

常用缓冲溶液对解草唑水解的催化效应研究

林晶, 陈景文*, 张思玉, 蔡喜运, 乔显亮

(大连理工大学环境科学与工程系, 大连 116024)

摘要:研究了温度、pH 值以及常用缓冲溶液对解草唑水解的影响. 结果表明, 解草唑在不同 pH 值和温度下的水解遵循一级动力学反应, 其水解速率随着 pH 和温度的升高而增大. 利用 Bronsted 酸碱催化理论推导了所用缓冲溶液对解草唑水解的影响, 结果表明缓冲溶液对解草唑水解存在明显的催化作用, 加快了解草唑的水解速率. 而且不同缓冲盐体系的缓冲催化能力也不同, 同一缓冲盐体系在不同 pH 值条件下的缓冲催化能力也不同. 其中 pH = 7 的磷酸盐缓冲溶液表现出最大的催化作用. 通过建立基于缓冲因子校正的以温度和 pH 值为变量的方程, 预测了模拟天然水体中解草唑的水解半减期, 结果表明其水解半减期为 7 ~ 790 d. 液相色谱-质谱分析表明, 在碱性条件下 (pH 8 ~ 10), 解草唑通过乙酸乙酯基团水解生成解草唑酸.

关键词:解草唑; 水解; 缓冲催化; 降解机制

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)09-2542-06

Prediction of Common Buffer Catalysis in Hydrolysis of Fenchlorazole-ethyl

LIN Jing, CHEN Jing-wen, ZHANG Si-yu, CAI Xi-yun, QIAO Xian-liang

(Department of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The purpose of this study was to elucidate the effects of temperatures, pH levels and buffer catalysis on the hydrolysis of FCE. The hydrolysis of FCE follows first-order kinetics at different pH levels and temperatures. FCE hydrolysis rates are greatly increased at elevated pH levels and temperatures. The maximum contribution of buffer catalysis to the hydrolysis of FCE was assessed based on application of the Bronsted equations for general acid-base catalysis. The results suggest that the buffer solutions play an obvious catalysis role in hydrolysis of FCE and the hydrolysis rates of FCE are quickened by the buffer solutions. Besides, the buffer catalysis capacity of different buffer solutions is diverse, and the buffer catalysis capacity at different pH levels with the same buffer solutions is different, too. The phosphate buffer at pH = 7 shows the maximal buffer catalysis capacity. The hydrolysis rate constants of FCE as a function of temperature and pH, which were remedied by the buffer catalysis factor, were mathematically combined to predict the hydrolytic dissipation of FCE. The equation suggests that the hydrolysis half-lives of FCE ranged from 7 d to 790 d. Hydrolysis metabolites of FCE were identified by liquid chromatography-mass spectrometry. In basic conditions (pH 8-10), fenchlorazole was formed via breakdown of the ester bond of the safener.

Key words: fenchlorazole-ethyl; hydrolysis; buffer catalysis; degradation mechanism

水解是农药在环境中的主要消滅途径之一, 显著影响某些农药在环境中的归趋^[1,2]. 已有研究表明, 温度和 pH 值是影响农药水解的重要因素^[3,4]. 天然水体中含有的各种弱酸和弱碱, 如碳酸盐和磷酸盐等, 能够对农药的水解产生催化作用^[5], 但是只有当缓冲盐溶液的浓度达到一定水平时, 才能表现出明显的催化作用^[6]. 实验室研究中, 常使用较大浓度的缓冲溶液以获得稳定的 pH 值, 因此得到的农药水解速率常数不能表征真实环境中农药的水解消失速率. 而且即使是同一 pH 值, 若使用不同浓度的缓冲盐, 水解速率也不相同^[7]. 这些对于研究农药在环境中的水解是不利的. 如果能够利用缓冲溶液催化作用所得的水解速率常数外推到实际环境中农药的水解速率常数, 则对于研究农药在环境中的归趋具有重要意义.

