

# 基于同位素标记的唑菌酯水解和光解动态及其降解产物质谱分析研究

邢洛奇<sup>1,2</sup>, 刘慧君<sup>1,2</sup>, 王江飞<sup>3</sup>, 陈湘宁<sup>1,2</sup>, 吉艳莉<sup>1,2</sup>,  
王 斐<sup>4</sup>, 杨霄鸿<sup>1,2</sup>, 贾明宏<sup>1,2</sup>, 王立平<sup>4</sup>

(1. 北京农学院 食品科学与工程学院, 食品质量与安全北京实验室, 北京 102206;

2. 北京农学院, 农产品有害微生物及农残检测与控制北京市重点实验室, 北京 102206;

3. 北京市裕农优质农产品种植公司, 北京 101400; 4. 农业部食物与营养发展研究所, 北京 100081)

**摘要:**为深入探究唑菌酯在水中的降解特性,研究了不同温度和 pH 值下唑菌酯的水解动态和不同光照下的光解动态,并以<sup>13</sup>C-唑菌酯为对照,采用质谱分析研究唑菌酯的水解和光解产物及途径。结果表明,唑菌酯的水解和光解均符合一级动力学方程。在酸性至弱碱性(pH 8.0)水溶液中,唑菌酯较难水解;在碱性水溶液(pH 10.0~13.0)中,唑菌酯的水解速率随温度升高而加快。水解反应为碱基催化反应,唑菌酯的水解速率常数对数值与 pH 值成线性正相关,且温度越高,反应速率常数越大。在室内模拟太阳光、30℃下,唑菌酯易光解,光解反应速率随着光强和紫外强度增加而增加;在室外自然光、13~19℃下,唑菌酯难光解。由质谱分析结果推测,唑菌酯水解过程可能是未标记 C 原子上的酯键断裂脱去 1 个烷基后加氢,形成(E)-2-[2-[[3-(4-氯苯基)-1-甲基-1H-吡唑-5-氧基]甲基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸(C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),光解过程可能是未标记 C 原子上的羰基加氢、脱水后成环形成 3-(4-氯苯基)-5-[[2-(4-甲氧基呋喃-3-基)苯基]甲氧基]-1-甲基-1H-吡唑(C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。本研究对唑菌酯在水环境中的安全评价具有重要的参考价值。

**关键词:**唑菌酯;水解;光解;半衰期;降解产物

**中图分类号:**O657.63

**文献标志码:**A

**文章编号:**1004-2997(2020)04-0368-11

**doi:**10.7538/zpxb.2018.0169

## Hydrolysis and Photolysis of Pyraoxystrobin Based on Isotope Labeling and Mass Spectrometric Analysis of Its Degradation Products

XING Luo-qi<sup>1,2</sup>, LIU Hui-jun<sup>1,2</sup>, WANG Jiang-fei<sup>3</sup>, CHEN Xiang-ning<sup>1,2</sup>,  
JI Yan-li<sup>1,2</sup>, WANG Fei<sup>4</sup>, YANG Xiao-hong<sup>1,2</sup>, JIA Ming-hong<sup>1,2</sup>, WANG Li-ping<sup>4</sup>

(1. Beijing Laboratory for Food Quality and Safety, College of Food Science and Engineering,  
Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China;

收稿日期:2018-12-28;修回日期:2019-06-03

基金项目:北京市教委科研计划项目“<sup>13</sup>C标记唑菌酯在斑马鱼体内的富集和代谢机理研究”(KM201710020014);国家青年基金(31601658);国家重点研究开发项目(2017YFD0200304)资助

作者简介:邢洛奇(1995—),女(汉族),北京人,硕士研究生,食品加工与安全专业。E-mail: 1214124659@qq.com

通信作者:刘慧君(1978—),女(汉族),湖南人,讲师,从事食品质量安全检测与控制研究。E-mail: huijunliu78@163.com

王立平(1976—),女(汉族),天津人,副研究员,从事食品安全与营养研究。E-mail: wangliping@caas.cn

2. *Beijing Key Laboratory of Detection and Control of Spoilage Organisms and Pesticide Residues in Agricultural Products, College of Food Science and Engineering, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China;*

3. *Beijing Yunong High-quality Farm Products Planting Company, Beijing 101400, China;*

4. *Institute of Food and Nutrition Development, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)*

**Abstract:** Pyraoxystrobin is a methoxyacrylic fungicide with low toxicity, high efficiency and broad spectrum. It has good control effect on rice blast, rice sheath blight, cucumber downy mildew and cucumber powdery mildew. In order to explore the degradation characteristics of pyraoxystrobin in water, the hydrolysis dynamics of pyraoxystrobin at different temperatures, pH values and the photolysis dynamics under different illumination were studied, the hydrolysis and photolysis products and pathways of pyraoxystrobin were studied by mass spectrometry with  $^{13}\text{C}$ -pyraoxystrobin as control. The test results showed that the Pyraoxystrobin was difficult to hydrolyze in acidic and alkaline aqueous solution (pH 8.0). In alkaline aqueous solution (pH 10.0-13.0), the hydrolysis dynamics of pyraoxystrobin was affected by temperature. With the increase of temperature and pH values, the degradation rate was accelerated. The hydrolysis rate constants were linearly positively correlated with the pH values. Hydrolysis reaction was base-catalyzed reaction, and the higher temperatures, the higher rate constants of base catalytic reaction were. Under indoor simulated sunlight and 30 °C, pyraoxystrobin was easy to photolysis, and the photolysis reaction rate was increased with light intensity and ultraviolet intensity. Pyraoxystrobin was difficult to photolyze under the outdoor natural light at 13-19 °C. It was speculated that the ester bond was broken on the unlabeled atom C and an alkyl group ( $\text{CH}_3$ ) was removed in the hydrolysis process of pyraoxystrobin. The product might be (*E*)-2-[2-[[3-(4-chlorophenyl)-1-methyl-1H-pyrazol-5-yl]methyl]phenyl]-3-methoxyacrylic acid ( $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_4$ ). The photolysis products were presumed to be 3-(4-chlorophenyl)-5-((2-(4-methoxyfuran-3-yl) benzyl) oxy)-1-methyl-1H-pyrazole after carbonyl hydrogenation on unlabeled atom C, dehydration and ring formation. The hydrolysis and photolysis products of zoxolin ester and  $^{13}\text{C}$ -pyraoxystrobin ester were analyzed by mass spectrometry. It was speculated that the hydrolysis process of zoxolin ester may be the breaking of ester bond on unmarked C atom and the dehydration of an alkyl group to form  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_4$ . The photolysis process may be carbonyl hydrogenation and dehydration on unmarked C atom. After cyclization, 3-(4-chlorophenyl)-5-[[2-(4-methoxyfuran-3-phenyl) methoxy]-1-methyl-1H-pyrazole ( $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ) was formed. In this study,  $^{13}\text{C}$ -labelled pyraoxystrobin was used as internal standard, the degradation dynamics of zoxomycin in water were researched at different pH values and temperatures, and the photolysis of zoxomycin in water were researched under different light conditions. The hydrolysis and photolysis products and pathways of zoxomycin were analyzed and speculated in order to provide data for rational drug use, water source protection, ecological balance maintenance and food safety.

