

手性农药三唑醇不同对映体在水体中的光解行为研究

曹 巧,董丰收,刘新刚,郑永权

(中国农业科学院植物保护研究所,农业部农药化学与应用技术重点开发实验室,北京 100094)

摘 要:为了全面评价手性农药三唑醇的环境行为,本实验以氙灯为光源,研究了三唑醇两对对映体在水体中的光化学降解情况。结果表明,其 4 个对映体的光解遵循一级动力学方程,光化学降解速率大小为(+)-triadimenol A >(-)-triadimenol B >(+)-triadimenol B >(-)-triadimenol A,且对映体间没有转化现象,佐证了手性对映体之间转化是手性环境下的行为,与光解无关。

关键词:手性农药;三唑醇;对映体;光解行为

中图分类号:X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)06-2475-03

Photolysis of Different Enantiomers of Chiral Pesticide Triadimenol in Water

CAO Qiao, DONG Feng-shou, LIU Xin-gang, ZHENG Yong-quan

(Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Pesticide Chemistry and Application Technology, Ministry of Agriculture, Beijing 100094, China)

Abstract: Pesticide triadimenol is being popularized to use all over the world today, but some important environmental behaviors of triadimenol, such as its photolysis of different enantiomers in water, have not been reported until now. In order to comprehensively evaluate environmental security of triadimenol, the experiment focused on the photolysis of different enantiomers of chiral pesticide triadimenol was conducted in water using xenon lamp as the light source. The results showed that the primary degradation of different enantiomers of triadimenol followed a pseudo-first-order kinetics in water, and the photolytic rate of four enantiomers of triadimenol was the following sequences: (+)-triadimenol A >(-)-triadimenol B >(+)-triadimenol B >(-)-triadimenol A. The experiment's result also showed that there was no transform among the enantiomers. From this, the reason of transform should be chiral environmental, but not chemical degradation. The photo-chemical studies on pesticides and other pollutants observed in environmental systems should be carried out in conditions as similar as possible.

Keywords: chiral pesticides; triadimeol; enantiomer; photolysis

农药应用领域中,手性农药越来越受到广泛关注。据最新统计,目前全球市场上商业化的农用化学品中有 28%为手性化合物^[1],但大部分手性农药多以外消旋体形式销售和使用,给人类和环境带来了诸多安全隐患。只有在对映体形态水平上研究手性农药的环境问题才能弄清它们在环境中的行为和效应,才能就其对人类健康和生态系统的风险性进行准确全面评价^[2]。

三唑醇(triadimenol)属于三唑类杀菌剂,是 20 世纪 60 年代初期发展起来的新型杀菌剂,具有广谱、高效等优点,其作用机理是抑制麦角甾醇的生物合成,其分子中含有两个手性碳,具有两对对映异构体^[3]。Kraemer 等经过对三唑醇 4 个对映体生物活性比较,4 种手性对映体活性差异很大^[4],因而开展三唑醇对映体水平的环境行为研究很有意义。目前关于三唑类杀菌剂的环境光解行为研究多集中在非对映体水平研究^[5-6],而对映体水平的光化学降解在国内外尚未见报道。本文通过手性柱制备了三唑醇 4 种手性对映体,并研究了三唑醇不同对映体在水体中的光化学降解规律,从而为全面评价其环境行为及风险评估提供了理论依据。

收稿日期:2008-01-25

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2002CB410806)

作者简介:曹 巧(1980—),女,硕士,主要从事手性农药环境行为研究。E-mail:qiaocao19@163.com

通讯作者:郑永权 E-mail:yqzheng@ippcaas.cn

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent1100 高效液相色谱仪 (配 G1311A 泵、G1322A 脱气机、G1314A 紫外可变波长检测器);三唑醇光学纯对映异构体 (+)-triadimenol A、(-)-triadimenol A、(+)-triadimenol B、(-)-triadimenol B (通过手性柱实验室制备,分离图见图 1);正己烷、乙醇(色谱醇,美国 Mallinckrodt Baker INC);去离子水;XT5409 型氙灯光解恒温试验箱(杭州雪中炭恒温技术有限公司);RVC2-25 型真空离心浓缩仪(德国 CHRIST 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 光解实验

以去离子水为溶剂^[7],分别配制 10 mg·L⁻¹ 的三唑醇对映体(+)-tradimenol A、(-)-tradimenol A、(+)-tradimenol B、(-)-tradimenol B 标准液于石英光解反应管中,盖紧,然后将光解管置于 XT5409 型氙灯光解恒温试验箱中,反应器内温度为 25℃,光强为 4 240 lx(国标)的条件下进行光照。在光照后的第 0、2、4、6、8、10、12 h 分别取出 1 mL 于离心管中^[8],在 RVC2-25 型真空离心浓缩仪中 50℃下浓缩 90 min 至干,用正己烷定容 1 mL,待 HPLC-VWD 测定。