解草唑[1-(2,4-二氯苯基)-5-三氯甲基-1-氢-1,2,4-三唑-3-乙酸乙酯]是一种三唑类安全剂^[8], 与除

草剂精噁唑禾草灵混用可防止或消除作物因单独使用精噁唑禾草灵所产生的生长停滞和失绿等不良影响^[9,10]. 随着精噁唑禾草灵的大量使用, 安全剂解草唑不可避免进入土壤、水体等介质, 但是关于其环境行为鲜有报道. 本研究分析了解草唑的水解动力学, 探讨了温度和 pH 值对水解速率的影响, 并利用 Bronsted 酸碱催化理论探讨了本研究所使用缓冲盐对解草唑水解的催化作用. 同时鉴定了可能的水解产物, 以期对该农药的安全使用和环境归趋进行科学评估.

1 材料与方法

1.1 试剂

收稿日期: 2007-09-29; 修订日期: 2007-11-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB403302)

作者简介: 林晶(1978~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为农药的环境行为, E-mail: abcd2000807@sohu.com

* 通讯联系人, E-mail: jwchen@dlut.edu.cn

解草唑(98%)由杭州宇龙化工有限公司提供.二氯甲烷和乙腈为色谱纯试剂,购于美国 Tedia 公司;KH₂PO₄、Na₂HPO₄、KCl、H₃BO₃、NaOH 和柠檬酸等均为分析纯试剂,购于天津科密欧试剂公司.

1.2 实验方法

本研究考察了 pH = 9,温度为 20、25、30、35、40℃和 pH 值 4.0、5.1、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0,温度为 30℃时解草唑的水解.为避免微生物对解草唑降解,水解反应前高纯水和玻璃器皿均使用高压灭菌锅灭菌 45 min.水解反应均在暗处、缓冲溶液体系中进行,缓冲溶液的配制见表 1.解草唑初始浓度为 2 mg/L,助溶剂为 5% 乙腈.每组实验设置 2 个平行.根据预实验水解速率的大小,间隔适当时间移取 1 mL 反应液于液相小瓶中.

表 1 缓冲溶液的配制

Table 1 Buffer solutions prepared for the hydrolysis	
pH	50 mL 缓冲溶液配制
4.0	15.4 mL 0.1 mol/L C ₆ H ₈ O ₇ + 9.6 mL 0.2 mol/L Na ₂ HPO ₄
5.1	49.4 mL 1/15 mol/L KH ₂ PO ₄ + 0.6 mL 1/15 mol/L Na ₂ HPO ₄
6.0	43.8 mL 1/15 mol/L KH ₂ PO ₄ + 6.2 mL 1/15 mol/L Na ₂ HPO ₄
7.0	20.0 mL 1/15 mol/L KH ₂ PO ₄ + 30.0 mL 1/15 mol/L Na ₂ HPO ₄
8.0	2.5 mL 1/15 mol/L KH ₂ PO ₄ + 42.5 mL 1/15 mol/L Na ₂ HPO ₄
9.0	10.5 mL 0.1 mol/L NaOH + 25 mL 0.1 mol/L H ₃ BO ₃ (0.1 mol/L KCl)
10.0	21.95 mL 0.1 mol/L NaOH + 25 mL 0.1 mol/L H ₃ BO ₃ (0.1 mol/L KCl)

为确保得到足够量的降解产物以进行定性分析,对解草唑水解液进行浓缩处理.步骤为:取 20 mL 反应液,用 HCl 调节 pH 值为 2.5,然后使用 20 mL 二氯甲烷萃取 2 次,收集有机相,旋转蒸发至近干,换甲醇相,进液相色谱-质谱(LC-MS)分离鉴定水解产物.

1.3 分析方法

采用 Agilent 1100 型高效液相色谱分析解草唑残余浓度.色谱柱为 Hypersil-ODS C₁₈反相柱(4.6 mm × 250 mm, i.d. 5.0 μm).分析条件:柱温 25℃,检测波长 240 nm,流动相为水/乙腈 = 70/30(体积比),流速为 1.0 mL/min.

采用 Shimadzu LC-10AP 液相分离单元配上 LCMS-2010A 质谱分析解草唑在碱性条件下的水解产物.液相色谱柱为 ShimpeckVP-ODS 柱(2 mm × 150 mm, i.d. 5 μm);流动相:10 mmol/L 醋酸铵溶液(A)和甲醇(B);梯度洗脱程序为 A:B = 90:10(体积比),保持 1 min,然后 18 min 内线性升为 A:B =

10:90(体积比),保持 10 min^[11].柱温 40℃,进样量 10 μL.质谱条件:ESI 离子源;m/z 扫描范围 100 ~ 500;扫描周期 1 s;离子源喷射电压 4.5 kV;毛细管温度 250℃;夹套气(N₂)流量 1.5 L/min;辅助气(N₂)流速 10 L/min;除 pH = 9 时的降解产物使用正负离子模式检测外,其它 pH 值均采用负离子模式检测.

