

光诱导下农药的化学转化及其环境意义

王一茹 刘长武 蔡罗保 李治祥

(农业部环境保护科研监测所)

摘要 农药在光诱导下进行的化学转化是重要的非生物转化途径,其过程和产物对农药药效、代谢、毒性及环境影响重大。近年来,在国外已成为十分活跃的研究领域。本文着重论述农药环境光化学基本概念,主要光化学反应类型及光诱导下农药化学转化的环境意义。

关键词 农药;直接光解;间接光解;光化学反应。

农药在环境中的转化包括生物转化和非生物转化。前者是农药在生物体内代谢和降解;后者是农药在非生物因素如光、热、空气等影响下进行的降解。在非生物因素中,光是最重要的。光对化学反应的影响在我们周围处处可见,但是,光在环境化学中的作用是近二十年才被认识的。通过实验室观察,人们已经认识到农药光化学转化的重要性。但是在环境中进行详细考证只是最近一些年的事。当前,随着农药环境化学领域的深入研究,农药光化学转化在国外已成为十分活跃的研究领域。我国在这方面的工作还刚刚开始,为推进这方面的研究,本文就农药环境光化学基本概念,主要光化学反应类型加以论述,并举例说明光诱导下农药化学转化的环境意义。

一、农药环境光化学的基本概念

农药在光诱导下进行的化学转化亦称农药光解。农药(或其它物质)分子必须吸收适当波长的光能呈激发状态后,才能进行光化学反应。在自然环境中太阳的发射光谱较宽,但到达地球表面最短波长为 286.3nm^[1], 286.3nm 以下波长的光几乎完全被大气中的臭氧层吸收。太阳光中的紫外光(290~450 nm)极易被农药分子吸收;在光化学反应物

质存在条件下,发生强烈的光化学反应。光化学反应物质普遍存在于自然环境中。如天然水中的氧、亲核剂 OH^- 以及有机还原剂^[2];在空气中,含有丰富的氧及其他氧化剂,也含有一定水分和少量还原剂。土壤中亦存在进行光化学反应所必需的物质,但紫外光难于穿透土壤,农药光解只能发生在土壤表面^[3]。因此,对于水中、空气中或物体表面(如叶、植株和土壤)上的农药,光解就成为一个非常重要的降解途径。

农药光解就其光化学转化的过程分为直接光解和间接光解。农药分子吸收光能呈激发状态后与周围环境光化学反应物质作用,称直接光解。在纯水或饱和烃中,农药进行的光化学转化是直接光解^[4]。当环境中存在的某些物质吸收光能呈激发状态再诱发一系列农药参与的反应,称间接光解。本身不吸收太阳光的农药进行的光化学转化都是间接光解^[4]。间接光解包括光敏化光解(sensitized photodegradation)和光诱导降解(photoinduced degradation),前者为激发供体(光敏剂)把激发能量传递给受体分子(农药),农药即可进行光化学转化;后者是农药同光化学过程生成的中间体进行反应而降解的过程^[5]。天然光敏剂如丙酮、鱼藤酮、色氨酸、腐殖质等广泛存在于植物、土壤和水中。叶绿素是良

好的光敏剂,它对除虫菊素的光解有催化作用。农田水或土壤中有多种光敏剂参与农药光解作用。光诱剂如二乙基苯胺、二苯基胺、三苯基胺都可以诱发农药降解。

二、主要的光化学反应类型

农药光解就其光化学反应类型分为光氧化、光水解、光还原,分子重排和光异构化,光亲核取代等。

光氧化(photooxidation)是重要的光解过程。对硫磷、杀螟松、地亚农、倍硫磷、甲拌磷等硫逐型磷酸酯可进行光氧化反应。虫丙磷、禾大壮等农药分子中的硫醚键可光氧化生成亚砷和砷。禾大壮在实验室,纯水中对紫外光是稳定的。在田间,阳光下可迅速光解。研究表明,禾大壮虽然不能从阳光中吸收足够能量进行光解,但自然水中含有色氨酸、过氧化氢、促进了禾大壮的光氧化反应^[6]

