

几种常见农药的光谱特性研究

王乐新<sup>1,2</sup>,陈丹萍<sup>1</sup>,赵志敏<sup>2</sup>,张欣艳<sup>1</sup>,朱文霞<sup>1</sup>,张平<sup>1</sup>

(1. 黑龙江八一农垦大学 理学院,黑龙江 大庆 163319; 2. 南京航空航天大学 理学院,江苏 南京 210016)

**摘要:** 研究了常用农药(大豆种衣剂、苜·二氯、吡虫啉、扑虱灵)水溶液的吸收光谱和荧光光谱,为农药残留检测提供依据。结果发现,农药在紫外区的吸收比可见区域强,不同种农药对应的最大吸收波长不同,吸收率也不同。扑虱灵吸收峰在 227.5 nm、285 nm 处,吡虫啉吸收峰在 210 nm、269.5 nm 处,苜·二氯吸收峰在 212 nm、238.5 nm、317 nm、331 nm 处,种衣剂吸收峰在 226 nm、284.5 nm、330 nm、509 nm 处。这 4 种农药的水溶液均能够产生荧光,具有很强的荧光特性。扑虱灵的荧光峰在 354 nm 和 680 nm 处,吡虫啉的荧光峰在 352 nm 和 676 nm 处,苜·二氯的荧光峰在 414 nm 处,种衣剂的荧光峰在 352 nm 和 675 nm 处。在相同激发条件下,不同农药的荧光光谱具有不同的强度和形状,可以通过对比光谱图定性判别农药的类别。

**关键词:** 农药; 光谱; 种衣剂; 除草剂; 吡虫啉; 扑虱灵

**中图分类号:** O433.1; S481+.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-3268(2015)04-0093-04

Study on Spectral Characteristics of Several Common Pesticides

WANG Lexin<sup>1,2</sup>, CHEN Danping<sup>1</sup>, ZHAO Zhimin<sup>2</sup>, ZHANG Xinyan<sup>1</sup>, ZHU Wenxia<sup>1</sup>, ZHANG Ping<sup>1</sup>

(1. College of Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China;

2. College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** The absorption and fluorescence spectra of aqueous solution of several common pesticides (seed coating agent of soybean, benzal chloride, imidacloprid, and buprofezin) were studied, to provide an basis for detection of pesticide residue. The experimental results showed that the absorption rates of pesticides in the ultraviolet region were stronger than in visible light region, and the maximum absorption wavelength and the absorption rate of different pesticides were different. The absorption peaks of buprofezin located at 227.5 nm and 285 nm. The absorption peaks of imidacloprid located at 210 nm and 269.5 nm. The absorption peaks of benzal chloride located at 212, 238.5, 317, 331 nm. The absorption peaks of seed coating agent of soybean located at 226, 284.5, 330, 509 nm. Aqueous solutions of these four pesticides were able to produce fluorescence, and all of them had strong fluorescence characteristics. The fluorescence peaks of buprofezin located at 354 nm and 680 nm. The fluorescence peaks of imidacloprid located at 352 nm and 676 nm. The fluorescence peak of benzal chloride located at 414 nm. The fluorescence peaks of seed coating agent of soybean located at 352 nm and 675 nm. Under the same excitation condition, the fluorescence spectra of different pesticides had different strength and shape, so the category of pesticide could be distinguished by comparing the spectra.

**Key words:** pesticide; spectrum; seed coating agent; herbicide; imidacloprid; buprofezin

收稿日期:2014-10-23  
基金项目:黑龙江省自然科学基金项目(F201427);黑龙江省教育厅资助项目(10541155,12521376);黑龙江省农垦总局科技项目(HNK11A-06-09);黑龙江省大学生创新创业训练项目;黑龙江八一农垦大学博士启动基金项目;黑龙江八一农垦大学培育课题(XZR2014-16)  
作者简介:王乐新(1967-),男,山东日照人,教授,博士,主要从事光测与光信息处理的研究。E-mail:wanglexin@126.com

