

• 研究论文 •

丙炔噁草酮在水环境中的降解行为研究

施晨辉, 陆小磊, 朱国念*, 吴慧明

(浙江大学 农药与环境毒理研究所, 杭州 310029)

摘要: 进行了室外大田残留试验, 监测了稻田水体中丙炔噁草酮的消解动态, 结果表明, 丙炔噁草酮在稻田水中的消解半衰期为 1.2 d。通过室内水解试验及模拟自然光降解试验, 研究了丙炔噁草酮在稻田水与不同 pH 缓冲溶液中的水解及光降解规律。在室内 25℃避光的田水与 pH 5.0 和 7.1 的缓冲液中, 丙炔噁草酮的降解半衰期均大于 90 d 而在 pH 9.6 的缓冲溶液中的半衰期为 3.7 d。在室内 25℃及在 4000 ± 500 lx 氙灯光照下, 其在田水和 pH 7.1、9.6 的缓冲溶液中的降解半衰期分别为 11.8、13.2 和 9.8 h。光对水解的显著影响可通过半衰期的长短变化来揭示, 表明光照是该药剂在室外田水中迅速降解的一个重要环境因素。

关键词: 丙炔噁草酮; 水解; 光解; 水环境

中图分类号: S481.8

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2008)03-0349-05

Degradation Behavior of Oxadiargyl in Water

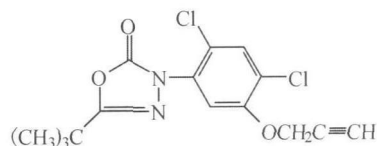
SHI Chen-hui, LU Xiao-lei, ZHU Guo-nian*, WU Hui-ming

(Institute of Pesticide and Environmental Toxicology, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract The dissipation of oxadiargyl including hydrolysis and photolysis was investigated through field experiment and laboratory study. The half-life of oxadiargyl in paddy field was 1.2 d whereas it changed to be over 90 days in paddy field water (dark and at 25℃). Degradation of oxadiargyl was supposed to be pH dependent. The half-lives were beyond 90 d at pH 5.0 or pH 7.1, whereas it decreased to 3.7 d at pH 9.6. It was found that when the media were treated with Xe-lamp with light intensity from 3500 to 4500 lx, half-life of oxadiargyl varies from 11.8 h in paddy field water, 13.2 h in buffer solution of pH 7.1, and 9.8 h in that of pH 9.6 respectively. In conclusion, the notable difference among the half-lives in terms of the hydrolysis and photolysis indicated that the sunlight was an important factor that induced the fast degradation of oxadiargyl in the field.

Key words oxadiargyl; hydrolysis; photodegradation; water

丙炔噁草酮 (oxadiargyl), CAS 号: 39807-15-3
化学名称为 5-叔丁基-3-(2,4-二氯-5-(2-丙炔基氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-(H)-酮, 分子式 $C_{15}H_{14}O_3N_2Cl_2$, 结构式见 (I)。其易溶于二氯甲烷、乙酸乙酯、乙腈等有机溶剂, 水中溶解度为 0.37 g/L (20℃), 属低毒农药^[1]。



(I)

收稿日期: 2008-02-26 修回日期: 2008-05-19

作者简介: 施晨辉 (1979-), 男, 浙江温州人, 博士研究生, E-mail: sch@zju.edu.cn* 通讯作者 (Author for correspondence): 朱国念 (1957-), 男, 浙江诸暨人, 教授, 博士生导师, 主要从事农药残留、环境行为及农药免疫化学研究。联系电话: 0571-86971220, E-mail: zhuguan@zju.edu.cn

丙炔恶草酮是 20 世纪 90 年代初由法国罗纳-普朗克公司开发的环状亚胺类选择性触杀型芽期除草剂^[2], 适用于多种不同地理环境、不同气候条件及不同耕作制度, 可防治 1 年生禾本科、莎草科和阔叶杂草及多年生杂草, 特别是对四叶萍 *Marsilea quadrifolia* L. 有良好防效。90 年代中期该药在欧洲、拉丁美洲、中东及亚太地区登记为水稻、甘蔗、洋葱田的除草剂。在日本登记用于草坪和高尔夫球场。1997 年在我国获得临时登记 (LS97003), 用于水稻田除草。

