

呋虫胺在水中的光化学降解

郑立庆, 赵源, 张磊磊, 林宜动

(河南师范大学 环境学院; 河南省环境污染控制重点实验室; 黄淮水环境与
污染防治省部共建教育部重点实验室, 河南 新乡 453007)

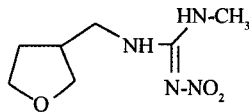
摘要:通过模拟实验,研究了呋虫胺在水中的光解特性及其影响因素.实验结果表明,呋虫胺在水中的光解速率随着初始浓度的升高而减慢,随 pH 的增加而逐渐加快,其在 pH 为 5、7、8 和 9 的条件下的光解半衰期分别为 12.42 h、12.06 h、10.84 h 和 8.45 h;三价铁离子对呋虫胺的光解有敏化作用,铁离子的浓度越高,对呋虫胺光反应的敏化作用越强;硝酸根离子对呋虫胺的光解也有敏化作用,添加的硝酸根离子的浓度越高,呋虫胺的光解速率越快;腐植酸对呋虫胺的光解有猝灭作用,腐植酸的浓度越高,对呋虫胺光反应的猝灭作用越强.对呋虫胺的分解产物进行分析,推测出呋虫胺在水中的光化学降解机理.

关键词:呋虫胺;光解;光敏化;光猝灭

中图分类号:O657.3;X592

文献标志码:A

呋虫胺(dinotefuran),化学名称是(RS)-1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃)甲基]胍,结构式为:



它是日本三井化学公司开发的第三代烟碱类杀虫剂.该药剂杀虫谱广,具有卓越的内吸渗透作用,并在很低的剂量即显示了很高的杀虫活性,且已经在我国上市并广泛应用^[1-3].已有报道显示,呋虫胺虽然对哺乳动物、鸟类及水生生物十分安全,但对蜜蜂、大黄蜂等昆虫具有很强的毒性^[4-5].美国的俄勒冈州农业部曾颁布临时限制令,限制使用含有活性成分呋虫胺的杀虫剂.因此研究呋虫胺在环境中迁移和转化规律,对于指导人们合理使用呋虫胺,减轻它对环境及非靶生物的影响,具有重要作用^[6].

光降解是农药在自然条件下非生物降解的重要降解途径,了解农药的降解速率和产物有助于研究其毒性、降解机理及对周围环境的影响,对于治理环境和保护环境均有很大帮助.目前人们已经对有机磷类、有机氮类、有机氯类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类^[7-14]等农药的光降解进行了系统研究;呋虫胺属于新烟碱类农药,随着该类农药在世界范围内的广泛应用,人们对它们在环境中的降解也进行了一定的研究,如噻嗪酮的水解和光解、噻虫胺的光解等^[15-16],但是呋虫胺进入市场较晚,人们对它的研究目前集中在合成路线的开发^[17-19]、应用范围的确定、毒性和安全性评价以及呋虫胺的测定方法^[20-21]等,而有关呋虫胺在环境当中的迁移转化规律的研究尚未见报道.

本论文主要研究呋虫胺在水中的光解规律和影响呋虫胺光解的因素,并根据呋虫胺的分解产物探讨其光解机理.

收稿日期:2014-09-11;修回日期:2014-12-29.

基金项目:河南省基础与前沿技术研究计划项目(122300410286)

作者简介(通信作者):郑立庆(1971-),男,河南安阳人,河南师范大学副教授,博士,主要从事污染物环境行为研究,
E-mail: zhenglq226@163.com.

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

Waters 1525 高效液相色谱仪带 2998PDAD 检测器(美国 Waters 公司);BS224S 型电子天平(北京塞多利斯天平有限公司);KQ3200DV 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);Milli-Q Reference 纯水系统(美国 Millipore 公司);UVA-340 型紫外灯(灯管长度:1200 mm;直径:38 mm;紫外波长宽度:280~400 nm,主峰:340 nm;辐照度范围: $\leq 50 \text{ w} \cdot \text{m}^{-2}$;灯管功率:40 W,北京三圆公司). UVA-340 型紫外灯是模拟夏天正午太阳紫外线的最佳模拟光源,实验时液面距离紫外灯 5 cm.

呋虫胺标准品(纯度 95%,经重结晶提纯后使用,湖北康宝泰精细化工有限公司);甲醇(色谱纯,上海星可生化有限公司);腐植酸(上海巨枫化学科技有限公司);氢氧化钠、氯化钾、磷酸二氢钾、硝酸钠、硫酸铁等均为分析纯试剂.