农药是与人类生存活动紧密相关的一类重要化学品,随着科技的发展越来越多的农药投入农业生产活动,农药残留问题日益突出,已越来越受到社会的关注和高度重视,各国都严格管理和限制农药的使用,对食品中农药残留允许量作了明确规定<sup>[1-3]</sup>。光谱技术在农药残留检测中有很大的应用潜力,它可直接检测固体、液体及气体样品,对样品前处理要求低,环境污染小,分析速度快。如傅立叶转换红外光谱(FTIR)技术,可以同时进行农药残留多组分测定。荧光光谱法是根据农药在紫外光照射下能发射出荧光,并且不同荧光物质由于分子结构和能量分布的差异各自显现出不同的荧光光谱,因此可用荧光强度表征农药的浓度,用荧光光谱差异鉴别其种类。由于光谱技术只需要极少量的样品,具有很大的应用潜力,在农药残留分析上受到国内外学者的广泛认可<sup>[4-7]</sup>。有些农药在激发光照射下会产生荧光,不同农药荧光的频谱分布、时间延迟及产生效率等特性往往具有明显差异,因此,通过对其光诱导荧光特性的研究可以探测出农药的种类及浓度。荧光分析方法可进行实时检测,而且已被实践证明具有灵敏度高(可达到 $10^{-9}$ 量级)、快速、重现性好等优点,在对痕量物质的检测方面具有很好的应用前景<sup>[4]</sup>。虽然有关农药的光谱研究报道很多,但关于农药水溶液的光谱研究报道较少,基于此,测量了农药水溶液样品的吸收光谱和在特定激发光波长下的荧光发射光谱,为进一步研究光谱分析方法在农药残留检测中的应用提供试验基础。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验样品

供试农药有扑虱灵(25%噻嗪酮可湿性粉剂,江苏安邦电化有限公司)、吡虫啉(10%可湿性粉剂,江苏常青农化股份有限公司)、苜·二氯(36%可湿性粉剂,江苏常青农化股份有限公司)、大豆衣剂(35%,黑龙江恩地产业总公司)。

### 1.2 试验方法

1.2.1 农药的紫外-可见吸收光谱测定 取不同农药 0.2 g,用纯净水溶解并定容至 100 mL,静置后取上层清液放入水浴锅中保持 25 ℃ 恒温备用。采用日本岛津 Shimadzu 紫外-可见分光光度计 UV3600,测量波长设定为 200~700 nm,将农药溶液放在石英比色皿中测量农药样品的吸收光谱。

1.2.2 农药的荧光光谱测定 上述农药溶液的荧光光谱测定采用日本岛津 RF5301 荧光光谱仪,激发光波长设为 220~900 nm,测量过程中激发光和发射光的缝宽均为 3 nm。

## 2 结果与分析

### 2.1 农药的紫外-可见吸收光谱

测量农药在 200~700 nm 波长的吸收光谱,结果如图 1 所示。从图 1 可见,农药在紫外区的吸收比可见区域强。不同农药吸收峰的位置不同,吸收率也不同。扑虱灵吸收峰在 227.5 nm、285 nm 处,吡虫啉吸收峰在 210 nm、269.5 nm 处,苜·二氯吸收峰在 212 nm、238.5 nm、317 nm、331 nm 处,种衣剂吸收峰在 226 nm、284.5 nm、330 nm、509 nm 处。由选用农药的结构式可知,它们都含有苯环结构,在紫外光区存在 3 个吸收带,属于  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁。第 1 个带是弱带,摩尔消光系数为  $10^2 \sim 10^3$  L/(mol·cm),常称为  $\alpha$  带;第 2 个带是中强谱带,摩尔消光系数为  $10^4$  L/(mol·cm) 左右,常称为 P 带;第 3 个带是强吸收带,摩尔消光系数  $\geq 10^5$  L/(mol·cm),此带的结构比较简单,波长最短,通常称为  $\beta$  带。由于  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁所需能量较小,吸收波长大多在紫外区。

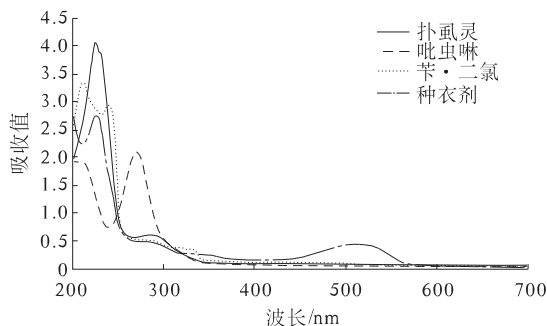


图 1 农药的吸收光谱

不同种农药对应的最大吸收波长不同,这可以作为农药残留检测定性分析的依据。根据光吸收定律,测量含有农药残留样品的吸收光谱,得到对应于农药特征波长处的吸光度,建立回归模型,可以得到含有农药残留样品中农药残留量的具体值,为研究农药残留的定性、定量检测提供了理论和试验依据。

