

## 22种含氮农药分子中的基团个数与其高效液相色谱相对响应值的关系研究

### Study on the Relationship between the Numbers of Functional Groups in 22 Nitrogen-Containing Pesticides and Their Relative Response Value of High Performance Liquid Chromatography

林润国<sup>1,2</sup>, 吕昆明<sup>3</sup>, 林叶新<sup>4</sup>, 何裕东<sup>5</sup>, 何通海<sup>5</sup>

LIN Run-guo<sup>1,2</sup>, LV Kun-ming<sup>3</sup>, LIN Ye-xin<sup>4</sup>, HE Yu-dong<sup>5</sup>, HE Tong-hai<sup>5</sup>

(1. 广西民族师范学院, 广西崇左 532200; 2. 广西化工研究院, 广西南宁 530001; 3. 广西乐土生物科技有限公司, 广西南宁 530000; 4. 重庆大学, 四川重庆 400030; 5. 广西田园生化股份有限公司, 广西南宁 530007)

(1. Guangxi Normal University for Nationalities, Chongzuo, Guangxi, 532200, China; 2. Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning, Guangxi, 530001, China; 3. Guangxi LETU Limited Company of Biology Science and Technology, Nanning, Guangxi, 530000, China; 4. Chongqing University, Chongqing, Sichuan, 400030, China; 5. Guangxi Tianyuan Biochemistry Co., Ltd, Nanning, Guangxi, 530007, China)

**摘要:** 使用 ODS-C<sub>18</sub>(5 $\mu$ m) 为固定相的 150mm $\times$ 4.6 mm (i. d.) 的不锈钢柱, 甲醇-水流动相, 进行 22 种氨基酸酯类和酰胺类农药(速灭威、异丙威、多菌灵、霜脲氰、仲丁威、敌稗、克百威、抗蚜威、禾草丹、甲草胺、乙草胺、恶霜灵、甲霜灵、异丙甲草胺、腐霉利、苯菌灵、丁草胺、异菌脲、甲基硫菌灵、吡螨灵、咪鲜胺、吡啶磺隆) 的高效液相色谱测定。同时采用多元线性拟合求出这些农药分子中 16 种基团的个数与其高效液相色谱相对响应值关系的回归方程, 得到方程的计算值与实验测定值一致的结果。

**关键词:** 基团 分子 农药 酰胺 氨基酸酯 高效液相色谱 相对响应值

中图分类号: O656.24 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2010)03-0335-03

**Abstract:** Twenty-two carbamate and acyl amide pesticides (Metolcarb, isoprocarb, carbendazim, cymoxanil, fenobucarb, propanil, carbfuran, pirimicarb, thiobencarb, alachlor, acetochlor, oxadixyl, metalaxyl, metolachlo, butachlor, procymidone, benomyl, iprodione, thiophanate-methy, pyridaben, prochloraz, pyrazosulfuron) have been determinatied by high performance liquid chromatography (HPLC), using 150mm $\times$ 4.6mm (i. d.) stainless steel column packed ODS-C<sub>18</sub> stationary phase and methonal-wather mobil phase. Employed multiple linear regression, the recursive equation between relative response value and their numbers of functional groups in molecules was obtained. The caculation value consisted with experiment value.

**Key words:** functional groups, molecule, pesticides, acyl amide, carbamate, high performance liquid chromatography (HPLC), relative response value