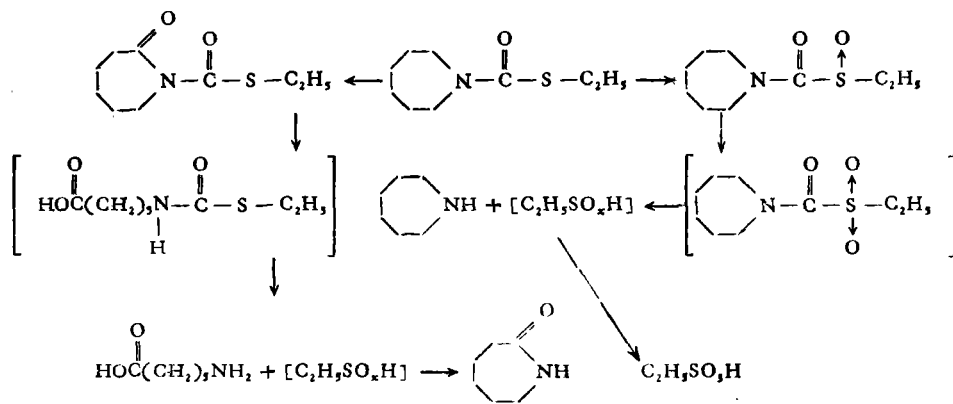
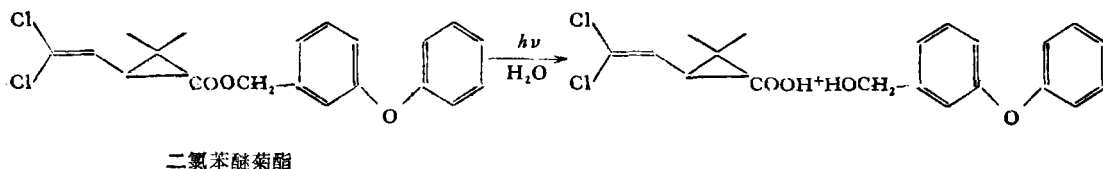


图 1 色氨酸存在下禾大壮在水中光解



二氯苯醚菊酯

图 2 拟除虫菊酯的光解之一(酯键断裂)

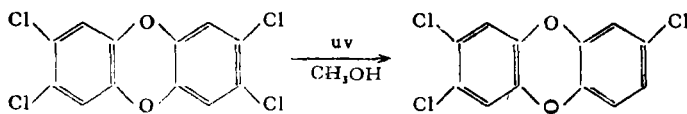


图 3 TCDD 在有机溶剂中的光解

(图 1). 芳甲基亦可光氧化,如杀螟松在非极性溶剂中(己烷),苯环上甲基氧化为羰基;在极性溶剂(甲醇)中则氧化为羧基。

光水解反应(photohydrolysis).许多有酯键或醚键农药在紫外光下有水或水气存在时发生光水解反应。水解部位往往发生在最具有酸性的酯基上。对硫磷和苯硫磷光水解生成对硝基酚。N-甲基氨基甲酸酯化合物

光水解为相应的酚。除草醚水悬浮液光水解使醚键断裂分解为 2,4-二氯酚和对硝基酚。拟除虫菊酯在光照下酯键断裂^[7]。(图 2)

光还原反应(photoreduction).带氯原子农药可进行还原脱氯。如二氯苯醚菊酯在光照下生成一氯苯醚菊酯。TCDD(2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英)为苯氧类除草剂中高毒的痕量杂质。其纯品对光稳定。而在有

机溶剂中,其环上的氯原子能逐步被氢取代,光还原成低毒产物。(图3)

分子重排和光异构化 (rearrangement and photoisomerization). 狄氏剂吸收光能后形成光化狄氏剂,这是分子内重排过程^[7](图4)。其他环戊二烯类杀虫剂如艾氏剂、七氯等亦可进行类似的光化学反应。

