

· 研究简报 ·

乙羧氟草醚水解动态

吴凌云¹, 陶传江³, 宗伏霖³, 朴秀英³,
姜辉³, 李学锋², 王成菊^{*2}

(1. 上海市农业科学研究院 园艺研究所, 上海 201106; 2. 中国农业大学 理学院 应用化学系, 北京 100094;
3. 农业部 农药检定所, 北京 100022)

摘要:采用气相色谱仪,建立了水中乙羧氟草醚残留量的分析检测方法,并在室内研究了其在不同温度、不同 pH 值缓冲溶液中的降解动态。结果表明:乙羧氟草醚在不同温度和不同 pH 值条件下的降解均符合典型的一级动力学规律。在同一温度下,其水解速率常数随着 pH 的升高而增大;在同一 pH 值条件下,温度升高,降解速率加快。在 25 ℃ 时,乙羧氟草醚在 pH 值分别为 9、7、5 的缓冲溶液中的降解半衰期分别为 85.6 min、144.4 h 和 12.2 d;在 50 ℃ 时,其在相应缓冲溶液中的降解半衰期分别为 23.3 min、13.4 h 和 10.7 d。研究表明乙羧氟草醚为易水解农药。

关键词:乙羧氟草醚;残留分析;水解

中图分类号: X132

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2007)01-0096-04

Degradation Dynamics of Fluoroglycofen-ethyl in Water

WU Ling-yun¹, TAO Chuan-jiang³, ZONG Fu-lin³, PIAO Xiu-ying³,
JIANG Hui³, LI Xue-feng², WANG Cheng-ju^{*2}

(1. Horticultural Research Institute, Shanghai Academy of Agricultural Sciences; 2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100094, China; 3. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100022, China)

Abstract: An analytical method for residue of fluoroglycofen-ethyl in buffer solutions was established by gas chromatography. The degradation in three different buffer solutions under various temperature was studied. The results showed that the degradation of fluoroglycofen-ethyl followed the first-order kinetics. The half-lives of degradation of fluoroglycofen-ethyl in three different buffer solutions with pH value of 5, 7 and 9 were 12.2 d, 144.4 h and 85.6 min at 25 ℃, respectively, and were 10.7 d, 13.4 h and 23.3 min at 50 ℃, respectively. The hydrolytic rate of fluoroglycofen-ethyl increased with the increasing of pH value and temperature in reaction medium.

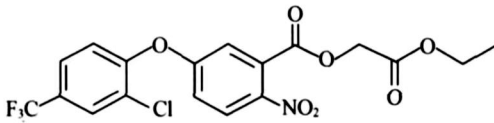
Key words: fluoroglycofen-ethyl; residue analysis; hydrolysis kinetics

收稿日期: 2006-10-23; 修回日期: 2006-11-20.

作者简介: 吴凌云 (1978-), 女, 研究实习员, E-mail: wulingyun78@163.com; *通讯作者: 王成菊 (1964-), 女, 博士, 副教授, 主要从事农药毒理研究. 联系电话: 010-62733924; E-mail: wangchengju@cau.edu.cn

基金项目: 高毒农药替代及示范工程国家财政专项.

乙羧氟草醚是二苯醚类除草剂,可用于防除小麦、大麦、花生、大豆和稻田的苗后阔叶杂草,具有高效、低毒、低残留、见效快、应用范围广等特点^[1]。其分子式为 $C_{18}H_{13}ClF_3NO_7$,相对分子质量为 447.8,化学结构式如下^[1,2]:



关于乙羧氟草醚的生物学特性、合成方法及其对大鼠肝脏毒性的研究已有报道^[1,3,4]。有关其分析方面,Aldo Lagan 等采用待测物经固相萃取(SPE)后利用 HPLC-MS/MS 检测技术建立了水体中乙羧氟草醚等 5 种二苯醚类除草剂及其代谢物的定性、定量分析方法^[5]。为了进一步研究乙羧氟草醚在水环境中的降解行为及分析方法,作者采用液液萃取后再经 GC-ECD 定量分析的方法,研究了乙羧氟草醚在不同温度、不同 pH 值缓冲溶液中的降解动态。