收稿日期: 2010-06-26

修回日期: 2010-08-10

作者简介: 林润国(1950-), 男, 教授级高工, 主要从事化学计量学和色谱分析等研究。

含氮农药是用途较广的一类农药。特别是其中的氨基酸酯类杀虫剂及酰胺类除草剂因具有选择性高、药效较高、价格较低等特点, 已经在国内外广泛

应用。目前农药产品中有效成分的含量分析已经普遍采用气相色谱、高效液相色谱等先进方法。而众所周知,不管是气相色谱还是液相色谱,如果缺乏待测物质的标准样品,就难以定性,更难定量。色谱响应值或定量校正因子的测定是色谱定量分析的关键。随着人工智能色谱研究的进展,定量校正因子的关联和计算更重要。色谱工作者在探讨有机物分子结构及其色谱响应值或定量校正因子的关系方面也作了不少工作<sup>[1~4]</sup>。但是有关农药方面的研究工作还较少,有必要进行深入研究。为了探讨化学农药的化学结构、理化参数与其色谱性能的关系,探索在缺乏标准样品的情况下进行农药样品的定性定量分析的可能性,林润国等<sup>[5,6]</sup>在探讨氨基酸酯与酰胺类农药的化学结构与其气相色谱相对响应值的关系问题进行研究取得了成功。本文则对22种含氮农药(含氨基酸酯或酰胺类基团)的分子中各种基团的个数与其高效液相色谱相对响应值的关系进行探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

LC-10AVP 高效液相色谱仪(日本岛津公司出品),配有紫外分光检测器。主要试剂有:甲醇(分析纯),新蒸二次蒸馏水,和22种农药:速灭威、异丙威、多菌灵、霜脲氰、仲丁威、敌稗、克百威、抗蚜威、禾草丹、甲草胺、乙草胺、恶霜灵、甲霜灵、异丙甲草胺、腐霉利、苯菌灵、丁草胺、异菌脲、甲基硫菌灵、吡螨灵、咪鲜胺、吡啶磺隆

禾草丹、甲草胺、乙草胺、恶霜灵、甲霜灵、异丙甲草胺、腐霉利、苯菌灵、丁草胺、异菌脲、甲基硫菌灵、吡螨灵、咪鲜胺、吡啶磺隆的标准样品。

### 1.2 高效液相色谱操作条件

色谱柱为 250mm×4.6mm(i. d.) 不锈钢柱,柱填充物为 ODS-C<sub>18</sub>(5μm),微量注射器 50μl。流动相为 甲醇-水=85:25(V/V)。检测波长 278nm。柱室温度为室温,流量 1ml/min,进样体积 20μl。

### 1.3 测定方法

称取含农药约 0.05g 的标准样品或试样置于 50ml 容量瓶中,加入甲醇至刻度摇匀再用 0.45μm 微孔过滤膜过滤。在选定色谱条件下进行液相色谱分析,测定出各农药的峰面积。并求出相对响应值。

## 2 结果与分析

采用文献[7]的基团分类法给出表1中22种含氨基酸酯或酰胺类基团的农药分子中16种基团的个数(其中 Ar 代表芳环,Ar-R 表示芳环上的基团,ArR 表示芳环中的基团)。

采用多元线性拟合法求出这些氨基酸酯与酰胺类农药分子中各种基团的个数与其高效液相色谱相对响应值的关系的回归方程。当使用16个参数时,得到的回归方程(见表2中方程1),其复相关系数