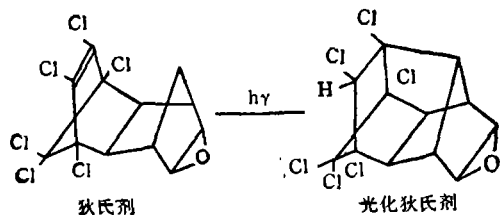


图4 狄氏剂转化为光化狄氏剂

光异构化总是形成对光更加稳定的异构体。六六六异构体在水溶液中对光的稳定性按下列顺序递增,丙体<乙体<丁体<甲体,所以光照时在水溶液中有微量其他异构体向甲体转化。有机磷农药的光异构化主要是分子中的硫逐型(P=S)转化为硫赶型(P-S),如对硫磷的芳基异构化和乙基异构化(图5)。

紫外光可诱发顺反异构化作用。速灭磷易受光催化异构,不论从顺式或反式速灭磷出发,紫外光照射后都变成顺式约30%,反式约70%的混合物^[7](图6)。

二氯苯醚菊酯,溴氰菊酯等带有环丙基的拟除虫菊酯的光化学反应主要是顺式和反

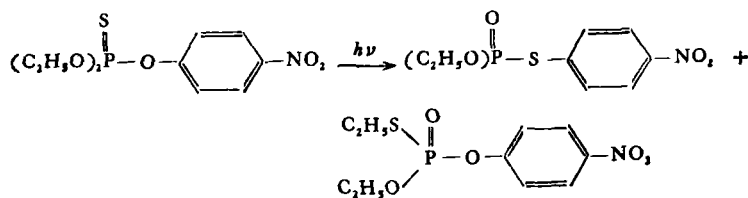


图5 对硫磷的光异构化

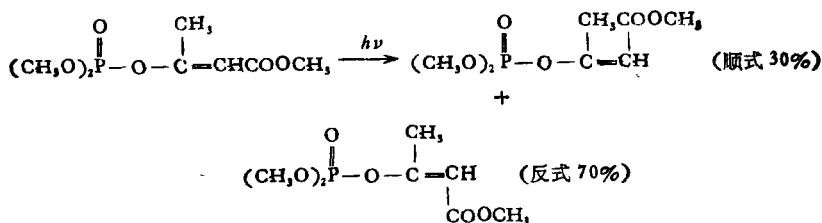


图6 速灭磷的光异构化

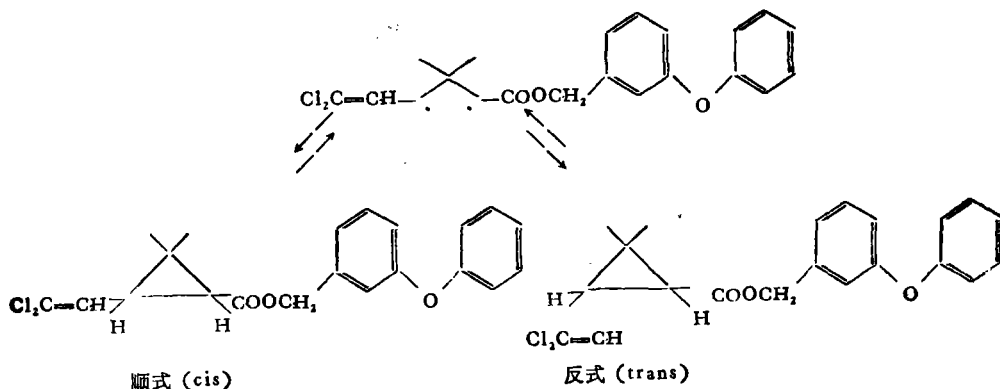


图7 拟除虫菊酯的光解之二(异构化)

式异构化。二氯苯醚菊酯在各种溶剂中可进行互变异构,其异构化速度为水中>乙烷>甲醇.光照下,不论是顺式或反式,首先1、3-环丙烷断裂,然后断裂的环丙烷又闭环而异构化^[7](图7)。

