

氯氟醚菌唑光解特性研究

钟言茹, 孔令茹, 孙晓芳, 王鸣华, 施海燕

引用本文:

钟言茹, 孔令茹, 孙晓芳, 王鸣华, 施海燕. 氯氟醚菌唑光解特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(5): 1023–1031.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0909>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

吡唑醚菌酯在水环境中的光解及微囊化对其光稳定性的影响

管磊, 张鹏, 王晓坤, 任玉鹏, 郭贝贝, 刘峰

农业环境科学学报. 2015, 34(8): 1493–1497 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.08.009>

吡唑醚菌酯对土壤微生物呼吸作用及土壤酶活性的影响

袁传卫, 姜兴印, 殷万元, 芦勇, 李向东, 张吉旺

农业环境科学学报. 2015, 34(5): 897–903 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.05.012>

氟磺胺草醚及其降解菌对大豆生长及生物固氮的影响

周聪, 陈未, 高岩, 施曼, 李江叶, 刘丽珠, 陈金林

农业环境科学学报. 2021, 40(12): 2660–2668 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0264>

QuEChERS方法联合HPLC-MS/MS和GC-MS测定土壤中110种农药残留

蔡霖, 席普宇, 谢晴, 李雪花, 乔显亮, 谢宏彬, 陈景文, 蔡喜运

农业环境科学学报. 2017, 36(8): 1680–1688 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1657>

氟氯氟菊酯对草鱼的急性毒性及转氨酶活性的影响

王伟, 柴菁, 孙翰昌, 丁诗华

农业环境科学学报. 2017, 36(12): 2388–2393 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0817>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

钟言茹, 孔令茹, 孙晓芳, 等. 氯氟醚菌唑光解特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(5): 1023-1031.

ZHONG Y R, KONG L R, SUN X F, et al. Study on the photodegradation characteristics of mefenftrifluconazole[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(5): 1023-1031.

氯氟醚菌唑光解特性研究

钟言茹, 孔令茹, 孙晓芳, 王鸣华, 施海燕*

(南京农业大学植物保护学院, 南京 210095)

摘要:为明确氯氟醚菌唑的光降解规律,本文建立了氯氟醚菌唑在水溶液和土壤中的液相色谱残留检测方法,系统地研究了氯氟醚菌唑在液相、玻片表面和土壤表面的光化学降解及影响因素,并鉴定了其在乙腈中的光解产物。结果表明:氯氟醚菌唑的光解速率随着其初始浓度的增大而减慢;氯氟醚菌唑在中性与碱性条件下的光解速率均较快且差异较小,在酸性条件下降解最慢,半衰期是中性条件下的32倍。吡唑醚菌酯可抑制氯氟醚菌唑的光解,当吡唑醚菌酯与氯氟醚菌唑比例为2:1时,抑制作用最显著,其半衰期是未加吡唑醚菌酯的2倍; Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 对氯氟醚菌唑的光解均表现为抑制作用,且 Fe^{3+} 对氯氟醚菌唑光解的抑制作用更为显著;氯氟醚菌唑在有机溶剂中的光解速率大小依次为乙腈>甲醇>乙酸乙酯>正己烷;氯氟醚菌唑在乙腈中的主要光解产物为4-[2-羟基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)丙-2-基]-5-(三氟甲基)苯-1,2-酚、2-[4-苯氧基-2-(三氟甲基)苯基]-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)丙-2-醇和M750F005。研究表明,氯氟醚菌唑在液相和玻片表面均属于易光解农药,在土壤表面属于难光解农药。

关键词:氯氟醚菌唑;液相中光解;玻片表面光解;土壤表面光解;光解产物

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)05-1023-09 doi:10.11654/jaes.2022-0909

Study on the photodegradation characteristics of mefenftrifluconazole

ZHONG Yanru, KONG Lingru, SUN Xiaofang, WANG Minghua, SHI Haiyan*

(College of Plant Protection, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: In order to clarify the photolysis law of mefenftrifluconazole, a liquid chromatography method for the residue analysis of mefenftrifluconazole in aqueous solution and soil was established. Based on the above method, the kinetic parameters and influencing factors of the photochemical degradation of mefenftrifluconazole in liquid phase, on glass surface and on soil surface were systematically studied, and the photolysis products in acetonitrile were identified. The results showed that the photolysis rate of mefenftrifluconazole decreased with the increase of the initial concentration. The photolytic rate of mefenftrifluconazole was faster under both neutral and alkaline conditions, and the degradation rate was the slowest under acidic conditions. The half-life of mefenftrifluconazole was 32 times that under neutral conditions. It was found that pyraclostrobin could inhibit the photochemical degradation of mefenftrifluconazole, with the inhibition reaching the highest level when the mixture ratio of pyraclostrobin and mefenftrifluconazole was 2:1, and the half-life was twice as long as that without pyraclostrobin. In addition, both Fe^{3+} and Fe^{2+} showed inhibitory effects on the photolysis of mefenftrifluconazole, and at the same concentration, Fe^{3+} showed a higher photodegradation inhibition level. The photolysis rates of mefenftrifluconazole in different organic solvents followed the rule of acetonitrile > methanol > ethyl acetate > n-hexane. The main photodegradation products in acetonitrile were 4-[2-hydroxy-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-yl]-5-(trifluoromethyl)benzene-1,2-diol, 2-[4-phenoxy-2-(trifluoromethyl)phenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol and M750F005. Mefenftrifluconazole is a pesticide where

收稿日期:2022-09-13 录用日期:2023-01-02

作者简介:钟言茹(1998—),女,江苏南京人,硕士研究生,从事农药残留与环境毒理研究。E-mail:2020102125@stu.njau.edu.cn

*通信作者:施海燕 E-mail:yanzishy@njau.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFD1700104)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China (2021YFD1700104)

photodecomposition happens easily in the liquid phase and on glass slides, and with more difficulty on the soil surface.

