

· 研究论文 ·

doi: 10.16801/j.issn.1008-7303.2022.0072

3,5-二氯苯胺在水中的光解及水解特性

钟言茹, 孔令茹, 来 祺, 王鸣华, 施海燕*

(南京农业大学 植物保护学院, 南京 210095)

摘 要: 3,5-二氯苯胺 (3,5-DCA) 是二甲酰亚胺类杀菌剂 (DCFs) 在环境和植物中的主要降解代谢产物, 比其母体化合物具有更强的毒性和持久性。本研究通过室内模拟试验, 利用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 和高效液相色谱 (HPLC), 研究了 3,5-DCA 的光解和水解特性。结果表明: 初始质量浓度为 5 mg/L 的 3,5-DCA 在氙灯和紫外灯下光解的半衰期分别为 49.5 和 11.6 min; 在中性、酸性和碱性条件下光解的半衰期分别为 9.9、168 和 10.7 min; 在甲醇、乙腈、正己烷中光解的半衰期分别为 4.10、2.69 和 0.58 h。进一步研究发现, 3,5-DCA 在正己烷中的光解产物为单脱氯产物。3,5-DCA 在中性、酸性和碱性条件下的水解半衰期分别为 40.8、77.0 和 86.6 d。不同浓度的表面活性剂十二烷基磺酸钠 (SDS) 和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 溶液均可抑制 3,5-DCA 的水解, 其中 CTAB 的抑制效果强于 SDS。研究结果有助于更全面地了解二甲酰亚胺类杀菌剂的环境归趋, 可为其合理使用及环境安全性评价提供数据支持。

关键词: 3,5-二氯苯胺; 光解; 光解产物; 水解

中图分类号: TQ457.2 文献标志码: A

Photolysis and hydrolysis of 3,5-dichloroaniline in water

ZHONG Yanru, KONG Lingru, LAI Qi, WANG Minghua, SHI Haiyan*

(College of Plant Protection, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: 3,5-Dichloroaniline (3,5-DCA) is the main metabolite of dicarboximides fungicides (DCFs) in the environment and plants, and it is more toxic and persistent than the parent compounds. In this paper, the photolysis and hydrolysis of 3,5-DCA was studied in laboratory by using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and high performance liquid chromatography (HPLC). The results showed that at the initial concentration of 5 mg/L, the photolysis half-lives of 3,5-DCA were 49.5 min and 11.6 min, respectively, under xenon lamp and UV lamp, and were 9.9 min, 168 min and 10.7 min under neutral, acidic and alkaline conditions. The half-lives were 4.10 h, 2.69 h and 0.58 h in methanol, acetonitrile and *n*-hexane, respectively. Further study found that the photolysis product of 3,5-DCA in *n*-hexane is mono-dechlorination product. The hydrolysis half-lives of 3,5-DCA at the initial concentration of 5 mg/L were 40.8 days in neutral, 77.0 days in acid and 86.6 days in alkaline solutions. Different concentrations of surfactant sodium dodecyl sulfonate (SDS) and cetyl trimethyl

收稿日期: 2022-01-07; 录用日期: 2022-05-07; 网络首发日期: 2022-07-26.

Received: January 7, 2022; Accepted: May 7, 2022; Published online: July 26, 2022.

URL: <https://doi.org/10.16801/j.issn.1008-7303.2022.0072>

<http://www.nyxxb.cn/cn/article/doi/10.16801/j.issn.1008-7303.2022.0072>

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFD0200207).

Funding: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFD0200207).

第一作者 (First author): 钟言茹, 2020102125@stu.njau.edu.cn. *通信作者 (Corresponding author): 施海燕, yanzishy@njau.edu.cn.

The authors declare that they have no competing interests.



ammonium bromide (CTAB) solution inhibited the hydrolysis of 3,5-DCA, and the inhibition effect of CTAB was stronger than that of SDS. The results are helpful to understand the environmental fate of DCFs more comprehensively and provide data support for their rational use and environmental safety evaluation.

