

新农药甲硫嘧磺隆的醇解动力学及机理研究

欧晓明¹, 步海燕², 唐德秀¹, 余淑英¹, 马俊凯², 裴 晖¹, 喻 快¹

(1.湖南化工研究院 国家农药创制工程技术研究中心, 长沙 410007; 2.华中师范大学化学学院, 武汉 410037)

摘 要:甲硫嘧磺隆, 试验代号为 HNPC-C9908, 化学名称为 2-(4-甲氧基-6-甲硫基嘧啶-2-基)氨基甲酰基氨基磺酰基苯甲酸甲酯, 是我国具有自主知识产权的新型磺酰脲类除草剂, 主要用于麦田杂草的防除。采用 HPLC 和 LC/MS 研究了甲硫嘧磺隆的醇解动力学及其机理。结果表明, 甲硫嘧磺隆在甲醇和乙醇中可发生快速的醇解反应, 并可用一级动力学方程很好描述, 其醇解半衰期分别为 10.6 和 11.6 d, 说明醇解反应可能是磺酰脲类化合物的普遍特征之一。甲硫嘧磺隆的醇解反应因温度、pH 值、甲醇含量以及有效成分浓度而异。甲硫嘧磺隆的醇解速率随温度升高而加快, 其在 15、25、35 和 45 °C 等 4 个温度下的醇解半衰期分别为 41.0 d、10.6 d、3.8 d 和 13.0 h, 温度效应系数为 28.06; 甲硫嘧磺隆醇解反应的活化能和活化焓与温度之间无明显相关性, 其平均活化能和活化焓分别为 186.28 和 183.71 kJ·mol⁻¹, 而活化熵绝对值则随温度升高而增加, 表现出良好的相关性, 其平均活化熵为 -11.28 kJ·mol⁻¹·K⁻¹, 说明甲硫嘧磺隆的醇解主要为双分子亲核取代反应; 甲硫嘧磺隆在酸性醇液中的降解速率明显快于中性和碱性醇溶液中的降解速率, 其在 pH 5、7 和 9 的甲醇液中的醇解半衰期分别为 6.8、172.2 和 109.5 d; 当甲醇含量为 40%、50%、60%、70%、80%、90% 和 100% 时, 甲硫嘧磺隆的降解半衰期为 27.8、30.7、30.1、43.3、42.5、43.9 和 10.6 d, 而在纯水中的半衰期为 29.4 d; 在浓度较低 (5 mg·L⁻¹) 时, 甲硫嘧磺隆的醇解速率较慢, 其醇解半衰期为 32.2 d, 而当增加到 10 和 20 mg·L⁻¹ 时, 对甲硫嘧磺隆的醇解速率影响不大。甲硫嘧磺隆醇解的主要途径是分子中脲桥裂解生成 2-苯甲酸甲酯基磺酰基氨基甲酸酯和 2-氨基-4-甲氧基-6-甲硫基嘧啶。

关键词:磺酰脲类除草剂; 甲硫嘧磺隆 (HNPC-C9908); 醇解动力学; 醇解机理

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2010)02-0368-07

Alcoholysis Kinetics and Its Mechanisms of Novel Herbicide Methiopyrisulfuron

OU Xiao-ming¹, BU Hai-yan², TANG De-xiu¹, YU Shu-ying¹, MA Jun-kai², PEI Hui¹, YU Kuai¹

(1. National Engineering Research Center for Agrochemicals, Hunan Research Institute of Chemical Industry, Changsha 410007, China;

2. College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 410037, China)

Abstract: Methiopyrisulfuron (test code: HNPC-C9908), methyl 2-[(4-methoxy-6-methylthio-pyrimidin-2-yl)carbamoylsulfamoyl] benzoate, is a novel sulfonylurea herbicide developed by Hunan Research Institute of Chemical Industry that has been used for weed control in wheat. The alcoholysis kinetics and its mechanisms of methiopyrisulfuron were studied using high performance liquid chromatography and mass spectra. Results showed that the rapid alcoholysis of herbicide methiopyrisulfuron occurred in methanol or ethanol, and the reaction rates could be described satisfactorily with the first-order kinetics equation. The calculated half-life of methiopyrisulfuron in methanol and ethanol was 10.6 days and 11.6 days, respectively, implying that the alcoholysis reaction appears to be a general characteristic of sulfonylurea herbicides. Alcoholysis of methiopyrisulfuron varied with the temperatures, pH value, methanol content and active ingredient concentrations. Alcoholysis reaction rate of methiopyrisulfuron increased as the incubation temperature went up, and its half-life was 41.0 d, 10.6 d, 3.8 d and 13.0 h, respectively, at 15 °C, 25 °C, 35 °C and 45 °C, and the temperature coefficient of methiopyrisulfuron alcoholysis was 28.06. There existed no obvious correlations between the activation energies of methiopyrisulfuron alcoholysis and temperatures, and its average activation energy and activation enthalpy was 186.28 kJ·mol⁻¹ and 183.71 kJ·mol⁻¹, respectively. The activation entropy absolute values of methiopyrisulfuron alcoholysis increased with the increasing temperatures in the environment, and its average activation entropy value was -11.28 kJ·mol⁻¹·K⁻¹, indicating that alcoholysis of methiopyrisulfuron proceeds via a nucleophilic substitution mechanism. Alcoholysis rates of me-

