

◆ 研究与开发 ◆

阿维菌素光化学降解研究及其光稳定剂的筛选

宋伟杰, 路福绥*

(山东农业大学 化学与材料科学学院, 山东泰安 271018)

摘要:研究了光源波长、光照强度以及阿维菌素初始浓度对其光降解的影响,并系统考察了紫外吸收剂阿凡达、抗氧化剂BHT、光屏蔽剂纳米SiO₂和表面活性剂十二烷基硫酸钠对阿维菌素光降解的影响。结果表明:光源波长越短,光照强度越大,初始浓度越低,则阿维菌素的光解速率越高。紫外吸收剂、抗氧化剂及光屏蔽剂对阿维菌素光降解有显著抑制作用。

关键词:阿维菌素;光解;光源;光稳定剂;研究

中图分类号:TQ 450.1 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.02.006

Photodegradation of Abamectin and Screening the Photostabilizers

SONG Wei-jie, LU Fu-sui*

(College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Shandong Tai'an 271018, China)

Abstract: The photodegradation effects of light source wavelength, light intensity, initial concentration were studied in this paper. Then, the photodegradation functions of ultraviolet absorbent, antioxidant BHT, light screener SiO₂, surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) under different reaction conditions were analyzed. The results showed that the photolysis rate increased with the decrease of light source wavelength and initial concentration of abamectin. And there was a positive correlation between the light intensity and photocatalytic degradation rate. Ultraviolet absorbent, antioxidant, light screener, surfactant had obvious inhibition function on photocatalytic degradation.

Key words: abamectin; photodegradation; light source; light stabilizer; study

阿维菌素(abamectin)为十六元大环内酯化合物,具有杀虫、杀螨、杀线虫活性,其杀虫活性之强和杀虫谱之广具有划时代意义^[1-2]。阿维菌素自1985年上市以来,广泛应用于水稻、棉花、蔬菜等多种作物害虫的防治,在我国害虫防治体系中占据重要地位。阿维菌素对光解、水解及生物降解等因素敏感,因此其活性的发挥受到抑制,不仅使得田间持效期短,用药次数和单位防治成本增加,且还带来了巨大的环境风险^[3-5]。目前,关于阿维菌素在水中的光解动态及其原理的研究已有部分报道,但还需加强^[6]。本文通过一系列模拟实验,对阿维菌素光解规律和影响因素进行了探讨,着重分析和筛选出几种阿维菌素光稳定剂,为提高阿维菌素的利用效率提

供了科学依据。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

92%阿维菌素原药,山东绿霸化工股份有限公司;甲醇(分析纯),天津市凯通化学试剂有限公司;光稳定剂阿凡达(非离子表面活性剂),威尔(福建)生物有限公司;抗氧化剂BHT(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚),上海飞歌化学有限公司;纳米级SiO₂(分析纯),北京新星试剂厂;十二烷基硫酸钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

紫外-可见分光光度计(UV-2450),日本岛津公司;三用紫外分析仪,杭州齐威仪器有限公司;石

收稿日期:2016-09-20

基金项目:山东省科技发展计划项目(2013GZX20109)

作者简介:宋伟杰(1990—),男,山东省泗水县人,硕士研究生。研究方向:物理化学。E-mail:zhemswj@163.com

通讯作者:路福绥,男,山东省聊城市人,教授。研究方向:应用胶体化学。E-mail:1fs@sdau.edu.cn

英试管。

1.2 实验步骤

1.2.1 阿维菌素工作曲线的测定

阿维菌素的浓度可以通过紫外分光光度计测定溶液吸光度而计算得出。在200~400 nm波长范围内,绘制阿维菌素紫外吸收光谱。阿维菌素最大吸收波长为244.6 nm。以甲醇为溶剂将阿维菌素配制成1 g/L的标样母液,并稀释成所需浓度梯度的标样溶液。以质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,模拟得到的工作曲线为 $y=22.40068x-1.04852$, $r^2=0.99877$ 。结果表明,在一定范围内阿维菌素质量浓度与吸光度呈良好的线性关系。