Keywords: 3,5-DCA; photolysis; photolysis product; hydrolysis

3,5-二氯苯胺 (3,5-dichloroaniline, 3,5-DCA) 是二甲酰亚胺类杀菌剂 (DCFs) 腐霉利、异菌脲、乙烯菌核利和菌核净制备的中间体, 也是腐霉利、异菌脲、乙烯菌核利的主要代谢产物, 被广泛应用于农药、化妆品、橡胶和染料的生产中^[1-2]。美国环境保护局曾报道, 3,5-DCA 比其母体化合物腐霉利具有更强的毒性和持久性, 并且认为腐霉利和 3,5-DCA 是可能的致癌物^[2]。3,5-DCA 在 24 h 内对肾脏和肝脏具有急性毒性^[3], 对大鼠的急性毒性约为其母体化合物腐霉利的 10 倍^[4], 对人肝癌细胞 Hep G2 的细胞毒性是其母体化合物异菌脲的 3.3 倍^[5]。目前已发现, 二甲酰亚胺类杀菌剂腐霉利、乙烯菌核利等在大豆和黄瓜等植物上的代谢物中都含有 3,5-DCA^[6]。乙烯菌核利的残留定义为乙烯菌核利及其代谢物 3,5-DCA 之和, 以乙烯菌核利表示。另有研究表明, 异菌脲的代谢产物 3,5-DCA 是导致土壤微生物多样性和功能性下降的主要原因^[7]。

农药环境行为是农药环境安全性评价的重要指标。农药的光解、水解及在土壤中的降解是农药在环境中迁移转化的重要途径, 对农药的残留、药效、毒性和环境安全有重大影响。农药的降解特性除了与农药本身性质有关, 也与环境共存物质和土壤性质密切相关^[8-11]。目前, 有关腐霉利、异菌脲和乙烯菌核利环境行为方面均有相关研究^[12-14], 然而, 尚未见有关 3,5-DCA 在环境行为方面的研究报道。基于此, 本研究采用室内模拟方法, 通过高效液相色谱 (HPLC) 和气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS), 研究了 3,5-DCA 的光解和水解特性及影响因素, 以期为二甲酰亚胺类杀菌剂合理使用准则制定和环境安全性评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent1260 型高效液相色谱仪配 UV 检测器 (HPLC, 美国 Agilent 科技有限公司); Agilent

6890N 型气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, 美国 Agilent 科技有限公司); R-200 型旋转蒸发仪 (瑞士 BUCHI 公司); JN25-12D 型超声波清洗机 (宁波江南仪器厂); EOFO-945066 数显型多管涡旋混合器 (Henry Troemn 公司); XT5409 型光稳定性试验箱 (杭州雪中炭恒温技术有限公司); MUL9000(A)-H-30 型超纯水系统 (南京总馨纯水设备有限公司); TDZ5 型台式离心机 (湖南赫西仪器装备有限公司); TH-3560 型全自动高压灭菌锅 (造鑫企业有限公司)。有机相滤膜 (0.22 μm) 及水相滤膜 (0.22 μm) (上海安谱实验科技股份有限公司)。

98% 3,5-DCA 标准品 (上海迈瑞尔化学技术有限公司); 乙腈及正己烷 (色谱纯, 美国 TEDIA 公司); 甲醇、乙腈及正己烷 (分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司); 邻苯二甲酸氢钾、磷酸二氢钾、硼酸、氯化钾、氢氧化钠、十二烷基磺酸钠及十六烷基三甲基溴化铵 (分析纯, 广东西陇化工股份有限公司)。

缓冲溶液: Clark-Lubs 缓冲溶液按《化学农药环境安全评价试验准则》配制^[15], 使用前灭菌 20 min, 灭菌后的溶液重新校正 pH 值。

1.2 分析方法

1.2.1 检测条件

HPLC 分析条件: Eclipse Plus C₁₈ 柱 (150 mm $\times$ 4.6 mm, 4.0 μm), 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$, 流动相为 $V(\text{乙腈}):V(\text{水}) = 60:40$, 检测波长 208 nm, 流速 1.0 mL/min, 进样量 20 μL 。在此条件下, 3,5-DCA 的保留时间为 4.1 min。

GC 条件: 色谱柱为 DB-1701 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm); 进样口温度为 290 $^{\circ}\text{C}$; 载气 (He) 流速为 1.5 mL/min; 进样量 1.0 μL , 不分流进样; 柱升温程序为初始温度 100 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min。

MS 条件: 电子轰击电离源, 电子能量为 70 eV; 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 选择离子扫描模式, 扫描范围 m/z 50~450; 溶剂延迟为 4 min。

1.2.2 标准溶液配制及标准曲线绘制 准确称取 3,5-DCA 标准品, 用乙腈为溶剂, 配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准品母液, 再用 $V(\text{乙腈}) : V(\text{水}) = 60 : 40$ 的混合溶液梯度稀释, 分别配制 0.1、0.5、1、5 和 10 mg/L 的标准工作溶液, 在上述 HPLC 条件下进行测定。以 3,5-DCA 峰面积为纵坐标, 3,5-DCA 质量浓度为横坐标绘制标准曲线, 得到的线性方程为 $y = 208.67x + 29.983$, $R^2 = 0.9991$, 线性关系良好。