1.2.2 色谱条件

实验均在室温下操作;手性柱:CHIRALPAR 涂敷型 AS-H(粒径 5 μm,ID4.6 mm×250 mm)手性柱(日本

Daicel 化学工业公司);流动相:V(正己烷)/V(乙醇)=95:5;流速为 1 mL·min⁻¹;检测波长为 225 nm。

2 结果与分析

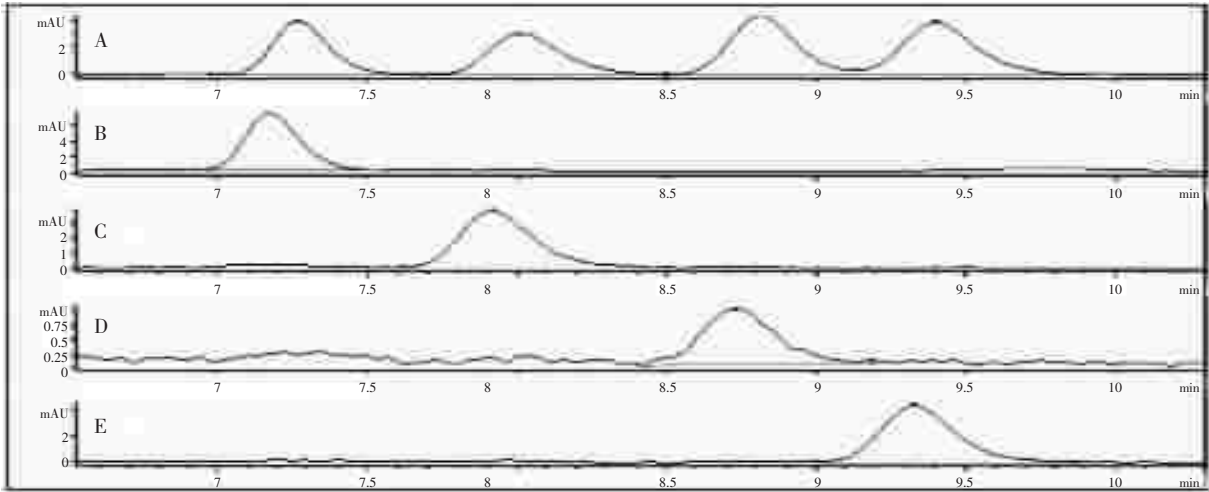
2.1 三唑醇手性拆分和制备

由图 1A 可知在 1.2.2 色谱条件下,外消旋体三唑醇在 AS-H 手性柱上 4 个手性对映体可达到良好分离,其保留时间分别为 7.172、7.917、8.729 和 9.330 min。依照相对保留时间,分别收集 4 个流出峰,并逐一对各流出物在 1.2.2 色谱条件下重新进行纯度分析(见图 1B、C、D、E),从而分别获得单个三唑醇光学对映异构体为(+)-triadimenol A、(-)-triadimenol A、(+)-triadimenol B、(-)-triadimenol B,以备进行光解实验。

2.2 三唑醇 4 种不同对映体的光解动态

三唑醇对映体(+)-triadimenol A、(-)-triadimenol A、(+)-triadimenol B、(-)-triadimenol B 的光解动力学参数见表 1,在水中的光解速率曲线见图 2。

由表 1 及图 2 可以看出,三唑醇不同对映体的光解速率不同,表现为(+)-triadimenol A >(-)-triadimenol B >(+)-triadimenol B >(-)-triadimenol A。三唑醇对映体(-)-triadimenol A 的半衰期最长,为 3.80 h,根据国标中农药光解特性等级划分为Ⅱ级(较易光解);(+)-triadimenol A 的半衰期最短,为 2.39 h;(+)-triadimenol B 和(-)-triadimenol B 次之,分别为 2.96 h 和 2.91 h,根据国标中农药光解特性等级划分为Ⅰ级(易光解)。据报道^[9]光源和透光介质对三唑酮



A、triadimenol racemate;B、(+)-triadimenol A;
C、(-)-triadimenol A;D、(+)-triadimenol B;E、(-)-triadimenol B

