

氰霜唑的光降解研究

韩耀宗^{1,3}, 廖晓兰¹, 刘毅华², 吴慧明², 朱国念²

(1.湖南农业大学生物安全科技学院, 湖南 长沙 410128; 2.浙江大学农药与环境毒理研究所, 浙江 杭州 310029; 3.株洲白蚁防治管理所, 湖南 株洲 412000)

摘要 采用高效液相色谱法研究了 10% 氰霜唑悬浮剂在自然光照和黑暗条件下, 在水溶液中和黄瓜植株叶片上的消解动态。结果表明, 在自然光照下氰霜唑在黄瓜植株叶片上消解的半衰期为 63.6 h, 而黑暗处理下消解不明显。在室内试验条件下, 研究了不同 pH 值、温度、光源和光强等因子对氰霜唑光降解的影响。在 pH 值分别为 4.96、7.02、9.56 缓冲溶液中, 其半衰期分别为 167.7、102.4 和 64.0 min, 光解速率随着 pH 值升高而加快; 在 pH 值为 4.96 的缓冲溶液中, 在 15 °C、25 °C 和 35 °C 时, 其光解半衰期为 368.7、167.7 和 112.5 min。在 3 700、7 600 和 12 300 lx 的模拟自然光(氙灯)光强下, 其半衰期分别为 962.7、167.7 和 120.1 min, 说明氰霜唑的降解速率与光强和温度呈正相关关系。氰霜唑在 pH 值为 4.96 的缓冲溶液在紫外光(254 nm)下的半衰期为 53.5 min。

关键词 氰霜唑; 光降解; pH 值; 氙灯

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2009)01-0151-05

The Photolysis of Cyazofamid

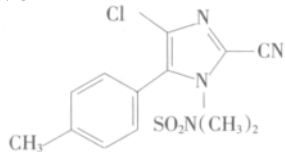
HAN Yao-zong^{1,3}, LIAO Xiao-lan¹, LIU Yi-hua², WU Hui-ming², ZHU Guo-nian²

(1.The Academy of Bio-Safety and Scientist Technology, Hunan Agriculture University, Changsha 410128, China; 2.Institute of Pesticide and Environmental Toxicology, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 3.Zhuzhou Termite Control Institute, Zhuzhou 412000, China)

Abstract The photolysis of pesticide cyazofamid was studied under sunlight and darkroom in solvents and on cucumber leaves. The degradation rate was measured through HPLC. The results showed that the half-lives of cyazofamid in sunlight was 63.6 h, and the pesticide was stable in the darkroom. Then the effect of different factors, which included pH, temperature, light resource and the intensity of light on the photolysis of cyazofamid were investigated in the lab condition. The results also showed that the half-lives of cyazofamid in buffer solutions with pH 4.96, 7.02, 9.56 were 167.7, 102.4 and 64.0 min, respectively. The photolysis rate of cyazofamid increased with the pH values. The half-lives of cyazofamid in the pH 4.96 buffer solutions with 15 °C, 25 °C and 35 °C were 368.7, 167.7 and 112.5 min, respectively. The half-lives of cyazofamid in the pH 5 buffer solutions with 3 700 lx, 7 600 lx and 12 300 lx were 962.7, 167.7 and 120.1 min, respectively. The photolysis ratio of cyazofamid increased with the intensity of light and temperature. In addition, the half-lives of cyazofamid was 53.5 min in buffer solution with pH 4.96 under ultraviolet light.

Keywords cyazofamid; photodegradation; pH; xenon lamp

氰霜唑 (cyazofamid), 化学名称 4-氯-2-氰基-5-(对甲基苯基)-咪唑-1-N,N-二甲基磺酰胺。商品名为科佳, 结构式为:



收稿日期 2008-03-21

基金项目 农业部基金课题

作者简介 韩耀宗(1981—), 男, 湖南株洲人, 硕士研究生, 主要从事农药残留检测。E-mail han1503@sina.com

通讯作者 朱国念 E-mail zhugn@zju.edu.cn

氰霜唑是由日本石原产业株式会社研制出的一种新型氰基咪唑类高效保护性杀菌剂, 对霜霉病、疫病等卵菌真菌引起的病害及十字花科作物的根肿病有良好的防治效果。氰霜唑能阻碍病原菌孢子萌发至孢子囊形成的各个生育阶段, 有效的抑制病原菌的基数, 从而达到预防和控制病害蔓延的目的。氰霜唑的作用机理独特, 活性高, 无交互抗性, 防治对常用药剂已产生抗性的病原菌有特效, 但目前对其仅限于作用机制、防效和残留检测方法的研究^[1-8, 15-18]。