1.2.3 样品前处理方法

水样、甲醇样品和乙腈样品: 取待测样品, 过 0.22 μm 滤膜, 用 HPLC 直接检测样品中 3,5-DCA 含量。

正己烷样品: 用氮气吹干后用 $V(\text{乙腈}) : V(\text{水}) = 60 : 40$ 的混合溶液溶解, 过 0.22 μm 滤膜, 用 HPLC 检测样品中 3,5-DCA 的含量。

正己烷中的光解产物样品: 取待测样品, 过 0.22 μm 滤膜, 用 GC-MS 直接检测。

1.3 3,5-DCA 光解

1.3.1 光源对 3,5-DCA 光解速率的影响 参照文献方法^[16]。取质量浓度为 5 mg/L 的 3,5-DCA 标准工作溶液, 置于具塞石英管中 (长 200 mm, 内径 25 mm), 待光解仪稳定后进行光解试验。分别选择紫外灯和氙灯作为照射光源, 紫外灯发射的紫外光强度为 3.00 mW/cm²; 氙灯为 500 W, 光照度为 10 500 lx。在 (25 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$ 下照射不同时间后分别取样 1 mL。每处理设 3 次重复, 并设黑暗对照。采用 HPLC 检测溶液中 3,5-DCA 的含量。

1.3.2 pH 值对 3,5-DCA 光解速率的影响 选择紫外灯作为照射光源, 分别用 pH = 4、7 和 9 的缓冲溶液配制初始质量浓度为 5 mg/L 的 3,5-DCA 溶液, 照射不同时间后分别取样, 采用 HPLC 检测溶液中 3,5-DCA 的含量。

1.3.3 溶剂对 3,5-DCA 光解速率的影响 分别以正己烷、乙腈和甲醇为溶剂配制 5 mg/L 的 3,5-DCA 溶液, 选择紫外灯作为照射光源, 照射不同时间后分别取样。采用 HPLC 检测溶液中 3,5-DCA 的含量。

1.3.4 初始质量浓度对 3,5-DCA 光解速率的影响 选择紫外灯作为照射光源, 配制初始质量浓度分别为 1、5 和 10 mg/L 的 3,5-DCA 正己烷溶液, 于不同时间分别取样。采用 HPLC 检测溶液中 3,5-DCA 的含量。

1.3.5 3,5-DCA 的光解产物分析 用色谱纯正己烷溶解 3,5-DCA 标准品配制 50 mg/L 的标准溶液, 选择紫外灯作为照射光源, 分别照射 0、0.5、1、1.5、2、3、6 和 16 h 取样, 采用 GC-MS 检测光解产物。

1.4 3,5-DCA 水解

1.4.1 pH 值对 3,5-DCA 水解速率的影响 使用前, pH 缓冲溶液和试验器皿均高温高压灭菌 20 min (120 $^{\circ}\text{C}$, 1.1×10^5 Pa) 以排除微生物对 3,5-DCA 水解的影响。同时, 整个试验过程避光以避免光解作用。

分别向 pH 4、7 和 9 的 Clark-Lubs 缓冲溶液中加入 3,5-DCA 溶液, 使其初始质量浓度均为 5 mg/L。裹上锡箔纸, 置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中避光培养。分别于不同时间取样, 每次取样 1 mL, 每处理 3 次重复, 采用 HPLC 检测溶液中 3,5-DCA 的含量。

1.4.2 表面活性剂对 3,5-DCA 水解速率的影响 在 pH 7 的 Clark-Lubs 缓冲溶液中加入两种常见的表面活性剂十二烷基磺酸钠 (SDS) 和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 使其质量浓度分别为 100、300 和 500 mg/L, 同时设空白对照。分别向溶液中添加 3,5-DCA 丙酮溶液, 使其初始质量浓度均为 5 mg/L。裹上锡箔纸, 置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中避光培养。分别于不同时间取样, 每次取样 1 mL, 每处理 3 次重复, 采用 HPLC 检测溶液中 3,5-DCA 的含量。

1.5 数据处理

3,5-DCA 在溶液中的光解和水解可按一级动力学方程描述。分别按公式 (1) 和 (2) 计算 3,5-DCA 在不同条件下的降解方程和半衰期。

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

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693 / k \quad (2)$$

式中, C_0 和 C_t 分别为 3,5-DCA 的初始浓度和 t 时刻 3,5-DCA 的浓度 (mg/L 或 mg/kg); k 为速率常数 (min^{-1} 、 h^{-1} 或 d^{-1}); t 为降解时间; $t_{1/2}$ 为降解半衰期 (min、h 或 d)。

