

手性农药的对映体拆分及选择性环境行为研究进展

王 青^{1,2}, 黄 铮^{1,2}, 徐美蓉^{1,2}, 寇向龙^{1,2}, 李晓蓉^{1,2}, 李 婷^{1,2}

(1. 甘肃省农业科学院畜草与绿色农业研究所, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘肃省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 手性农药进入环境后其对映体的环境行为表现出差异性, 研究手性农药的对映体结构及选择性环境行为对发展高效低风险农药具有重要意义。对国内近 10 年来结晶拆分法、酶拆分法、液液萃取拆分法、化学拆分法、色谱拆分法等方法在手性农药对映体拆分中的应用, 以及手性农药在水体、土壤、动植物体等手性环境中的选择性环境行为研究进展进行了综述, 并对其趋势进行了展望。

关键词: 手性农药; 对映体拆分; 选择性环境行为; 展望

中图分类号: S482 文献标志码: A 文章编号: 1001-1463(2020)01-0067-04

doi: 10.3969/j.issn.1001-1463.2020.01.016

Review of Chiral Separation and Environmental Behavior of Chiral Pesticides

WANG Qing^{1,2}, HUANG Zheng^{1,2}, XU Meirong^{1,2}, KOU Xianglong^{1,2}, LI Xiaorong^{1,2}, LI Ting^{1,2}
(1. Institute of Animal Husbandry, Pasture and Green Agriculture, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou Gansu 730070, China; 2. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou Gansu 730070, China)

Abstract: Chiral pesticides exhibit different environmental behaviors when they enter the environment. It is important to study the enantiomeric structure and enantioselective environmental behavior of chiral pesticides for the development of efficient and low-risk pesticides. The paper reviewed the application of crystallization separation, enzyme split method, the liquid-liquid extraction separation method, chemical separation, chromatographic separation methods in enantiomeric resolution of chiral pesticides in recent 10 years, as well as the research progress of the enantioselective environmental behavior of chiral environment in water, soil, animals and plants, and its research trend was prospected.

Key words: Chiral Pesticides; Chiral Separation; Enantioselective Environmental Behavior; Prospects

农业生产过程中, 喷施农药可有效防治病虫害的发生, 但长期、大量使用农药, 不仅会带来农产品中的农药残留, 还会造成土壤板结、病菌与害虫对农药的抗药性增强以及生态环境污染^[1], 严重威胁人体健康, 因此使用高效低风险农药至关重要。

手性分子之间呈镜像对称但不能完全重合, 二者互为对映体, 组成的混合物称为外消旋体。目前, 常用的农药中至少有 40% 具有手性结构, 大部分以外消旋体形式出售使用^[2], 导致在农产品和环境中存在手性农药外消旋体残留。生物体内的蛋白质、核酸、

收稿日期: 2019-09-16

基金项目: 甘肃省农业科学院中青年基金项目(2016GAAS56)。

作者简介: 王 青(1988—), 女, 甘肃兰州人, 助理研究员, 硕士, 主要从事农兽药残留检测研究工作。联系电话: (0)13909428129。Email: wqing8129@163.com。

通信作者: 黄 铮(1981—), 男, 甘肃兰州人, 副研究员, 硕士, 主要从事农产品营养功能及农兽药残留检测研究工作。联系电话: (0931)7616610。Email: huangz4321@126.com。

糖类物质、激素、酶系等大部分具有手性,可以使进入生物体内的手性农药在化学行为、生物效应、毒性效应等方面存在显著的选择性差异。使用手性农药的单一异构体可以达到提高药效、减少使用剂量、降低农药对非靶标生物潜在毒性的目的^[3]。随着手性分离分析技术的发展及对手性农药研究的日益深入,手性农药已成为发展高效低风险农药的一个重要突破口。手性农药进入环境后其对映体的环境行为表现出差异性,研究手性农药的对映体结构及选择性环境行为对发展高效低风险农药具有重要意义。我们在对国内近 10 年来关于手性农药对映体拆分及其选择性环境行为的文献检索的基础上,从手性农药对映体拆分方法以及在水体、土壤、动植物体等手性环境中的选择性环境行为进行归纳、综述并进行了展望,以期开展手性农药的深入研究提供借鉴。