1.2.2 阿维菌素在不同光源下的光解动力学

配制质量浓度为10 mg/L的阿维菌素甲醇溶液,准确移取3份30 mL该溶液于石英试管中,分别置于紫外灯(254 nm和365 nm)和黑暗条件下,处理后0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48 h测定溶液中残存的阿维菌素质量浓度。

1.2.3 阿维菌素在不同光照强度下的光解动力学

实验中通过调节灯距来改变光照强度。以波长为254 nm的紫外灯对10 mg/L阿维菌素甲醇溶液进行照射,调节灯距分别为25 cm和15 cm,测定阿维菌素的光解动力学。

1.2.4 阿维菌素不同初始浓度对光解速率的影响

分别配制质量浓度为5, 10, 15, 20 mg/L的阿维菌素甲醇溶液,然后置于紫外灯(254 nm)下照射处理,分别于处理0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48 h后测定溶液中残存的阿维菌素浓度。

1.3 添加物质对阿维菌素光解的影响

1.3.1 紫外吸收剂和抗氧化剂的影响

分别称取紫外吸收剂阿凡达和抗氧化剂BHT 250 mg,用甲醇定容至50 mL,即得质量浓度为5 g/L的吸收剂和抗氧化剂标样溶液。分别吸取1 g/L阿维菌素母液1 mL于100 mL容量瓶中,分别加入0.5 mL、1 mL、1.5 mL不同光稳定剂标样溶液,再用甲醇定容至刻度线,然后置于紫外灯(254 nm)下照射处理,分别于处理0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48 h后测定溶液中残存的阿维菌素浓度。

1.3.2 光屏蔽剂和表面活性剂对阿维菌素光解的影响

吸取2份1 g/L阿维菌素母液1 mL于100 mL容量瓶中,分别加入0.1 g十二烷基硫酸钠、0.1 g纳米级二氧化硅粉末,再用甲醇定容,然后置于紫外灯(254 nm)下照射处理,分别于处理0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 24,

48 h后测定溶液中残存的阿维菌素浓度。

2 分析与讨论

2.1 不同光源对阿维菌素光解的影响

以波长为254 nm的紫外灯对10 mg/L阿维菌素甲醇溶液进行照射,得到的动力学方程为 $C_t=7.43776e^{-0.2136t}$,半衰期 $T_{1/2}=3.24$ h。而以365 nm紫外灯照射时,吸光度随时间变化见表1。

表1 365 nm紫外灯照射下阿维菌素光解情况

时间/h	0.5	1	2	4	8	12	24	48
吸光度	0.998	0.993	0.995	0.983	0.952	0.968	0.956	0.954

在365 nm紫外灯照射下,阿维菌素溶液48 h内吸光度变化不大。由以上实验结果可以得出,波长越短,越有利于阿维菌素光降解。这是由于阿维菌素在240~270 nm处有较强吸收。通常情况下,对于同一种农药的光降解,光波长越短越有利于光降解。张卫等^[5]分别以254, 308和365 nm紫外灯进行照射,模拟得到阿维菌素半衰期随波长增大而增大。实验中,我们还发现在不同透光介质下农药的光解速率不同。将阿维菌素溶液放在具塞普通玻璃试管中置于太阳光下照射,72 h内阿维菌素溶液的吸光度基本不变。刘毅华等^[7]发现,在不同光源和透光介质下,水溶液中三唑酮的降解能力从大到小顺序为石英试管+高压汞灯、玻璃试管+高压汞灯。这主要是由于盛有反应液的石英试管可以将照射光全部透过,而玻璃通常会吸收300 nm以下的紫外线全部吸收,同时还会对其他波长的光有一定的吸收作用。

2.2 不同光照强度对阿维菌素光解的影响

以波长为254 nm的紫外灯对阿维菌素溶液进行照射,调节灯距分别为25 cm和15 cm,实验结果如表2所示。

表2 不同光照强度对阿维菌素光解的影响

灯距/cm	降解动力学方程	相关系数	速率常数	半衰期/h
25	$C=9.84044e^{-0.1088t}$	0.995	0.1088	6.37
15	$C=7.43776e^{-0.2136t}$	0.994	0.2136	3.24

