

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2014.02.017

新农药联苯肼酯的光化学降解^{*}

戴 魏^{1,2} 刘双清¹ 李晓刚^{1**} 陈力华² 聂思桥²
梁 骥² 任 竞²

(1. 湖南农业大学, 生物安全科学技术学院, 长沙, 410128;

2. 湖南化工研究院, 国家农药创制工程技术研究中心, 长沙, 410014)

摘 要 以紫外灯和氙灯为光源对联苯肼酯的光化学降解进行研究, 利用高效液相色谱-二极管阵列检测法(HPLC-DAD)进行定性和定量分析, 利用气质联用技术 GC-MS)对联苯肼酯光降解产物进行初步推断. 实验结果表明, 在紫外灯光照下联苯肼酯在正己烷、乙腈、丙酮、水中的半衰期分别为 3.60—7.67 min、3.64—10.30 min、16.31—26.45 min、23.02 min; 在氙灯照射下联苯肼酯在正己烷、乙腈、丙酮、水中的半衰期分别为 0.36—0.53 h、0.91—1.30 h、1.50—2.53 h、5.02 h. 在两种光源照射下联苯肼酯在所有溶液中的光降解反应均符合一级反应动力学规律, 光解速率为: 正己烷 > 乙腈 > 丙酮 > 水, 联苯肼酯的光降解反应初步推断为氧化、水解反应. 影响其降解速率的主要因素是光源、溶剂的种类以及溶液的初始浓度.

关键词 联苯肼酯, 高效液相色谱, 气质联用, 光化学降解, 光降解产物.

Study on photo-degradation of new pesticide bifenazate

DAI Wei^{1,2} LIU Shuangqing¹ LI Xiaogang^{1**} CHEN Lihua²
NIE Siqiao² LIANG Ji² REN Jing²

(1. Biological Safety Science and Technology Institute, Hunan Agricultural University, Changsha, 410128, China;

2. National Engineering Research Center for Agrochemicals, Hunan Research Institute of Chemical Industry, Changsha, 410014, China)

Abstract: The UV lamp and xenon lamp as light source, research photochemical degradation dynamics of bifenazate. HPLC-DAD was used for the qualitative and quantitative analysis, and GC-MS was used to carry on preliminary inference on the photodegradation products. When irradiated with ultraviolet lamp, the half-life of bifenazate is 3.6—7.67 min, 3.64—10.30 min, 16.31—26.45 min, 23.02 min in n-hexane acetonitrile, acetone, and water, respectively. When irradiated with xenon lamp, the half-life is 0.36—0.53 h, 0.91—1.30 h, 1.50—2.53 h, and 5.02 h in n-hexane acetonitrile, acetone, and water, respectively. The order of photo chemical degradation rate in different solvents is hexane > acetonitrile > acetone > water. The major degradation pathways of bifenazate are oxidation reaction and hydrolysis reaction. The main factors to affect the degradation rate are the light source and the type of solvent. Bifenazate concentration also has some impact.

Keywords: bifenazate, high performance liquid chromatography, gas chromatography mass spectrometry, photochemical degradation, photodegradation products.

联苯肼酯(bifenazate)是由美国科聚亚公司研发并于2008年在我国登记的一种新型选择性叶面喷雾用杀螨剂^[1], 主要用于针对果树、棉花、蔬菜和茶叶上的螨虫, 与目前其他杀螨剂没有交互抗性^[2-3]. 然而截至目前, 对新型农药联苯肼酯的研究还仅局限于田间药效和毒理方面的报道, 对联苯肼酯在水中的光解

2013年5月6日收稿.

