

汤 涛,张昌朋,吴 珉,等. 异噁唑草酮水解及在水中的光解[J]. 江苏农业科学,2019,47(3):249-252.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.03.059

异噁唑草酮水解及在水中的光解

汤 涛,张昌朋,吴 珉,许振岚,赵 华,赵学平

(浙江省农业科学院农产品质量标准研究所/省部共建国家重点实验室培育基地/浙江省植物有害生物防控重点实验室/
农业部农药残留检测重点实验室,浙江杭州 310021)

摘要:实验室条件下,采用高效液相色谱研究了异噁唑草酮水解和在水中的光解动态特性,结果表明,异噁唑草酮在碱性缓冲液中水解最快,在酸性缓冲液中水解最慢,其水解速率随着温度的升高而加快,温度效应系数和活化能均是在碱性缓冲液中最低。在 pH 值分别为 4、7、9 的缓冲液中,25 ℃ 时异噁唑草酮的水解半衰期分别为 150.70、82.50、3.90 h,50 ℃ 时的水解半衰期分别为 19.40、4.10、0.75 h,根据我国农药登记试验水解等级划分标准,异噁唑草酮属于易水解农药。在 25 ℃,光照度为 3 350 lx 以及紫外强度为 58.8 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 条件下,异噁唑草酮在水中的光解半衰期为 6.4 h,根据我国农药登记试验的光解特性等级划分标准,异噁唑草酮属于中等光解类农药。

关键词:异噁唑草酮;水解;光解;高效液相色谱

中图分类号: TQ457.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)03-0249-04

异噁唑草酮(isoxaflutole),化学名称为 5-环丙基-1,2-噁唑-4-基酮,是罗纳-普朗克公司 1992 年发现、现由拜耳作物科学公司生产和销售的异噁唑类除草剂^[1],其结构式见图 1。异噁唑草酮为对羟基苯基丙酮酸双氧化酶抑制剂,其在植株和土壤中可快速代谢并打开异噁唑环形成二酮腈,从而发挥除草作用,被广泛应用于去除玉米、甜菜、甘蔗等旱作物田中的杂草,土壤处理也可以有效防除一年生禾本科杂草如稗草、狗尾草和其他阔叶杂草等^[2]。异噁唑草酮对鸟类、蜜蜂和鱼类等表现出较低和中等毒性,但对水中甲壳类生物则表现出较高的毒性^[3]。目前,对异噁唑草酮的研究主要集中于防治效果、检测方法和在土壤中的降解吸附等方面^[4-6],有关其在水中的水解和光解研究却很少。农药的水解及光解性能与其在环境中的持久性密切相关,是影响农药在环境中归宿的重要因素之一,也是评价农药在水体中滞留性的重要指标。因此本研究采用室内模拟方法,对异噁唑草酮光解和水解的影响因素进行了研究,旨在为异噁唑草酮的合理使用和环境安全性评价提供科学依据。

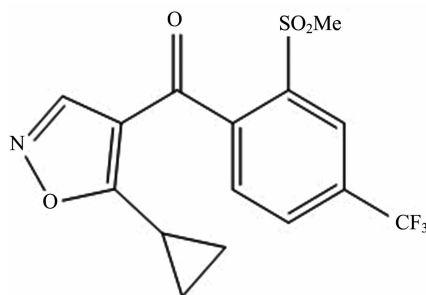


图1 异噁唑草酮的结构式

1 材料与方法

1.1 药剂及试剂

异噁唑草酮(isoxaflutole)标准品(纯度为 98.6%,百灵威科技有限公司)、异噁唑草酮原药(纯度为 96%,上虞颖泰精细化工有限公司)、色谱纯乙腈、分析纯乙腈、分析纯乙酸乙酯、超纯水、蒸馏水(pH 值为 7.2)。超纯水和色谱纯乙腈过 0.45 μm 滤膜后使用。

标准溶液配制:准确称取(5.10 ± 0.01) mg 异噁唑草酮标准品,用乙腈溶解并定容至 10 mL,得到质量浓度为 5.03 × 10² mg/L 的标准溶液。

