

· 研究简报 ·

doi: 10.16801/j.issn.1008-7303.2022.0020

唑啞草酯的水解及光解特性

欧 将^{1,2}, 刘开林³, 滕玉婷³, 曾利红^{1,2},
张贵群^{1,2}, 聂春林^{1,2}, 欧晓明^{*,1,2}

(1. 湖南化工研究院 国家农药创制工程技术研究中心/湖南省农用化学品重点实验室, 长沙 410014; 2. 湖南化研院检测技术有限公司, 长沙 410014; 3. 湖南农业大学 植物保护学院, 长沙 410128)

摘要: 在实验室条件下, 采用高效液相色谱和高效液相色谱-串联质谱研究了唑啞草酯在不同条件下的水解和光解特性。结果表明: 在 pH 值分别为 4.0、7.0 和 9.0 的缓冲溶液中, 25 °C 时唑啞草酯的半衰期分别为 347、40.8 和 1.08 h, 50 °C 时则分别为 57.8、11.6 和 0.498 h, 均为易水解; 唑啞草酯在碱性条件下易水解, 酸性条件下水解较慢; 其水解速率随温度升高而升高, 温度效应系数为 2.18~6.00。在模拟太阳光氙灯辐射下, 唑啞草酯在缓冲溶液中的光解速率随其 pH 值的升高而加快, 在 pH 值为 8.0 时最短, 为 10.0 h; 唑啞草酯在自然水体中的光解速率依次为池塘水 > 稻田水 > 河水 > 纯水, 4 种条件下的半衰期分别为 5.17、7.79、8.56 和 38.5 h。唑啞草酯水解的主要产物是 **M2**(8-(2,6-二乙基-4-甲基苯基)-9-羟基-1,2,4,5-四氢吡啶 [1,2-d] [1,4,5]噁二氮杂卓-7-酮), 其降解机理主要是酯水解反应, **M2** 在光照条件下进一步降解, 表明光解为唑啞草酯降解的一个重要途径。研究结果可为唑啞草酯在水体中的环境行为及其环境安全性评价提供参考。

关键词: 唑啞草酯; 水解; 光解; 半衰期

中图分类号: O657.63; TQ457.2 文献标志码: A

Hydrolysis and photolysis characteristics of pinoxaden

OU Jiang^{1,2}, LIU Kailin³, TENG Yuting³, ZENG Lihong^{1,2},
ZHANG Guiqun^{1,2}, NIE Chunlin^{1,2}, OU Xiaoming^{*,1,2}

(1. National Engineering Research Center for Agrochemicals/Hunan Province Key Laboratory for Agrochemicals, Hunan Research Institute of Chemical Industry, Changsha 410014, China; 2. Hunan Research Institute of Chemical Industry Testing Technology Co., Ltd., Changsha 410014, China; 3. College of Plant Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: The hydrolytic and photolytic characteristics of pinoxaden under different conditions were investigated by high performance liquid chromatography (HPLC) and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) in laboratory conditions. The results showed that in the buffer solutions of pH 4.0, 7.0 and 9.0, the hydrolysis half-lives of pinoxaden were 347, 40.8 and 1.08 h at 25 °C, and were 57.8, 11.6 and 0.498 h at 50 °C, respectively, which classified it

收稿日期: 2021-08-16; 录用日期: 2021-12-17; 网络首发日期: 2022-03-01.

Received: August 16, 2021; Accepted: December 17, 2021; Published online: March 1, 2022.

URL: <https://doi.org/10.16801/j.issn.1008-7303.2022.0020>

<http://www.nyxxb.cn/cn/article/doi/10.16801/j.issn.1008-7303.2022.0020>

基金项目: 湖南省自然科学基金项目 (2019JJ50270).

Funding: Supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province (2019JJ50270).

第一作者 (First author): 欧将, bestjiang@foxmail.com. *通信作者 (Corresponding author): 欧晓明, xmouhn@163.com.