Keywords: mefentrifluconazole; photolysis in liquid phase; photolysis on glass surface; photolysis on soil surface; photolysis products

农药的光化学降解(光解)是农药在环境中降解的主要途径之一,是评价农药环境安全性的重要指标。植物表面、土壤、水体、大气中的农药都会吸收光能而发生光解,农药经过光解后会产生许多光解产物。农药本身的理化性质以及环境中的多种因素(如温度、pH、环境共存物质等)都会对其光解行为产生影响^[1]。同时,农药在环境中的光解可能会产生某些对环境和其他生物造成不同程度影响的毒性较高的代谢产物^[2-3]。因此,研究农药的光解特性、鉴定其光解产物对于明确农药的环境归趋和生态风险评估有着重要的意义。研究者主要从液相介质^[1]、土壤和玻片表面^[4]的光解及其代谢产物等方面开展农药的光解特性研究,常用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS: Gas chromatography-mass spectrometer)^[5]、液相色谱-质谱联用仪(LC-MS: Liquid chromatograph-mass spectrometry)^[6]、飞行时间质谱仪(TOFMS: Time-of-flight mass spectrometry)^[7-8]等仪器对代谢产物进行分析鉴定。

氯氟醚菌唑(Mefentrifluconazole)是新型异丙醇三唑类杀菌剂,具有内吸传导性、速效性且持效期长等特点。它通过阻止麦角甾醇的合成,从而对细胞的生长产生抑制作用^[9]。氯氟醚菌唑可用于多种作物,对大部分真菌病害均有很好的防治效果,甚至能够防治小麦锈病、水稻纹枯病等较难防治的病害^[10-13]。目前德国巴斯夫公司在中国市场上推出了氯氟醚菌唑和吡唑醚菌酯的复配剂锐收果香[®](1:1)和锐收谷瑞[®](1:1.4),该产品主要用于蔬菜、果树、粮食作物上炭疽病、白粉病、褐斑病等多种病害的防治。Xu等^[14]研究发现氯氟醚菌唑对蚯蚓低毒,但对水生生物表现出中等毒性且具有遗传毒性。氯氟醚菌唑被视为潜在的肝脏有毒物质,如对斑马鱼早期胚胎发育和幼鱼生长具有选择性致畸和神经毒性^[15],并对成鱼具有肝脏毒性进而影响其脂质代谢过程^[16]。然而,氯氟醚菌唑在环境行为方面的研究未见报道。基于此,本研究采用室内模拟方法,通过高效液相色谱仪(HPLC)和液相色谱-四极杆-飞行时间串联质谱仪(LC-Q-TOF-MS/MS),研究氯氟醚菌唑的光解特性及影响因素,并对其在乙腈中的光解产物进行鉴定,以期氯氟醚菌唑的合理使用及环境安全性评价提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1260型高效液相色谱仪配UV检测器(美国Agilent科技有限公司);Triple TOF™ 5600+型液相色谱-四极杆/飞行时间串联质谱仪(美国AB SCIEX公司);JN25-12D型超声波清洗机(宁波江南仪器厂);XT5409型光稳定性试验箱(杭州雪中炭恒温技术有限公司);Phoenix-45S型超纯水系统(南京双雪分析仪器公司);R-200型旋转蒸发仪(瑞士BUCHI公司);BS110S型电子天平(瑞士赛多利斯天平有限公司);EFOF0-945066数显型多管涡旋混合器(Henry Troeml公司);TDL-40B型台式离心机(上海安亭科学仪器厂);TH-3560型全自动高压灭菌锅(造鑫企业有限公司);0.22 μm有机相针式滤器(上海安谱实验科技股份有限公司);石英盖玻片、载玻片(无锡戴尔蒙科技有限公司)。

氯氟醚菌唑标准品(质量分数99.1%,德国Dr.Ehrenstorfer GmbH公司);吡唑醚菌酯标准品(质量分数99.9%,德国Dr.Ehrenstorfer GmbH公司);乙腈(色谱纯,美国TEDIA公司);乙腈、乙酸乙酯、甲醇、正己烷(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司);氯化铁、硫酸亚铁(分析纯,国药化学试剂有限公司);黄棕壤(pH 6.70,有机碳 2.76 g·kg⁻¹,阳离子交换量 22.6 cmol·kg⁻¹,江苏省农业科学院)。

缓冲溶液:Clark-Lubs缓冲溶液按《化学农药环境安全评价试验准则》第3部分(GB/T 31270.3—2014)配制,使用前灭菌并重新校正pH值。

1.2 仪器条件

HPLC分析条件:Poroshell 120 EC-C18色谱柱(4.6 mm×150 mm,4.0 μm);进样量20 μL;柱温35℃;流动相为乙腈:水=70:30(V/V);流速0.3 mL·min⁻¹;检测波长230 nm。在此色谱条件下,氯氟醚菌唑保留时间为10.2 min。

LC-Q-TOF-MS/MS分析色谱和质谱条件如下:

(1)色谱条件。色谱柱为Agilent Poroshell 120 EC-C18(2.1 mm×50 mm,2.7 μm);流动相A为0.1%甲酸水溶液,B为乙腈;流速0.2 mL·min⁻¹;柱温40℃;进样量20 μL。设置梯度洗脱程序:0~5 min,5% B;5~

20 min, 5% B~30% B; 20~30 min, 30% B~95% B; 30~35 min, 95% B; 35~38 min, 95% B~5% B; 38~40 min, 2% B。

(2)质谱条件。采用电喷雾正离子(ESI^+)扫描模式,扫描范围为50~1 000 m/z ;毛细管电压为5.5 kV;离子源温度为550 °C;雾化气(氮气)流量为650 $L \cdot h^{-1}$;锥孔电压为30 V;碰撞能量为40 eV;雾化气压为35 psi(1 psi=6.9 kPa)。每2个样品进行一次系统程序校准,以确认分析系统的准确性。利用PeakView 1.2软件对其产物进行定性分析。

1.3 氯氟醚菌唑的光解

所有光解试验均选择紫外光源(UVC, 10 $\mu W \cdot cm^{-2}$)作为照射光源,将含氯氟醚菌唑溶液的石英管放入光稳定性试验箱中进行试验,开启转盘,使溶液受到均匀光照。

1.3.1 初始浓度对氯氟醚菌唑光解的影响

准确称取0.010 1 g的氯氟醚菌唑标准品于10 mL容量瓶内,用色谱乙腈将其完全溶解后定容至刻度,配制成浓度为1 000 $mg \cdot L^{-1}$ 的标准母液。使用灭菌水将1 000 $mg \cdot L^{-1}$ 的氯氟醚菌唑乙腈母液稀释为1、5、10 $mg \cdot L^{-1}$ 的水溶液。分别取25 mL氯氟醚菌唑水溶液置于长200 mm、内径25 mm的石英管中,盖塞,置于光稳定性试验箱中光解。分别于第0、1、2、3、4、5、6、8分钟时取样1 mL,HPLC检测溶液中氯氟醚菌唑的浓度。设置黑暗对照,每个浓度3个重复。

1.3.2 pH对氯氟醚菌唑光解的影响

用灭菌后的pH值分别为4、7、9的缓冲液将氯氟醚菌唑乙腈母液稀释成体积为25 mL,浓度为5 $mg \cdot L^{-1}$ 的试验溶液,置于石英管中,盖塞,置于光稳定性试验箱中光解,pH为7、9的处理分别于第0、1、2、3、4、5、8、15分钟时取样1 mL,pH为4的处理于第0、30、60、120、240、360、480、600分钟时取样1 mL,HPLC检测溶液中氯氟醚菌唑的浓度。设置黑暗对照组,每个处理3个重复。