^{*} 湖南省教育厅科学研究重点项目(11A053); 湖南省自然科学基金项目(13JJ5023)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: lxgang@aliyun.com

和不同有机溶剂中的光解以及影响其光降解因素等方面的研究国内外还鲜有相关报道。

光化学降解是农药转化的重要方式,无论以何种方式喷洒均会受到太阳光照射产生光化学降解。有文献报道了与联苯肼酯结构类似的化合物联苯菊酯的光化学降解,实验以紫外灯为光源,以 5、10、20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为起始浓度,以正己烷、乙腈、甲醇、水为溶剂,研究了联苯菊酯在不同浓度、不同极性、不同光照强度的光化学反应速率,结果表明随着光强增强和溶液极性变大,联苯菊酯光解速率增大,而起始浓度变化对其光解速率影响不大^[4]。而同样具有双苯环结构的类似化合物双氯酚酸的光解情况与之有所差异,实验以氙灯模拟太阳光为光源,发现双氯酚酸的降解速率随起始浓度的降低、光强增大而增大^[5]。这些农药的光解研究能很好的反映出农药在环境中的残留、转归情况,对研究农药的稳定性、持效性及安全性都具有重要的科学意义^[6]。

本文以氙灯(模拟太阳光)和紫外灯(短波光)为光源条件,在室内可控条件下对联苯肼酯在 1、5、10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 等 3 个起始浓度,正己烷、乙腈、丙酮、水等 4 种不同介质溶剂中的降解情况进行探索,对联苯肼酯的降解产物进行初步测定,对其降解途径进行了推测,以期全面了解联苯肼酯的降解特性,为其合理使用、储存、环境行为及安全性研究提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

LC-20AD 高效液相色谱仪(日本岛津公司),配二极管阵列检测器及 LC-Solution 色谱工作站,带 SIL-20A XR 自动进样器;HP7890A/5975C 型 GC/MS(EI 源,美国惠普公司);TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);XT5409 氙灯光解恒温试验箱(杭州雪中炭恒温技术有限公司);AL204 型万分之一电子天平(瑞士梅特勒·托利多公司);BL310 sartorius 型百分之一天平(德国赛多利斯公司);MIKRO22R 台式冷冻离心机(德国赫提驰公司);KQ-700 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);层析柱(250 cm、内径 1.8 cm,河南安宁科教仪器有限公司)。石英玻璃管(透光率 >95%)

联苯肼酯(bifenazate)标准品(纯度 99%,美国科聚亚公司);正己烷、丙酮、乙腈、乙酸乙酯(以上试剂均为色谱纯)

1.2 实验方法

有机溶剂部分:分别以正己烷、乙腈、丙酮为溶剂,将联苯肼酯标准品配制成浓度为 1、5、10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,分别取 5.0 mL 移至具塞石英玻璃管,放置于光解箱中使用紫外灯和氙灯进行光照处理。石英管距氙灯光源 20 cm,光照强度:4200 lx,温度:25 $^{\circ}\text{C}$,转速:6 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。石英管距紫外灯光源 10 cm,功率:150 W,主光波波长:254 nm,温度:25 $^{\circ}\text{C}$,转速:6 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。每个处理设 3 次重复,同时设置黑暗对照。不同光照时间取样后待 HPLC-DAD 分析。

水溶液部分:配制多组 pH 7 的水溶液(由磷酸盐缓冲溶液配制),将联苯肼酯标准品配制成 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液(联苯肼酯常温下在水中的最大溶解度为 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,采用乙腈为助溶剂,乙腈体积小于 0.05%)。分别取 5.0 mL 移至具塞石英玻璃管中,放置于光解箱中使用紫外灯和氙灯进行光照处理(光照条件与上同)。每个处理设 3 次重复,同时设置黑暗对照。不同光照时间取样,将其转移至 125 mL 分液漏斗,10 mL 水溶液分两次冲洗管壁,用 90 mL 乙酸乙酯(GR)分 3 次萃取,合并萃取液 45 $^{\circ}\text{C}$ 旋转蒸干,5 mL 乙腈定容待 HPLC-DAD 分析。

1.3 光解产物的试测定

有机试剂:取 5.0 mL 浓度为 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的联苯肼酯乙腈、丙酮、正己烷溶液于具塞石英玻璃管中,置于光解恒温试验箱中进行紫外光照处理。跟踪联苯肼酯及其光解产物的转化,整个光解过程定时取样,待 GC-MS 分析。

水溶液部分:取 5.0 mL 浓度为 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 联苯肼酯水溶液(pH = 7,由磷酸盐缓冲溶液配制,乙腈助溶)于具塞石英玻璃管中,置于光解恒温试验箱中进行紫外光照处理。整个光解过程定时取样,将其转移至 125 mL 分液漏斗,10 mL 水溶液分两次冲洗管壁,用 90 mL 乙酸乙酯(GR)分 3 次萃取,合并萃取液 45 $^{\circ}\text{C}$ 旋转蒸干,5 mL 乙腈定容待 GC-MS 分析。

