

百菌清和毒死蜱在辣椒表面的光化学降解速率

牛大水, 花日茂*, 唐俊, 吴祥为, 操海群, 徐勇

(安徽农业大学资源与环境学院, 安徽省农产品安全重点实验室, 安徽合肥, 230036)

摘要: 在辣椒表面定量添加毒死蜱和百菌清, 研究不同光源、不同初始浓度以及薄膜厚度等因素对辣椒表面农药光化学降解的影响。结果表明, 在太阳光和高压汞灯光照下, 两种农药的光解均随薄膜厚度的增加而减慢; 两种农药的光解速率与其初始浓度呈负相关; 两种农药在高压汞灯光照下光解快于在太阳光光照下的光解, 百菌清在太阳光下半衰期为 1.9 d, 在高压汞灯下的半衰期为 2.2 h; 毒死蜱在太阳光下半衰期为 1.8 d, 在高压汞灯下的半衰期为 1.8 h。

关键词: 光解; 百菌清; 毒死蜱; 辣椒; 大棚薄膜

中图分类号: S481.8

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2011)01-0091-04

Photodegradation of chlorothalonil and chlorpyrifos on pepper surface

NIU Da-shui, HUA Ri-mao, TANG Jun, WU Xiang-wei, CAO Hai-qun, XU Yong

(Key Lab of Anhui Agro-food Safety, School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: Effects of initial concentrations, light sources, film thicknesses on photodegradation of chlorothalonil and chlorpyrifos on capsicum surfaces were investigated in this study. The photodegradation rates of both pesticides on capsicum surfaces followed pseudo-first order kinetics. As the film thicknesses increased, the photodegradation rates decreased under high-pressure mercury lamp (HPML) radiation. A negative correlation was found between photolysis rates and initial concentrations of pesticides. The photolysis rates of chlorothalonil and chlorpyrifos under HPML radiation were faster than that under solar radiation. The half-lives of chlorpyrifos and chlorothalonil under high mercury lamp radiation were 1.8 h and 2.2 h, respectively, and the half-lives of chlorpyrifos and chlorothalonil under solar radiation were 1.8 d and 1.9 d, respectively.

Key words: chlorothalonil; chlorpyrifos; photodegradation; capsicum surface; plastic film

毒死蜱作为一种广谱有机磷杀虫剂, 被认为是取代甲胺磷等高毒农药的重要品种, 是防治粮食、蔬菜和其他经济作物的重要杀虫剂, 应用非常广泛, 但其易残留于农作物表面, 进而危害人体健康^[1]。随着高毒高残留农药在蔬菜、果树中全面禁止使用后, 毒死蜱就成为蔬菜中最为广泛使用农药之一^[2]。百菌清学名四氯苯二甲腈, 是一种广谱性杀菌剂, 主要作用是预防真菌侵染, 对多种作物的真菌病害具有良好的预防作用, 广泛应用于蔬菜等多种病害的防治^[3]。近年来, 毒死蜱和百菌清农药在蔬菜中的残留问题越来越突出, 滥用农药也造成农药残留量超过允许标准而影响外贸出口^[4]。关于毒死蜱和

百菌清在各种作物上的降解规律及残留量检测均有报道和介绍^[3-11], 但是作物表面光解研究较少。为此, 作者在选取辣椒作为研究对象, 研究百菌清和毒死蜱在作物表面的光解, 为评价毒死蜱和百菌清在环境中转化和归趋提供科学依据^[12]。

1 材料与方法

1.1 供试药剂和试剂

百菌清: 纯度 96.7%, 农业部农药检定所提供; 毒死蜱: 纯度 98.3%, 农业部农药检定所提供; 乙腈、丙酮、无水硫酸钠、氯化钠均为分析纯。

收稿日期: 2010-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(30972053)和安徽省“十一五”科技攻关项目(08010302166)共同资助。

作者简介: 牛大水, 男, 硕士研究生。

* 通讯作者: 花日茂, 男, 博士, 教授, 博士生导师。E-mail: rimaohua@ahau.edu.cn

1.2 仪器设备

SP-2000A 型气相色谱仪(具 ECD 检测器); 恒温振荡器(SHA-C 型); 旋转真空蒸发仪(RE-52AA 型); 高压汞灯(high pressure mercury, HPML, 150W); 走马灯式石英水冷光解仪(安徽农业大学环境光化学实验室自制)

1.3 试验方法

以丙酮为溶剂分别将百菌清和毒死蜱配成 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准母液, 光解试验时再用丙酮稀释成所需的标准工作溶液。

