

水体中农药与氢氧基的反应活性 及持久性的关系¹⁾

王一茹 刘长武 牛成玉 刘潇威 蔡罗保

(农业部环境保护科研监测所, 天津, 300191)

Mabury S A Crosby D G

(美国加利福尼亚州立大学环境毒理系)

摘 要

农药在自然水体光化学反应中, $\cdot\text{OH}$ 是一活跃的自由基, 本文阐述了一种测定农药与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率的方法及体系, 测定了十种中国、美国水田常用农药与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率; 在室内及中国、美国稻田条件下, 测定了几种具代表性常用农药的降解速率, 并与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率进行比较. 结果表明, 自然水体中农药的降解速率与其 $\cdot\text{OH}$ 反应活性之间存在相关性, 可用于预测农药在水体中的持久性.

关键词: 农药, $\cdot\text{OH}$ 反应速率, 降解速率.

间接光解是农药及许多有机污染物的重要降解途径, 并已发现, $\cdot\text{OH}$ 在自然水体有机污染物的间接光解中, 是一极其重要而又非常活跃的自由基^[1]. 水稻田中存在着产生 $\cdot\text{OH}$ 的所有主要因子, 且施入相当数量的农药, 因此, 稻田水中 $\cdot\text{OH}$ 参与多种农药的光氧化降解反应^[2].

本研究在实验室条件下, 测定农药与 $\cdot\text{OH}$ 反应的活性, 同时, 测定中国、美国几种常用农药在室内模拟太阳光光解反应器中的降解速率, 以及在中国、美国稻田条件下的降解速率, 并将农药的 $\cdot\text{OH}$ 反应活性和降解速率进行比较, 旨在探索农药与 $\cdot\text{OH}$ 反应活性和它在光照水体环境中的持久性之间的关系.

1 实验部分

1.1 试验材料及仪器

p-亚硝基-N,N-二甲基苯胺 (PNDA, 美国 Aldrich Chem. 公司), 乙醇重结晶, GC-FID 测定纯度. 四硼酸钠 (美国 Aldrich Chem. 公司), 30% 过氧化氢 (美国 Fisher Scientific 公司).

西维因, 2,4-D, MCPA, 敌稗, 禾大壮和阿特拉津标准品从美方实验室得到, 甲醇

1) 国家自然科学基金国际合作与交流项目.

等溶剂提纯, HPLC-UV 测定纯度. Hexazinone (98%)、呋喃丹 (99%)、丁草胺 (98%), 美国 Chem. Service 公司生产, 用 HPLC-UV 和 GC-FID 测定纯度. 西维因 (85% 可湿性粉剂, 武进农药厂)、呋喃丹 (3% 颗粒剂, 铜山农药厂)、MCPA (20% 水剂, 武进农药厂)、丁草胺 (60% 乳油, 昆山化工厂)、快杀稗 (50% 可湿性粉剂, 德国 BASF 公司) 为中国天津田间实验用药. 美国田间实验用药从 Ernic Roncoroni 得到.

所有溶剂为 HPLC 级或分析纯级. 纯水为无离子水, 经活性炭过滤 (Milli-Q, Millipore Corp.). C_{18} 固相萃取柱 (美国 Analytichem 公司).

分光光度计: 美国 HP 8452UV/VIS; 气相色谱仪 (GC): 美国 HP 5890-Ⅱ型, 带 FID 和 ECD 检定器; 高效液相色谱仪配紫外检定器 (HPLC-UV): Waters Model 510 型, (中国实验室); Altex ISCO₂₃₅₀ 型 (美方实验室).

1.2 分析方法

水体中 PNDA 用分光光度计在 440nm 波长测定光吸收值.

水体中农药的室内和田间降解实验: 取丁草胺水样用 C_{18} 固相萃取柱萃取^[3], GC-ECD 测定; 其余农药水样用 C_{18} 固相柱萃取, 乙腈或甲醇洗脱. 其中快杀稗水样可直接用 HPLC 测定或 C_{18} 固相柱萃取, 乙酸乙酯洗脱^[4], HPLC-UV 测定. 液谱柱为 C_{18} , 各种农药液谱条件见表 1.