本实验中所用到的 pH 缓冲溶液根据杨克武等^[22]参考文献进行配制:pH=5(23.9 mL 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液+50 mL 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4\text{HK}$ 溶液,稀释至 100 mL);pH=7(29.6 mL 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液+50 mL 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 溶液,稀释至 100 mL);pH=9(21.3 mL 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液+50 mL 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液,稀释至 100 mL). 上述缓冲溶液即用即配,实验所使用的玻璃仪器和缓冲液均采用高温高压蒸汽灭菌处理.

1.2 试验方法

配制质量浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的呋虫胺标准母液,以下各个溶液均移取此溶液进行配制.用超纯水配制初始质量浓度分别为 5、15 和 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的呋虫胺溶液;分别用 pH 为 5、7、9 的缓冲溶液将呋虫胺配制成质量浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液;移取一定量的呋虫胺母液到不同的容量瓶中,然后分别添加一定量的硝酸钠、硫酸铁、腐植酸和不同的表面活性剂,定容之后使得不同溶液中呋虫胺的质量浓度均为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,各个添加因素的质量浓度分别为 1、5 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 每次处理设置 3 个重复,同时设黑暗对照.每隔 2 h 取样,水样过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜后,经 HPLC 检测.

1.3 HPLC 分析条件

Agilent C18 色谱柱($15 \text{ cm} \times 4.6 \text{ mm} \times 5.0 \mu\text{m}$);流动相: $V_{(\text{甲醇})} : V_{(\text{水})} = 40 : 60$;检测波长:270 nm;流速: $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样量: $20 \mu\text{L}$;柱温: $30 \text{ }^\circ\text{C}$. 采用外标法对呋虫胺进行定量测定.在此检测条件下,呋虫胺的保留时间是 2.75 min,标准曲线回归方程: $y = 81734x + 19187$, $R^2 = 0.9998$. 空白样品中添加不同质量浓度的呋虫胺标样,回收率为 97.80%~102.56%,变异系数为 1.10%~2.56%.

1.4 数据处理

1.4.1 光解率的计算

$$\text{光解率} = \frac{\text{黑暗对照残存质量浓度} - \text{光照后残存质量浓度}}{\text{黑暗对照残存质量浓度}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\text{光解效率} = \frac{\text{混合光照处理的光解率} - \text{单独光照处理的光解率}}{\text{单独光照处理的光解率}} \times 100\%, \quad (2)$$

式(2)中,光解效率为正值,表示为光敏化作用,光解效率为负值,表示光猝灭作用^[23].

1.4.2 光解速率和半衰期

农药在环境中的光解一般符合一级动力学方程,呋虫胺在不同条件下光解的动力学方程和光解半衰期可通过以下两个式子计算得到:

$$C_t = C_0 e^{-kt}, \quad (3)$$

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k, \quad (4)$$

式中 C_0 和 C_t 分别为农药的初始质量浓度和 t 时刻时农药的残存质量浓度, k 为光解速率常数; $t_{1/2}$ 为降解半衰期.

2 结果与分析

2.1 初始质量浓度对呋虫胺光解的影响

初始质量浓度分别为 5、15 和 25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的呋虫胺溶液在紫外灯下的光解情况如图 1 所示. 从图 1 可知, 在紫外光的照射下, 水溶液中的呋虫胺会发生降解. 当光解时间为 14 h 时, 初始浓度为 5、15 和 25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的呋虫胺溶液中残留的呋虫胺浓度分别是: 1.841 8、6.305 9 和 10.885 4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其对应的降解速率为 0.071 2、0.060 0 和 0.056 2 h^{-1} . 比较以上数据可知, 呋虫胺的初始质量浓度越高, 其光解速率越低, 这可能是因为光照能量一定的条件下, 质量浓度越高, 单位分子平均所吸收的光能就会降低, 其发生光化学降解的几率降低, 使光解反应的速率变慢. 张传琪、杨会荣和郑立庆等人分别在研究烯啶虫胺、阿维菌素和噻虫嗪时也均得到了类似的结果^[24-26]. 即呋虫胺的光解速率和其初始浓度的大小是呈负相关性的, 呋虫胺的初始质量浓度越高, 光解反应的速率越慢.