1.3.1 百菌清和毒死蜱在辣椒表面的添加 选取表面平整的辣椒, 用模具刻取出相同的辣椒片, 面积为 7.5 cm^2 。利用注射器将一定浓度的农药均匀地涂抹在辣椒片上, 在通风橱中将溶液挥发至干。

1.3.2 太阳光下百菌清和毒死蜱在不同厚度薄膜下的光解 在辣椒表面添加农药后, 将辣椒片放于培养皿中。分为 3 种处理: 在培养皿上分别覆盖厚度为 0.12、0.06 mm 的薄膜和不覆盖薄膜(薄膜为 PVC 聚氯乙烯薄膜)。将所有培养皿放在太阳光下光照。在不同光照时间取辣椒样品, 测定辣椒表面残存农药的浓度。

1.3.3 高压汞灯下百菌清和毒死蜱在不同厚度薄膜下的光解 在辣椒表面添加农药后, 将辣椒片固定在纸板上, 放于走马灯式石英水冷光解仪, 使高压汞灯的光源平行照射在辣椒表面上, 辣椒距光源 10 cm, 光强为 $1.50 \times 10^4 \text{ lx}$ 。3 种处理分别为覆盖厚度为 0.12、0.06 mm 的薄膜和不覆盖薄膜。在不同光照时间取辣椒样品, 测定辣椒表面残存农药的浓度。

1.3.4 百菌清和毒死蜱的不同初始剂量对其光解速率的影响 利用百菌清或者毒死蜱的标准工作溶液分别在辣椒表面添加农药使辣椒表面农药量为 2、10、20 μg , 然后将辣椒放于走马灯式石英水冷光解仪, 用高压汞灯作为光源。在不同光照时间取辣椒样品, 测定辣椒表面残存农药的浓度。

上述试验每个处理均设 3 个重复。维持光解仪温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, 并设置用锡纸包裹的黑暗对照组。

1.4 样品的提取方法

将光照后的辣椒片放入 150 mL 离心管中, 加入 15 mL 乙腈, 在恒温振荡器机械震荡 1 h, 再用超声波震荡 5 min。加入氯化钠 2 g 剧烈摇晃, 将离心管中的液体过无水硫酸钠漏斗, 收集滤液, 残渣再加入 15 mL 乙腈二次提取, 合并滤液浓缩定容至 10 mL 容量瓶。

1.5 样品的检测方法

气相色谱检测: 色谱柱 DB1701, $30 \text{ m} \times 0.53$

$\text{mm} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$, 柱温为 180°C , 检测器为 ECD, 检测器温度为 280°C , 进样口温度为 280°C , 氮气流速为 $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量为 $2 \text{ }\mu\text{L}$ 。

1.6 计算方法

1.6.1 光解率的计算

$$\text{光解率}/\% = \frac{\text{黑暗对照残存} - \text{光照后残存}}{\text{黑暗对照残存}} \times 100$$

1.6.2 半衰期的计算

$$C_t = C_0 \cdot e^{-Kt} \text{ 求得 } K$$

$$\text{光解半衰期 } T_{1/2} = \ln 2 / K$$

式中: C_0 为零时刻的残留浓度, C_t 为 t 时刻的残留浓度, K 为光解速率常数。

2 结果与分析

2.1 不同厚度薄膜对百菌清和毒死蜱光解的影响

2.1.1 太阳光下不同厚度薄膜对百菌清和毒死蜱光解的影响 农药光解性研究方法有自然条件下的光解, 自然条件下的光解一般在室外太阳光照射下进行, 比较接近真实情况^[13]。不同的透光介质对农药的光解影响很大。由表 1 可见, 在太阳光下, 百菌清在无膜条件下半衰期为 1.9 d; 在厚度为 0.06 mm 薄膜条件下半衰期为 2 d; 在厚度为 0.12 mm 薄膜条件下半衰期为 2.5 d。毒死蜱在无膜条件下半衰期为 1.8 d; 在厚度为 0.06 mm 薄膜条件下半衰期为 1.9 d; 在厚度为 0.12 mm 薄膜条件下半衰期为 2.2 d。光解规律均符合一级动力学反应。由此可知, 毒死蜱和百菌清均随薄膜厚度的增加, 半衰期不断增大, 这是由于薄膜的遮光, 使光的穿透受限制所致。