收稿日期: 2009-09-06

基金项目: 国家十一五科技支撑计划课题 (2006BAE01A04); 国家自然科学基金项目 (20872033); 湖南省自然科学基金项目 (09JJ3015)

作者简介: 欧晓明 (1964—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为农药残留检测技术、农药环境化学、环境友好型农药剂型研究。E-mail: dexiuou@sina.com

thiopyrisulfuron was significantly higher in acidic methanol solution than neutral and basic methanol solution, and its half-life in the methanol solution of pH5, 7 and 9 was 6.8 d, 172.2 d and 109.5 d, respectively. The half-life of methiopyrisulfuron degradation was 27.8 d, 30.7 d, 30.1 d, 43.3 d, 42.5 d, 43.9 d and 10.6 d, respectively, in the solution with methanol content of 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% and 100%, and 9.4 d in pure water. The alcoholysis of methiopyrisulfuron was influenced by the active ingredient concentration. The alcoholysis reaction of methiopyrisulfuron was slow when the concentration was low ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), and its half-life was 32.2 d. However, there was little effect on alcoholysis rate of methiopyrisulfuron when its concentration increased up to $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Through the isolation and identification of alcoholysis products of methiopyrisulfuron in methanol by LC/MS, it was proposed that the alcoholysis pathway of methiopyrisulfuron involved the cleavage of the sulfonylurea bridge of the parent molecule to give 2-carboxymethyl-*N*-carboxymethyl benzsulfonamide and 2-amino-4-methoxy-6-(methylthio) pyrimidine.

Keywords: sulfonylurea herbicide; methiopyrisulfuron (HNPC-C9908); alcoholysis kinetics; mechanism

自美国杜邦公司于1982年发现第一个磺酰脲类除草剂品种氯磺隆以来,磺酰脲类化合物因用量低(通常不到 $100 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$)、对哺乳动物低毒及使用后易降解为无毒化合物等特点已发展成为世界上最大的一类除草剂。大量的研究证实,磺酰脲类除草剂主要通过抑制乙酰乳酸合成酶(ALS)而发挥除草作用,可用于防除禾谷类和其他油料作物田中多种阔叶杂草和禾本科杂草^[1-2]。随着该类除草剂的广泛应用,其在环境介质中的残留降解及其代谢产物对生态环境的影响,已成为农业和环境科学工作者日益关心的问题。关于磺酰脲类除草剂在作物和环境介质中的代谢降解研究已有人进行过详细评述^[2-3],但在醇解研究相对较少^[4-7]。

甲硫嘧磺隆(methiopyrisulfuron),试验代号为HNPC-C9908,化学名称为2-(4-甲氧基-6-甲硫基嘧啶-2-氨基甲酰基氨基磺酰基)苯甲酸甲酯,甲硫嘧磺隆是我国创制的具有自主知识产权的新型磺酰脲类除草剂品种(见图1)。甲硫嘧磺隆纯品为白色到浅黄色粉状晶体,熔点 $187.8 \sim 188.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$,难溶于水,能溶于二氯甲烷、丙酮等有机溶剂,对光稳定^[8-10]。近年来大量研究证实,甲硫嘧磺隆具有杀草谱广、用量低、毒性低、对作物小麦安全、对环境生物毒性低等特点,用量为 $15 \sim 30 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时可有效地防除麦类作物田的大多数阔叶杂草和一些禾本科杂草^[8-9]。目前有关甲硫嘧磺隆的研究主要集中于合成、应用技术及残留方法

上^[8-10],其在环境介质和有机溶剂中的代谢降解研究尚无报道。

笔者在前期工作基础上研究了甲硫嘧磺隆在醇溶液中的降解动力学及其影响因子,并采用LC/MS手段对其醇解产物进行了鉴定,探讨了其醇解机理,以期为该磺酰脲类除草剂的进一步研究开发、推广应用和环境安全性评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器

LC-20AT型液相色谱仪配二极管阵列检测器、二元高压梯度泵、在线真空脱气机、恒温柱箱和化学色谱工作站(日本岛津公司);RE-52AA型真空旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);HY-B1型回旋振荡器(江苏省金坛市医疗器械厂);pHS-3C型精密pH计(上海雷磁仪器厂);微孔滤膜 $0.45 \mu\text{m}$ (天津凯德科学仪器有限公司);AL204型电子天平(上海梅特勒-托利多仪器公司)。

1.2 药剂及试剂

甲硫嘧磺隆标准品,质量百分数 $\geq 98.2\%$ (湖南化工研究院合成和自制);氢氧化钠(分析纯,天津风船化学试剂科技有限公司);浓硫酸(分析纯,湖南株洲化学工业研究所);无水硫酸钠(分析纯,河南焦作鑫安科技股份有限公司试剂厂);二氯甲烷(分析纯,湖南师范大学化学试剂厂);甲醇(色谱纯,湖南化工研究院精细所);正己烷(色谱纯,天津市光复精细化工研究所);无水乙醇(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司);乙腈(色谱纯,湖南化工研究院精细所);丙酮(色谱纯,天津市化学试剂研究所);二次水(自制)。

