第 20 卷第 5 期
2000 年 9 月

环 境 科 学 学 报
ACTA SCIENTIAE CIRCUMSTANTIAE

Vol. 20 ,No. 5
Sep. ,2000

文章编号:0253-2468(2000)-05-0616-05　　中图分类号:X592　　文献标识码:A

多菌灵的光化学降解研究

徐宝才 ,岳永德 * ,胡颖蕙 ,花日茂　(安徽农业大学植保系 ,合肥　230036)

摘要:以太阳光和高压汞灯为光源研究了多菌灵在溶液相中的光化学降解. 在太阳光下 ,多菌灵在甲醇、正己烷、重蒸水、3 种 pH 缓冲液和不同类型水质中光稳定性很强 ,但在丙酮中可以光解 ,光解半衰期为 33. 80h. 光敏剂核黄素、0. 5 %丙酮、Fe^{3+}能加快多菌灵在水溶液中的光解速率 ,其中核黄素敏化效果最显著. 说明在太阳光下多菌灵在水溶液中主要是间接光解. 与太阳光源比较 ,多菌灵在高压汞灯下主要进行直接光解. 在重蒸水中的光解半衰期为 74. 62 min;水中的溶解物质对多菌灵的光解有一定的抑制;在不同 pH 溶液中的光解速率为 pH4 > pH9 > pH7;三唑酮、克百威和丁草胺分别与多菌灵混合照光时 ,对其有强烈的光猝灭作用.

关键词:多菌灵;光解;水溶液;有机溶剂

Studies on photodegradation of carbendazim in solvents and aqueous solutions

XU Baocai , YUE Yongde , HU Yinghui , HUA Rimao　(Anhui Agricultural University , Hefei　230036)

Abstract: Under sunlight or high pressure mercury lamp (HPML) , the phototransformation of carbendazim in solvents and aqueous solutions was studied. The main results were summarized as follows: Carbendazim decomposed very slowly in aqueous phase , *n*-hexane and methanol under sunlight. The photolytic rate of MBC in acetone was high with half-life of 33. 80 h. Photosensitizer such as riboflavin , 0. 5 % acetone and Fe^{+3} , can enhance photolysis of MBC in aqueous solutions. Among them , riboflavin is the most senstivive one MBC can be degraded by 53. 47 % after 16 hours. Three pesticides , namely , triadimefon , butachlor , and carbofuran can affected significantly the photodecomposition of MBC in water under HPML. By 2 hours irradiation , the photoquench efficiency of triadimefon , butachlor and carbofuran on cabendazim are 244. 05 % , 252. 81 % , and 262. 92 % , respectively. Under HPML , direct photolysis is the main process. The half-life in redistilled water is 74. 62 min. The photolytic rates of carbendazim in different water types or pH show following sequence: redistilled water > river water > pond water , or , pH4 > pH9 > pH7.

Keywords: carbendazim; phototransformation; photosensitizer; organic solvents aqueous solutions

多菌灵(Carbendazim)是一种高效低毒内吸性苯并咪唑类杀菌剂(benzimidazoles) ,防病谱广 ,具有保护和治疗作用 ,在植物病害防治中具有重要作用 ,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 ,多菌灵的环境行为、在植物体内的代谢和持久性均有报道[1—2] ,但多菌灵在环境中光化学降解的研究报道甚少[3—4]. 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实验;同时研究了多菌灵在 3 种光源下在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.

1　材料与方法

1. 1　药品与试剂

收稿日期:1999-08-23;**修订日期**:2000-03-06
基金项目:国家自然科学基金资助项目(29877001)　　*:通讯联系人
作者简介:徐宝才(1973—) ,男 ,硕士

多菌灵标准品(99.5 %,德国进口)、克百威(99.0 %,进口)、三唑酮(98 %,德国进口)、丁草胺(98.0 %,吉林农业大学提供). TiO_2、核黄素、亚甲基兰为化学纯. 正己烷、甲醇、丙酮、H_2O_2、$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 为分析纯.

1.2　光反应条件

本实验以太阳光、高压汞灯为光源. 其光谱分布见文献[5].

1.2.1　水样制备　河水采自合肥地区董浦水库,pH = 8.10,池塘水采自合肥郊区池塘,pH = 8.20,重蒸水以自来水经全玻璃双重蒸馏器制得,pH = 6.40. 不同 pH 缓冲液按文献[6]配制. 水样过 0.2μm 细菌过滤器,抽滤灭菌处理待用.