**Key words:** pyraoxystrobin; hydrolysis; photolysis; half-lives; degradation products

全球每年约有 10~25 亿吨农药活性成分施用于作物<sup>[1]</sup>,经雨水冲刷和地表径流等方式进入水体,污染水源。调查发现<sup>[2]</sup>,我国长江、珠江等水域均已受到农药污染。全球约 52.4% 地表水样中的农药浓度超过法律监管的阈值水平(RTLs)<sup>[3]</sup>。因此,研究农药在水中的降解动态和归趋对于减少农药对环境的污染至关重要。

唑菌酯((*E*)-2-[2-[[3-(4-氯苯基)-1-甲基-1H-吡唑-5-氧基]甲基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯, $C_{22}H_{21}ClN_2O_4$ )是一种甲氧基丙烯酸类杀菌剂,其低毒、高效、广谱,对水稻稻瘟病、水稻纹枯病、黄瓜霜霉病和黄瓜白粉病等多种植物病害均有良好的防效<sup>[4-8]</sup>,市场应用前景良好。唑菌酯低毒,但对孕鼠连续给药 2 周,15 mg/kg·bw 剂量下会影响孕鼠体重增长,5 mg/kg·bw 下会影响大鼠胎仔的生长速度<sup>[9]</sup>。Liu 等<sup>[10-11]</sup>合成了吡唑环<sup>14</sup>C 标记的唑菌酯,并研究了唑菌酯在土壤中的归趋和环境影响因素,结果表明,在一定范围内,土壤中的唑菌酯残留量随着含水量的增加和温度的升高而减少,中性和弱碱性土壤中唑菌酯残留量相对较低。陈夏<sup>[12]</sup>采用<sup>14</sup>C 标记的唑菌酯研究了唑菌酯在黄瓜植株中的迁移途径和代谢产物。Yang 等<sup>[13]</sup>研究表明,唑菌酯在淹水土壤中降解缓慢,半衰期长达 56~433 天。Liu 等<sup>[14-15]</sup>研究了土壤中唑菌酯吸附/解吸和迁移行为,发现土壤中有机质含量对唑菌酯吸附作用影响最大。Chen 等<sup>[16]</sup>构建了由 10 多种敏感无脊椎动物、藻和鱼组成的室外水生微宇宙,发现水生生物对唑菌酯非常敏感,唑菌酯在水中的无可见生态不良效应浓度(NOEAEC)仅为 1 μg/L,生态恢复至监管可接受项浓度(ERO-RAC)为 0.33 μg/L。Li 等<sup>[17]</sup>研究发现,唑菌酯对斑马鱼的不同发育阶段均有较高的毒性,且可显著改变斑马鱼胚胎中线粒体呼吸链和 ATP 合成、氧化应激、凋亡以及免疫系统相关基因的表达水平。张海科等<sup>[18]</sup>研究发现,唑菌酯在水中的正辛醇-水分配系数 lg $K_{ow}$  为 3.94~5.36,表明唑菌酯具有较强的脂溶性,在生物体内易富集。目前,关于唑菌酯在水中的降解特性和降解途径未见报道。

本研究拟以<sup>13</sup>C 标记的唑菌酯为内标物和

对照,研究不同 pH 值和温度下唑菌酯在水中的降解动态以及不同光照下唑菌酯在水中的光解情况,并对唑菌酯的水解和光解产物及途径进行分析和推测,希望为合理用药、保护水源、维护生态平衡和保障食品安全提供数据支持。

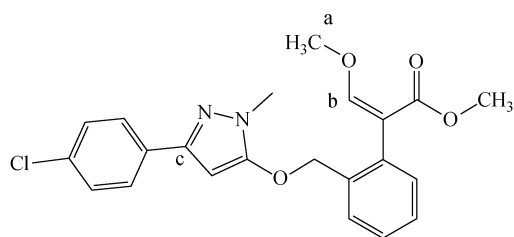
## 1 实验部分

### 1.1 仪器与装置

Agilent 1200 高效液相色谱仪:美国 Agilent 公司产品;API200 质谱仪:德国 IKA 公司产品;AL201 万分之一电子天平:瑞士 Mettler Toledo 公司产品;WHS 恒温恒湿培养箱:宁波江南仪器厂产品;RE 2000A 旋转蒸发器:上海市亚荣仪器有限公司产品;YX-280 灭菌锅:合肥华泰医疗设备有限公司产品;PB-10 pH 计:北京赛多利斯仪器系统有限公司产品;氙弧灯光稳定性试验箱:杭州雪中炭恒温技术有限公司产品;KRTL-B81 照度计:泰仕电子工业股份有限公司产品;KRTL-B74 紫外照度计:北京师范大学光电仪器厂产品。

### 1.2 材料与试剂

唑菌酯标准品(98.3%, $C_{22}H_{21}ClN_2O_4$ ,相对分子质量 412.87):美国 A ChemTek 公司产品;<sup>13</sup>C 标记的唑菌酯标准品(99.1%, $C_{19}^{13}C_3H_{21}ClN_2O_3$ ,相对分子质量 415.8,以下简称“<sup>13</sup>C-唑菌酯”):美国 Normaccurate 公司产品;乙腈:色谱纯,美国 Fisher Scientific 公司产品;乙酸乙酯、无水硫酸镁、乙腈:分析纯,均为国药集团化学试剂有限公司产品。唑菌酯的结构式示于图 1。



注:a、b、c 碳原子为<sup>13</sup>C 标记

图 1 唑菌酯结构式

Fig. 1 Chemical structure of pyraoxystrobin

1.2.1 溶液配制 参照 OECD<sup>[19]</sup>方法配制 pH 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0、

13.0 的缓冲溶液,供水解实验用的容器均在 121 ℃下经高压灭菌锅灭菌 15 min,灭菌后的缓冲溶液使用前需用 1 mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH 重新校正 pH 值。

