◆ 残留与环境 ◆

吡氟酰草胺水解及土壤降解研究

陈 凤,王平平,刘新刚*,董丰收,徐 军,吴小虎,郑永权

(中国农业科学院植物保护研究所,植物病虫害生物学国家重点实验室,北京 100193)

摘要:采用室内模拟试验,利用超高效液相色谱(UPLC)研究了吡氟酰草胺水解和在土壤中的降解特性。结果表明,在0.1～10.0 mg/L范围内,吡氟酰草胺质量浓度与峰面积呈良好的线性关系(R^2≥0.999)。在0.5和10.0 mg/kg添加水平下,吡氟酰草胺在缓冲溶液(pH=4、7、9)中的平均回收率为94.0%～100.0%,相对标准偏差(RSD)为1.2%～6.6%;在土壤中的平均回收率为88.5%～99.2%,RSD为1.4%～4.9%。在水解试验中,吡氟酰草胺在25℃时的水解半衰期分别为1.9、2.5和1.7 d;50℃时分别为0.9、2.5和0.8 d。吡氟酰草胺在不同pH值缓冲溶液中均表现为易水解,且在pH 4和pH 9时水解速率随温度升高而加快。在土壤降解试验中,吡氟酰草胺在好氧条件下的红土、积水厌气条件下的黑土中的降解动力学符合平行双一级动力学模型,其余则符合常规一级动力学模型。在好氧条件下,吡氟酰草胺在红土、潮土、黑土中的降解半衰期分别为630.0、96.3和169.0 d;在积水厌气条件下的半衰期分别为990.0、173.3、133.3 d。2种试验条件下,吡氟酰草胺在红土中均表现为难降解,而在潮土、黑土中均表现为较难降解。

关键词:吡氟酰草胺;水解;好氧降解;积水厌气降解;超高效液相色谱

中图分类号:TQ 450;X 712 **文献标志码**:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2022.01.008

Study on Hydrolysis and Soil Degradation of Diflufenican

CHEN Feng, WANG Pingping, LIU Xingang*, DONG Fengshou, XU Jun, WU Xiaohu, ZHENG Yongquan

(Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, State Key Laboratory for Biology of Plant Diseases and Insect Pests, Beijing 100193, China)

Abstract: In-lab simulation experiments were conducted to investigate the hydrolysis and soil degradation of diflufenican by ultra-performance liquid chromatography (UPLC). The results showed that there was good linear correlation (R^2≥0.999) between the concentration of diflufenican and peak area in the range of 0.1-10.0 mg/L. At two fortified levels of 0.5 and 10.0 mg/kg, the average fortified recoveries in buffer solution (pH=4, 7, 9) were 94.0%-100.0%, and the relative standard deviations (RSD) were 1.2%-6.6%. The average fortified recoveries in soils were 88.5%-99.2%, and RSD value were 1.4%-4.9%. In hydrolysis experiment, the hydrolysis half-lives of diflufenican were 1.9, 2.5 and 1.7 d in buffer solution (pH=4, 7, 9) at 25℃, while half-lives were 0.9, 2.5 and 0.8 d at 50℃. Diflufenican was easily hydrolyzable in different pH buffer solution, which was found to be more pronounced with elevated temperature at pH 4 and pH 9. In soil degradation experiment, the degradation behavior of diflufenican conformed to the conventional first-order kinetic model except for red soil under aerobic condition and black soil under water-accumulated anaerobic condition, where degradation behavior of diflufenican referred to the parallel bi-first-order kinetic model. Under aerobic condition, the degradation half-lives of diflufenican in red soil, fluvo-aquic soil, black soil were 630.0, 96.3 and 169.0 d, while half-lives were 990.0, 173.3 and 133.3 d under water-accumulated anaerobic condition. Under two types of above conditions, diflufenican was hard to degrade in red soil, and relatively hard to degrade in fluvo-aquic soil and black soil.