1.3.3 吡唑醚菌酯对氯氟醚菌唑光解的影响

配制质量浓度为1 000 $mg \cdot L^{-1}$ 的吡唑醚菌酯乙腈母液,用灭菌水将吡唑醚菌酯母液稀释成一定浓度,再与氯氟醚菌唑标准溶液混合,使吡唑醚菌酯的浓度分别为2.5、5、10 $mg \cdot L^{-1}$,氯氟醚菌唑的浓度为5 $mg \cdot L^{-1}$ 。将样品置于光稳定性试验箱中光解,分别于第0、1、2、3、4、5、8、10、15分钟时取样检测。设黑暗对照组,每个浓度3个重复。

1.3.4 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 对氯氟醚菌唑光解的影响

分别配制浓度为50 $mmol \cdot L^{-1}$ 的氯化铁溶液和硫

酸亚铁溶液,取一定量浓度为500 $mg \cdot L^{-1}$ 的氯氟醚菌唑标准溶液,将其分别混合,使氯氟醚菌唑的浓度为5 $mg \cdot L^{-1}$, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的浓度分别为0.5、1、5、10 $mmol \cdot L^{-1}$ 。将反应液置于光稳定性试验箱中进行光解。分别于不同时间间隔取样检测,每次取样1 mL。设置黑暗对照组,每个浓度3个重复。

1.3.5 有机溶剂对氯氟醚菌唑光解的影响

以乙腈、甲醇、正己烷和乙酸乙酯为溶剂,配制浓度为5 $mg \cdot L^{-1}$ 的氯氟醚菌唑溶液,将溶液置于光稳定性试验箱中光解。分别于不同时间间隔取样检测,每次取样1 mL,设置黑暗对照组,每个处理3个重复。

1.3.6 氯氟醚菌唑在玻片表面和土壤表面的光解

氯氟醚菌唑在玻片表面的光解:配制浓度为5 $mg \cdot L^{-1}$ 的氯氟醚菌唑乙腈标准溶液,取0.5 mL均匀滴加在玻片表面,盖上盖玻片后置于光稳定性试验箱中,分别于第0、15、30、60、120、180、240、360分钟时取样检测。设置黑暗对照组,每个处理3个重复。

氯氟醚菌唑在土壤表面的光解:称取5.0 g南京黄棕壤于培养皿中,加水混合,使其均匀分布,室温避光晾干,制成厚度在1~2 mm范围内的薄层。配制浓度为25 $mg \cdot L^{-1}$ 的氯氟醚菌唑乙腈标准溶液,取1 mL均匀滴加在土层表面,使土壤中药物浓度为5 $mg \cdot kg^{-1}$,盖上玻璃盖置于光稳定性试验箱中,分别于第0、1、2、4、6、7、8、10天时取样。设置黑暗对照组,每个处理3个重复。

1.3.7 氯氟醚菌唑在乙腈中的光解产物鉴定

使用色谱纯乙腈配制初始浓度为5 $mg \cdot L^{-1}$ 的氯氟醚菌唑标准溶液,将溶液置于光稳定性试验箱中进行光解试验。分别于第0、5、10、15、30、45、60分钟时取样,并将所取样品混合,使用LC-Q-TOF-MS/MS对光解产物进行鉴定。

1.4 氯氟醚菌唑的检测方法

1.4.1 标准溶液配制及标准曲线

用色谱纯乙腈将氯氟醚菌唑母液梯度稀释,配制成质量浓度分别为10.0、5.0、1.0、0.5、0.05 $mg \cdot L^{-1}$ 的系列标准工作溶液。按照上述HPLC条件进行测定,以氯氟醚菌唑峰面积为纵坐标(y),质量浓度为横坐标(x),绘制标准曲线。

1.4.2 样品前处理

水样:准确取1 mL水样于5 mL离心管内,加入1 mL乙腈和0.5 g氯化钠,涡旋1 min并静置分层,取上层有机相过0.22 μm 滤膜,待测。

乙腈样品:取样1 mL乙腈过0.22 μm 滤膜,待测。

正己烷、甲醇、乙酸乙酯样品:取样 1 mL,氮气吹干,加入 1 mL 乙腈定容后过 0.22 μm 滤膜,待测。

土壤样品:称取 5.0 g 土壤样品于 50 mL 离心管中,加入 2 mL 水和 20 mL 乙腈,涡旋 10 min 后超声 20 min。分别加入 3 g 氯化钠和 3 g 无水硫酸镁,涡旋 5 min,再次超声提取 10 min 后,4 000 r·min⁻¹ 离心 5 min,取 8 mL 上清液于 100 mL 平底烧瓶中,旋转蒸发浓缩近干,用 2 mL 乙腈定容后过 0.22 μm 滤膜,待测。

1.4.3 添加回收试验

在空白水样、土壤样品中添加氯氟醚菌唑标准工作溶液,水样中的添加浓度为 0.05、0.1、0.5、5 mg·L⁻¹,土样中的添加量为 0.05、0.1、0.5、5 mg·kg⁻¹。按照上述方法提取,HPLC 检测并计算样品回收率,每个浓度重复 5 次。

1.5 数据处理

氯氟醚菌唑在溶液、土壤表面和玻片表面的光解遵循一级动力学方程,可按照公式(1)拟合数据得出方程,根据公式(2)计算氯氟醚菌唑的光解半衰期。

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

$$T_{1/2} = \ln 2/k \quad (2)$$

式中: C_t 为氯氟醚菌唑在介质中光解 t 时的浓度,mg·L⁻¹; C_0 为氯氟醚菌唑的初始浓度,mg·L⁻¹; k 为光解速率常数; $T_{1/2}$ 为氯氟醚菌唑的光解半衰期。

运用 Excel 和 SPSS 19.0 软件进行相关数据处理和统计分析,采用 Dunnett- t 检验多个样本之间的显著性差异。

2 结果与讨论

2.1 氯氟醚菌唑检测方法确证

2.1.1 方法线性相关性

HPLC 对氯氟醚菌唑标准溶液的分析结果表明,

在 0.05~10 mg·L⁻¹ 范围内,以氯氟醚菌唑峰面积(y)为纵坐标,以质量浓度(x)为横坐标,拟合的线性回归方程为 $y=171.31x-4.248 6$,决定系数(R^2)为 0.999 5,氯氟醚菌唑的浓度与峰面积线性关系良好,满足定量分析的要求。

2.1.2 方法灵敏度和准确度

氯氟醚菌唑在水、土壤中的添加回收结果见表 1,从表中结果可以看出,氯氟醚菌唑在水中添加浓度为 0.05~5 mg·L⁻¹ 时的平均回收率在 102.2%~107.4% 之间,相对标准偏差为 1.1%~4.0%。氯氟醚菌唑在土壤中添加量为 0.05~5 mg·kg⁻¹ 时的平均回收率在 86.7%~92.1% 之间,相对标准偏差为 2.3%~8.3%。氯氟醚菌唑在水和土壤中的最低检测浓度(LOQ)均为 0.05 mg·kg⁻¹。