图 1 三唑醇对映体手性拆分数谱图

Figure 1 Chromatograph of chiral separation of triadimenol enantiomer

表 1 三唑醇 4 种不同对映体的光降解动力学参数
Table 1 Photolysis kinetic parameters of four enantiomers of triadimenol

对映体	取样时间及对应的残余量/mg·L ⁻¹							光化学降解方程 $C_t=C_0e^{-kt}$	速率常数 K/h^{-1}	半衰期 $T_{1/2}/h$
	0 h	2 h	4 h	6 h	8 h	10 h	12 h			
(+)-triadimenol A	5.98	3.49	1.22	1.06	0.76	0.24	0.20	$C_t=5.98e^{-0.30t}$	0.30	2.39
(-)-triadimenol A	3.21	2.42	1.42	1.07	0.72	0.36	0.36	$C_t=3.20e^{-0.19t}$	0.19	3.80
(+)-triadimenol B	4.11	2.94	1.41	0.76	0.63	0.31	0.29	$C_t=4.11e^{-0.24t}$	0.24	2.96
(-)-triadimenol B	2.10	1.27	0.75	0.72	0.24	0.15	0.15	$C_t=2.10e^{-0.20t}$	0.20	2.91

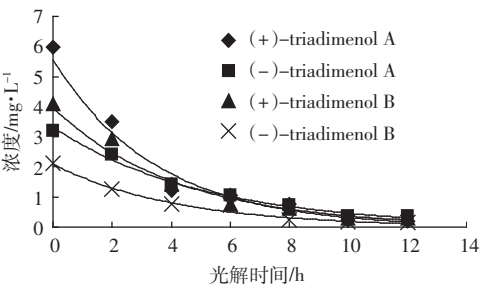


图 2 三唑醇 4 种不同对映体在水中的光解速率曲线
Figure 2 Curve of photolysis rate of four enantiomers of triadimenol in water

在水中的光解影响很大,对于引起三唑醇不同对映体的光解速率差异的原因,需要将来更深入的研究。

3 讨论

三唑醇不同对映体在水体中有很强的光解行为,且随光解时间增长,光解速率呈递增趋势;但对映体间不存在转化现象,因而进一步证实手性对映体之间转化是手性环境下的行为,与非化学降解无关。

参考文献:

[1] Alan Williams. Opportunities for chiral agrochemicals[J]. *Pestic Sci*, 1996, 46:3-9.
[2] Amstrong D W, Reid G L III, Hilton M L, et al. Relevance of enantiomeric separations in environmental science[J]. *Environ Pollut*, 1993, 79:51-58.
[3] 江树人, 曹国印. 三唑酮在黄瓜植株体内的代谢[J]. *核农学报*, 1991,

5(3):189-192.
JIANG Shu-ren, CAO Guo-yin. Research on metabolism of ¹⁴C-triadimefon in cucumber seedlings[J]. *Acta Agriculture Nucleatae sinica*, 1991, 5(3):189-192.
[4] Kraemer W, Buechel K H, Draber W. Human welfare and the environment[M] //IUPAC Pesticide chemistry. New York:Pergamon Press, 1983. 223.
[5] 杨仁斌, 刘毅华, 郭正元. 三唑酮的光化学降解研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(3):494-497.
YANG Ren-bin, LIU Yi-hua, GUO Zheng-yuan. Photolysis of triadimefon in solvents and aquatic solutions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(3):494-497.
[6] Clark T, Watkins Dam. Photolysis of triadimenol[J]. *Chemosphere*, 1986, 15(6):765-770.
[7] 张卫, 林匡飞, 韩小波, 等. 阿维菌素在土壤中的光解研究[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(3):741-744.
ZHANG Wei, LIN Kuang-fei, HAN Xiao-bo, et al. Photolysis of pesticide abamectin in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(3):741-744.
[8] 邹雅竹, 龚道新, 汪传刚. 咪鲜胺在不同 pH 溶液及 3 种水体中的光解[J]. *农药*, 2006, 45(6):412-413.
ZOU Ya-zhu, GONG Dao-xin, WANG Chuan-gang. Prochloraz photodegradation at different pH values and in three different aqueous solutions[J]. *Agrochemicals*, 2006, 45(6):412-413.
[9] 刘毅华, 杨仁斌, 郭正元, 等. 三唑酮在水中的光化学降解及其影响因素[J]. *农村生态环境*, 2005, 21(4):68-71.
LIU Yi-hua, YANG Ren-bin, GUO Zheng-yuan, et al. Photolysis of triadimefon in aquatic environment and its affecting factors[J]. *Rural Eco-Environment*, 2005, 21(4):68-71.