The authors declare that they have no competing interests.



as easily hydrolysis type. The hydrolysis of pinoxaden was rapid under alkaline conditions, but slowly under acidic conditions. The hydrolytic rate of pinoxaden increased with the increase of temperature, and the temperature effect coefficients ranged from 2.18 to 6.00. Under the irradiation of xenon simulated sunlight, the photo-degradation half-lives of pinoxaden in the buffer solutions were decreased with the increase of pH value, and the shortest was 10.0 h at pH of 8.0. The photolytic rates of pinoxaden in different natural water showed the following sequence: pond water > paddy water > river water > pure water, and the half-lives were 5.17, 7.79, 8.56 and 38.5 h, respectively. The main hydrolysis product of pinoxaden was **M2** (8-(2,6-diethyl-4-methyl-phenyl)-9-hydroxy-1,2,4,5-tetrahydro-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-one), and the main degradation mechanism was the hydrolyzation of the ester group. **M2** was further degraded under light conditions, indicating that photolysis was an important degradation way of pinoxaden. The results provided a scientific reference for the environmental behavior and safety assessment of pinoxaden in water environment.

Keywords: pinoxaden; hydrolysis; photolysis; half-life

唑啉草酯 (pinoxaden, 图式 1) 是由先正达公司研发的具有内吸传导性的一种新型苯基吡唑啉类除草剂, 主要通过抑制杂草乙酰辅酶 A 羧化酶 (acetyl CoA carboxylase) 阻碍叶面脂肪酸的合成, 破坏叶片细胞膜含脂结构导致杂草死亡, 主要登记用于防除麦类作物田一年生禾本科杂草^[1-2]。

农药的水解和光解作为农药环境化学行为的重要组成部分, 是评价农药对生态环境影响及其在环境中残留特性的重要指标^[3]。目前, 国内外对唑啉草酯的研究限于合成、药效和残留分析方面^[4-8], 有关其在溶液中的水解和光解特性的研究鲜有报道。农药残留专家联席会议 (JMPR) 指出^[9], 唑啉草酯在植物、水、土壤等环境介质中可发生降解, 其降解产物可达 20 余种, 其中在缓冲溶液中较稳定的水解产物有 **M2** (8-(2,6-二乙基-4-甲基苯基)-9-羟基-1,2,4,5-四氢吡唑 [1,2-d][1,4,5]噁二氮杂卓-7-酮) (图式 1)。Mcmanus等^[10]通过对欧洲各地农业场所浅层地下水样品的采集和监测, 发现地下水样中存在着唑啉草酯及包括 **M2** 在内的 7 种降解产物。笔者在前期采用高效液相色谱法建

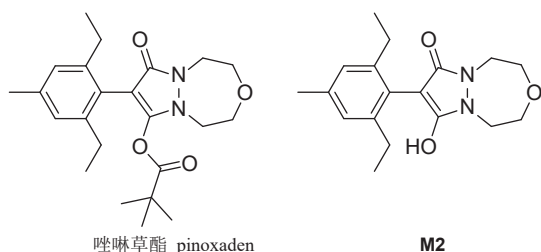
立了唑啉草酯在水和土壤中残留分析方法的基础上^[8], 采用室内模拟试验继续开展了唑啉草酯的水解和光解特性及其降解产物研究, 以期为该除草剂的正确使用及其环境安全性评价提供依据。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

主要仪器: LC-20AT 型高效液相色谱仪配二极管阵列检测器 (日本岛津公司); Aglient 1290 型高效液相色谱-G6470 型三重四极杆质谱联用仪 (美国安捷伦科技有限公司); AL204 型万分之一电子天平 (梅特勒-托利多仪器上海有限公司); XT5409-XPC150 型氙弧灯光稳定性试验箱 (杭州雪中炭); XT5107-IH250 型恒温恒湿培养箱 (杭州雪中炭); TA8134 型数字式照度仪 (苏州特安斯); UV-A 型紫外辐射照度计 (北京师范大学光电仪器厂); 916 型自动电位滴定仪 (瑞士万通中国); DDS-307A 型雷磁电导率仪 (上海仪电科学仪器); HQ-40d 型溶解氧测定仪 (美国哈希公司); 112S-3030CH 型立式压力蒸汽灭菌器 (日本三洋); SW-CJ-1D 型超净工作台 (浙江孚夏医疗科技); KQ-800B 型超声波清洗器 (江苏昆山市仪器公司); Elix3 Synergy UV-R 型超纯水仪 (美国 Millipore 公司)。