表1 22种氨基酸酯及酰胺类农药分子中各类基团的个数

农药名称	ArCH	ArC	ArN	Ar-CH<	Ar>C<	Ar-NH	Ar-N<	Ar-O-	-CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>3</sub>	-CH=	>C=	-N<	-N=	O=	-S-
速灭威	4	2	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0
异丙威	4	2	0	1	0	0	0	1	2	1	0	1	0	0	1	0
多菌灵	4	2	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	0	1	1	0
霜脲氰	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	3	0	1	2	0
仲丁威	4	2	0	1	0	0	0	1	2	1	0	1	0	0	1	0
敌稗	3	3	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0
克百威	3	3	0	0	0	0	0	2	2	1	0	1	0	0	1	0
抗蚜威	0	4	2	0	0	0	0	1	0	4	0	1	2	0	1	0
禾草丹	4	2	0	0	0	0	0	0	2	0	0	1	1	0	1	1
甲草胺	3	3	0	0	0	0	1	0	3	0	0	1	0	0	1	0
乙草胺	3	3	0	0	0	0	0	0	2	0	0	1	0	0	1	0
恶霜灵	3	3	0	0	0	0	1	0	1	0	0	2	1	0	2	0
甲霜灵	3	3	0	0	0	0	1	0	3	0	0	2	0	0	2	0
异丙甲草胺	3	3	0	0	0	0	1	0	3	0	0	1	0	0	1	0
腐霉利	3	3	0	0	0	0	1	0	2	0	0	2	0	0	2	0
苯菌灵	4	2	0	0	0	0	0	0	2	0	0	3	1	1	2	0
丁草胺	3	3	0	0	0	0	0	0	3	0	0	1	0	0	1	0
异菌脲	3	3	0	0	0	0	1	0	2	0	0	3	0	0	3	0
甲基硫菌灵	4	2	0	0	0	2	0	0	2	0	0	4	0	0	2	0
吡螨灵	4	2	0	0	1	0	0	0	6	0	1	2	1	1	1	1
咪鲜胺	2	4	0	0	0	0	0	1	1	0	3	1	2	0	1	0
吡啶磺隆	1	3	2	0	0	1	0	2	4	0	1	3	1	1	4	0

为 0.9996,表明这些方程都具有良好的线性。所得到的  $F$  检验统计值达 429,并远大于临界值  $F_{0.05}$ ,表明回归拟合效果非常显著,拟合函数有实用价值。表 3 给出了用有关回归方程求出的各农药的液相色谱相对响应预测值与实验测定值的比较结果。回归方程 1 预测的各农药的相对响应值与实验值的残差均小于 0.36,并有 10 种农药的预测值与实验值的残差为 0。但是回归方程 1 用的参数较多。对方程 1 中的参数(自变量)进行简化,从原来的 16 个参数减少

到 15 个或 14 个,得到回归方程 2~3 的复相关系数仍大于 0.998,  $F$  统计值均高于 168,也远大于临界值  $F_{0.05}$ 。回归方程 2~3 预测的相对响应值与实验值的残差均小于 0.7。同样有 10 种农药的预测值与实验值的残差为 0。所用的参数减少到 12 个,得到回归方程 4 的复相关系数仍大于 0.996,仍有 8 种农药的预测值与实验值的残差为 0。所用的参数进一步减少到 9 个,得到回归方程 5 的复相关系数仍大于 0.99,  $F$  统计值也大于临界值  $F_{0.05}$ 。

表 2 农药分子中 16 种基团个数与其高效液相色谱相对响应值关系回归方程的各项系数及统计结果

参数名称	方程 1	方程 2	方程 3	方程 4	方程 5
常数项	-14.4790	-14.1439	-14.2025	-14.4602	-15.4969
ArCH	-3.3319	-3.3039	-3.3088	-3.0470	-3.0546
ArC	9.2157	9.0373	9.1003	8.6652	8.6627
ArN	-15.3283	-15.4773	-15.3649	-16.0220	-18.7333
Ar-CH<	1.5327	1.3819	1.3356		
Ar>C<	2.3403	2.6209	2.9898	1.8649	
Ar-NH	5.9267	6.0398	5.7111	6.1345	8.0916
Ar-N<	0.6484	0.6390			
Ar-O-	8.0657	8.1212	8.0070	7.6339	6.5808
-N=	16.5563	16.3762	15.9171	16.2037	18.6063
-CH <sub>3</sub>	-0.8321	-0.7567	-0.7336	-0.4641	
N-CH <sub>3</sub>	1.8721	1.7988	1.6753	2.5755	4.4399
-CH=	-6.5150	-6.7559	-6.8500	-6.3522	-5.8372
>C=	2.9922	2.8309	2.9227	2.1855	
-N<	-0.4932				
O=	-3.1401	-3.0511	-2.9531	-2.1312	
-S-	12.6658	12.0041	11.7201	11.1771	11.0135
复相关系数 R	0.9996	0.9994	0.9989	0.9982	0.9934
R 平方	0.9993	0.9987	0.9978	0.9964	0.9869
标准误差	0.2686	0.3241	0.3955	0.4749	0.7369
F 统计检验值	429.45	314.39	226.02	168.55	100.15
F 临界值( $\alpha=0.05$ )	3.92	3.49	3.03	2.91	2.75

