新型农药丁烯氟虫腈的光降解研究

曹维强12 吕 飞2 余优军2 吴云普2 佘永新1 王 静18

(1. 中国农业科学院农产品质量与食物安全重点实验室(中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所),北京,100081; 2. 惠州出入境检验检疫局,惠州,516006)

摘 要 为了解丁烯氟虫腈在液体中的降解趋势,采用液液萃取气相色谱-质谱(GC-MS)测定水中丁烯氟虫腈含量。研究丁烯氟虫腈在紫外光和太阳光照射下,在不同液体中的降解动态和降解产物。研究结果表明,在紫外光照射下,丁烯氟虫腈在水、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钙溶液、甲醇、乙酸乙酯以及正己烷中的降解过程均符合一级反应动力学 $27 \, ^{\circ} \text{C}$ 下丁烯氟虫腈溶液的降解半衰期分别为 $2.69 \, \text{h} \cdot \text{2}.67 \, \text{h} \cdot \text{6}.30 \, \text{h} \cdot \text{5}.63 \, \text{h}$ 和 $1.52 \, \text{h}$ 在两酮中几乎不降解;丁烯氟虫腈在紫外光照射下的降解速率要快于在阳光照射下的降解速率 随着温度的升高,光解速率增加 随着 pH 值的增加或者降低,降解速率有所降低。采用气相色谱质谱仪对丁烯氟虫腈的 $3 \, \text{种光产物结构进行了初步鉴定,以期对丁烯氟虫腈的科学应用提供理论依据。}$

关键词 丁烯氟虫腈,液液萃取,气相色谱质谱法,半衰期,光解产物.

丁烯氟虫腈是在氟虫腈的基础上合成的一种 N-取代苯基吡唑类化合物^[1].作为一种新型杀虫剂,丁烯氟虫腈的杀虫活性与氟虫腈相当,对鳞翅目等多种害虫具有较高的活性,特别是对水稻、蔬菜等作物上的害虫呈现出与氟虫腈同等的活性,但对鱼的毒性降低了500—1000倍^[2-5].然而截至目前,对新型农药丁烯氟虫腈的研究仅局限于田间药效和毒理方面的报道,而对丁烯氟虫腈在水中的检测和液体中光降解动力学以及影响因素等方面的研究国内外还鲜有相关报道.

本文采用液液萃取方法检测水体中丁烯氟虫腈并研究了其在不同介质中光降解动态及影响因素,并利用气相色谱质谱对其光解产物进行了初步分析,以期为全面掌握丁烯氟虫腈降解特性和评价其在水环境中的行为和安全性提供科学依据.

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Agilent7890 气相色谱仪 5975 质谱仪 ,7683B 自动进样器(Agilent Technologies ,美国); 固相萃取装置(Waters 美国); 旋转蒸发仪(BUCHI R-210 瑞士); 涡旋振荡器(IKA-MS2); 超声波仪(DL-820J ,上海之信仪器有限公司) ,岛津 2550 紫外-可见分光光度计(UV-VIS SPECTROPHOTOMET ,SHIMADZU ,日本) 30 W 紫外杀菌灯(220V ,波长 253.7 nm ,紫外线辐射强度≥70 μW•cm⁻²) ,阳光: 12 楼楼顶 0.8 m高平台 ,光照时间为 2010 年 2 月晴天 10:00—15:00 ,光照强度约为 80000—130000 lux.

准确称取 0.1 g (精确到 0.0001 g) 丁烯氟虫腈标准品(大连瑞泽农药股份有限公司)于 100 mL 容量瓶中,用乙腈定容,即可得到 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的丁烯氟虫腈标准母液,根据实际需要,逐级稀释,可得到丁烯氟虫腈各个浓度的标准工作液.

1.2 提取与分析方法

采用液-液分配萃取法,用移液枪准确称取待测样液 5.0~mL 于 50~mL 具塞离心管中 加入乙酸乙酯 5.0~mL ,无水硫酸钠 1.0~g ,无水氯化钠 1.0~g ,旋紧塞盖 ,于蜗旋振荡器上快速混合 30~s ,超声 20~min ,在蜗旋振荡器上快速混合 30~s 后静置 10~min ,待水相与乙酸乙酯相分层后,取乙酸乙酯相,重复萃取 3~x ,合并乙酸乙酯相 40~C 旋转蒸发,最后乙酸乙酯定容至 5.0~mL ,用 $0.45~\text{\mum}$ 过滤膜过滤到进样瓶中,供 GC-MS 分析 检测条件见文献 [6].

