

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2016.11.003

联苯腈酯的水解特性研究^①

殷花¹, 王董^{1,2}, 邓新平¹

1. 西南大学 植物保护学院, 重庆 400715; 2. 重庆国际旅行卫生保健中心, 重庆 401147

摘要: 实验室条件下, 利用高效液相色谱研究了联苯腈酯在不同初始浓度, 温度, pH 值, 自然水体中的水解动态特性. 结果表明: 25 °C 时, 联苯腈酯在初始质量浓度为 5, 10, 15, 20 mg/L 时的质量半衰期分别是 70.01, 100.46, 177.73, 330.07 d, 符合一级动力学方程模型. 在初始质量浓度为 10 mg/L, 温度为 25, 35, 45, 55, 65 °C 时, 水解半衰期分别是 100.46, 16.66, 5.43, 1.27, 0.74 d, 温度效应系数 Q 为 1.709~6.029; 联苯腈酯水解活化能与温度呈负相关, 活化熵的绝对值与温度呈正相关; 在 25 °C, 初始质量浓度为 10 mg/L, pH 值为 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0 的缓冲溶液中, 水解半衰期分别是 53.32, 55.01, 12.40, 6.81, 0.51 d; 在 25 °C, 初始质量浓度为 10 mg/L, 在河水, 湖水, 自来水, 河水灭菌 4 种自然水体中的半衰期分别是 30.40, 33.81, 17.73, 10.36 d. 温度和 pH 值对联苯腈酯的水解反应影响较大, 在高温、碱性环境下易水解. 常温(25 °C)下, 联苯腈酯在水体中的滞留期较长, 建议对其使用和残留情况进行跟踪与监测.

关键词: 联苯腈酯; 水解动力学; 半衰期

中图分类号: S482.5⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2016)11-0016-07

水解是农药在环境中消解的主要方式, 是由于水体酸碱度的影响所引起的化学反应, 亦是农药分子与水分子之间发生相互作用的过程. 农药的水解特性是评价农药在环境中稳定性的一个重要指标, 它对于预测农药在水体中的残留特性及迁移转化规律有着重要的意义.

联苯腈酯(bifenazate, 结构式见图 1)是由美国科聚亚公司研发, 于 2008 年在我国登记的一种新型叶面喷雾用杀螨剂^[1], 可广泛用于果树、蔬菜、棉花及茶树上螨虫的防治, 与目前其他杀螨剂没有交互抗性, 可用于螨类的抗性治理^[2-3]. 作为一种新农药, 目前国内外仅有关于联苯腈酯田间药效试验和毒理方面的研究, 而联苯腈酯的水解特性还未见报道.

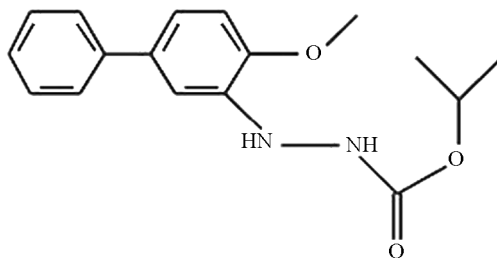


图 1 联苯腈酯的结构式

本文以联苯腈酯原药为研究对象, 对联苯腈酯原药在不同初始质量浓度, 不同温度, 不同 pH 值, 不同自然水体条件下的水解动态进行研究, 以期全面了解联苯腈酯的水解特性, 为其合理使用、储存及环境安

① 收稿日期: 2015-09-18

基金项目: 重庆市科委基础与前沿研究计划(CSTC2013jcyjA80034).

作者简介: 殷花(1989-), 女, 重庆涪陵人, 硕士研究生, 主要从事农药环境行为研究.

通信作者: 邓新平, 教授.

全性评价等提供科学依据.

