

甲基对硫磷对三种拟除虫菊酯杀虫剂的光敏降解研究

花日茂 岳永德 汤 锋

(安徽农业大学植保系, 合肥, 230036)

摘 要

本文以高压汞灯和自然阳光为光源, 研究了甲基对硫磷对氯氰菊酯、溴氰菊酯和氰戊菊酯在玻片表面光致降解的影响, 结果表明: 甲基对硫磷与三种拟除虫菊酯农药混合照光处理后, 可使拟除虫菊酯农药的光解速度加快, 氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的光解半衰期, 在高压汞灯下比其单独照光分别缩短12.18、8.46和7.33倍, 在阳光下则分别缩短1.73、2.65, 和1.46倍, 甲基对硫磷对三种拟除虫菊酯农药表现出显著的光敏降解作用, 且其光敏效率与甲基对硫磷的剂量成正相关。

关键词: 甲基对硫磷, 拟除虫菊酯杀虫剂, 光敏降解。

农药的光分解是其在环境中降解的重要途径之一, 对拟除虫菊酯类农药的光化学降解已经进行了较多的研究^[1-3], 近年来岳永德等的研究表明: 哒嗪硫磷、多菌灵等农药对拟除虫菊酯杀虫剂, 在玻片表面、水体和植物表面产生加速光降解的作用^[4,5], 拟除虫菊酯农药和甲基对硫磷是当今我国农作物害虫防治中的主要杀虫剂品种, 而且为延缓和克服害虫抗药性以及扩大防治对象, 又将拟除虫菊酯农药与甲基对硫磷进行混用或加工成混剂^[6], 因此, 了解这些混剂的应用或混合使用对拟除虫菊酯杀虫剂在环境中的稳定性有无影响, 有必要进行甲基对硫磷对氯氰菊酯、溴氰菊酯和氰戊菊酯等三种农药的光解影响研究, 以便为农药的环境安全性评价提供科学依据。

材 料 与 方 法

1. 供试农药和试剂

甲基对硫磷 (99.0%, 成都化学试剂厂)、氯氰菊酯 (98.0%, 英国进口)、溴氰菊酯 (99.5%, 法国进口)、氰戊菊酯 (99.0%, 浙江农业大学农药环境毒理所)。

甲醇、苯、石油醚 (60--90℃) 均为分析纯、核黄素 (97.5--102.0%, 上海化学试剂采购供应站)。

2. 实验方法

以苯为溶剂, 分别将三种拟除虫菊酯杀虫剂配成 $1 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, 甲基对硫磷配成 1×10^{-3} , 5×10^{-4} , 5×10^{-5} , $1 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 系列浓度; 以甲醇将核黄素配成 $5 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的标准溶液。

分别用 $50 \mu\text{l}$ 微量注射器吸取 $50 \mu\text{l}$ 不同浓度的甲基对硫磷和核黄素甲醇溶液, 均匀涂布在 $7.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 的玻片表面, 得到 $26.7 \sim 2666.7 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的不同剂量。待溶剂挥发后, 再在上述玻片上涂布三种拟除虫菊酯农药标准溶液 $50 \mu\text{l}$ 。将涂好的玻片盖上玻片, 置于配有 150 W 高压汞灯的石英水冷光反应器中, 玻片距光源 10 cm , 水冷控制照光时玻片的温度 ($25 \pm 2^\circ \text{C}$)。

阳光照射, 是将玻片涂好后放在距地面约 15 m 的平台上, 玻片与平台成 30° 角, 光强为 $5.2 \sim 8.0 \times 10^3 \text{ lux}$, 同时设暗箱 ($25 \pm 1^\circ \text{C}$) 进行对照试验。

照光 $4 \sim 48 \text{ h}$ 取出玻片, 并用苯: 石油醚 ($1:1$) 淋洗定容至 25 ml , 待分析。

3. 仪器及分析条件

SP 502 气相色谱仪, ^3Ni 电子捕获检测器, 色谱柱为长 100 cm , 内径 0.4 cm 的玻璃柱, 填充 $2.5\% \text{ OV}-101$ Chromosorb W AW DMCS ($60 \sim 80$ 目)。操作条件: 进样口温度 275°C , 检测室 275°C , 柱温 230°C , 载气高纯 N_2 , 流速: $65 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