精确称取各 10 mg(精确到 0.01 mg)唑菌酯和<sup>13</sup>C-唑菌酯标准品于 10 mL 容量瓶中,用乙腈溶解并定容,配制成 1 000 mg/L 的标准储备液,于-20 ℃冰箱中储存,备用。

用乙腈逐级稀释唑菌酯标准储备液,并加入<sup>13</sup>C-唑菌酯,得到内标物<sup>13</sup>C-唑菌酯浓度为 0.01 mg/L,唑菌酯浓度分别为 0.01、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、1.1 mg/L 的标准曲线工作液。

**1.2.2 样品前处理** 定量分析:取 10 mL 含唑菌酯的缓冲液于 125 mL 分液漏斗中,用 1 mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH 调至 pH 7.0 左右,加入 100 μL 100 μg/L<sup>13</sup>C-唑菌酯标准溶液,再加入 NaCl 使之形成饱和食盐水,最后加

入 20 mL 乙酸乙酯,剧烈振荡 1 min,待静置分层后,收集有机相。用 20 mL 乙酸乙酯再次萃取 1 次,合并有机相,过无水硫酸镁,旋转蒸发至近干,氮气吹干,用 1 mL 乙腈定容,过0.22 μm 滤膜后,置于 2 mL 进样瓶中,待测。

定性分析:样品前处理步骤同定量分析,但不加入<sup>13</sup>C-唑菌酯标准溶液。

**1.2.3 实验条件** 色谱条件:Agilent ZORBA SB-C18 色谱柱(4.6 mm×150 mm×5 μm);柱温 30 ℃;进样量 5.0 μL;流动相:A 为 0.1%甲酸溶液,B 为乙腈;等度洗脱:10:90,V/V。

质谱条件:电喷雾电离源正离子模式(ESI<sup>+</sup>);雾化气、干燥气均为高纯氮气;干燥气温度:300 ℃;干燥气流速:8.0 L/min;毛细管电压:4.5 kV。采用全离子扫描(full-scan mode)定性分析,质量扫描范围 *m/z* 100~1 000,多重反应监测(MRM)模式定量分析,参数列于表 1。

表 1 唑菌酯和<sup>13</sup>C-唑菌酯 MRM 参数  
Table 1 MRM parameters of pyraoxystrobin and <sup>13</sup>C-pyraoxystrobin

| 目标物<br>Target       | 保留时间<br><i>t<sub>R</sub></i> /min | 离子对<br>Ion pair( <i>m/z</i> ) | 碎裂电压<br>Fragmentation voltage/V | 碰撞能量<br>Collision energy/eV |
|---------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| <sup>13</sup> C-唑菌酯 | 5.3                               | 416.1/207.1                   | 110                             | 24                          |
|                     |                                   | 416.1/147.1*                  | 110                             | 22                          |
| 唑菌酯                 | 5.3                               | 413.1/205.1                   | 100                             | 20                          |
|                     |                                   | 413.1/145.1*                  | 100                             | 18                          |

注:\*表示定量离子对

**1.2.4 标准曲线绘制与添加回收实验** 按照 1.2.3 节质谱条件测试唑菌酯浓度,每个标准溶液进样 3 次,以唑菌酯质量浓度为横坐标,唑菌酯的峰面积与<sup>13</sup>C-唑菌酯面积之比为纵坐标,绘制标准曲线。

向 10 mL 不同 pH 值缓冲液中添加唑菌酯标准品,其浓度分别为 0.005、0.11 mg/L,按 1.2.2 节方法进行样品前处理,并检测唑菌酯含量。每个样品重复 5 次,计算添加回收率和相对标准偏差 RSD。

**1.3 水解实验**

取 0.1 mL 100 mg/L 唑菌酯标准母液于 100 mL 容量瓶中,分别用 pH 4.0~13.0 缓冲溶液稀释并定容、摇匀,得到 0.1 mg/L 供试品

溶液。将 100 mL 药液分别置于 20、30、40 和 50 ℃的恒温培养箱(±1 ℃)中避光培养,不同培养条件下以培养瓶放入培养箱的时间为 0 h,间隔取样 5~7 次,直至水解率达 90% 以上或水解时间 180 天以上。每次取 10 mL 定量检测唑菌酯残留量,重复 3 次。

水解实验结果表明,唑菌酯在 50 ℃放置 24 h,水解率大于 98%,故另取 10 mL pH 13.0 缓冲液,分别加入 10 μg 唑菌酯和<sup>13</sup>C-唑菌酯,于 50 ℃恒温培养箱中避光培养,24 h 后取样进行定性分析,筛选可能的代谢产物并推测其结构。

**1.4 光解实验**

取 25 mL pH 7.0 水解缓冲液于具塞石英

光解管中,加入 0.05 mL 100 mg/L 唑菌酯标准母液,摇匀,配制 0.1 mg/L 供试品溶液。

室内模拟太阳光降解:将试管放入 30 ℃、不同强度氙灯光源的光照培养箱中,光解实验开始后,定期取样 5~7 次,直至光解率达 90%以上。室外自然光降解:自然光照实验在北京农学院食品楼露天阳台上(北纬 N38°52′32.75″,东经 E115°29′56.14″)进行,光解液置于具塞石英试管中,将试管与直射太阳光呈 45°角接受日照照射。

每次取样 10 mL 定量检测唑菌酯残留量,重复 3 次,取样期间测量光照强度、365 nm 下紫外强度和温度。

光解实验结果表明,唑菌酯在室内模拟太阳光下降解 19 h,光解率大于 98%,故另取 10 mL pH 7.0 缓冲液,分别加入 10 μg 唑菌酯和<sup>13</sup>C-唑菌酯,在室内模拟太阳光下降解,在第 0 h 和 19 h 取样进行定性分析,筛选可能的代

谢产物并推测其结构。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

以唑菌酯浓度为横坐标( $x$ , mg/L),唑菌酯与<sup>13</sup>C-唑菌酯峰面积的比值为纵坐标( $y$ ),绘制标准曲线,得唑菌酯的线性回归方程为: $y = 121.76x + 9.8951$ ,  $R^2 = 0.9986$ 。在 0.01~1.1 mg/L 范围内,线性关系良好。仪器检出限 LOD( $S/N=3$ )为 9 μg/L,定量限 LOQ( $S/N=10$ )为 27 μg/L。

2.2 添加回收率

不同 pH 值缓冲液中唑菌酯添加回收率列于表 2。结果表明,在 pH 4.0~13.0 缓冲液中,浓度为 0.005 mg/L 和 0.110 mg/L 的唑菌酯平均回收率为 71.9%~105.8%,相对标准偏差为 1.9%~4.8%,具有良好的准确度和精密度,符合《农药残留试验准则》<sup>[19]</sup>要求。