由上表可以得出,随着光照强度增加,阿维菌素的光解速率逐渐增大。这主要是由于阿维菌素分子在单位时间内吸收了更多的光电子,导致其化学结构发生了变化,使光解过程加快。通常情况下,在一定光照强度范围内,农药的光解速率会随着光照强度增加而加大。张卫等^[5]分别以1 800, 4 800, 7 200和11 000 lx模拟太阳光对阿维菌素水溶液进行照

射模拟得到的半衰期分别为19.64 h、15.37 h、11.55 h、3.85 h。

2.3 初始浓度对阿维菌素光解的影响

不同初始浓度对阿维菌素光解的影响见表3。

表3 不同初始浓度对阿维菌素光解的影响

初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	降解动力学方程	相关系数	速率常数	半衰期/h
5	$C=5.1381e^{-0.2853t}$	0.995	0.2853	2.43
10	$C=10.7834e^{-0.1397t}$	0.996	0.1397	4.96
15	$C=15.4976e^{-0.1071t}$	0.996	0.1071	6.47
20	$C=20.1311e^{-0.1062t}$	0.997	0.1062	6.52

由上表可以得出:在一定初始浓度范围内,阿维菌素的光解过程符合一级动力学规律。随初始浓度的增大,阿维菌素的光解速率逐渐减小。在一定光照强度条件下,阿维菌素的初始浓度越高,即溶液中阿维菌素分子平均接收的光能减少,发生降解的几率减少,所以光解速率越小。且阿维菌素光解反应比较复杂,其降解过程中产生的许多中间代谢产物会与母体竞争光子,从而降低母体吸收光子的量子效率^[1]。邹雅竹等^[8]对咪鲜胺在水中的光化学降解进行研究。结果显示,浓度越大,光解速率越慢。郑和辉等^[9]对乙草胺在水中的光化学降解动态进行了研究,结论也符合这个规律。

2.4 不同添加物质对阿维菌素光解的影响

分别以254 nm紫外光对阿维菌素溶液(添加物质分别为不同浓度的紫外吸收剂阿凡达、抗氧化剂BHT,以及光屏蔽剂纳米SiO₂、表面活性剂十二烷基硫酸钠)进行照射,实验结果如表4所示。

表4 添加物质对阿维菌素光解的影响

添加物质	添加量/(mL g)	降解动力学方程	相关系数	速率常数	半衰期/h
阿凡达	0.5	$C=7.5030e^{-0.2023t}$	0.995	0.2023	3.42
	1.0	$C=7.9725e^{-0.1447t}$	0.993	0.1447	4.79
	1.5	$C=9.3429e^{-0.0702t}$	0.986	0.0702	9.88
BHT	0.5	$C=10.4228e^{-0.1433t}$	0.985	0.1433	4.83
	1.0	$C=10.5225e^{-0.1285t}$	0.962	0.1285	5.39
	1.5	$C=9.8563e^{-0.0611t}$	0.991	0.0611	11.34
纳米SiO ₂	0.1	$C=7.9127e^{-0.0598t}$	0.993	0.0598	11.59
十二烷基硫酸钠	0.1	$C=7.2869e^{-0.1487t}$	0.992	0.1487	4.66
空白对照		$C=7.4378e^{-0.2136t}$	0.996	0.2136	3.24

由上表可以得出:相比空白对照,上述添加物质对阿维菌素光解过程均起到抑制作用。纳米SiO₂是一种光屏蔽剂,具有极强的紫外光屏蔽作用。表面活性剂十二烷基硫酸钠对光吸收有竞争作用,在240~270 nm处有一定的紫外吸收,因此,对农药光