农药的光化学降解与其在环境中的持久性密切相关, 它是研究农药在环境中归宿的重要因素之一,

也是评价农药在环境中残留特性的重要指标^[9-10]。本文通过结合田间光降解试验,在试验室条件下研究了氟霜唑的光化学降解特性^[11],以期为评价氟霜唑的环境特性提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

仪器:液相色谱仪(Agilent 1100,DAD检测器);色谱柱及固定相为TRACER EXCEL 120 ODSA 5 μm $\times 10\text{ cm} \times 0.46\text{ cm}$;BL310电子天平(sartorius公司);XT5409XPC氙灯光稳定性试验箱(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);ZDZ-1型紫外辐射照度计(上海市嘉定学联仪表厂);TES-1330A数位式照度计(泰仕电子工业股份有限公司);石英管、50 mL离心管、具塞量筒、平底烧瓶等玻璃器皿。

试剂:10%氟霜唑悬浮剂、氟霜唑标准品(纯度 $\geq 99.5\%$,日本石原株式会社);中性氧化铝(100~200目,AR级)用前在马福炉中600 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧4 h后,添加5%去离子水脱活待用;乙腈HPLC级、二氯甲烷、氯化钠、无水硫酸钠、氯化钠、醋酸、苯二甲酸氢钾、氢氧化钠、磷酸二氢钾、硼砂、氯化钾等化学试剂,均为AR级。

1.2 标准母液和缓冲溶液的配制

准确称取0.100 0 g的氟霜唑标准品,用乙腈HPLC级定容于100 mL容量瓶内,得到1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准母液,待用。

缓冲液配制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^[11]。

配制的缓冲液经121 $^{\circ}\text{C}$ 高压湿热灭菌0.5 h后,经测定分别为pH4.96、pH7.02、pH9.56。

1.3 试验方法

1.3.1 田间光降解研究方法

本试验对10%氟霜唑悬浮剂在自然条件下的光降解研究选择的作物为黄瓜植株,地点在福建厦门同安区,天气为晴朗少云天气。选择黄瓜植株挂果期兑水500倍均匀喷雾于黄瓜植株上,施药1次,分别设自然光处理和黑暗处理,黑暗处理用锡纸做避光材料,对黄瓜叶片做套袋处理,每个处理设3次重复,每个重复小区面积约为30 m^2 ,不定期分别同时采自然光处理和黑暗处理的黄瓜植株叶片检测。

1.3.2 氟霜唑在不同pH下的光降解研究方法

取适量的氟霜唑标准母液,用已灭菌不同pH值

(4.96、7.02、9.56)的缓冲溶液将标准母液稀释成10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,药液分装入石英具塞试管中备用(每管10 mL)。将石英试管分别置于氙灯反应器中,光强为7 600 lx,温度为25 $^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$),同时设置黑暗对照,每处理重复2次,光照不同时间后分别取出试管内药液,检测溶液中氟霜唑的残留量。

1.3.3 氟霜唑在不同温度下的光降解研究方法

取适量的氟霜唑标准母液,用已灭菌的pH值4.96的缓冲溶液将标准母液稀释成10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,药液分装入石英具塞试管中备用(每管10 mL)。将石英试管分别置于氙灯反应器中,光强为7 600 lx,温度分别设为15 $^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)、25 $^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)、35 $^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$),同时设置黑暗对照,每处理重复2次,光照不同时间后分别取出试管内药液,检测溶液中氟霜唑的残留量。

1.3.4 氟霜唑在不同光强、不同光源下的光降解研究方法

取适量的氟霜唑标准母液,用已灭菌的pH值4.96的缓冲溶液将标准母液稀释成10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,药液分装入石英具塞试管中备用(每管10 mL)。将石英试管分别置于氙灯反应器中和紫外光反应器中,氙灯反应器中光强分别设为3 800、7 600、12 300 lx,温度设为25 $^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$),同时设置黑暗对照,每个处理重复2次,光照不同时间后分别取出试管内药液,检测溶液中氟霜唑的残留量。