表 1 农药分析的液谱条件

Table 1 HPLC conditions for pesticide analysis

农药	测定波长 (nm)	流动相 (H ₂ O : CH ₃ CN, H ₂ O : CH ₃ OH)	保留时间 (min)	农药	测定波长 (nm)	流动相 (H ₂ O : CH ₃ CN, H ₂ O : CH ₃ OH)	保留时间 (min)
西维因	280	35 : 65	5.3	敌稗	250	35 : 65	5.5
呋喃丹	278	35 : 65	5.0	阿特拉津	263	35 : 65	5.3
MCPA	280	50 : 50 ¹⁾	6.2	Hexazinone	254	35 : 65	4.7
2,4-D	284	50 : 50 ¹⁾	6.4	快杀稗	240	50 : 50 ¹⁾	4.5

1) 水相用三氯乙酸或冰醋酸调至 pH2.5.

1.3 农药与 $\cdot OH$ 反应活性 (反应速率常数) 的测定

光解反应器^[5]内盛有 $1.20 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ PNDA, 被测农药 (PNDA 浓度的 0—8 倍) 和 H_2O_2 ($2.65 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 四硼酸钠缓冲溶液中, pH 8.9) 组成的试验溶液. 光源为 40W 荧光灯. 试验溶液通空气, 以使其均匀和处于氧气饱和状态. 反应器外通循环水, 水温控制在 25°C . 30min 取样一次, 共取五次, 用分光光度计测定 PNDA 浓度 (光吸收值). 用时间 t -PNDA 浓度变化 ($\ln C/C_0$ PNDA) 作图, 符合一级反应方程式. 对于每一个 [农药] / [PNDA] 比的方程式, 得到一个 PNDA 减少的速率常数 S , 再用 [农药] / [PNDA] 对 S_0/S 作图, 得到线性方程, 其斜率为 K_p/K_c , 计算得到 K_p (农药与 $\cdot OH$ 反应速率常数). 每一农药与 PNDA 浓度比例的试验溶液至少重复测定二次. 空白实验溶液中不加 H_2O_2 , 步骤同上.

1.4 实验室条件下农药降解速率测定

选择具有不同 $\cdot\text{OH}$ 反应活性的五种农药:西维因,呋喃丹, MCPA, 丁草胺和 Hexazinone, 用稻田水先后过 $1.2\mu\text{m}$ 和 $0.22\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤灭菌, 配制溶液约 $1 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 放入光解反应器^[5]中照射. 光源为 40W 黑光灯, 发射光谱范围为 300—450nm, 反应器外通 25℃ 水保持恒温, 试验溶液通空气搅拌, 定时取样, 测定农药的浓度. 配制同样溶液作黑暗对照实验 (光源用铝箔包住, 其它条件同上), 定时取样, 测定农药浓度.

1.5 水田条件下农药降解速率测定

(1) 中国水田实验 1993 年 7 月和 1994 年 6 月在天津市郊杨柳青农场水稻田进行实验. 小区面积 16m^2 , 每种农药设二次重复. 将西维因, 丁草胺, 快杀稗, MCPA 商品制剂配成水溶液, 用背负式喷雾器分别以 1125, 1260, 525, $750 \text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 有效成分施入灌水的稻田; 呋喃丹拌干土撒施 $1350\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 有效成分. 于施药前和施药后 6h, 1d, 2d, 3d, 4d 取水样, 放入冰盒中运回实验室, 用气相色谱或液相色谱测定农药含量. 实验时日照强度 $1250\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (中午 12:00), 水温 20—30℃, pH 8.0.