解具有一定的抑制作用。添加紫外吸收剂阿凡达或抗氧化剂BHT,则可以明显抑制阿维菌素的光解过程,在一定浓度范围内,抑制效应与紫外吸收剂或抗氧化剂的添加量成正相关,并且抗氧化剂BHT对阿维菌素光分解的抑制作用大于同等添加量下的紫外吸收剂阿凡达。紫外吸收剂的抗光解机制实质上是与农药分子竞争光子,阿凡达在200~350 nm波长范围内均有较强的吸收谱,能较好涵盖阿维菌素的紫外吸收范围(200~270 nm),因此具有良好的抗光解效果。抗氧化剂BHT也对阿维菌素有抗光解作用,这可能与氧化作用是阿维菌素的主要光解机制有关。研究表明,阿维菌素的光分解是由氧化和紫外光引起,空气中的氧气受到紫外光等能量和代谢激发,处于高能态,具有非常强的氧化活性,活性氧分子形成活性氧自由基,从而引起阿维菌素氧化降解^[3]。需要说明的是,紫外吸收剂或抗氧化剂并非添加量越大越好,超过一定范围后,抗光解效果反而会变差。卢向阳等^[10]对那他霉素在水中的光化学降解进行了研究,发现紫外吸收剂MV-234、MV-531和SiO₂的添加量并非越高效果越好,这可能是由于过高的添加量会使光稳定剂在水中分散性下降,从而引起固体有效成分析出。

3 结论与讨论

阿维菌素属于易光解农药,不合理的使用会使其达不到应有的防治效果。研究发现,在所有的光源中,紫外光对阿维菌素光解的作用最大。本文首先研究了紫外光的辐射波长、光照强度和阿维菌素初始浓度对光解速率的影响。实验结果表明,辐射波长越短,光照强度越大,越有利于农药的光降解,而且阿维菌素的降解速率随初始浓度的增大而减小。目前提高农药光稳定性的主要方法是加入抗光解物质。紫外吸收剂通过与农药分子竞争光子,取得良好的抗光解效果,其吸收谱能比较好地涵盖农药紫外吸收范围。根据不同农药光解机制不同,选择不同抗光解物质,如阿维菌素主要是氧化光解,所以抗光解剂BHT效果往往更好。

参考文献

- [1] 徐汉虹,梁明龙,胡林.阿维菌素类药物的研究进展[J].华南农业大学学报.2005,26(1):1-6.
- [2] 杨会荣,李学德,罗水明,等.阿维菌素在水溶液中的光化学降解(下转第56页中)

表3 药剂对桃蚜田间试验结果

药剂处理/(mg·L ⁻¹)	药前基数/头	药后 1 d		药后 3 d		药后 7 d		药后 14 d	
		减退率/%	防效/%	减退率/%	防效/%	减退率/%	防效/%	减退率/%	防效/%
10%吡虫啉 WP 50	532.00	98.12	98.24 a	99.00	99.31 a	99.25	99.43 a	99.56	99.61 a
50%吡蚜酮 WG 50	593.00	46.63	45.55 b	98.03	98.07 a	98.31	98.29 a	95.67	95.53 a

3 讨论

蚜虫是世界性的重要害虫,其种类多,分布广,寄主作物多,危害大。蚜虫吸取植物汁液,引起叶片皱缩、卷曲,影响作物生长。此外,其在迁飞寻找寄主植物时要反复转移尝食,因此会传播多种植物病毒病,造成更大的危害。蚜虫繁殖能力强,常危害苹果、梨、桃、李、杏等果树,棉花、茶树、蔬菜、药材等经济作物以及粮食作物。其发生量大,防治难度较大。

吡虫啉为新烟碱类杀虫剂,具有触杀、胃毒作用,且具有良好的根部内吸活性。害虫接触药剂后,中枢神经正常传导受阻,使其麻痹死亡。吡蚜酮作用机理独特,对多种作物上的刺吸式口器害虫表现出优异的防效。施药后蚜虫几乎立即产生口针阻塞效应,停止取食,并最终饥饿致死,且这种过程不可逆转^[4]。

田间试验结果表明,烟碱乙酰胆碱受体激动剂

吡虫啉的速效性略优于昆虫摄食阻滞剂吡蚜酮,但2种药剂对3种蚜虫均表现出很好的防治效果,且持效期在14 d以上。鉴于蚜虫繁殖速度快、抗药性强的特点,在实际生产中,当蚜虫发生达到防治指标时即刻用药,视蚜虫发生情况进行2次防治,以确保防治效果。同时注意交替轮换使用不同种类和剂型的杀虫剂,以延缓蚜虫抗药性的产生。