1.3 方法

1.3.1 甲硫嘧磺隆醇降解试验

准确称取 0.0509 g 样品于 100 mL 容量瓶,用甲醇溶解并配制成浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲硫嘧磺隆母

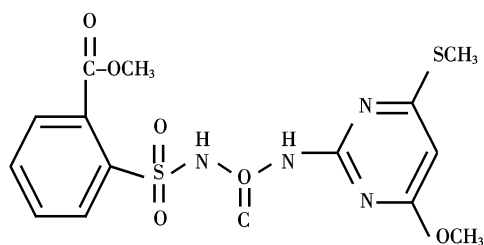


图1 甲硫嘧磺隆的化学结构

Figure 1 Chemical structure of novel sulfonylurea HNPC-C9908

液。取一定量的甲硫嘧磺隆母液分别用甲醇和乙醇等有机溶剂稀释,使甲硫嘧磺隆的起始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用 5 mL 移液管将浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲硫嘧磺隆溶液分配至 10 mL 的棕色具塞刻度试管中。每组试验两次重复。于 25°C 恒温箱中避光进行降解试验,定期取样进行 HPLC 测定。

1.3.2 环境因子对甲硫嘧磺隆醇解的影响试验

以甲醇为溶剂,考察了甲硫嘧磺隆浓度(5 、 10 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、温度(15 、 25 、 35 和 45°C)、甲醇溶液 pH 值(pH5、7 和 9)、甲醇含水量(0% 、 10% 、 20% 、 30% 、 40% 、 50% 、 60% 、 100%)等因子对醇解的影响。具体方法同 1.3.1。

1.4 样品前处理

取甲硫嘧磺隆甲醇和乙醇样品转移至 50 mL 圆底烧瓶中,在 45°C 水浴中真空旋转蒸发至近干,加入 5 mL 甲醇定容后立即进行 HPLC 分析。而水样样品的前处理参照文献[10]。

1.5 色谱测定条件

色谱柱为 Kromasil C_{18} 不锈钢柱($250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$ i.d., $5 \mu\text{m}$),检测波长为 236 nm ,流动相为甲醇:水=70:30(V/V)(其中水用磷酸调至 pH=3.0),流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温为 35°C ,进样体积为 $20 \mu\text{L}$ 。定量方式采用外标法。在上述色谱检测条件下,甲硫嘧磺隆的保留时间为 7.14 min 。

采用 LC/MS 分析鉴定代谢降解产物。MS 测定条件:采用正离子扫描模式,质量扫描范围 $50.00 \sim 800.00 \text{ amu}$,离子源电压 4500.00 V ,分散电压 27.00 eV ,聚焦电压 350.00 eV ,进口电压 10.00 eV ,碰撞诱导解离电压 100 eV ,干燥气温度 350°C ,雾化压力 60 psi 。

1.6 计算公式与统计方法

1.6.1 醇解速率常数及半衰期计算

磺酰脲类除草剂在醇溶液中的降解规律可以用下列一级动力学方程表示^[4-7]。

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

式中: C_t 为 t 时刻的农药浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_0 为农药的起始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; k 是降解反应速率常数,单位为时间的倒数, d^{-1} ; t 为反应时间, d 。当农药降解一半即 $C_t = 1/2 C_0$ 时所需要的时间称为降解半衰期,用 $t_{1/2}$ 表示,代入式①得到半衰期的计算公式为:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (2)$$

1.6.2 醇解活化能(E_a)、活化焓(ΔH)和活化熵(ΔS)计算
农药醇解反应的活化能可按下列阿伦尼乌斯

(Arrhenius)经验公式计算^[11]。

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

式中: E_a 为反应活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; A 为常数。将阿伦尼乌斯公式两边取对数:

$$\ln k = \frac{-E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (4)$$

对于大多数反应来说, $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图可得一直线,由直线的斜率 k 即可算出活化能。

农药醇解反应的活化焓(ΔH)可按式求出^[11]。

$$\Delta H = E_a - RT \quad (5)$$

农药醇解反应的活化熵(ΔS)可按式计算^[11]。

$$\Delta S = R \left(\ln A - \frac{k_B T}{h} \right) \quad (6)$$

式中: k_B 为玻耳兹曼常数, $6.73 \times 10^{-35} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; h 为普朗克常数, $6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.6.3 统计方法

所有试验数据的统计分析均采用唐启义等^[12]的 DPS 统计软件进行,采用麦夸特法(Marquardt)将醇解试验数据直接拟合一级动力学方程①求得甲硫嘧磺隆的醇解速率常数 k 。

2 结果与讨论

2.1 甲硫嘧磺隆的醇解动力学

甲硫嘧磺隆在甲醇和乙醇中的降解动态试验结果见图 2。可见,甲硫嘧磺隆在甲醇和乙醇中可发生快速的醇解反应。在 25°C 的恒温培养箱中黑暗培养 40 d,甲硫嘧磺隆在甲醇和乙醇中的降解率分别达到 99.9% 和 91.8%。