1 手性农药的对映体拆分方法

对比化学合成单一手型农药的方法,手性农药的外消旋体拆分法具有低成本、低能耗的优势,在获取单一手性农药异构体上得到广泛的重视和应用。目前,常用的手性农药拆分方法包括结晶拆分法、酶拆分法、液液萃取拆分法、化学拆分法、色谱拆分法等。

1.1 结晶拆分法

结晶拆分法是获得纯光学异构体的经典方法,是在饱和的外消旋体溶液中加入拆分剂,使得其中一种对映体结晶析出,以实现手性拆分的方法^[4]。近 10 年来国内尚无采用结晶拆分法分离手性农药对映体的相关报道。

1.2 酶拆分法

酶拆分法是利用酶或微生物的手性活性结构域,能够选择性的催化外消旋底物中某一对映体进行反应,再分离未反应对映体以实现拆分。具有操作简便、选择性强、产物易提纯等特点^[5]。近年来,采用酶拆分法已成功制备多种手性药物在手性农药领域也有所应用。骆晨涛^[6]采用脂肪酶 Novozym

435 为反应用酶,经过一系列中间反应最终制得手性高效除草剂 (S)-唑啉草胺 1.44 g,纯度为 94.5%,旋光度为 -0.025 。

1.3 液液萃取拆分法

液液萃取拆分法是在待拆分的外消旋体中加入手性选择剂,通过与对映体分子的相互作用,使两种对映体的理化性质形成差异,从而实现分离。该方法具有操作简便、易于工业化等特点,已广泛得到研究者的关注^[7]。易健民^[8]采用疏水性 D/L-酒石酸酯和水溶性 β -环糊精衍生物对反式第一菊酸、顺式二氯菊酸、反式二氯菊酸、三氟氯菊酸、氰戊菊酸对映体成功地进行了手性识别萃取拆分。

1.4 化学拆分法

化学拆分法一般包括形成非对应异构体拆分法和动力学拆分法。前者即外消旋体中的一种对映体通过化学反应形成非对映体被分离出后,再进行反应还原得到原来的手性对映体;后者是利用对映体间与手性试剂反应速率的差异,当一种对映体完成反应而另一种对映体尚未反应时,通过分离反应产物和底物实现对映体拆分^[9]。近 10 年来,国内采用化学拆分法分离手性农药对映体的报道很少。

1.5 色谱拆分法

色谱拆分法是手性化合物拆分中广泛应用的方法,也是唯一能够测定复杂基质中手性对映体纯度的方法^[9]。陈巧梅等^[10]采用 C_{18} 修饰 420 nm 亚微米单分散二氧化硅微球装填成毛细管色谱柱,通过加压毛细管电色谱同时拆分了烯效唑、烯唑醇和丙环唑等 3 对手性三唑类农药。廖玉芹等^[11]采用自制的邻苯二甲酰亚胺- β -环糊精手性固定相 (PCDP),通过液相色谱拆分了灭菌唑的对映体,分离度为 3.81。冯硕立等^[12]采用超临界流体色谱,在 Chiralpak IB 纤维素衍生物键合型手性固定相上对三唑酮、己唑醇、戊唑醇、烯效唑、腈菌唑以及恶醚唑等 6 种三唑类杀菌剂进行了手性拆分。

2 手性农药对映体选择性环境行为

手性农药进入环境后,其分布、转化、降解、累积、毒性等环境行为在手性因子的作用下往往表现出选择性差异。目前,手性农药对映体的选择性环境行为研究主要集中在水体、土壤、植物、动物体内的选择性降解和富集方面。

