

# 甲基异柳磷等四种农药 的水解特性研究

华晓梅 江希流 金怡 蔡道基

(国家环保局南京环境科学研究所, 南京, 210042)

## 摘 要

本文测定了甲基异柳磷、单甲脒、克草胺、嘧啶氧磷等四种农药在不同温度和不同pH条件下的水解速率, 探讨了影响水解的主要因素。结果表明, 在中性水溶液中, 25℃时四种农药的水解半衰期分别为: 甲基异柳磷270.8d, 单甲脒6.5d, 克草胺602.7d, 嘧啶氧磷55.9d; 当温度升至50℃时, 四种农药的水解速率均有不同程度的增加, 增幅为原来的2.0—10.8倍; 改变pH亦会影响水解速率, 甲基异柳磷和单甲脒均随pH增加水解大大加快; 克草胺则在中性及碱性条件下很稳定, 在酸性条件下稳定性较差; 而嘧啶氧磷在酸碱条件下都不如在中性条件下稳定。

**关键词:** 农药, 甲基异柳磷, 单甲脒, 克草胺, 嘧啶氧磷, 水解

水解反应为许多农药化合物降解的主要步骤, 因此, 农药的水解特性是评价农药在环境中稳定性的一个重要指标, 它对于预测农药在水体中的残留特性及其迁移转化规律有着重要的意义。甲基异柳磷、单甲脒、克草胺和嘧啶氧磷等四种农药是化工部“七·五”期间新开发的农药品种。本文参考联合国经济联合发展组织(OECD)制定的化学品试验准则, 分别研究了这四种农药在不同温度和不同pH条件下的水解特点, 为评价它们在生态环境中的安全性及其登记注册提供科学依据。

## 材 料 和 方 法

### 1. 农药及试剂

甲基异柳磷: 99.5%, 华中师范大学化学系提供; 单甲脒: 99.2%, 浙江工学院化工系提供; 克草胺: 98%, 化工部沈阳化工研究所提供; 嘧啶氧磷: 95%, 江西省南昌农药厂提供。石油醚(60—90℃)、无水硫酸钠、氢氧化钠均为分析纯。

### 2. 缓冲溶液的配制

pH5: 0.5L 0.1mol/l苯二甲酸氢钾 + 0.226L 0.1mol/l 氢氧化钠 + 蒸馏水, 定容至1L。pH7: 0.5L 0.1mol/l磷酸二氢钾 + 0.291L 0.1mol/l 氢氧化钠 + 蒸馏水, 定容至1L。pH9: 0.5L 1:1 的 0.1mol/l 硼酸与 0.1mol/l 氯化钾混合液 + 0.208L 0.1mol/l 氢氧化钾 + 蒸馏水, 定容至1L。

为避免生物降解对水解试验的影响,上述 pH 缓冲液与试验容器均需在高温、高压下灭菌1h,灭菌后溶液重新校正pH值。

### 3. 水解方法

#### 3.1 操作步骤

对四种农药进行了三种不同pH条件的水解试验。每种条件做两次平行试验。操作步骤如下:将一定pH值的缓冲液加入250ml具塞三角瓶中,再加入一定的待测农药溶液,使水体中农药的浓度达到10ppm。塞紧瓶塞,充分摇匀,取出零小时样品。然后立即放入 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 或 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温箱中。根据每种农药水解的快慢,按适当的时间间隔取样测定。取样前放入恒温振荡器中在试验温度下振荡半小时以上。整个试验必须防止光照并保持试验容器的密闭性,以避免光解、挥发及氧化作用对水解的影响。

#### 3.2 农药的萃取

甲基异柳磷、克草胺和嘧啶氧磷:取10ml供试水样于250ml分液漏斗中,加入50ml蒸馏水及约1g的无水硫酸钠,用50ml石油醚分两次萃取。合并萃取液,用无水硫酸钠干燥脱水半小时,定容至50ml,供气谱测定。

单甲脞:萃取法同上,但在用石油醚萃取前需用1mol/l氢氧化钠将溶液pH值调至11以上。

#### 3.3 气相色谱测定

HP5890A气相色谱仪配3392A积分仪。色谱柱为HP530 $\mu$ 系列弹性毛细管柱(长10m,内径0.53mm),固定液膜厚2.65 $\mu\text{m}$ ,外标法定量。表1为四种农药的测定条件。