表 3 22 种农药的高效液相色谱相对响应值预测值与实验测定值的比较

农药名称	相对响应实验测定值	方程 1		方程 2		方程 3		方程 4		方程 5	
		预测值	残差								
速灭威	0.415	0.415	0	0.415	0	0.415	0	0.946	-0.531	0.631	-0.216
异丙威	0.165	0.283	-0.118	0.283	-0.118	0.283	-0.118	0.018	0.148	0.631	-0.465
多菌灵	9.317	9.193	0.124	8.945	0.372	8.839	0.478	8.662	0.655	8.216	1.101
霜脲氰	3.109	3.109	0	3.109	0	3.109	0	3.109	0.000	3.109	0.000
仲丁威	0.401	0.283	0.118	0.283	0.118	0.283	0.118	0.018	0.383	0.631	-0.230
敌稗	8.119	8.119	0	8.119	0	8.119	0	8.119	0	9.419	-1.300
克百威	19.364	19.364	0	19.364	0	19.364	0	19.364	0	18.929	0.435
抗蚜威	6.147	6.147	0	6.147	0	6.147	0	6.147	0	6.028	0.119
禾草丹	0.985	0.985	0	0.985	0	0.985	0	0.985	0	0.623	0.362
甲草胺	1.023	1.177	-0.153	1.205	-0.182	0.941	0.082	1.056	-0.033	1.327	-0.304
乙草胺	1.000	1.360	-0.360	1.323	-0.323	1.674	-0.674	1.520	-0.520	1.327	-0.327
恶霜灵	2.323	2.200	0.124	2.498	-0.175	2.378	-0.054	2.039	0.284	1.327	0.996
甲霜灵	1.074	1.029	0.046	0.985	0.090	0.911	0.164	1.111	-0.036	1.327	-0.253
异丙甲草胺	1.171	1.177	-0.006	1.205	-0.034	0.941	0.230	1.056	0.115	1.327	-0.156
腐霉利	1.885	1.861	0.025	1.741	0.144	1.644	0.241	1.575	0.311	1.327	0.558
苯菌灵	7.596	7.720	-0.124	7.968	-0.372	8.075	-0.478	8.252	-0.655	8.216	-0.620
丁草胺	0.888	0.528	0.360	0.566	0.323	0.941	-0.053	1.056	-0.168	1.327	-0.439
异菌脲	1.677	1.713	-0.035	1.521	0.156	1.614	0.064	1.629	0.048	1.327	0.350
甲基硫菌灵	6.503	6.503	0	6.503	0	6.503	0	6.503	0	5.793	0.709
啶螨灵	13.031	13.031	0	13.031	0	13.031	0	13.031	0	13.393	-0.362
咪鲜胺	2.274	2.274	0	2.274	0	2.274	0	2.274	0	2.114	0.160
吡啶磺隆	3.873	3.873	0	3.873	0	3.873	0	3.873	0	3.992	-0.119

出正向协同作用,两基团极易同时与BSA相结合,对BSA荧光的猝灭程度最高;MOR尽管存在有利于整个分子的共轭效应的2'-OH和4'-OH,当其与BSA有特定位点( $n=1.06$ )的一个基团发生静电作用时,另一个基团则会表现出空间位阻效应,不利于BSA结合部位的接近,故其与BSA的结合距离较QUE的大。RUT虽然也存在B环上的相邻羟基,但是其中环上的糖苷基空间位阻很大,故拉大了RUT与BSA的结合距离。

