

文章编号: 1672-6987(2008)03-0210-03

气质联用法测定甲基毒死蜱的水解速率

朱杰丽¹, 范志先^{2*}, 沈翠丽², 丁宁², 赵文英²

(1. 浙江省林产品质量检测站, 浙江 杭州 310023; 2. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 采用室内模拟试验, 探讨了不同温度、pH 值对甲基毒死蜱水解速率的影响。气质联用法测定结果表明, 甲基毒死蜱的水解速率受水温和 pH 值影响较大, 随着水温和 pH 值的升高, 水解速率加快。水体 pH 值的变化对水解速率的影响要比温度大。甲基毒死蜱的主要水解产物为 3, 5, 6-三氯-2-羟基吡啶。

关键词: 甲基毒死蜱; 水解速率; 气质联用仪

中图分类号: O 657.7⁺ 1 **文献标识码:** A

Determination of Hydrolysis Rate for Methylchlorpyrifos by GC-MS

ZHU Jie-li¹, FAN Zhi-xian², SHEN Cui-li², DING Ning², ZHAO Wen-ying²

(1. Zhejiang Test Station of Forest Product, Hangzhou 310023, China;

2. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effects of temperature and pH on hydrolysis rate of methylchlorpyrifos were studied by GC-MS. The results indicated that hydrolysis rate of methylchlorpyrifos was significantly affected by temperature and pH value. The higher temperature and bigger pH value, the more rapidly methylchlorpyrifos hydrolyzed. The effect of pH on hydrolysis rate was more significant than that of temperature. 3, 5, 6-trichloro-2-hydroxypyridine is the primary product in hydrolysis of methylchlorpyrifos.

Key words: methylchlorpyrifos; hydrolysis rate; GC-MS

甲基毒死蜱是一种广谱、高效、非内吸型有机磷杀虫、杀螨剂^[1]。有关该农药在水环境中降解的研究已有报道^[2], 但目前采用气质联用法测定其水解速率, 同时对降解产物进行鉴定的工作还未见报道。为进一步明确甲基毒死蜱在水环境中的降解、转化情况, 正确评价其环境安全性, 本工作研究了水体 pH 值和温度变化对甲基毒死蜱水解速率的影响, 以便为评价甲基毒死蜱的环境行为提供充分的科学依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丙酮、石油醚(60~90℃), 均为分析纯, 用前

重蒸馏; 无水硫酸钠, 分析纯, 用前 650℃灼烧 4 h^[3]; 二级水; 甲基毒死蜱标准样品, 含量 99%, 美国 Dow AgroSciences 公司。

pH 5.0, 7.0, 9.0 的标准缓冲溶液的配制参见参考文献[4]。

GC-MS 17A-QP 5000 气相色谱-质谱联用仪, 日本岛津公司。色谱柱: DB-1 弹性石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 柱箱温度 80℃, 保持 1 min, 15℃·min⁻¹ 升温至 260℃, 保持 2 min; 进样口温度 280℃; GC-MS 接口温度 280℃; 载气为高纯 He(20 mL·min⁻¹); 不分流进样; 进样时间 1 min; 进样量 1 μL; 电离方式 EI; 选择离子监测方式(SIM); 选择监测离子(*m/z*):

286, 125; 溶剂切割时间 5.50 min; 记录时间 6.5 min; 质谱结束时间 15 min; 2FA- II型真空旋转浓缩器; 高压灭菌锅; 恒温培养箱。

1.2 甲基毒死蜱水解试验

取 1 L 容量瓶, 加入 4 mL 质量浓度为 $500 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 甲基毒死蜱标准溶液, 缓冲溶液配制成质量浓度为 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的甲基毒死蜱溶液, 置于恒温培养箱^[5-8]。

1.3 水样预处理

量取 100 mL 水于分液漏斗中, 加石油醚 50 mL 两次, 液液分配, 收集石油醚相, 合并, 减压浓缩, 用 10 mL 石油醚定容, 上机测定^[9]。

1.4 水解产物的提取、鉴定

称取约 0.5 g 甲基毒死蜱溶于 100 mL 二级水中(加入少量丙酮以提高甲基毒死蜱的溶解度)。将此溶液放入 25 °C 的恒温箱中, 10 d 后量取 20 mL 溶液于分液漏斗中, 加石油醚 20 mL × 2 萃取, 合并石油醚相, 萃取溶液加无水 Na_2SO_4 脱水, 然后加入 3 滴 25% 癸醇, 在 38 °C 水浴中减压浓缩近干, 用氮吹仪吹干, 用 1 mL 石油醚定容, 供 GC-MS 检测。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线、最小检出量和添加回收试验