(2) 美国水田实验 1993 年 7 月在加州大学 Davis 水稻研究所稻田, 用铝板围成 20m^2 的实验小区. 用背负式喷雾器将商品制剂西维因, 呋喃丹, MCPA, Hexazinone 施入处理区, 喷施药量以田水中农药起始浓度约 $5 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 为准. 实验时日照强度为 $2000\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (中午 12:00), 水温 18—35℃, pH 7—8.3, 定时取水样, 用液相色谱分析农药含量.

1.6 农药挥发性和土壤吸附性测定

在美方实验室挥发器^[6]中测定 MCPA, 西维因, 呋喃丹, Hexazinone 的挥发系数. 挥发器内装以上农药的纯水溶液, 通恒定流速 N_2 , 用液相色谱监测水溶液中损失的农药量. 丁草胺, 快杀稗土壤吸附常数测定分别在中方实验室^[3]和美方实验室^[7]进行.

2 结果与讨论

2.1 农药与 $\cdot\text{OH}$ 的反应活性

本研究采用竞争动力学原理, 使用一个标准竞争物 PNDA^[8]与被测农药竞争 H_2O_2 光解产生的 $\cdot\text{OH}$, 农药的 $\cdot\text{OH}$ 反应活性由它与 PNDA 对 $\cdot\text{OH}$ 的竞争能力决定.

$\text{PNDA} + \cdot\text{OH} \xrightarrow{K_r} \text{产物在 } 440\text{nm} \text{ 没有吸收 (PNDA 在 } 440\text{nm} \text{ 的吸收值减少)}$

$\text{被测农药} + \cdot\text{OH} \xrightarrow{K_p} \text{产物在 } 440\text{nm} \text{ 没有吸收}$

农药与 $\cdot\text{OH}$ 反应的活性愈强, 对 $\cdot\text{OH}$ 竞争能力就愈强, PNDA 在 440nm 吸收值减少的愈慢, 测定 PNDA 减少的速率即可得到农药与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率. 空白实验 (不加 H_2O_2) 时, 农药与 PNDA 在纯水中不发生反应. 没有农药存在, 不加 H_2O_2 时, PNDA 在纯水中光照下是稳定的; 加 H_2O_2 在黑暗条件下也是稳定的; 加 H_2O_2 在光照条件下, 150min 内约 60% PNDA 与 H_2O_2 光解产生的 $\cdot\text{OH}$ 反应, 且符合一级反应动力学方程.

图 1 为 [丁草胺] / [PNDA] 比值为 0, 1, 2, 3, 4 时, 150min 光照条件下, PNDA 减少曲线.

在实验中, 被测农药、PDNA 和 $\cdot\text{OH}$ 浓度的设计正好在农药与 PDNA 之间, 对 $\cdot\text{OH}$ 产生一个简单的竞争机制, 符合下列方程:

$$S_0/S = 1 + (K_p[\text{被测农药}]/K_c[\text{PDNA}])$$

用 $[\text{丁草胺}]/[\text{PDNA}] - S_0/S$ 作图 (图 2) 得到线性方程, 斜率 $K_p(\text{丁草胺})/K_c(\text{PDNA})$ 等于 0.118, K_c 为 $1.25 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [8], 计算得出丁草胺与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数 K_p 为 1.48. 同样方法, 测定了其余九种中国、美国常用的水田农药与 PDNA 不同浓度比例, 测定 PDNA 浓度并作图, 均符合一级反应和上述线性方程式, 得到十种农药反应速率曲线 (图 3) 和 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数 (表 2). 图 3 中斜率愈

