灯照射作为主要或者辅助治理手段。实际应用中废水浊度较大,可能降低光解效果,可以通过加大灯源功率,提高紫外光强度,尤其是提高280 nm以下的紫外光强度以及曝气等手段来增强光解效果。

参考文献:

- [1] 刘臣辉. 粉锈宁在黄瓜中的消解与残留[J]. 农业环境保护, 1993, 12(4): 155–157.
- [2] Da Silva J P, Da Silva A M. Comparative study of the dissipation of triadimefon in greenhouse and field conditions[J]. *Environ Chem*, 1998, 66: 229–236.
- [3] Nag S K, Dureja P. Photodegradation of azole fungicide triadimefon[J]. *J Agric Food Chem*, 1997, 45: 294–298.
- [4] Da Silva J P, Ferreira L F, Da Silva A M. Aqueous photochemistry of pesticides triadimefon and triadimenol[J]. *J Photochem Photobio A: Chem*, 2003, 154: 293–298.
- [5] 徐宝才, 岳永德, 胡颖惠. 多菌灵的光化学降解研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(5): 616–620.
- [6] 毕 刚, 田世忠, 冯子刚, 等. 氯氰菊酯光敏降解中单线态氧机理研究[J]. 分析科学学报, 2000, 16(6): 450–455.
- [7] 花日茂, 李湘琼, 李学德, 等. 丁草胺在不同类型水中的光化学降解[J]. 应用生态学报, 1999, 10(1): 57–59.
- [8] 王敏欣, 李发生, 韩 梅, 等. 异丙草胺在水溶液中的光解动力学[J]. 环境科学, 2004, 24(5): 125–130.