表1 四种农药的气相色谱测定条件

Table 1 Determination of the four pesticides by GC

农药	固定液	检测器	进样器温度 ( $^\circ\text{C}$ )	柱温 ( $^\circ\text{C}$ )	检测器温度 ( $^\circ\text{C}$ )	保留时间 (min)	氮气 (ml/min)	氢气 (ml/min)	空气 (ml/min)
甲基异柳磷	50%苯基甲基硅酮	NPD	270	195	300	3.39	30	4	95
单甲脞	甲基硅酮	NPD	220	180	300	1.03	20	3	70
克草胺	50%苯基甲基硅酮	ECD	250	185	270	2.31	25	4	95
嘧啶氧磷	50%苯基甲基硅酮	ECD	220	195	240	2.07	30	4	95

## 数据处理

### 1. 水解速度常数

在缓冲体系中,农药的水解可用一级反应动力学方程来描述:

$$-\frac{dC}{dt} = KC$$

积分得:

$$C_t = C_0 e^{-Kt} \quad (1)$$

式中,  $K$  为水解速度常数,  $C_0$  为农药的初始浓度,  $C_t$  为  $t$  时的浓度。

将实验所得  $C_t$  与  $t$  进行一元回归分析,可得到一级反应速度常数  $K$  值。

$$T_{1/2} = \frac{1}{K} \ln 2 \quad (2)$$

由 $K$ 值可计算出 $T_{1/2}$ 及水解99%所需时间 $t_{0.99}$ 。

## 2. 水解活化能

根据温度与反应速度的关系式，即阿累尼乌斯公式：

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + \ln A$$

积分得：
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

即：
$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (3)$$

式中， $E$ 为反应的活化能 ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )； $R$ 为气体常数 ( $8.3143\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )； $T$ 为

表 2 四种农药在不同温度及pH条件下的水解  
Table 2 Hydrolysis of the four pesticides at different temperatures and pH values

农 药	pH	T (°C)	样点数 (n)	K (d <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (d)	r	E (J·mol <sup>-1</sup> )
甲基异柳磷	5	25	6	$1.85 \times 10^{-3}$	374.67	-0.9745	18432.3
		50	7	$3.29 \times 10^{-3}$	210.68	-0.9913	
	7	25	6	$2.56 \times 10^{-3}$	270.76	-0.9908	39569.4
		50	7	$8.81 \times 10^{-3}$	78.68	-0.9975	
	9	25	6	$3.78 \times 10^{-2}$	18.34	-0.9991	47181.6
		50	5	$1.65 \times 10^{-1}$	4.20	-0.9992	
单 甲 脒	5	25	7	$3.68 \times 10^{-3}$	188.36	-0.7431	83791.4
		50	7	$5.04 \times 10^{-2}$	13.75	-0.9934	
	7	25	6	$1.06 \times 10^{-1}$	6.54	-0.9847	76608.6
		50	5	1.16	0.60	-0.9880	
	9	25	5	15.76	0.044	-0.9819	14321.3
		50	5	24.65	0.028	-1.000	
克 草 胺	5	25	8	$2.16 \times 10^{-3}$	320.90	-0.9899	50321.3
		50	8	$1.04 \times 10^{-2}$	66.65	-0.9858	
	7	25	8	$1.15 \times 10^{-3}$	602.74	-0.9687	22053.1
		50	8	$2.29 \times 10^{-3}$	302.68	-0.9843	
	9	25	8	$7.82 \times 10^{-4}$	886.38	-0.8857	29418.8
		50	8	$1.96 \times 10^{-3}$	353.65	-0.9804	
啶 啉 氧 磷	5	25	9	$1.86 \times 10^{-2}$	37.27	-0.9967	55415.2
		50	5	$1.05 \times 10^{-1}$	6.60	-0.9924	
	7	25	8	$1.24 \times 10^{-2}$	55.90	-0.9949	65594.6
		50	6	$9.62 \times 10^{-2}$	7.21	-0.9925	
	9	25	7	$2.14 \times 10^{-2}$	32.39	-0.9932	95914.8
		50	6	$4.28 \times 10^{-1}$	1.62	-0.9987	

绝对温度 (K)。

将不同温度下 (同一 pH 值) 测得的水解速度常数  $K_1$ ,  $K_2$  代入上式, 即可求出该农药在某一 pH 条件下的水解反应活化能 (见表 2)。