4. 计算

$$\text{光解率} = \frac{(\text{对照量} - \text{照光处理后量})}{\text{对照量}} \times 100\%$$

$$\text{光敏效率} = \frac{(\text{混合处理光解率} - \text{单独处理光解率})}{(100 - \text{单独处理光解率})} \times 100\%$$

$$\text{光解半衰期} (T_{1/2}) = \frac{0.693}{K}$$

根据一级动力学公式 $C_t = C_0 \cdot e^{-Kt}$, 求得光解速率常数 (K)。

结 果 与 讨 论

1. 甲基对硫磷对三种拟除虫菊酯杀虫剂光解的影响

在高压汞灯光源下, 拟除虫菊酯农药单独照光时, 氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯的光解半衰期分别为 96.25 , 59.90 和 180.00 h , 而加入 5 倍剂量的甲基对硫磷进行混合照光后, 三种拟除虫菊酯杀虫剂的光解速率明显加快, 氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的光解半衰期分别缩短 12.18 , 8.46 和 7.53 倍 (见表 1)。至照光 48 h , 甲基对硫磷对氯氰菊酯、溴氰菊酯和氰戊菊酯的光敏效率分别达到 98.57% , 98.17% 和 76.76% 。

在阳光照射下, 甲基对硫磷对三种拟除虫菊酯杀虫剂的光敏降解作用, 可使氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯的光解半衰期分别缩短 4.73 , 4.56 和 2.65 倍 (见表 2)。这种自然光下的间接光敏化降解作用, 将会缩短三种拟除虫菊酯农药在固体表面的残留, 使该类农药的残效期缩短。

在农药的间接光解中, 核黄素、甲醇常具有加速某些农药的光解作用^[7]。从本研究中

我们得出：核黄素、甲醇均能加速三种拟除虫菊酯杀虫剂的光解速度，使其半衰期明显缩短。然而对于氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯三种农药的间接光解，甲基对硫磷的光敏降解效率明显高于核黄素和甲醇（表1）。

表1 甲基对硫磷对三种拟除虫菊酯杀虫剂的光敏效应（汞灯）

Table 1 The photosensitive efficiency of parathion-methyl on photodegradation of three pyrethroids

处 理	剂量/ $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$	$K/\times 10^{-3}\text{h}^{-1}$	半衰期/h	半衰期缩短倍数	照光 48h	
					光角率/%	光敏效率/%
氯氰菊酯	0.27	7.20	96.25		28.83	
氯氰菊酯加甲基对硫磷	0.27+1.33	87.70	7.90	12.18	98.98	98.57
氯氰菊酯加核黄素	0.27+1.33	27.66	25.05	3.84	73.49	62.75
氯氰菊酯加甲醇	0.27+1.33	10.46	66.25	1.45	39.47	14.95
溴氰菊酯	0.27	11.57	59.90		54.85	
溴氰菊酯加甲基对硫磷	0.27+1.33	87.08	7.96	7.53	98.97	98.17
溴氰菊酯加核黄素	0.27+1.33	32.08	21.60	2.77	78.55	61.80
溴氰菊酯加甲醇	0.27+1.33	15.70	44.14	1.36	52.93	16.17
氰戊菊酯	0.27	3.85	180.00		16.22	
氰戊菊酯加甲基对硫磷	0.27+1.33	32.58	21.27	8.46	80.53	76.76
氰戊菊酯加核黄素	0.27+1.33	6.44	107.61	1.67	26.57	12.35
氰戊菊酯加甲醇	0.27+1.33	4.57	151.64	1.19	19.71	4.17

表2 阳光下甲基对硫磷对三种拟除虫菊酯农药的光敏效应（未加盖玻片）

Table 2 The photosensitive efficiency of parathion-methyl on photodegradation of three pyrethroids under sunlight

处 理	剂量/ $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$	$K/\times 10^{-3}\text{h}^{-1}$	半衰期/h	半衰期缩短倍数
氯氰菊酯	0.53	42.40	16.34	
氯氰菊酯加甲基对硫磷	0.53+2.67	200.60	3.45	4.73
溴氰菊酯	0.53	43.10	16.08	
溴氰菊酯加甲基对硫磷	0.53+2.67	196.49	3.53	4.56
氰戊菊酯	0.53	16.86	41.10	
氰戊菊酯加甲基对硫磷	0.53+2.67	44.64	15.52	2.65

2. 甲基对硫磷剂量与光敏效应的关系

甲基对硫磷与三种拟除虫菊酯杀虫剂分别以 10:1, 5:1, 1:5, 1:10 的剂量比进行混合在汞灯下照光 24h, 显示出甲基对硫磷的剂量与其对三种拟除虫菊酯农药的光解