光亲核取代反应(photocleophilic Replacement)。农药分子芳香环上氯原子能被羟基光亲核取代。如2,4-D水溶液在紫外光下,主要光化学反应是环上氯原子逐步被羟

基取代^[8]。五氯酚在水中光解首先是邻位、间位和对位氯原子被羟基光亲核取代生成二元酚,进一步氧化成醌,环破裂生成2、3-二氯马来酸,马来酸吸收紫外光再进一步光解成无机物^[9]。起始的光亲核取代反应是五氯酚光解的关键(图8)。

此外,农药还可以同环境中其它污染物进行光化学交互反应,称为光结合反应(photochemical corporation)。这类环境污染物有聚环

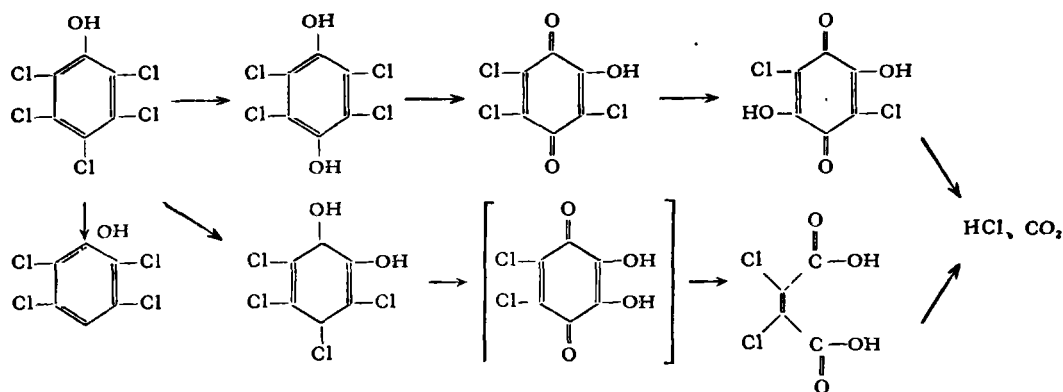


图8 五氯酚在水中($\text{pH} = 8$)的光解

芳香烃、氯代苯、PCBs等^[9]。

三、光诱导下农药化学转化的环境意义

以上列举了农药的主要光化学反应类型。这些反应及其产物将对环境产生各种影响,主要有以下几方面:

1. 农药光解其产物的生物活性增强

一般光氧化或光异构化反应产物生物活性增加。如含硫醚键的农药在光照下生成亚砷和砷,其生物活性加大;光化狄氏剂对某些蝇类的毒效高于狄氏剂。硫代磷酸酯类杀虫剂的光异构产物对胆碱酯酶抑制作用增强。

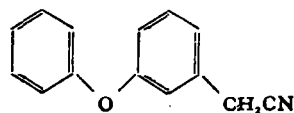
2. 降低其生物活性和对哺乳动物毒性

萘乙酸(NAA)是一种广泛应用的植物生长调节剂。实验室研究表明^[10] NAA在水溶液中迅速光解生成邻苯二甲酸和萘甲酸而失去活性。为避免这一现象发生,应在下午或

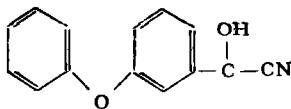
晚上施用 NAA; 且需盛入不透光的容器中,以免在贮运中光解失效。又如高毒的环境污染物 TCDD 可迅速进行光还原反应,生成低毒产物。

3. 光解产物对哺乳动物或环境生物的毒性增强

光解产物对哺乳动物毒性增强的例子很多。如对硫磷在田间条件下,植物表面、尘埃表面及对硫磷蒸汽中可光氧化为毒性更高的对氧磷^[11]。虽然对氧磷可继续进行光水解,但在叶面上、尘埃和空气中积累的数量足以有害操作人员,造成接触或呼吸中毒^[12],所以,在果园喷撒农药后,规定“再进入”期限。又如,速灭菊酯的光解产物