Key words: diflufenican; hydrolysis; aerobic degradation; water-accumulated anaerobic degradation; UPLC

收稿日期:2020-03-26

基金项目:国家重点研发计划(2017YFD0800700)

作者简介:陈风(1997—),男,河南南阳人,硕士研究生,研究方向为农药环境归趋行为。E-mail:cf15936139330@163.com

通信作者:刘新刚(1978—),男,山东潍坊人,博士,研究员,主要从事农药环境影响和污染防控等研究。E-mail:liuxingang@caas.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

吡氟酰草胺（Diflufenican），化学名称为*N*-(2,4-二氟苯基)-2-[(3-三氟甲基)苯氧基]-3-吡啶甲酰胺，属于取代吡啶基酰苯胺类除草剂，主要应用于玉米、大豆及麦田防除一年生禾本科杂草和某些阔叶杂草[1]。该品种为选择性接触和残留除草剂，作用方式为通过对八氢番茄红素脱氢酶的抑制，阻碍植物体内类胡萝卜素的生物合成[1]。吡氟酰草胺作为一种在麦田作物中广泛应用的农用化学品，其对麦田杂草的田间防效及在农作物中的残留情况一直备受关注，且已有大量的相关研究[2-4]。董宜浩等[5]研究了吡氟酰草胺对麦田杂草的防效，并观察报道了其对小麦生长的安全性；吴文铸等[6]采用气相色谱微电子捕获器对环境介质中的吡氟酰草胺进行了残留分析；Svendsen等[7]研究报道了吡氟酰草胺在农用土壤和城镇土壤中的归趋差异。目前，关于吡氟酰草胺在不同环境介质中具体降解行为的研究报道较少。本文根据GB/T31270.1—2014《化学农药环境安全评价试验准测》[8]和NY/T3150—2017《农药登记环境降解动力学评估及计算指南》[9]的要求，开展了吡氟酰草胺在水体和土壤中的降解特性研究，以期为评价其对水环境和土壤介质的安全性提供科学依据。

1　材料与方法

1.1　试验材料

供试仪器。Waters-UPLC型液相色谱仪，美国沃特世公司；高速离心机，德国西格玛公司；人工气候箱，宁波江南仪器厂；CK-200振荡器，中国托摩根有限公司；PL203/01电子天平，瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司；Milli-Q Reference超纯水系统，德国默克公司。

供试试剂。吡氟酰草胺原药（纯度98%），江苏中旗化工有限公司；氯化钠，北京化工厂；乙腈、甲醇、甲酸（均为色谱纯），德国默克公司。

供试土壤。选取湖南红土、河北潮土与吉林黑土3种有代表性的土壤作为试验土壤。土壤经风干、研碎后过0.84 mm（20目）孔径筛备用，供试土壤基本理化性质见表1。

表 1　供试土壤的理化性质

土壤种类	来源	pH值	有机质含量/%	黏粒含量/%	阳离子交换量/($cmol^{+}\cdot kg^{-1}$)
红土	湖南	5.49	0.82	28.85	11.8
潮土	河北	8.10	1.44	22.51	16.4
黑土	吉林	7.61	2.08	24.88	10.7

1.2　试验方法

1.2.1　缓冲溶液的配制

Clark-Lubs缓冲溶液（20℃）配制方法分别如下：将50 mL 0.1 mol/L邻苯二甲酸氢钾溶液加入至0.40 mL 0.1 mol/L氢氧化钠溶液，再用超纯水稀释至100 mL（pH=4）；将50 mL 0.1 mol/L磷酸二氢钾溶液加入至29.63 mL 0.1mol/L氢氧化钠溶液，再用超纯水稀释至100 mL（pH=7）；将21.30 mL 0.1 mol/L氢氧化钠溶液加入至50 mL 0.1 mol/L硼酸-50 mL 0.1 mol/L氯化钾混合溶液中，再用超纯水稀释至100 mL（pH=9）。