工作溶液配制:准确称取(104.2 ± 0.01) mg 异噁唑草酮原药,用 10.0 mL 乙腈溶解,再用蒸馏水定容于 100 mL 容量瓶中,得到质量浓度为 1.00 × 10³ mg/L 的工作溶液。

pH 值为 4 的缓冲溶液配制方法为量取 0.1 mol/L 邻苯二甲酸氢钾溶液 500.0 mL,加入 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液

收稿日期:2018-08-08

基金项目:国家自然科学基金(编号:31501668);浙江省植物有害生物防控重点实验室开放课题(编号:2010DS700124-KF1706)。

作者简介:汤 涛(1980—),男,黑龙江佳木斯人,博士,助理研究员,研究方向为农药等化学品的环境安全评价。Tel:(0571)86401292;E-mail:tangtao80@126.com。

通信作者:赵学平,研究员,研究方向为农药环境化学和毒理。Tel:(0571)85273092;E-mail:zhaoxueping@tom.com。

累积和淋失的影响[J]. 农业工程学报,2004,20(5):105-109.

[56]樊 军,郝明德. 旱地长期定位施肥对土壤剖面硝态氮分布与累积的影响[J]. 生态环境学报,2000,9(1):23-26.

[57]陆安祥,赵云龙,王纪华,等. 不同土地利用类型下氮磷在土壤剖面中的分布特征[J]. 生态学报,2007,27(9):3923-3929.

[58]寇长林,巨晓棠,张福锁. 三种集约化种植体系氮素平衡及其对地下水硝酸盐含量的影响[J]. 应用生态学报,2005,16(4):660-667.

[59]钟玉娟,张白鸽,罗少波,等. 菜薹硝酸盐积累与品种、营养品质之间的关系[J]. 中国农学通报,2017(18):49-55.

4.0 mL,用蒸馏水定容至 1.0 L。

pH 值为 7 的缓冲溶液配制方法为量取 0.1 mol/L 氢氧化钠 296.3 mL,加入 0.1 mol/L 磷酸二氢钾 500.0 mL,用蒸馏水定容至 1.0 L。

pH 值为 9 的缓冲溶液配制方法为量取 0.1 mol/L 氢氧化钠 213 mL,加入含 0.1 mol/L 硼酸和 0.1 mol/L 氯化钾溶液 500 mL,用蒸馏水定容至 1 L。

1.2 主要仪器设备

2695/2475 PDA(光电二极管阵列检测器)高效液相色谱仪(美国沃特世公司);BP2110D 万分之一电子天平(德国赛多利斯公司);XT5409 氙灯光解恒温实验箱(浙江杭州雪中炭恒温技术有限公司);DHP-9052 型电热恒温培养箱(上海一恒科技有限公司);TES-1339R 照度计(中国台湾泰仕公司);双通道紫外辐射计(上海亿欧仪表设备有限公司);YX280A 手提式不锈钢蒸气消毒器(上海三申医疗器械有限公司);PB-10 pH 计(德国 Sartorius 公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 水解试验 在 pH 值为 4、7、9 的缓冲溶液中分别添加异噁唑草酮原药工作溶液,使其质量浓度为 5.00 mg/L,随后将其分装于具塞试管中,分别置于 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 和 $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温培养箱中避光进行反应,每种缓冲溶液设 2 个平行,于不同时间取样处理检测。所用缓冲溶液及玻璃器皿在使用前均经高温高压灭菌,试验溶液分装在无菌条件下进行。

1.3.2 水中光解试验 向蒸馏水中添加异噁唑草酮工作溶液,使其质量浓度为 5.00 mg/L。将其分装于具塞石英光解管中,盖紧塞子,置于光解恒温实验箱中进行光解试验。试验温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$,平均光照度为 3 350 lx,平均紫外强度为 $58.8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。每处理设置 2 个平行,并设黑暗对照,于不同时间取样处理检测。

1.3.3 样品前处理 将 20 mL 试验水样置于分液漏斗中,加入 20 mL 乙酸乙酯手动振荡提取 1 min,收集上层乙酸乙酯提取液并置于平底烧瓶中,在 40°C 下旋转蒸发至近干,用流动相定容至 5 mL,取 1 mL 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,待液相色谱检测。