1 材料与方法

1.1 供试药剂

99% 乙羧氟草醚 (fluoroglyphofen-ethyl) 标准品及 95.2% 乙羧氟草醚原药均为农业部农药检定所提供。试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器设备

VARIAN CP-3800 气相色谱仪,带 ECD 检测器(美国 VARIAN 公司);DSY- 型自动快速浓缩仪(北京金科精华苑技术研究所);恒温培养箱(SANYO 公司);高压蒸汽灭菌锅(SANYO Electric Co, Ltd);Sartorius 电子天平(精度 0.0001 g)。

1.3 缓冲溶液配制方法

pH = 5 的缓冲溶液:500 mL 0.10 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾溶液中加入 239 mL 0.10 mol/L 的氢氧化钠溶液,用蒸馏水定容至 1 000 mL。

pH = 7 的缓冲溶液:500 mL 0.10 mol/L 的磷酸二氢钾溶液中加入 296 mL 0.10 mol/L 的氢氧化钠溶液,蒸馏水定容至 1 000 mL。

pH = 9 的缓冲溶液:250 mL 0.10 mol/L 的硼砂中加入 250 mL 0.10 mol/L 的氯化钾溶液和 213 mL 0.10 mol/L 的氢氧化钠溶液,蒸馏水定容至 1 000 mL。

1.4 水中乙羧氟草醚残留分析方法

取 10 mL 供试水样于 100 mL 分液漏斗中,加

2 g 氯化钠,摇匀。用 20 mL 石油醚萃取,有机相经无水硫酸钠脱水后,在旋转蒸发仪上减压浓缩至近干,氮气吹干,用石油醚定容至 20 mL,供 GC-ECD 分析。

1.5 气相色谱条件^[6]

色谱柱 DB-5MS 石英毛细管柱(柱长 30 m,内径 0.25 mm)。进样口温度 250,检测器温度 300;柱温 60(保持 5 min),以 30 /min 程序升温至 260(保持 12 min),共 23.67 min。氮气流量 1 mL/min。进样量 1 μ L。此条件下乙羧氟草醚保留时间为 18.189 min。

1.6 水解方法^[7]

分别用 pH 值为 5、7、9 的缓冲溶液配制一定浓度的两组乙羧氟草醚水溶液,分别于 25 和 50 的恒温黑暗培养箱中进行水解反应。定期采集水样,并测定乙羧氟草醚的含量,直至水解率达 90% 以上时终止。

2 结果与讨论

2.1 分析方法的准确度、精密度和灵敏度^[8]

由表 1 可见,乙羧氟草醚在 pH = 5 的缓冲溶液中的平均添加回收率及相对标准偏差均在农药残留测定允许的范围。测得的乙羧氟草醚的最小检出量为 8×10^{-11} g,最低检出浓度为 0.031 mg/L。

pH = 5 的缓冲溶液中添加 1.041 mg/L 的乙羧氟草醚样品以及空白样品的色谱图分别见图 1a 和图 1b。

Table 1 Mean recoveries of buffer solution (pH = 5) fortified with fluoroglyphofen-ethyl

Fortified levels /(mg/L)	Mean recoveries (%)	SD (%)	RSD (%)	n
1.041	84.3	5.50	6.52	5
0.031	98.7	4.72	4.78	5

2.2 乙羧氟草醚在不同温度、不同 pH 值缓冲溶液中的降解动态

结果见图 2。其降解的动力学参数见表 2。

从表 2 可见,乙羧氟草醚在 3 种不同缓冲溶液中的降解符合一级动力学方程。其在不同温度、不同 pH 值缓冲溶液中的降解速率不同。在相同的温度下,乙羧氟草醚在 3 种不同缓冲溶液中的降解速率由大到小为: pH 9 > pH 7 > pH 5; 温度升高,降解速率加快。