1.2.2　标准溶液的配制

用电子天平准确称取吡氟酰草胺原药，用丙酮作为溶剂，配制1 000 mg/L的吡氟酰草胺储备液100 mL。水解试验采用pH值为4、7、9的空白缓冲溶液；土壤降解试验采用乙腈，将上述吡氟酰草胺储备液分别稀释成10.0、5.0、1.0、0.5、0.1 mg/L的系列标准基质溶液[6,8]。

1.2.3　试验设计

水解试验。分别用pH值为4、7、9的缓冲溶液配制10 mg/L的吡氟酰草胺溶液，置于50 mL棕色广口瓶中，于25±1℃、50±1℃恒温条件下培养。pH 4缓冲溶液分别于0、0.17、0.33、1、1.25、2、3、4、5、6 d取样；pH 7缓冲溶液分别于0、0.33、1、1.25、2、3、4、5、8、9 d取样；pH 9缓冲溶液分别于0、0.33、1、1.25、2、3、4、7 d取样，测定缓冲溶液中吡氟酰草胺的含量。

土壤降解试验。好氧条件：分别称取20.0 g供试土壤于50 mL棕色广口瓶中，加入1 000 mg/L的吡氟酰草胺标准溶液0.2 mL，拌匀后，加入适量超纯水，将土壤含水量调节至饱和持水量的60%，塞上棉塞，置于25±1℃黑暗条件下的恒温、恒湿箱中培养（培养过程中及时调节土壤水分含量，以保持原有持水状态）；积水厌气条件：分别称取20.0 g供试土壤于50 mL棕色广口瓶中，加入1 000 mg/L的吡氟草酰胺标准溶液0.2 mL，拌匀后，加水至土壤表面有1 cm水层，塞上棉塞，置于25±1℃黑暗条件下的恒温、恒湿培养箱中培养（培养过程中始终保持土壤表面具有1 cm水层）。在2种培养条件下，分别于0、3、7、14、21、35、50、70、90、99、133 d取样，测定土壤中吡

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

氟酰草胺的含量。

1.2.4　样品前处理

水样提取。准确量取2.0 mL缓冲液于10 mL离心管中，加入2 mL 0.2%甲酸-乙腈（1∶500，*V*/*V*）和0.5 g氯化钠，塞紧管盖，涡旋2 min。将上述装有缓冲溶液的离心管在4 000 r/min离心5min后静置，取上清液，用0.22 μm滤膜过滤，待测。

土壤样品提取。准确量取2.0 g供试土壤于10 mL离心管中，加入0.5 mL超纯水和2 mL 0.2%甲酸-乙腈（1∶500，*V*/*V*），塞紧管盖，涡旋5 min，再加入1 g氯化钠，涡旋1 min。将上述装有土壤样品的离心管在4 000 r/min离心5 min后静置，取上清液，用0.22 μm滤膜过滤，待测。

1.2.5　色谱测定条件

Acquity UPLC® BEH C_{18}色谱柱（2.1 mm × 50 mm，1.7 μm）；柱温：30℃；进样体积：5 μL；流速：0.3 mL/min。采用梯度洗脱，流动相为A（0.2%甲酸水）和B（乙腈）：0 min，90% A；0.2 min，90% A；1.5 min，35% A；2.5 min，10% A；3 min，10% A；3.1 min，90% A；5 min，90% A。检测器：PDA；检测波长：285 nm。

1.2.6　标准曲线制作

在上述色谱测定条件下，以峰面积为纵坐标，以进样的质量浓度为横坐标绘制吡氟酰草胺标准工作曲线。

2　结果与分析

2.1　方法的线性范围及灵敏度

经色谱测定，吡氟酰草胺的保留时间为2.08 min。采用外标法定量，在0.1～10.0 mg/L范围内，吡氟酰草胺质量浓度与峰面积呈良好的线性关系（R^2≥0.999）。水解试验：在pH 4缓冲溶液中的线性回归方程为y=58 532x＋1 692.3，R^2=0.999 1；在pH 7缓冲溶液中的线性回归方程为y=58 605x＋2 753.7，R^2=0.999 4；在pH 9缓冲溶液中的线性回归方程为y=61 370x＋1 249.3，R^2=0.999 5。土壤降解试验：线性回归方程为y=51 705x＋464.74，R^2=1.000 0。吡氟酰草胺在水样和土壤样品中的最低检测浓度均为0.1 mg/L。