1.3.4 HPLC 检测条件 色谱柱为 Waters XBridge™ C₁₈ ($5 \mu\text{m}$, 250 mm × 4.6 mm);柱温箱为 40°C ;流动相体积比乙腈:水 = 80:20,流速为 1.0 mL/min;进样体积 10 μL ;运

行时间 6 min;检测波长为 270 nm;保留时间约为 3.3 min。

1.3.5 线性范围 将 0.10、0.50、1.01、2.01、5.03、10.06、20.11 mg/L 异噁唑草酮系列标准工作溶液按仪器检测条件进样,每浓度进样 3 针,获得色谱响应值,以浓度-峰面积绘制异噁唑草酮标准曲线。

1.3.6 添加回收率 在 pH 值为 4、7、9 的缓冲溶液及蒸馏水中分别添加异噁唑草酮标准溶液,使其质量浓度分别为 0.10、5.03 mg/L,每个添加水平均设 5 个重复,同时设置不加药剂剂的空白对照,按样品处理和仪器检测条件进行分析。

1.4 数据计算与统计分析

采用 Sigmaplot 10.0 统计软件对异噁唑草酮水解和在水中的光解试验数据进行一级动力学方程拟合,计算不同降解条件下的半衰期、温度效应系数(Q)和反应活化能(E_a , kJ/mol)

$$C_t = C_0 \cdot e^{-Kt}; \quad (1)$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / K; \quad (2)$$

$$Q = K_{t+25} / K_t; \quad (3)$$

$$\ln K = -E_a / RT + \ln A. \quad (4)$$

式中: C_t 为 t 时水中异噁唑草酮残留含量,mg/L; C_0 为水中异噁唑草酮初始含量,mg/L; K 为降解速率常数, h^{-1} ; t 为培养时间, h; $t_{1/2}$ 为降解半衰期, h; R 为气体常数,其值为 $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, T 为绝对温度, K; A 为频率因子。

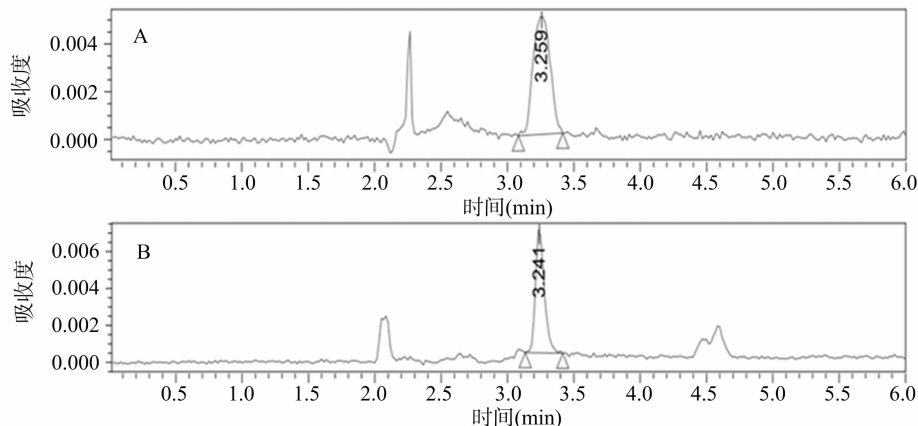
2 结果与分析

2.1 检测方法的验证

异噁唑草酮标准工作液在 0.10 ~ 20.11 mg/L 范围内的回归方程为 $y = 83\,115.665\,4x - 4\,116.732\,8$ ($r^2 = 0.999\,5$),线性相关性良好;在添加水平为 0.10、5.03 mg/L 时,异噁唑草酮在不同 pH 值缓冲溶液和蒸馏水中的平均回收率为 90% ~ 99%,相对标准偏差(RSD)为 0.5% ~ 3.3%;仪器对异噁唑草酮的最小检出量(LOD)为 $4.00 \times 10^{-9} \text{ g}$,异噁唑草酮在水体中的最低检出浓度(LOQ)为 0.025 mg/L。异噁唑草酮标样及水中添加回收色谱见图 2。