采用麦夸特法^[12]将甲硫嘧磺隆醇解的残留量数据用一级反应动力学方程拟合,结果见表 1。由表 1

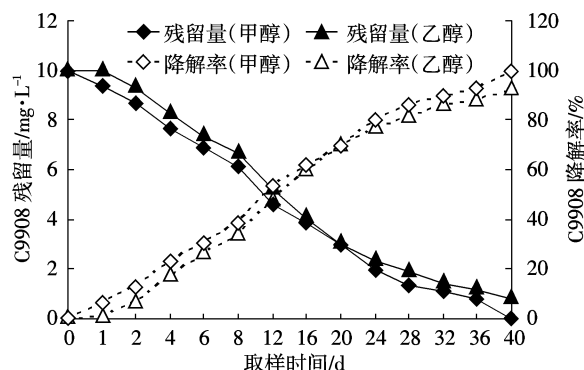


图 2 甲硫嘧磺隆在甲醇和乙醇中的降解动态曲线(25°C)

Figure 2 Dynamic curves of methiopyrsulfuron in methanol and ethanol in the dark at 25°C

可见,甲硫嘧磺隆在甲醇和乙醇中的降解可以用一级动力学方程进行很好描述,其半衰期分别为 10.6 和 11.6 d,速率常数分别为 0.0657 d^{-1} 和 0.06 d^{-1} ,稍低于或接近于苄嘧磺隆^[5-6]、甲嘧磺隆^[5-6]、烟嘧磺隆^[7]、氯嘧磺隆^[6]、啶嘧磺隆^[4]等其他磺酰脲类除草剂的醇解反应速率常数,说明醇解反应可能是磺酰脲类除草剂降解的普遍特征之一。

表 1 甲硫嘧磺隆在甲醇和乙醇中的降解动力学参数 (25 °C)

Table 1 Kinetic parameters of methiopyrsulfuron alcoholysis in alcohol in the dark at 25 °C

介质类型	半衰期 ($t_{1/2}$)/d	醇解动力学方程 ($C_t=C_0e^{-kt}$)	相关系数 (R)	F 值	显著性水平 P
甲醇	10.6	$C_t=10.065e^{-0.0657t}$	0.996 9	1.94×10^3	1.0×10^{-6}
乙醇	11.6	$C_t=10.417e^{-0.0600t}$	0.998 6	5.40×10^3	1.0×10^{-6}

2.2 温度对甲硫嘧磺隆醇解的影响

甲硫嘧磺隆在不同温度条件下的醇解动态试验结果见图 3。可见,甲硫嘧磺隆在甲醇中的降解率因温度不同而异,表现出随温度升高而增加的趋势。

采用麦夸特法^[12]将甲硫嘧磺隆在不同温度条件下的醇解残留量数据用一级动力学方程进行拟合,结果见表 2。由表 2 可看出,甲硫嘧磺隆在不同温度条件下的醇解反应可用一级动力学反应方程很好拟合,相关系数达 99.0% 以上。甲硫嘧磺隆在 15、25、35 和 45 °C 等 4 个温度下的醇解半衰期分别为 41.0 d、10.6 d、3.8 d 和 13.0 h。

在同一条件下,农药醇解速率随温度的变化遵循阿伦尼乌斯经验式。将表 2 中甲硫嘧磺隆醇解速率常数自然对数值 ($\ln k$) 对绝对温度倒数 $1/T(K)$ 进行相关性分析,得甲硫嘧磺隆的醇解速率常数与温度关系的表达式为: $\ln k = -9728.9/T + 29.784$, 相关系数 R 为 0.971 9, F 值为 34.04, 显著性水平 $P=2.81\times10^{-2}$ 。表 3 列出了甲硫嘧磺隆醇解反应的温度效应系数 (Q)、活化能 (E_a)、活化焓 (ΔH) 和活化熵 (ΔS)。由表 3 可见,本试验条件下,温度每升高 10 °C, 甲硫嘧磺隆的醇解速率增加

表 2 不同温度下甲硫嘧磺隆在甲醇中的降解动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of methiopyrsulfuron alcoholysis under different temperatures

温度/°C	半衰期 ($t_{1/2}$)/d	醇解动力学方程 ($C_t=C_0e^{-kt}$)	相关系数 (R)	F 值	显著性水平 P
15	41.0	$C_t=10.190e^{-0.0169t}$	0.993 8	6.42×10^2	1.0×10^{-6}
25	10.6	$C_t=10.065e^{-0.0657t}$	0.996 9	1.94×10^3	1.0×10^{-6}
35	3.8	$C_t=10.044e^{-0.1846t}$	0.997 4	1.95×10^3	1.0×10^{-6}
45	0.54	$C_t=10.137e^{-0.0532t}$	0.998 6	3.50×10^3	1.0×10^{-6}