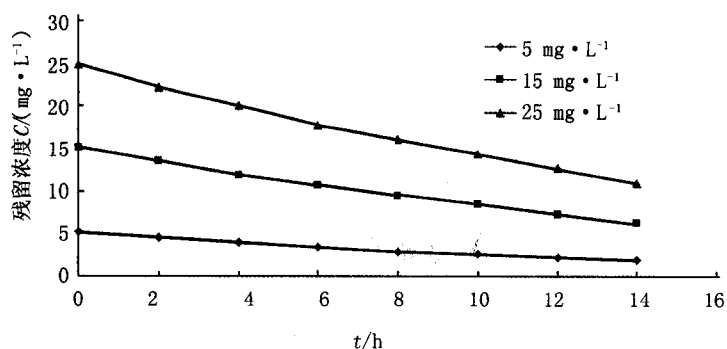


图1 不同浓度呋虫胺在水中的光解

2.2 pH 对呋虫胺光解的影响

呋虫胺在不同的 pH 条件下均能发生光降解, 随 pH 值的增加, 呋虫胺的光解速率逐渐增加, 光解 12 h 后, 呋虫胺在 pH 为 5~9 的缓冲溶液中的光解率分别为 49.79%、52.63%、55.48% 和 63.16%. 分析呋虫胺在碱性条件下比酸性和中性条件下光解速率快的原因可能是因为, 碱性溶液在光照的条件下极易产生羟基自由基, 使呋虫胺分子更容易分解^[24].

采用一级动力学方程对不同 pH 条件下的光解数据进行拟合, 拟合结果见表 1. 由表 1 可知, 呋虫胺在不同 pH 条件下的光解可用一级动力学方程很好的拟合. pH 从 5~9 的条件下, 呋虫胺的光解半衰期分别为 12.42 h、12.06 h、10.84 h 和 8.45 h.

表 1 呋虫胺在不同 pH 缓冲溶液中的光解动力学

| pH 值 | 光解动力学方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$ | 速率常数 k/h^{-1} | 半衰期 $t_{1/2}/\text{h}$ | 相关系数 R^2 |
|------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------|
| 5 | $C_t = 5.0888 e^{-0.0558t}$ | 0.0558 | 12.42 | 0.9991 |
| 7 | $C_t = 4.8543 e^{-0.0575t}$ | 0.0575 | 12.06 | 0.9979 |
| 8 | $C_t = 4.9375 e^{-0.0639t}$ | 0.0639 | 10.84 | 0.9994 |
| 9 | $C_t = 4.8421 e^{-0.0821t}$ | 0.0821 | 8.45 | 0.9989 |

2.3 硝酸根 (NO_3^-) 对呋虫胺光解的影响

采用一级动力学对不同浓度的硝酸根条件下的光解数据进行拟合得到表 2. 从拟合结果可以看出, 添加不同浓度的硝酸根 (NO_3^-) 对呋虫胺的光解均起到一定的光敏化作用, 而且随着添加浓度的增大, 光敏化作用逐渐增强. 呋虫胺溶液中添加硝酸根 (NO_3^-) 后, 它的光解依然符合一级动力学方程. 呋虫胺在添加硝酸根 (NO_3^-) 的质量浓度为 1、5 和 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的光解速率常数分别为 0.071 4、0.072 2 和 0.076 3 h^{-1} , 光解半衰期分别为 9.71 h、9.60 h、9.08 h. 光解 12 h 后, 3 种浓度对呋虫胺光解的光敏率分别为 3.07%、

4.00%和 8.61%。

由已报道的文献^[27]可知,硝酸根在紫外光的照射下能够发生一系列的光化学反应(主要反应见方程 5—6),形成羟基自由基,而羟基自由基具有极强的氧化作用,能够加速呋虫胺的分解,这是硝酸根对呋虫胺光解产生敏化效应的原因。

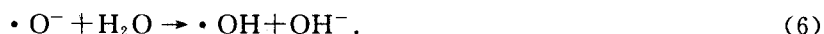


表 2 NO_3^- 对呋虫胺光解的影响

| $^c \text{NO}_3^-$ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 光解动力学方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$ | 速率常数 k/h^{-1} | 半衰期 $t_{1/2}$ /h | 相关系数 R^2 | 光敏率/% |
|--|--------------------------------|---------------------------|---------------------|---------------|-------|
| 0 | $C_t = 5.176 5 e^{-0.0688t}$ | 0.068 8 | 10.08 | 0.993 1 | — |
| 1 | $C_t = 5.109 1 e^{-0.0714t}$ | 0.071 4 | 9.71 | 0.995 7 | 3.07 |
| 5 | $C_t = 4.966 4 e^{-0.0722t}$ | 0.072 2 | 9.60 | 0.999 3 | 4.00 |
| 10 | $C_t = 5.058 9 e^{-0.0763t}$ | 0.076 3 | 9.08 | 0.999 5 | 8.61 |