2.2 氯氟醚菌唑的光解特性

2.2.1 初始浓度对氯氟醚菌唑光解的影响

在不同初始浓度条件下,氯氟醚菌唑水溶液的光解速率有所差异。氯氟醚菌唑在不同初始浓度中的光解均符合一级动力学方程,从光解拟合参数(表 2)来看, R^2 均大于 0.94。当氯氟醚菌唑初始浓度为 1、5、10 mg·L⁻¹ 时,其光解 $T_{1/2}$ 分别为 1.9、2.3、2.5 min。氯氟醚菌唑的降解速率随着初始浓度的升高而减小,降解 $T_{1/2}$ 随着初始浓度的升高而增大。这是由于当氯氟醚菌唑为低浓度时,光能充足,有足够的能量使其分子键断裂;而当浓度增大时,平均每个分子接收的光能减少,导致其光解速率降低。周自豪^[17]研究发现,在紫外光照射条件下,叶菌唑的光解速率随着其初始浓度的升高而不断下降,单位体积内叶菌唑分子数越多,单位分子接受的光能就越少,光解就越慢。

2.2.2 pH 对氯氟醚菌唑光解的影响

在紫外灯照射下,3 种不同 pH 条件下氯氟醚菌

表 1 氯氟醚菌唑在水和土壤中的平均回收率及相对标准偏差

Table 1 The average recoveries and variation coefficient for mefen-trifluconazole in water and soil

样品 Sample	添加量 Additive concentration	回收率 Recovery/%					平均值 Average value	相对标准偏差 Relative standard deviation/%
		1	2	3	4	5		
水 Water	0.05 mg·L ⁻¹	107.8	103.6	97.5	99.4	105.4	102.2	4.0
	0.1 mg·L ⁻¹	102.0	105.2	100.7	98.7	107.2	102.7	3.3
	0.5 mg·L ⁻¹	107.0	99.8	103.4	102.9	105.1	103.6	2.6
	5 mg·L ⁻¹	109.0	107.9	106.0	106.4	107.5	107.4	1.1
土壤 Soil	0.05 mg·kg ⁻¹	87.4	96.7	92.4	76.8	80.2	86.7	8.3
	0.1 mg·kg ⁻¹	86.8	94.6	76.1	84.4	92.2	86.8	7.3
	0.5 mg·kg ⁻¹	82.5	98.8	93.2	88.4	97.6	92.1	6.7
	5 mg·kg ⁻¹	86.9	85.6	88.8	91.6	88.4	88.3	2.3

表2 不同初始浓度下氯氟醚菌唑的光解动力学参数

Table 2 The photolysis kinetic parameters of mefenftruconazole at different initial concentrations

初始浓度 Initial concentration/(mg·L ⁻¹)	光解动力学方程 Kinetic equation	速率常数(k) Rate constant/min ⁻¹	半衰期(T _{1/2}) Half-life/min	决定系数(R ²) Coefficient of determination
1	C _i =1.269 3e ^{-0.366t}	0.37±0.02	1.9±0.1c	0.947 2
5	C _i =4.226 3e ^{-0.306t}	0.31±0.02	2.3±0.1b	0.972 8
10	C _i =9.825 5e ^{-0.273t}	0.27±0.01	2.5±0.1a	0.992 6

注:a、b、c代表处理间具有5%水平的显著性差异。下同。

Note:a, b, c represent the significant difference at the level of 5%. The same below.

唑的光解均符合一级动力学方程。氯氟醚菌唑在不同pH溶液中的光解动力学参数见表3。质量浓度为5 mg·L⁻¹的氯氟醚菌唑在不同pH溶液中的光解速率差异显著,在pH=7的中性条件下与在pH=9的碱性条件下的光解速率差异较小,T_{1/2}分别为4.4 min和3.6 min,在pH=4的酸性条件下降解最慢,T_{1/2}为138.6 min,是中性条件下的32倍,酸性条件极大抑制了氯氟醚菌唑的光解。原因可能是碱性、中性介质中存在大量的OH⁻,在紫外光照射下易产生过氧自由基,随着介质溶液pH的升高,水溶液中产生过氧自由基的速率也越来越快,从而极易氧化氯氟醚菌唑^[18]。

2.2.3 吡唑醚菌酯对氯氟醚菌唑光解的影响

氯氟醚菌唑在3种不同浓度的吡唑醚菌酯条件下的光解均符合一级动力学方程,R²均大于0.98(表4)。结果表明,吡唑醚菌酯会抑制氯氟醚菌唑的光解,当吡唑醚菌酯与氯氟醚菌唑混合比例为2:1时抑制作用最显著,T_{1/2}是对照组的2倍。吡唑醚菌酯会抑制氯氟醚菌唑的光解,相对于市场上氯氟醚菌唑的单剂而言,与吡唑醚菌酯的复配更能提高氯氟醚菌唑的利用率,从而有利于药效的发挥。

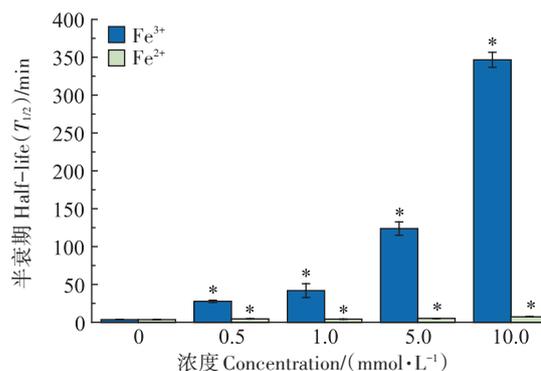
2.2.4 Fe³⁺和Fe²⁺对氯氟醚菌唑光解的影响

Fe³⁺和Fe²⁺对氯氟醚菌唑在液相中的光解影响结果见图1。在氯化铁溶液中,氯氟醚菌唑的光解T_{1/2}从27.7 min增加到346.6 min,表现为抑制作用,且抑制作用随Fe³⁺浓度的增加而增大;在硫酸亚铁溶液中

表4 不同浓度吡唑醚菌酯下氯氟醚菌唑的光解动力学参数

Table 4 The photolysis kinetic parameters of mefenftruconazole at different pyraclostrobin concentrations

添加浓度 Additive concentration/(mg·L ⁻¹)	光解动力学方程 Kinetic equation	速率常数(k) Rate constant/min ⁻¹	半衰期(T _{1/2}) Half-life/min	决定系数(R ²) Coefficient of determination
0	C _i =4.435 8e ^{-0.342t}	0.342±0.02	2.0±0.1c	0.925 7
2.5	C _i =4.753 6e ^{-0.188t}	0.188±0.01	3.7±0.1b	0.995 7
5	C _i =4.815 8e ^{-0.197t}	0.197±0.02	3.5±0.1b	0.986 7
10	C _i =4.999 1e ^{-0.171t}	0.171±0.01	4.1±0.1a	0.992 1



*表示同一浓度下的两处理间差异显著。

* indicates that the difference under the same concentration was significant, the significance of the difference in the figure was calculated by T-test.