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1260 高效液相色谱仪, 配二级管阵列检测器, WH-3 微型涡旋混合仪(上海沪西分析仪器厂有限公司), L550 低速自动平衡离心机(长沙湘仪离心机有限公司), HCG-36A 氮吹仪(HENGAO T&D), FA2004A 电子天平(精确至 0.000 1 g, 上海精天电子仪器有限公司), PB-10pH 计(Sartorius AG), KQ-700 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), DHP-9162 电热恒温培养箱(上海齐欣科学仪器有限公司), 移液管(扬州市葵花玻璃仪器厂); 联苯胂酯原药(纯度 97%, 青岛瀚生生物技术有限公司), 甲醇, 乙腈(色谱纯), 丙酮, 氯仿(分析纯).

1.2 实验方法

pH 值为 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0 的缓冲液参照文献[4-5]方法配制, 配制好的缓冲溶液与实验容器均经 130 °C, 0.1 MPa 高温、高压灭菌 1 h, 灭菌后的缓冲溶液需重新校正 pH 值, 储存于棕色瓶中备用.

水解: 将联苯胂酯原药配制成 1 000 mg/L 的乙腈溶液(工作液), 加入 10 mL 水样于 15 mL 塑料离心管中, 准确量取 0.1 mL 工作液, 摇匀, 避光放置电热恒温培养箱中水解, 每个处理 3 个平行.

初始质量浓度水解实验条件: 初始质量浓度为 5, 10, 15, 20 mg/L, 温度为 25 °C, pH=7.0, 水样为灭菌后的超纯水;

温度水解实验条件: 初始质量浓度为 10 mg/L, 温度为 25, 35, 45, 55, 65 °C, pH=7.0, 水样为灭菌后的超纯水;

pH 值水解实验条件: 初始质量浓度为 10 mg/L, 温度为 25 °C, pH 值为 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0, 水样为 pH 值缓冲液;

自然水体水解实验条件: 初始质量浓度为 10 mg/L, 温度为 25 °C, 水样为采集的自然水体.

萃取: 采用液液微萃取. 在已经水解完成的水样中加入 1 mL 丙酮和 0.5 mL 氯仿, 涡旋 1 min, 离心 5 min, 弃去上层水相, 用氮吹仪吹干, 准确加入 1 mL 乙腈涡旋溶解 1 min, 过有机系滤头后待高效液相色谱仪检测.

自然水体采集: 河水采自于嘉陵江北碛段(东经 106°44'57"63, 北纬 29°84'08"98), 湖水采集于缙云山黛湖(东经 106°41'9"51, 北纬 29°85'13"94), 自来水采集于实验室水龙头(东经 106°42'51"11, 北纬 29°81'84"04), 全部水体用中速滤纸过滤后测定 pH 值, 避光保存. 25 °C 时, 河水, 湖水, 自来水, 河水灭菌的 pH 值分别是 7.38, 7.64, 7.85, 8.12.

1.3 统计和计算公式

采用 SPSS17.0 统计软件对联苯胂酯水解实验数据进行一级动力学方程拟合, 通过公式(1)和(2)计算半衰期^[5]. 所有图中的统计数据均为 $\bar{X} \pm \text{RSD}(\%)$.

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

$$t_{0.5} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

C_0 为农药的起始质量浓度(mg/L); C_t 为 t 时的农药质量浓度(mg/L); k 为水解速率常数(d^{-1} 或 h^{-1}); t 为反应时间(d 或 h); $t_{0.5}$ 为水解半衰期(d 或 h).

2 结果与分析

2.1 方法准确度、灵敏度和精密度

色谱条件: 色谱柱为 Agilent Eclipse Plus C18 不锈钢色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相为 V(乙腈): V(水)=70:30, 流速 0.8 mL/min, 进样体积 10 μL , 柱温 30 °C, 检测波长 230 nm, 出峰时间 6.511 min, 外标法定量^[6-7]. 分别在 3 种自然水体(河水、河水、自来水)中加入不同质量浓度的联苯胂酯工作液, 回收率为 89.3%~96.0%, 标准偏差为 3.7%~5.7%(表 1).