表 2 不同 pH 值缓冲液中唑菌酯添加回收率

| Table 2 Addition recovery and relative standard deviation of the pyraoxystrobin in different pH buffers (n=5) |                               |        |                               |        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| pH 值<br>pH value                                                                                              | 添加水平 Spiked level             |        |                               |        |
|                                                                                                               | 0.005 mg/L                    |        | 0.110 mg/L                    |        |
|                                                                                                               | 平均回收率<br>Average recoveries/% | RSDs/% | 平均回收率<br>Average recoveries/% | RSDs/% |
| 4.0                                                                                                           | 95.8                          | 2.3    | 105.8                         | 3.3    |
| 5.0                                                                                                           | 94.0                          | 3.0    | 102.4                         | 3.8    |
| 6.0                                                                                                           | 95.0                          | 2.9    | 102.3                         | 4.5    |
| 7.0                                                                                                           | 93.9                          | 3.5    | 105.1                         | 3.8    |
| 8.0                                                                                                           | 96.7                          | 4.3    | 103.5                         | 3.0    |
| 9.0                                                                                                           | 95.8                          | 2.6    | 103.4                         | 3.3    |
| 10.0                                                                                                          | 93.7                          | 2.4    | 101.8                         | 2.7    |
| 11.0                                                                                                          | 94.4                          | 4.0    | 100.2                         | 3.2    |
| 12.0                                                                                                          | 94.1                          | 2.5    | 98.0                          | 4.3    |
| 13.0                                                                                                          | 71.9                          | 1.9    | 74.1                          | 4.8    |

2.3 降解动态及半衰期

以取样时间-残留量作图,拟合一级动力学方程:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \tag{1}$$

式中, $C_t$  为  $t$  时刻唑菌酯的残留浓度(mg/L), $C_0$  为唑菌酯的初始浓度(mg/L), $t$  为水解时间(min、h、d), $k$  为水解反应的速率常数。

降解半衰期计算公式示于式(2):

$$T_{0.5} = \ln 2/k = 0.693/k \tag{2}$$

2.3.1 水解动态 由实验结果可知,黑暗条件下以 50 ℃培养 5 天后,pH 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 缓冲液中唑菌酯降解率分别为 3.2%、2.3%、3.6%、4.2%、6.0%,均低于 10%,表明唑菌酯在酸性和中性偏碱性介质中具有化学稳定性,难降解<sup>[20]</sup>。在 20 ℃下培养 180 天后,pH 9.0、10.0 缓冲液中唑菌酯降解率小于 50%,表

明唑菌酯半衰期大于 6 个月,难降解<sup>[20]</sup>。随着温度升高、pH 值增加,唑菌酯降解速率加快,且

在不同温度和 pH 值下的水解速率符合一级动力学方程,水解常数( $k$ )和半衰期( $T_{0.5}$ )列于表 3。

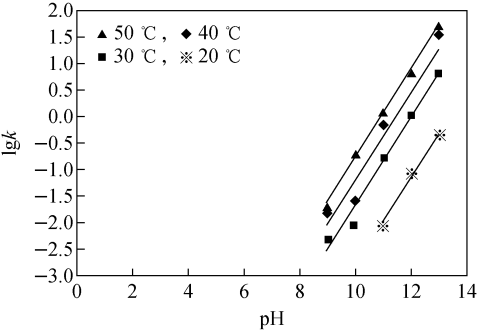
表 3 在不同条件下,唑菌酯水解半衰期  
Table 3 Hydrolysis half-life of pyraoxystrobin under different conditions

| 温度<br>Temperature/℃ | pH 值<br>pH value | 水解动力学方程<br>Kinetic equation  | 决定系数<br>Decisive factor ( $R^2$ ) | 水解反应<br>速率常数 $k$ | 半衰期<br>$T_{0.5}$ /天 | 降解水平<br>Degradation level <sup>[19]</sup> |
|---------------------|------------------|------------------------------|-----------------------------------|------------------|---------------------|-------------------------------------------|
| 20                  | 11.0             | $C=0.0931\times10^{-0.009t}$ | 0.9069                            | 0.009            | 77.0                | Ⅱ                                         |
|                     | 12.0             | $C=0.0820\times10^{-0.085t}$ | 0.9690                            | 0.085            | 8.15                | I                                         |
|                     | 13.0             | $C=0.0739\times10^{-0.426t}$ | 0.9942                            | 0.426            | 1.63                | I                                         |
| 30                  | 9.0              | $C=0.1029\times10^{-0.005t}$ | 0.9993                            | 0.005            | 139                 | Ⅲ                                         |
|                     | 10.0             | $C=0.0962\times10^{-0.008t}$ | 0.9995                            | 0.008            | 86.6                | Ⅱ                                         |
|                     | 11.0             | $C=0.0965\times10^{-0.161t}$ | 0.9862                            | 0.161            | 4.30                | I                                         |
|                     | 12.0             | $C=0.1111\times10^{-1.076t}$ | 0.9033                            | 1.076            | 0.644               | I                                         |
|                     | 13.0             | $C=0.1012\times10^{-6.452t}$ | 0.9943                            | 6.452            | 0.107               | I                                         |
| 40                  | 9.0              | $C=0.1012\times10^{-0.015t}$ | 0.9572                            | 0.015            | 46.2                | Ⅱ                                         |
|                     | 10.0             | $C=0.1005\times10^{-0.026t}$ | 0.9986                            | 0.026            | 26.7                | I                                         |
|                     | 11.0             | $C=0.0957\times10^{-0.690t}$ | 0.9921                            | 0.690            | 1.00                | I                                         |
|                     | 12.0             | $C=0.0883\times10^{-1.155t}$ | 0.9585                            | 1.155            | 0.600               | I                                         |
|                     | 13.0             | $C=0.0945\times10^{-34.26t}$ | 0.9836                            | 34.26            | 0.020               | I                                         |
| 50                  | 9.0              | $C=0.0948\times10^{-0.018t}$ | 0.9774                            | 0.018            | 38.5                | Ⅱ                                         |
|                     | 10.0             | $C=0.0944\times10^{-0.212t}$ | 0.9930                            | 0.212            | 3.27                | I                                         |
|                     | 11.0             | $C=0.0998\times10^{-1.238t}$ | 0.9914                            | 1.238            | 0.560               | I                                         |
|                     | 12.0             | $C=0.1029\times10^{-5.909t}$ | 0.9942                            | 5.909            | 0.117               | I                                         |
|                     | 13.0             | $C=0.0717\times10^{-52.73t}$ | 0.9448                            | 52.73            | 0.013               | I                                         |