1.2.2　光解反应试验　分别配制 10 mg/L 的正己烷、甲醇、丙酮或水的多菌灵反应液. 移取上述反应液 10 mL 于具塞石英试管(长 15 cm,内径 1.7 cm)中,分别置于不同光源下进行光解反应. 每处理设 2 次重复,同时设黑暗对照.

太阳光源:合肥地区(N31.8°)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:30000 - 112500 lux.

高压汞灯:150 W 高压汞灯石英水冷光反应器,石英试管距光源 10 cm,光强:15000 lux,循环水冷控制照光时试管内溶液温度为 28 ±2 ℃.

1.3　测定分析

间隔定时取样,取反应液 1 mL 于小刻度试管中,N_2 流吹干后用甲醇定容至 1 mL,HPLC 测定分析. 水样直接进行 HPLC 分析[7,8].

多菌灵的 HPLC 条件为 Waters201 型高效液相色谱仪,M-490 型可变波长紫外检测器. 色谱柱:u bondapakC_{18}柱,4 mm ×30 cm,流动相:甲醇:水:氨(70:30:0.6),流速:1 mL/min,检测器波长:285 nm,灵敏度:0.8,进样量:20 μL —50 μL.

在该色谱条件下,多菌灵保留时间为 3.38 min.

2　结果与分析

2.1　多菌灵在有机溶剂中的光解

在太阳光源下发现多菌灵在正己烷、甲醇中稳定,太阳光照 40 h,几乎无变化,但在丙酮溶剂中,多菌灵却显著降解,其半衰期为 33.8 h. 而高压汞灯下,多菌灵表现出了与太阳光下完全不同的光解行为,多菌灵在 3 种溶剂中的光解符合一级动力学规律,降解快慢顺序是正己烷 > 甲醇 > 丙酮,多菌灵在正己烷中的光解半衰期仅为 39.44 min 在甲醇中为 3.47 h,而在丙酮中光照 2 小时才降解 5.99 %(图 1).

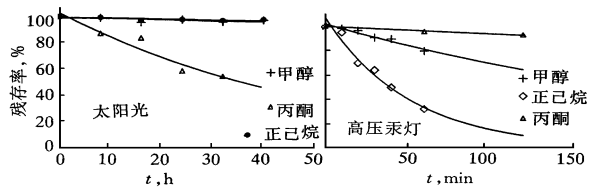

图 1　多菌灵在 3 种有机溶剂中的光解

Fig. 1　Photolysis of MBC in three organic solvents

多菌灵在 2 种光源下不同溶剂中的光解行为表明多菌灵在太阳光下难以发生直接光解,

而丙酮作为三重态光敏剂对多菌灵的光解有显著的敏化作用.这与多菌灵在有机溶剂中的吸收光谱有关.经 760CRT 双光束紫外-可见光谱仪测定,多菌灵在正己烷中的吸收峰波长值为 207.4 nm(2.066)、285.7 nm(0.875),在甲醇中为 210.4 nm(1.931)、281.0 nm(0.745),在 286.3 nm 以上波长无吸收峰.由于到达地球表面的太阳光,最短波长为 286.3 nm[9],286.3 nm 以下波长的光几乎全被大气中的臭氧层吸收,故多菌灵在甲醇、正己烷溶剂中的光解反应很难发生.而高压汞灯光谱中的短波光(250 nm - 300 nm)可被多菌灵吸收,从而使其光解较易发生.高压汞灯下多菌灵在 3 种溶剂中的光解速率顺序为正己烷 > 甲醇 > 丙酮,显然与 3 种溶剂对短波紫外光的吸收有关.己烷、甲醇和丙酮的剪切点(cut off point)分别为 195、205 和 330 nm,由于丙酮对高压汞灯发射光有较大吸收,以致其中的多菌灵光解最慢.

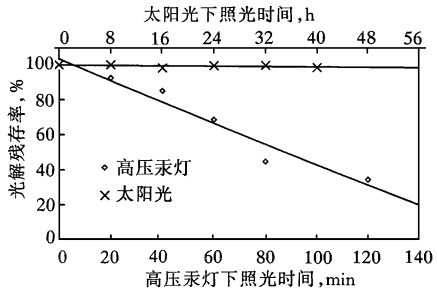

图 2 在重蒸水中的多菌灵在太阳光和高压汞灯下的光解

Fig. 2 Photolysis of carbendazim in redistilled water under sunlight and high pressure mercury lamp

2.2 多菌灵在水溶液中的光解速率

重蒸馏水中的多菌灵,在高压汞灯下光解极为迅速,符合光解一级动力学方程,其半衰期仅为 74.62 min;在阳光下则十分稳定,光照 40 h 后只发生轻微光解(图 2).