表 1 自来水, 湖水和河水中的添加回收率

| 水 体 | 添加药剂质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | $n=5$ | | |
|-----|--|--|-----------|--------------|
| | | 测得质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 回收率/ % | 相对标准偏差/ % |
| 自来水 | 0 | 0 | 0 | 0.0 |
| | 10.0 | 9.3 | 93.4 | 5.7 |
| | 20.0 | 19.2 | 96.0 | 4.4 |
| 湖水 | 0 | 0 | 0 | 0.0 |
| | 10.0 | 9.0 | 89.8 | 4.3 |
| | 20.0 | 17.8 | 89.3 | 4.5 |
| 河水 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 10.0 | 9.3 | 92.7 | 4.6 |
| | 20.0 | 18.3 | 91.5 | 3.7 |

2.2 联苯胼酯在不同初始质量浓度中的水解动态

实验结果表明, 60 d 后, 联苯胼酯在初始质量浓度为 5, 10, 15, 20 mg/L 时, 降解率分别为 47.84%, 37.50%, 23.18%, 15.58%, 其半衰期分别是 70.01, 100.46, 177.73, 330.07 d, 随着初始质量浓度的增加, 降解速率降低. 联苯胼酯在不同初始质量浓度条件下的水解反应符合一级动力学方程模型(表 2), 水解动态曲线见图 2.

表 2 联苯胼酯在不同条件下的水解动力学参数(温度, 初始质量浓度, 自然水体, pH 值)

| 水解条件 | 半衰期 | $C_t = C_0 e^{-kt}$ | | 相关系数 | 拟合度 | F 值 | 显著性水平 |
|------------------------------------|--------|---------------------------------------|-----------|--------|--------|--------|---------|
| | | $C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | k | | | | |
| 25 °C | 100.46 | 9.99 | 6.900E-03 | 0.9236 | 0.8531 | 34.85 | 1.0E-03 |
| 35 °C | 16.66 | 8.59 | 4.160E-02 | 0.9463 | 0.8954 | 51.38 | 3.7E-04 |
| 45 °C | 5.43 | 8.59 | 1.277E-01 | 0.9691 | 0.9391 | 61.72 | 1.4E-03 |
| 55 °C | 1.27 | 12.16 | 5.475E-01 | 0.9910 | 0.9820 | 218.49 | 1.2E-04 |
| 65 °C | 0.74 | 11.05 | 9.357E-01 | 0.9808 | 0.9620 | 101.35 | 5.5E-04 |
| 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 70.01 | 4.66 | 9.900E-03 | 0.9828 | 0.9658 | 7.64 | 3.3E-02 |
| 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 100.46 | 9.99 | 6.900E-03 | 0.9236 | 0.8531 | 34.85 | 1.0E-03 |
| 15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 177.73 | 14.45 | 3.900E-03 | 0.9857 | 0.9717 | 205.98 | 7.2E-06 |
| 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 330.07 | 18.94 | 2.100E-03 | 0.8788 | 0.7723 | 20.35 | 4.1E-03 |
| 河水 | 30.40 | 8.45 | 2.280E-02 | 0.9643 | 0.9298 | 79.46 | 1.1E-04 |
| 湖水 | 33.81 | 8.81 | 2.050E-02 | 0.9820 | 0.9644 | 162.61 | 1.4E-05 |
| 自来水 | 17.73 | 6.33 | 3.910E-02 | 0.9004 | 0.8108 | 25.71 | 2.3E-03 |
| 河水灭菌 | 10.36 | 6.28 | 6.690E-02 | 0.9770 | 0.9545 | 125.77 | 3.0E-05 |
| pH=3.0 | 53.32 | 9.62 | 1.300E-02 | 0.9898 | 0.9798 | 291.21 | 2.6E-06 |
| pH=5.0 | 55.01 | 9.97 | 1.260E-02 | 0.9896 | 0.9794 | 284.90 | 2.8E-06 |
| pH=7.0 | 12.40 | 5.75 | 5.590E-02 | 0.9408 | 0.8851 | 46.21 | 5.0E-04 |
| pH=9.0 | 6.81 | 6.35 | 1.018E-01 | 0.8993 | 0.8087 | 25.37 | 2.4E-03 |
| pH=11.0 | 0.51 | 9.84 | 1.354E+00 | 0.9642 | 0.9297 | 79.41 | 1.1E-04 |

