

和 1003.04 h; 37°C 时, 三个 pH 条件下的 K 值分别为 0.5822, 0.0106 和 0.0051, $T_{1/2}$ 分别为 1.19, 65.42 和 136.78 h; 50°C 时三个 pH 条件下的 K 值分别为 1.3703, 0.0228 和 0.0055, $T_{1/2}$ 分别为 0.51, 30.40 和 125.38 h。结果表明丁硫克百威的水解随温度的升高而加快, 符合 van't Hoff 规则, 每升高 10°C, 反应速度增加 2~4 倍。但阿累尼乌斯活化能随着温度的升高而下降, 表现为 37~50°C 间水解反应速度的增加比 25~35°C 间有所减缓。同时在本文研究的 pH 值范围内, 丁硫克百威的水解反应速率随 pH 的降低而增加; 其一级水解产物克百威的水解速率则与溶液 pH 值成正相关。这种差异是由丁硫克百威和克百威不同的分子结构引起的。丁硫克百威的水解遵循 SN2(双分子反应) 机理, 限制性步骤是氢氧负离子(OH⁻) 对氨基甲酸酯上的脂羰基的进攻, 水解速度取决于 OH⁻ 浓度、苯并咪唑的特性以及生成酚的程度。靠近脂羰基的 N-S 键上的电荷受到苯并咪唑和脂羰基的影响, 电荷密度减少, 十分不稳定, 因而 N-S 键最先受到攻击而断裂, 表现为在酸性条件下的不稳定性, 在中性和偏碱性条件下则水解缓慢。克百威的水解遵循 E1Cb(共轭碱单分子消除反应) 机制, 限速条件为酚的 pKa, 即水解速度主要取决于 OH⁻ 浓度, 实验结果也证实了在 pH9 的条件下, 克百威迅速水解成克百威酚。**结论** 丁硫克百威在酸性条件下容易水解成克百威, 在中性和偏碱性条件下水解缓慢, 温度升高有利于促进水解。碱性条件下主要水解产物克百威易进一步水解为克百威酚。

关键词: 丁硫克百威; pH; 温度; 水解速度

E-mail: zpt_wzbl@163.com

T2.58 呋虫胺对意大利蜂的急性毒性效应

舒林君, 潘秀红

(苏州西山中科药物研究开发有限公司, 江苏 苏州 215014)

摘要: 目的 通过摄入法和接触法测定了呋虫胺对意大利蜂的急性毒性, 并进行安全性评价, 从而为其合理评价和使用提供科学依据。**方法** 摄入法采用“小烧杯法”进行暴露实验, 即将不同剂量的呋虫胺分散在 50% 蔗糖溶液中, 用以饲喂成年工蜂, 评估呋虫胺对蜜蜂的急性经口毒性效应。浓度为 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 及 1.6 ai mg·L⁻¹ 7 个处理组, 每组设 3 个重复, 每个重复 10 只蜜蜂。接触法采用“点滴触杀法”进行暴露实验, 即用微量点滴仪将不同浓度呋虫胺丙酮溶液点滴在实验用蜜蜂(供试蜜蜂通过 CO₂ 麻醉后进行点滴操作, 点滴量为 1 μl) 的前胸背板处, 评估其对蜜蜂的急性接触毒性效应。实验设置 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08 及 0.16 ai g/只 7 个处理组, 每组设 3 个重复, 每个重复 10 只蜜蜂。点滴操作完成后转移至实验蜂笼内并饲以蜂蜜水(体积比: 1:2)。将供试蜂在 (25 ± 2) °C, 相对湿度为 50% ~ 70% 的实验环境中暴露 48 h, 并且在暴露后 24 和 48 h 时观察各实验组供试蜂的死亡情况和中毒症状。**结果** 接触法和摄入法实验中各实验浓度出现不同程度的死亡, 并出现乏力少动、挣扎跌落、侧倒蹬腿的中毒症状。经概率单位法统计得出: 暴露 24 h 后, 摄入法: 呋虫胺对意大利蜂的急性毒性的 LC₅₀ 为 0.260 ai mg·L⁻¹, 其 95% 置信限为 0.030 ~ 0.927 ai mg·L⁻¹; 接触法: LD₅₀ 为 0.039 ai g/只, 其 95% 置信限为 0.030 ~ 0.048 ai g/只。暴露 48 h 后, 摄入法: LC₅₀ 为 0.084 ai mg·L⁻¹, 95% 置信限为 0.056 ~ 0.113 ai mg·L⁻¹; 接触法: LD₅₀ 为 0.031 ai g/只, 95% 置信限为 0.022 ~ 0.039 ai g/只。**结论** 呋虫胺对蜜蜂的毒性等级为剧毒或高毒。

E-mail: shulinjun@szxszk.com

T2.59 呋虫胺对家蚕的急性毒性

李 双, 陈 亮, 张小艳, 盛俊杰

(苏州西山中科药物研究开发有限公司, 江苏 苏州 215014)