注:降解水平 I 易降解,Ⅱ中等降解,Ⅲ较难降解

由表 3 可知,根据《化学农药环境安全评价试验准则》<sup>[20]</sup>中农药水解特性等级划分,在 pH 9.0 缓冲液中,唑菌酯 30℃下较难水解,40℃和 50℃下中等降解;在 pH 10.0 缓冲液中,唑菌酯 30℃下中等降解,40℃和 50℃下均易水解;唑菌酯在 pH 12.0、13.0 缓冲液中均易水解。

在 pH 9.0~13.0 缓冲液中, $[\text{OH}^-]\gg[\text{H}^+]$ ,水解速率常数  $k$  可表示为  $k=k_{\text{B}}[\text{OH}^-]$  ( $k_{\text{B}}$  为碱催化反应速率常数)。对 pH 值和  $\lg k$  进行相关性分析,示于图 2。由图 2 可知,在 pH 9.0~13.0 范围内, $\lg k$  与 pH 值成线性正相关,唑菌酯水解反应为碱基催化反应,且温度越高,碱基催化反应速率常数越大。



50℃: $y=0.837\ 9x-9.183\ R^2=0.994\ 2$

40℃: $y=0.836\ 5x-9.596\ R^2=0.939\ 7$

30℃: $y=0.834\ 9x-10.05\ R^2=0.968\ 8$

20℃: $y=0.837\ 6x-10.376\ R^2=0.991\ 1$

图 2 pH 和  $\lg k$  之间的线性关系

Fig. 2 Linear correlation of pH value vs  $\lg k$

**2.3.2 光解动态** 由水解实验结果可知,唑菌酯在 30 ℃下,pH 7.0 缓冲液中几乎不降解,主要发生光解反应。唑菌酯在不同光解条件下的降解动态列于表 4。

表 4 在不同条件下,唑菌酯光解半衰期  
Table 4 Photolysis half-life of pyraoxystrobin under different conditions

| 光源<br>Light<br>source | 温度<br>Temperature/<br>℃ | 照度<br>Lllumination/<br>lx                      | 紫外强度<br>Intensity of<br>ultraviolet/<br>(μw/cm <sup>2</sup> ) | 动力学方程<br>Kinetic<br>equation | 决定系数<br>Decisive<br>factor<br>(R <sup>2</sup> ) | 光解反应<br>速率常数<br><i>k</i> | 半衰期<br><i>T</i> <sub>0.5</sub> /h | 降解水平<br>Degradation<br>level <sup>[19]</sup> |
|-----------------------|-------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|
| 氙灯光源                  | 30                      | 5.1×10 <sup>3</sup>                            | 160                                                           | $C=0.6183\times10^{-0.865t}$ | 0.9660                                          | 0.486                    | 1.43                              | I                                            |
|                       |                         | 1.08×10 <sup>4</sup>                           | 327                                                           | $C=0.5370\times10^{-0.865t}$ | 0.9818                                          | 0.865                    | 0.80                              | I                                            |
|                       |                         | 1.41×10 <sup>4</sup>                           | 463                                                           | $C=0.6747\times10^{-1.467t}$ | 0.9533                                          | 1.467                    | 0.47                              | I                                            |
| 自然光                   | 13~19                   | 2.40×10 <sup>4</sup> ~<br>5.21×10 <sup>4</sup> | 230~310                                                       | —                            | —                                               | —                        | >24                               | V                                            |

注:降解水平 I 易降解,V 难降解

由光解实验结果可知,室内模拟太阳光条件下,唑菌酯在 30 ℃、氙灯光强为 5.1×10<sup>3</sup>~1.41×10<sup>4</sup> lx、紫外强度为 160~463 μw/cm<sup>2</sup> 时,光解半衰期 *T*<sub>0.5</sub> 小于 3 h,易光解<sup>[20]</sup>,且光解反应速率随着光强和紫外强度增加而增加。室外自然光下,唑菌酯在 13~19 ℃、光强为 2.40×10<sup>4</sup>~5.21×10<sup>4</sup> lx、紫外强度为 230~310 μw/cm<sup>2</sup> 时,24 h 光解率小于 10%,光解半衰期 *T*<sub>0.5</sub> 大于 24 h,为难光解<sup>[20]</sup>。与光强最低的氙灯光源相比,室外自然光照度和紫外强度均高于室内氙灯,但光解反应速率反而更低。有研究表明<sup>[21-22]</sup>,温度升高,农药光解速率加快。在室外自然光照下,温度相对较低,导致光解速率下降。

3 产物分析

对唑菌酯和<sup>13</sup>C-唑菌酯水解 24 h 和光解 19 h 后的样品进行质谱分析,比对、筛选和推测其水解和光解产物及途径。

3.1 水解产物分析

在 50 ℃、pH 13.0 缓冲液中,唑菌酯与<sup>13</sup>C-唑菌酯水解 0、24 h 的总离子流图及其质谱图分别示于图 3 和图 4。对比唑菌酯水解 0 h 和 24 h 的总离子流图发现,水解 24 h 后唑菌酯的色谱峰消失,保留时间 3.1 min 处出现一个强色谱峰,其对应的质谱图中出现了 *m/z* 399.2 分子离子峰,推测可能是唑菌酯(*m/z* 413.2)丢失了 1 个甲基生成的。使用<sup>13</sup>C-唑菌酯在同样色谱条件下进行验证,通过对比<sup>13</sup>C-唑菌酯水解 0 h 和