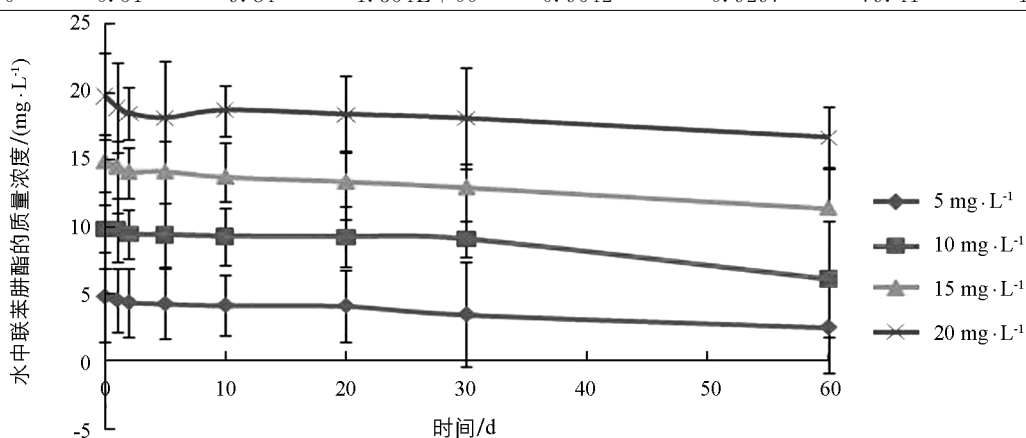


图 2 联苯胼酯在不同初始质量浓度条件下的水解曲线(25 °C)

2.3 联苯胼酯在不同温度中的水解动态

由图 3 可知,联苯胼酯的水解反应速率随温度的增加而变快,温度为 25,35,45,55,65 °C,水解速率分别为 0.060 0,0.150 0,0.447 9,0.487 5,0.487 6 mg/(L·d),其半衰期分别为 100.46,16.66,5.43,1.27,0.74 d. 根据我国农药水解等级划分标准^[5],联苯胼酯在 25,35,45,55,65 °C 条件中的水解特性分别为中等水解、易水解、易水解、易水解、易水解. 温度升高,联苯胼酯的水解速率明显加快,表明温度对联苯胼酯的水解有着明显的影响.