1.4 分析条件

色谱条件: Agilent ZORBAX C18 不锈钢色谱柱 (250 mm × 4.6 mm i. d., 5 μm); 流动相: V(乙腈): V(水) = 70:30, 运行 15 min 停止. 流速 1.0 mL·min⁻¹; 进样体积 20 μL; 柱温 40 °C; 检测波长 230 nm; 联苯肼酯的保留时间为 5.494 min. 外标法定量(图 1).

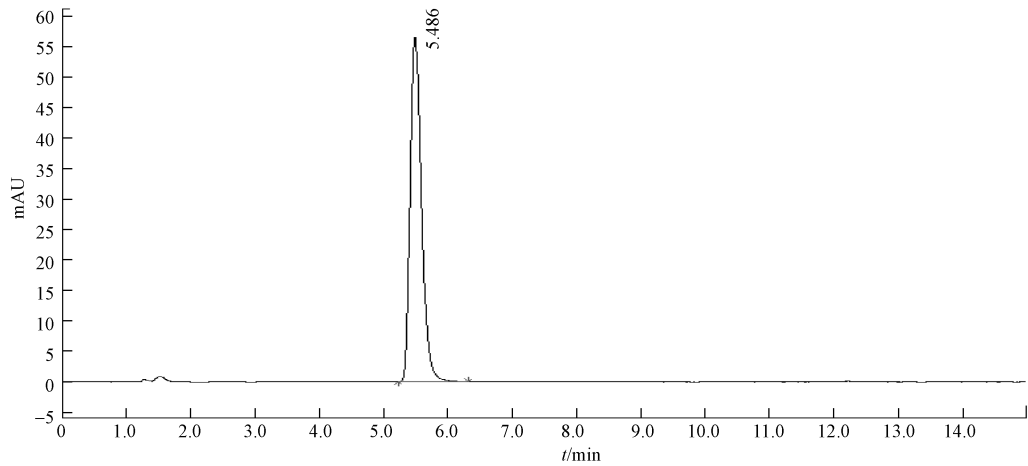


图 1 联苯肼酯标样色谱图 (10 mg·L⁻¹, HPLC-DAD)
Fig. 1 The chromatogram of bifenthrin (10 mg·L⁻¹, HPLC-DAD)

质谱条件: 色谱柱为 HP-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 载气为 He; 流速 1 mL·min⁻¹; 分流比 10:1; 离子源: EI; 气化温度: 250 °C; 离子源温度: 230 °C; 检测器四级杆: 150 °C; 柱温起始 225 °C 保留 10 min, 升温速率 25 °C·min⁻¹, 终温 280 °C 保留 10 min. 联苯肼酯保留时间为 14.832 min(图 2).