### 2.2 农药的荧光光谱

2.2.1 扑虱灵 图 2 表示扑虱灵在不同激发光波长下的发射荧光光谱,激发光波长分别为 300 nm、310 nm、320 nm、330 nm,接收波长为 220~900 nm。当激发光波长在 300~330 nm 增加时,发射荧光光谱的强度逐渐减弱,但荧光峰的位置始终不变,扑虱灵的 2 个荧光峰分别是 354 nm 和 680 nm。随着激发光波长增加,400 nm 处的肩峰越来越明显。

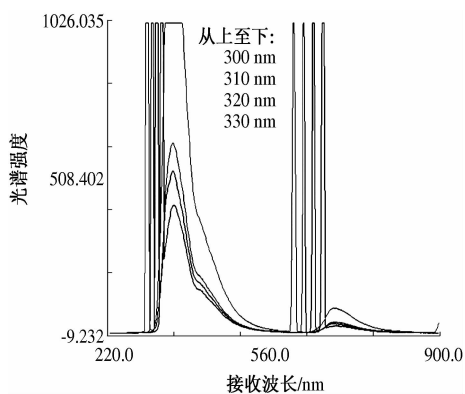


图 2 扑虱灵的荧光光谱

2.2.2 吡虫啉 图 3 表示吡虫啉在不同激发光波长下的发射荧光光谱,激发光波长分别为 300 nm、310 nm、320 nm、330 nm,接收波长为 300 ~ 800 nm。从试验结果可知,当激发波长在 300 ~ 320 nm 增加时,吡虫啉的荧光光谱强度逐渐增强,但荧光峰的位置始终不变,扑虱灵的 2 个荧光峰分别是 352 nm 和 676 nm。荧光强度在 352 nm 达到最大,在 676 nm 较小。当激发波长为 330 nm 时,荧光强度在 352 nm 处减弱,峰值产生 3 nm 红移,在 412 nm 处产生 1 个小峰。由试验现象与分子结构的特点对比可以得出,吡虫啉是杂环化合物,构成分子的主体是吡啶和咪唑,而吡啶和咪唑的母体分别是苯和环戊二烯,二者都是平面的闭环共扼体系,本身具有荧光特性。

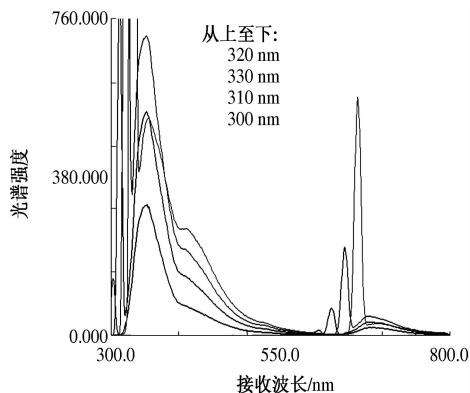


图 3 吡虫啉的荧光光谱

2.2.3 苄·二氯 图 4 表示苄·二氯在不同激发光波长下的发射荧光光谱,激发光波长分别为 338 ~ 357 nm,接收波长为 220 ~ 650 nm,当激发波长在 338 ~ 357 nm 增加时,发射荧光光谱的强度逐渐增强,当用 341 nm 波长激发时,在 389 nm 和 414 nm 处出现 2 个峰,随着激发波长的增加,这 2 个峰出现竞争现象,最终 414 nm 处占优势。并且最大峰值位置出现红移,在激发波长为 357 nm 时,出现了 1 个从 417 nm 至 442 nm 即宽 25 nm 的宽峰带。进一步试验证明此时激发的荧光强度最大,若激发光继续增加,最大荧光强度逐渐减弱。这可以从苄·二氯

的激发光谱(图 5)得到验证,用波长 418 nm 光作发射光,苄·二氯激发光位于紫外区域,波长在 220 ~ 230 nm 和 330 ~ 400 nm,最大峰位于波长 357 nm 处。