²⁰¹⁰年5月21日收稿.

^{*} 通讯联系人 , E-mail: w_jing2001@126.com

利用岛津 2550 紫外-可见分光光度仪 在 190—700 nm 波长范围内对丁烯氟虫腈的乙腈溶液进行全扫描 确定丁烯氟虫腈的最大吸收波长. 丁烯氟虫腈在甲醇溶液中的最大吸收波长为 286.75 nm ,属于紫外区 因此 ,本实验采用紫外光或阳光照射 ,并研究其在不同介质中的降解动态.

1.3 不同介质光解动态实验

精确吸取丁烯氟虫腈乙腈溶液 $0.5\,\text{mL}$ 分别溶于 $50\,\text{mL}$ 水、 $0.01\,\text{mol}\,^{\,\circ}\text{L}^{-1}$ 氯化钙溶液、甲醇、乙酸乙酯、正己烷和丙酮中,混匀配制成 $10.0\,\text{mg}\,^{\,\circ}\text{L}^{-1}$ 的溶液,置于 $100\,\text{mL}$ 玻璃烧杯中,在 $30\,\text{W}$ 紫外灯(垂直紫外灯下,距离约 $40\,\text{cm}$) 和阳光下照射(实时调整角度,使日光能直射到液面)下,每隔一定时间测定其残留浓度,计算其在不同介质中紫外光和阳光照射后降解半衰期。同时将相同体积和溶剂置于的丁烯氟虫腈溶液黑暗处做对照,计算并消除由于溶剂蒸发而引起的体积和浓度变化。

1.4 影响因素实验

按照美国环保局(US EPA) 推荐方法^[7]配制 pH 值 $4.0\sqrt{7.0}$ 和 10.0 的磷酸盐缓冲液 将丁烯氟虫腈标准溶液 0.5 mL 加入不同 pH 值的 50 mL 水溶液中 配制成 10 mg • L ⁻¹的丁烯氟虫腈水溶液 在紫外灯下照射,每隔一段时间测定溶液中丁烯氟虫腈的浓度,研究 pH 值对其降解速度的影响.

2 结果与讨论

2.1 紫外光对丁烯氟虫腈光降解速率的影响

 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同介质的丁烯氟虫腈溶液 ,于 18 ° 在紫外光下照射 ,每隔 30 min 测定其残留浓度 ,用相同体积和浓度的丁烯氟虫腈溶液黑暗处做对照 ,计算并消除由于溶剂蒸发而引起的体积和浓度变化.

从表 1 可见 紫外光照射下 ,丁烯氟虫腈在不同介质中的光解速率依次为正己烷 > $0.01~\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯 化钙溶液 > x > z 酸乙酯 > 甲醇 > 丙酮. 除丙酮外降解动力学均可以用一级反应动力学方程较好拟合 ,在丙酮中 ,丁烯氟虫腈的降解半衰期为 9902. 86 h ,且 R^2 = 0.0011 ,说明丁烯氟虫腈在丙酮介质中几乎没有发生降解反应 ,不能用一级反应动力学方程来描述其降解动态. 这主要是由于丙酮的紫外吸收波长是 330 nm ,光解时所需的能量为 363 kJ \cdot mol $^{-1}$,而丁烯氟虫腈的最大吸收波长是 286. 75 nm ,光解时所需的能量为 446 kJ \cdot mol $^{-1}$,当紫外光照射时(253. 7 nm ,472 kJ \cdot mol $^{-1}$) ,光解能量首先被丙酮吸收 ,无法使丁烯氟虫腈发生光解 ,这与文献 [8–11] 所得出的结论相一致. 而甲醇、乙酸乙酯、正己烷和水的最大吸收波长均小于 286. 75 nm ,当有紫外光照射时 ,其紫外光的能量会首先被丁烯氟虫腈吸收 ,从而引起降解反应的发生. 丁烯氟虫腈在正己烷中光解最快 ,可能的原因是在不同的溶剂中光子产率不同 ,在正己烷中光子产率最高 ,光解速率最快 \cdot [12] .