1.4 数据分析

使用一级动力学方程描述各组水解后解草唑残留量(c)与时间(t)的关系.反应速率常数 k_{obs}通过 ln(c/c₀)-t 回归直线的斜率得出,c₀ 为解草唑初始浓度;水解半衰期由式 t_{1/2} = ln 2/k_{obs}求得.

2 结果与讨论

2.1 温度和 pH 值对解草唑水解的影响

图 1 为 pH = 9 时,解草唑在不同温度下的水解动力学曲线.结果表明,不同温度下,解草唑的水解遵循一级动力学反应;水解速率随温度的升高而增加.温度为 20℃时的水解半减期是 40℃时的 6.8 倍.

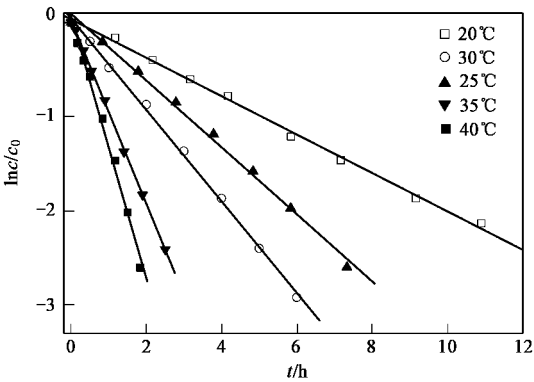


图 1 解草唑在不同温度下的水解动力学

Fig.1 Kinetics of fenchlorazole-ethyl hydrolysis at different temperatures

pH 值是影响农药水解速率的另外一个主要因素^[12].从图 2 可以看出,解草唑在不同 pH 值条件下的水解符合一级动力学,水解速率随着 pH 值的升高而增大.pH = 4 时解草唑几乎不水解,反应 40 d 其浓度无明显减少.而当 pH = 10 时,水解半减期仅为 8.15 min.由此可以看出,碱催化对解草唑的水解起到重要作用.

2.2 缓冲溶液对解草唑水解的影响

Mabey 等把水解反应归纳为由酸性催化、碱性催化和中性水解的过程,但是为了获得稳定的 pH 值,实验室研究中常使用缓冲溶液研究农药的水解,考虑到缓冲溶液中特定酸碱催化的作用,农药的水解反应动力学方程可用下式描述^[13]:

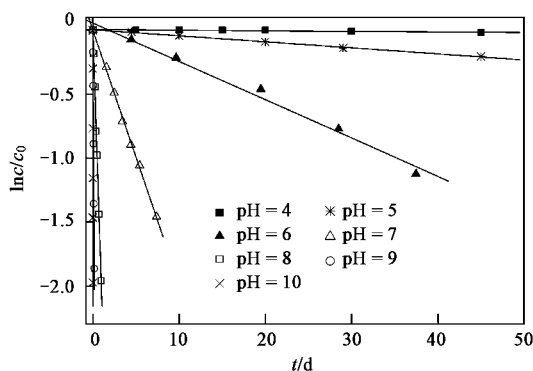


图2 解草唑在不同 pH 值下的水解动力学

Fig.2 Kinetics of fenclorazole-ethyl hydrolysis at different pH values

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\frac{k_{\text{obs}}}{k} = 1 + \frac{\sum_i (k_{\text{HB}_i} [\text{HB}] + k_{\text{B}_i} [\text{B}])}{k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]} \quad (2)$$