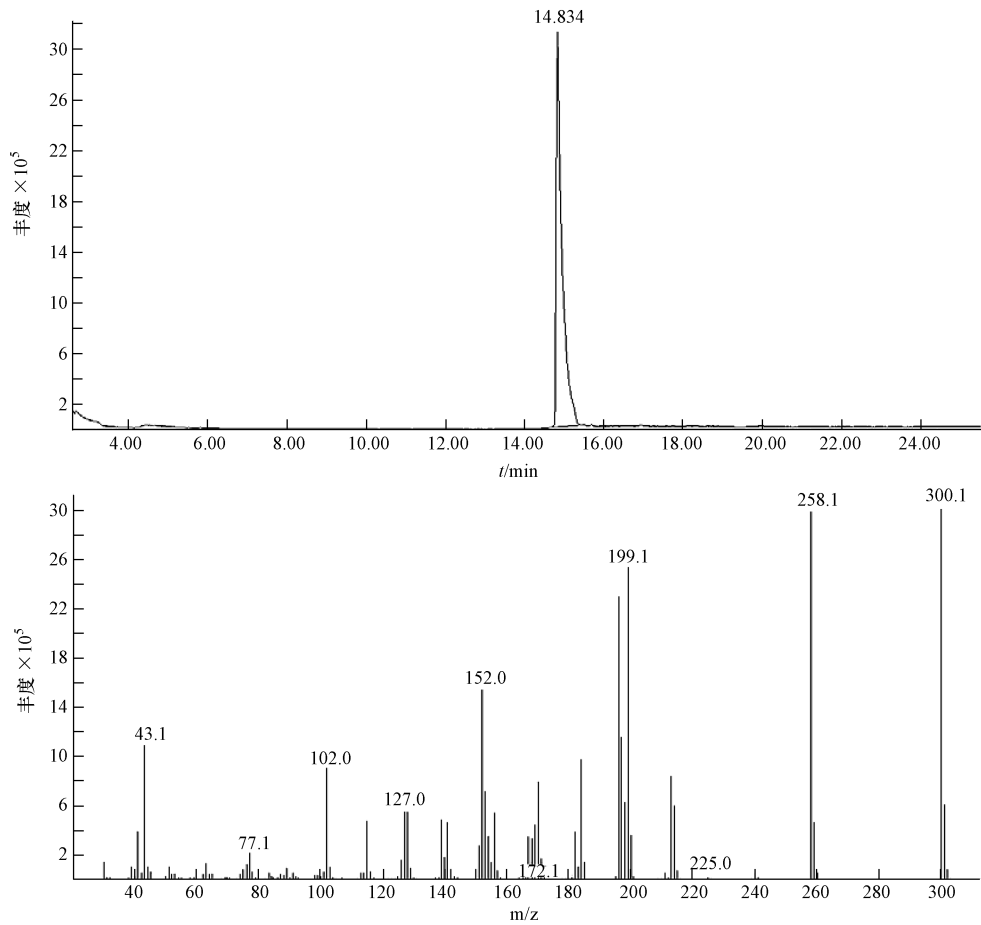


图 2 联苯肼酯标样总离子流图及质谱图 (10 mg·L⁻¹, GC-MS)
Fig. 2 The TIC and mass spectrogram for bifenthrin (10 mg·L⁻¹, GC-MS)

1.5 计算

所有实验数据的统计分析均采用麦夸特法 (Marquardt)^[7] 将联苯肼酯的光解残留试验数据直接用一级动力学方程拟合:

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

式中, C_0 和 C_t 分别为农药的初始浓度和 t 时刻时农药的残存浓度, k 为光解速率常数. 对公式两边取对数, 得农药的光解半衰期 ($T_{1/2}$) 计算式:

$$T_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693 / k$$

2 结果与讨论

2.1 不同光源对光降解速率的影响

在紫外光照射下的光解反应明显快于氙灯, 在正己烷、乙腈、丙酮、水中, 紫外光照 60 min 均可降解 90% 以上, 光解半衰期分别为 3.60—7.67 min、3.64—10.30 min、16.31—26.45 min 和 23.02 min; 而氙灯光照有机溶剂 6 h 后降解率均达到 95%, 光照水溶液 12 h 降解率才 75%, 光解半衰期分别为 0.36—0.53 h、0.91—1.30 h、1.50—2.53 h 和 5.02 h. 在黑暗避光条件下, 联苯肼酯在 4 种溶剂中均非常稳定.

根据联苯肼酯的紫外吸收光谱图 (图 3) 可知, 联苯肼酯主要的吸收波段在 330 nm 以下, 可见光源对农药光解的影响很大. 紫外光照条件下联苯肼酯降解速率远大于氙灯光照条件, 这是由于联苯肼酯在溶剂体系中的吸收光谱主要集中于 330 nm 以下的紫外区域, 紫外光更容易被联苯肼酯吸收利用从而达到能量临界点^[8]. 目前有研究表明, 短波光的持续照射更容易引起化合物中某些化学键的断裂, 从而发生光降解反应^[9-10].