药剂和试剂: 唑啉草酯 (pinoxaden) 标准品, (纯度 98.3%, 沈阳化工研究院有限公司); 唑啉草酯代谢物 **M2** 标准品 (纯度 99.8%, 响水中山生物科技有限公司); 甲醇、乙腈 (色谱纯, 霍尼韦尔国际公司); 其余化学试剂均为分析纯; 纯水, 采



图式 1 唑啉草酯和 M2 结构式

Scheme 1 The structural formula of pinoxaden and M2

自实验室 Elix3 Synergy UV-R 超纯水仪制备。

1.2 试验体系

pH 值为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 和 9.0 的缓冲溶液根据文献方法^[11] 配制, 现配现用, 使用前灭菌并重新校准 pH 值。

河水、池塘水和稻田水分别采自湖南省长沙市雨花区黎托段浏阳河水、湖南农业大学附近教学基地 3 号塘和湖南省浏阳市普迹镇普泰村易家组水稻田。水样经中性滤纸过滤后测定 pH 值、电导率和溶解氧含量。供试水样的理化性质见表 1。

表 1 供试水样的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested water samples

水体 Water quality	pH 值 pH value	电导率 Conductivity/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	溶解氧 Dissolved oxygen/ (mg/L)
纯水 Pure water	6.260	4.60	9.18
河水 River water	6.844	271	12.64
池塘水 Pond water	8.003	250	13.77
稻田水 Paddy water	7.393	176	13.10

1.3 仪器分析条件

1.3.1 唑啉草酯检测方法 采用高效液相色谱 (HPLC) 法测定。Agilent extend C_{18} 色谱柱 ($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5.0 \mu\text{m}$), 柱温 $40 \text{ }^\circ\text{C}$; 流速 $1 \text{ mL}/\text{min}$; 进样量 $20 \mu\text{L}$; 流动相为 $V(\text{乙腈}) : V(0.1\% \text{ 磷酸水溶液}) = 62 : 38$; 检测波长 260 nm 。在此条件下, 唑啉草酯的保留时间约为 8.5 min 。

1.3.2 唑啉草酯代谢物 M2 检测方法 采用高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS) 法测定。色谱条件: Agilent Eclipse Plus C_{18} 色谱柱 ($50 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$, $1.8 \mu\text{m}$); 柱温 $35 \text{ }^\circ\text{C}$; 进样体积 $5 \mu\text{L}$; 流动相为 $0.1\% \text{ 甲酸水溶液 (A)}$ 与 $0.1\% \text{ 甲酸甲醇溶液 (B)}$ 的混合溶液, 流速 $0.4 \text{ mL}/\text{min}$, 采用梯度洗脱程序, 即 $0 \sim 4.9 \text{ min}$, $V(\text{A}) : V(\text{B}) = 80 : 20$; $5.0 \sim 5.5 \text{ min}$, $V(\text{A}) : V(\text{B}) = 10 : 90$; $5.6 \sim 7.0 \text{ min}$, $V(\text{A}) : V(\text{B}) = 80 : 20$ 。

质谱条件: 电喷雾离子源 (ESI⁺); 正离子多反应监测模式 (MRM); 离子喷雾电压 3500 V ; 雾化气压力 0.31 MPa ; 干燥气温度 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 流速 $5 \text{ L}/\text{min}$; 定性离子对 (m/z): $317.2/131.1$; 定量离子对 (m/z): $317.2/174.2$; 锥孔电压 135 V ; 碰撞能量均为 35 V 。在此条件下, M2 的保留时间为 3.5 min 。

1.4 水解试验

参照文献 [12] 方法进行。采用 pH 值分别为

4.0、7.0 和 9.0 的缓冲溶液配制质量浓度为 $10.0 \text{ mg}/\text{L}$ 的唑啉草酯供试溶液, 将其分装于具塞试管中, 分别置于 (25 ± 1) 和 $(50 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温恒湿培养箱中避光培养, 按表 2 所述的取样时间分别取样, 每次取两个平行样, 按照 1.3 节仪器分析条件同时检测唑啉草酯和 M2 的残留量。