对丙炔恶草酮的研究, 目前主要集中在合成及其除草活性上^[3-5], 林长福等研究了该药剂对水稻的药害风险^[2]。目前有关该药剂使用后的环境行为研究很少, 陈平等建立了其在水、土、作物上的残留分析方法并初步研究了其在水稻田的降解^[6-7], 得出该药在稻株上的消解半衰期约为 2 d 在田水中的半衰期为 5.8 d 在土中的半衰期为 7.5 d。尚未见其他有关丙炔恶草酮的水解及光解行为的报道。相关报道研究了丙炔恶草酮同系物恶草酮 (oxadiazon) 的检测方法^[8] 及其在土壤中的降解^[9], Lin 等研究了恶草酮在日光和二乙胺情况下的光解^[10], Ying 等研究了恶草酮在土表、水中的光解^[11]。

本文报道丙炔恶草酮施用于水稻田环境后在田水中的消解动态, 同时结合室内水解试验及模拟光解试验的结果, 试图揭示该药在室外田水中消解的主要原因, 以期对该药的使用及其环境风险评价提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与药剂

气相色谱仪 (Agilent 6890 Plus ECD 检测器); BL310 电子天平 (Sartorius 公司); RE2000 型旋转蒸发仪; XT5409X PC 氙灯光稳定性试验箱及 XT5402TC 型系列高低温 (交变) 试验箱 (杭州雪中炭恒温技术有限公司); PHS-3C 型 pH 测量计 (上海理达仪器厂)。

99.0% 丙炔恶草酮 (oxadiargyl) 标准品、80% 丙炔恶草酮可湿性粉剂 (80% oxadiargyl WP) (商品名稻思达, 拜耳作物科学公司); 其他化学试剂均为市售分析纯。

1.2 标准溶液配制

准确称取 99.0% 丙炔恶草酮标准品 0.010 0 g 用乙酸乙酯溶解并定容至 10 mL, 制得 990 mg/L 标准品母液。用乙酸乙酯逐级稀释母液, 得到

99.0, 9.0, 0.9, 0.09 mg/L 的系列浓度标样, 供气相色谱进样检测使用。

准确称取 99.0% 丙炔恶草酮标准品 0.010 4 g 用乙腈溶解并定容至 10 mL, 制得 1030 mg/L 标准品母液。用乙腈逐级稀释母液, 得到 206, 20.6, 2.06 mg/L 的系列浓度标样, 供添加到缓冲液中使用。

1.3 缓冲溶液的配制

pH 值 5.7~9 的缓冲溶液参照国家环境保护总局《化学农药环境安全评价试验准则》(2003) 的水解试验部分^[12] 配制, 由浓度为 0.10 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾、磷酸二氢钾、硼砂、氯化钾及氢氧化钠溶液按一定比例混合而成。

配制的缓冲溶液经 120℃ 高压湿热灭菌 0.5 h 后, 25℃ 下测得其 pH 值分别为 5.0, 7.1 和 9.6。

1.4 田间消解试验

试验地点为浙江诸暨, 施药剂量为 80% 丙炔恶草酮 WP 有效成分 144 g/hm², 加水 7.5 L/hm², 用甩瓶法在插秧前 3 d 甩施, 每处理 3 次重复, 并设未施药区为空白对照, 每小区面积为 30 m²。施药当天及施药后间隔一定时间取田水进行检测。

用 500 mL 取样瓶取田水, 每小区随机取 10~15 个点, 每点约 200 mL, 在桶内混合并经布氏漏斗过滤后取 1000 mL 供测。

1.5 室内水解试验

在无菌操作台上分别用经过抽滤的田水及已灭菌的 pH 值分别为 5.0, 7.1, 9.6 的缓冲溶液配制质量浓度为 1 mg/L 的丙炔恶草酮水溶液 (以总体积 0.5% 的乙腈为助溶剂), 置于 (25 ± 1)℃ 培养箱中避光培养。自开始培养起定期采集水样检测。设置 3 个重复试验组。