2 结果与讨论

2.1 3,5-DCA 的光解作用

2.1.1 光源对 3,5-DCA 光解速率的影响 3,5-DCA 在不同光源照射下的光解动力学参数 (表 1) 表明, 3,5-DCA 在紫外灯和氙灯下的光解均符合一级反应动力学方程, R^2 均大于 0.98。3,5-DCA 在

紫外灯和氙灯照射下的光解速率存在很大差异，在紫外灯下其光解半衰期为 11.6 min，在氙灯下为 49.5 min。

表 1 不同光源下 3,5-DCA 的光解动力学参数 (n = 3)
Table 1 The photolysis kinetic parameters of 3,5-DCA using different light sources (n = 3)

光源 Light sources	动力学方程 Kinetic equation	速率常数 Rate constant, k/ min ⁻¹	半衰期 t _{1/2} / min	决定系数 R ²
紫外灯 Ultraviolet lamp	C _t = 5.648 4e ^{-0.06t}	0.06	11.6	0.998 7
氙灯 Xenon lamp	C _t = 5.857 1e ^{-0.014t}	0.014	49.5	0.980 7

3,5-DCA 的光解速率产生差异，可能与这两种光源的发射光谱与 3,5-DCA 分子的吸收、传递光能及自身受光影响的特性不同所致^[17]，氙灯和太阳光比较相似，发射的光谱范围大都集中在 300 nm 以上，紫外灯的发射光谱范围在 100~400 nm，而 3,5-DCA 的最大吸收光谱约为 208 nm。因此 3,5-DCA 在紫外灯下的降解速率大于氙灯。

2.1.2 pH 值对 3,5-DCA 光解速率的影响 3,5-DCA 在不同 pH 值的缓冲溶液中的光解动力学参数见表 2。在 3 种不同 pH 条件下的光解均符合一级反应动力学方程，R² 均大于 0.98。在 pH 值为 7 和 9 条件下，3,5-DCA 光解速率差异不大，光解半衰期分别为 9.9 和 10.7 min，光解速率较快；而在 pH 4 时，其光解速率明显减慢，光解半衰期为 168 min，分别是 pH 7 和 9 时的 17.0 和 15.7 倍。其原因可能与它们的光化学反应机理有关^[12]，碱性、中性介质中存在大量的 OH⁻，在紫外条件下易产生过氧自由基，从而极易氧化 3,5-DCA。

表 2 不同 pH 条件下 3,5-DCA 的光解动力学参数 (n = 3)
Table 2 The photolysis kinetic parameters of 3,5-DCA under different pH conditions (n = 3)

pH	动力学方程 Kinetic equation	速率常数 Rate constant, k/min ⁻¹	半衰期 t _{1/2} /min	决定系数 R ²
4	C _t = 4.910 1e ^{-0.004t}	0.004	168	0.986 6
7	C _t = 5.081 9e ^{-0.07t}	0.07	9.9	0.999 1
9	C _t = 5.527 7e ^{-0.065t}	0.065	10.7	0.992 5

2.1.3 溶剂对 3,5-DCA 光解速率的影响 3,5-DCA 在 3 种不同溶剂中的光解均符合一级反应动力学方程，R² 均大于 0.99。3,5-DCA 在乙腈、甲醇和正己烷中的光解半衰期分别为 2.69、4.10 和 0.58 h (表 3)。根据 GB/T 31270.1—2014 《化学农

药环境安全评价试验准则》^[15]，按农药光解半衰期对农药光解性进行等级划分，3,5-DCA 在甲醇中属于较易光解，在乙腈和正己烷中属于易光解。

光解速率可能与溶剂性质、溶剂与 3,5-DCA 分子间的作用力以及溶剂本身对光的吸收有关^[16,18]。从极性角度可知^[19]，正己烷、乙腈和甲醇的极性指数分别为 0.06、6.2 和 6.6，存在极性越小，光解速率越大的可能。但相对于水溶液 (pH = 7) (表 2)，正己烷、乙腈和甲醇对 3,5-DCA 均表现为光猝灭作用^[20]。正己烷、乙腈和甲醇的最大吸收波长分别约为 195、190 和 205 nm^[16,18-19]，均与 3,5-DCA 的最大吸收波长 (208 nm) 比较接近，可能在光解中大部分光子被溶剂所吸收，从而导致 3,5-DCA 降解较慢。此外，正己烷的吸收能力较弱，其对 3,5-DCA 降解的影响也相对较弱。

表 3 不同溶剂中 3,5-DCA 的光解动力学参数 (n = 3)
Table 3 The photolysis kinetic parameters of 3,5-DCA in different solvents (n = 3)