2.1.1 甲基毒死蜱标准曲线

采用标准曲线法进行定量分析。在 SIM 方式下, 以丙酮及 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲基毒死蜱标准溶液建立标准曲线。以峰面积 Y 和进样量 X (ng) 作图, 得到直线回归方程 $Y = 4764 + 255192X$, $r = 0.9965$ 。以定量表进行水体样品中甲基毒死蜱含量的测定。

2.1.2 甲基毒死蜱最小检出量和添加回收试验

以产生 3 倍于噪声信号进入系统中甲基毒死蜱的质量作为最小检出量, 向水中添加质量浓度分别为 0.05, 0.5, 2.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基毒死蜱进行添加回收试验, 重复 3 次, 计算平均回收率和相对标准偏差(RSD)。甲基毒死蜱的最小检出量为 5×10^{-11} g, 最低检出质量浓度为 0.005 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。方法的准确度、精密度符合农药残留分析准则要求^[10], 甲基毒死蜱添加回收试验结果见表 1。

2.2 温度对甲基毒死蜱水解速率影响

把试验所测数据进行回归处理, 得到不同温度条件下的水解反应速率常数(k)及半衰期($t_{1/2}$)、

表 1 水中甲基毒死蜱的添加回收试验结果

Table 1 Recovery of methylchlorpyrifos in water

基质	添加浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	平均回 收率/%	相对标准偏 差 RSD/%
二级水	0.05	110.0, 95.8, 100.2	102.0	7.1
	0.5	98.0, 98.2, 100.7	98.9	1.5
	2	91.8, 86.2, 82.8	86.9	5.2

水解 99% 所需时间($t_{0.99}$), 测定结果见图 1 与表 2。甲基毒死蜱水解速率与温度有相关性, 水体温度越高, 其水解速率越快。在 pH 7.0 下, 15 °C 和 25 °C 时, 甲基毒死蜱的 $t_{1/2}$ 分别为 22.3 d 和 8.6 d; 而在 35 °C 时, 仅为 2.7 d。

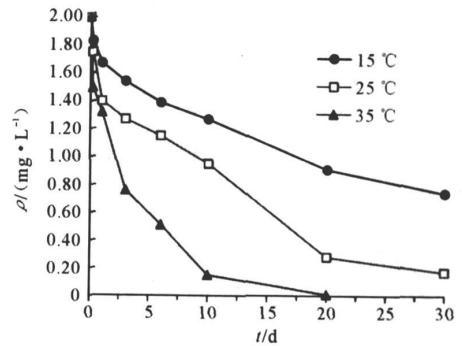


图 1 甲基毒死蜱在不同温度水体中的降解曲线 (pH 7.0)

Fig. 1 Degradation curves of methylchlorpyrifos at different temperatures in aqueous solution of pH 7.0

表 2 甲基毒死蜱在不同温度水体中水解动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for hydrolysis of methylchlorpyrifos at different temperatures

水体 pH	T / °C	$t_{1/2}$ / d	$t_{0.99}$ / d	$c_p = \frac{\rho}{\rho_0} e^{-kt}$ $\rho_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	k / d^{-1}	r
7.0	15	22.3	147.5	1.777 1	-0.031 1	-0.982 7
	25	8.6	56.7	1.768 9	-0.081 0	-0.987 1
	35	2.7	17.9	1.831 8	-0.256 2	-0.996 9

2.3 pH 值对甲基毒死蜱水解速率影响

在 25 °C 条件下, 不同 pH 值缓冲溶液中甲基毒死蜱的降解曲线见图 2, k , $t_{1/2}$ 等参数见表 3。水解曲线符合一级反应动力学方程。甲基毒死蜱在酸性和中性条件下相对稳定, 常温(25 °C)下, pH 5.0 时, $t_{1/2}$ 为 16.5 d, pH 7.0 时, 则为 8.6 d; 甲基毒死蜱在碱性条件下易降解, 在 25 °C, pH 9.0 时, $t_{1/2}$ 为 1.9 d。因此, 甲基毒死蜱在酸性和中性水环境中较碱性时稳定, 且半衰期 $t_{1/2}$ 随 pH 值增加而减小。

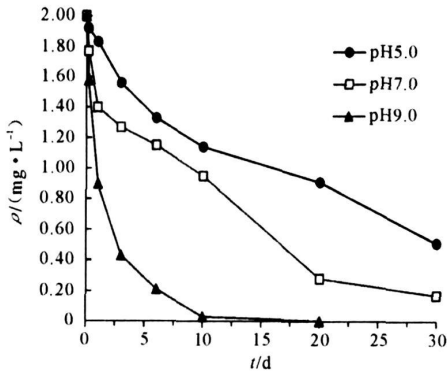


图2 甲基毒死蜱在不同 pH 水体中的降解曲线 (25 °C)