2.2　方法的准确度与精密度

分别在pH 4、7、9的缓冲溶液和红土、潮土、黑土3种土壤空白样品中添加吡氟酰草胺，设置2个浓度水平0.5和10.0 mg/kg，每个添加水平各设5个重复，同时设不加药的空白对照，按样品前处理方法和分析方法进行测定。吡氟酰草胺的添加回收试验结果见表2。

表 2　吡氟酰草胺添加回收试验结果（*n*=5）

基质	添加浓度/(mg·kg^{-1})	回收率/%					平均回收率/%	RSD/%
		1	2	3	4	5		
湖南红土	0.5	84.9	89.3	89.0	92.0	89.6	89.0	2.9
	10.0	82.7	90.2	93.0	92.9	93.2	90.4	4.9
河北潮土	0.5	92.8	93.5	93.5	87.5	88.0	91.1	3.3
	10.0	95.6	100.0	98.1	101.5	100.7	99.2	2.4
吉林黑土	0.5	94.4	98.5	101.5	99.8	98.8	98.6	2.7
	10.0	86.6	89.8	88.3	89.5	88.3	88.5	1.4
pH 4缓冲溶液	0.5	100.5	99.3	86.8	93.0	94.9	94.9	5.7
	10.0	101.7	99.8	101.2	97.9	99.4	100.0	1.5
pH 7缓冲溶液	0.5	98.7	97.4	91.4	90.3	92.3	94.0	4.0
	10.0	97.5	98.5	101.2	100.1	100.3	99.5	1.5
pH 9缓冲溶液	0.5	101.9	103.0	92.7	90.4	90.4	95.7	6.6
	10.0	96.7	97.7	99.9	98.1	98.6	98.2	1.2

结果表明，吡氟酰草胺在pH 4、7、9的缓冲溶液中平均回收率为94.0%～100.0%，相对标准偏差（RSD）为1.2%～6.6%；吡氟酰草胺在土壤中的平均回收率为88.5%～99.2%，RSD值为1.4%～4.9%。该方法的准确度及精密度均符合农药残留试验准则要求。

2.3　吡氟酰草胺的水解特性

将25℃和50℃条件下测得的吡氟酰草胺含量与相应的取样时间用一级动力学的降解模式分别进行统计处理。吡氟酰草胺在3种不同pH值缓冲溶液中的降解动态和水解特性参数，详见图1、2和表3。由图表可知，吡氟酰草胺在25℃和50℃条件下均表现为易水解。同时发现，在pH 4和pH 9缓冲溶液中，吡氟酰草胺在50℃时的水解速率明显快于在25℃条件下，说明在酸性和碱性水环境中，温度对吡氟酰草胺的水解速率影响较大，随着温度的升高，水解速率明显加快。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