根据 Bronsted 酸碱催化理论,可以得出:

$$k_{\text{HB}} = G_{\text{A}} (K_{\text{HB}})^{\alpha} \quad (3)$$

$$k_{\text{B}} = G_{\text{B}} (K_{\text{HB}})^{-\beta} \quad (4)$$

K_{HB} 是 HB 酸的解离常数, G_{A} 和 G_{B} 是表征农药特性的常数, α 和 β 是表征农药对酸碱催化敏感度的常数。

通常认为水只参与中性水解,但是也可以根据 Bronsted 酸碱催化理论,将水参与的中性水解看作是水作为酸催化($\theta k_{\text{H}_2\text{O}}$)和水作为碱催化 $[(1-\theta)k_{\text{H}_2\text{O}}]$ 水解的共同作用,则有:

$$\theta k_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{A}} (K_{\text{H}_2\text{O}})^{\alpha} = G_{\text{A}} (K_{\text{w}}/c_{\text{w}})^{\alpha} \quad (5)$$

$$\frac{k_{\text{obs}}}{k} = 1 + \frac{\sum_{i=1}^n [\theta (K_i c_{\text{w}}/K_{\text{w}})^{\alpha}][\text{H}_{n+1-i}\text{B}] + [(1-\theta)(c_{\text{w}}/K_i)^{\beta}][\text{H}_{n-i}\text{B}]}{[\theta (c_{\text{w}}^2/K_{\text{w}})^{\alpha}][\text{H}_3\text{O}^+] + c_{\text{w}} + [(1-\theta)(c_{\text{w}}^2/K_{\text{w}})^{\beta}][\text{OH}^-]} \quad (9)$$

当 pH 值一定时,各酸碱催化剂之间达到平衡,若设 c_{B} 为催化剂总的量浓度,根据质量平衡定律,可以推出式(10)。

$$c_{\text{B}} = \sum_{i=0}^n [\text{H}_{n-i}\text{B}] \quad (10)$$

设 $[\text{H}_{n+1-i}\text{B}]$ 酸的质量分数为 a_i , $[\text{H}_{n-i}\text{B}]$ 碱的质量分数为 b_i ,则有式(11)。

$$\frac{k_{\text{obs}}}{k} = 1 + c_{\text{B}} \times \frac{\sum_{i=1}^n [\theta (K_i c_{\text{w}}/K_{\text{w}})^{\alpha} a_i + (1-\theta)(c_{\text{w}}/K_i)^{\beta} b_i]}{\theta (c_{\text{w}}^2/K_{\text{w}})^{\alpha} [\text{H}_3\text{O}^+] + c_{\text{w}} + (1-\theta)(c_{\text{w}}^2/K_{\text{w}})^{\beta} [\text{OH}^-]} = 1 + c_{\text{B}} \times \text{BCF} \quad (11)$$

式(11)中,BCF 为缓冲催化因子(buffer catalysis factor),表征了缓冲溶液催化作用对水解速率的贡

$$+ k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + \sum_i (k_{\text{HB}_i} [\text{HB}] + k_{\text{B}_i} [\text{B}]) \quad (1)$$

式中, $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ 、 k_{OH^-} 、 $k_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为酸催化、碱催化和中性过程的二级反应水解速率常数; k_{obs} 为某一 pH 值下准一级反应水解速率常数. k_{HB} 为 HB 酸催化水解速率常数; k_{B} 为 B 碱催化水解速率常数. $[\text{HB}]$ 和 $[\text{B}]$ 分别为 HB 酸和 B 碱的浓度. 若存在不同的特定酸碱催化,则催化作用是可以相加的. 因此,缓冲溶液中农药的水解速率,是其水解速率 k ($k = k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$) 与特定酸碱催化水解速率之和。

将式(1)两边同时除以 k , 得到式(2):

$$(1-\theta)k_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{B}} (K_{\text{H}_3\text{O}^+})^{-\beta} = G_{\text{B}} (c_{\text{w}})^{-\beta} \quad (6)$$

式中, K_{w} 为水离子积常数, 30℃ 时为 1.48×10^{-14} ; c_{w} 为水的量浓度, 30℃ 时为 55.27 mol/L ; θ 为中性水解过程中酸催化所占的比例。

联立等式(3)和(5), (4)和(6)可将 G_{A} 和 G_{B} 消去,得到下式:

$$k_{\text{HB}} = \theta k_{\text{H}_2\text{O}} (K_{\text{HB}} c_{\text{w}}/K_{\text{w}})^{\alpha} \quad (7)$$

$$k_{\text{B}} = (1-\theta)k_{\text{H}_2\text{O}} (c_{\text{w}}/K_{\text{HB}})^{\beta} \quad (8)$$