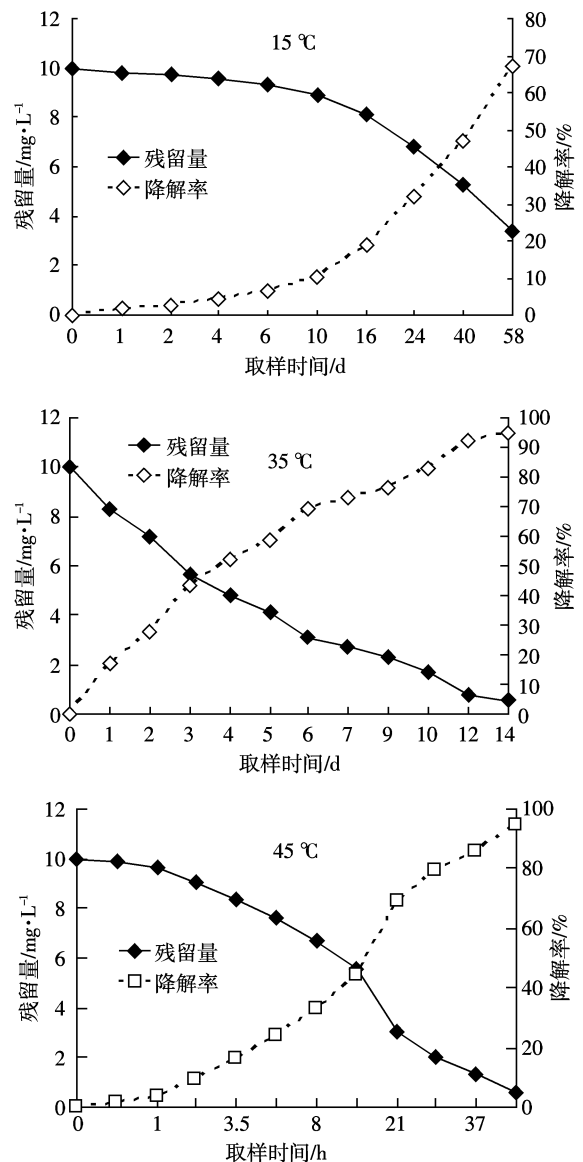


图 3 在不同温度条件下甲硫嘧磺隆的醇解动态曲线

Figure 3 Dynamic curves of methiopyrsulfuron alcoholysis under the different temperatures

表 3 甲硫嘧磺隆醇解反应的温度效应系数 (Q)、活化能 (E_a)、活化焓 (ΔH) 和活化熵 (ΔS)

Table 3 Temperature effect quotient (Q), activation energy (E_a), activation enthalpy (ΔH) and activation entropy (ΔS) of methiopyrsulfuron alcoholysis at the different temperatures

温度/°C	15	25	35	45	平均值
绝对温度/K	288	298	315	325	—
k/d^{-1}	1.69×10^{-2}	6.57×10^{-2}	1.846×10^{-1}	1.277	—
$Q(k_{i+10}/k_i)$	—	3.89	11.14	69.16	28.06
$E_a/kJ\cdot mol^{-1}$	185.92	185.48	189.83	183.82	186.28
$\Delta H/kJ\cdot mol^{-1}$	183.53	183.00	187.20	181.11	183.71
$\Delta S/kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	4.35	-4.10	-18.46	-26.91	-11.28

3.89~69.16 倍,平均为 28.06 倍。很显然,较之于范特荷夫(van't Hoff)规则,即温度每升高 10 ℃,反应速率增加 2~4 倍^[20-21],数值明显偏高。

不少研究证实,影响农药水解反应速率的主要因素有活化能、活化熵和活化焓^[1]。甲硫嘧磺隆醇解的活化能与活化熵变化趋势相同,其与温度之间无明显相关性,其平均活化能和活化焓分别为 186.28 和 183.71 kJ·mol⁻¹,这解释了甲硫嘧磺隆的温度效应系数较高的缘故。然而,甲硫嘧磺隆在甲醇中的降解反应活化熵的绝对值随温度升高而增加,表现出良好的相关性($\Delta S=0.650\ 7K+158.98,R=0.965\ 5,F$ 值为 27.52,显著水平 $P=3.45\times 10^{-2},K$ 为绝对温度),其平均活化熵为 -11.28 kJ·mol⁻¹·K⁻¹。活化熵较小且为负值,说明甲硫嘧磺隆醇解主要通过双分子亲核取代反应使分子脉桥断裂。

2.3 pH 值对甲硫嘧磺隆醇解的影响

在温度为 25 ℃时,甲硫嘧磺隆在不同 pH 值的甲醇液中的降解动态见图 4。可见,甲硫嘧磺隆的醇解反应速率因溶液 pH 值而异,表现出在酸性醇液中的降解速率明显快于中性和碱性醇溶液中的降解速率,其在 pH5 的甲醇中培养 25 d 时的降解率达到 99.2%,而