图1 Fe³⁺、Fe²⁺对氯氟醚菌唑在液相中的光解半衰期的影响Figure 1 Photolysis half-life of Fe³⁺ and Fe²⁺ for mefenftruconazole in liquid phase

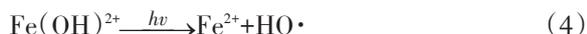
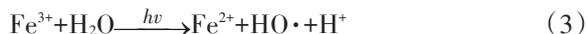
表3 氯氟醚菌唑在不同pH缓冲液中的光解动力学参数

Table 3 The photolysis kinetic parameters of mefenftruconazole at different pH buffer

pH	光解动力学方程 Kinetic equation	速率常数(k) Rate constant/min ⁻¹	半衰期(T _{1/2}) Half-life/min	决定系数(R ²) Coefficient of determination
4	C _i =4.586 3e ^{-0.005t}	0.01±<0.01	138.6±4.1	0.949 7
7	C _i =4.511 2e ^{-0.159t}	0.16±0.01	4.4±0.1	0.981 8
9	C _i =5.113 8e ^{-0.195t}	0.20±0.02	3.6±0.1	0.996 6

氯氟醚菌唑的光解T_{1/2}从4.1 min增大到6.4 min,表现为抑制作用。从结果中可以看到,在0.5~10.0 mmol·L⁻¹范围内,Fe³⁺和Fe²⁺对氯氟醚菌唑的光解均具有抑制作用,与对照相比,氯氟醚菌唑的光解T_{1/2}显著增加。在相同的浓度下,Fe³⁺对氯氟醚菌唑光解的抑制作用更为显著。

Fe³⁺经紫外灯照射会发生光化学还原过程,生成Fe²⁺和羟基自由基,光反应过程如下:



溶液中的羟基自由基可以促进农药的光解。农药分子也可以和 Fe^{3+} 形成复合物从而直接光解,该过程如下:



由于 Fe^{3+} 在波长 200~400 nm 范围内有较强的光吸收,而氯氟醚菌唑的吸收光谱范围在 200~300 nm 之间,因此 Fe^{3+} 会对氯氟醚菌唑的光吸收产生竞争效应,影响其光解。另外,随着光解反应的不断进行,不溶于水的颗粒物的增多也会竞争光吸收,对氯氟醚菌唑吸收光能产生屏蔽作用,从而导致氯氟醚菌唑光解速率减慢。虽然 Fe^{3+} 在紫外灯照射下会产生有利于光解的 $\text{HO}\cdot$,但产生的 Fe^{2+} 对光的屏蔽作用显著大于 $\text{HO}\cdot$ 的促进作用,因此整体表现为较强的抑制作用。

在 Fe^{2+} 溶液中,可以看到溶液的颜色随着光解时间的延长而越来越深,说明 Fe^{2+} 对氯氟醚菌唑光解的抑制作用是因为 Fe^{2+} 本身可以屏蔽光照。这与张祥丹^[19]对氯虫苯甲酰胺在不同的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 溶液中的研究结果相同。

2.2.5 有机溶剂对氯氟醚菌唑光解的影响

氯氟醚菌唑在有机溶剂中的光解较好地符合一级动力学方程(表5),氯氟醚菌唑在不同溶剂中的光解动力学方程的 R^2 均大于 0.96。氯氟醚菌唑在不同溶剂中的光解速率为乙腈>甲醇>乙酸乙酯>正己烷,光解 $T_{1/2}$ 依次为 7.6、15.1、138.6 min 和 173.3 min,在乙腈中的降解速率为在正己烷中降解速率的 22.8 倍。按照《化学农药安全评价试验准则》,当 $T_{1/2} \leq 3$ h 时,为易光解农药,可知氯氟醚菌唑在乙腈、甲醇、正己烷、乙酸乙酯中均属于易光解。这是由于处于同一个反应体系中的氯氟醚菌唑和溶剂之间会竞争光的吸收,且竞争光吸收所造成的抑制光解作用会随着溶剂对光吸收强度的增大而增大,乙腈、甲醇、正己烷和乙酸乙酯的最大紫外吸收波长分别约为 192、210、214、254 nm,而氯氟醚菌唑的最大紫外吸收波长为 230

nm,与正己烷和乙酸乙酯最大吸收波长较接近,可能在光解中大部分光子被溶剂所吸收,从而导致氯氟醚菌唑降解较慢。而乙腈和甲醇在 230 nm 处的吸收干扰小,因此对氯氟醚菌唑的影响小。这与邓大鹏等^[20]研究乙烯菌核利在不同溶剂中的光解结果相似。

2.2.6 氯氟醚菌唑在土壤表面和玻片表面的光解

氯氟醚菌唑在玻片、土壤表面的光解动力学结果如图2,氯氟醚菌唑在水溶液中的光解 $T_{1/2}$ 为 2.3 min,而在玻片表面的光解 $T_{1/2}$ 为 138.6 min,在光解进行到第 10 天时,土壤表面的氯氟醚菌唑没有明显降解。根据《化学农药安全评价试验准则》中的评价指标,氯氟醚菌唑在水中和玻片表面均属于易光解农药,而在土壤表面属于难光解农药。氯氟醚菌唑在土壤表面的光解速率明显小于在玻片表面的光解速率,这可能是农药与土壤颗粒吸附形成的滤光作用,以及土壤中光淬灭物质的存在,导致氯氟醚菌唑在土壤表面的光解速率大幅度降低。这与杨昱^[21]对苯噻菌酯的研究结果相似。

2.2.7 氯氟醚菌唑在乙腈中的光解产物分析

将氯氟醚菌唑在乙腈中光照 1 h 内的混合样品应用 LC-Q-TOF-MS/MS 在正离子 (ESI⁺) 模式下扫描,得到氯氟醚菌唑标准溶液和样品溶液的总离子流图(图3)。氯氟醚菌唑及其光解产物的提取离子色谱图和特征碎片离子比对结果如图4所示。化合物 A 为氯氟醚菌唑,出峰时间为 10.268 min, m/z 398.087 4 (图4a),二级质谱中产生的特征碎片离子为三唑氮环, m/z 70.041 9。

化合物 B (m/z 304.093 2) 的保留时间为 0.839 min (图4b),由母体化合物二苯醚 C—O 键断裂和发生羟基化形成,结合二级质谱图碎片离子 m/z 195.046 0、 m/z 70.041 5 与该结构中打断 C—F 键和三唑氮环丢失后的 m/z 一致,以此推断化合物 B 为 4-[2-羟基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)丙-2-基]-5-(三氟甲基)苯-1,2-酚。化合物 C (m/z 364.129 1) 在 7.899 min 处出峰

表5 氯氟醚菌唑在不同有机溶剂中的光解动力学参数

Table 5 The photolysis kinetic parameters of mefenflurazole at different organic solvents