参考文献

- [1] 罗华元,濮祖芹. 蚜虫与蔬菜病毒流行的关系及阻断蚜虫传毒的途径[J]. 云南农业大学学报, 1991, 6 (4): 235-240.
- [2] 周晓静,白素芬,李欣,等. 蜜露检测法在转基因棉抗蚜性指标中的应用[J]. 河南农业大学学报, 2012, 46 (1): 53-57.
- [3] 林星华,胡小敏,王云虎,等. 捕杀特·黄板对大棚番茄蚜虫及蚜传病毒病的防治效果[J]. 西北农业学报, 2011, 20 (3): 199-202.
- [4] 顾林玲. 5种防治稻飞虱药剂的发展研究[J]. 现代农药, 2014, 13 (3): 5-10. (责任编辑:顾林玲)

(上接第23页)

[J]. 安徽农业科学, 2009, 37 (26): 12686-12688.

- [3] 张小军,王海涛,张宗俭,等. 界面聚合法制备阿维菌素微胶囊悬浮剂[J]. 现代农药, 2011, 10 (4): 24-26.
- [4] 吴传万,杜小凤,王伟中,等. 阿维菌素光分解及其光稳定剂的筛选[J]. 农药, 2006, 45 (12): 828-833.
- [5] 张卫,林匡飞,虞云龙,等. 农药阿维菌素在水中的光解动态及机理[J]. 生态环境学报, 2009, 18 (5): 1679-1682.
- [6] 郝勇斐,汪明,潘保良. 阿维菌素类药环境毒理学研究进展[J]. 中

国兽医杂志, 2008, 44 (11): 56-58.

- [7] 刘毅华,杨仁斌,郭正元,等. 三唑酮在水中的光化学降解及其影响因素[J]. 农村生态环境, 2005, 21 (4): 68-71.
- [8] 邹雅竹,龚道新. 咪鲜胺在水中的光化学降解研究[J]. 农药科学与管理, 2006, 27 (2): 27-30.
- [9] 郑和辉,叶常明,刘国辉. 乙草胺在水中的光化学降解动态研究[J]. 农药科学与管理, 2001, 22 (6): 12-13.
- [10] 卢向阳,刘伟成,卢彩鸽,等. 6种光稳定剂对那他霉素抗光解的影响[J]. 农药, 2011, 50 (8): 570-572. (责任编辑:柏亚罗)

(上接第53页)

量增加,生产成本亦会提高,且会给生态环境造成一定压力。因此,在使用上述药剂防治白粉病时,应抓住防治适期。在发病初期使用,可适当降低杀菌剂用量,保证较理想的产出与投入比,降低对环境的压力。

供试5种药剂均为三唑类杀菌剂。该类杀菌剂对子囊菌亚门、担子菌亚门和半知菌亚门的病原菌均有活性,其影响麦角甾醇生物合成,使菌体细胞膜功能受到破坏,抑制菌丝生长,孢子形成。三唑类杀菌剂除具有杀菌活性外,许多品种还具有植物生长调节作用,可促进作物的生长发育^[5]。该类杀菌剂作用位点单一,长期大量使用会使病原菌产生一定的抗药性。为了延缓抗性发展,应采用三唑类杀菌剂

品种与其他作用机理的杀菌剂轮换使用,也可采用其与其他品种的复配制剂喷施。

参考文献

- [1] 吉用铨,陆晓峰,孙春来. 5种杀菌剂防治小麦白粉病田间试验初报[J]. 现代农药, 2012, 11 (3): 51-53.
- [2] 陈芳. 武隆县小麦白粉病的发生原因及防治对策[J]. 南方农业, 2012, 6 (10): 43-44.
- [3] 李俊芳. 小麦白粉病发生的气象条件与防治措施[J]. 现代农业科技, 2012 (14): 126.
- [4] 周益林,段霞瑜,盛宝钦. 植物白粉病的化学防治进展[J]. 农药学报, 2012, 3 (2): 12-18.
- [5] 白林,张应年. 三唑类化合物的杀菌活性和植物生长调节作用[J]. 甘肃高师学报, 2000, 5 (2): 51-55. (责任编辑:顾林玲)