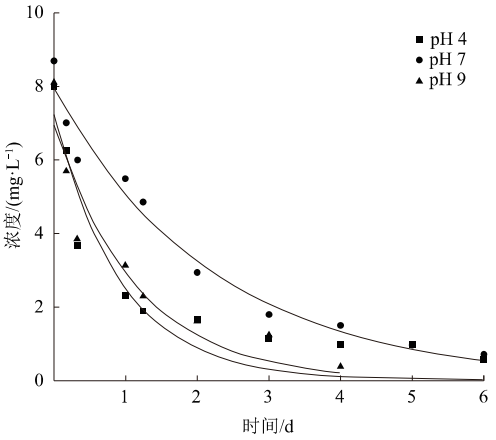

图 1　25℃条件下吡氟酰草胺在 3 种不同 pH 值缓冲液中的降解动态

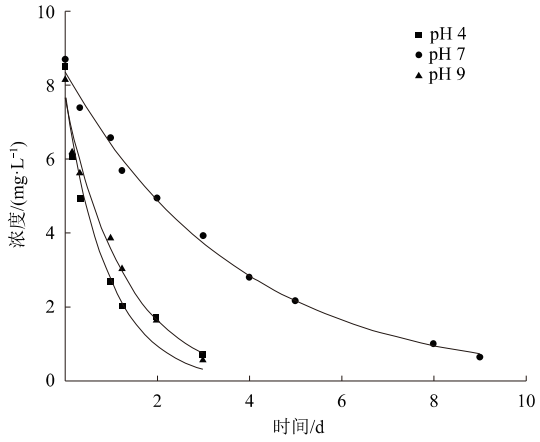

图 2　50℃条件下吡氟酰草胺在 3 种不同 pH 值缓冲溶液中的降解动态

表 3　吡氟酰草胺在不同 pH 值缓冲液中的水解特性参数

pH值	温度/℃	一级动力学方程	R^2	半衰期/d
4	25	C_t=4.546 3e$^{-0.370\,3t}$	0.850 6	1.9
	50	C_t=6.779 4e$^{-0.769\,5t}$	0.960 3	0.9
7	25	C_t=7.483 4e$^{-0.275\,0t}$	0.963 5	2.5
	50	C_t=8.487 5e$^{-0.274\,8t}$	0.996 5	2.5
9	25	C_t=6.161 2e$^{-0.411\,8t}$	0.976 6	1.7
	50	C_t=7.979 7e$^{-0.832\,8t}$	0.988 4	0.8

2.4　吡氟酰草胺的土壤降解特性

根据NY/T3150—2017《农药登记环境降解动力学评估及计算指南》的要求，将好氧条件与积水厌气条件下测得的吡氟酰草胺含量与相应的取样时间进行数据拟合与统计处理。试验发现，吡氟酰草胺在好氧条件下的红土、积水厌气条件下的黑土中的降解动力学符合平行双一级动力学模型，其余则符合常规一级动力学模型。吡氟酰草胺在不同条件下3种供试土壤中的降解动态和动力学参数，详见图3、4和表4。由图表可知，吡氟酰草胺在3种供试土壤中均具有强稳定性，无论是在好氧条件下还是在积水厌气条件下均表现为难降解。其中，吡氟酰草胺在红土中最难降解，潮土和黑土次之。具体来说，吡氟酰草胺在红土中的降解速率显著慢于在潮土和黑土中，且其在积水厌气条件下比在好氧条件下更难降解，而潮土和黑土中的吡氟酰草胺分别在好氧和积水厌气条件下相对易发生降解。