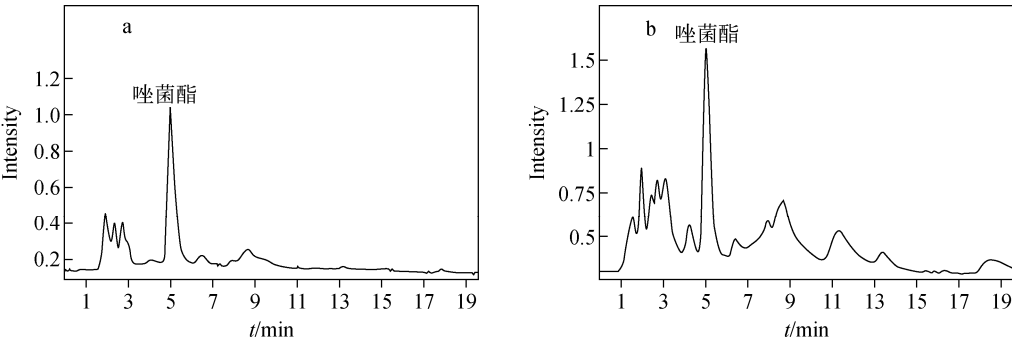
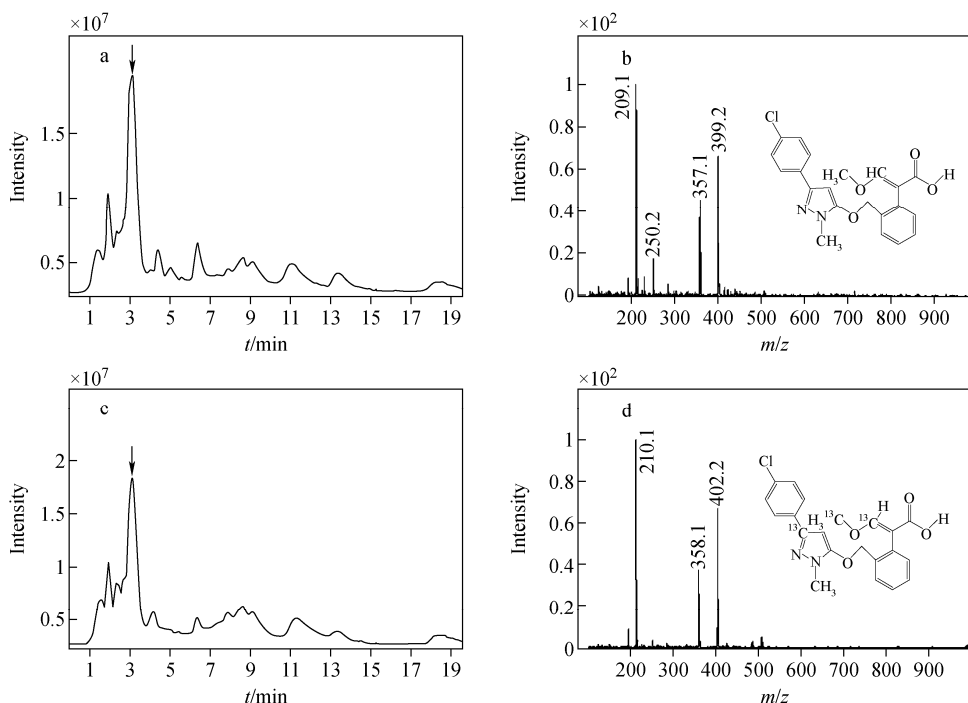


图 3 pH 13.0 缓冲液中唑菌酯(a)和<sup>13</sup>C-唑菌酯(b)水解 0 h 的总离子流质谱图  
Fig.3 Total ion chromatography of hydrolysis of pyraoxystrobin (a) and <sup>13</sup>C-pyraoxystrobin (b) in pH 13.0 for 0 h

24 h的总离子流图发现,保留时间 3.1 min 处色谱峰中出现了  $m/z$  402.2 分子离子峰,表明是 $^{13}\text{C}$ -唑菌酯( $m/z$  416.2)丢失了 1 个甲基

( $m/z$  14),且丢失的甲基为唑菌酯侧链上未标记的碳原子,由此推测侧链上的甲氧基由羟基取代是唑菌酯水解反应的主要途径,示于图 5。



注:a. 唑菌酯水解 24 h 的总离子流图;b. 图 a 中箭头所指目标峰的质谱图;

c.  $^{13}\text{C}$ -唑菌酯水解 24 h 的总离子流图;d. 图 c 中箭头所指目标峰质谱图

图 4 50 °C、pH 13.0 缓冲液中唑菌酯和 $^{13}\text{C}$ -唑菌酯水解 24 h 的总离子流图和质谱图

Fig. 4 TIC and MS of hydrolysis of pyraoxystrobin and  $^{13}\text{C}$ -pyraoxystrobin in pH 13.0, 50 °C for 24 h

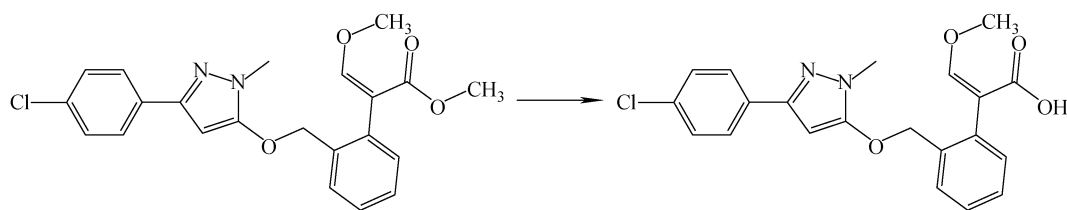


图 5 唑菌酯的水解途径

Fig. 5 Hydrolyses analysis of pyraoxystrobin

### 3.2 光解产物分析

唑菌酯与 $^{13}\text{C}$ -唑菌酯光解 0 h、19 h 的总离子流图分别示于图 6 和图 7。由图可知,光解 19 h 后唑菌酯色谱峰消失,保留时间为 1.5~4.5 min 处则出现了一系列色谱峰,可能为光解产物。为定性分析光解产物,分别使用唑菌酯和 $^{13}\text{C}$ -唑菌酯在同样条件下进行光解反应。对比唑菌酯和 $^{13}\text{C}$ -唑菌酯光解 19 h、保留时间为 1.5~4.5 min 的系列色谱峰的质谱图发现,

保留时间为 2.3 min 的色谱峰质谱图中,唑菌酯光解出现了  $m/z$  395.1 分子离子峰,而 $^{13}\text{C}$ -唑菌酯光解则出现了  $m/z$  398.2 分子离子峰,推测唑菌酯( $m/z$  413)和 $^{13}\text{C}$ -唑菌酯( $m/z$  416)可能在光解过程中发生了脱水( $m/z$  18)反应形成吡唑( $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ),可能的的光解途径示于图 8。反应中出现的其他色谱峰,其唑菌酯和 $^{13}\text{C}$ -唑菌酯的质谱图中未出现差异性离子峰,有待进一步研究。