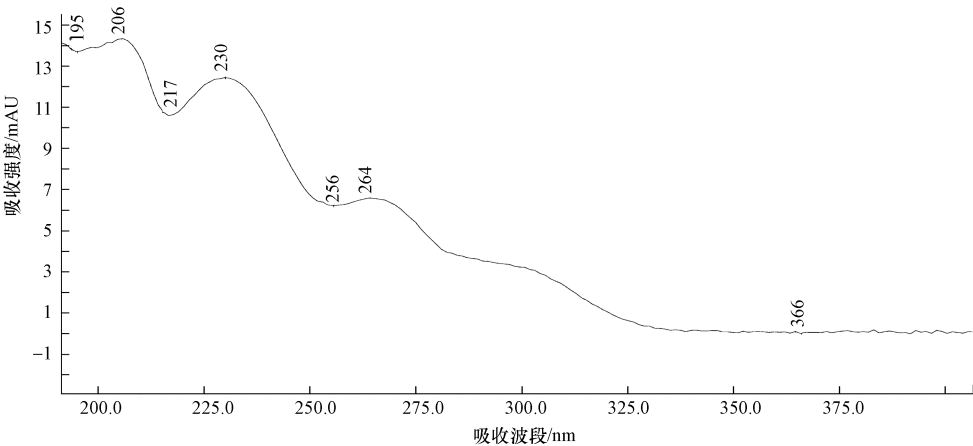


图 3 联苯肼酯的紫外吸收光谱图
Fig.3 Ultraviolet absorption spectrum of bifenazate

2.2 联苯肼酯在不同介质中的光解

在氙灯和紫外灯照射下, 联苯肼酯在 4 种有机溶剂中的光降解曲线如图 4 所示. 联苯肼酯在 4 种溶剂中的光解符合一级动力学规律. 无论在氙灯照射还是紫外光照射下, 联苯肼酯在乙腈、正己烷、丙酮、水中均能较快的降解; 同一起始浓度下, 联苯肼酯在 4 种溶剂中的光降解速率 (如图 4 所示) 为: 正己烷 > 乙腈 > 丙酮 > 水.

联苯肼酯的光降解与溶剂的极性并没有明显相关性, 正己烷对联苯肼酯的光降解具有明显的促进作用, 这可能是因为正己烷具有较低的折光率, 与溶质的作用弱, 是非常好的光谱溶剂, 其溶液的光谱近似气态^[11], 联苯肼酯在正己烷中能较好地接受光子的能量, 从而可以快速地直接光解^[12]. 而丙酮溶液对联苯肼酯表现出明显的猝灭作用, 这可能是因为联苯肼酯的吸光波段至 330 nm, 超出了丙酮溶液的吸收范围 (约为 200—280 nm). 而联苯肼酯经紫外灯照射, 在丙酮与水中的降解速率在光照 30 min 后开始接近, 这种现象原因可能是丙酮与水对联苯肼酯分子吸收光能的作用不同使起始速率存在差异, 但是