2.4 铁离子(Fe^{3+})对呋虫胺光解的影响

采用一级动力学对不同质量浓度的三价铁离子(Fe^{3+})条件下的光解数据进行拟合,结果如表 3 所示.在铁离子(Fe^{3+})的存在下,呋虫胺的光解依然符合一级动力学方程;添加三种不同质量浓度的铁离子对呋虫胺的光解都起到了光敏化作用,促进了呋虫胺的光解,并且添加的铁离子质量浓度越大,敏化作用越强.在铁离子的添加浓度分别为 1、5 和 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,呋虫胺的速率常数分别为 0.071 7、0.081 6 和 0.093 5 h^{-1} ,光解的半衰期分别为 9.67 h、8.50 h 和 7.41 h,在光照 12 h 时的光敏化率分别为 2.86%、10.21% 和 20.58%. Fe^{3+} 对呋虫胺的光解起到敏化作用的原因可能是在紫外光照射的情况下产生了激发态 Fe^{3+} ,处于基态或激发态的呋虫胺分子与其形成了复合体,进而发生了呋虫胺分子的氧化作用。

由已报道的文献可知:在有 Fe^{3+} 存在时,水溶液在紫外光照下也可生成羟基自由基(见反应方程 7),促使农药分子发生羟基化反应从而降解^[28]。

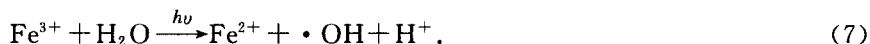


表 3 Fe^{3+} 对呋虫胺光解的影响

| $^c \text{Fe}^{3+}$ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 光解动力学方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$ | 速率常数 k/h^{-1} | 半衰期 $t_{1/2}/\text{h}$ | 相关系数 R^2 | 光敏率/% |
|--|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------|-------|
| 0 | $C_t = 5.139 4 e^{-0.0689t}$ | 0.068 9 | 10.05 | 0.998 7 | — |
| 1 | $C_t = 5.096 6 e^{-0.0717t}$ | 0.071 7 | 9.67 | 0.999 5 | 2.86 |
| 5 | $C_t = 5.126 9 e^{-0.0816t}$ | 0.081 6 | 8.50 | 0.997 1 | 10.21 |
| 10 | $C_t = 5.016 4 e^{-0.0935t}$ | 0.093 5 | 7.41 | 0.999 5 | 20.58 |

2.5 腐植酸对呋虫胺光解的影响

腐植酸广泛存在于自然界的各种水体当中,是动植物残体通过微生物分解、合成的产物,并且其对光有着一定的吸收特性.呋虫胺在有腐植酸存在下的光解状况也应进行考察研究。

在添加不同浓度的腐植酸条件下,采用一级动力学对呋虫胺的光解数据进行拟合,结果如表 4 所示.由表 4 可知,在腐植酸存在下,呋虫胺的降解仍然对一级动力学方程拟合的很好.但加入腐植酸后,呋虫胺的光解反应速率都有了不同程度的降低,并且添加的腐植酸质量浓度越高,呋虫胺的光解反应速率越慢,说明了水中存在的腐植酸对呋虫胺的光解起到了猝灭效应.在腐植酸的添加浓度分别为 1、5 和 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,呋虫胺的光解速率常数分别为 0.065 1、0.062 0 和 0.055 8 h^{-1} ,光解的半衰期分别为 10.65 h、11.18 h 和 12.43 h,在光照 12 h 时的猝灭率分别为 17.31%、20.48% 和 34.54%。

根据已报道的文献^[29]可知,腐植酸对紫外光的 190~400 nm 部分几乎均有吸收,而呋虫胺的紫外特征吸收波长为 270 nm,在进行紫外光照降解时,腐植酸与呋虫胺之间对光的吸收存在着竞争,从而导致呋虫胺

的光解速率下降.