同理可以得到用 c_{w} 和 K_{w} 表示的 $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ 、 $k_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 k_{OH^-} . 考虑到很多重要的酸碱催化剂都是多质子化的, 因此推广到多质子酸碱催化剂后, 等式(2)变形为:

献. 式中, θ 取值对缓冲催化因子无影响^[13], 本研究取 $\theta = 0.5$. 式(11)中, α 最优值是 pH 的线性函数,

且有 $\alpha + \beta = 1$. 对于单质子酸碱催化剂有:

$$\alpha = \left[\frac{1}{\lg(c_w^2/k_w)} \right] \left[\lg c_w + \lg \left[\frac{\lg(K_i c_w/K_w)}{\lg(c_w/K_i)} \right] \right] + \left[\frac{1}{\lg(c_w^2/K_w)} \right] \text{pH} \quad (12)$$

对于多质子酸碱催化剂,可以利用式(12) 计算不同 pH 值条件下的 α 值,线性回归得到 α 与 pH 值之间的方程. 需要强调的是,由于取 α 为最优值,因此所求缓冲溶液对水解的催化作用是最大化的. 至此,能够利用式(11)计算求得水解速率常数 k . 通过这种方法不仅可将实验室所得的农药水解数据外推到缓冲盐浓度很低的实际水体的水解数据,还可以将不同缓冲盐浓度下获得的水解数据,经过缓冲因子校正后进行比较. 值得一提的是,通过实验验证这种校正方法的准确性将是下一步工作的重点.

校正后的解草唑水解速率常数 k 如表 2 所示.

从表 2 可以看出,同一缓冲溶液中,温度对缓冲催化因子的影响很小,可以忽略. 而同一温度下,不同缓冲体系的缓冲催化能力不同,同一缓冲体系在不同 pH 值下的缓冲催化能力也不同. 其中 pH = 7 时的磷酸盐缓冲溶液表现出最大的缓冲催化能力,但是实际天然水体中磷酸盐浓度很低,如黄河口磷酸盐浓度与世界各大河口水平相当,变化范围在 0 ~ 1.2 $\mu\text{mol/L}$ ^[14],渤海湾年平均无机磷浓度为 1.17 $\mu\text{mol/L}$ ^[15],均小于本研究中所使用的 0.067 mol/L 的浓度,因此实际水体中磷酸盐对农药水解的有效催化作用很小,这表明实验室获得的农药的水解速率常数不能真实表征实际水体中缓冲盐对农药水解的催化作用. 通过利用缓冲催化因子校正实验室所得的农药水解速率常数,可以获得更为接近实际环境缓冲盐浓度下农药的水解速率常数,有利于指导农药的安全使用.

表 2 实验测定的及通过计算校正的解草唑的水解速率常数

Table 2 Hydrolysis rate constants of FCE obtained by experiments and mathematical model

pH	缓冲体系	$k_{\text{obs}}/\text{d}^{-1}$	BCF	k/d^{-1}	温度 ²⁾ /℃	$k_{\text{obs}}/\text{d}^{-1}$	BCF	k/d^{-1}
4.0	柠檬酸盐	4.0×10^{-4}	43.9 ¹⁾	1.1×10^{-4}	20	4.9	57.4	1.3
5.1	磷酸盐	4.9×10^{-3}	21.4	2.0×10^{-3}	25	8.6	58.6	2.2
6.0	磷酸盐	3.4×10^{-2}	52.0	7.5×10^{-3}	30	11.7	58.1	3.0
7.0	磷酸盐	2.0×10^{-1}	103.2	2.6×10^{-2}	35	23.4	56.2	6.1
8.0	磷酸盐	2.1	71.4	3.7×10^{-1}	40	33.5	53.3	9.1
9.0	硼酸盐	1.2×10^1	58.1	3.0				
10.0	硼酸盐	1.2×10^2	31.5	4.6×10^1				