1.6 室内模拟自然光照试验

用 pH 7.1, 9.6 的缓冲溶液和田水分别配制质量浓度为 1 mg/L 的丙炔恶草酮水溶液 (以总体积 0.5% 的乙腈助溶)。置于恒温光照试验箱内用氙灯光照, 光照强度为 4000 ± 500 lx, 温度 (25 ± 1)℃。定时取样检测药剂浓度。

1.7 样品前处理

田间消解试验样品: 量取 100 mL 田水样品至 500 mL 分液漏斗中, 加入 4 g 氯化钠, 振荡溶解后, 加入 20 mL 二氯甲烷萃取 5 min, 下层有机相过无水硫酸钠后收集于 150 mL 平底烧瓶中; 水相再用 20 mL 二氯甲烷萃取一次, 合并有机相。40℃ 水浴减压浓缩至约 2 mL 左右, 用 N₂ 吹干, 乙

酸乙酯定容至 2 mL, 待测。

室内水解、光解试验样品: 吸取 5 mL 水解或光解样品, 加入已装有 100 mL 浓度为 40 g/L 氯化钠水溶液的 250 mL 分液漏斗中, 其余步骤同田水的检测。

1.8 色谱条件

惠普 6890 型气相色谱仪, 带电子捕获检测器 (ECD); ZB-1 石英毛细管柱, 30 m × 0.32 mm (i.d.), 膜厚 0.25 μm; 进样口温度 250℃, 检测器温度 280℃, 柱温 60℃ 保持 0.5 min, 30℃ /min 程序升温至 150℃, 10℃ /min 程序升温至 230℃, 保持 2 min, 载气 N₂ 恒压模式, 103.4 kPa (15 psi), 尾吹气: 50 mL/min, 进样量: 1 μL。丙炔噁草酮相对保留时间: 约 12.4 min。

2 结果与讨论

2.1 线性范围及添加回收率

用乙酸乙酯配制 0.09 ~ 9.0 mg/L 系列浓度的丙炔噁草酮标准溶液, 分别进样检测, 以响应值为纵坐标, 进样浓度对数为横坐标, 绘制标准曲线图。当绝对进样量在 9.0×10^{-11} 至 9.0×10^{-9} g 时, 丙炔噁草酮进样量与峰面积之间有良好的线性关系, 方程为 $y = 165.31x - 18.144$, $R^2 = 0.9997$ 。

按上述检测方法, 以空白样品用外标法进行添加回收率试验, 计算添加回收率及相对标准偏差, 结果见表 1。回收率及相对标准偏差均符合残留检测试验要求。

表 1 丙炔噁草酮在水中的回收率
Table 1 Fortified recovery of oxadiazyl in water

添加浓度 Fortified level / (μg/L)	回收率 Mean recoveries (%)	相对标准偏差 CV (%)	重复数 n
10.3	87.5	5.4	5
103	90.9	4.4	5
1030	92.8	3.7	5

2.2 稻田水中的消解动态

在稻田施用丙炔噁草酮后, 其在田水中的消解速度较快, 1 d 消解 52.9%, 5 d 消解率超过 95.4%, 结果见图 1。从图 1 可知, 其消解曲线符合一级动力学方程。施用后 1 h, 田水中药剂浓度为 0.26 mg/L。

$$c_t = c_0 e^{-kt} \quad (1) \quad t_{0.5} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

式中 c_t : t 时刻丙炔噁草酮浓度; c_0 : 丙炔噁草酮初始浓度; k : 降解速率常数; t : 消解时间。

计算得到消解半衰期为 1.2 d 比文献报道的丙炔噁草酮在水稻盆栽试验中水中的半衰期 5.8 d 要短^[6]。这可能是由于大田试验比盆栽试验更易受环境影响所致。