大 (K_p/K_c), 农药与 $\cdot\text{OH}$ 反应活性愈强. 其中氨基甲酸酯类农药西维因 (1) 的活性最强, 呋喃丹 (2) 次之. 这二种农药的分子结构中含有多电子的芳香环, $\cdot\text{OH}$ 容易进行亲电加成反应; 脱氢也是一个反应途径, 特别是对于呋喃丹, 但比加成反应要慢. $\cdot\text{OH}$ 反应活性处于中间的是酚氧型除草剂: MCPA (3) 和 2,4-D (4) 以及苯胺类除草剂: 敌稗 (5) 和丁草胺 (6), 推测 $\cdot\text{OH}$ 加成反应对 MCPA, 2,4-D 及敌稗是主要途径, 但由于氯原子存在使芳香环电负性比起氨基甲酸酯类要弱; 同时, $\cdot\text{OH}$ 也能从 MCPA 的甲基上或敌稗的 α 侧链上进行脱氢反应. $\cdot\text{OH}$ 与丁草胺苯环上的乙基进行脱氢反应, α 侧链脱氯后的加成反应及氨基上脱烷基化反应均已用 GC-MS 鉴定得到证实 [3]. 硫赶氨基甲酸酯: 禾大壮 (7); 均三嗪类除草剂: 阿特拉津 (8)、三嗪二酮、Hexazinone (9) 以及喹啉羧酸除草剂: 快杀稗 (10), 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应是较慢的. 与活性较高的农药分子结构相

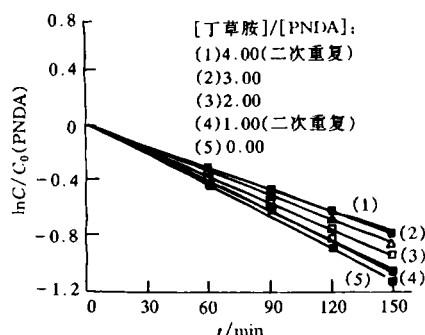


图 1 丁草胺与 PDNA 在不同浓度比下的竞争

Fig. 1 Competition butachlor with PDNA at various concentration ratios of butachlor to PDNA

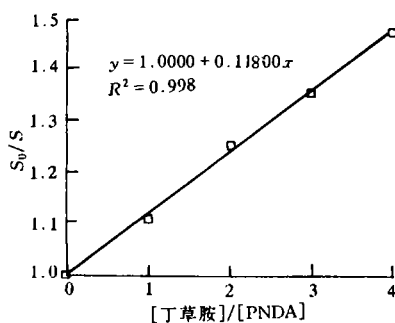


图 2 丁草胺与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率

Fig. 2 The rate of reaction for butachlor with hydroxyl

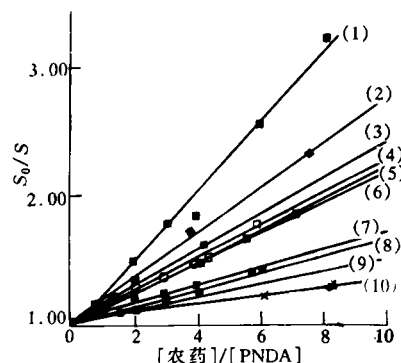


图 3 农药与 $\cdot\text{OH}$ 的相对反应速率

Fig. 3 The relative rates of reaction for pesticides with hydroxyl

比, 禾大壮和 Hexazinone 芳香环上共轭 π 键少, $\cdot\text{OH}$ 加成反应难于进行, 脱氢成为最初的反应形式, 而这一过程是比较缓慢的; 对于快杀稗, 二个氯原子和一个羧基减少了啉环上的电负性, 导致活性降低. 本研究测定的阿特拉津, 2,4-D 对 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数 (表 2) 与 1992 年 Haag 和 Yao 报导的数值^[9]相近. 近年来, 也报导了利用竞争动力学原理测定有机污染物与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率的其它方法. 如 Haag 和 Yao 利用竞争动力学在光-芬顿体系 (Photo-Fenton System) 测定了 25 种化合物与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率常数, 这些测定方法一般需要精密仪器如电子顺磁共振仪 (EPR), 还要同时监测竞争物和被测有机物的浓度. 本研究开发的方法只需一般分析仪器——分光光度计, 只监测竞争物 PNDA 的浓度, 具有简便、快速、重现性好的特点. 在 UV 照射下, 纯水中, 150min 内, 对不易水解、直接光解或挥发且水溶性较好 (水中溶解度 $>10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) 的农药, 在与 PNDA 浓度比例为 0—8 范围内, 测定其 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数, 获得了满意的结果.