30 min后联苯肼酯分子大量减少,而单位体积内的光子提供的光能充足,致使溶剂对分散在溶液中的少量联苯肼酯分子作用力下降,使得降解速率趋于平缓所致。

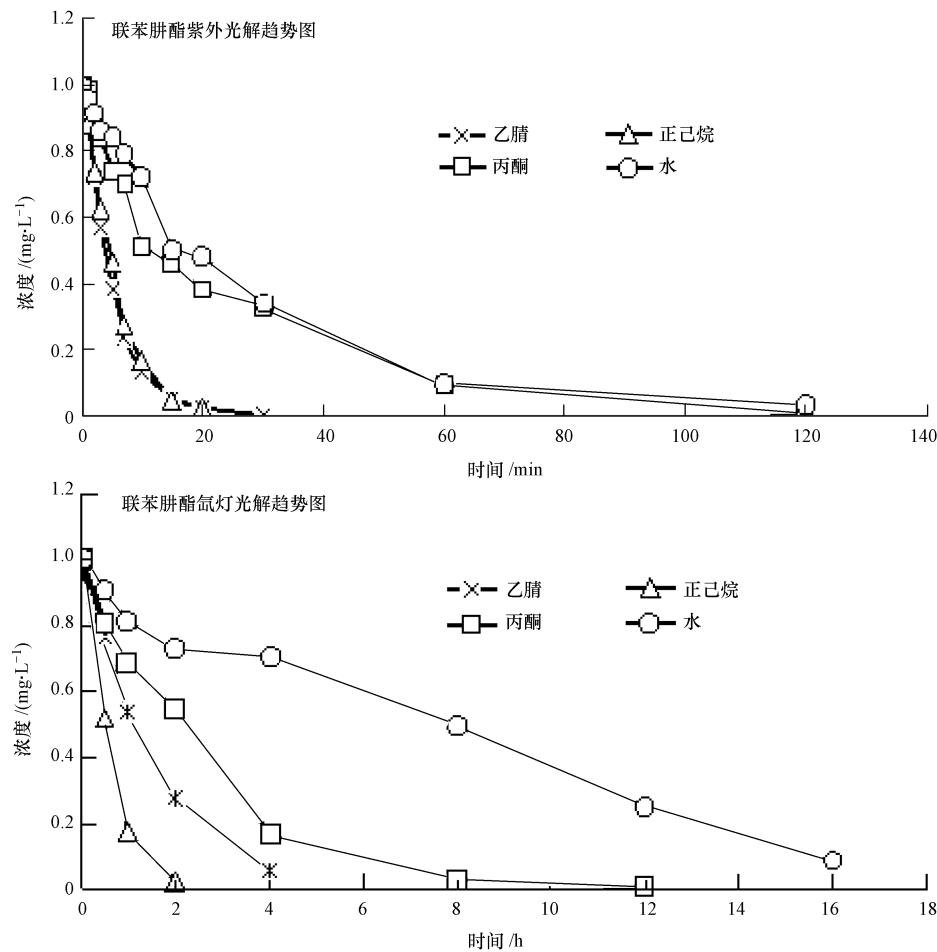


图 4 氙灯和紫外灯条件下联苯肼酯在 4 种介质中的光解趋势($C_0 = 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.4 Dynamics curves of bifenthrin photolysis in the four solvents under the irradiation of ultraviolet light and xenon light ($C_0 = 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

2.3 不同起始浓度的光解

将不同起始浓度的实验结果统计拟定成表 1,可以看出不同浓度的联苯肼酯在氙灯和紫外光照射下光降半衰期随着浓度的增大而延长。

表 1 联苯肼酯在紫外灯和氙灯照射下不同溶剂中的光降解

溶剂	起始浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	紫外灯			氙灯		
		动力学方程	R^2	半衰期/ min	动力学方程	R^2	半衰期/ h
正己烷	1	$y = 1.0791e^{-0.1926x}$	0.9921	3.60	$y = 1.196e^{-1.9158x}$	0.9837	0.36
	5	$y = 4.9826e^{-0.1076x}$	0.9971	6.44	$y = 4.9058e^{-1.5856x}$	0.9885	0.44
	10	$y = 9.8605e^{-0.0903x}$	0.9983	7.67	$y = 11.191e^{-1.3084x}$	0.9836	0.53
乙腈	1	$y = 0.9967e^{-0.1902x}$	0.9982	3.64	$y = 1.1211e^{-0.762x}$	0.993	0.91
	5	$y = 4.9789e^{-0.1044x}$	0.9856	6.64	$y = 6.0218e^{-0.6236x}$	0.9773	1.11
	10	$y = 9.6372e^{-0.0673x}$	0.9898	10.30	$y = 11.771e^{-0.534x}$	0.9673	1.30
丙酮	1	$y = 0.9603e^{-0.0425x}$	0.9935	16.31	$y = 1.1924e^{-0.4632x}$	0.9877	1.50
	5	$y = 5.3907e^{-0.0413x}$	0.9927	16.79	$y = 5.5941e^{-0.3445x}$	0.9982	2.01
	10	$y = 10.235e^{-0.0262x}$	0.9736	26.45	$y = 10.942e^{-0.2743x}$	0.9983	2.53
水	1	$y = 0.9159e^{-0.0301x}$	0.9765	23.02	$y = 1.0778e^{-0.1381x}$	0.932	5.02

联苯肼酯光化学降解速率与联苯肼酯的初始浓度呈反比,即联苯肼酯光解速率与单位联苯肼酯分子接受的光能呈正比.当光照能量恒定时,溶液中单位体积内联苯肼酯的分子越多,每个分子接受的光能相对就越少,光化学降解就变得越慢,如花日茂和王敏欣等人报道的丁草胺^[13]和异丙草胺^[14]在水中的光化学降解.