溶剂 Solvent	动力学方程 Kinetic equation	速率常数 Rate constant, k/h ⁻¹	半衰期 t _{1/2} /h	决定系数 R ²
乙腈 Acetonitrile	C _t = 5.256 5e ^{-0.258t}	0.258	2.69	0.992 8
甲醇 Methanol	C _t = 4.837 8e ^{-0.169t}	0.169	4.10	0.998 9
正己烷 n-Hexane	C _t = 4.997 1e ^{-1.200t}	1.200	0.58	0.997 3

2.1.4 初始质量浓度对 3,5-DCA 光解速率的影响 在不同初始质量浓度条件下，3,5-DCA 在正己烷中的光解速率存在差异。3,5-DCA 在不同初始质量浓度中的光解均符合一级动力学方程，R² 均大于 0.92。当 3,5-DCA 初始质量浓度分别为 1、5 和 10 mg/L 时，其光解半衰期分别为 0.41、0.49 和 1.02 h，光解速率随初始质量浓度的增加而减慢 (表 4)。当 3,5-DCA 的初始质量浓度分别为 1 和 5 mg/L 时，其光解速率差异不大，这是由于当 3,5-DCA 的质量浓度为 5 mg/L 时，光能充足，分子间竞争较少，而当 3,5-DCA 的质量浓度上升为 10 mg/L 时，分子间对光能的竞争作用加强，导致光解速率降低^[18]。

2.1.5 3,5-DCA 的光解产物分析 将 3,5-DCA 的正己烷溶液置于紫外灯下照射，分别于 0、0.5、1、1.5、2、3、6 和 16 h 取样，使用气相色谱-电子轰击电离源质谱仪 (GC-EI-MS) 对其代谢产物进行鉴定。3,5-DCA 正己烷溶液照射 0 和 6 h 的总离子流图和质谱图见图 1。从 0 h 的总离子流图和质

表 4 不同初始浓度下 3,5-DCA 的光解动力学参数 ($n = 3$)

Table 4 The photolysis kinetic parameters of 3,5-DCA at different initial concentrations ($n = 3$)

初始浓度 Initial concentration/ (mg/L)	动力学方程 Kinetic equation	速率常数 Rate constant, k / h^{-1}	半衰期 $t_{1/2}/\text{h}$	决定 系数 R^2
1	$C_t = 0.882\ 3\text{e}^{-1.706t}$	1.706	0.41	0.9580
5	$C_t = 5.064\ 6\text{e}^{-1.223t}$	1.223	0.49	0.9982
10	$C_t = 9.701\ 8\text{e}^{-0.677t}$	0.677	1.02	0.9243

谱图 (图 1A 和 1B) 可以发现, 3,5-DCA 的保留时间为 6.2 min, 相对分子质量为 161, 且存在同位

素峰 163 的丰度为 161 的 2/3, 说明含有 2 个氯原子, 与 3,5-DCA 的相对分子质量和结构相符。随着紫外灯光照时间的延长, 3,5-DCA 逐渐减少, 至 6 h 时完全降解, 且在 5.0 min 出现了一个明显的光解产物 e (图 1C), 从其质谱图 (1D) 可以看出其质量数为 127, 减少了 35。结合同位素峰确定, 两个氯原子同位素峰为主峰的 2/3, 一个氯原子是主峰的 1/3, 因此可以推断其代谢产物 e 为单脱氯产物。