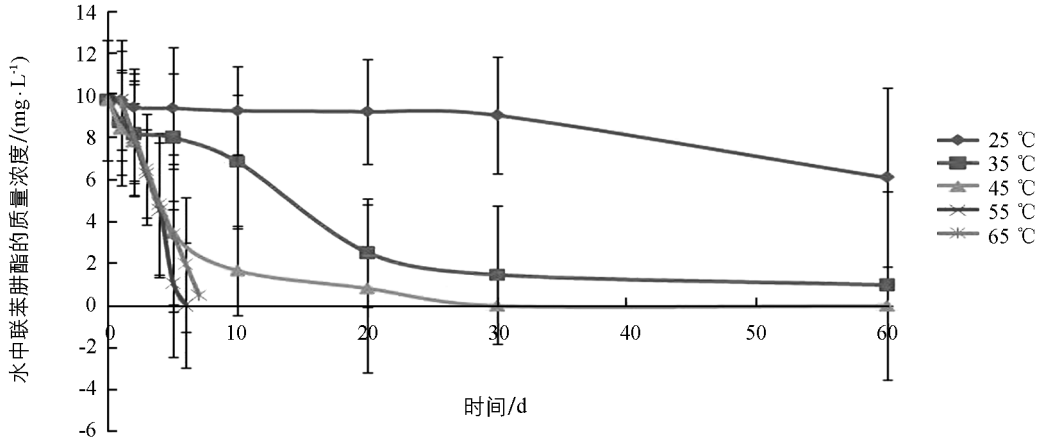


图 3 联苯胼酯在不同温度中的水解曲线

2.4 联苯胼酯在不同 pH 值水体中的水解动态

联苯胼酯在不同 pH 值缓冲溶液中的水解动态见图 4. 由图 4 可知,联苯胼酯在不同 pH 值条件下水解速率存在比较大的差异. 在酸性环境中(pH=3.0, pH=5.0),60 d 后水解速率为 0.089 14,0.087 36 mg/(L·d),半衰期分别是 53.32,55.01 d,说明联苯胼酯在酸性环境中比较稳定,不易发生水解;在中性环境中(pH=7.0),水解速率明显加快,60 d 后水解速率为 0.158 6 mg/(L·d),半衰期是 12.49 d;碱性环境中(pH=9.0, pH=11.0),60 d 后水解速率为 0.159 7,0.162 4 mg/(L·d),半衰期分别是 6.81,0.51 d,水解率远远高于酸性环境中. 实验结果表明,温度为 25 °C 条件下,联苯胼酯在 pH 值为 3.0,5.0 的缓冲溶液中的水解特性均为不易水解,在 pH 值为 7.0,9.0,11.0 的缓冲溶液中的水解特性均为易水解.

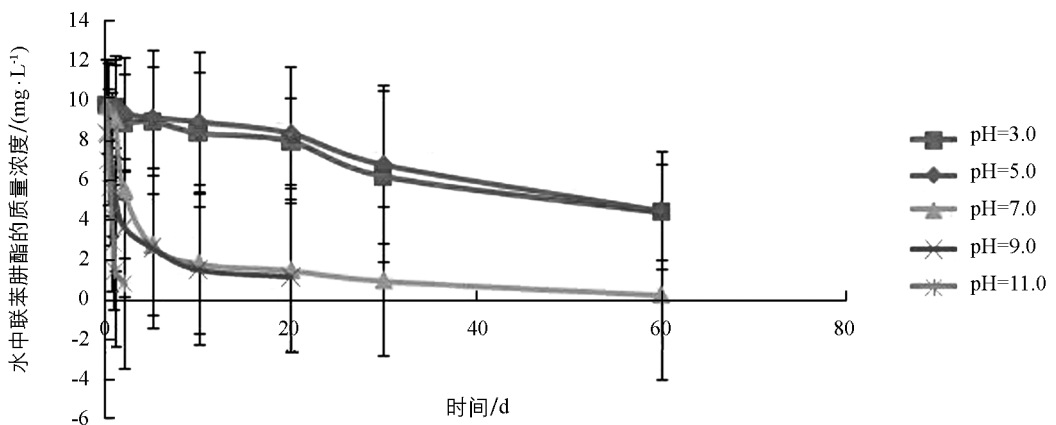


图 4 联苯胼酯在不同 pH 值条件下的水解曲线 (25 °C)

2.5 联苯胼酯在不同自然水体中的水解动态

联苯胼酯在不同自然水体中的水解动态见图 5. 由图 5 可知,联苯胼酯在河水,湖水,自来水和灭菌河水中的水解速率不同. 水解 60 d 后,水解率分别为 0.121 4,0.116 1,0.149 4,0.160 9 mg/(L·d),半衰期分别是 30.40,33.81,17.73,10.36 d. 根据我国农药水解等级划分标准^[5],联苯胼酯在河水、湖水、自来水、灭菌河水中的水解特性分别为较易水解,较易水解,易水解,易水解.