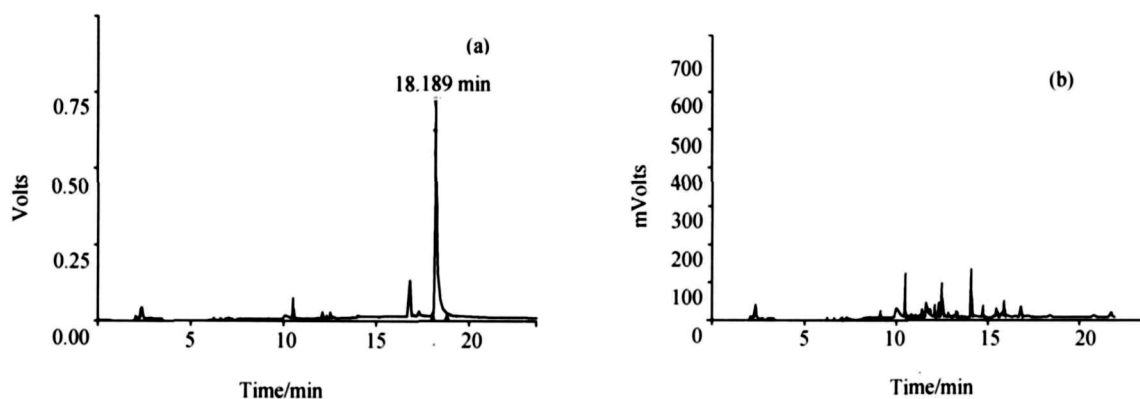


Fig 1 Chromatogram of buffer solutions (pH = 5) fortified with fluoroglyphen-ethyl (a) and control sample (b)

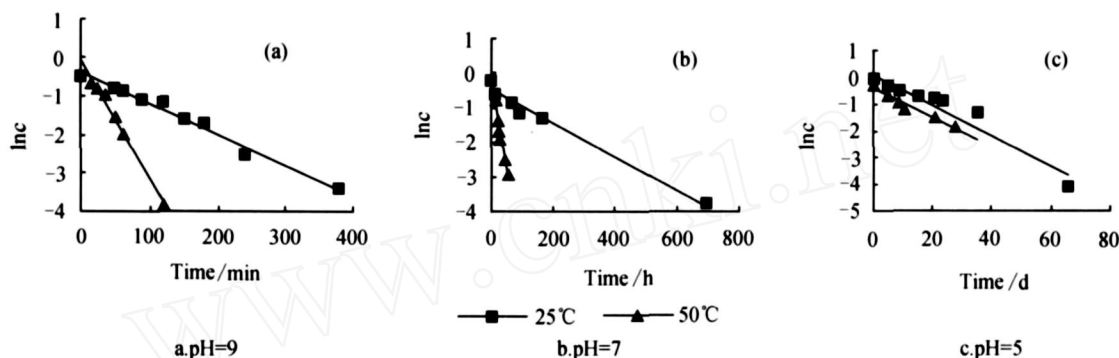


Fig 2 hydrolysis curve of fluoroglyphen-ethyl in different buffer solutions at different temperature

Table 2 Kinetic parameters of the degradation of fluoroglyphen-ethyl in three different buffer solutions

Samples tested (Sterilized buffer solution)	Degradation equation	R ²	T _{1/2}
pH 9, 25	$C_t = 0.6802e^{-0.0081t}$	0.9890	85.6 min
pH 9, 50	$C_t = 0.8558e^{-0.0298t}$	0.9774	23.3 min
pH 7, 25	$C_t = 0.6254e^{-0.0048t}$	0.9851	144.4 h
pH 7, 50	$C_t = 0.8275e^{-0.0519t}$	0.9631	13.4 h
pH 5, 25	$C_t = 1.0789e^{-0.0567t}$	0.9348	12.2 d
pH 5, 50	$C_t = 0.7062e^{-0.0649t}$	0.9274	10.7 d