2.3 室内水解试验

室内水解试验温度为 (25 ± 1)℃, 结果见图 2。经测稻田水样 pH 值为 6.6 水解 90 d 时, 丙炔噁草酮消解 37.2%。在 pH 为 5.0 和 7.1 的缓冲溶液中, 90 d 时水解率分别为 34.8% 和 28.2%; 在 pH 9.6 的缓冲溶液中 13 d 时的水解率达 93.3%。pH 9.6 的水解曲线符合一级动力学方程, 通过公式 (1)、(2) 计算可得丙炔噁草酮的消解半衰期为 3.7 d。由于在田水及 pH 值为 5.0 和 7.1 的缓冲溶液中水解试验周期为 90 d 消解率并未达到 90% 以上, 故以已获得数据通过公式 (1)、(2) 计算推测半衰期作参考比较 (见表 2)。结果表明, 丙炔噁草酮在中性及酸性条件下比较稳定, 碱性条件下水解速率很快。

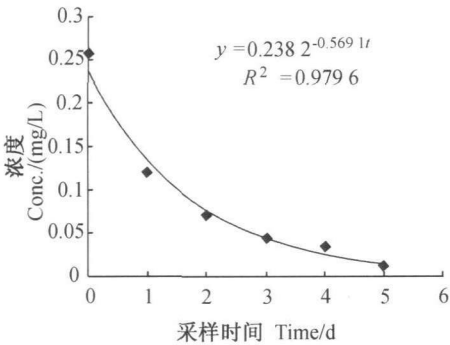


图 1 丙炔噁草酮在诸暨大田水中的消解动态曲线
Fig 1 Dissipation of oxadiazyl in paddy field water

消解动态方程按公式 (1) 计算, 半衰期按公式 (2) 计算:

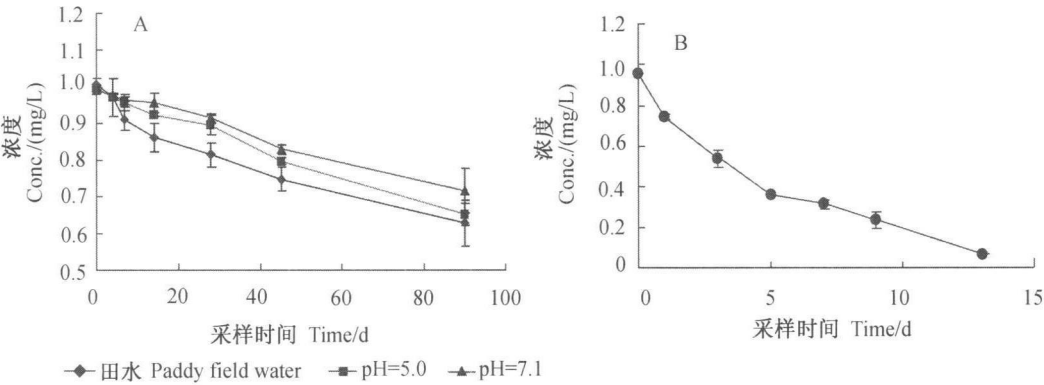


图 2 丙炔噁草酮在田水与缓冲溶液中的水解 (25℃)

Fig 2 Oxadiazargyl hydrolysis in paddy field water and buffer at 25℃

A: 田水与 pH 5.0、7.1 缓冲溶液; B: pH 9.6 缓冲溶液
A: Paddy field water and pH 5.0 pH 7.1 buffer B: pH 9.6 buffer

表 2 丙炔噁草酮水解半衰期

Table 2 Hydrolysis half-life of oxadiazargyl in water and buffer

不同溶液 Different solutions	方程 Equation of hydrolysis	R ²	半衰期 t _{0.5} /d
田水 Paddy field water(pH = 6.6)	C _t = 0.959 8e ^{-0.005 0t}	0.958 1	138.6
缓冲溶液 Buffer(pH = 5.0)	C _t = 0.993 8e ^{-0.004 7t}	0.992 7	147.5
缓冲溶液 Buffer(pH = 7.1)	C _t = 0.994 1e ^{-0.003 6t}	0.990 0	192.5
缓冲溶液 Buffer(pH = 9.6)	C _t = 0.980 7e ^{-0.187 8t}	0.962 2	3.7