2.1 手性农药在水体中的选择性环境行为

农药生产过程中产生的废水以及农药施用后降水的淋溶,是水体中农药的主要来源。进入水体的手性农药在不同的水体环境下,受微生物作用,存在选择性降解行为。瞿涵^[13]通过模拟水生态系统模型发现,R-氟虫腈降解较快且更易转化为对映体,因此氟虫腈在水体中的富集主要为S-氟虫腈。

2.2 手性农药在土壤中的选择性环境行为

手性农药在土壤中的选择性富集与降解行为决定于手性农药的结构和土壤中的环境组成。刘通^[14]发现,R-呋虫胺和S-呋虫胺在未灭菌土壤中降解速率更快。谢海燕^[15]通过实验发现,Peak1-吡啶菌胺在土壤中的降解速率受土壤pH的影响显著,在酸性土壤中降解较快。

2.3 手性农药在植物体中的选择性环境行为

植物体内的酶、糖类物质等具有手性,手性农药进入植物体内后,在不同的手性环境中,其对映体的选择性行为表现出差异性。杨雪葳^[16]报道,(±)-B-啶菌噁唑在甘蓝中进行了选择性降解,对映体(+)-B-啶菌噁唑的选择性降解程度较强,而在小青菜和辣椒中(±)-B-啶菌噁唑的降解未发生选择性行为。田明明^[17]通过实验发现,R-丁虫腈在菠菜和黄瓜中降解半衰期不同,在黄瓜中降解较快,造成S-丁虫腈富集更多。

2.4 手性农药在动物体中的选择性环境行为

蛋白质、脂肪等分子同样具有手性结构,因此动物体内存在手性环境,其对手性农药降解和富集的影响与植物体内相似。刘娜^[18]探索了戊唑醇、烯效唑和氟环唑在斑

马鱼体内的选择性行为,结果:在斑马鱼体内(-)-R-戊唑醇、(+)-S-烯效唑、(+)-氟环唑优先富集,(+)-S-戊唑醇、(-)-R-烯效唑、(-)-氟环唑优先降解,并且降解速率均较快。黄笏丹^[19]的研究表明,蝌蚪对某些手性农药的富集代谢具有立体选择性,对于三唑醇优先富集1R,2S-三唑醇,对于氟虫腈则优先富集R-(-)-氟虫腈,蝌蚪体内毒性更高的对映体累积导致的高残留可能带来潜在的慢性毒害效应。

3 展望

当前对于手性农药的研究主要集中在对映体拆分、立体选择性环境行为,其中对映体拆分中应用最广泛的是色谱法,而立体选择性环境行为研究多集中在降解、富集、毒性等方面。随着手性农药研究的深入,实现复杂基质中多种手性农药的多残留分离分析、对映体结构对其立体选择性差异的影响,以及对非靶标生物的毒性效应将成为手性农药研究的重要方向。

参考文献:

- [1] 曹晓冬. 农业生产中降低农药使用的重要性[J]. 农家参谋, 2019(8): 27.
- [2] 崔璇, 钟青, 张新忠, 等. 农产品中手性农药对映体残留色谱法分析研究进展[J]. 分析测试学报, 2019, 38(2): 249-262.
- [3] 王达明, 黄曦泽, 曾耿狄. 手性农药对非靶标生物毒性研究进展[J]. 热带农业科学, 2018, 38(11): 63-69.
- [4] 王耀国, 赵绍磊, 杨一纯, 等. 手性药物结晶拆分的研究进展[J/OL]. 化工学报, 2019(9): 1-18 [2019-09-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1946.TQ.20190904.0949.002.html>.
- [5] 蒋南, 胡学铮, 夏咏梅, 等. 酶催化手性拆分旋光异构体[J]. 现代化工, 2004(1): 24-27.
- [6] 骆晨涛. 化学酶法制备手性1-(4-氯苯基)乙胺及手性农药的合成[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2012.
- [7] 练伟平. 手性液液萃取拆分酮洛芬对映体的