1.4 分析条件

1.4.1 黄瓜叶片上的氟霜唑残留提取与净化方法

提取:称取20 g已捣碎的黄瓜叶片样品于离心瓶中,量取50 mL乙腈于离心瓶中,用高速匀质机匀质2 min,将样品过滤转移入100 mL具塞量筒中,然后加入5 g氯化钠,8 g硫酸镁,剧烈振荡1 min,静置10 min,分层后准确记录体积,吸取25 mL上清液于150 mL平底烧瓶中,浓缩近干,待净化。

净化:采用干法装柱,将5 g 5%去离子水脱活的中性氧化铝均匀装入柱中,两头分别填装2 cm厚的无水硫酸钠。用30 mL二氯甲烷/石油醚(V/V,1:1)淋洗液预淋洗柱子,然后倒入样品浓缩液,再用2 mL $\times 3$ 次二氯甲烷/石油醚(V/V,1:1)淋洗液洗涤烧瓶并转入柱中进行淋洗,最后用40 mL淋洗液洗涤烧瓶并转入柱中进行洗脱,收集淋洗液并浓缩(水浴温30 $^{\circ}\text{C}$)近干,冷风吹干后用乙腈/水(V/V,62/38)定容,待测。

1.4.2 水样中的氟霜唑残留提取方法

吸取5 mL待测溶液于50 mL离心管中,量取10 mL乙腈倒入离心管中,剧烈振荡1 min,然后称取1 g

氯化钠 4 g 硫酸镁于离心管中,再剧烈振荡 1 min,静止 10 min 吸取上层乙腈 1 mL 进样。

1.4.3 色谱分析条件

色谱柱及固定相为 TRACER EXCEL 120 ODS A 5 $\mu\text{m} \times 10 \text{ cm} \times 0.46 \text{ cm}$; 流动相 0.2% 醋酸:乙腈(V/V, 40:60), 流速 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 检测波长 280 nm; 柱温 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 进样体积 $20 \mu\text{L}$; 定量方法:外标法。黄瓜叶片中氰霜唑添加回收率为 83.5%~93.5%, 变异系数为 2.16%~4.53%, 在 pH4.98 pH7.02 pH9.58 下的回收率分别为 87.4%~95.5% 90.7%~97.3% 80.2%~91.3%, 变异系数分别为 1.76%~3.26% 1.58%~3.87% 2.54%~4.88% 均符合残留试验要求。

1.5 结果计算

氰霜唑光解动力学方程采用一级动力学公式:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad t_{1/2} = \ln 2/k$$

式中 k 为光解速率常数 t 为反应时间 C_0 、 C_t 分别为初始反应时刻的浓度和时间的氰霜唑浓度 $t_{1/2}$ 为半衰期。

2 结果与讨论

2.1 氰霜唑在黄瓜叶上光消解动态

按上述试验设计进行操作和采样测定,在自然光照下氰霜唑在黄瓜叶上不同时间的残留数据经一级动力学方程进行拟合,结果见图 1。由结果可知,氰霜唑在自然光下半衰期为 63.6 h,黑暗处理没有明显的降解,可见氰霜唑在黄瓜植株叶片上的降解受光的影响非常大。经 240 h 光照后,其降解率约 90%。

2.2 不同 pH 值对氰霜唑光解的影响

根据表 1 中氰霜唑在不同 pH 值缓冲溶液中的光解试验数据,可证实氰霜唑的光解反应符合一级动

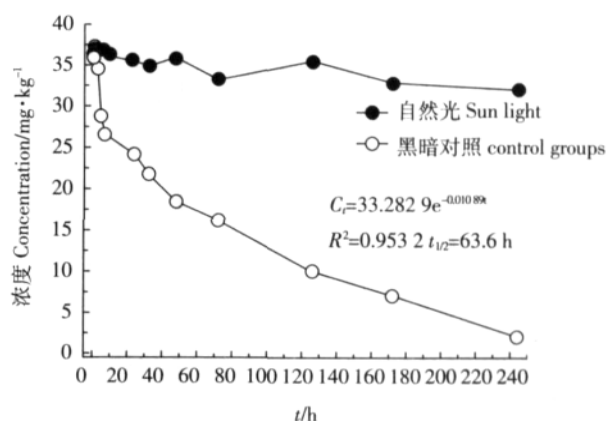


图 1 氰霜唑在自然光下和黑暗对照下黄瓜叶片上的光降解动态曲线

Figure 1 Photolysis curves of cyazofamid under sunlight and darkroom on the leaves of cucumber