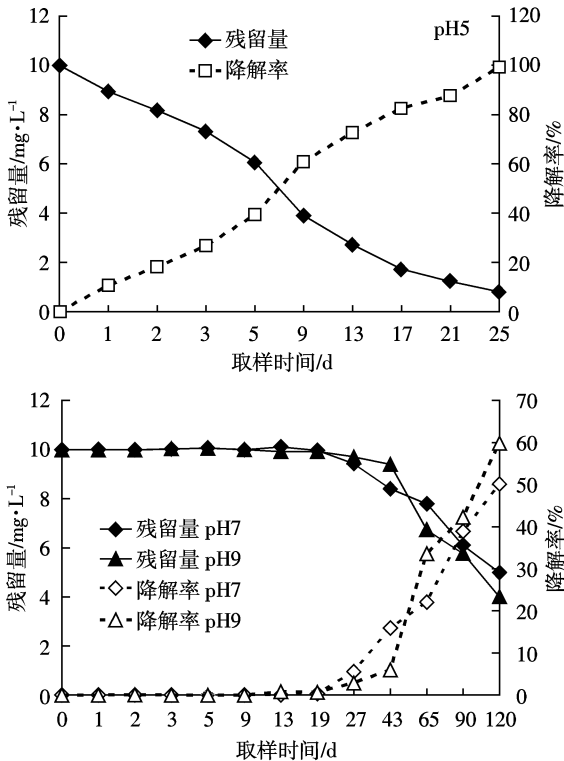


图 4 甲硫嘧磺隆在不同 pH 值的甲醇中的降解动态曲线(25 ℃)
Figure 4 Dynamic curves of methiopyrsulfuron alcoholysis in the different pH methanol at 25 ℃

在 pH7 和 pH9 的甲醇中基本保持不变,即使延长培养时间到 120 d,其降解率也只有 50%左右。

采用麦夸特法^[12]将甲硫嘧磺隆在不同 pH 甲醇溶液中的醇解残留量数据用一级动力学方程进行拟合,结果见表 4。由表 4 可看出,在 pH5、7 和 9 的甲醇液中甲硫嘧磺隆的醇解半衰期分别为 6.8、172.2 和 109.5 d,说明甲硫嘧磺隆的醇解具有明显的 pH 值制约效应。

表 4 甲硫嘧磺隆在不同 pH 值的甲醇中的降解动力学参数
Table 4 Kinetic parameters of methiopyrsulfuron alcoholysis in different pH methanol solutions

pH 值	半衰期 ($t_{1/2}$)/d	醇解动力学方程 ($C_t=C_0 e^{-kt}$)	相关系数 (R)	F 值	显著性 水平 P
5	6.8	$C_t=9.968e^{-0.113t}$	0.999 9	2.84×10^4	1.0×10^{-6}
7	172.2	$C_t=10.408e^{-0.0054t}$	0.975 9	2.20×10^2	1.0×10^{-6}
9	109.5	$C_t=10.527e^{-0.0063t}$	0.950 7	1.03×10^2	1.0×10^{-6}

2.4 甲醇含量对甲硫嘧磺隆醇解的影响

在温度为 25 ℃的条件下,甲硫嘧磺隆在不同含量的甲醇溶液中的降解动态见图 5。可见,甲硫嘧磺隆在甲醇中的降解因甲醇含水量不同而表现出极大差异。在甲醇中的含水量 0 到 60% 的范围内,培养 46 d 时甲硫嘧磺隆的降解率从 99.9% 逐渐降低,至含水量为 30% 时达到最低(50.3%),含水量为 40% 时稍有上升,此后降解率基本维持在 59.2%~93.2% 的水平内。甲硫嘧磺隆在纯水(即不含甲醇的纯净水)中的降解率为 72.1%。

采用麦夸特法^[12]将甲硫嘧磺隆在不同含量的甲醇溶液中的降解残留量数据用一级动力学方程进行拟合,结果见表 5。由表 5 可看出,甲硫嘧磺隆在不同

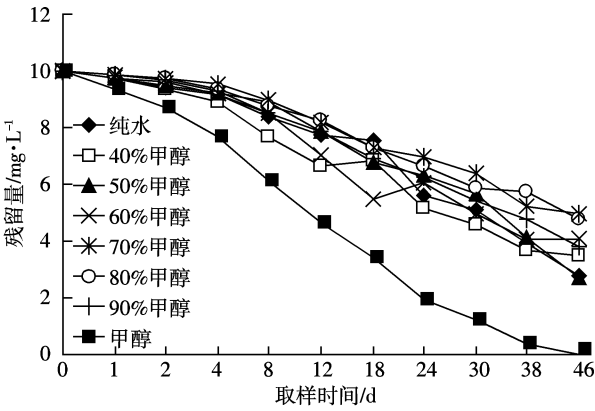


图 5 甲硫嘧磺隆在不同含量的甲醇溶液中的降解动态曲线(25 ℃)
Figure 5 Degradation curves of methiopyrsulfuron in the different methanol solutions at 25 ℃