表 4 腐植酸对呋虫胺光解的影响

| c HAs/(mg · L ⁻¹) | 光解动力学方程 | 速率常数 | 半衰期 | 相关系数 | 光猝灭率/% |
|-------------------------------|-----------------------------|------------|-------------|---------|--------|
| | $C_t = C_0 e^{-kt}$ | k/h^{-1} | $t_{1/2}/h$ | R^2 | |
| 0 | $C_t = 5.1765 e^{-0.0721t}$ | 0.072 1 | 9.61 | 0.995 6 | — |
| 1 | $C_t = 4.9848 e^{-0.0651t}$ | 0.065 1 | 10.65 | 0.996 2 | 17.31 |
| 5 | $C_t = 5.0930 e^{-0.0620t}$ | 0.062 0 | 11.18 | 0.997 6 | 20.48 |
| 10 | $C_t = 4.9324 e^{-0.0558t}$ | 0.055 8 | 12.43 | 0.999 1 | 34.54 |

2.6 呋虫胺在水中的光解机理

呋虫胺在水中的光解前后的色谱图如图 2 所示. 如图所示, 检测出的呋虫胺的光解产物只有一种, 1.8 min 时的峰即为其光解产物峰. 对呋虫胺在水中的主要光解产物进行质谱分析得出表 2-5, 可知其产物的分子质量为 158, 碎片离子峰为 102, 85. 由此推测, 呋虫胺在水中光解的途径如图 3 所示, 在呋虫胺光解时, 呋虫胺分子受紫外光的照射吸收光能, 发生 C=N 键的断裂, 然后与水中的羟基自由基($\cdot OH$)结合并发生取代反应生成了 C=O 键. 最终的光解产物为: 1-甲基-3-(四氢-3-呋喃甲基)脒.

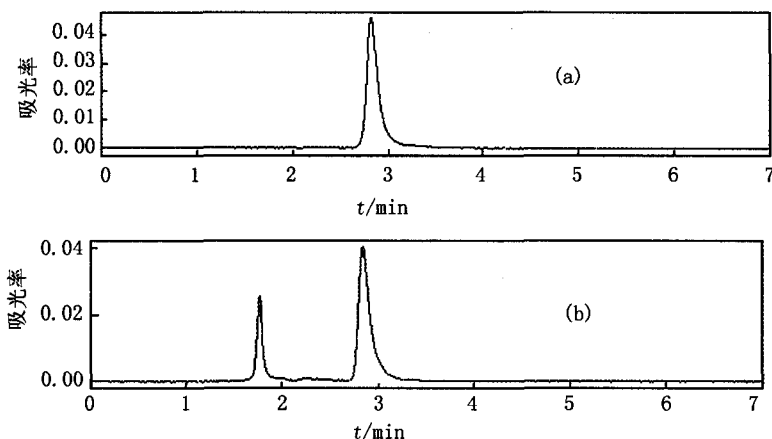


图 2 呋虫胺光解前后的高效液相色谱图 (a: 光解前; b: 光解后)

表 5 呋虫胺及其光解产物的离子碎片

| 农药及产物 | $t_{保留}/min$ | 分子量 | 碎片离子峰解析(m/z) | 分子式 |
|-------|--------------|-------|--------------|-------------------|
| 呋虫胺 | 1.32 | 202.9 | 157, 129 | $C_7H_{14}N_4O_3$ |
| 产物 | 0.53 | 158 | 102, 85 | $C_7H_{14}N_2O_2$ |