表 2 农药与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数

Table 2 Rate constants for reactivity of pesticides with hydroxyl

农药	速率常数 ($\times 10^9 \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)		亨利定律常数 ($\text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	K_{oc}	农药	速率常数/ ($\times 10^9 \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)		亨利定律常数 ($\text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	K_{oc}
	测定值	文献值				测定值	文献值		
西维因	3.38		$<10^{-7}$	230	丁草胺	1.48		$<10^{-7}$	70.9 ³⁾
呋喃丹	2.18		$<10^{-7}$	<30	禾大壮	0.85			
MCPA	1.73		$<10^{-7}$	<30	阿特拉津	0.82	2.6 ²⁾		
2,4-D	1.61	5.0 ²⁾			Hexazinone	0.62		$<10^{-7}$	<30
敌稗	1.55				快杀稗	0.36		$<10^{-7}$	0 ³⁾

1) Worthing and Hance 1991; 2) Haag and Yao, 1992; 3) 本实验测定值.

2.2 实验室条件下, 农药降解速率及与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率的关系

西维因, 呋喃丹, MCPA, 丁草胺, Hexazinone 在室内模拟太阳光的光解反应器内、灭菌过滤的田水中, 测得的降解速率顺序与其 $\cdot\text{OH}$ 反应速率顺序是一致的 (图 4).

西维因与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率快 (图 3), 在田水中降解也快 ($T_{1/2} < 3\text{h}$); 相反, Hexazinone 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率很慢 (图 3), 在光解反应器中光照条件下, 也是相当稳定的, 实验期间几乎不降解.

上述农药在灭菌过滤田水中, 黑暗条件下的降解很慢.

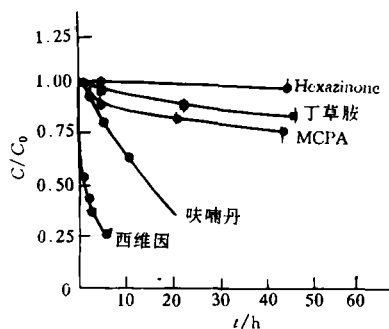


图 4 室内模拟太阳光条件下过滤灭菌田水中农药的持久性

Fig. 4 Simulated sunlight laboratory persistence of pesticides in filtered field water

2.3 水田条件下农药降解速率及 $\cdot\text{OH}$ 反应速率的关系

在中国天津郊区水田条件下, 测定了五种中国水田常用农药的降解速率 (图 5), 其中四种即西维因, 呋喃丹, MCPA, 快杀稗. 水田中降解速率顺序与其 $\cdot\text{OH}$ 反应速率顺序是一致的, 丁草胺表现出不一致. 在美国加州 Davis 水田条件下, 测定了四种美国水田常用农药即西维因, 呋喃丹, MCPA, Hexazinone 的降解速率 (图 6), 结果表明四种农药的田间降解速率顺序与其 $\cdot\text{OH}$ 反应速率顺序完全一致.

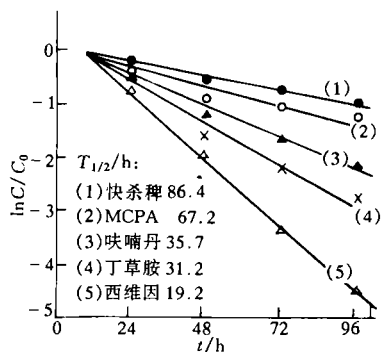


图 5 农药在稻田中的降解 (中国, 天津)

Fig. 5 Rice field degradation of pesticides (Tianjin, China)

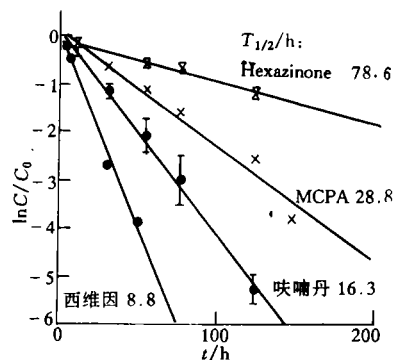


图 6 农药在稻田中的降解 (Davis, 美国)