1) pH = 4.0 时柠檬酸的缓冲催化因子, NaH_2PO_4 的缓冲催化因子为 9.5; 2) 缓冲体系为 pH = 9 的磷酸盐

2.3 温度和 pH 值对解草唑水解的联合影响

将 Arrenius 等式与 pH 回归方程线性组合,能够更加全面地描述解草唑在水中的消失情况^[16]. 为了获得以温度和 pH 值为变量的用于预测解草唑水解速率的方程,需将 Arrenius 等式变形:

$$\ln k_2 = (-E_a/R)(1/T_2 - 1/T_1) + \ln k_1 \quad (13)$$

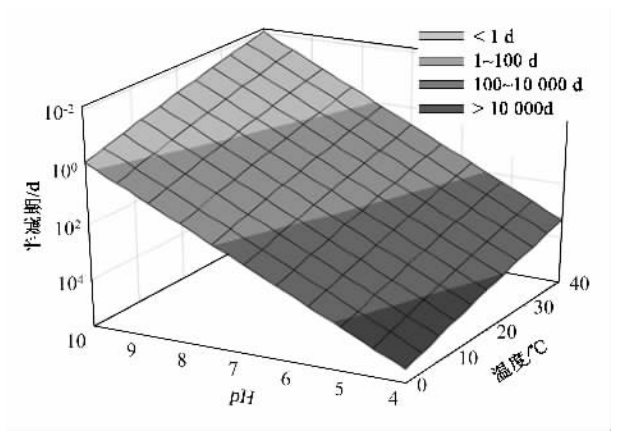
式中, E_a 是活化能(J/mol), R 是气体常数[8.314 J/(mol·K)], T 是绝对温度(K). k_1 和 k_2 (经缓冲催化因子校正)是绝对温度为 T_1 和 T_2 时解草唑的水解速率常数. 设定 T_1 为 303 K, 对应于 30℃时的水解实验, 则 k_1 可以用 30℃时 pH 与速率常数的回归方程取代.

联合温度和 pH 值后的方程为:

$$\ln k = (-76\,004/R)(1/T - 1/303) + (2.07 \text{ pH} - 17.34) \quad (14)$$

式(14)可以用来预测解草唑在缓冲溶液浓度很低的水体中的水解半衰期. 三维图(图 3)可以更加

直观地表示式(14)中速率常数 k 与温度和 pH 值的关系. 可以看出,随着温度和 pH 值的增加,解草唑的水解半减期逐渐减小. 当 pH 和温度都很低的时候



纵坐标半减期为对数单位

图 3 温度和 pH 值对解草唑水解半减期的影响
Fig. 3 Fenchlorazole-ethyl hydrolysis: half-life as a function of pH and temperature

候,其水解半减期达到 400 a 以上($\text{pH} = 4$, 温度为 0°C),说明基本上不发生水解反应;而当 pH 和温度都升高时,水解半减期仅为 13 min($\text{pH} = 10$, 温度为 40°C),两者相差 1.8×10^7 倍.真实环境中,水体温度范围通常在 $10 \sim 15^{\circ}\text{C}$, pH 值在 $6 \sim 8$ 之间^[17],解草唑的半减期介于 790 d 到 7 d 之间,表明一旦解草唑进入水体,可能会造成潜在的水体污染.

2.4 解草唑水解产物研究

利用 LC-MS 对解草唑在碱性条件下($\text{pH} 8 \sim 10$)的水解产物进行分离和鉴定,分子离子峰如表 3 所示.

表 3 解草唑及其水解产物的分子离子峰
Table 3 Mass spectra of fenchlorazole-ethyl and its hydrolysis product

化合物	保留时间/min	$[M + H]^+$	$[M - H]^-$	其他离子峰
解草唑	21.06	404	—	—
解草唑酸	10.34	—	374	330

解草唑单同位素分子量为 401,但由于结构中含有 5 个氯原子,因此正离子模式下,准分子离子峰为 $m/z = 404^{[11]}$,如表 3 所示.保留时间 10.34 min 降解产物的分子离子基峰为 $m/z = 330$,并与母体化合物具有相同的同位素丰度,说明含有与解草唑相同的氯原子数量.值得注意的是,其质谱图在 $m/z = 374$ 处有一很弱的分子离子峰,因此从分子离子峰的断裂机制及解草唑可能的水解产物推测其为解草唑酸.解草唑酸单同位素分子量为 373,由于结构中仍含有 5 个氯原子,因此负离子模式下准分子离子峰为 $m/z = 374$,然后通过丢失中性分子 CO_2 生成 $m/z = 330$ 的分子离子峰.碱性条件下,酯类化合物易于水解生成相应的酸类化合物^[18],主要是由于结构中的羰基易受到 OH^- 的亲核加成而消去.研究中还发现,对解草唑水解液进行浓缩时,若不调节 pH 值为酸性,则不能有效地提取水解产物,也证明水解产物为酸性化合物.解草唑在碱性条件下的水解途径如图 4 所示.