力学方程。由表 1、图 2 可以看出,氰霜唑在不同 pH 值缓冲液中,随着 pH 值的升高,光解速率加快。在 pH 值为 4.96、7.02 和 9.56 时,其半衰期分别为 167.7、102.4 和 64.0 min。pH 值为 9.56 时,光解速率常数是 pH 值为 7.02 时的 1.6 倍,是 pH 值为 4.96 时的 2.62 倍。氰霜唑的磺酸(叔)胺基团易受 OH⁻离子的影响,在 pH5 到 pH9.56 范围内,随着 OH⁻离子浓度的升高,氰霜唑的磺酸(叔)胺基团分解的越多。

2.3 不同温度对氰霜唑光解的影响

根据氰霜唑在不同 pH 值缓冲液的光解动态可知,氰霜唑在 pH 值 4.96 下的光解速率比 pH 值 7.02 和 pH 值 9.56 均慢,所以选择在 pH 值为 4.96 的缓冲液中进行不同温度下的氰霜唑光解试验。由表 1 和图 3 可以看出,在 pH 值相同的情况下,氰霜唑的光解速率随着温度的升高呈正相关关系。在 $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和

表 1 不同影响因子对在缓冲液中的氰霜唑的光解动力学方程

Table 1 The photolysis kinetics parameters of cyazofamid in buffer waters with different factors

影响因子 Effect factors	参数 Parameters	光解动力学方程 Photolysis kinetics equation $C_t = C_0 \times e^{-kt}$	决定系数 (R^2)	速率常数 K	半衰期 Half-life/min
温度 Temperatures	15 $^{\circ}\text{C}$	$C_t = 9.788 3e^{-0.001 88t}$	0.985 4	0.001 88	368.7
	25 $^{\circ}\text{C}$	$C_t = 9.876 0e^{-0.004 13t}$	0.995 8	0.004 13	167.7
	35 $^{\circ}\text{C}$	$C_t = 10.033 8e^{-0.006 16t}$	0.972 8	0.006 16	112.5
pH	4.96	$C_t = 9.876 0e^{-0.004 13t}$	0.995 8	0.004 13	167.7
	7.02	$C_t = 9.798 6e^{-0.006 77t}$	0.992 3	0.006 77	102.4
	9.56	$C_t = 9.240 7e^{-0.010 84t}$	0.978 4	0.010 84	64.0
氙灯光强 Intention of xenon lamp	3 700 lx	$C_t = 9.728 7e^{-0.000 72t}$	0.994 6	0.000 72	962.7
	7 600 lx	$C_t = 9.876 0e^{-0.004 13t}$	0.995 8	0.004 13	167.7
	12 300 lx	$C_t = 9.222 4e^{-0.005 77t}$	0.984 2	0.005 77	120.1
紫外光 UV light	2 350 $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$	$C_t = 10.196 32e^{-0.012 96t}$	0.975 3	0.012 96	53.5

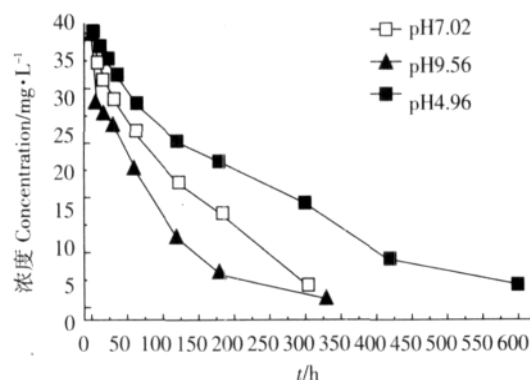


图2 氰霜唑在不同 pH 缓冲液中的光降解动态曲线
Figure 2 Photolysis curves of cyazofamid in different pH buffer solutions

35 ℃时,其光解半衰期为 368.7、167.7 和 112.5 min。在 35 ℃时的光解速率常数是 25 ℃时的 1.5 倍,是 15 ℃时的 3.2 倍。农药的光化学降解是农药分子接受光辐射能量后引起农药分子中的某些化学键断裂而产生新化学物质的过程。随着温度的升高农药分子所接受的能量就愈多,光解速率就随着加快^[12-13]。