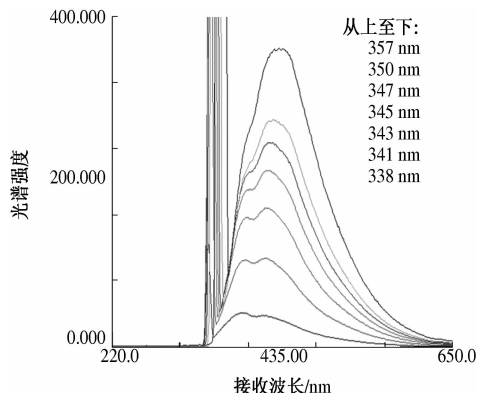


图 4 苄·二氯的荧光光谱

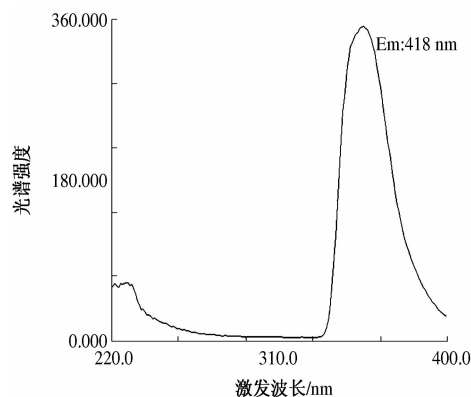


图 5 苄·二氯的激发光谱

2.2.4 大豆种衣剂 图 6 表示大豆种衣剂在不同激发光波长下的发射荧光光谱,激发光波长分别为 270 nm、280 nm、290 nm、300 nm、310 nm、320 nm 和 330 nm,接收波长为 220 ~ 800 nm。当激发光波长在 270 ~ 300 nm 增加时,荧光光谱的强度逐渐增强;在 310 ~ 330 nm 增加时,荧光光谱的强度逐渐减弱,但荧光峰的位置始终不变,2 个主要荧光峰分别是 352 nm 和 675 nm,340 nm 处峰值则随着激发波长的增加慢慢变成 1 个肩峰,种衣剂的 2 个荧光区域在 332 ~ 396 nm 和 655 ~ 750 nm。

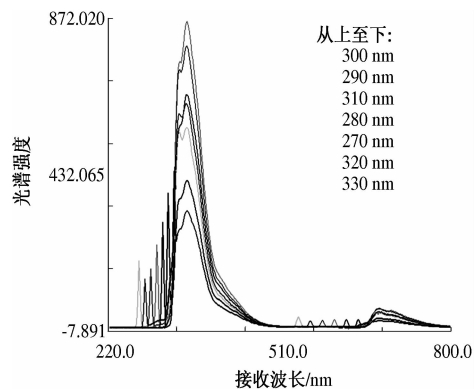


图 6 大豆种衣剂的荧光光谱

大豆种衣剂在 352 nm 和 675 nm 下的激发光谱如图 7 所示。从 352 nm 波长的激发光谱可见,种衣剂激发光在紫外区 250 ~ 340 nm,最佳激发波长位于 312 nm 和 328 nm 处;从 675 nm 波长的激发光谱可见,激发光在 250 ~ 325 nm 和 510 ~ 650 nm,最佳激发波长在 310 nm 和 625 nm 处,在紫外区激发的荧光比可见区要强。从激发光谱的角度证明了大豆种衣剂发射荧光光谱结果的正确性。

通过对以上 4 种农药样品的荧光测试,获得了清晰的荧光光谱,其是由农药的物质结构决定的。在相同的测量条件下,具有不同最大荧光峰位置的农药属于不同的种类,也就是具有不同荧光波长的

农药具有不同的物质结构。借此可以通过光谱图对比来进行荧光物质的定性判别。另外,从化学组成上分类,这几种农药属于杂环化合物。从分子结构式来看,它们都具有平面刚性结构,是能够发荧光的物质,都具有苯环结构,当苯环数增加,或共轭双键增多时,荧光也会加强<sup>[8]</sup>。试验证明,这些农药的水溶液是能够产生荧光的,可以通过荧光分析方法对它们进行直接或间接地分析测定。不同的农药分子结构不同,每种荧光物质均可发射特有的荧光光谱,在相同激发条件下,不同农药的荧光光谱通常具有不同的强度和形状,可作为测量农药的依据。