与



因含氰基毒性增强。此外,有些光解产物对目标生物活性降低了,对环境生物毒性却增大了。如西维因的光解产物 1-萘酚对水生软体动物毒性极大。

到目前为止,研究工作者和社会公众的注意力较多集中在农药光化学转化的不利影响方面;农药光解失效,影响防治效果而不得不增加施药次数,提高化学防治的成本;光解产物对哺乳动物和环境生物毒性增大,以及由于环境中危险品增加而加重了环境监测任务等等。近年来,随着对农药光化学理论的深入研究,人们开始注意到如何利用农药的光化学转化,为开发新农药服务;为安全、合理使用农药,防治污染,保护环境服务。

美国 Illinois 大学研制了一种新型杀虫剂把阳光变成杀死害虫的死光^[13]。这种杀虫剂是一种简单的氨基酸,可促进昆虫细胞中产生某种化学物质。在阳光下,由于昆虫体内生化物质不平衡而激起链锁反应,使昆虫的细胞膜破坏,导致痉挛,在几秒钟内死亡。它的应用范围广且不产生抗性,对人类和动物无害,可生物降解。这组研究人员还开发了一种激光除草剂,其除草机理与上述相似,也是利用阳光杀灭杂草。

美国加州大学环境毒理系 Crosby 教授正在研究利用农药的光化学反应,设法控制农药光解,以缩短其在环境中的残留,甚至用光解手段消除农药残留,保护环境。该实验室在施用禾大壮、杀草丹的水田中加入氧化剂 ZnO 和 TiO₂, 促进除草剂在水田中的光解,使之在发挥除草作用后尽快分解。解决这两种除草剂在施用盛季污染加州灌渠及地表水系,造成鱼死及饮用水异味问题^[14]。二甲四氯是大量施用于加州水田的除草剂。多年来,喷雾剩余的药液以及洗刷喷雾器具、包装瓶的废水都倾倒入河塘、沟渠

中,污染了地表水。这个实验室进行了用光解治理污染的研究。阳光下,加入漂白粉(5%高氯酸钠水溶液)来加速二甲四氯的光解。研究表明,阳光下,加入适量的漂白粉(漂白粉与除草剂摩尔比为 10:1~15:1)在 4 小时之内,二甲四氯完全降解为小分子产物包括二氧化碳、酸及挥发氯代烃。7~10 加仑的漂白粉可以分解 20 加仑的二甲四氯废液^[15]。这些研究为利用太阳光这一廉价的能源,治理污染,保护环境,探索了一条新的途径。如前所述,高毒的环境污染物 TCDD 在阳光下,有机溶剂存在时可加速光解。1976 年在意大利 Seveso 地区一次事故中,Givandan 公司利用这一特性,喷洒氢的供体橄榄油等加速了农田和建筑物上 TCDD 的光解,治理了污染。Velsicol 化学公司使用人造紫外灯有效地清除了越南战争中施用除草剂造成的 TCDD 污染^[16]。

利用农药的光化学反应,有目的地设计和改变其化学结构或剂型,使其具有适当的光稳定性,在充分发挥药效后迅速降解;利用光解治理农药污染,这些都为农药光化学转化的研究开辟了新的应用前景。除此之外,农药直接光解产物常常与生物代谢产物相同,农药光解研究可以初步推测农药生物代谢途径,为农药代谢提供参考资料。这也是当今人们热衷于农药光解研究的一个重要原因。

参 考 文 献

- [1] Choudhry, G.G., Roof, A.A.M. and Hutzinger, O. *Toxicol. Environ. Chem.* **2**, 259(1979).
- [2] Crosby, D.G., *Adv. in Chem. Ser.* **111**, 173 (1972).
- [3] Crosby, D.G., *Herbicides: Physiology, Biochemistry, Ecology* (L.J. Audus, ed), P. 65, Academic Press, London, 1976.
- [4] Miller, G. C. and Zepp, R.G., *Residue Reviews*, **85**, 89(1983).
- [5] Choudhry, G.G., Websters, G. R. B., *Residue Reviews*, **96**, 79(1985).
- [6] Crosby, D. G., *Adv. in pesti. Sci.*, Part3, P. 568, 1979.
- [7] 张宗炳等,杀虫药剂的环境毒理学,第 103 页,农业出版社,北京,1989.