- 12 17 19 17 19 17 17 17 17	表1	不同介质中紫外光照射下丁烯氟虫腈的光解动力学
--	----	------------------------

Table 1 The photo-degradation kinetics of butylene fipronil in different solvents under UV light

		•		
介质	一级动力学方程	R^2	速率常数/h -1	半衰期/h
水	$C_t = 9.3593 e^{-0.2578 t}$	0.9221	0.2578	2.69
0.01 mol·L ⁻¹ 氯化钙溶液	$C_t = 9.5716e^{-0.2594t}$	0.9472	0.2594	2.67
甲醇	$C_t = 9.8026 e^{-0.1101 t}$	0.9578	0.1101	6.30
乙酸乙酯	$C_t = 11.934e^{-0.1232t}$	0.9786	0.1232	5.63
正己烷	$C_t = 10.908 e^{-0.4564 t}$	0.9551	0.4564	1.52
丙酮	$C_t = 9.9955 e^{-7 \times 10^{-5} t}$	0.0011	7×10^{-5}	9902.86

2.2 阳光对丁烯氟虫腈光降解速率的影响

将丁烯氟虫腈标准溶液 $0.5\,\mathrm{mL}$ 分别溶于 $50\,\mathrm{mL}$ 不同介质溶液中 配制成 $10.0\,\mathrm{mg}\,^{\bullet}\mathrm{L}^{-1}$ 的溶液 在阳光下照射 ,每隔 $30\,\mathrm{min}$ 测定其残留浓度 ,用相同体积的溶剂做对照 ,计算并消除由于溶剂蒸发而引起的体积和浓度变化 结果见表 2.

表 2 不同介质中阳光照射下丁烯氟虫腈的光解动力学

Table 2 The photo-degradation kinetics of butylene fipronil in different solvents under sun light

介质	一级动力学方程	R^2	速率常数/h -1	半衰期/h
水	$C_t = 8.6879 e^{-0.2493 t}$	0.9269	0. 2493	2.78
0.01 mol·L ⁻¹ 氯化钙溶液	$C_t = 10.951 e^{-0.2433 t}$	0.9747	0.2433	2.85
甲醇	$C_t = 10.009 e^{-0.0002 t}$	0.0024	0.0002	3466.00
乙酸乙酯	$C_t = 11.6e^{-0.1207 t}$	0.983	0.1207	5.74
正己烷	$C_t = 10.024 e^{-0.0009 t}$	0.0269	0.0009	770.22
丙酮	$C_t = 9.9682e^{-0.0005 t}$	0.0172	0.0005	1386.40

对比表 1 和表 2 可以看出,阳光照射下光降解速度明显降低,并且在丙酮,甲醇和正己烷中没有发生明显的降解反应,降解动力学不符合一级反应动力学方程。这主要是由于阳光的主要波长范围在 400 nm—700 nm 400 nm 以下的紫外光只占太阳光的 8% ,并且 300—400 nm 的紫外光占了总太阳光的 6% [13] ,因此,紫外光的强度明显减弱,导致光降解速率降低,甚至不发生降解。 丁烯氟虫腈在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钙溶液中和在水溶液中,在紫外光照射下和在阳光照射下降解速率没有十分明显的 差异,表明低浓度的盐溶液对丁烯氟虫腈光解速率影响不大。

2.3 环境温度对丁烯氟虫腈光解速率的影响

相同浓度的丁烯氟虫腈溶液在不同温度下,经过紫外光照射后的降解动态和动力学方程如表3所示.

根据参考文献 [8] 温度对反应速率的影响和本实验的结果可以看出 随着温度的升高,丁烯氟虫腈在水溶液中的光降解速率加快,但不是线性关系. 从表 3 可以看出 7 \mathbb{C} 到 15 \mathbb{C} ,半衰期减少了 4.22 h,平均每摄氏度减少 0.54 h,而从 15 \mathbb{C} 到 27 \mathbb{C} ,半衰期减少了 1.05 h,平均每摄氏度减少不到 0.1 h.