2.2 异噁唑草酮的水解特性

2.2.1 异噁唑草酮的水解动力学 研究结果表明,在 2 种试验温度条件下,异噁唑草酮在 3 种 pH 值缓冲溶液中的浓度



A—0.50 mg/L 标样; B—水中添加水平为 0.10 mg/L

图2 异噁唑草酮色谱

均随着反应时间的延长而逐渐降低,其水解动力学均符合一级动力学方程(表 1)。25 ℃ 条件下,异噁唑草酮在 pH 值为 4、7、9 的缓冲溶液中的水解速率分别为 0.004 6、0.008 4、0.179 0 h,半衰期分别为 150.70、82.50、3.90 h。50 ℃ 条件

下,异噁唑草酮在 pH 值为 4、7、9 的缓冲溶液中的水解速率分别为 0.035 7、0.169 0、0.924 0 h,半衰期分别为 19.40、4.10、0.75 h。根据我国农药登记试验水解等级划分标准^[7],异噁唑草酮属于易水解农药。

表 1 异噁唑草酮在不同温度和 pH 缓冲液中的水解动力学参数

温度 (℃)	pH 值	水解方程 $C_t = C_0 \cdot e^{-Kt}$		相关系数 R^2	半衰期 (h)
		C_0 (mg/L)	K (h^{-1})		
25	4	5.25	0.004 6	0.938 0	150.70
	7	4.93	0.008 4	0.998 2	82.50
	9	5.00	0.179 0	0.990 2	3.90
50	4	4.88	0.035 7	0.994 1	19.40
	7	5.32	0.169 0	0.991 6	4.10
	9	5.19	0.924 0	0.993 2	0.75

2.2.2 温度对水解的影响 在 pH 值为 4 的缓冲溶液中,异噁唑草酮在 25、50 ℃ 条件下的水解曲线见图 3-A。25 ℃ 条件下异噁唑草酮在 pH 值为 4 缓冲液中的初始实测浓度为 4.87 mg/L,水解反应 30 h 时,残留浓度为 3.96 mg/L,其水解率仅为 19%;50 ℃ 条件下异噁唑草酮在 pH 值为 4 的缓冲液中的初始实测浓度为 4.86 mg/L,水解反应 30 h 时,残留浓度为 1.71 mg/L,其水解率达到 65%。异噁唑草酮在其他 2 种缓冲液中也表现出相同的水解规律,即其水解速率随温度的升高而加快。有机化合物的水解与温度密切相关,化合物水解反应的活化能主要来源于分子之间的碰撞,因此温度升高,分子之间碰撞概率增多,则水解速率加快^[8]。通常采用温度效应系数来说明水解速率常数与温度的关系,在本研究中,异噁唑草酮在 pH 值为 4、7、9 的缓冲液中 Q 值分别为 7.8、20.1、5.2,结果表明异噁唑草酮在中性条件下的水解速率受温度影响较大。

2.2.3 pH 值对水解的影响 25 ℃ 条件下,异噁唑草酮在 3 种不同 pH 值缓冲溶液中的水解动态见图 3-B。在 pH 值为 4 和 pH 值为 7 的缓冲溶液中水解率达到 90% 以上分别需要

552 h 和 336 h,而在 pH 值为 9 的缓冲溶液中反应 23 h,其水解率就高达 98%。因此,异噁唑草酮在碱性缓冲溶液中水解速率最快,中性缓冲液中次之,而在酸性缓冲液条件下的水解速率则最慢。活化能是基态反应物分子与过渡态之间的能量差,其决定反应发生的快速程度,只有发生碰撞分子的能量等于或超过某一一定的能量(活化能)时,才可能形成有效碰撞。反应的活化能越低,则在一定温度下活化分子数越多,反应就越快。在本研究中,根据 Arrhenius 经验式^[9] 计算异噁唑草酮在 pH 值为 4、7、9 缓冲液中的 E_a 值分别为 57、83、45 kJ/mol (表 2),表明异噁唑草酮在 pH 值为 9 的缓冲液中发生水解反应所需要的能量最低,水解速率应最快,这一推断也与本试验研究结果一致。同时计算获得的异噁唑草酮在 pH 值为 7 的缓冲液中 E_a 值高于 pH 值为 4 的缓冲液,但其在 pH 值为 7 的缓冲液中的水解速率亦快于 pH 值为 4 的缓冲液,说明异噁唑草酮水解反应速率除与活化能有关外,还可能与缓冲液的成分和浓度有关,即其水解受亲核试剂影响,推测异噁唑草酮在缓冲液中水解易受氢氧根离子进攻,且应是双分子亲核取代反应^[10-12]。