溶剂 Solvent	光解动力学方程 Kinetic equation	速率常数(k) Rate constant/ min^{-1}	半衰期($T_{1/2}$) Half-life/min	决定系数(R^2) Coefficient of determination
乙腈 Acetonitrile	$C_t = 4.916 4e^{-0.091t}$	$0.091 \pm < 0.01$	7.6 ± 0.1	0.963 6
甲醇 Methanol	$C_t = 4.707 3e^{-0.197t}$	$0.049 \pm < 0.01$	15.1 ± 0.3	0.979 7
正己烷 N-hexane	$C_t = 4.955 9e^{-0.004t}$	$0.004 \pm < 0.01$	173.3 ± 2.4	0.985 9
乙酸乙酯 Ethyl acetate	$C_t = 5.238 4e^{-0.005t}$	$0.005 \pm < 0.01$	138.6 ± 1.6	0.998 3

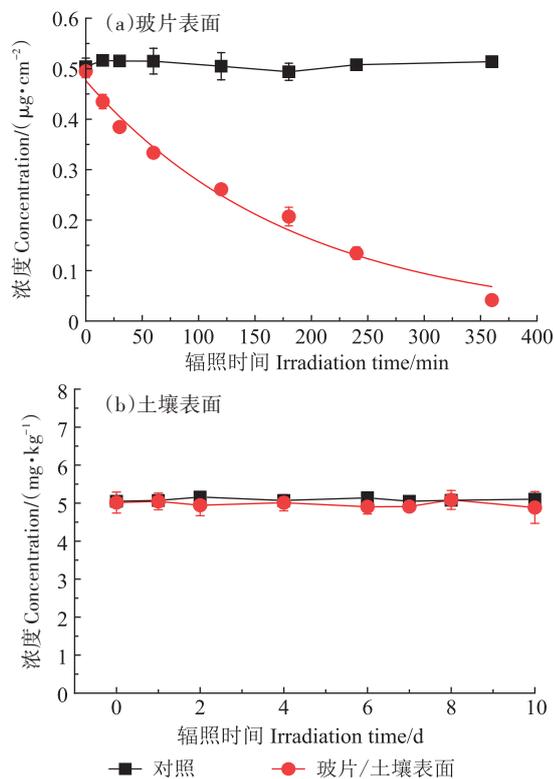


图2 氯氟醚菌唑在玻片表面和土壤表面的光解

Figure 2 Photolysis of mefenfluconazole on glass surface and soil surface

(图4c),为母体化合物脱氯后形成,可能进一步发生C—O键断裂和三唑氮环的丢失,产生 m/z 235.074 5和 m/z 70.041 5的碎片离子,从而确定化合物C为2-[4-苯氧基-2-(三氟甲基)苯基]-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)丙-2-醇。化合物D(m/z 379.124 1)在6.589 min处出峰(图4d),该化合物由母体化合物脱氯并发生羟基化而产生,结合二级质谱碎片离子 m/z 271.078 5、 m/z 223.075 5、 m/z 70.041 3与该结构中键后的结构 m/z 一致,确定化合物D为M750F005。欧洲食品安全局(EFSA)已有报道关于M750F005是水体中的光降解产物^[22],本研究首次在乙腈溶液光降解中发现。

进一步根据化合物B、C、D的结构式,推断了氯氟醚菌唑在乙腈溶液中可能的的光解途径(图5)。氯氟醚菌唑在乙腈溶液中的光解主要发生醚水解、脱氯、亲核取代和羟基化反应。氯氟醚菌唑可以直接脱氯产生化合物C;也可能先发生二苯醚键断裂形成M750F003(m/z 288,已知水中光降解产物^[22],本研究中未检测到),进而在苯环上羟基化产生化合物B;也可能先形成M750F005,再经二苯醚键断裂,羟基化成化合物B。

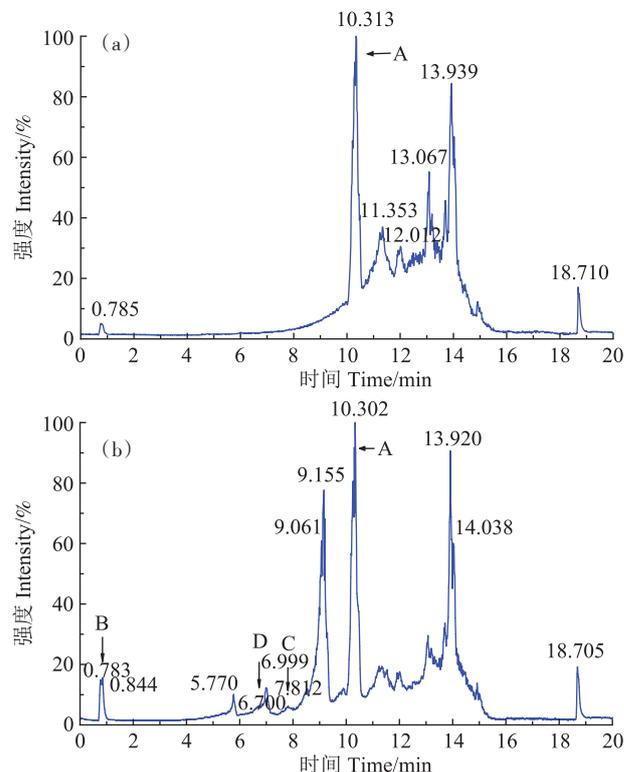


图3 氯氟醚菌唑标准样品总离子流图(a)和光照1 h后乙腈溶液总离子流图(b)

In the figure b, A is clofluronate, B is compound B, C is compound C, and D is M750F005.

Figure 3 Total ion chromatograms of TOF-MS of mefenfluconazole standard sample(a) and acetonitrile after 1 h light irradiation(b)

3 结论

本研究通过室内模拟试验,研究了氯氟醚菌唑在液相、土壤表面和玻片表面的光解动力学及影响因素,发现氯氟醚菌唑在液相条件下属于易光解农药,因此应避免在强日照下施用氯氟醚菌唑;其中酸性条件下的降解半衰期是中性条件下的32倍(碱性与中性较为接近),所以可与酸性的药剂、肥料等混用; Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、乙腈、甲醇、乙酸乙酯和正己烷对水溶液中氯氟醚菌唑的光解均表现为光淬灭效应;吡唑醚菌酯会抑制氯氟醚菌唑的光解,与吡唑醚菌酯复配更能提高氯氟醚菌唑的利用率。氯氟醚菌唑在水中和在玻片表面均属于易光解农药,在土壤表面属于难光解农药,施药时难免会通过各种途径进入土壤,由于其半衰期较长,对土壤生态毒理方面的影响值得关注。