表 2 唑啉草酯水解试验取样时间表

Table 2 Sampling time for hydrolysis test of pinoxaden

pH	温度 Temperature/ $^\circ\text{C}$	取样时间 Sampling time
4.0	25	0、3、7、11、15、19、23、30、42、51 d
	50	0、1、2、3、4、5、6、7、8 d
7.0	25	0、8、22、29、37、45、49、54、81、95、120、169、190、210 h
	50	0、4、8、18、21、24、28、32、42 h
9.0	25	0、0.5、0.75、1、1.25、1.5、1.75、2、3、4 h
	50	0、10、20、25、30、40、50、60、90、120 min

1.5 光解试验

参照文献 [13] 方法进行。采用 pH 值分别为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 和 8.0 的缓冲溶液以及纯水、河水、池塘水和稻田水配制质量浓度为 $10.0 \text{ mg}/\text{L}$ 的唑啉草酯供试溶液, 分装于具塞石英光解反应管中, 分成两组: 一组置于 $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ 、平均照度为 3840 lx 的氙弧灯光稳定性试验箱中进行光解试验; 一组置于 $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温恒湿培养箱中作黑暗对照。定期取样, 每次取两个平行样, 按照 1.3 节分析条件同时检测唑啉草酯和 M2 的残留量。

1.6 数据处理

所有试验数据采用 DPS 统计软件进行分析^[14]。

一级动力学方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$ 拟合唑啉草酯的水解和光解试验数据; 降解半衰期为 $t_{1/2} = \ln 2/k = 0.693/k$; 温度效应系数为 $Q = k_{(t+25)}/k_t$; 反应活化能为 $E_a = RT \ln(A/k)$ ^[15]。其中: C_t 为 t 时刻溶液中唑啉草酯残留的质量浓度 (mg/L); C_0 为唑啉草酯的初始质量浓度 (mg/L); k 为降解速率常数 (h^{-1}); k_t 为 t 温度条件下的速率常数 (h^{-1}); R 为气体常数 [$8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$]; T 为热力学温度 (K); A 为频率因子。

2 结果与讨论

2.1 唑啉草酯的水解特性

2.1.1 唑啉草酯的水解动力学 唑啉草酯的水解试验结果见表 3。可见, 唑啉草酯在不同 pH 值的

缓冲溶液中的浓度均随着培养时间的延长而逐渐降低, 水解动力学规律均符合一级动力学方程。25 °C 条件下, pH 值越高, 水解速率越快, 在 pH 值为 4.0、7.0 和 9.0 的缓冲溶液中, 其水解半衰期分别为 347、40.8 和 1.08 h; 而 50 °C 条件下其水解半衰期分别为 57.8、11.6 和 0.498 h。根据《化学农药环境安全评价试验准则》^[12], 唑啉草酯属于易水解类化合物。JMPR 报告^[9]指出在 25 °C

条件下, 唑啉草酯在 pH 值为 4.0、7.0 和 9.0 的缓冲溶液中的水解半衰期分别为 413、238 和 4.80 h, 50 °C 条件下则分别为 93.6、28.8 和 <4.80 h, 本研究结果与之存在一定差异, 分析原因可能由于不同缓冲溶液体系中特定离子如 Na⁺、H₂BO₃⁻、PO₄³⁻等浓度的不同, 影响唑啉草酯在缓冲溶液中的水解速率导致的。

表 3 唑啉草酯在不同 pH 值和不同温度条件下的水解动力学参数

Table 3 Hydrolytic kinetics parameters of pinoxaden under different pH and temperature

pH	温度 t/°C	动力学方程 Kinetic equation	决定系数 R ²	半衰期 t _{1/2} /h	活化能 E _a /(kJ/mol)	温度效应系数 Q
4.0	25	C _t = 10.12e ^{-0.002t}	0.9802	347	57.3	6.00
	50	C _t = 11.84e ^{-0.012t}	0.9264	57.8		
7.0	25	C _t = 9.53e ^{-0.017t}	0.9959	40.8	40.4	3.53
	50	C _t = 9.47e ^{-0.06t}	0.9902	11.6		
9.0	25	C _t = 9.07e ^{-0.64t}	0.9843	1.08	24.9	2.18
	50	C _t = 12.35e ^{-1.392t}	0.9652	0.498		