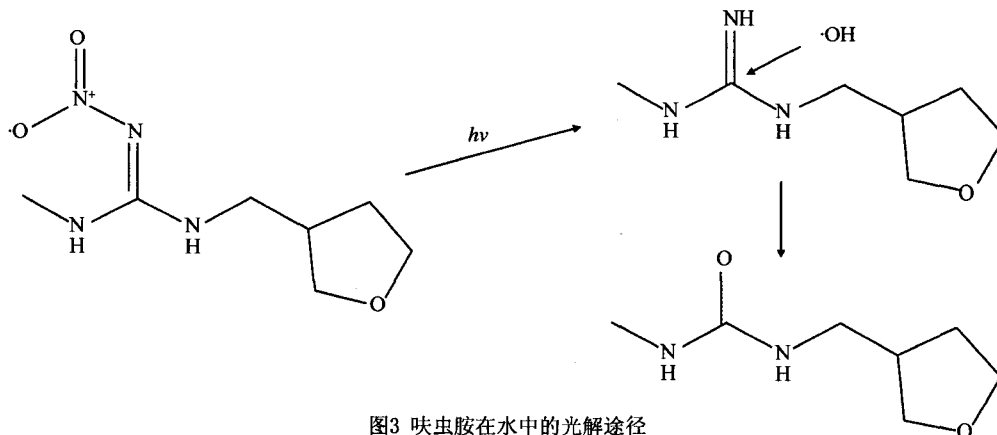


图 3 呋虫胺在水中的光解途径

3 结 论

- ① 呋虫胺的初始质量浓度越高,光解反应的速率越慢.
- ② 呋虫胺的光解反应速率随着 pH 的增大而逐渐增大.
- ③ 随着硝酸根(NO_3^-)的质量浓度的增大,光敏化作用逐渐增强.
- ④ 三价铁离子(Fe^{3+})促进了呋虫胺的光解.
- ⑤ 水中存在的腐植酸对呋虫胺的光解起到了光猝灭效应.

参 考 文 献

- [1] Wakita Takeo, Kinoshita Katsutoshi, Yamada Eiichi, et al. The discovery of dinotefuran; a novel neonicotinoid[J]. *Pest Manag Sci*, 2003,59(9):1161022.
- [2] Wakita Takeo, Yasui Naoko, Yamada Eiichi, et al. Development of a novel insecticide, dinotefuran[J]. *Journal of Pesticide Science*, 2005, 30(2):122-123.
- [3] Wakita Takeo. Development of a new insecticide, dinotefuran[J]. *Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan*, 2008,66(7):716-720.
- [4] Decourtye Axel, Devillers James. Ecotoxicity of neonicotinoid insecticides to bees[J]. *Adv Exp Med Biol*, 2010,683:8595.
- [5] Matsumoto Takashi. Reduction in homing flights in the honey bee *apis mellifera* after a sublethal dose of neonicotinoid insecticides[J]. *Bulletin of Insectology*, 2013,66(1):1-9.
- [6] PECK D, COLMSTEAD D. Neonicotinoid insecticides disrupt predation on the eggs of turfinfesting scarab beetles[J]. *Bull Entomol Res*, 2010,100(6):689700.
- [7] 邓莲芬. 光降解有机磷农药研究进展[J]. *中国卫生检验杂志*, 2008,18(9):1925-1926.
- [8] 喻 龙,李光义,邓 晓,等. 光化学降解有机磷农药研究进展[J]. *安全与环境学*, 2007,7(2):36-40.
- [9] 刘铁兵,毛建卫,吕成学. 氯苯酚类污染物光化学降解研究进展[J]. *浙江科技学院学报*, 2010,22(2):113-119.
- [10] 李玲玉,刘 艳,颜冬云,等. 拟除虫菊酯类农药的降解与代谢研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2010,33(4):65-71.
- [11] 花日茂,岳永德,汤 锋. 甲基对硫磷对三种拟除虫菊酯杀虫剂的光敏降解研究[J]. *环境化学*, 1995,14(6):508-512.
- [12] 韩农,钱传范. 氨基甲酸酯农药涕灭威的环境化学性质[J]. *农业环境科学学报*, 1987,6(4):21-24.
- [13] 张晓清. 农药在不同介质中的光解特性研究[D]. 南京:南京农业大学,2008.
- [14] 任丽萍. 四种农药在环境水体中的降解研究[D]. 北京:中国农业大学,2004.
- [15] 丁金杰. 噻嗪酮的水解和光化学降解的研究[D]. 新乡:河南师范大学,2012.
- [16] 刘保东. 噻虫胺的水解和光化学降解的研究[D]. 新乡:河南师范大学,2013.
- [17] 刘安昌,张 良,谭珍友,等. 新型烟碱类杀虫剂呋虫胺的合成研究[J]. *世界农药*, 2009,31(2):22-23.
- [18] 戴炜镔,蒋富国,程志明. 第三代烟碱类杀虫剂呋虫胺的合成[J]. *山东农药信息*, 2009(1):20-21.
- [19] Wakita Takeo. Molecular design of dinotefuran with unique insecticidal properties[J]. *Journal of agricultural and food chemistry* 2011,59(7):2938-2942.
- [20] Ralf Nauen, Ulrich Ebbinghaus, Kintscher Vincent L, Salgado, et al. Thiamethoxam is a neonicotinoid precursor converted to clothianidin in insects and plants[J]. *Pestic Biochem Physiol*, 200376(2):5569.
- [21] Eiki Watanabe, KOJI Baba, SHIRO miyake. Analytical evaluation of enzymelinked immunosorbent assay for neonicotinoid dinotefuran for potential application to quick and simple screening method in rice samples[J]. *Talanta*, 2011,84(4):1107-1111.
- [22] 杨克武,莫汉宏,安凤春,等. 有机化合物水解的研究方法[J]. *环境化学*, 1994,13(3):206-209.
- [23] 罗 玲,欧晓明,裴 晖,等. 表面活性剂和金属离子对新农药硫脲醚光解的影响[J]. *生态环境学报* 2009,18(5):1683-1687.
- [24] 张传琪,胡 静,王鸣华. 烯啶虫胺的水解与光解行为研究[J]. *生态环境学报*, 2011,20(11):1735-1738.
- [25] 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[J]. *安徽农业科学*, 2009,37(26):12686-12688.
- [26] 郑立庆,刘国光,孙德智. 新型农药噻虫嗪的水解与光解研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2006,38(6):1005-1008.
- [27] ZEPP R, GHOIGNE J, BADER H. Nitrateinduced photooxidation of trace organic chemicals in water[J]. *Environ Sci Technol*, 1987,21(5):44350.
- [28] MAZELLIER P, JIRKOVSKY J, BOLTE M D. Egradation of diuron photoinduced by iron(iii) in aqueous solution[J]. *Pesticide science*, 1997,49(3):259267.
- [29] WALSE S, SMORGAN S, LKong Liet. alRole of dissolved organic matter nitrate and bicarbonate in the photolysis of aqueous fipronil [J]. *Environ Sci Technol*, 2004,38(14):3983915.