摘要: 目的 参照《化学农药环境安全试验评价准则》(2010, 报批稿) 第 11 部分: 家蚕急性毒性试验测

试指导,以家蚕(菁松×皓月)为试验物种,采用浸叶法评估呋虫胺对家蚕(菁松×皓月)的急性毒性,为进一步的环境毒理研究提供基础毒性数据。**方法** 正式试验设置暴露浓度为 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 3.2 及 6.4 ai mg·L⁻¹,同时设置空白对照组。空白对照组和试验组均设 3 个平行,每个平行 20 头家蚕。试验采用浸叶法进行。不同浓度的暴露组采用不同浓度的呋虫胺溶液完全浸渍桑叶,空白对照组利用试验用水浸渍,10 s 后取出,晾干后供蚕食用。整个试验期间饲喂处理桑叶,并观察在 24, 48 和 72 h、至三龄起,每个平行中受试家蚕(菁松×皓月)的中毒症状和死亡情况,应用美国环境保护署剂量-反应机率值分析软件(EPA PROBIT ANALYSIS PROGRAM USED FOR CALCULATING LC/EC VALUES Version 1.5)计算半致死浓度 LC₅₀值。**结果** 72 h 时,实验家蚕达到 3 龄,试验结束。整个实验期间,空白对照组的家蚕死亡数为 0,满足本次测试指导要求的空白对照组的死亡率不超过 10% 的要求。在 24 h,各暴露组的家蚕均没出现死亡;在 72 h,3.2 和 6.4 ai mg·L⁻¹的暴露组家蚕全部死亡。在本次试验过程中,暴露组家蚕(菁松×皓月)出现了吐水、侧卧、拒食、昂头、身体缩短、扭曲挣扎、摄食减少等中毒症状。根据本次试验中家蚕(菁松×皓月)的死亡数统计分析得出:呋虫胺对家蚕(菁松×皓月)的 24 h-LC₅₀>6.4 ai mg·L⁻¹; 48 h-LC₅₀为 1.774 ai mg·L⁻¹,其 95% 置信区间为 1.530~2.067 ai mg·L⁻¹; 72 h-LC₅₀为 0.867 ai mg·L⁻¹,其 95% 置信区间为 0.783~0.959 ai mg·L⁻¹。**结论** 呋虫胺对家蚕(菁松×皓月)的毒性等级为高毒。

E-mail: lishuang@szxszk.com

T2.60 鸟类日粮毒性实验之分析方法验证

高 航, 邹品田, 马陶钧, 陈 珊

(苏州西山中科药物研究开发有限公司, 江苏 苏州 215104)

摘要: 目的 建立并验证鸟类的日粮毒性实验中样品丁硫克百威的分析方法,以确保该方法适用于后续的分析测试。**方法** 根据条件摸索,对丁硫克百威的高效液相色谱分析方法的专属性、标准曲线线性、检出限(LOD)和定量限(LOQ)、精密度、准确度、回收率、样品溶液稳定性、全流程日间精密度进行了验证。**结果** 专属性:空白基质对样品峰无干扰,专属性良好;线性:丁硫克百威样品溶液在 10.18~254.50 mg·L⁻¹ 的浓度范围线性关系良好,相关系数(*r*)为 0.9999;LOD,LOQ:试验测得 10.18 mg·L⁻¹样品的信噪比 *s/n*=255,计算得到 LOD=0.13 mg·L⁻¹,LOQ=0.43 mg·L⁻¹。精密度:六针系统精密度重现性样品峰面积的 RSD 为 0.62%,6 份方法精密度浓度的 RSD 为 0.32%,均满足要求,表明方法的重现性良好;准确度:试验中各浓度下样品的准确度均满足要求,表明该方法的准确度良好;回收率:试验测得 2 份浓度为 50.50 mg·L⁻¹饲料有机相萃取样品回收率分别为 102.37% 和 103.38%,满足回收率要求,表明该方法回收率良好;样品溶液稳定性:24 h 后样品溶液的浓度为 0 h 的 102.32%,说明样品溶液 24 h 内稳定性良好。全流程日间精密度:24 h 后 2 份浓度为 50.45 mg·L⁻¹实测浓度平均值用计算得到的回收率校正后除以名义浓度得到精密度为 98.26%,说明分析方法的全流程日间精密度良好。**结论** 本实验建立了样品丁硫克百威的超高效液相色谱分析方法,结果表明该方法的各项考查指标均符合要求,适用于后续鸟类日粮毒性实验中样品丁硫克百威的分析。

E-mail: gaohang@szxszk.com

T2.61 样品 A 对羊角月牙藻的生长抑制实验

李 双, 张小艳, 吴 倩, 盛俊杰

(苏州西山中科药物研究开发有限公司, 江苏 苏州 215014)

摘要: 目的 本研究项目参考 OECD 201 测试指导,以羊角月牙藻作为实验物种,通过样品 A 对羊角