表 3 不同温度下紫外光照射丁烯氟虫腈的降解动力学

Table 3 The photo-degradation kinetics of butylene fipronil at different temperatures under UV light

温度	一级动力学方程	R^2	速率常数/h -1	半衰期/h
7 ℃	$C_t = 10.743 e^{-0.0955 t}$	0.9954	0.0955	7.26
15 ℃	$C_t = 13.872 e^{-0.228 t}$	0.9824	0.228	3.04
27 ℃	$C_t = 13.368e^{-0.3492t}$	0.9960	0.3492	1.99

2.4 介质 pH 值对丁烯氟虫腈光解速率的影响

从表 4 可以看出 , 22 ℃紫外光的照射下 ,不同 pH 值缓冲溶液中丁烯氟虫腈所表现出的降解动态有所不同 ,在中性水中降解半衰期最短 ,而在碱性和酸性溶液中半衰期变长 ,降解速度放慢 ,但是差异不明显. 因此可以推断 ,丁烯氟虫腈在液体中的降解速率除了与光源波长以及反应温度有显著关系以外 ,可能还与介质中的 H^+ 离子和 OH^- 离子的浓度有关 ,在酸性或碱性溶液中 JH^+ 和 OH^- 离子的存在抑制了水的电离 ,从而影响了丁烯氟虫腈的降解速率 ,但与光源和温度相比其影响效果并不明显.

表 4 不同 pH 下紫外照射丁烯氟虫腈的降解动力学

Table 4 The photo-degradation kinetics of butylene fipronil at different pH value under UV light

pH	一级动力学方程	R^2	速率常数/h -1	半衰期/h
4.0	$C_t = 13.06e^{-0.2709 t}$	0.9515	0.2709	2.56
7.0	$C_t = 16.142 e^{-0.3211 t}$	0.9841	0.3211	2.16
10.0	$C_t = 13.634e^{-0.2873t}$	0.9776	0.2873	2.41

2.5 光降解产物的推断

经紫外光照射后的丁烯氟虫腈标准溶液的气相色谱-质谱总离子流图如图 1(a) 所示. 经过紫外光照射后 除了丁烯氟虫腈外 在 9. 422 min、10. 633 min 和 12. 514 min 处分别出现了 3 个明显的离子流峰 即生成 3 种主要的光降解产物 结合丁烯氟虫腈的分子结构及 3 种化合物的总离子流峰的质谱图 , 对 3 种光降解产生的化合物进行质谱解析 [14-16] 推断化合物的分子结构 , 为光降解动态及机理研究提供理论依据.

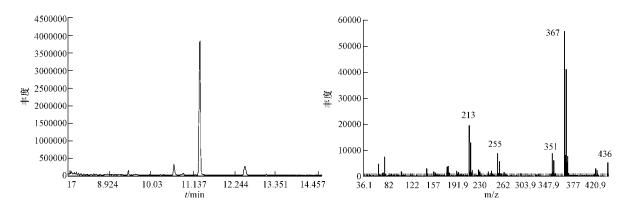


图 1 经紫外光照射的气相色谱-质谱总离子流图(a)及在 10.633 min 处的质谱图(b)

Fig. 1 GC-MS TIC of butylene fipronil under UV light(a) and MS at 10.633 min(b)

从紫外光照射后的总离子流图中(图 1(a)) 10.633 min 处产生的光降解产物的质谱图 1(b) 可以看出 其产生的碎片离子的质荷比 m/z 主要有 m/z 213、m/z 255、m/z 351、m/z 367 和 m/z 436. 解析示意图见图 2.

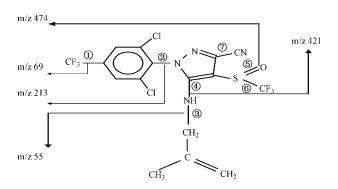


图 2 丁烯氟虫腈质谱解析示意图

Fig. 2 Schematic diagram of mass spectrum analysis of butylene fipronil

$$m/z$$
 213 是由②号位的苯与吡唑间的 $C-N$ 键断裂 生成碎片离子 F_3C 。 ; m/z 255 由④号位的 $C-N$ 键、磺酰基与吡唑碳之间的 $S-C$ 键同时断裂后生成了亚稳态离子 m_1 F_3C

亚稳态离子 不稳定,⑦号位 氰基与吡唑碳之间的 C-C键发生断裂,生成稳定的离子 m_0

$$F_3C$$
 \longrightarrow 和 \longrightarrow 和 \longrightarrow CN 根据公式 $m^*=m_2^2/m_1^{[15]}$,该亚稳态离子在质谱图上所表现的 m/z 即

 $m^* = 279^2/305 = 255. \ m/z \ 436$ 离子是由③号位 C-N 键断裂除去丁烯基团后 ,剩余部分的离子碎片 $F_3C-\sqrt{CN}$ 以离子碎片的分子结构可以看出 ,该离子是氟虫腈的分子离子 , $m/z \ 367$

药的气相色谱-质谱的总离子流图和质谱图相同. 该图谱也证实了 10.633 min 处的光降解化合物为氟虫腈的推断是正确的.