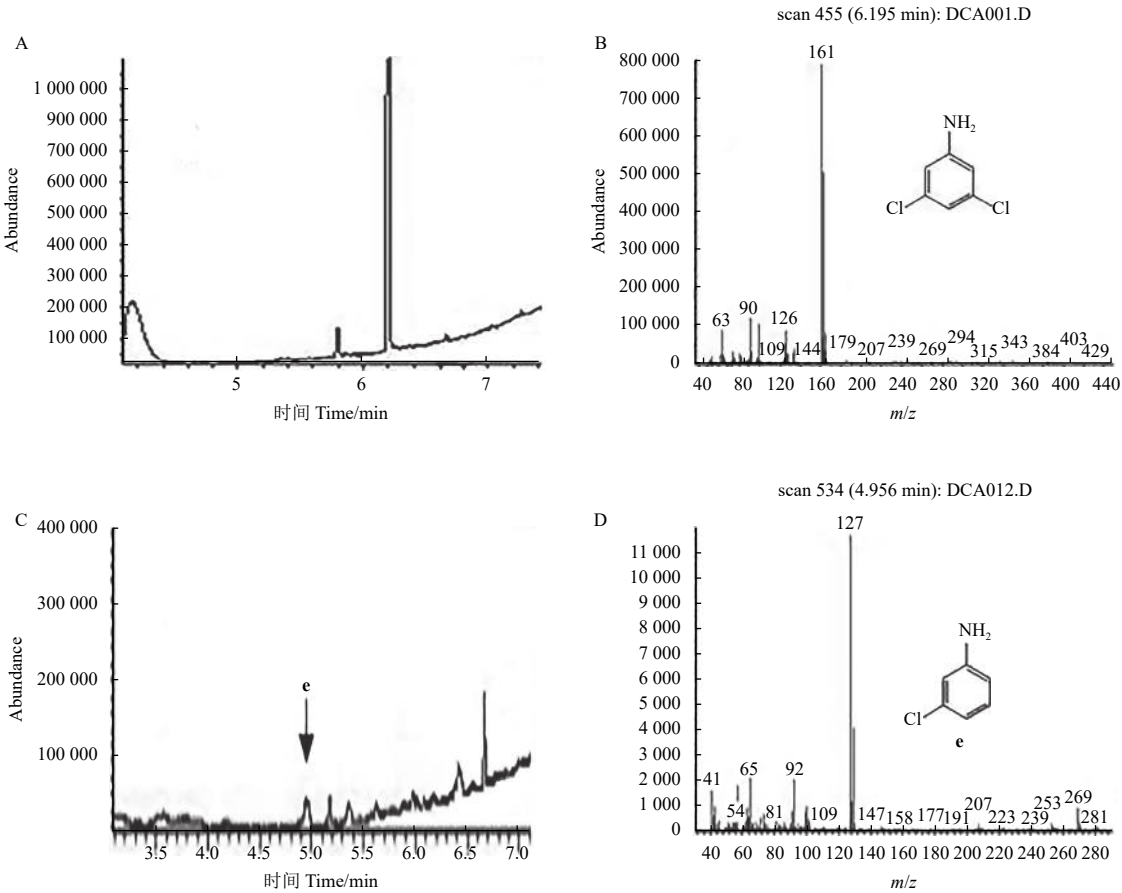


图 1 3,5-DCA 正己烷溶液在光照时间为 0 h (A) 和 6 h (C) 的总离子流图, 以及 3,5-DCA (B) 和其光解产物 e (D) 的质谱图
Fig. 1 Total ion chromatograms of 3,5-DCA in *n*-hexane solution at 0 h (A) and 6 h (C), mass spectrum of 3,5-DCA (B) and its metabolite e (D)

2.2 3,5-DCA 的水解作用

2.2.1 pH 值对 3,5-DCA 水解速率的影响 3,5-DCA 在 3 种 pH 值不同的缓冲溶液体系中的水解速率有所差异, 水解均符合一级反应动力学方程。在 pH 4、7 和 9 条件下, 3,5-DCA 的水解半衰期分别为 77.0、40.8 和 86.6 d (表 5), 即在中性条件下水解速率较快, 而在酸性和碱性条件下较慢。根据 GB/T 31270.1—2014 《化学农药环境安全评价试验

准则》^[15], 按农药水解半衰期对农药水解性进行等级划分, 3,5-DCA 在 3 种不同 pH 条件下均属于中等降解类化合物。

2.2.2 表面活性剂对 3,5-DCA 水解速率的影响 在 SDS 质量浓度分别为 0、100、300 和 500 mg/L 的条件下, 3,5-DCA 的水解半衰期分别为 40.8、115、115 和 99 d, 均符合一级反应动力学方程 (表 6)。结果表明, 3 种浓度的 SDS 均抑制了 3,5-DCA 的

表 5 不同 pH 条件下 3,5-DCA 的水解动力学参数 (n = 3)

Table 5 The hydrolysis kinetic parameters of 3,5-DCA under different pH conditions (n = 3)				
pH	动力学方程 Kinetic equation	速率常数 Rate constant, k/d ⁻¹	半衰期 t _{1/2} /d	决定系数 R ²
4	C _t = 6.655 3e ^{-0.009t}	0.009	77.0	0.9200
7	C _t = 8.739 9e ^{-0.017t}	0.017	40.8	0.875 7
9	C _t = 6.377e ^{-0.008t}	0.008	86.6	0.937 8

表 6 3,5-DCA 在不同浓度的表面活性剂中的水解动力学参数 (n = 3)

Table 6 Hydrolysis kinetic parameters of 3,5-DCA in different concentrations of surfactants (n = 3)					
表面活性剂 Surfactant	质量浓度 Concentration/(mg/L)	动力学方程 Kinetic equation	速率常数 Rate constant, k/d ⁻¹	半衰期 t _{1/2} /d	决定系数 R ²
SDS	0	C _t = 8.739 9e ^{-0.017t}	0.017	40.8	0.875 7
	100	C _t = 3.252 9e ^{-0.006t}	0.006	115	0.898 6
	300	C _t = 2.956 3e ^{-0.006t}	0.006	115	0.904 4
	500	C _t = 5.033 5e ^{-0.007t}	0.007	99	0.913 4
CTBA	0	C _t = 8.739 9e ^{-0.017t}	0.017	40.8	0.875 7
	100	C _t = 3.294 5e ^{-0.005t}	0.005	138.6	0.912 9
	300	C _t = 3.682 8e ^{-0.004t}	0.004	173.3	0.871 4
	500	C _t = 3.867 5e ^{-0.004t}	0.004	173.3	0.806 8