2.1.2 温度和 pH 值对唑啉草酯水解的影响 唑啉草酯水解速率可以用温度效应系数 Q 值来评价, Q 值越大, 反应越快。结果(表 3)表明, 唑啉草酯在 pH 值为 4.0、7.0 和 9.0 缓冲溶液中的 Q 值分别为 6.00、3.53 和 2.18, 温度对唑啉草酯的水解具有明显的影响, 且在酸性条件下其水解速率受温度的影响更大, 这与欧晓明等^[15]研究的硫脲醚(sulfoxime)的水解结果一致, 即温度越高, 分子在缓冲溶液中的运动速率越快, 导致反应体系的内能提高, 农药水解速率加快。

唑啉草酯水解反应的活化能 (E_a) 为 24.9~57.3 kJ/mol。在一定温度下, 有机化合物的反应活化能越大, 反应速率越慢^[16]。本研究中, 唑啉草酯的活化能随着缓冲溶液 pH 值的升高而变小, 表现为其在 pH 值为 4.0 的缓冲溶液中水解最慢, 在 pH 值为 9.0 的缓冲溶液中水解最快。反应活化能的大小同时反映了温度对反应速率常数 (k) 影响的程度, 一般活化能越高, 则随温度的升高其反应速率增加越快^[15], 与唑啉草酯的 Q 值随着 pH 值的增加而降低的结果是一致的。

2.2 唑啉草酯的光解特性

2.2.1 pH 值的影响 结果(表 4)表明, 在氙灯光照下, 唑啉草酯在缓冲溶液中的光解动力学规律符合一级动力学方程, 决定系数 R² 均在 0.9422 以上。唑啉草酯的光解速率随 pH 值升高而加快, 其

中以在 pH 值为 8.0 的条件下的光解速率最快, 是酸性 (pH 3.0) 条件下的 6.3 倍。在黑暗对照试验中, 唑啉草酯的水解速率随着 pH 值升高而显著加快, 在 pH 值为 3.0、4.0 和 5.0 的缓冲溶液中, 其降解主要以光解为主, 水解速率缓慢; 当 pH 值升高至 6.0、7.0 和 8.0 时, 唑啉草酯的水解速率显著加快, 在 pH 值为 8.0 时水解贡献率最高达 85.5%, 说明唑啉草酯在发生光解作用的同时, 水解作用也显著加快了其降解速率。程功等^[17]在研究丙炔氟草胺 (flumioxazin) 以及侯丽娜等^[18]在研究腐霉利 (procymidone) 在缓冲溶液中的光解时, 均发现碱性条件下的光解速率比中性和酸性条件下快, 并认为在碱性条件下是大量存在的·OH 加快了农药的光解反应。

表 4 唑啉草酯在不同缓冲溶液中的光解动力学参数

Table 4 Photolysis kinetics parameters of pinoxaden in different buffer solutions

pH	动力学方程 Kinetic equation	决定系数 R ²	半衰期 t _{1/2} /h
3.0	C _t = 10.21e ^{-0.011t}	0.9422	63.0
4.0	C _t = 10.04e ^{-0.011t}	0.9617	63.0
5.0	C _t = 10.33e ^{-0.014t}	0.9582	49.5
6.0	C _t = 10.44e ^{-0.013t}	0.9594	53.3
7.0	C _t = 10.18e ^{-0.028t}	0.9939	24.8
8.0	C _t = 9.54e ^{-0.069t}	0.9925	10.0

2.2.2 自然水体的影响 结果(表5)表明,在氙灯光照下,初始质量浓度为 10.0 mg/L 的唑啉草酯,在纯水、河水、池塘水和稻田水 4 种水体中的光解动力学规律均符合一级动力学方程,其光解速率从高到低依次为:池塘水>稻田水>河水>纯水,光解半衰期分别为 5.17、7.79、8.56 和 38.5 h。