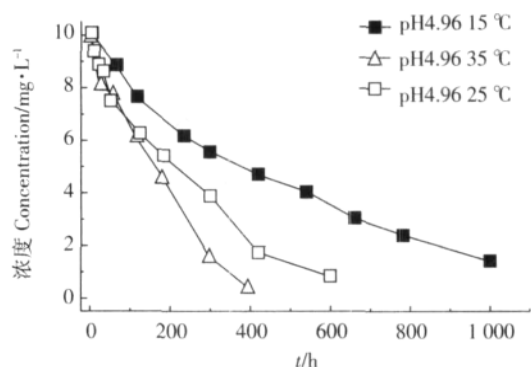


图3 氰霜唑在不同温度下在 pH 值为 5 在缓冲液中的光降解动态曲线

Figure 3 Photolysis curves of cyazofamid in different temperatures in pH 5 buffer solution

2.4 不同光源和不同光强对氰霜唑光解的影响

本试验选择在 pH 值为 5 的酸性条件进行氰霜唑不同光源和不同光强的研究。由表 1 和图 4 可以看出,氰霜唑在紫外光的光解速率非常快,其半衰期仅为 53.5 min。而在模拟太阳光的氙灯光照下,氰霜唑的光降解速率随着光强的增强呈正相关关系,在 3 700、7 600 和 12 300 lx 的光强下,其半衰期分别为 962.7、167.7 和 120.1 min。在 3 700 lx 下,光解速率非常慢,12 300 lx 时的光解速率是 3 700 lx 下的 8 倍,并随着光强的增强,接受的光量子就愈多,光解速

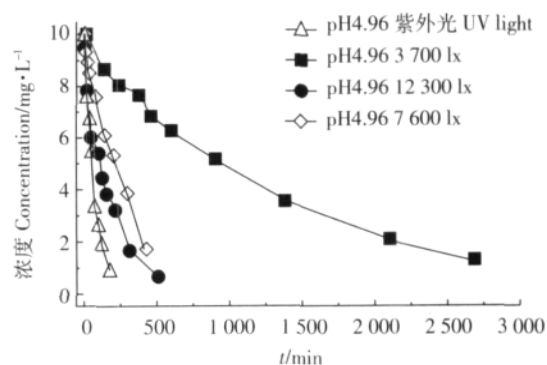


图4 氰霜唑在不同光源和不同光强下 pH 值为 5 的缓冲液中的光降解动态曲线

Figure 4 Photolysis curves of cyazofamid in different lamp-house and in different intensity of light in pH 5 buffer solution

率就愈快。在紫外光下则高达 18 倍。表明紫外光对氰霜唑光解的作用更为明显。

3 结论与讨论

根据美国环境保护署(U.S Environmental Protection Agency, EPA)对氰霜唑水解的研究结果表明,氰霜唑在水环境中的降解速率较快,水解半衰期为 12 d 左右^[4]。本研究发现氰霜唑在黄瓜叶上的降解半衰期为 63.6 h,而黑暗处理没有明显的降解,可见氰霜唑在环境中的行为主要是光解行为,自然光是影响其在自然环境中消解的重要因素。相比其他一些农药的环境持留性来说^[13],氰霜唑以制剂的形式由于光的影响其持留性相对来说还是比较短的。通过在自然条件下的光解试验,参照《化学农药环境安全评价试验准则》对光降解研究的标准方法,在实验室条件下,通过 pH 值、温度、光源和光强等几个主要影响氰霜唑光降解的因子做了系统的研究。得到了氰霜唑在各因素影响下的试验结果。结果发现,氰霜唑在水溶液中随着 pH 值的升高、温度的升高、光强的增强使光解速率加快。其中光源和光强为主要影响因素。但 10% 科佳悬浮剂在实际使用中,氰霜唑在环境中的行为同时受多种复杂因素的影响,并不是单一因素作用的结果。因此,建议此杀菌剂的施用选择在傍晚低温弱光照的时候,以更大发挥药效。

参考文献:

- [1] 刘长令. 氰霜唑[J]. 农药快讯, 2002, 313(24): 14.
LIU Chang-ling. Cyazofamid[J]. Pestic Expres, 2002, 313(24): 14.
- [2] 黄雅丽, 吴慧明, 毛黎娟, 等. 高效液相色谱法测定黄瓜和土壤中的氰霜唑残留[J]. 浙江农业科学, 2005, 17(1): 19-22.