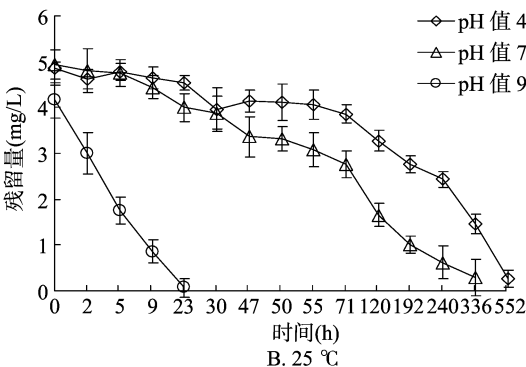
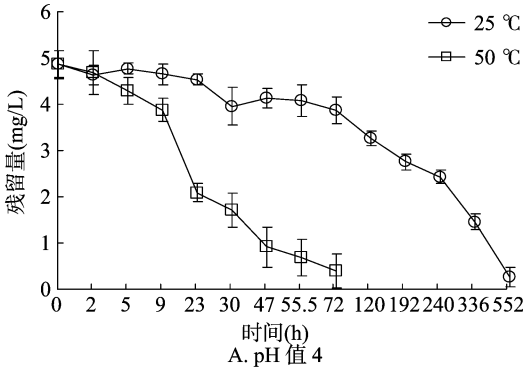


图3 异噁唑草酮在不同温度(A)和不同 pH 值条件(B)下的水解曲线

2.3 异噁唑草酮在水中的光解特性

黑暗和光照条件下异噁唑草酮在水中的降解动态曲线见图 4。黑暗条件下,异噁唑草酮的初始实测浓度为 4.78 mg/L,光解反应 24 h 时的残留浓度为 4.51 mg/L,降解率仅为 6%;光照条件下,异噁唑草酮的质量浓度随光解反应时间的延长逐渐下降,其初始实测浓度为 4.68 mg/L,光解反应 24 h 时的残留浓度为 0.30 mg/L,降解率达到了 94%。对异噁唑草酮在水中的光解动态数据进行回归分析,得到较好

的一级动力学方程 $C_t = 4.218 5e^{-0.108 4t}$ ($R^2 = 0.991 3$),半衰期为 6.4 h,根据我国农药登记试验的光解特性等级划分标准,异噁唑草酮在水中的光解性能为中等光解。

3 讨论与结论

异噁唑草酮的水解速率随体系温度的升高而加快,在碱性条件下水解速率最快,在酸性条件下则最慢,其温度效应系数和活化能均是在碱性缓冲液中最低。异噁唑草酮的水解

表 2 异噁唑草酮水解反应的活化能和温度效应系数

缓冲溶液 pH 值	绝对温度 (K)	降解速率常数 K (h^{-1})	活化能 E_a (kJ/mol)	温度效应系数 Q
4	298	0.004 6	57	7.8
	323	0.035 7	57	7.8
7	298	0.008 4	83	20.1
	323	0.169 0	83	20.1
9	298	0.179 0	45	5.2
	323	0.924 0	45	5.2