3 结论与讨论

在室内模拟条件下，3,5-DCA 在紫外灯下的光解速率快于氙灯；在酸性条件下较为稳定，在中性和碱性条件下光解速率较快；在不同溶剂中的光解速率为：正己烷 > 乙腈 > 甲醇，且在正己烷溶液中的光解速率随 3,5-DCA 初始浓度的增加而减慢，光解产物为单脱氯产物。3,5-DCA 在中性条件下水解速率最快，在酸性和碱性条件下水解较慢。3,5-DCA 在 3 种 pH 条件下均属于中等降解，在水体中有较强的持久性，应注意其对水生生物的危害作用。不同浓度 SDS 和 CTAB 溶液均可抑制 3,5-DCA 的水解，CTAB 的抑制效果强于 SDS。这两种表面活性剂可能通过降低 3,5-DCA 在水溶液中的溶解度，从而抑制 3,5-DCA 的水解作用，具体抑制机制有待进一步研究。

有研究表明，常用的二甲酰亚胺类杀菌剂腐霉利、异菌脲、乙烯菌核利在环境中都会有代谢物 3,5-DCA 的产生^[1-2,5,21-22]，而 3,5-DCA 对斑马鱼表现出比母体(腐霉利、异菌脲)更高的毒性^[23]，在人类尿液中也检测到了约 0.17~1.17 μg/L 的含量^[24]。而本研究发现，3,5-DCA 虽然易光解，但在水体中具有较强的持久性(半衰期为 40.8~86.6 d)，同时在实际水环境中，表面活性剂的存在可抑制

水解。

在 CTAB 浓度分别为 0、100、300 和 500 mg/L 的条件下，3,5-DCA 的水解半衰期分别为 40.8、138.6、173.3 和 173.3 d，均符合一级反应动力学方程(表 6)。3 种浓度的 CTAB 均抑制了 3,5-DCA 的水解，且 CTAB 对 3,5-DCA 水解的抑制效果强于 SDS。

3,5-DCA 的水解，这无疑增加了二甲酰亚胺类杀菌剂对水生生物和人类的风险。

参考文献 (References):

[1] RANKIN G O, RACINE C R, VALENTOVIC M A, et al. Nephrotoxic potential of putative 3,5-dichloroaniline (3,5-DCA) metabolites and biotransformation of 3,5-DCA in isolated kidney cells from Fischer 344 rats[J]. *Int J Mol Sci*, 2020, 22(1): 292.

[2] Report of the food quality protection act (FQPA) tolerance reassessment progress and risk management decision (TRED) for procymidone[R]. United States Environmental Protection Agency, 2005.

[3] VALENTOVIC M A, LO H H, BROWN P I, et al. 3,5-dichloroaniline toxicity in Fischer 344 rats pretreated with inhibitors and inducers of cytochrome P450[J]. *Toxicol Lett*, 1995, 78(3): 207-214.

[4] RIFAI A, SOUISSI Y, GENTY C, et al. Ultraviolet degradation of procymidone—structural characterization by gas chromatography coupled with mass spectrometry and potential toxicity of photoproducts using in silico tests[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2013, 27(13): 1505-1516.

[5] 杨倩文. 异菌脲在油菜上的沉积规律及代谢研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2019.

YANG Q W. Study on the deposition rules and metabolic pathway of iprodione in rape planting system[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2019.

[6] AMBRUS A, BUYS M, MIYAMOTO J, et al. Analysis of residues of dicarboximide fungicides in food[J]. *Pure Appl Chem*, 1999, 63: 747-762.

[7] VASILEIADIS S, PUGLISI E, PAPADOPOULOU E S, et al. Blame it on the metabolite: 3,5-dichloroaniline rather than the parent compound is responsible for the decreasing diversity and function of soil microorganisms[J]. Appl Environ Microbiol, 2018, 84(22): e01536.

[8] DOLL T E, FRIMMEL F H. Fate of pharmaceuticals photodegradation by simulated solar UV-light[J]. Chemosphere, 2003, 52(10): 1757-1769.

[9] ZHANG N, LIU G G, LIU H J, et al. Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: effect of different forms of nitrogen and kinetics[J]. J Hazard Mater, 2011, 192(1): 411-418.