率和光敏化效率产生显著的正相关性(表 3), 剂量越高其敏化作用越强。对于氯氰菊酯和溴氰菊酯, 当甲基对硫磷在低剂量比为 1:10 时, 已不具有光敏降解作用, 反而表现出光猝灭效应; 而对于氰戊菊酯在剂量比为 1:2 时, 就已产生光猝灭降解作用, 并且剂量与其猝灭效率成反相关。

表 3 甲基对硫磷的剂量与其光敏效应的关系

Table 3 Relationship between photosensitive efficiency and dosage of parathion-methyl

农药 ($266.7\text{ng} \cdot \text{cm}^{-2}$)	甲基对硫磷 剂量/ $\text{ng} \cdot \text{cm}^{-2}$	剂量对数	光解率/%	光敏效率/%	光敏效率(y)与剂量 对数(x)关系
氯氰菊酯	2666.7	3.43	97.51	97.01	$y=57.31x-97.32$ $r=0.9684$
	1333.3	3.12	93.03	91.64	
	133.3	2.12	21.49	5.85	
	26.7	1.43	12.50	-4.93	
溴氰菊酯	2666.7	3.43	97.53	96.83	$y=57.29x-97.12$ $r=0.9731$
	1333.3	3.12	93.33	91.43	
	133.3	2.12	28.20	7.72	
	26.7	1.43	18.0	-5.38	
氰戊菊酯	2666.7	3.43	59.88	53.66	$y=32.28x-61.49$ $r=0.9563$
	1333.3	3.12	47.30	39.12	
	133.3	2.12	8.53	-5.66	
	26.7	1.43	7.32	-7.06	

小 结

1. 甲基对硫磷对氯氰菊酯、溴氰菊酯在高剂量比(5:1 以上)条件下具有强烈的光敏降解效应, 对氰戊菊酯也具有较强的光敏降解作用, 并且其光敏效率高于光敏剂核黄素和甲醇。

2. 甲基对硫磷对三种拟除虫菊酯杀虫剂的光敏降解效率与其本身剂量成正相关。

3. 根据汞灯和自然光源下的光解研究结果, 建议在生产上避免使用高剂量比的甲基对硫磷与三种拟除虫菊酯农药的混用或混剂加工。

参 考 文 献

- [1] 陈宗懋, 1985. 三十六种化学农药光解速率的比较研究. 环境科学学报, 5 (1): 70—84
- [2] Ruza L O et al., 1977. Pyrethroid Photochemistry: Decamethrin. *J. Agric. Food Chem.*, 25 (6): 1385—1394
- [3] Holmstead R L et al., 1978. Pyrethroid Photodecomposition: Pydrin. *J. Agric. Food Chem.*, 26 (4): 954—959

- [4] 岳永德, 花日茂, 1993. 混合农药对拟除虫菊酯杀虫剂在水中光解的敏化和猝灭效应的研究. 环境科学学报, **13** (2) : 164—168
- [5] 岳永德, 花日茂等, 1993. 哒嗪硫磷对拟除虫菊酯杀虫剂植物表面降解的影响. 安徽农业大学学报, **20** (3) : 213—217
- [6] 邵志武, 1985. 拟除虫菊酯的复配制剂和增效剂. 农药, (5) : 35—37
- [7] Acher A J et al., 1981. Photosensitized Decomposition of Terbacil in Aqueous Solutions. *J. Agric Food Chem.*, **29** : 707—711

1995 年 2 月 26 日收到.

THE PHOTSENSITIVE EFFECTS OF PARATHION-METHYL ON THE PHOTODEGRADATION OF THREE PYRETHROID INSECTICIDES

Hua Rimao Yue Yongde Tang Feng

(Department of Plant Protection, Anhui Agricultural University, Hefei, 230036)

ABSTRACT

The effects of parathion-methyl on photolytic rates of cypermethrin, deltamethrin, and fenvalerate on glass were studied with 150W high pressure mercury lamp or under sunlight. The results showed that by mixing with parathion-methyl, the photolytic rates of three pyrethroids were accelerated significantly; and the half-life of cypermethrin, fenvalerate, and deltamethrin were shortened by 12.18, 8.46, and 7.53 times respectively under high pressure mercury lamp, and by 4.73, 2.56, and 4.56 times respectively under sunlight. There was significant positive correlation between the dosage of parathion-methyl and the photosensitive efficiency.

Keywords: parathion-methyl, pyrethroid insecticides, photosensitive degradation.