表 5 唑啉草酯在自然水体中的光解动力学参数

Table 5 Photolysis kinetics parameters of pinoxaden in natural water

水体 Water quality	动力学方程 Kinetic equation	决定系数 R^2	半衰期 $t_{1/2}/h$
纯水 Pure water	$C_t = 10.72e^{-0.018t}$	0.9872	38.5
河水 River water	$C_t = 10.43e^{-0.081t}$	0.9782	8.56
池塘水 Pond water	$C_t = 11.85e^{-0.134t}$	0.9828	5.17
稻田水 Paddy water	$C_t = 11.54e^{-0.089t}$	0.9636	7.79

不同自然水体对光能的吸收和传导能力不同导致农药光解速率存在差异^[19],纯水因电导率最小、溶解性物质的含量最低以及对光的传导阻碍作用小而可加快农药的光解^[20]。而本研究中唑啉草酯在纯水中的光解速率最慢,与邹雅竹等^[21]研究咪鲜胺(prochloraz)在纯水中的光解结果基本一致。根据表1中供试水样的理化性质数据可知,唑啉草酯的光解速率大小与自然水体的 pH 值大小一致,即依次为池塘水>稻田水>河水>纯水,且与不同自然水体中溶解氧的含量存在正相关关系,其中溶解在池塘水中的空气中的分子态氧最多,为 13.77 mg/L。溶解氧对农药的光解同时存在光氧化作用和氧化淬灭作用,溶解氧浓度越高,其作用效率越强,表观光解速率的变化就是两者作用竞争的结果^[22]。由此推测唑啉草酯的光氧化作用效率高于氧化淬灭作用,从而加快了其光解速率。

2.3 唑啉草酯降解产物的测定

唑啉草酯施入环境中后,其降解产物可达 20 余种,其中 M2 为主要降解产物^[9]。因此,本研究采用 HPLC-MS/MS 法同时检测了唑啉草酯水解和光解样品中 M2 的残留量。

以唑啉草酯在 25 °C、pH 值为 7.0 的缓冲溶液中的水解和光解为例:随着唑啉草酯水解时间的推移,降解产物 M2 在缓冲溶液中的含量不断增加,且 M2 未进一步发生水解,表明唑啉草酯的主要水解产物是 M2(图1)。缓冲溶液的 pH 值升高,导致·OH 的量增加,从而加速了唑啉草酯的酯基水解为烯醇中间体,生成 M2(图2)。而随着唑啉草酯光解时间的延长,缓冲溶液中 M2 的含

量呈现先增加后逐渐减少的趋势(图3),表明光解是唑啉草酯降解的一个重要途径。JMPR 报告^[9]和欧洲食品安全局(EFSA)报告^[23]均指出:在水解条件下唑啉草酯的主要降解产物为 M2,并且能够在溶液体系中稳定存在;而在氙灯光照条件下,唑啉草酯降解为 M2 后,会在溶液体系中进一步发生光解。本研究结果与之一致。

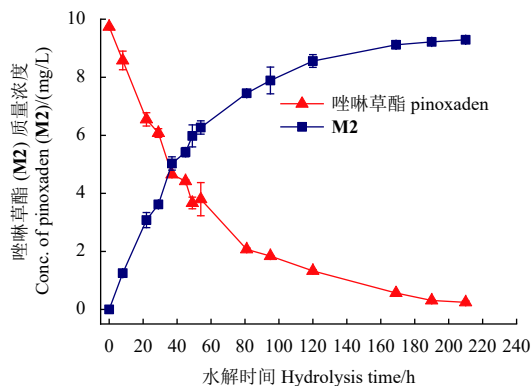


图 1 水解条件下唑啉草酯和 M2 随时间变化曲线 (pH 7.0, 25 °C)

Fig. 1 The variation curve of pinoxaden and M2 with time under hydrolysis conditions (pH 7.0, 25 °C)