### 3. 水解曲线

四种农药在两种温度、三种 pH 下的水解曲线见图 1。若以  $\ln \frac{C_t}{C_0}$  对  $t$  作图, 斜率即为  $K$  值。

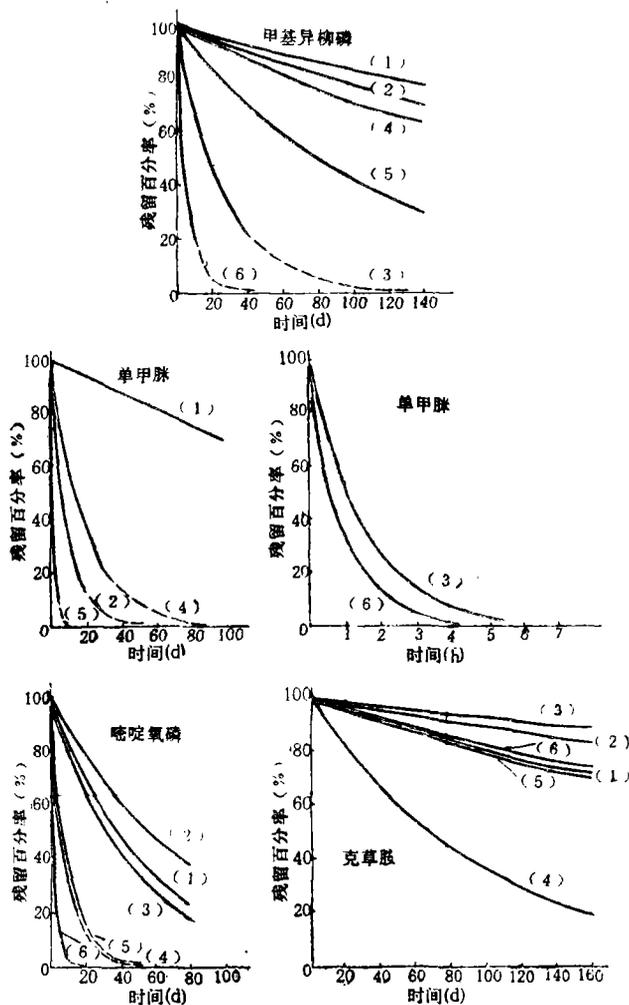


图 1 四种农药的水解曲线

(1) pH5, 25°C; (2) pH7, 25°C; (3) pH9, 25°C  
(4) pH5, 50°C; (5) pH7, 50°C; (6) pH9, 50°C

Fig. 1 Hydrolysis of four pesticides

## 结果与讨论

### 1. pH对水解速度的影响

上述四种农药的水解性能, 在常温下 (25°C) 以克草胺最为稳定, pH为 5, 7, 9

时其水解半衰期分别为321, 603和886d, 在碱性条件下比在酸性条件下更稳定; 甲基异柳磷则相反, 它在酸性条件下比在碱性条件下稳定, 半衰期在 pH5 时为 375d, pH9 时已减少至18d; 单甲脒的水解性能受 pH 的影响更大, 它在酸性条件下降解亦较慢, pH5 时的半衰期188d, 溶液中性时水解明显加快, 半衰期为6.5d, 当pH达到9时水解半衰期仅有1h; 嘧啶氧磷与上述几种农药有所不同, 它在中性条件下较为稳定, 半衰期56d, 而在酸性或碱性条件下都比在中性条件下易于水解。这种现象与已知的同类结构的一硫代磷酸酯类农药(如二嗪农)的水解研究结果相一致, 酸或碱对其水解都有催化作用。

## 2. 温度对水解速度的影响

温度的升高均能加快四种农药的水解速度, 但其程度因农药的品种和pH条件而异。克草胺在酸性条件下, 升高温度能大大加快其水解速率, 而在碱性条件下水解速率随温度升高而加大的现象就不很明显。甲基异柳磷的水解速率受温度的影响则在碱性条件下比在酸性条件下显著。嘧啶氧磷与之相似, 但它在pH9时的水解速率受温度的影响比甲基异柳磷更大。温度对单甲脒水解速率的影响比其它三种农药都要明显, 在三种不同 pH 条件下升高温度均能大大加速其水解。