从图 1(a) 中可以看出 在 12.514 min 处也出现了一个显著的降解产物 图 3(a) 为该化合物的质谱图 从图中可以看出 在 70 eV 轰击下 该化合物主要产生了质荷比为 m/z $55 \times m/z$ $213 \times m/z$ $297 \times m/z$ 359 和 m/z 374 等离子碎片.

m/z 55 是由③号位 C—N 键断裂 ,生成碎片离子 ,可以看出是丁烯基团; m/z 213 是由

②号位的苯与吡唑间的 C \longrightarrow N 键断裂 ,生成碎片离子 F_3 C \longrightarrow \bigcirc \bigcirc \bigcirc ; m/z 374 是丁烯氟虫腈分子在吡唑基

团与磺酰基团之间 C—S 键断裂后 生成的离子碎片

该离子是质谱图中最大的离子碎片 因此可以看作是该化合物的分子离子峰.

位键发生断裂,生成的三氟甲基与吡唑基团中的 4 位—C 结合,生成化合物 CI NH2 CF3

该化合物的分子量为 443 在电离电压的作用下 形成分子离子 "质荷比为 m/z 442 "m/z 427 是在 70~eV 作用下 ③④号位键同时断裂 "分离出一NH,以后 断裂的丁烯基与吡唑基团的 5~d—C 重新结合生成了

根据以上分析,丁烯氟虫腈在光照条件下主要生成了产物 3-氰基-5-甲代烯丙基氨基-1(2 β -二氯-4-三氟甲基苯基) 吡唑(a)、氟虫腈(b) 和 3-氰基-4-三氟甲基-5-甲代烯丙基氨基-1(2 β -二氯-4-三氟甲基苯基) 吡唑(c). 发生的光解反应过程如图 4 所示.

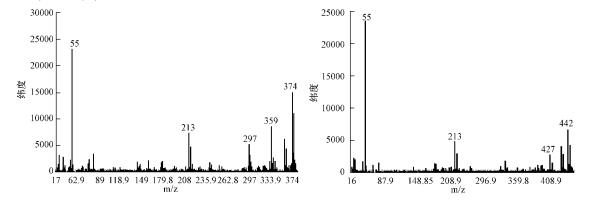


图 3 经紫外照射后在总离子流图 12.514 min(a) 和 9.422 min(b) 处产生的质谱图

Fig. 3 MS of butylene fipronil under UV light at 12.514 min and 9.422 min of GC-MS TIC

图 4 丁烯氟虫腈的光降解产物

Fig. 4 Photo-degradation product of butylene fipronil

3 结论

- (1) 紫外光照射下,丁烯氟虫腈在不同介质中的光解速率依次为正己烷中 > 0.01 mol·L⁻¹氯化钙溶液 > 水 > 乙酸乙酯 > 甲醇 > 丙酮. 除丙酮外降解动力学均可以用一级反应动力学方程较好地拟合. 在丙酮中几乎没有发生降解反应. 丁烯氟虫腈在正己烷中光解最快,可能的原因是在不同的溶剂中光子产率不同,在正己烷中光子产率最高,光解速率最快.
- (2) 丁烯氟虫腈的降解速率与温度和 pH 值有关: 随着温度的升高 ,光降解反应速率加快; 在 pH 值为中性时 ,光降解速率较快 ,而随着 pH 值升高或降低 ,光降解速率有所减慢 ,但幅度不大 ,原理可能与液体中所电离的 H^+ 和 OH^- 的浓度有关.

(3) 采用气相色谱质谱方法对光解产物的质谱图进行了分析,丁烯氟虫腈在紫外光照条件下主要生成了产物3-氰基-5-甲代烯丙基氨基-1-(2 6-二氯-4-三氟甲基苯基) 吡唑、氟虫腈和3-氰基-4-三氟甲基苯基) 吡唑.