### 3 结束语

本文研究3种黄酮类小分子桑色素(MOR)、槲皮素(QUE)、芦丁(RUT)与牛血清白蛋白(BSA)相互作用后的紫外-可见光谱和荧光猝灭光谱的不同变化,并分析3种黄酮类小分子与BSA的猝灭类型、结合特性和结合距离,研究在同一实验条件下黄酮类小分子与BSA的相互作用及其构效关系。结果显示,黄酮母核B环上的羟基处于相邻位置时,比处于其他位置时表现出的BSA猝灭作用和结合作用更强,而有较大取代基团存在时,由于位阻较大,黄酮类小分子与BSA间的猝灭作用及结合作用则明显变弱。

#### 参考文献:

[1] 王玲,屈凌波,杨冉,等.槲皮素和芦丁与牛血清白蛋白相互作用研究[J].分析科学学报,2006,22(6):719-722.

(上接第337页)

### 3 结束语

本文采用多元线性拟合法求出了22种氨基酸酯与酰胺类农药分子中16种基团的个数与其高效液相色谱相对响应值关系的回归方程,得到方程的计算值与实验测定值一致的结果。但用参数步减少到9个时,有部分农药的预测值与实验值已有较大偏差。如何选择更合理的参数,我们下一步将进行深入探讨。

#### 参考文献:

[1] 刘尔嘉,胡跃新,孙健用回归分析研究火焰原子化检测器相对响应值[J].色谱,1994,12(6):144.  
[2] 苏红伟,吴宁生,史文娟.摩尔响应值与拓扑指数的关

[2] 王春,吴秋华,王志,等.槲皮素与牛血清白蛋白相互作用的研究[J].光谱学与光谱分析,2006,26(9):1672-1675.  
[3] 栾尼娜,吴锦绣,宋玉民,等.芦丁与血清白蛋白结合作用的热力学研究(I)[J].光谱学与光谱分析,2008,28(4):856-859.  
[4] 张国文,陈秀霞,潘军辉,等.桑色素与牛血清白蛋白结合反应的热力学分析[J].南昌大学学报:工科版,2008,30(3):229-233.  
[5] Singh R B, Mahanta S, Guchhait N, et al. Study of interaction of proton transfer probe 1-hydroxy-2-naphthaldehyde with serum albumins: A spectroscopic study[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2008, 91(1): 1-8.  
[6] 江云宝,许金钩,陈国珍,等.一类新的表面活性剂——长链烷基三苯基磷VI:稳态荧光猝灭法测定十二烷基三苯基溴化磷胶束的平均簇集数[J].分析化学,1992,20(10):1109-1112.  
[7] Wang N, Ye L, Yan F, et al. Spectroscopic studies on the interaction of azelnidipine with bovine serum albumin [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 351(1-2): 55-60.  
[8] Liu X H, Xi P X, Chen F J, et al. Spectroscopic studies on binding of 1-phenyl-3-(coumarin-6-yl)sulfonylurea to bovine serum albumin [J]. J Photochem Photobiol B, 2008, 92(2): 98-102.  
[9] Yue Y, Zhang Y, Li Y, et al. Interaction of nobletin with human serum albumin studied using optical spectroscopy and molecular modeling methods [J]. Journal of Luminescence, 2008, 128(3): 513-520.

(责任编辑:韦廷宗)

系[J].色谱,1996,14(5):377.  
[3] 周丽平,夏之宁,刘树深,等.利用分子路径指数矢量对烷烃摩尔响应值的估计与预测[J].色谱,2000,18(6):480.  
[4] 侯镜德,周瑛.用反相高效液相色谱研究含氟酰胺类新农药的定量构效关系[J].分析化学,1994,22(8):805.  
[5] 林润国,李志良.氨基酸酯类农药分子中各种原子的个数与其气相色谱相对响应值的相关关系研究[J].化工技术与开发,2002,31(1):1.  
[6] 林润国.酰胺类农药分子中各种原子的个数与其气相色谱相对响应值的相关关系研究[J].化工技术与开发,2003(6):7.  
[7] 许禄,胡昌玉.应用化学图论[M].北京:科学出版社,2000:18.

(责任编辑:邓大玉)