温度对不同农药水解的影响程度可用阿累尼乌斯定律来说明。由该定律可看出, 活化能 $E$ 的大小实际上反映了温度对反应速度常数 $K$ 的影响程度(公式3)。 $E$ 值较高时, 受温度的影响就大, 升高温度,  $K$ 值的增大就很显著, 反之, 就不明显(见表2)。四种农药在三种pH条件下的 $E$ 值表明, 甲基异柳磷随pH增加 $E$ 逐渐增大, 说明pH越高, 温度升高后水解速率增加的就越大。嘧啶氧磷也具有相似的性质。单甲脒的情况正相反, pH越高,  $E$ 值越小, 说明温度对其水解的影响随pH加大而减小。同样道理, 克草胺在酸性时 $E$ 最大, 温度升高后水解速率加快就最明显。此外, 应当指出的是, 从本试验的结果看, 活化能的大小并不直接反应出水解的难易程度。在相同条件下,  $E$ 值大的农药水解速率不一定就小;  $E$ 值小, 水解速率不一定就大。说明反应速率的大小并不象平常所说的那样, 取决于它的活化能。类似的结果有关文献中亦有论述(见参考文献5)。

## 小 结

溶液的pH和温度是影响农药水解的最主要因素。综合上述结果:

1. 四种农药在中性水体中的水解速率以单甲脒最快, 依次为单甲脒>嘧啶氧磷>甲基异柳磷>克草胺。考虑自然水体环境条件(地表水 pH7左右, 温度0—30℃), 这四种农药在水中的稳定性则将是克草胺>甲基异柳磷>嘧啶氧磷>单甲脒。

2. 从它们的水解特性看, 克草胺在酸性条件下较易水解, 甲基异柳磷在碱性条件下易水解, 单甲脒在中性及碱性条件下都不稳定, 而嘧啶氧磷在酸、碱条件下都较易水解。

3. 改变温度与pH条件对四种农药的水解速率具有不同程度的影响。对于单甲脒和甲基异柳磷, 升高温度和增强碱性都会使水解速率明显加大, 但pH的影响比温度更大一些。克草胺和嘧啶氧磷则主要受温度的影响。根据这些特性, 如果需要处理生产这四

种农药的废水, 甲基异柳磷和单甲脒可采用加碱的方法, 嘧啶氧磷用加热处理效果较好, 克草胺可采用高温酸解法。

### 参 考 文 献

- [1] OECD Guideline for Testing of Chemicals, 1981. Hydrolysis as a Function of pH. *Adopted*, (111):24
- [2] Armstrong D E, Konrad J G, 1974. Nonbiological Degradation of Pesticides. In Guenzi W D Pesticides in Soil and Water. Soil Science Society of America, Inc., Wisconsin USA, 123—130
- [3] 莫汉宏, 安凤春, 1986. 涕灭威及其有害代谢物水解的研究. 环境化学, 5(2):28
- [4] 张爱云, 杨佩芝, 蔡道基, 1987. 呋喃丹等三种农药在水中的水解研究. 农村生态环境, (4):15
- [5] 金家骏, 1975. 化学反应的活化焓. 化学通报, (6):56

1991年5月16日收到.

## HYDROLYSIS OF FOUR NEW PESTICIDES

*Hua Xiaomei Jiang Xiliu Jin Yi Cai Daoji*

(Nanjing Institute of Environmental Sciences, NEPA, Nanjing, 210042)

### ABSTRACT

Hydrolysis of four new pesticides was studied and discussed at different temperatures and pH values. The results showed that under neutral aqueous conditions, the half-lives of hydrolysis for Methyl-ISP, Monocarboxoldehyde, Propachlor and Pyrimyxthion at 25°C were observed to be 270.8, 6.5, 602.7 and 55.9 days, respectively. The hydrolysis rates of the four pesticides all increased with temperature. Methyl-ISP and Monocarboxoldehyde hydrolyzed rapidly as pH increased. Propachlor was very stable in neutral and basic aqueous mediums, but less stable in acidic conditions. Pyrimyxthion was more easily to be hydrolyzed in acidic or basic conditions than in neutral conditions.

**Keywords:** pesticide, Methyl-ISP, Monocarboxoldehyde, Pyrimyxthion, Propachlor, hydrolysis