Photochemistry Degradation of Dinotefuran in Water

ZHENG Liqing, ZHAO Yuan, ZHANG Leilei, LIN Yidong

(Key Laboratory for Yellow River and Huaihe River Water Environmental and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Key Laboratory of Environmental Pollution Control, School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Through the simulation experiment, the photolysis characteristic of dinotefuran and the factors influencing the photolysis of dinotefuran in water were studied. The results showed that the photodegradation rate of dinotefuran decreases with the increased of initial concentration or pH of aqueous solution. The photolysis half-life was of dinotefuran in buffer solution of pH5, pH7, pH8 and pH9 was 12.42 h, 12.06 h, 10.84 h and 8.45 h respectively. Ferric iron and nitrate ions had photosensitization on dinotefuran. Humic acid (HA) had photoquenching on dinotefuran, and its photoquenching efficiency was positively related to the dosage of humic acid.

Keywords: dinotefuran; photolysis; photosensitization; photoquenching

(上接第 92 页)

Study on Ethanol Extraction of Flavonoids from Buckwheat Tea and Sparrow Mouth Tea and Scavenging Effect on Hydroxyl Radicals

LI Huiduan

(Department of Chemistry and Life Science, Chuxiong Normal University, Chuxiong 675000, China)

Abstract: Ethanol extractions of total flavonoids from Buckwheat tea and Sparrow mouth tea were optimized and scavenging effects on hydroxyl radicals of the extracts were studied. In this paper, total flavonoids from Buckwheat tea and Sparrow mouth tea were extracted by using ethanol. The influences of four single factors on extraction ratio of total flavonoids were studied, including ethanol concentration, solid-liquid ratio, extract temperature and time. The preferred extraction conditions were ethanol concentration was 50%, solid-liquid ratio was 0.5 : 40 g · mL⁻¹, temperature was 60 °C and extraction time was 2.5 h determined by orthogonal experiment, extraction ratios of flavonoids reached up to 21.64% for Buckwheat tea and 19.41% for Sparrow mouth tea by using spectrophotometer. Antioxidant effects of flavonoids from Buckwheat tea, Sparrow mouth tea and BHT were measured to remove hydroxyl radicals by comparative experiments. It showed that Buckwheat tea and Sparrow mouth tea extracts displayed stronger scavenging effect. Ethanol extractions of total flavonoids from Buckwheat tea and Sparrow mouth tea have been proved to be an effective technique, total flavonoids extracts obtained exhibited stronger scavenging effect on hydroxyl radicals

Keywords: Buckwheat tea; Sparrow mouth tea; ethanol extraction; total flavonoids; extraction ratio; scavenging effect