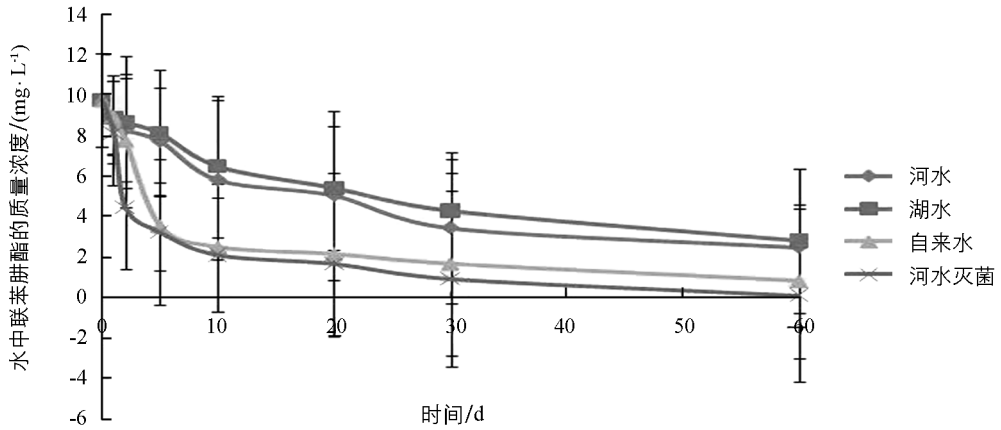


图 5 联苯胼酯在不同自然水体中的水解曲线 (25 °C)

2.6 联苯胼酯水解反应的活化能 E_a 和活化熵 ΔS

农药水解速率常数的影响因素主要是活化能和活化熵^[8]. 在同一条件下, 农药水解速率常数随温度的变化可用 Arrhenius 公式(式 3)进行计算^[9].

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

频率因子 A 与化合物活化熵之间的关系表述如式 4 所示,

$$A = e\left(\frac{k_B T}{h}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (4)$$

式 4 两边取对数即可得到活化熵的计算公式(式 5)

$$\Delta S = R\left(\ln A - \frac{k_B T}{h}\right) \quad (5)$$

将水解速率常数($\ln k$ 值)与绝对温度($1/T$)进行相关性分析, 得到联苯胼酯水解速率常数和温度的关系为 $\ln k = -12\,546/T + 37.354$, 相关系数 0.991 4, 拟合度 98.28%, F 值为 23.20, 显著性水平 $p = 2.9E-03$, 斜率是 12 546. 在不同温度条件下, 联苯胼酯水解反应的活化能及活化熵见表 3. 由表 3 可知, 联苯胼酯在初始质量浓度为 10 mg/L, 黑暗条件下, 随着温度的增加, 水解反应的活化能降低, 活化熵的绝对值增加.

表 3 联苯胼酯水解反应的热力学特征

| 温度/°C | 绝对温度/K | k | Q | $E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta S/[\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$ |
|-------|--------|-----------|-------|---|---|
| 25 | 298 | 6.900E-03 | — | 21.299 | -2.216E-01 |
| 35 | 308 | 4.160E-02 | 6.029 | 17.413 | -2.300E-01 |
| 45 | 318 | 1.277E-01 | 3.070 | 15.013 | -2.385E-01 |
| 55 | 328 | 5.475E-01 | 4.287 | 11.516 | -2.469E-01 |
| 65 | 338 | 9.357E-01 | 1.709 | 10.361 | -2.554E-01 |

3 讨 论

实验结果表明, 联苯胼酯在不同环境中均较容易水解, 与科聚亚公司所公布的联苯胼酯的特性一致. 但科聚亚公司只是简单描述联苯胼酯在环境中易降解^[1], 并未给出具体的数据, 本研究为联苯胼酯在环境中的水解提供了数据支撑.

农药的化学水解速率主要取决于农药本身的化学结构和水体的 pH 值、温度、离子强度及其他化合物的存在, 其中尤以 pH 值和温度影响最大^[10]. 本实验也得到类似的结果, 联苯胼酯的水解速率受初始质量浓度、温度、pH 值、水体的影响, 但温度和 pH 值的影响尤为突出.

在本研究中, 联苯胼酯在河水灭菌中的水解速率最快, 其次是自来水、湖水、河水, 联苯胼酯的降解速率与水体 pH 值呈正相关. 从理论上讲, 自然水体含有丰富的微生物、金属离子、腐殖酸等, 有利于对农药的水解. 徐玉红^[11], 欧晓明^[12]、赵锋^[13]、郭刚^[14]等也曾报道了天然水体中农药水解速率高于纯水和灭菌后的天然水体, 水体中的微生物等因素对农药水解产生了一定的影响, 而本实验却得出不同的

结果. 因此, 联苯胼酯水解速率除与水体 pH 值有关外, 是否还与水体中的金属离子、腐殖酸等因素有关, 有待进一步研究.