2.4 光解产物的推断

联苯肼酯在紫外光照后,其 HPLC 色谱图上出现多个降解产物峰(图 5),并随着光解时间的增加,光解产物的浓度逐步增大,根据 GC-MSD 分析结果结合联苯肼酯的化学性质,推断联苯肼酯在有机溶剂和水的光解过程中共产生了至少 4 种主要的降解产物(结果见表 2).

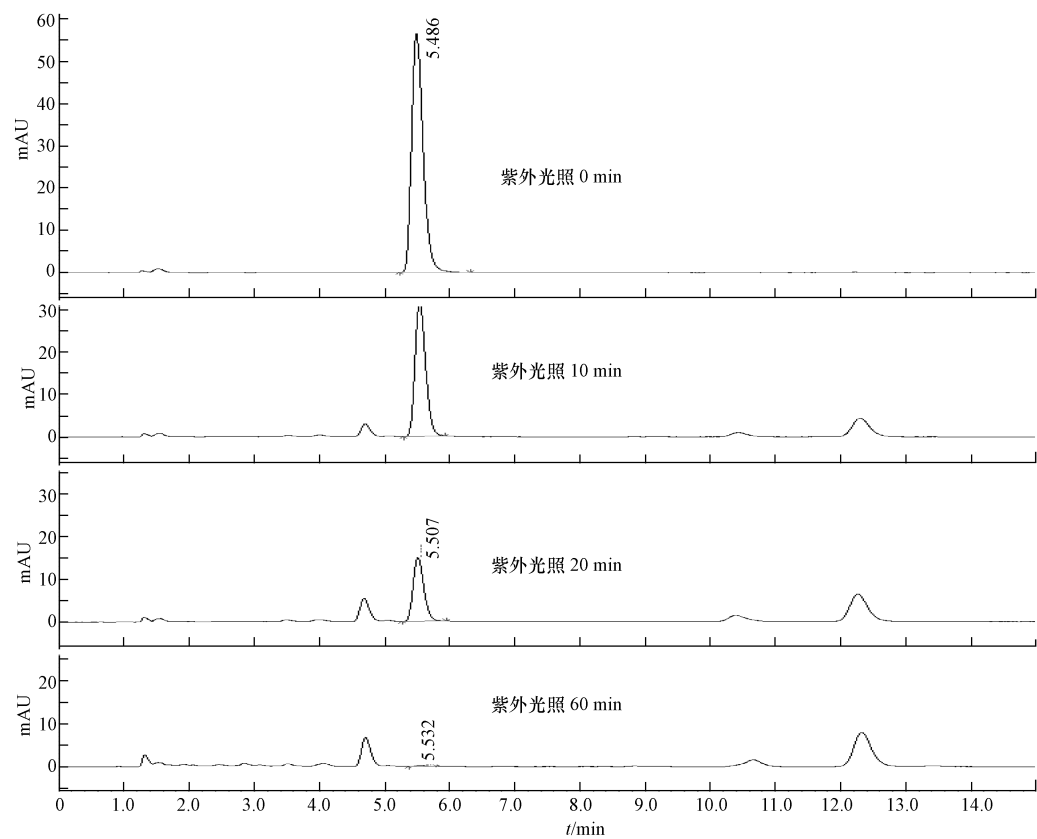


图 5 联苯肼酯在紫外光照下的降解动态(乙腈溶剂)

Fig. 5 The degradation dynamics of bifenthrin under UV irradiation(in acetonitrile)

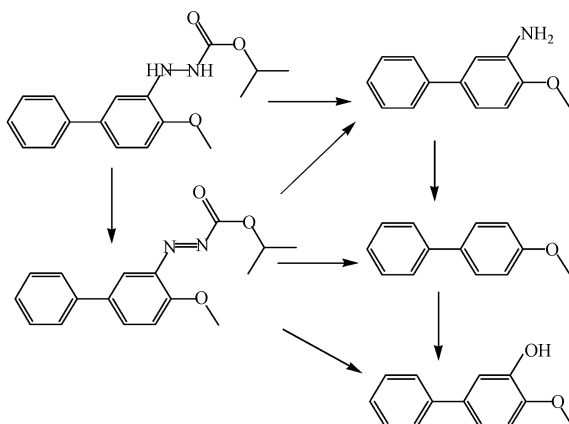
表 2 联苯肼酯光降解产物推断

Table 2 Metabolites and degradates of bifenthrin

编号	推测结构	分子量及分子式	编号	推测结构	分子量及分子式
A		298, C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₅	D		200, C ₁₃ H ₁₂ O ₂
B		199, C ₁₃ H ₁₃ NO	E		184, C ₁₃ H ₁₂ O