室外采集的未经灭菌的田水 pH 值为 6.6 接近中性。田水的室内水解试验到 90 d 时, 药剂降解率为 37.2%, 水解速率比其在 pH 7.1 的缓冲液中的略快。这可能是由于田水未经灭菌, 水中微生物对丙炔噁草酮的降解具有一定促进作用, 也可能是由于室外田水与缓冲液所含成分不同所致。

室外大田试验中, 丙炔噁草酮在田水中消解半衰期为 1.2 d。同样的田水, 药剂在室内水解半衰期远远大于室外, 相差几十倍。故可以认为水解作用及水中的微生物降解不是稻田水中丙炔噁草酮迅速消解的主要原因。

2.4 光降解试验结果

在氙灯光照强度 4 000 ± 500 lx 照射下, 丙炔噁草酮在稻田水及 pH 值为 7.1 和 9.6 的缓冲溶液中光降解试验结果见图 3, 其降解曲线均符合一级动力学方程, 按公式 (1)、(2) 计算, 得半衰期分别为 11.8、13.2、9.8 h (见表 3)。

结果表明, 在本试验周期内, 溶液 pH 不同对丙炔噁草酮的光解无明显影响, 酸性及中性条件下其降解速度差别甚微。碱性条件下其在缓冲溶液中的光解速度略快于中性条件, 这是因为在光解的同时进行着水解反应, 药剂在碱性条件下易

水解。该药剂在田水中的光解速度与其在中性缓冲液中的基本相近。

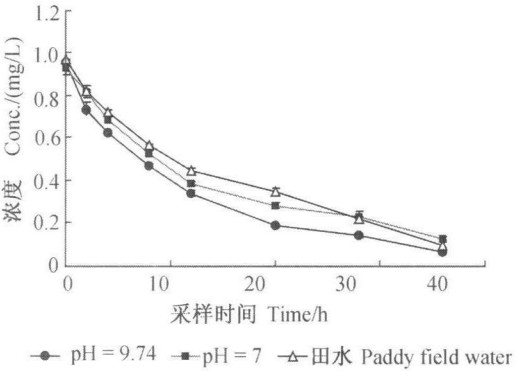


图 3 丙炔噁草酮在不同溶液中的室内氙灯光解试验

Fig 3 Photo lysis of oxadiazargyl irradiated with Xenon lamp in different solutions

尽管缓冲溶液的酸碱度不同对丙炔噁草酮水解速度有较大影响, 如其在 pH 7.1 与 pH 9.6 缓冲液中的水解速率相差 10 倍以上, 但光照对药剂降解产生的影响更为明显。在 pH 7.1 与 pH 9.6 的缓冲液中, 丙炔噁草酮的光解半衰期分别为 13.2 h 和 9.8 h, 均远小于 90 d。在本研究中, 水解与光解的试验条件除有无氙灯光照外其他条件均相同。水解与光解试验所得药剂降解半衰期差异巨

表 3 丙炔噁草酮光解半衰期
Table 3 Photolysis half-life of oxadiazyl in water and buffer

不同溶液 Different solutions	方程 Equation of hydrolysis	R ²	半衰期 t _{0.5} /d
田水 Paddy field water (pH = 6.6)	$C_t = 0.9492e^{-0.058t}$	0.9758	11.8
缓冲溶液 Buffer (pH = 7.1)	$C_t = 0.8515e^{-0.052t}$	0.9796	13.2
缓冲溶液 Buffer (pH = 9.6)	$C_t = 0.8490e^{-0.070t}$	0.9894	9.8