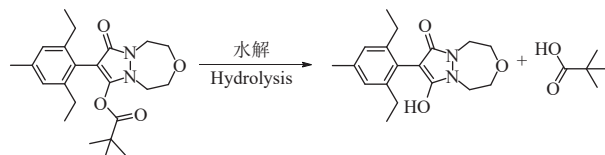


图 2 唑啉草酯降解为 M2 的反应

Fig. 2 Reaction of the degradation of pinoxaden to M2

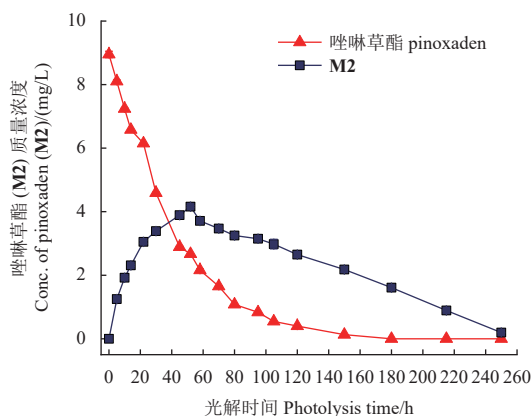


图 3 光解条件下唑啉草酯和 M2 随时间变化曲线 (pH 7.0, 25 °C)

Fig. 3 The variation curve of pinoxaden and M2 with time under photolysis conditions (pH 7.0, 25 °C)

3 结论

唑啉草酯的水解和光解均符合一级动力学方程。按照我国农药水解特性等级划分,唑啉草酯

属于易降解农药；其水解速率随反应温度的升高而加快；在碱性条件下啞啞草酯水解最快；其活化能与缓冲溶液的 pH 值呈显著负相关，温度效应系数随缓冲溶液 pH 值的升高而减小，表明酸性条件下其水解速率受温度影响更大。

在模拟太阳光氙灯辐射下，啞啞草酯在自然水体中的光解速率由快到慢依次为：池塘水>稻田水>河水>纯水，光解速率差异与水体中的 pH 值和溶解氧含量有关；在缓冲溶液中的光解速率随着 pH 值的升高而加快。啞啞草酯在缓冲溶液中水解的主要产物是 **M2** (8-(2,6-二乙基-4-甲基苯基)-9-羟基-1,2,4,5-四氢吡啶 [1,2-d][1,4,5]噁二氮杂卓-7-酮)，其降解机理为酯的水解反应；在光解条件下 **M2** 会进一步发生降解，说明光解是啞啞草酯的重要降解途径。要系统评价啞啞草酯在环境中使用的安全性，还需要对其在代表性农耕土壤中的光解、滞留、迁移和吸附性等环境归趋以及其水解和光解产生的代谢物在生态毒理学效应等方面进一步研究。

参考文献 (References):

[1] MUEHLEBACH M, BOEGER M, CEDERBAUM F, et al. Aryldiones incorporating a [1,4,5]oxadiazepane ring. Part I: discovery of the novel cereal herbicide pinoxaden[J]. *Bioorg Med Chem*, 2009, 17(12): 4241-4256.

[2] MUEHLEBACH M, CEDERBAUM F, CORNES D, et al. Aryldiones incorporating a [1,4,5]oxadiazepane ring. Part 2: chemistry and biology of the cereal herbicide pinoxaden[J]. *Pest Manag Sci*, 2011, 67(12): 1499-1521.

[3] 刘维屏. 农药环境化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

LIU W P. Pesticide environmental chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

[4] 王晓霞, 姬鹏燕, 魏万磊, 等. 啞啞草酯合成的研究进展[J]. *农药*, 2018, 57(8): 547-550.

WANG X X, JI P Y, WEI W L, et al. The research progress of synthesis of pinoxaden[J]. *Agrochemicals*, 2018, 57(8): 547-550.

[5] ABDEL-WAHAB S I Z, AIOUB A A A, SALEM R E M E, et al. Electrophoretic banding patterns of protein induced by pinoxaden, tribenuron-methyl, and pyroxsulam herbicides in wheat leaves (*Triticum aestivum* L.)[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2021, 28(23): 30077-30089.

[6] MUHAMMAD M, JAN M R, SHAH J, et al. Evaluation and statistical analysis of the modified QuEChERS method for the extraction of pinoxaden from environmental and agricultural samples[J]. *J Anal Sci Technol*, 2017, 8(1): 1-10.

[7] 吴绪金, 李萌, 宋彦, 等. 小麦中啞啞草酯及其代谢物残留检测与膳食摄入评估[J]. *农药*, 2021, 60(5): 352-356.