实验结果表明, 联苯胼酯的水解反应属于碱性水解. 联苯胼酯属于酯类化合物, 其水解反应遵循该类化合物的水解规律. 酯类化合物碱性水解时, 大多数属于亲核加成——消除机理, 而 OH^- 是一种较强的亲核试剂, 直接与酯的羰基碳发生亲核加成, 生成羧酸, 而羧酸再与溶液中的 OH^- 发生酸碱中和反应; 在酯的酸性水解中, 酸本身的质量和组成在反应前后并未发生变化, 它加快了水解反应的速率, 这一特征符合催化剂的定义. 因此, 酸是酯水解反应的催化剂, 而碱是破坏化学平衡, 消除羧酸, 加快反应的速率. 由此推测联苯胼酯在碱性环境中水解速率快于酸性条件, 可能和联苯胼酯的酯键有关^[15-17].

影响水解速率常数的主要因素是活化能和活化熵. 活化能是指化合物分子的激发态与基态间的能量差, 活化能越大, 分子发生碰撞需要更高的能量, 因此反应越慢; 活化熵是指化合物内部的混乱状态, 活化熵越大, 体系越混乱, 越易发生反应. 本研究结果表明, 联苯胼酯水解反应的活化能与水解速率常数呈负相关, 活化熵的绝对值与之呈正相关, 说明联苯胼酯的水解反应是由活化能和活化熵共同驱动的. 水解速率常数越大, 水解反应越迅速, 半衰期越短, 反之半衰期越长, 所以水解速率常数可用于间接评价化合物的水解特性. 关于农药水解特性的评价目前主要有半衰期和活化能两种评价方法. 半衰期方法主要根据 GB-2004^[5] 标准, 而活化能方法则无统一标准, 主要参照张爱云等^[18] 的标准: 活化能小于 33.49 kJ/mol 为易水解, 大于 167.5 kJ/mol 为不易水解. 但二者评价同一农药的水解特性时, 有时会出现相互矛盾的结论. 根据本实验结果, 利用张爱云等^[18] 的标准评价联苯胼酯在常温(25 °C)下属于易发生水解, 但按照 GB-2004^[5] 方法评价联苯胼酯在常温下却属于中等水解. 欧晓明^[12]、彭娟莹^[19]、贾娜^[20] 等研究表明, 根据 GB-2004^[5] 和参照张爱云等^[18] 的标准对硫脒醚、敌草快、2,4-滴丁酯的水解特性进行评价时, 均得出类似相互矛盾的结果. 因此, 单一地利用活化能作为评价农药水解特性的标准尚不成熟, 是否存在其他影响因素, 有待进一步研究确定.

4 结 论

联苯胼酯的水解反应随着初始质量浓度的增加而变慢, 符合一级动力学模型; 随着温度的升高, 水解反应速率加快, 活化能降低, 活化熵的绝对值升高, 活化能和活化熵共同驱动水解反应进行; 随着 pH 值升高, 水解反应速率加快, 属于碱性水解; 在河水、湖水、自来水和河水灭菌 4 种自然水体中的水解, 是与水体的 pH 值呈正相关. 常温(25 °C)下, 联苯胼酯在水体中的滞留期较长, 可能对水体环境造成一定的污染, 且联苯胼酯对鱼类具有较高的毒性, 故应引起环境管理部门的关注, 并建议对其使用和残留情况进行跟踪与监测.