含量的甲醇溶液中的降解可用一级动力学方程进行很好描述。当甲醇含量为 40%、50%、60%、70%、80%、90% 和 100% 时, 甲硫嘧磺隆的降解半衰期为 27.8、30.7、30.1、43.3、42.5、43.9 和 10.6 d, 而在纯水中的半衰期为 29.4 d。说明甲醇溶液中含水量的变化可明显影响甲硫嘧磺隆的降解速率, 其原因可能有二: 一是甲硫嘧磺隆在水中发生部分水解, 其水解产物可与母体化合物或醇发生缩合, 阻止了其继续降解; 二是甲硫嘧磺隆在甲醇-水混合体系中的离子电负性变化所致。然而, 甲硫嘧磺隆在甲醇-水混合体系中的降解过程中, 水解和醇解哪一方占优势仍需要进一步研究。

表 5 甲硫嘧磺隆在不同含量的甲醇溶液中的降解动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of methiopyrsulfuron degradation in the different methanol solutions

甲醇含量/%	含水量/%	半衰期 ($t_{1/2}$)/d	降解动力学方程 ($C_t=C_0e^{-kt}$)	相关系数 (R)	F 值	显著性 水平 P
100	0	10.6	$C_t=10.065e^{-0.0657t}$	0.996 9	1.94×10^3	1.0×10^{-6}
90	10	43.9	$C_t=10.053e^{-0.0205t}$	0.999 4	7.62×10^3	1.0×10^{-6}
80	20	42.5	$C_t=9.988 1e^{-0.0163t}$	0.996 0	1.11×10^3	1.0×10^{-6}
70	30	43.3	$C_t=10.058e^{-0.0160t}$	0.996 5	1.28×10^3	1.0×10^{-6}
60	40	30.1	$C_t=9.904 0e^{-0.0230t}$	0.981 5	2.36×10^2	1.0×10^{-6}
50	50	30.7	$C_t=10.154e^{-0.0226t}$	0.986 3	3.21×10^2	1.0×10^{-6}
40	60	27.8	$C_t=9.792 9e^{-0.0249t}$	0.989 7	4.31×10^2	1.0×10^{-6}
0	100	29.4	$C_t=10.104e^{-0.0236t}$	0.988 8	3.94×10^2	1.0×10^{-6}

2.5 浓度对甲硫嘧磺隆降解的影响

不同浓度的甲硫嘧磺隆在甲醇中的降解动力学测定结果见表 6。可以看出, 有效成分浓度对甲硫嘧磺隆的醇解具有一定的影响。在浓度较低($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 甲硫嘧磺隆的醇解速率较慢, 其醇解半衰期为 32.2 d, 而当增加到 10 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对甲硫嘧磺隆的醇解速率影响不大, 其醇解半衰期基本相同, 分别为 10.6 和 10.9 d。其原因可能是低浓度时分子碰撞几率低, 甲硫嘧磺隆在甲醇中的混乱度低, 不易发生醇解反应; 而高浓度的甲硫嘧磺隆增加了分子碰撞机会, 容易使分子从刚性结构转变为松弛结构, 同时母体分子的醇

表 6 不同浓度下甲硫嘧磺隆的醇解动力学参数(25 °C)

Table 6 Kinetic parameters of methiopyrsulfuron alcoholysis with different concentrations (25 °C)

有效成分浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	半衰期 ($t_{1/2}$)/d	醇解动力学方程 ($C_t=C_0 e^{-kt}$)	相关系数 (R)	F 值	显著性 水平 P
5	32.2	$C_t=4.926 2e^{-0.0215t}$	0.997 4	1.56×10^3	1.0×10^{-6}
10	10.6	$C_t=10.065e^{-0.0657t}$	0.996 9	1.94×10^3	1.0×10^{-6}
20	10.9	$C_t=21.107e^{-0.0678t}$	0.999 2	6.05×10^3	1.0×10^{-6}

解产物对分子的降解可能具有一定抑制作用, 因而导致高浓度分子的醇解速率保持相对稳定。

2.6 甲硫嘧磺隆的醇解途径推测

通过研究甲硫嘧磺隆在甲醇中降解过程的液相色谱图, 发现甲硫嘧磺隆醇解后均出现了多个产物峰, 并且随着降解时间的增加, 醇解产物浓度逐步增大。甲硫嘧磺隆醇解产物浓缩后, 经 LC-MS 进行分离鉴定, 并根据醇解产物 MS 图的碎片质量、相对丰度以及母体化合物的结构特点推断甲硫嘧磺隆醇解产物的分子结构^[13], 其主要产物鉴定结果见表 7。

根据甲硫嘧磺隆醇解产物的结构分析, 推测出甲硫嘧磺隆可能的醇解途径见图 6。可见, 与大多数磺酰脲类除草剂一样^[4-7, 14], 甲硫嘧磺隆醇解的主要途径是分子中脲桥发生裂解, 生成产物 2[2-苯甲酸甲酯基磺酰基氨基甲酸酯]和产物 3[2-氨基-4-甲氧基-6-甲硫基嘧啶], 而产物 3 可进一步氧化成产物 4[2-氨基-4-甲氧基-6-甲基亚砷嘧啶]。但是, 本试验中未发现其他磺酰脲类化合物降解过程中发生的脲桥缩合^[2, 4, 7]和重排反应^[2, 4], 可能是由于甲硫嘧磺隆分子中苯环上的 $-\text{COOCH}_3$ 的负电性较弱以及空间位阻的因素影响, 难以形成磺酰脲桥的重排产物。