水质对多菌灵的降解有明显影响,在池塘水和天然河水中其降解速度均比重蒸水中变慢,光解半衰期分别为 93.55 和 89.85 min.以多菌灵在重蒸水中光处理的光解速率常数为相对光解指数 1.0,则它在天然河水、池塘水中的相对光解速率分别为 0.83、0.79(见表 1).

表 1 多菌灵在高压汞灯下在 3 种水质中的光解比较

Table 1 Comparison for photolysis of MBC in different types of water under HPML

处 理	一级反应方程	速率常数, $10^{-2}min^{-1}$	半衰期, min	相对比率	相关系数, R^2
重蒸水	$C_t = 199.1050e^{-0.0093t}$	0.93	74.62	1.00	0.9529
天然河水	$C_t = 208.1503e^{-0.0077t}$	0.77	89.85	0.83	0.9978
池塘水	$C_t = 203.7473e^{-0.0074t}$	0.74	93.35	0.79	0.9605

图 3 表明,高压汞灯下,多菌灵在 3 种 pH 缓冲液中的降解快慢顺序是 pH4.5 > 9.0 > 7.0,可见多菌灵在中性介质中较其在酸性及碱性介质中稳定些.自然水体的 pH 变化范围大多为 6.0 —8.0,从而可以推测自然条件下,水体的 pH 的变化对多菌灵的光降解有一定的影响,但作用效果不会很强.

在太阳光源下,多菌灵在 3 种 pH 缓冲液中及 3 种不同水质中光解很缓慢,光照 40 h,MBC 含量均无显著变化.从多菌灵在不同水溶液中的吸收光谱可以看出(图 4,表 2),其在重蒸水、河水与池塘水和 3 种 pH 缓冲液中的主要紫外-可见光吸收峰波长都在 300 nm 以下,这是多菌灵在太阳光下水溶

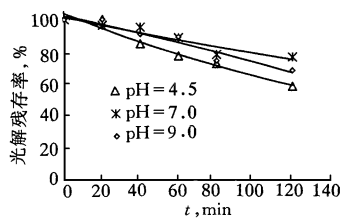

图 3 多菌灵在高压汞灯下在不同 pH缓冲液中的光解

Fig. 3 Photolysis of MBC in different buffer solutions under HPML

液中难以发生直接光解的主要原因.

表 2　多菌灵在不同 pH 和水质中的光吸收值

Table 2　UV absorption of Carbendazim in different types of water

波长,nm	吸收法		
	重蒸水	池塘水	天然河水
274.5	0.845	0.801	0.807
281.1	1.002	0.957	0.959

由表 2 中多菌灵在不同水质中对光谱吸收值的大小,很好地解释了高压汞灯下多菌灵在不同水质中光解速率的差异. 说明水中的溶解物质对多菌灵的光解没有起到敏化作用,反而具有光掩蔽作用,阻碍了多菌灵对光的吸收,延缓了其光分解速率,表现出猝灭效应.

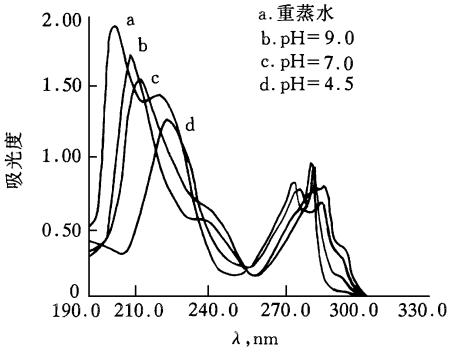

图 4　多菌灵在 3 种 pH 缓冲液中的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4　UV absorption spectrum of Carbendazim in 3 buffer solutions

2.3　不同化学物质对多菌灵在水溶液中光解的影响

太阳光下,多菌灵在重蒸水中很难发生光解,但加入 10 mg/L 的核黄素却显著地促进了其光降解,8 h 降解率为 34.39 %,16 h 光解率为 53.47 %,但此后随着核黄素的光降解,多菌灵的光解速率明显减慢,光照时间延长至 40 h,光解率仅为 54.42 %. 加入 0.5 %丙酮、10 mg/L 的 Fe^{3+} 对多菌灵的光化学降解都有一定的敏化作用,阳光下 40 h,其光解率分别为 16.24 %、8.80 %. 加入亚甲基蓝却对多菌灵光解表现轻微的猝灭效应(图 5).