参考文献

- [1] 大连瑞泽农药股份有限公司. 新颖杀虫剂-丁烯氟虫睛[J]. 世界农药 2005 27(5):49
- [2] 谭军 涨炫 深震 等 96% 丁烯氟虫腈对小鼠显性致死的研究 [J]. 农药, 2008 A7(1): 55-65
- [3] 牛洪涛 闫磊 宗建平 爲. 氟虫腈和丁烯氟虫腈对小菜蛾幼虫的室内毒力比较 [J]. 农药研究与应用 2007,11(2): 28-30
- [4] 刘刚. 丁烯氟虫腈产品获准农药临时登记 [J]. 农药市场信息 2008 3:32-33
- [5] Schlenk D, Huggett DB, Allgood J, et al. Toxicity of fipronil and its degradation products to *Procambarus* sp.: Field and laboratory studies [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2001, 41: 325–332
- [6] 曹维强 赵海田 汪静 . 等. 气相色谱-质谱联用对菠菜中丁烯氟虫腈残留的检测[J]. 分析测试学报 2009 28(9): 1096-1099
- [7] U. S. EPA. Fate , transport and transformation test guidelines , OPPTS 835. 2110: Hydrolysis as a function of pH [S]. 1998 , EPA 712-C-98-057
- [8] 汤峰 . 岳永德 . 花日茂. 增效磷在液相中的光化学降解研究 [J]. 农药学学报 2000 2(6): 71-76
- [9] 任丽萍, 田芹, 周志强, 等. 己唑醇的光化学降解[J]. 农药学学报, 2004, 6(4): 73-77
- [10] 花日茂, 岳永德 樊德方. 乙草胺在水中的光化学降解 [J]. 农药学学报 2000 2(3): 71-74
- [11] 付启明, 欧晓明, 刘红玉, 等. 新农药氯虫酰胺在醇液中的光解[J]. 生态环境学报, 2010, 19(3): 532-536
- [12] Porcino M E, Stenken J A, Corelli J C, et al. Degradation of mono chlorobenzene by ionizing radiation [J]. Hazardous and Industrial Waste, 1999: 137-146
- [13] 赵小兰 摄飞, 冯国新 等. 太阳光紫外线强度检测技术研究[J]. 电子测量技术, 2008 31(1):112-114, 117
- [14] 王光辉 熊少祥. 有机质谱解析[M]. 北京: 化学工业出版社 2005
- [15] McLafferty F W 著. 王光辉 姜龙飞 汪聪慧 泽. 质谱解析(第三版 [M]. 北京: 化学工业出版社 ,1987:17-20 ,107-109
- [16] 郭敏 单正军 石利利 ,等. 氟虫腈在土壤中的降解规律研究 [EB/OL]. [2010-4-13]. http://www.nies.org/nies/new/uploadpic/200712652949929.38.pdf

STUDY ON PHOTO-DEGRADATION OF NEW PESTICIDE BUTYLENE FIPRONIL

 ${\it CAO~Weiqiang^{1~2}}$ ${\it LU~Fei^{2}}$ ${\it YU~Youjun^{2}}$ ${\it WU~Yunpu^{2}}$ ${\it SHE~Yongxin^{1}}$ ${\it WANG~Jing^{1}}$

(1. Key Laboratory of Agro-product Quality and Safety(Institute of Quality Standard & Testing Technology for Agro-Product, Chinese Academy of Agricultural Sciences), Beijing ,100081 ,China; 2 Huizhou Exit-Entry Inspection and Quarantine Bureau, Huizhou, 516006, China)

ABSTRACT

A method was developed for the determination of butylene fipronil residues in aqueous solution with liquid–liquid extraction and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) in order to investigate the photo-degradation dynamic of butylene fipronil in different solutions under ultraviolet (UV) light and sun light. The results of the study showed that the photo-degradation of butylene fipronil could be described by first-order kinetics in water $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ solution , methanol , ethyl acetate and hexane under UV light. The half life of photo-degradation was $2.69 \text{ h} \cdot 2.67 \text{ h} \cdot 6.30 \text{ h} \cdot 5.63 \text{ h}$ and 1.52 h respectively at 27 °C. But it hardly degraded in acetone. The effect of light source , temperature and pH value on degradation rate was also studied. The results showed that the photo-degradation rate under UV light was faster than that under sun light , photo-degradation rate were accelerated with temperature , but slowed when pH value was increased or decreased. Three photo-degradation products of butylene fipronil were indentified with (GC/MS) .

Keywords: butylene fipronil, liquid-liquid extraction, GC-MS, half life, photo-degradation products.