WU X J, LI M, SONG Y, et al. Determination of pinoxaden and its metabolite in wheat and risk assessment for dietary residue intake[J]. *Agrochemicals*, 2021, 60(5): 352-356.

[8] 欧将, 刘开林, 欧晓明, 等. 高效液相色谱法测定水和土壤中的啞啞草酯残留量[J]. *农药*, 2020, 59(12): 901-905.

OU J, LIU K L, OU X M, et al. Determination of pinoxaden residues in water and soil by HPLC[J]. *Agrochemicals*, 2020, 59(12): 901-905.

[9] Joint Meeting on Pesticide Residues. Pesticide Residue in Food 2016 Report[R/OL]. Rome: 2016. [2021-10-13]. <https://www.fao.org/3/i6585e/i6585e.pdf>.

[10] MCMANUS S, PAYVANDI S, SWEENEY P, et al. Regulatory groundwater monitoring: realistic residues of pinoxaden and metabolites at vulnerable locations[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 761: 143313.

[11] 楼书聪. 化学试剂配制手册[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 2002.

LOU S C. Chemical reagent preparation manual[M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 2002.

[12] 化学农药环境安全评价试验准则 第2部分 水解试验: GB/T 31270.2—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.

Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides-Part 2. Hydrolysis: GB/T 31270.2—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.

[13] 化学农药环境安全评价试验准则 第3部分 光解试验: GB/T 31270.3—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.

Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides-Part 3. Phototransformation: GB/T 31270.3—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.

[14] 唐启义, 冯明光. 实用统计分析及其DPS数据处理系统[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 648.

TANG Q Y, FENG M G. Practical statistical analysis and DPS data processing system[M]. Beijing: Science Press, 2002: 648.

[15] 欧晓明, 雷满香, 裴晖, 等. 新农药硫脲醚的水解研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(6): 2309-2315.

OU X M, LEI M X, PEI H, et al. Hydrolysis of novel insecticide sulfoxime in buffered solutions[J]. *J Agro Environ Sci*, 2007, 26(6): 2309-2315.

[16] 天津大学物理化学教研室. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992.

Physical Chemistry Teaching and Research Department of Tianjin University. Physical chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1992.

[17] 程功, 田宏哲, 刘娜, 等. 丙炔氟草胺的水解及光解特性研究[J]. *农药学报*, 2017, 19(5): 583-588.

CHENG G, TIAN H Z, LIU L, et al. Study on the photolytic and hydrolytic properties of flumioxazin[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2017, 19(5): 583-588.

[18] 侯丽娜, 孟鸽, 温勇, 等. 腐霉利的光解及水解特性研究[J]. *农药学报*, 2018, 20(3): 340-347.

HOU L N, MENG G, WEN Y, et al. Study on the photolysis and hydrolysis characteristics of procymidone[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2018, 20(3): 340-347.

[19] 花日茂, 李湘琼, 李学德, 等. 丁草胺在不同类型水中的光化学降解[J]. *应用生态学报*, 1999, 10(1): 57-59.

HUA R M, LI X Q, LI X D, et al. Photochemical degradation of butachlor in different water[J]. *Chin J Appl Ecol*, 1999, 10(1): 57-59.

[20] SHI Y H, LIAO M, KIYOTA H, et al. Kinetics of octachlorodipropyl ether photolysis in aqueous solution[J]. *J Pestic Sci*, 2015, 40(2): 49-54.

[21] 邹雅竹, 龚道新, 汪传刚. 啞啞草胺在不同pH溶液及3种水体中的光解[J]. *农药*, 2006, 45(6): 412-413.

ZOU Y Z, GONG D X, WANG C G. Prochloraz photodegradation at different pH values and in three different aqueous solutions[J]. *Agrochemicals*, 2006, 45(6): 412-413.

[22] HIRAHARA Y, UENO H, NAKAMURO K. Aqueous photodegradation of fenthion by ultraviolet B irradiation: contribution of singlet oxygen in photodegradation and photochemical hydrolysis[J]. *Water Res*, 2003, 37(2): 468-476.

[23] European Food Safety Authority. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance pinoxaden [EB/OL]. Parma: 2013. [2021-10-13]. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2013.3269>.