Fig. 6 Rice field degradation of pesticides (Davis, USA)

在实验室挥发器中测定西维因, 呋喃丹, MCPA 和 Hexazinone 的挥发系数 (Henry's 定律常数) 均小于 $10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; 丁草胺, 快杀稗分别为 $8.03 \times 10^{-8} [3]$ 和 $3.87 \times 10^{-10} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} [7]$, 亦小于 $10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明上述农药在水体中不易挥发. 土壤吸附常数 (K_{oc}) 的文献值或实测值 (表 2) 表明它们与稻田底泥或有机质结合能力很弱. 这些农药在水体中的降解曾有报导, 西维因亦可进行直接光解, 在纯水中太阳光下光解, $T_{1/2}$ 为 63h^[10]; 呋喃丹在水田中降解, $T_{1/2}$ 为 67h^[11]; MCPA 水溶液在室内光解反应器和田间条件下, $T_{1/2}$ 分别为 17d 和 5d^[12]; Hexazinone 在 pH 8.1 的纯水中, 太阳光下 35d 后仍有 70% 没有光解^[13]; 快杀稗在 pH 8.0 纯水中, 室内光解反应器内, $T_{1/2}$ 为 41.1d, 加入 H_2O_2 可促进光解, 而在太阳光下 44d 不光解^[7]. 由上述结果推测, 在水体中降解速率, 西维因 > 呋喃丹 > MCPA > Hexazinone > 快杀稗. 与本实验室内及田间实验结果一致, 亦与本研究在 150min 内, 纯水中测得的与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率顺序吻合. 证明水体中与 $\cdot\text{OH}$ 的间接光解是这几种农药在田间降解的主要途径.

丁草胺在水体中的光解及水田中的归趋研究发现^[3], 室内光解反应器中, 丁草胺在纯水中, 光照和黑暗条件下都很稳定, 加入稀 H_2O_2 可促进光解 ($T_{1/2}$ 为 21d); 在灭菌过滤田水中, $T_{1/2}$ 为 18.5d, 似乎比 MCPA 降解慢, 这与室内实验结果是一致的. 但在田水中, 同样室内条件下, $T_{1/2}$ 为 8.8d, 在田间条件下, $T_{1/2} < 1\text{d}$. (本研究田间条件下, $T_{1/2}$ 为 1.3d), 推测微生物降解起重要作用, 也是造成田间降解速率与室内降解速率以及 $\cdot\text{OH}$ 反应速率不一致的重要原因之一.

同一种农药在美国加州稻田和中国天津稻田降解速率不同,西维因,呋喃丹,MCPA的半衰期,在美国分别为 8.8, 16.3, 28.8h (图 6); 在中国分别为 19.2, 35.7, 67.2h (图 5)。在美国要比在中国快一倍多。这两个地区稻田条件难于详细比较,单就稻田水中 $\cdot\text{OH}$ 产生因子和存在水平亦不相同。研究业已发现水体中 $\cdot\text{OH}$ 主要来源于 NO_2^- , NO_3^- , H_2O_2 和可溶性有机物的光解,以及还原金属(Fe, Cu等)与 H_2O_2 之间的芬顿反应(Fenton-type reactions), CO_3^{2-} 将减少水体中的 $\cdot\text{OH}$ ^[14], 因此,稻田中化肥(NO_3^-)和铜制剂(Cu^{2+})的施用及水的硬度(CO_3^{2-})将直接影响 $\cdot\text{OH}$ 存在水平,进而影响农药的降解速率。

3 小结

(1)本研究开发了一种测定农药与 $\cdot\text{OH}$ 反应活性的体系与方法,测得的反应速率常数与文献报导的数值相近,而较文献报导的方法简单、快速、重现性好。