- [8] Crosby, D.G. and Tutass, H.O., *J. Agr. Food Chem.*, **14**, 596(1966).
- [9] Wong, A. S. and Crosby, D. G., *Chemistry Pharmacology and Environmental Toxicology*, Plenum Press, New York, 1978.
- [10] Crosby, D.G. and Tang, C-S., *J. Agr. Food Chem.*, **17**, 1291(1969).
- [11] Joiner, R.L. and Baetcke, K.P., *J. Agr. Food Chem.*, **21**, 391(1973).
- [12] Spear, R.C. et al., *J. Agr. Food Chem.*, **23**, 808(1975).
- [13] San Francisco Chronicle **1**, 19(1988).
- [14] Draper, R.B and Crosby, D.G., *Amer. Chem. Soc.*, Chapter 18, (1987).
- [15] Blankinship, M.S. and Crosby, D. G., *Amer. Chem. Soc.*, Los Angeles, CA, 1988.
- [16] Crosby, D.G., *ACS Symposium Ser.*, **73**, (1978).

(收稿日期: 1990 年 7 月 16 日)

温室效应对气候和农业的影响

高素华 潘亚茹

(国家气象局气象科学研究所)

摘要 本文综述温室效应及因氮氯碳化合物的增加使平流层臭氧减少紫外辐射增加对气候和农业的影响, 介绍低层空气二次污染物臭氧增加的影响。

关键词 温室效应; 气候; 农业; 影响。

一、温室气体增加对气候和环境的可能影响

1. 温室效应使未来气候变暖

根据 1958 年以来有关 CO_2 的逐日观测数据, CO_2 浓度在逐年上升^[1]。1958 年约为 315ppm, 1985 年上升到 345ppm, 平均每年增加 1ppm 以上, 目前约达 350ppm。因此, 大多数科学家认为到下世纪中期大气中 CO_2

浓度可能达到本世纪 (300ppm) 的两倍 (600ppm)。多数研究表明, 当 CO_2 浓度增加一倍时, 近地面层平均温度大约变化 3°C , 高纬地带增温更强, 和现在近地面层的温度相比, 温差可达 4°C 以上 (表 1)^[2]。冬季增温更为显著, 1989 年赵宗慈用美国大气环流模式输出数据计算了当大气中 CO_2 倍增时我国年平均气温将升高 2.69°C (表 2)^[3], 西南升温幅度最大为 3.04°C , 华南最小为 2.42°C 。冬季升温

表 1 大气中 CO_2 浓度倍增时近地面层平均温度、7 月份的平均温度、大陆上的总降水量以及植物群落生产力的纬度变化

项目	纬度							
	北 纬 (度)							
	0—10	10—20	20—30	30—40	40—50	50—60	60—70	70—80
近地面层平均温度的变化($^\circ\text{C}$)	1.7	2.0	2.5	3.1	3.8	4.3	5.2	6.8
最热月平均温度的变化($^\circ\text{C}$)	1.3	-0.5	0.0	1.3	2.3	3.8	4.8	12.4
总降水量的变化 (mm/a)	—	100	140	30	-10	100	90	130
生产力的提高(%)	7	45	35	19	30	68	130	200

ru, Liu Chang-wu, Cai Luo-bao, Li Zhi-xiang: *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(2), 1991, pp. 68—73.

Photochemical transformation of pesticides is an important non-biological process, in which the pesticide efficacy, catabolite, toxicity and environmental impact are significantly affected. In recent years, this subject has become an active research project. This article reviews the basic concepts of environmental photochemistry of pesticides, main photoreaction and the implication of light-induced transformation.