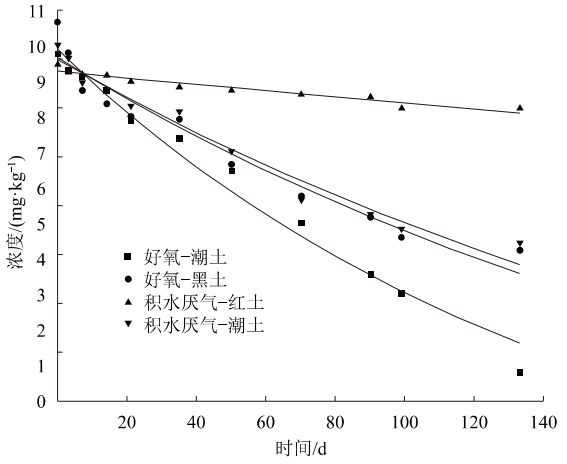

图 3　吡氟酰草胺在好氧-潮土、好氧-黑土、积水厌气-红土、积水厌气-潮土中的降解动态

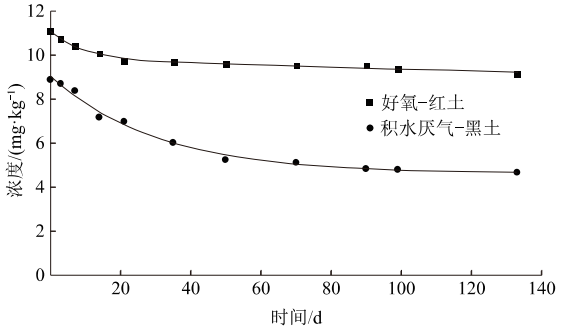

图 4　吡氟酰草胺在好氧-红土与积水厌气-黑土中的降解动态

表 4　吡氟酰草胺在不同类型土壤中的降解特性参数

土壤类型	好氧条件			积水厌气条件		
	一级动力学方程	R^2	半衰期/d	一级动力学方程	R^2	半衰期/d
湖南红土		0.987 1	630.0	C_t=9.736 6e$^{-0.000\,7t}$	0.928 4	990.0
河北潮土	C_t=10.373 0e$^{-0.007\,2t}$	0.976 3	96.3	C_t=9.933 2e$^{-0.004\,0t}$	0.996 0	173.0
吉林黑土	C_t=9.928 4e$^{-0.004\,1t}$	0.951 7	169.0		0.991 8	133.3

注：好氧条件下红土和积水厌气条件下黑土由平行双一级动力学模型进行数据拟合。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3　结论与讨论

本试验建立了吡氟酰草胺在3种不同pH值缓冲溶液和3种类型土壤中的超高效液相色谱分析方法，所建方法的灵敏度、准确度和精密度均符合农药残留分析要求。从水解试验结果可以看出，吡氟酰草胺在酸性、中性和碱性水环境中均易水解。与此同时，吡氟酰草胺在酸性和碱性水环境中的水解速率在一定程度上受温度影响，即随着温度的升高，水解速率明显加快，而在中性水环境中无显著差异。从土壤降解试验结果可以看出，在好氧和积水厌气条件下，红土、潮土和黑土中的吡氟酰草胺均表现为难降解。此外，吡氟酰草胺在不同类型土壤和不同条件下（好氧与积水厌气条件）的降解速率也有着明显差异。吡氟酰草胺在碱性土壤（潮土pH 8.10和黑土pH 7.61）中比在酸性土壤（红土pH 5.49）中较易降解，推测可能受土壤pH影响，而其在好氧与积水厌气条件下的降解差异性也有待进一步研究。以上试验结果有助于为吡氟酰草胺在水环境和土壤介质的安全评估提供科学依据。

参考文献

[1] 顾群, 张晓进. 吡啶酰胺类除草剂——吡氟酰草胺[J].现代农药, 2010, 9(1): 42-45.

[2] 钱训, 陈勇达, 郑振山, 等. 气相色谱法测定小麦籽粒中吡氟酰草胺、氟噻草胺和呋草酮残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(9): 3455-3459.

[3] DANG H T, MALONE J M, BOUTSALIS P, et al. The mechanism of diflufenican resistance and its inheritance in oriental mustard (*Sisymbrium orientale* L.) from Australia[J]. Pest Management Science, 2018, 74(6):1279-3459.

[4] 刘跃群, 范福玉, 杨震, 等. 20%氟吡酰草胺悬浮剂防除小麦田阔叶杂草效果研究[J]. 种业导刊, 2019(4): 14-18.

[5] 董宜浩, 王春红, 胡加敏, 等. 50%吡氟酰草胺对小麦田杂草的田间防效初探[J]. 上海农业科技, 2018(1): 125-126.

[6] 吴文铸, 何健, 孔德洋, 等. 气相色谱法测定环境样品中吡氟酰草胺残留量[J]. 化学研究与应用, 2017, 29(8): 1245-1249.