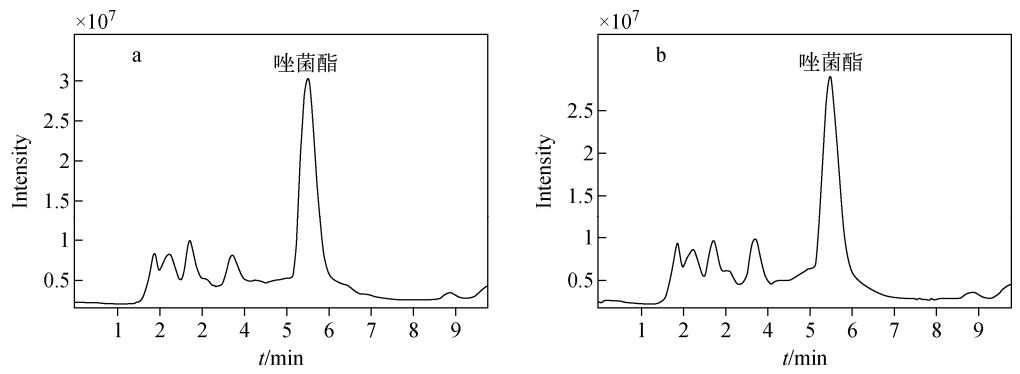
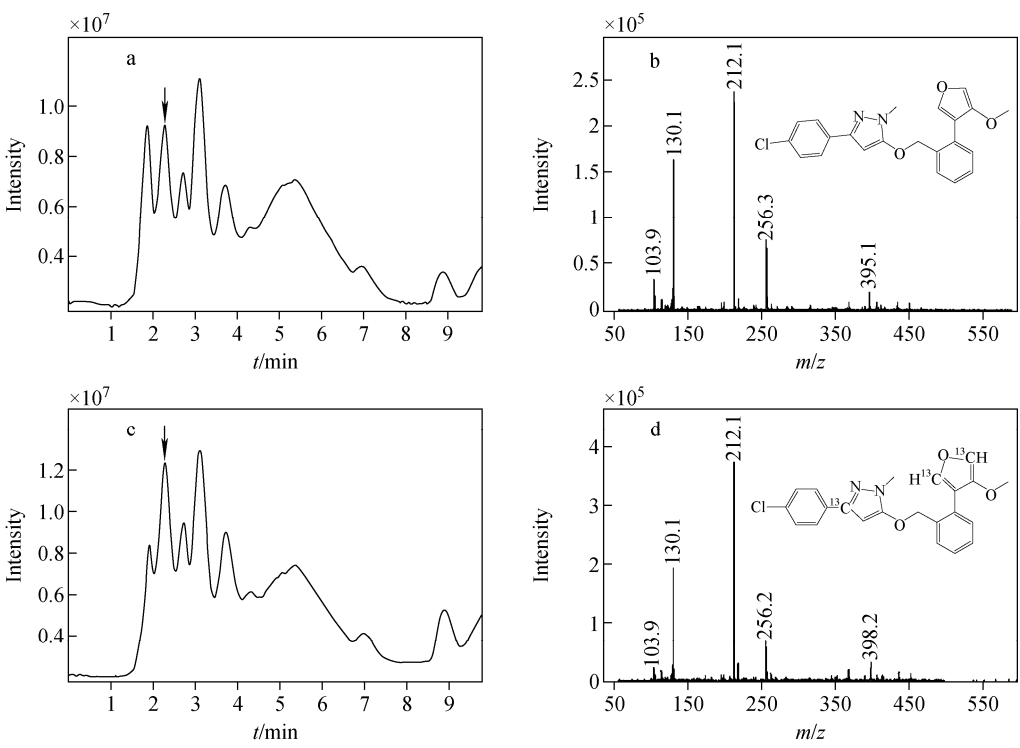


图 6 pH 7.0 缓冲液中唑菌酯(a)和 $^{13}\text{C}$ -唑菌酯(b)光解 0 h 的总离子流图  
Fig. 6 TIC of photolysis of pyraoxystrobin (a) and  $^{13}\text{C}$ -pyraoxystrobin (b) in pH 7.0 for 0 h



注:a. 唑菌酯光解 19 h 的总离子流图;b. 图 a 中箭头所指目标峰质谱图;  
c.  $^{13}\text{C}$ -唑菌酯光解 19 h 的总离子流图;d. 图 c 中箭头所指目标峰质谱图  
图 7 pH 7.0 缓冲液中唑菌酯和 $^{13}\text{C}$ -唑菌酯氙灯下光解 19 h 总离子流图和质谱图  
Fig. 7 TIC and MS of photolysis of pyraoxystrobin and  $^{13}\text{C}$ -pyraoxystrobin  
in pH 7.0 under the xenon lamp for 19 h

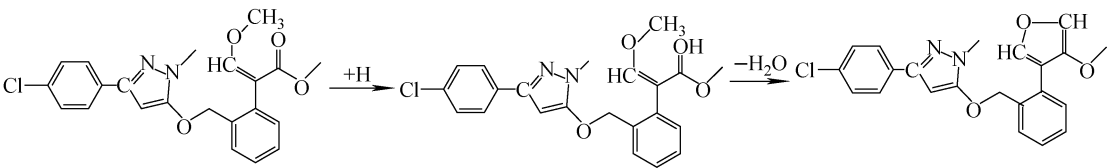


图 8 唑菌酯的光解途径  
Fig. 8 Photolysis analysis of pyraoxystrobin

## 4 结论

唑菌酯在不同温度和 pH 值下的水解符合一级动力学方程,水解速率随着温度升高和 pH 值增大而加快。唑菌酯在 pH 7.0 缓冲液中光解动态符合一级动力学方程。室内模拟太阳光、30 ℃下,唑菌酯易光解,光解反应速率随着光强和紫外强度增加而增加。室外自然光、13~19 ℃下,唑菌酯难光解。

采用质谱分析唑菌酯和  $^{13}\text{C}$ -唑菌酯水解及光解产物,推测唑菌酯水解过程可能是未标记 C 原子上的酯键断裂脱去 1 个烷基后加氢,形成 (*E*)-2-[2-[[3-(4-氯苯基)-1-甲基-1H-吡唑-5-氧基]甲基]苯基]-3-甲氧基丙烯酸( $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_4$ ),光解过程可能是未标记 C 原子上的羰基加氢、脱水后成环形成 3-(4-氯苯基)-5-[[2-(4-甲氧基呋喃-3-基)苯基]甲氧基]-1-甲基-1H-吡唑( $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_3$ )。本工作对唑菌酯的水解和光解做了初步探讨,水解、光解产物及其过程确证还有待进一步研究。

## 参考文献:

- [1] FENNER K, CANONICA S, WACKETT L, ELSNER M. Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities[J]. Science, 2013, 341(6 147): 752-758.
- [2] 王未,黄从建,张满成,周庆,李爱民. 我国区域性水体农药污染现状研究分析[J]. 环境保护科学, 2013(5): 5-9.  
WANG Wei, HUANG Congjian, ZHANG Mancheng, ZHOU Qing, LI Aimin. Study and analysis on the status quo of pesticide pollution in regional waters in China[J]. Environmental Protection Science, 2013(5): 5-9(in Chinese).
- [3] STEHLE S, SCHULZ R. Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015, 112(18): 5 750-5 755.
- [4] 刘训悦,阚登蕾,丁兴成. 新型杀菌剂唑菌酯吡唑环 $^{14}\text{C}$ 标记合成和鉴定[J]. 化学学报, 2011, 69(12): 1 445-1 449.  
LIU Xunyue, KAN Denglei, DING Xingcheng. Synthesis and identification of a novel fungicide pyraoxystrobin pyrazole ring  $^{14}\text{C}$ [J]. Journal of Chemistry, 2011, 69(12): 1 445-1 449(in Chi-

nese).