大,说明光解对药剂的降解作用远远大于水解。由此可见,光照可能是稻田水中丙炔噁草酮迅速降解的一个重要环境因素。

Lin等^[10]的研究表明,日光下噁草酮在河水中的光解半衰期为28.5h,药剂浓度的不同对光解速率无影响,但其在抽滤过的河水中的光解速度则显著快于未抽滤的河水处理,其原因可能是未抽滤的河水中的悬浮颗粒阻碍了日光的透过性,从而导致药剂在该体系中光解速率降低。结合本文试验结果,认为该结构类型的药剂在环境中的降解可能受光照的影响更显著。

3 结论

水解和光解是影响自然界中农药降解的主要因素,目前尚未见有关丙炔噁草酮环境行为方面的深入研究报道,本文通过丙炔噁草酮的水解和光解研究,初步揭示了光解是水稻田水中丙炔噁草酮迅速消解的一个重要环境因子。

室外消解实验表明,丙炔噁草酮在大田田水中的消解半衰期为1.2d。在大田里影响有机化合物消解的因素比较复杂,作者通过室内水解和光解试验初步探讨了丙炔噁草酮室外消解的影响因素。室内水解试验结果表明,不同pH值对丙炔噁草酮水解半衰期的影响差异较大,在碱性环境中水解速率比在中性和酸性环境中快。此外,丙炔噁草酮在室外采集的未灭菌田水(pH=6.6)中的水解速率比在pH7.1的缓冲溶液中的水解速率略快,这可能是由于水中微生物降解效应或水解体系中所含溶质有所不同所致。光降解试验发现,溶液pH在本试验周期内对光解无明显影响,且通过对比表明,光解对药剂的降解作用远大于水解。

有关丙炔噁草酮光解产物、降解主要途径和产物的环境毒性等尚待进一步研究。

参考文献:

40 Herbicides to the Green Alga *Raphidocelis subcapitata* [J].
Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006 63(3): 456-462

[2] LIN Chang-fu (林长福), MA Hong-juan (马宏娟), LIM ing (李鸣), et al 丙炔噁草酮对水稻的药害试验研究 [J]. Modern Agrochemicals (现代农药), 2004 3(3): 17-19 32

[3] DAYAN F E, MEAZZA G, BETTARNI F, et al Synthesis Herbicidal Activity, and Mode of Action of IR 5790 [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(5): 2302-2307

[4] GITSOPOULOS T K, BROUD-WILLIAMS R J Effects of Oxadiazyl on Direct-seeded Rice and Echinochba crus-galli under Aerobic and Anaerobic Conditions [J]. Weed Res, 2004, 44 (4): 329-334.

[5] PAN Ming-jun (潘铭均). 稻思达防除水稻田杂草药效试验 [J]. Fujian Science and Technology of Rice and Wheat (福建稻麦科技), 2000 19(1): 32-33

[6] CHEN Ping (陈平), MA IM ing (麦铭), YOU Yu-zhen (尤玉珍), et al 稻思达在稻田环境中的降解与残留研究 [J]. J Huazhong Agric Univ (华中农业大学学报), 1999 18(3): 219-221.

[7] CHEN Ping (陈平), MA IM ing (麦铭), YOU Yu-zhen (尤玉珍). 稻思达在稻田环境中残留量的测定 [J]. Pesticide (农药), 1999 38(4): 20-21

[8] NAVALON A, PRIETO A, ARAUJO L, et al Determination of Oxadiazon Residues by Headspace Solid-phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2002 946(1-2): 239-245

[9] PINILLA P, RUZ J LOBO M C, et al Degradation of Oxadiazon in a Bioreactor Integrated in the Water Based Circuit of a Plant Nursery [J]. Bioresource Technol, 2007, 99(7): 2177-2181

[10] LIN Y J LIN C, YEH K J et al Photodegradation of the Herbicides Butachlor and Ronstar Using Natural Sunlight and Diethylamine [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2000 64 (6): 780-785

[11] YING G G, WILLIAMS B. The Degradation of Oxadiazon and Oxyfluorfen by Photolysis [J]. Journal of Environmental Science and Health Part B—Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes, 1999 34(4): 549-567

[12] SEPA (国家环境保护总局). Guidelines on Environmental Safety Assessment for Chemical Pesticides (化学农药环境安全评价试验准则) [S]. 2003