(2)室内模拟太阳光的光解反应器中,与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率不同的五种农药在灭菌过滤的田水中,相对的降解速率与 $\cdot\text{OH}$ 相对反应速率是一致的。中国、美国田间实验结果表明,除丁草胺外,其余五种农药在水田相对降解速率与 $\cdot\text{OH}$ 反应的相对速率也是一致的,证明以 $\cdot\text{OH}$ 间接光解反应为主要降解途径的农药,只要测其 $\cdot\text{OH}$ 反应速率,即可预测其在水田中降解速率。

(3)本研究进一步确证 $\cdot\text{OH}$ 在农田水中对农药的降解起重要作用。不同地区农田水产生 $\cdot\text{OH}$ 的主要因子浓度不同, $\cdot\text{OH}$ 存在水平亦不相同,在评价农药在水体中的持久性时,应该考虑 $\cdot\text{OH}$ 的影响。

参 考 文 献

- [1] Buxton B V, Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref.*, 1988, **17**: 513—886
- [2] Draper W M, Solar Photooxidation of Pesticide in Dilute Hydrogen Peroxide. 1984, *J. Agric. Food, Chem.*, **32**: 231—237
- [3] Wang Yiru, Environmental Fate of Butachlor in Aquatic and Soil Systems. 8th IUPAC Inter. Congress of Pesti. Chem. Book of Abstracts. 1994, Vol. 1, p126
- [4] 王一茹等, 用键合硅柱和色谱技术分析水中快杀稗残留. 环境化学, 1992, **11** (1): 29
- [5] Crosby D G, Photodecomposition of 3-(*p*-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea (Monuron). *J. Agric. Food Chem.*, 1969, **17**: 1041—1044
- [6] Mackay D, Determination of Air-Water Henry's Law Constants for Hydrophobic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 1979, **13**: 333—337
- [7] 王一茹等, 新型除草剂快杀稗在水田环境中归宿的研究. 环境科学学报, 1992, **12** (3): 261
- [8] Kraljic I, *p*-Nitrosodimethylaniline as an OH Radical Scavenger Inradiation Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **26**: 2547—2550
- [9] Haag W, Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**: 1005—1013
- [10] Zepp R G, Rates of Direct Photolysis in Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.*, 1977, **11**: 359—366

- [11] Seiber J N, Loss of Carbofuran from Rice Paddy Water: Chemical and Physical Factors. *J. Environ. Sci. and Health*, 1978, **B13**: 131—148
- [12] Soderquist C J, Dissipation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic Acid (MCPA) in a Rice Field. *Pesticide Sci.*, 1975, **6**: 17—33
- [13] Rhodes R C, Studies with ^{14}C -Labeled Hexazinone in Water and Bluegill Sunfish. *J. Agric. Food. Chem.*, 1980, **28**: 306—310
- [14] Crosby D G, Hydroxyl Radicals in Natural Waters. 1993, Project No RP-5 Annual Report. p2—3

1996 年 7 月 5 日收到.

PESTICIDE REACTIVITY TOWARDS HYDROXYL RADICAL AND ITS RELATIONSHIP TO PERSISTENCE IN AQUATIC SYSTEMS

Wang Yiru Liu Changwu Niu Chengyu Liu Xiaowei Cai Luobao

(Institute of Agro-Environmental Protection, Tianjin, 300191)

Mabury S A Crosby D G

(Department of Environmental Toxicology, University of California, USA)

ABSTRACT

• OH is known to be the most reactive radical in photochemical process of pesticides in natural waters. A simple system was developed to determine the reactivity of pesticides towards hydroxyl, and the reaction rates of ten common rice pesticides in PRC and US have been measured by this system. PRC and US both measured the dissipation rates of several common pesticides in laboratory and in rice fields. Results indicated that an empirical relationship between pesticide persistence in sunlight natural waters and reactivity towards hydroxyl radical. This relationship would be useful to predict the fate and persistence of pesticides in waters.

Keywords: pesticide, reaction rate towards • OH, dissipation rate.