Fig. 2 Degradation curves of methylchlorpyrifos in various aqueous solutions at 25 °C

表 3 甲基毒死蜱在不同 pH 水体中水解动力学参数(25 °C)
Table 3 Kinetic parameters for hydrolysis of methylchlorpyrifos in various aqueous solutions at 25 °C

水体 pH	$t_{1/2}$ /d	$t_{0.99}$ /d	$\rho_t = \rho_0 e^{-kt}$		r
			$\rho_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	k / d^{-1}	
5.0	16.5	109.1	1.868 1	-0.042 1	-0.987 1
7.0	8.6	56.7	1.768 9	-0.081 0	-0.987 1
9.0	1.9	12.3	1.588 8	-0.373 1	-0.997 2

从表 2 和表 3 可知, 温度和 pH 值均对甲基毒死蜱水解有影响, 随着温度的升高和碱性的增强, 甲基毒死蜱的水解速率加快, 但水体 pH 的影响要相对大一些。

2.4 甲基毒死蜱的水解产物

水解产物提取浓缩后, 经 GC-MS 17A-QP5000 测定得 TIC 图(图 3)和质谱图(图 4)。经 NIST 质谱库检索确认 TIC 图中峰 1 为甲基毒死蜱的水解产物 3, 5, 6-三氯-2-羟基吡啶, 峰 2 为甲基毒死蜱。

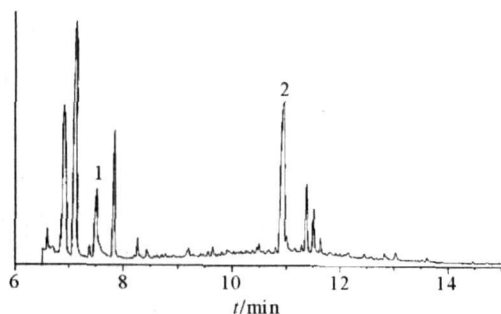


图3 水解产物总离子流图

Fig. 3 TIC of hydrolysis products

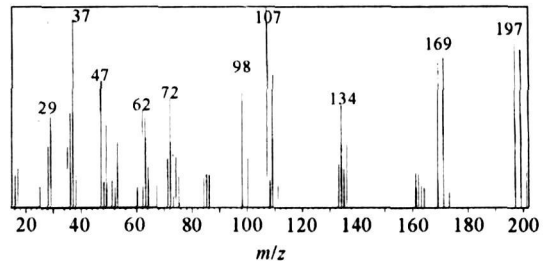


图4 水解产物 1 的质谱图

Fig. 4 EI mass spectrum of hydrolysis product 1

3 结 论

对甲基毒死蜱在水环境中的水解速率进行了测定。在避光条件下水解反应研究结果表明, 甲基毒死蜱在水中的降解速率与水体的 pH 值和温度有关。甲基毒死蜱在避光及酸性和中性水环境中相对稳定; 但从降解半衰期来看, 其水解速度较快, 因此, 可以说在自然水环境中, 甲基毒死蜱水解较明显。在碱性条件下, 甲基毒死蜱水解很快, 说明甲基毒死蜱在碱性水环境中, 水解是甲基毒死蜱的主要降解行为之一。甲基毒死蜱主要水解产物为 3, 5, 6-三氯-2-羟基吡啶。该化合物在水体中较稳定, 所以要研究甲基毒死蜱在碱性条件下的环境安全性, 还需对 3, 5, 6-三氯-2-羟基吡啶进行毒理学评价, 考虑其可能对生态环境的影响。

参 考 文 献

- [1] 熊英, 邓金保. 全球深受欢迎的 41 种农药及相关产品[J]. 世界农药, 2000, 22(6): 16-17.
- [2] JM PR. Chlorpyrifos methyl [C]. Rome, 1975.
- [3] 樊德方. 农药残留量分析与检测[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982.
- [4] 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.
- [5] 陈锡岭, 徐新民, 樊德方. 温度和 pH 值对雷克拉克水解速率的影响[J]. 农业环境保护, 1999, 18(6): 275-277.
- [6] 王一茹, 刘长武, 牛成玉, 等. 丁草胺在水体中的光解和稻田中归趋的研究[J]. 环境科学学报, 1996, 16(4): 475-480.
- [7] 朱忠林, 李伟, 单正军, 等. 吡虫啉的光解水解和土壤降解[J]. 农村生态环境, 1997, 13(4): 25-28.
- [8] 郑巍, 宣日成, 刘维屏. 新农药吡虫啉水解动力学和机理研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1): 101-104.
- [9] 石利利, 林玉锁, 徐亦钢, 等. 毒死蜱农药环境行为研究[J]. 土壤与环境, 2000, 9(1): 73-74.
- [10] 中华人民共和国农业部. NY/T 788 2004 农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.