2.1.2 高压汞灯下不同厚度薄膜对百菌清和毒死蜱光解的影响 农药的光解性研究方法还有采用人工光源高压汞灯作为光源, 在室内模拟自然条件下的光解^[14]。由表 2 可看出, 高压汞灯下, 百菌清在无膜条件下半衰期为 2.2 h; 在厚度为 0.06 mm 薄膜条件下半衰期为 3 h; 在厚度为 0.12 mm 薄膜条件下半衰期为 3.9 h; 毒死蜱在无膜条件下半衰期为 1.8 h; 在厚度为 0.06 mm 薄膜条件下半衰期为 2.4 h; 在厚度为 0.12 mm 薄膜条件下半衰期为 3.2 h。光解规律均符合一级动力学反应。由此可知, 在高压汞灯下毒死蜱和百菌清也是随薄膜厚度的增加, 半衰期不断增大。

2.2 百菌清和毒死蜱起始剂量对其的影响

在对 3 个不同起始浓度对照试验, 得到数据如表 3。由表 3 可知, 百菌清和毒死蜱的光解速率与浓度呈负相关。这可能是由于在光能一定的条件下, 增大百菌清和毒死蜱的初始剂量, 辣椒表面中的百菌清和毒死蜱分子数增多后, 单位分子平均接受的

光能减少, 发生降解的机会相应减少, 所以光降解率变小, 是符合农药降解规律的^[15]。

表 1 太阳光下不同厚度薄膜下百菌清和毒死蜱的光解半衰期

Table 1 The half-lives of chlorpyrifos and chlorothalonil under films with different thickness under the sunlight

农药 Pesticide	薄膜厚度/mm Film thickness	动力学方程 Kinetic equations		$T_{1/2}/d$
		$C_t = C_0 \cdot e^{-kx}$	R^2	
毒死蜱 Chlorpyrifos	无膜 Nothing	$C_t = 0.9627e^{-0.3909x}$	0.9787	1.8
	0.06	$C_t = 1.0645e^{-0.3613x}$	0.9650	1.9
	0.12	$C_t = 1.1260e^{-0.3144x}$	0.9625	2.2
百菌清 Chlorothalonil	无膜 Nothing	$C_t = 1.0391e^{-0.3741x}$	0.9263	1.9
	0.06	$C_t = 1.0613e^{-0.3461x}$	0.9537	2.0
	0.12	$C_t = 1.0727e^{-0.2744x}$	0.9588	2.5

表 2 高压汞灯下不同厚度薄膜下百菌清和毒死蜱的光解半衰期

Table 2 The half-lives of chlorpyrifos and chlorothalonil under films with different thickness under the high-pressure mercury lamps

农药 Pesticide	薄膜厚度/mm Film thickness	动力学方程 Kinetic equations		$T_{1/2}/h$
		$C_t = C_0 e^{-kx}$	R^2	
毒死蜱 Chlorpyrifos	无膜 Nothing	$C_t = 0.8300e^{-0.3834x}$	0.9868	1.8
	0.06	$C_t = 0.9528e^{-0.2948x}$	0.9880	2.4
	0.12	$C_t = 0.9686e^{-0.2184x}$	0.9422	3.2
百菌清 Chlorothalonil	无膜 Nothing	$C_t = 0.8634e^{-0.3165x}$	0.9654	2.2
	0.06	$C_t = 0.8781e^{-0.2244x}$	0.9779	3.0
	0.12	$C_t = 0.9612e^{-0.1766x}$	0.9806	3.9

表 3 不同起始剂量百菌清和毒死蜱的光解情况

Table 3 The photolysis of chlorpyrifos and chlorothalonil under different initial dosages

农药 Pesticide	剂量/ μg Dosage	动力学方程 Kinetic equations		$T_{1/2}/h$
		$C_t = C_0 \cdot e^{-kx}$	R^2	
毒死蜱 Chlorpyrifos	2	$C_t = 0.8562e^{-0.3887x}$	0.9190	1.8
	10	$C_t = 5.1065e^{-0.3137x}$	0.9780	2.2
	20	$C_t = 8.2426e^{-0.1868x}$	0.9658	3.7
百菌清 Chlorothalonil	2	$C_t = 0.9011e^{-0.3084x}$	0.9655	2.2
	10	$C_t = 4.7821e^{-0.1514x}$	0.9720	4.6
	20	$C_t = 9.7420e^{-0.1304x}$	0.9422	5.3