- HUANG Ya-li, WU Hui-ming, MAO Li-juan, et al. Determination of cyazofamid in cucumber and soil by high effective liquid phase chromatography[J]. *Zhejiang Agric Sci*, 2005, 17(1): 19-22.
- [3] 朱金文, 洪文英, 徐建, 等. 10%氰霜唑悬浮剂防治黄瓜霜霉病药效试验[J]. *浙江农业科学*, 2002(3): 132-133.
- ZHU Jin-wen, HONG Wen-ying, XUN Jian, et al. Field test of cyazofamid against *Peudoperenyspora eubusisi*[J]. *Zhejiang Agric Sci*, 2002, 3: 132-133.
- [4] USEPA. Pesticide fact sheet-cyazofamid[s]. 7501C, September, 2004.
- [5] 兰明锋. 10%科佳悬浮剂防治马铃薯晚疫病试验[J]. *福建农业科技*, 2004, 6: 32-33.
- LAN Ming-feng. Field test of cyazofamid against *Phytophthora infestans* (mont)[J]. *Fujian Agric Sci and Techn*, 2004, 6: 32-33.
- [6] Mitani S, amachi K, Sugimoto K, et al. Control of cuclimit downy mildew by cyazofamid[J]. *Journal of Pesticide Science*, 2003, 28(1): 64-68.
- [7] 程志明. 杀菌剂氰霜唑的开发[J]. *世界农药*, 2005, 3: 1-12.
- CHENG Zhi-ming. The exploitation of cyazofamid[J]. *World Pesticides*, 2005, 3: 1-12.
- [8] 李志念, 王柯. 防治卵菌纲植物病害的新型杀菌剂氰霜唑(cyazofamid)[J]. *农药*, 2002, 3: 46-47.
- LI Zhi-nian, WANG-Ke. The new bactericide cyazofamid for curing *Oomycetes* diseases[J]. *Pesticides*, 2002, 3: 46-47.
- [9] 张宗炳, 樊德方, 钱传范, 等. 杀虫药剂的环境毒理学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1989. 8-25.
- ZHANG Zong-bing, FAN De-fang, QIAN Chuan-fan, et al. The environmental toxicology of pesticides[M]. Beijing: China Agricultural Press, 1989. 8-25.
- [10] 欧晓明. 新农药硫脲醚的环境化学行为研究[D]. 杭州: 浙江大学博士学位论文, 2004.
- OU Xiao-ming. The study on environmental fate of novel insecticide HNPC-A9908.[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004.
- [11] 国家环境保护总局. 化学农药环境安全评价试验准则[M]. 2003.
- N E P B. Experimental Criterion of Chemical Pesticide Environmental Safety Evaluation[M]. 2003.
- [12] 岳永德, 刘根凤. 农药的环境光化学及其应用[J]. *安徽农业大学学报*, 1995, 22(4): 339-345.
- YUE Yong-de, LIU Gen-feng. Application and environmental photochemistry of pesticides[J]. *J Anhui Agric Univ*, 1995, 22(4): 339-345.
- [13] 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.
- HUA Ri-mao, LI Xiang-qiong, LI Xue-de, et al. Photochemical degradation of butachlor in different water[J]. *Chi J of Appl Ecolo*, 1999, 10(1): 57-59.
- [14] Minero c, Pramauro E, Pelizzeti E. Photosensitized transtomations of atrazine under simulated sunlight in aqudous humic acid solution[J]. *Chemosphere*, 1992, 24: 1597-1600.
- [15] 彭埃天, 李鑫, 刘景梅, 等. 10%氰霜唑悬浮剂对荔枝霜疫霉毒力测定与防治试验[J]. *植物保护*, 2007, 33(6): 137-141.
- PENG Ai-tian, LI Xin, LIU Jing-mei et al. The test of curing and detection of virulence of cyazofamid against *Peronoph ythoralitchic Chen ex Ko* et al[J]. *Plant Protection*, 2007, 33(6): 137-141.
- [16] Basil N Ziogas, Anastasios N Markoglou, et al. A high multi-drug resistance to chemically unrelated oomycete fungicides in *Phytophthora infestans*[J]. *European Journal of Plant Pathology*, 2006(3): 115-120.
- [17] Xiao Jian-Xia, Yue Yuan-Huang, Li-Wang, et al. Pesticides-induced depression of photosynthesis was alleviated by 24-epibrassinolide pretreatment in *Cucumis sativus* L[J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2007, 86(1): 42-48.
- [18] A Evenhuis, H G Spits, H T A M Schepers. Efficacy of fungicidal protection of newly developing potato leaves against *Phytophthora infestans*[J]. *Crop Protection*, 2006, 25(6): 562-563.