发现了3种氯氟醚菌唑在乙腈中的光解产物,其中2种未见报道,推断氯氟醚菌唑的光解主要发生醚

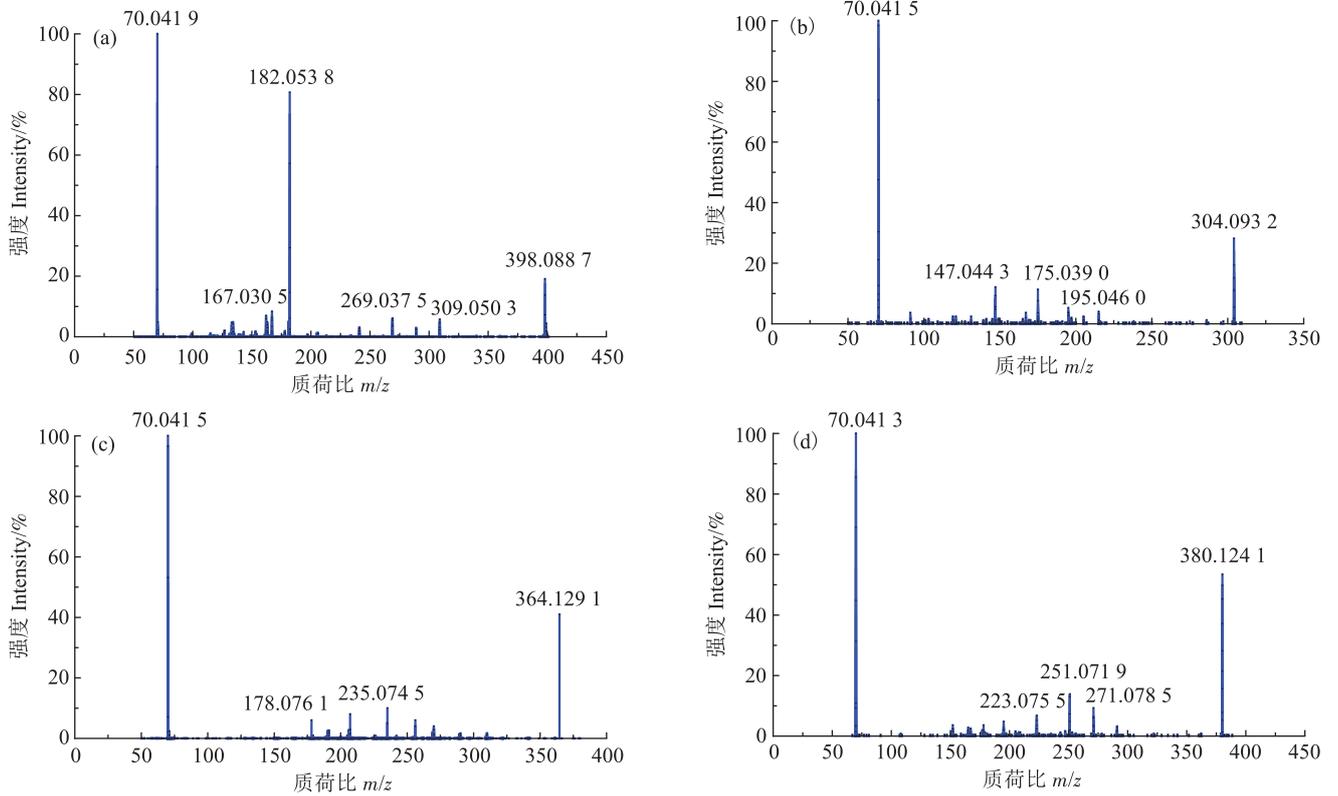
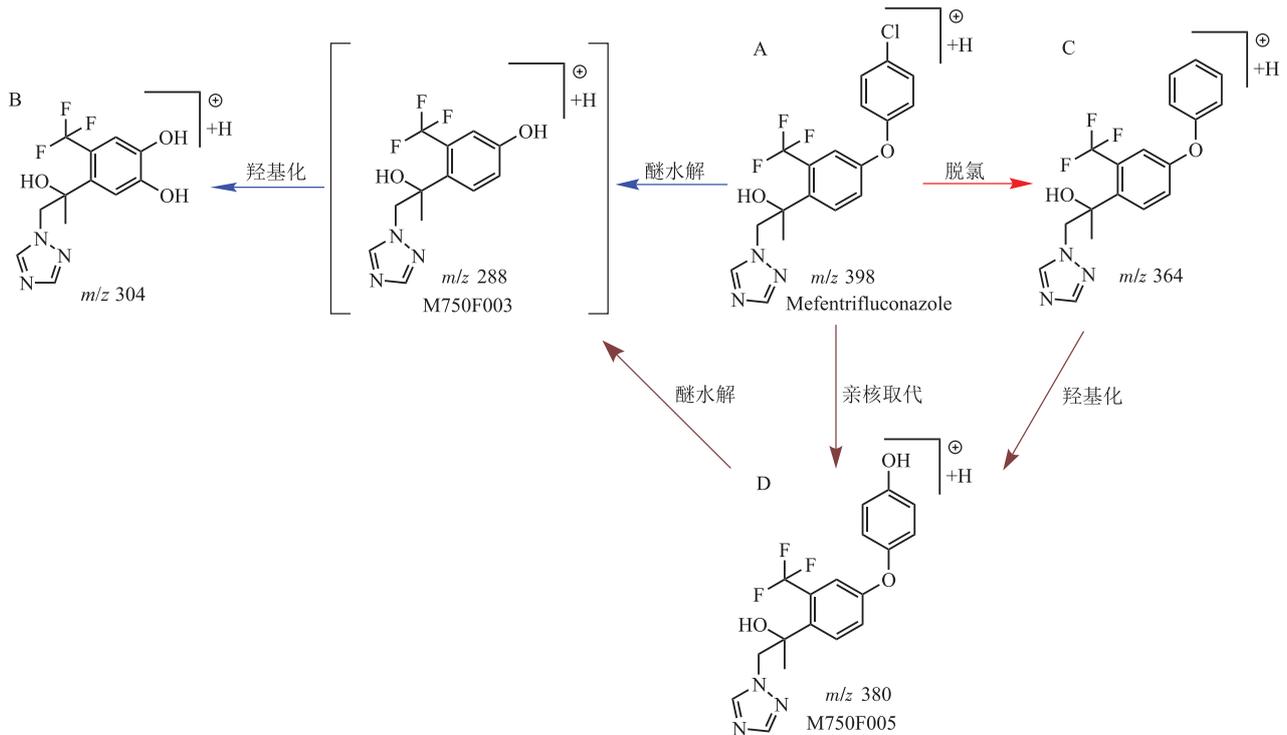


图4 氟氟醚菌唑(a)在乙腈中光解产物B(b)、C(c)、D(d)的二级质谱图

Figure 4 Secondary mass spectrometry of the photolysis products B(b), C(c), D(d) in acetonitrile of mefentrifluconazole(a)



括号内的化合物是实际样品中未检测到的。
The substance in parentheses is not detected in the sample.