[10] 叶凤娇, 孔德洋, 单正军, 等. 苯氧羧酸类除草剂土壤降解特性研究[J]. 环境化学, 2010, 29(6): 1147-1151.

YE F J, KONG D Y, SHAN Z J, et al. Degradation of phenoxy acid herbicides in soils[J]. Environ Chem, 2010, 29(6): 1147-1151.

[11] 程冰峰, 杨倩文, 周自豪, 等. 叶菌唑的光解和土壤降解特性[J]. 环境化学, 2018, 37(10): 2230-2236.

CHENG B F, YANG Q W, ZHOU Z H, et al. Photolysis and soil degradation of metconazole[J]. Environ Chem, 2018, 37(10): 2230-2236.

[12] 侯丽娜, 孟鸽, 温勇, 等. 腐霉利的光解及水解特性研究[J]. 农药学报, 2018, 20(3): 340-347.

HOU L N, MENG G, WEN Y, et al. Study on the photolysis and hydrolysis characteristics of procymidone[J]. Chin J Pestic Sci, 2018, 20(3): 340-347.

[13] 程冰峰, 杨倩文, 束兆林, 等. 异菌脲在土壤中的降解和移动性研究[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(6): 304-310.

CHENG B F, YANG Q W, SHU Z L, et al. Studies on the degradation and mobility of iprodione in soil[J]. Asian J Ecotoxicol, 2019, 14(6): 304-310.

[14] 梁菁, 郭正元, 冯丽萍, 等. 农药在环境中光化学降解的影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2007(S2): 668-673.

LIANG J, GUO Z Y, FENG L P, et al. The influence factors of pesticides photodegradation in the environment[J]. J Agro-Environ Sci, 2007(S2): 668-673.

[15] 化学农药环境安全评价试验准则: GB /T 31270—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

The guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides: GB /T 31270—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.

[16] 亓育杰, 杨昱, 郑张瑜, 等. 噻呋酰胺的光解和水解特性研究[J]. 农药学报, 2016, 18(4): 540-544.

QI Y J, YANG Y, ZHENG Z Y, et al. Study on the photolysis and hydrolysis properties of thifluzamide[J]. Chin J Pestic Sci, 2016, 18(4): 540-544.

[17] 李娟, 花日茂, 艾琼. 腐霉利在水溶液中的光化学降解研究[J]. 安徽农业大学学报, 2012, 39(1): 102-106.

LI J, HUA R M, AI Q. Photochemical degradation of procymidone in aqueous solution[J]. J Anhui Agric Univ, 2012, 39(1): 102-106.

[18] 于淑琴, 张祖满, 岳永德, 等. 噁草酮在液相中的光化学降解研究[J]. 农药学报, 2002, 4(2): 71-74.

YU S Q, ZHANG Z M, YUE Y D, et al. Photodegradation of oxadiazon in various solvents[J]. Chin J Pestic Sci, 2002, 4(2): 71-74.

[19] 程功, 田宏哲, 刘娜, 等. 丙炔氟草胺的水解及光解特性研究[J]. 农药学报, 2017, 19(5): 583-588.

CHENG G, TIAN H Z, LIU N, et al. Study on the photolytic and hydrolytic properties of flumioxazin[J]. Chin J Pestic Sci, 2017, 19(5): 583-588.

[20] 陈靖宇, 袁桂平, 欧晓明, 等. 螺虫乙酯的光化学降解[J]. 农药, 2017, 56(9): 673-675.

CHEN J Y, YUAN G P, OU X M, et al. Photolysis of spirotetramat[J]. Chin J Pestic, 2017, 56(9): 673-675.

[21] 孟鸽. 腐霉利在油菜种植体系中的沉积及代谢规律研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2019.

MENG G. Study on the sedimentary and metabolic law of procymidone in rape planting[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2019.

[22] LEE J B, SOHN H Y, SHIN K S, et al. Microbial biodegradation and toxicity of vinclozolin and its toxic metabolite 3, 5-dichloroaniline[J]. J microbiol biotechn, 2008, 18(2): 343-349.

[23] LAI Q, SUN X F, LI L S, et al. Toxicity effects of procymidone, iprodione and their metabolite of 3, 5-dichloroaniline to zebrafish[J]. Chemosphere, 2021, 272(prepublish): 129577.

[24] WITTKE K, HAJMIRAGHA H, DUNEMANN L, et al. Determination of dichloroanilines in human urine by GC-MS, GC-MS-MS, and GC-ECD as markers of low-level pesticide exposure[J]. J Chromatogr B, 2001, 755(1-2): 215-228.

(责任编辑: 张 莉)