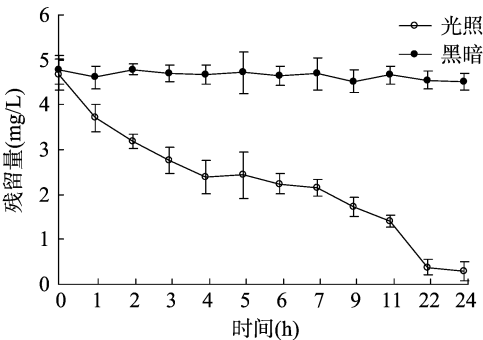


图4 黑暗和光照条件下异噁唑草酮在水中的降解动态曲线

特性符合一级动力学方程,25 ℃条件下其在 pH 值为 4、7、9 的缓冲溶液中的水解半衰期分别为 150.70、82.50、3.90 h; 50 ℃条件下的水解半衰期分别为 19.40、4.10、0.75 h,粮农组织/世界卫生组织农药残留联合专家会议(JMPR)对异噁唑草酮的水解评估结果也是在碱性条件下最快,其在 pH 值为 5、7、9 的缓冲溶液中水解半衰期分别为 11.1 d、20.1 h、3.2 h^[13],本研究结果与 JMPR 评估结果基本一致。根据我国农药登记试验水解等级划分标准,异噁唑草酮属于易水解农药。异噁唑草酮在水中的光解趋势明显,在 25 ℃、光照度为 3 350 lx 以及紫外强度为 58.8 μW/cm² 条件下其光解半衰期为 6.4 h,JMPR 评估的结果是 40 h,本研究结果与之差别较大,原因可能是 JMPR 提供的研究介质是 pH 值为 5 的缓冲液且加了 1% 的乙腈,本研究的介质是纯水,相比较而言,JMPR 提供的结果更真实地反应了异噁唑草酮在水中的光解特性,而本研究的结果更符合实际水中光解情况。根据我国农药登记试验的光解特性等级划分标准,异噁唑草酮在水中的光解性能为中等光解。异噁唑草酮主要应用于玉米、甘蔗、甜菜等作物田,防治一年生杂草,即可喷施也可用于土壤处理,被植物吸收后,可快速打开噁唑环,形成代谢物二酮腈。因此,在研究评估其环境安全风险时,应同时考察母体和代谢物二酮腈的作物残留、土壤降解、土壤吸附、水解、光解等环境行为,确保客观地评估其环境安全性。

参考文献:

[1] 朱文达. 玉米新型除草剂—*isoxaflutole* [J]. 农药译丛,1997,19 (6):61-63,38.

[2] Bhowmik P C,Kushwaha S,Mitra S,et al. Response of various weed species and corn(*Zea mays*) to RPA 20172 [J]. Weed Technology, 1999,13(3):504-509.

[3] Pesticide properties database[EB/OL]. [2018-08-02]. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/412.htm>.

[4] 高兴祥,孙作文,李 美,等. 异噁唑草酮防除玉米田杂草及玉米安全性效果测定[J]. 玉米科学,2016,24(5):157-160.

[5] 王 东,闫思月,贾春虹,等. 分散固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法测定玉米和土壤中噁酮磺隆-异噁唑草酮及其代谢物残留[J]. 分析测试学报,2017,36(3):355-360.

[6] Alletto L,Benoit P,Bergheaud V,et al. Variability of retention process of *isoxaflutole* and its diketonitrile metabolite in soil under conventional and conservation tillage[J]. Pest Management Science, 2012,68(4):610-617.

[7] 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,2015.

[8] 欧晓明,雷满香,裴 晖,等. 新农药硫脲醚的水解研究[J]. 农业环境科学学报,2007,26(6):2309-2315.

[9] Morrica P,Trabue S,Anderson J J,et al. Kinetics and mechanism of cymoxanil degradation in buffer solutions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2004,52(1):99-104.

[10] Jhillu S Y,Soma S D,Adithya P,et al. Convergent synthesis of panclicin-D via intramolecular SN2 displacement approach [J]. Tetrahedron Letters,2014,55(11):1952-1955.

[11] 郑和辉,叶常明. 乙草胺和丁草胺的水解及其动力学[J]. 环境化学,2001,20(2):168-171.

[12] 王 雪. 噁唑草酮的水解和光解特性研究[D]. 长春:吉林农业大学,2013:21-23.

[13] *Isoxaflutole* [EB/OL]. [2018-08-02]. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation13/Isoxaflutole.pdf.