- [5] 王丽,李宝聚,向文胜,石延霞,刘长令. 唑菌酯对黄瓜白粉病的防治效果[J]. 农药, 2008, 47(5): 378-380.  
WANG Li, LI Baoju, XIANG Wensheng, SHI Yanxia, LIU Changling. Control effect of pyraoxystrobin on cucumber powdery mildew[J]. Pesticide, 2008, 47(5): 378-380(in Chinese).
- [6] 王丽,石延霞,李宝聚,刘长令,向文胜. 唑菌酯对 8 种蔬菜病原菌的生物活性[J]. 农药报, 2009, 10(4): 417-422.  
WANG Li, SHI Yanxia, LI Baoju, LIU Changling, XIANG Wensheng. Biological activity of pyraoxystrobin on eight vegetable pathogens[J]. Journal of Agricultural Pharmacy, 2009, 10(4): 417-422(in Chinese).
- [7] 乔桂双,王文桥,韩秀英,张小凤,马志强,刘长令. 20% 唑菌酯悬浮剂对黄瓜霜霉病的作用方式[J]. 农药学报, 2009, 11(3): 312-316.  
QIAO Guishuang, WANG Wenqiao, HAN Xiuying, ZHANG Xiaofeng, MA Zhiqiang, LIU Changling. Effect of twenty percent pyraoxystrobin suspension on cucumber downy mildew[J]. Journal of Agricultural Pharmacy, 2009, 11(3): 312-316(in Chinese).
- [8] 李森,刘长令,李志念,李林,张弘,司乃国. 唑菌酯(pyraoxystrobin)的合成与性能研究[J]. 华北农学报, 2011, 26(增刊): 6 972.  
LI Miao, LIU Changling, LI Zhinian, LI Lin, ZHANG Hong, SI Naiguo. Synthesis and properties of pyraoxystrobin[J]. North China Agricultural Journal, 2011, 26(Suppl): 6 972(in Chinese).
- [9] 韦春晟,廖雪,鲍清. 唑菌酯原药大鼠致畸毒性试验[J]. 农药, 2016, 55(10): 760-761.  
WEI Chunxian, LIAO Xue, BAO Qing. Teratogenic toxicity test of pyraoxystrobin[J]. Pesticide, 2016, 55(10): 760-761(in Chinese).
- [10] LIU X Y, YE Q F, KAN D L, ZHANG Z, DING X C. Synthesis of carbon-14 labeled pyraoxystrobin, a novel fungicide[J]. Journal of Labelled Compounds and Radio Pharmaceuticals, 2011, 54(13): 780-782.
- [11] 刘训悦,丁兴成,徐向红,陈夏. 不同环境因子及施药量对土壤中唑菌酯残留的影响[J]. 核农学报, 2012, 26(2): 348-351.  
LIU Xunyue, DING Xingcheng, XU Xianghong,

- CHEN Xia. Effects of different environmental factors and application rates on the residues of pyraoxystrobin in soil[J]. Journal of Nuclear Agriculture, 2012, 26(2): 348-351(in Chinese).
- [12] 陈夏.  $^{14}\text{C}$ -标记唑菌酯在靶标作物中的行为和代谢研究[D]. 杭州:浙江大学, 2013.
- [13] YANG T L, XU C, LIU X Y, CHEN X, ZHANG J B, DING X C. Fate of a novel strobilurin fungicide pyraoxystrobin in flooded soil[J]. Environmental Science: Processes and Impacts, 2014, 16(6): 1 495-1 500.
- [14] 刘训悦. 新型杀菌剂唑菌酯的 $^{14}\text{C}$ 标记合成及其在土壤中的环境行为与归趋研究[D]. 杭州:浙江大学, 2014.
- [15] LIU X, WU H, HU T, CHEN X, DING X C. Adsorption and leaching of novel fungicide pyraoxystrobin on soils by  $^{14}\text{C}$  tracing method[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2018, 190(2): 86.
- [16] CHEN L, SONG Y F, TANG B H, SONG X Y, YANG H R, LI B Y, ZHAO Y, HUANG C T, HAN X, WANG S Y, LI Z L. Aquatic risk assessment of a novel strobilurin fungicide: a microcosm study compared with the species sensitivity distribution approach[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 12: 418-427.
- [17] LI H, YU S, CAO F, WANG C G, ZHENG C Q, LI X F, QIU L H. Developmental toxicity and potential mechanisms of pyraoxystrobin to zebrafish (*Danio rerio*)[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 151: 1-9.
- [18] 张海科, 刘秀峰, 范志金. 摇瓶法结合 HPLC 测定新杀菌剂唑菌酯的正辛醇-水分配系数[J]. 安全与环境学报, 2008, 2: 5-7.
- ZHANG Haike, LIU Xiufeng, FAN Zhijin. Determination of *n*-octanol-water partition coefficient of new fungicide pyraoxystrobin by shake flask method combined with HPLC[J]. Journal of Safety and Environment, 2008, 2: 5-7(in Chinese).
- [19] NY/T788—2004 农药残留试验准则, 中华人民共和国农业行业标准[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- [20] GB/T31270.1—2014 化学农药环境安全评价实验准则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [21] ZHANG T L, PAN G, ZHOU Q. Temperature effect on photolysis decomposing of perfluorooctanoic acid[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 42: 126-133.
- [22] 吴祥为, 花日茂, 汤锋, 李学德, 操海群, 岳永德. 毒死蜱在水溶液中的光化学降解[J]. 应用生态学报, 2006, 17(7): 1 301-1 304.
- WU Xiangwei, HUA Rimao, TANG Feng, LI Xuede, CAO Haiqun, YUE Yongde. Photochemical degradation of chlorpyrifos in aqueous solution[J]. Journal of Applied Ecology, 2006, 17(7): 1 301-1 304(in Chinese).