以 50 时的水解速率常数的对数对 pH 值作回归分析,得到相关方程 $\lg k = 0.617\text{pH} - 7.402$, 相关系数为 1 (见图 3)。

由此可以看出,在同一温度下,乙羧氟草醚的水解速率常数随着 pH 的升高而增大。根据《化学农药环境安全评价试验准则》^[7] 中农药水解特性等级划分,乙羧氟草醚为易水解农药。

3 结论与讨论

本研究建立的前处理和分析方法简便、快速,

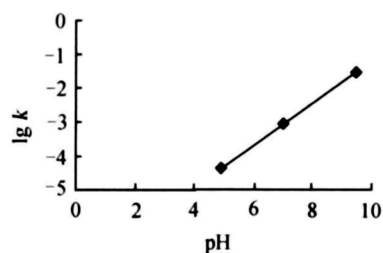


Fig 3 The relationship of the lg k of fluoroglyphen-ethyl hydrolysis and the pH value of buffer solution at 50

适合于进行水中乙羧氟草醚残留的提取和分析。

乙羧氟草醚在不同缓冲溶液中的降解均符合典型的一级动力学规律。在同一温度下,其水解速率常数随着 pH 的升高而增大。在同一 pH 条件下,温度升高,水解速率加快。在 25 时乙羧氟草醚在 pH 值为 9、7、5 的缓冲溶液中的降解半衰期分别为 85.6 min、144.4 h 和 12.2 d;而在 50 时,相应的降解半衰期分别为 23.3 min、13.4 h 和 10.7 d。乙羧氟草醚为易水解农药,尤其在碱性条件下极易水解,这可能是由于其分子中含有的酯键在碱性条件下易水解的缘故。因此,在使用时应避免高温、避免接触碱性溶液。

参考文献:

- [1] YU Hai-feng (于海峰). 乙羧氟草醚的生物学特性研究 [J]. Pesticide (农药), 2001, 40 (5): 31-36.
- [2] MA IGROT P H, PERROT A, HEDE-HAU Y L, et al 新谷类作物田阔叶杂草选择性除草剂乙羧氟草醚 [J]. Pestic World (农药译丛), 1993, 15 (3): 62-65.
- [3] ZHANG Xiao-chen (张晓晨). 含三氟甲基二苯醚类除草剂的合成 [J]. Chemistry Engineer (化学工程师), 2004, (11): 54-56.
- [4] AN Li (安丽), BAO Qing (鲍清), SHI Wan-ying (施万英), et al 乙羧氟草醚对大鼠肝脏毒性的研究 [J]. China J Ind (中国工业杂志), 2004, 17 (3): 181-182.
- [5] ALDO Lagan à Giovanna Fago. Detem ination of Diphenyl-ether Herbicides and Metabolites in Natural Waters Using High-Perform ance Liquid Chrom atography with Diode Array Tandem Mass Spectrom etric Detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 414: 79-94.
- [6] HANS-J ügen Stan. Pesticide Residue Analysis in Foodstuffs Applying Capillary Gas Chrom atography with Mass Spectrom etric Detection State-of-the-art Use of Modified DFG-M ultimethod S19 and Automated Data Evaluation [J]. J Chrom atography A, 2000, 892: 347-377.
- [7] National Environmental Protection Bureau (国家环境保护总局). Experimental Criterion of Chemical Pesticide Environmental Safety Evaluation (化学农药环境安全评价试验准则) [M]. 2003.
- [8] FAN De-fang (樊德方). Pesticide Residue Analysis and Detem ination (农药残留量分析与检测) [M]. Shanghai (上海): Shanghai Science and Technology Press (上海科学技术出版社), 1982.

(Ed. J N S H)