2.5 光解反应机理推测

根据 GC-MS 鉴定的光解产物推测联苯肼酯光化学降解路线如下:



推测 1: 联苯肼酯在受到光照后, 肼键被氧化形成氮氮双键, 之后双键断裂、水解形成次级降解产物. 推测 2: 联苯肼酯受到溶液中微量 $\cdot\text{OH}$ 的攻击及光能激发的双重作用致使肼键直接断裂, 经多次水解形成次级降解产物^[15-16].

联苯肼酯经过长时间光照, 会产生多个降解产物峰, 有些降解产物在受到持续光照后会继续逐级降解, 这些降解产物的分解方式、途径以及生态毒理效应还有待研究.

3 结论

(1) 在紫外灯和氙灯模拟太阳光照射下, 联苯肼酯的光降解过程均符合一级动力学方程, 紫外灯光照下的降解速率远大于氙灯模拟的太阳光, 短波光更易引起联苯肼酯降解.

(2) 在 4 种溶剂(乙腈、丙酮、正己烷、水)中的降解速率为: 正己烷 > 乙腈 > 丙酮 > 水.

(3) 联苯肼酯的光降解速率与其起始浓度成反比, 起始浓度越大光降解速率越慢.

(4) 联苯肼酯在持续光照下发生了氧化反应和水解反应, 光化学降解至少生成了 4 种降解产物.

参 考 文 献

- [1] 美国科聚亚公司. 联苯肼酯[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(8): 61
- [2] 刘刚. 国内企业首个联苯肼酯原药产品登记[J]. 农药市场信息, 2011(15): 29.
- [3] Hiragaki S, Kobayashi T, Ochiai N, et al. A novel action of highly specific acaricide; bifenazate as a synergist for a GABA-gated chloride channel of *Tetranychus urticae* [Acari: Tetranychidae][J]. Neuro Toxicol, 2012, 33(3): 307-313.
- [4] 姚剑敏. 甲氰菊酯、联苯肼酯、溴氰菊酯在有机溶液中的光化学降解研究[D]. 厦门: 厦门大学学位论文, 2007: 55-57
- [5] 张楠, 刘国光, 刘海洋, 等. 双氯芬酸在水环境中光降解的初步研究[J]. 环境化学, 2013, 32(1): 42-47
- [6] 胡继业, 张文吉. 1-丁酰基苯酚在液相中的光化学降解[J]. 环境化学, 2004, 23(2): 168-172
- [7] 唐启义, 冯明光. DPS 数据处理系统[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 19-44
- [8] 孙荣国, 毛雯, 马明, 等. 水体中甲基贡化学降解特性研究[J]. 环境科学, 2012, 33(12): 4329-4334
- [9] 张晓清, 石利利, 单正军. 农药在液相中的光解研究进展[J]. 农药科学与管理, 2007, 28(7): 41-46
- [10] Burrows H D, Canle M, Santaballa J A, et al. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology (B: Biology), 2002, 67: 71-108
- [11] 黄量, 于德泉. 紫外光谱在有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 20-38
- [12] 曹维强, 吕飞, 余允军, 等. 新型农药丁烯氟虫腈的光降解研究[J]. 环境化学, 2011, 30(5): 946-952
- [13] 花日茂, 李湘琼, 李学德, 等. 丁草胺在不同类型水中的光化学降解[J]. 应用生态学报, 1999, 10(1): 57-59
- [14] 王敏欣, 李发生, 韩梅, 等. 异丙草胺在水溶液中的光解动力学[J]. 环境科学, 2004, 24(5): 125-130
- [15] JMPR. bifenazate 2006 report [EB/OL]. [2013-06-25] <http://www.fao.org/agriculture/crops/core-themes/theme/pests/lpe/en/>
- [16] 刘维平. 农药环境化学[M]. 化学工业出版社, 2006: 169-232