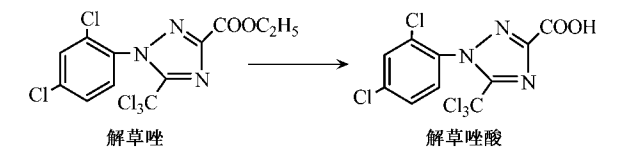


图 4 碱性条件下解草唑的水解途径
Fig.4 Hydrolysis pathway of fenchlorazole-ethyl in basic buffer solutions

3 结论

(1) 解草唑在不同温度和 pH 值条件下的水解遵循一级动力学反应,水解速率随温度和 pH 值的升高而增大.碱催化对解草唑水解起到重要作用.

(2) 本研究所用缓冲溶液对解草唑的水解起到催化作用,而且同一温度下,不同缓冲体系的缓冲催化能力不同;同一缓冲体系在不同 pH 值下的缓冲催化能力也不同. $\text{pH} = 7$ 的磷酸盐缓冲溶液表现出最大的缓冲催化能力.温度对缓冲溶液的催化能力影响很小,可以忽略.

(3) 碱性条件下,水解是解草唑在水中主要消失途径之一,主要的水解产物为解草唑酸.实际水体温度范围通常在 $10 \sim 15^{\circ}\text{C}$, pH 值在 $6 \sim 8$ 之间时,解草唑的半减期则介于 790 d 到 7 d 之间.

参考文献:

[1] Berti W R, Wolstenholme B W, Kozlowski J J, *et al.* Hydrolytic stability of terephthaloyl chloride and isophthaloyl chloride [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(20): 6330-6335.

[2] 刘维屏. 农药环境化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 169-179.

[3] Beltran E, Fenet H, Cooper J F, *et al.* Kinetics of Abiotic Hydrolysis of Isoxaflutole: Influence of pH and Temperature in Aqueous Mineral Buffered Solutions [J]. J Agric Food Chem, 2000, **48** (9): 4399-4403.

[4] Samah A K, Sabadie J. Hydrolysis of Sulfonyleurea Herbicides in Soils and Aqueous Solutions: a Review [J]. J Agric Food Chem, 2002, **50**(22): 6253-6265.

[5] Liu B, McConnell L L, Torrents A. Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay [J]. Chemosphere, 2001, **44** (6): 1315-1323.

[6] Greenhalgh R, Dhawan K L, Weinberger P. Hydrolysis of fenitrothion in model and natural aquatic systems [J]. J Agric Food Chem, 1980, **28**(1): 102-105.

[7] Huang J P, Mabury S A. Hydrolysis Kinetics of Fenthion and Its Metabolites in Buffered Aqueous Media [J]. J Agric Food Chem, 2000, **48**(6): 2582-2588.

[8] Bieringer H, Bauer K, Heubach G, *et al.* Hoe 70542 - A new molecule for use in combination with fenoxaprop-ethyl allowing selective post-emergence grass weed control in wheat [J]. Proc Br Crop Prot Conf Weed, 1989, **1**: 77-82.

[9] Yaacoby T, Hall J C, Stephenson G R. Influence of fenchlorazole-ethyl on the metabolism of fenoxaprop-ethyl in wheat, barley, and crabgrass [J]. Pestic Biochem Physiol, 1991, **41**: 296-304.

[10] Cummins I, Cole D J, Edwards R. Purification of multiple glutathione transferases involved in herbicide detoxification from wheat (*Triticum aestivum* L.) treated with the safener fenchlorazole-ethyl [J]. Pestic Biochem Physiol, 1997, **59**(1): 35-49.

[11] Steen R J C A, Bobeldijk I, Brinkman U A T. Screening for

transformation products of pesticides using tandem mass spectrometric scan modes [J]. J Chromatogr A, 2001, **915** (1-2): 129-137.

[12] Morrica P, Trabue S, Anderson J J, *et al.* Kinetics and Mechanism of Cymoxanil Degradation in Buffer Solutions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, **52**(1): 99-104.