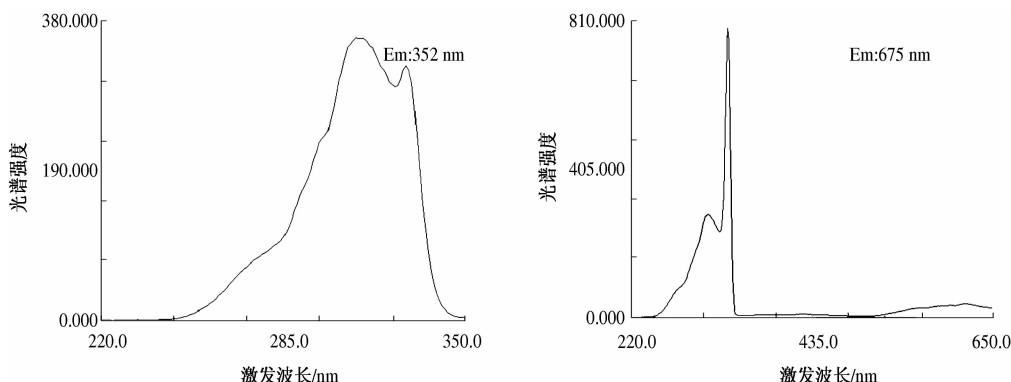


图 7 大豆种衣剂的激发光谱

### 3 结论与讨论

本试验结果表明,农药在紫外区的吸收比可见区域强,不同农药吸收峰的位置不同,吸收率也不同。含有氨基甲酸酯类农药成分的大豆种衣剂、苄·二氯、吡虫啉和扑虱灵都具有很强的荧光特性。扑虱灵在不同激发光波长下的荧光峰位置始终在 354 nm 和 680 nm 处不变。当激发光波长在 300 ~ 320 nm 增加时,吡虫啉荧光光谱的强度逐渐增强,荧光峰在 352 nm 和 676 nm 处;当激发光波长为 330 nm 时,其在 352 nm 处的荧光强度减弱。当激发光在 338 ~ 357 nm 增加时,苄·二氯荧光光谱的强度逐渐增强,在 389 nm 和 414 nm 处出现 2 个峰,随着激发光波长的增加,这 2 个峰出现竞争现象,最终 414 nm 处占优势。当激发光波长在 270 ~ 300 nm 增加时,大豆种衣剂荧光光谱的强度逐渐增强;在 310 ~ 330 nm 增加时,荧光光谱的强度逐渐减弱,但荧光峰的位置始终在 352 nm 和 675 nm 处。说明不同农药具有不同的荧光峰位置,可通过光谱图对比定性判别农药的种类。这几类农药用量较大,是农产品及环境监测中的一个重要项目。常规的气相色谱法和液相色谱法存在着前处理繁琐和灵敏度不高等问题,均难以满足对农产品和环境微量残留农药快速分析的要求。试验证明这些农药的水溶液能够产生荧光,可以通过荧光分析方法对它们进行直

接或间接地分析测定。农药水溶液的光谱检测,不需要繁琐的前期样品处理过程,相对于将农药溶于其他有机溶剂进行荧光检测,该方法更适合于实际应用。因此,本研究为今后荧光分析方法在农药残留检测中的应用研究奠定了基础,具有重要的社会意义。

#### 参考文献:

- [1] 赖穗春,王富华,邓义才,等. 国内外农药残留分析技术研究现状与发展[J]. 广东农业科学, 2006(1): 76-77.
- [2] 冯世德,王波,曲红杰. 农药残留分析技术进展概述[J]. 黑龙江农业科学, 2005(3): 27-29.
- [3] Dijkstra R J, Ariele F, Gooijer C, et al. Raman spectroscopy as a detection method for liquid-separation techniques[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2005, 24(4): 304-323.
- [4] 郭辉,何成勇,陈靖,等. 分光光度计在蔬菜农药残留快速检测上的应用[J]. 新疆农业科技, 2005(1): 40.
- [5] Armenta S. Partial least squares-near infrared determination of pesticides in commercial formulations[J]. Vibrational Spectroscopy, 2007, 44: 273-278.
- [6] 李文秀,徐可欣. 蔬菜农药残留检测的红外光谱法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(10): 1202-1204.
- [7] 李亮亮,于维军,刘文娥. 荧光法快速测定有机磷农药[J]. 辽宁农业科学, 2001(5): 44-45.
- [8] 孙武勇,林琳,屈凌波,等. 钙黄绿素 -  $\text{Pd}^{2+}$  荧光光度法测定甲基对硫磷[J]. 光谱实验室, 2003, 20(6): 913-915.