3 小结

无论是在太阳光还是在高压汞灯下, 百菌清和毒死蜱在辣椒表面的光解速率均随着薄膜厚度的增加而降低。

百菌清和毒死蜱在辣椒表面的光解, 在高压汞灯下的光解要远快于在太阳光下的光解。毒死蜱在太阳光下的光解的半衰期为 1.8 d, 而在高压汞灯光解的半衰期仅为 1.8 h; 百菌清在太阳光下的光解半衰期为 1.9 d, 而在高压汞灯光解半衰期仅为 2.2 h。

百菌清和毒死蜱在辣椒表面的光化学降解速度均与其剂量呈负相关, 剂量越高光解速度越慢。

参考文献:

- [1] 张大弟, 张晓红. 农药污染与防治[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 王长松, 刘桂芳. 蔬菜农药残留与放心菜生产[J]. 江苏农业科学, 2002(3): 53-54.
- [3] 刘乾开, 朱国念. 新编农药使用手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [4] 唐鹏, 胡宗严, 钢绍余, 等. 毒死蜱的残留分析[J]. 农业科技与装备, 2008(4): 39-40
- [5] 张艳, 王晓菁, 苟金萍, 等. 蔬菜中百菌清与拟除虫菊酯农药残留量的测定[J]. 甘肃农业科技, 2004(11): 41-43.
- [6] Fang H, Yu Y L, Chu X Q, et al. Degradation of chlorpyrifos in laboratory soil and its impact on soil microbial functional diversity[J]. Journal of Environmental Sciences,

- 2009, 21: 380-386.
- [7] Chu X Q, Fang H, Pan X D, et al. Degradation of chlorpyrifos alone and in combination with chlorothalonil and their effects on soil microbial populations[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20: 464-469.
- [8] Fang H, Yu Y L, WANG X, et al. Dissipation of chlorpyrifos in pakchoi-vegetated soil in a greenhouse[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18: 760-764.
- [9] Lang M, Cai Z C. Effects of chlorothalonil and carbendazim on nitrification and denitrification in soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21: 458-467.
- [10] 蔡恩兴, 郭建辉, 陈丽萍, 等. 毒死蜱在菜用大豆上残留动态及安全使用技术[J]. *大豆科学*, 2008, 27(5): 824-825.
- [11] 施海萍, 陈睿, 李大文, 等. 百菌清农药在蔬菜中的降解动态及残留规律研究[J]. *中国瓜菜*, 2006(5): 15-17.
- [12] 陶忍明, 陈宗悉. 化学农药在茶树叶片上的光解速率预测[J]. *环境科学学报*, 1994, 14: 64-71.
- [13] 李学德, 花日茂, 岳永德, 等. 百菌清(chlorothalonil)在水中的光化学降解[J]. *应用生态学报*, 2006, 17(6): 1091-1094.
- [14] 张晓清, 单正军, 孔德洋, 等. 4种农药的光解动力学研究[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(6): 2471-2474.
- [15] 梁菁, 郭正元, 冯丽萍, 等. 农药在环境中光化学降解的影响因素[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26: 668-673.

本刊外聘编委 黎志康研究员

中国农业科学院农作物基因资源与基因改良国家重大科学工程首席科学家、国际水稻研究所驻中国代表科学家和全球水稻分子育种协作网协调科学家。

专业特长: 植物分子遗传学(基因定位、数量性状遗传作图、植物分子标记辅助育种、功能等位基因发掘和复杂农艺性状的功能基因组研究)及其在水稻育种、遗传和进化中的应用。国际动植物基因组年会植物分子育种分会的主持人, 国际遗传学大会 Invited Speaker。是美国科学促进协会会员, 美国遗传学学会会员, 美国作物科学学会会员。

1974年10月-1977年9月就读于安徽农业大学, 1980年9月-1983年8月在中国农业科学院学习, 获硕士学位, 1985年1月-1989年7月在美国加州大学戴维斯校区学习, 获博士学位。1997年11月-2003年7月在国际水稻研究所遗传育种系任高级研究员, 2003至今在中国农业科学院作物科学研究所工作, 任水稻分子遗传和育种研究员。

在国外曾主持过8个项目的研究, 总研究经费额达300多万美元。曾设计、策划并主持了有11个国家和31个研究院所参加的“全球水稻分子育种计划”, 取得了重大的进展。目前主持的在研项目包括来自美国洛克菲勒基金的项目2项、国际农业研究中心挑战计划1项, 总研究经费额达170多万美元。此外还主持或承担国家科技部973、863和农业部948项目3项, 总研究经费额达700万人民币。