[7] SVENDSEN S B, CARVALHO P N, BOLLMANN U E, et al. A comparison of the fate of diflufenican in agricultural sandy soil and gravel used in urban areas[J]. Science of the Total Environment, 2020(715): 136803.

[8] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化委员会. GB/T31270.1—2014化学农药环境安全评价试验准则第1部分: 土壤降解试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

[9] 中华人民共和国农业部. NY/T3150—2017 农药登记环境降解动力学评估及计算指南[S]. 北京: 中国农业出版社, 2017.

（责任编辑：高蕾）

（上接第 34 页）

3　结　论

本试验通过确定乳化剂的种类与使用量、水的pH和电解质离子，得到了苦皮藤素水乳剂的具体配方为：苦皮藤素原药1.66%、EL-40 9.0%、Solvesso150 15%、乙二醇4.0%、消泡剂0.1%、增稠剂0.02%，去离子水补足至100%。

所制0.3%苦皮藤素水乳剂，通过稀释、热贮、冷藏等稳定性试验，其外观、液滴平均粒径、Zeta电位等证明其符合水乳剂质量要求。室内活性试验显示，药后7 d，0.3%苦皮藤素水乳剂500倍液对玉米象的防效为90%，且高于10%氰戊菊酯乳油500倍液。

玉米象为储粮虫害，化学农药氰戊菊酯毒性过高，更安全的植物源杀虫剂苦皮藤素水乳剂在储粮虫害防治应用方面符合绿色发展理念，防效更高，有着广阔的应用前景。

参考文献

[1] 陈嵘. 中国树木分类学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1959.

[2] 吴文君, 刘惠霞, 姬志勤, 等. 植物杀虫剂0.2%苦皮藤素乳油的研究与开发[J]. 农药, 2001, 40(3): 17-19.

[3] 陈军, 张莉, 孔凡彬, 等. 植物杀虫剂1%苦皮藤素微乳剂的研制[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(18): 4688-4690.

[4] MULQUEEN P. Recent advances in agrochemical formulation[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 106(1-3): 83-107.

[5] 冯建国, 张小军, 赵哲伟, 等. 农药水乳剂用乳化剂的应用研究现状[J]. 农药, 2012, 51(10): 706-709.

[6] 冯建国, 项盛, 钱坤, 等. 乳状液稳定性表征方法及其在农药水乳剂研发中的应用[J]. 农药学学报, 2015, 17(1): 15-26.

[7] 张登科, 魏方林, 朱国念, 等. 我国农药水乳剂的发展现状及稳定机理研究[J]. 现代农药, 2007(5): 7-10; 19.

[8] 王莉, 李丽芳, 贾猛猛, 等. Zeta电位法选择农药悬浮剂所需润湿分散剂[J]. 应用化学, 2010, 27(6): 727-731.

[9] 徐雪峰. 精喹禾灵水乳剂的制备及物理稳定性机理研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2012.

[10] TAYLOR P. Ostwald ripening in emulsions[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 99(2-3): 175-185.

[11] CHANAMAI R, MCCLEMENTS D J. Creaming stability of flocculated monodisperse oil-in-water emulsions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 225(1): 214-218.

[12] 徐廷华, 钟一平. 表面活性剂对乳状液膜稳定性的影响[J]. 南方冶金学院学报, 1998, 19(4): 277-277.

[13] 冯建国, 张小军, 范腾飞, 等. 体系pH值、乳化温度和电解质离子对异丙甲草胺水乳剂稳定性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(11): 2521-2525.

[14] ICHIKAWA T, DOHDA T, NAKAJIMA Y. Stability of oil-in-water emulsion with mobile surface charge[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 279(1-3): 128-141.

[15] 董邵灿, 刘飞, 代晓东, 等. 水相氯化钠质量分数对可逆乳状液转相点影响研究[J]. 现代盐化工, 2019, 46(1): 39-41.

（责任编辑：金兰）

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net