图5 氟氟醚菌唑在乙腈中的光解途径

Figure 5 Proposed photolytic pathways of mefentrifluconazole in acetonitrile

水解、脱氯、亲核取代以及羟基化反应。但是要系统地评价氯氟醚菌唑对环境的安全性,还需要对光解产生的代谢物的毒性及其环境毒理效应等进行深入研究。

参考文献:

- [1] REDDY P V L, KIM K H. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285(21):325-335.
- [2] RIFAI A, SOUSSI Y, GENTY C, et al. Ultraviolet degradation of procymidone—structural characterization by gas chromatography coupled with mass spectrometry and potential toxicity of photoproducts using in silico tests[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2013, 27(13):1505-1516.
- [3] 杨倩文. 异菌脲在油菜上的沉积规律及代谢研究[D]. 南京:南京农业大学, 2019. YANG Q W. Study on the deposition rules and metabolic pathway of iprodione in rape planting system[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2019.
- [4] 司友斌, 岳永德, 周东美, 等. 土壤表面农药光化学降解研究进展[J]. 农村生态环境, 2002, 18(4):56-59. SI Y B, YUE Y D, ZHOU D M, et al. Photodegradation of pesticides in soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2002, 18(4):56-59.
- [5] 彭中校, 张华威, 李佳蔚, 等. 水产品中酰胺类除草剂及其代谢物的气相色谱-质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2022, 41(3):403-408. PENG Z X, ZHANG H W, LI J W, et al. Determination of amide herbicides and their metabolites by GC-MS in aquatic products[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2022, 41(3):403-408.
- [6] 张博, 韩海斌, 徐林波, 等. 基于液相色谱-质谱联用技术的伞裙追寄蝇蛹育关联代谢物代谢组学分析[J]. 植物保护学报, 2022, 49(2):705-706. ZHANG B, HAN H B, XU L B, et al. Metabolomic analysis of diapause-associated metabolites in tachinid parasite *Exorista civilis* based on liquid chromatograph mass spectrometry[J]. *Journal of Plant Protection*, 2022, 49(2):705-706.
- [7] 张嘉俊, 邓伟恒, 区硕俊, 等. 高效液相色谱-四极杆/飞行时间质谱法测定粮谷中茚啉氟草胺及其代谢物[J]. 分析化学, 2021, 49(8):1366-1374. ZHANG J J, DENG W H, OU S J, et al. High performance liquid chromatography-tandem quadrupole-time of flight-mass spectrometry for determination of indaziflam and four metabolites in cereals[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(8):1366-1374.
- [8] 区硕俊, 岑建斌, 梁俊发, 等. 酰胺化衍生-高效液相色谱-四极杆-高分辨飞行时间质谱法测定食品接触塑料材料中7种烷基胺[J]. 分析化学, 2020, 48(3):413-422. OU S J, CEN J B, LIANG J F, et al. Determination of seven kinds of alkylamines in food contact plastic materials by amidation coupled with high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometer[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 48(3):413-422.
- [9] 柏亚罗. 杀菌剂氯氟醚菌唑的全球登记和上市进展[J]. 世界农药, 2022, 44(3):1-8. BAI Y L. Global registration and launch progress of fungicide mefenftruconazole[J]. *World Pesticide*, 2022, 44(3):1-8.
- [10] 李凌云, 陈敏, 栾炳辉, 等. 新型杀菌剂氯氟醚菌唑对花生叶斑病的田间防效评价[J]. 农药, 2020, 59(11):833-834. LI L Y, CHEN M, LUAN B H, et al. Field control effect of a new fungicide mefenftruconazole on peanut leaf spot[J]. *Agrochemicals*, 2020, 59(11):833-834.
- [11] 栾炳辉, 陈敏, 王洪涛, 等. 新型杀菌剂35%氯氟醚菌唑悬浮剂对苹果褐斑病的防效试验[J]. 中国果树, 2020, 62(6):74-76. LUAN B H, CHEN M, WANG H T, et al. Control effect of a new fungicide 35% mefenftruconazole suspension on apple brown spot[J]. *China Fruits*, 2020, 62(6):74-76.
- [12] 刘鹏飞, 兰杰, 李志念, 等. 氯氟醚菌唑(Mefenftruconazole)的合成及生物活性[J]. 农药, 2020, 59(4):256-257, 269. LIU P F, LAN J, LI L N, et al. Synthesis and fungicidal activity research of mefenftruconazole[J]. *Agrochemicals*, 2020, 59(4):256-257, 269.
- [13] ISHII H, BRYSON P K, KAYAMORI M, et al. Cross-resistance to the new fungicide mefenftruconazole in DMI-resistant fungal pathogens[J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2020, 171:104737.
- [14] XU S J, SHEN F, SONG J L, et al. Enantioselectivity of new chiral triazole fungicide mefenftruconazole: bioactivity against phytopathogen, and acute toxicity and bioaccumulation in earthworm (*Eisenia fetida*)[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 815:152937.
- [15] LI Y H, REN B, ZHAO T T, et al. Enantioselective toxic effects of mefenftruconazole in the early life stage of zebrafish (*Danio rerio*)[J]. *Environmental Toxicology*, 2022, 37(7):1662-1674.
- [16] LI Y H, LIANG H W, REN B, et al. Enantioselective toxic effects of mefenftruconazole in the liver of adult zebrafish (*Danio rerio*) based on transcription level and metabolomic profile[J]. *Toxicology*, 2022, 467:153095.
- [17] 周自豪. 叶菌唑环境行为及在麦田的残留分析方法研究[D]. 南京:南京农业大学, 2017. ZHOU Z H. Study on the environmental behavior and residual of metconazole in cornfield[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2017.
- [18] 周雨杭, 于晓龙, 曹战文, 等. 丁香菌酯在水中的光解影响因素研究[J]. 农药学报, 2022, 24(4):890-894. ZHOU Y H, YU X L, CAO Z W, et al. Study on influencing factors of photochemical degradation of coumoxystrobin in buffer solutions[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2022, 24(4):890-894.
- [19] 张祥丹. 氯虫苯甲酰胺在水环境中的化学行为研究[D]. 广州:广东工业大学, 2013. ZHANG X D. Study on chemical behavior of chlorantraniliprole in aqueous environment[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2013.
- [20] 邓大鹏, 岳永德, 汤锋, 等. 乙烯菌核利在有机溶剂中的光化学降解[J]. 安徽农业大学学报, 2003, 30(4):358-362. DENG D P, YUE Y D, TANG F, et al. Photo-degradation of vinclozolin in organic solvents[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2003, 30(4):358-362.
- [21] 杨昱. 苯噻菌酯的环境行为研究[D]. 南京:南京农业大学, 2016. YANG Y. A study on environmental behaviors of benzothiofostrobin[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2017.
- [22] ARENA M, AUTERI D, BARMAZ S, et al. Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance BAS 750 F (mefenftruconazole)[J]. *EFSA journal. European Food Safety Authority*, 2018, 16(7):e05379.