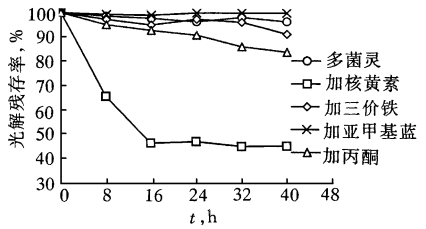

图 5　几种光敏剂对多菌灵在水溶液中太阳光下光解的影响

Fig. 5　Photolysis of MBC in the presence of different photosensitizers in water under sunlight

高压汞灯下,三唑酮、克百威、丁草胺 3 种农药分别以 10 mg/L 浓度与多菌灵混合光照,对多菌灵有极显著的光猝灭作用. 3 种农药对多菌灵的猝灭效率分别达 244.05 %、262.92 %、252.81 %(表 3).

表 3　多菌灵在水溶液不同处理中在高压汞灯下光解的比较

Table 3　Photolysis of MBC in the presence of different pesticides in water under HPML

处　理	速率常数, $10^{-2}\cdot min^{-1}$	半衰期, min	相对比率	光猝灭率,% (120 min)
多菌灵 + 三唑酮	0.41	168.49	0.44	244.05
多菌灵 + 克百威	0.35	200.70	0.38	262.92
多菌灵 + 丁草胺	0.35	196.10	0.38	252.81
多菌灵 + 丙酮	1.04	66.90	1.18	
多菌灵 + H_2O_2	0.99	70.32	1.06	
多菌灵	0.93	74.62	1.0	

3 小 结

1. 在太阳光下,多菌灵在甲醇、正已烷、重蒸水、河水和池塘水中光稳定性很强,表明其难以发生直接光解.但在光敏剂丙酮中可以光解,光解半衰期为 33.8 h.

2. 在高压汞灯下,多菌灵在 3 种有机溶剂中的光解速率以正已烷 > 甲醇 > 丙酮;在不同水质中的光解速率以重蒸水 > 河水 > 池塘水;在不同 pH 缓冲液中光解速率以 pH4 > pH9 > pH7.结果说明光源的发射光谱和反应物质以及反应体系吸收光谱的重叠与吻合以及反应介质对光的吸收干扰是制约光解反应发生的重要因子.

3. 核黄素对多菌灵在自然光下的光解有很强的光敏作用.三价铁离子和 0.5 %的丙酮也有明显的光敏化作用;当农药三唑酮、克百威和丁草胺与多菌灵在水溶液中混合时,则表现对多菌灵有很强的光猝灭作用,光猝灭效率分别达到 244.0 %、262.9 %和 252.8 %.

参考文献:

[1] Siegel M R. Distribution and metabolism of methyl-2-benzimidazole carbamate the fungitoxic derivative of benomyl, in strawberry plants[J]. Phytopathology, 1973, 63: 890

[2] Rouchaud J P, Decallonne J R, Meyet J A. Metabolic fate of methyl-2-benzimidazole carbamate in melon plants[J]. Phytopathology, 1974, 64: 1513

[3] Buchenaue H, Edgington L V, Grosmann F. Photochemical transformation of thiophanate-methyl and thiophanate to alkyl benzimidazole-2-ylcarbamates[J]. Pestic Sci, 1973, 4: 343

[4] Fleeker J R, Lacy H M. Photolysis of methyl-2-benzimidazole-carbamate[J]. J Agric Food Clem, 1997, 25: 51

[5] 岳永德,花日茂. 拟菊酯杀虫剂的光敏降解研究[J]. 环境科学学报. 1992, 12(4): 466—472

[6] 楼书聪. 化学试剂配制手册[M]. 南京:江苏科学技术出版社. 1993

[7] Mathew Regi, Khan S U. Photodegradation of metolachlor in water in the presence of soil mineral and organic constituents [J]. J Agric Food Chem, 1996, 44: 3996—4000

[8] 刘维屏,方 卓. 新农药环境化学行为研究(Ⅴ)——三氟羧草醚(Acifluorfen)在土壤和水环境中的滞留、转化[J]. 环境科学学报. 1995, 15(3): 295—301

[9] Mazellier P, Jirkovsky J, Bolte M. Degradation of diuron photoinduced by iron(Ⅲ) in aqueous solution[J]. Pestic Sci, 1997, 49: 259—267

[10] Larson R A, Schlauch M B, Msrley K A. Ferric ion promoted photodecomposition of triazines[J]. J Agric Food Chem, 1991, 39: 2057—2062