参考文献:

- [1] 美国科聚亚公司. 联苯胼酯 [J]. 农药科学与管理, 2009, 30(8): 61.
- [2] 刘 刚. 国内企业首个联苯胼酯原药产品登记农药市场信息 [J]. 农业市场信息, 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 CChannel of *Tetranychus urticae* (Acari: Tetranychidae) [J]. Neuro Toxicol, 2012, 33(3): 307-313.
- [4] 欧晓明. 新农药硫脒醚的水解研究 [J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(6): 2301-2315.
- [5] 国家环境保护总局. GB-2004 化学农药环境安全评价试验准则 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [6] 吕蕊花, 肖 伟, 吉 洁, 等. 桑葚菌核病化学防控与农药残留分析 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2014, 36(10): 1-7.
- [7] 王佩龙, 杨丽花, 令狐浪, 等. 波棱瓜子药材指纹图谱研究 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2013, 38(12): 1-7.
- [8] 侯志广, 张 浩, 王岩等. 新农药 O, O-二甲基-1-(2, 4-二氯苯氧基乙基)磷酸酯的水解 [J]. 农药学学报, 2012, 14(6): 641-646.
- [9] 朴秀英, 姜 辉, 陶传江, 等. 单噻磺酯水解及在水中的光解研究 [J]. 农药学学报, 2012, 14(3): 315-320.
- [10] 肖 曲, 郝东亮, 刘毅华, 等. 农药水化学环境行为研究进展 [J]. 中国环境管理干部学院学报, 2008, 18(3): 58-61.

- [11] 徐玉红. 农药米满的水解作用研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2004.
- [12] 欧晓明. 新农药硫脲醚环境化学行为研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [13] 赵 锋. 哒嗪硫磷环境行为研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
- [14] 郭 刚. 环酯草醚的水解与光解特性研究 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2013.
- [15] 周长山. 酯的碱性水解机理浅析 [J]. 唐山师范学院学报, 2001, 23(1): 36-37.
- [16] 郭 敏, 吴文铸, 宋宁慧, 等. 除草剂绿草定-2-丁氧基乙酯的降解特性及降解机制研究 [J]. 环境科学学报, 2013, 33(5): 1278-1285.
- [17] 许 静, 孔德洋, 宋宁慧, 等. 甲氧丙烯酸酯类杀菌剂的环境降解特性研究 [J]. 农药环境科学学报, 2013, 32(10): 2005-2011.
- [18] 张爱云, 杨佩芝, 蔡道基. 农药环境毒理学研究 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.
- [19] 彭娟莹. 敌草快的水解动力学研究 [J]. 农药学学报, 2006, 8(4): 349-352.
- [20] 贾 娜. 2,4-滴丁酯环境行为研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2011.

Study on Hydrolytic Characteristics of Bifenazate

YIN Hua¹, WANG Dong^{1,2}, DENG Xin-ping¹

1. School of Plant Protection, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Chongqing International Travel Healthcare Center, Chongqing 401147, China

Abstract: The hydrolytic characteristics of bifenazate in different initial concentrations, temperatures, pH value and natural water types were investigated by high performance liquid chromatography in laboratory conditions. Results showed that the hydrolysis half-life of bifenazate at the initial concentrations of 5, 10, 15, 20 mg/L were 70.01, 100.46, 177.73, 330.07 days under 25 °C, fitting to first order pharmacokinetic model. The half-life under 25, 35, 45, 55, 65 °C were 100.46, 16.66, 5.43, 1.27, 0.74 days and temperature coefficients were 1.709~6.029 at the initial concentration of 10 mg/L. There were significant negative correlation between the activation energy and temperature. And there were significant positive correlation between the absolute values of activation entropy and temperature. 25 °C, half-life were 53.32, 55.01, 12.40, 6.81, 0.51 days at pH values of 3, 5, 7, 9, 11 buffer solutions respectively, and the half-life were 30.40, 33.81, 17.73, 10.36 days in river water, lake water, tap river water and sterile river water at the initial concentration of 10 mg/L. Temperature and pH had significant impacts on the hydrolysis rate of bifenazate, and had a high hydrolysis rate in high-temperature and alkaline environment. Under normal temperature (25 °C), bifenazate have long retention in water, and more attention should be paid to its residue in the environment.

Key words: bifenazate; hydrolytic characteristics; half-life

责任编辑 夏 娟