Key Words: pesticide, photolysis, photoreaction.

Greenhouse Effects on Climate and Agriculture. Gao Su-hua, Pan Ya-ru (Academy of Meteorological Science, State Meteorological Administration, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(2), 1991, pp. 73—76.

This article introduces some knowledge of global greenhouse effect caused by increasing emissions of the gases CO, CFCs etc. Depletion of ozone in the stratosphere and increase of ultraviolet radiation will bring about the impact on climate and agriculture, meanwhile increasing ozone in low atmospheric layer would cause yield decreasing.

Key Words: greenhouse effect, climate, agriculture.

Comprehensiv Evaluation of Agro-Natural Environmental Quality: A Case Study in Chongqing City. Zhang Jian-guang (Department of Geography, Southwest China Normal University, Chongqing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(2), 1991, pp. 77—81.

A comprehensive and quantitative method for evaluating agro-natural environmental quality has been presented in this article, in which an attempt has been made in discussing the evaluation principles, models, quantification of parameters, allocation of weights etc. As the method applied to a case study in Chongqing, the result showed its high feasibility.

Key Words: agricultural environmental quality, natural environment, evaluation, quantification.

A Study on Zooplankton in the Wastewater Containing Silver. Chen Yuan-gao (Nanjing Institute of Geography and Limnology, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(2), 1991, pp. 81 - 85

Zooplanktonic crustacea in some water bodies containing silver in Wuxi Cinefilm Factory was investigated. According to the seasonal sample analysis, there are 3 species in the balance pool, 7 species in the oxidizing ditch, 10 species in the oxidizing pond, 11 species in the inlet to

the Taihu Lake. The changes of silver concentrations in the waters have caused the differences of species composition, dominant species and biomass. Correlation between species amount, biomass and silver concentration appears negative. *Moina macrocopa*, *Diaphanosoma leuchtenbeganum*, *Thermocyclops taihokuensis*, *Mesocyclops leuckeri* are considered to be the dominant species. According to the analysis of samples collected up *Moina macrocopa* in the wastewater, its silver content is 101.5 ppm(DM). When the wastewater was purified with water hyacinth, zooplankton species, amounts and biomass would have an apparent change. Their order is as follows: on water hyacinth root > in wastewater below the hyacinth > in wastewater without the hyacinth.

Key Words: wastewater containing silver, zooplankton, water hyacinth.

Application of the Grey Classification in Water Quality Evaluation. Mu Jin-bo, Hou Ke-fu (Department of Environmental Science and Engineering, East China Institute of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(2), 1991, pp.86—90

A new method for evaluating water quality, the grey classification, is put forward in this paper. A case study has also been presented to demonstrate how the method to be applied. In comparison with fuzzy mathematics, the grey classification not only retains the advantages of fuzzy mathematics method, but also supplements its imperfections.

Key Words: grey classification, water quality evaluation, fuzzy mathematics.

Environmental Impact of A Reservoir Construction Project on the Bainbluc Swan Reserve in Xinjing Uygur Autonomous Region: A Predictive Study. Yuan Guo-ying, Zhang Li (Xinjiang Environmental Protection Institute Urumqi): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(2), 1991, pp. 90—93.

The Bainbluc Swan Reserve lies in the middle part of the Tianshan Mountains (The Heavenly Mountains), between 42°28'—43°25'N and 83°02'—86°00' E. According to the local government's construction plan, a reservoir, namely "Hudashely" of $10.2 \times 10^8 \text{ m}^3$ in extent would be constructed in the center of the Reserve. Meanwhile an environmental impact assessment work was done in 1988 prior to the project starting. The result of prediction showed that if the reservoir had been built, the ecological environment of the Reserve would have been destroyed though economic benefit of the reservoir was high. Finally the local government accepted the environmental assessment statement, and the Reserve was preserved.

Key Words: environmental impact assessment, reservoir construction.