[13] Perdue E M, Wolfe N L. Prediction of buffer catalysis in field and laboratory studies of pollutant hydrolysis reactions [J]. Environ Sci Technol, 1983, **17**(11): 635-642.

[14] 石晓勇, 史致丽. 黄河口磷酸盐缓冲机制的探讨 Ⅲ. 磷酸盐交叉缓冲图及“稳定 pH 范围”[J]. 海洋与湖泊, 2000, **31**(4): 441-447.

[15] 赵亮, 魏皓, 冯世箴. 渤海氮磷营养盐的循环和收支[J]. 环境科学, 2002, **23**(1): 78-81.

[16] Dinelli G, Vicari A, Bonetti A. Hydrolytic Dissipation of Four Sulfonylurea Herbicides [J]. J Agric Food Chem, 1997, **45**(5): 1940-1945.

[17] Braschi I, Calamai L, Cremonini M A, *et al.* Kinetics and hydrolysis mechanism of triasulfuron [J]. J Agric Food Chem, 1997, **45**(11): 4495-4499.

[18] Lin J, Chen J W, Cai X Y, *et al.* Evolution of toxicity upon hydrolysis of fenoxaprop-*p*-ethyl [J]. J Agric Food Chem, 2007, **55** (18): 7626-7629.

2006 年环境科学技术类期刊总被引频次和影响因子排序表¹⁾

(中国科学技术信息研究所 2007 年 11 月 15 日发布)

代码	期刊名称	总被引频次			影响因子		
		数值	学科排名	离均差率	数值	学科排名	离均差率
Z027	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES	352	26	-0.61	0.406	22	-0.40
Z549	安全与环境学报	563	21	-0.37	0.744	13	0.11
Z029	长江流域资源与环境	811	12	-0.09	0.830	11	0.23
Z024	城市环境与城市生态	611	18	-0.32	0.301	27	-0.55
Z015	电镀与环保	330	27	-0.63	0.444	20	-0.34
Z544	防灾减灾工程学报	99	31	-0.89	0.348	26	-0.48
Z013	工业水处理	1 021	10	0.14	0.406	22	-0.40
Z032	工业用水与废水	288	28	-0.68	0.207	31	-0.69
Z010	海洋环境科学	642	15	-0.28	0.653	14	-0.03
Z009	化工环保	595	19	-0.34	0.944	7	0.40
Z017	环境保护科学	274	29	-0.69	0.246	30	-0.63
Z005	环境工程	569	20	-0.36	0.371	25	-0.45
Z004	环境科学²⁾	2 899	1	2.24	1.310	3	0.95
Z003	环境科学学报	2 362	2	1.64	1.076	5	0.60
Z002	环境科学研究	1 141	8	0.27	1.089	4	0.62
Z025	环境科学与技术	687	14	-0.23	0.397	24	-0.41
Z019	环境污染与防治	701	13	-0.22	0.462	19	-0.31
Z021	环境污染治理技术与设备	1 503	6	0.68	0.550	16	-0.18
Z008	农业环境科学学报	1 779	5	0.99	0.879	8	0.31
H784	生态环境	975	11	0.09	0.837	10	0.24
Z023	生态与农村环境学报	627	16	-0.30	0.838	9	0.25
Z016	水处理技术	614	17	-0.31	0.268	29	-0.60
Z007	四川环境	419	25	-0.53	0.413	21	-0.39
T953	消防科学与技术	254	30	-0.72	0.291	28	-0.57
Z551	植物资源与环境学报	517	23	-0.42	0.638	15	-0.05
G129	中国安全科学学报	1 060	9	0.18	0.828	12	0.23
Z030	中国环境监测	445	24	-0.50	0.480	18	-0.29
Z001	中国环境科学	2 045	3	1.28	1.062	6	0.58
Z546	中国人口资源与环境	518	22	-0.42	0.513	17	-0.24
Z022	资源科学	1 152	7	0.29	1.350	2	1.01
Z012	自然资源学报	1 926	4	1.15	1.675	1	1.49
平均值		896			0.673		

1) 数据源于:中国科学技术信息研究所,2007 年版中国科技期刊引证报告(核心版)[M].北京:科学技术文献出版社,2007.212.
2) 《环境科学》2002~2007 连续 6 年荣获“百种中国杰出学术期刊”称号.