3 结论

甲硫嘧磺隆在甲醇和乙醇中可发生快速的醇解反应并符合一级动力学方程, 其半衰期分别为 10.6 和 11.6 d, 说明醇解反应可能是磺酰脲类除草剂的普遍特征之一。

甲硫嘧磺隆的醇解反应因温度、pH 值、甲醇含量

表 7 甲硫嘧磺隆醇解产物的保留时间和质谱数据

Table 7 MS data and retention times(t_R) of methiopyrsulfuron metabolites in methanol

醇解产物代号	保留时间/ t_R	碎片离子质荷比/ $m \cdot z^{-1}$	化学名称
1	4.32	413[M^{+1}], 306[$C_{14}H_{14}O_3N_3S^{+1}$], 198[$C_{10}H_{11}O_4NS^{+1}$]	甲硫嘧磺隆
2	1.91	274[M^{+1}], 242[$C_{10}H_{11}O_6NS^{+1}$], 198[$C_{10}H_{11}O_4NS^{+1}$]	2-苯甲酸甲酯基磺酰基氨基甲酸酯
3	2.28	172[M^{+1}]	2-氨基-4-甲氧基-6-甲硫基嘧啶
4	2.75	188[M^{+1}], 172[product 3]	2-氨基-4-甲氧基-6-甲基亚砷嘧啶

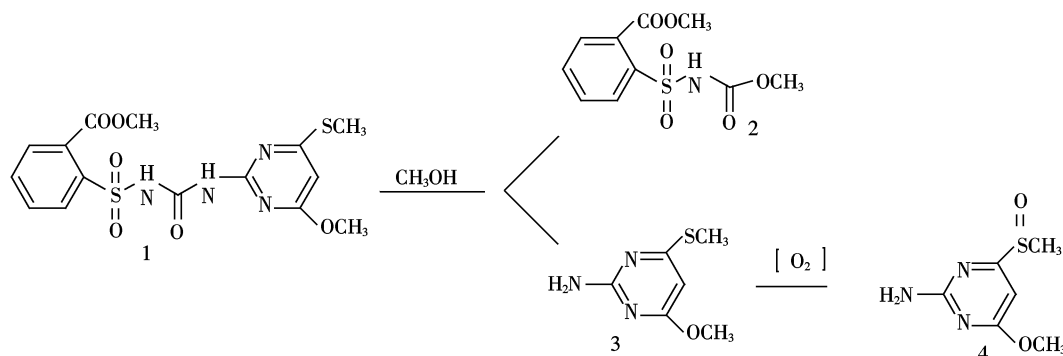


图 6 甲硫嘧磺隆可能的醇解途径推测

Figure 6 Proposed pathways of methiopyrsulfuron alcoholysis in methanol

以及有效成分浓度而异。甲硫嘧磺隆的醇解速率常数与培养温度表现出明显的正相关性,其温度效应系数为 28.06; 甲硫嘧磺隆在酸性醇液中的降解速率明显快于中性和碱性醇溶液中的降解速率;甲硫嘧磺隆在甲醇溶液中的降解速率随甲醇含量增加而增大,当达到一定水平以上(如 50%)时基本保持在一个相对稳定的水平范围内;在浓度较低($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时,甲硫嘧磺隆的醇解速率较慢,但浓度继续增加到 10 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,甲硫嘧磺隆的醇解反应速率变化不显著。

甲硫嘧磺隆醇解的主要途径是分子中脲桥发生裂解,主要产物为 2-苯甲酸甲酯基磺酰基氨基甲酸酯和 2-氨基-4-甲氧基-6-甲硫基嘧啶。

参考文献:

- [1] 欧晓明. 磺酰脲类除草剂残留检测分析研究新进展[J]. 精细化工中间体, 2006, 36(1): 1-6.
OU Xiao-ming. Current development of detection and analysis of sulfonylurea herbicide residues[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2006, 36(1): 1-6.
- [2] 欧晓明, 步海燕. 磺酰脲类除草剂水化学降解机理研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1607-1614.
OU Xiao-ming, BU Hai-yan. Current development of hydrolysis mechanisms of sulfonylurea herbicides[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2007, 26(5): 1607-1614.
- [3] Koeppe M K, Brown H M. Sulfonylurea herbicide plant metabolism and crop selectivity[J]. *Agro-Food-Ind. Hi-Tech*, 1995, 6(11-12): 9-14.
- [4] Bertrand C, Witczak-Legrand A, Sabadie J, et al. Flazasulfuron: alcoholysis, chemical hydrolysis, and degradation on various minerals[J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(26): 7717-7721.
- [5] Matchett W H, Winnik W, Betowski L O, et al. A kinetic study of the methanolysis of the sulfonylureas bensulfuron-methyl and sulfometuron-methyl using capillary electrophoresis[J]. *Electrophoresis*, 1997, 18(2): 205-213.
- [6] Sabadie J. Behavior of four sulfonylurea herbicides in the presence of hydroxyl compounds[J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(12): 4752-4756.
- [7] Sabadie J. Nicosulfuron: alcoholysis chemical hydrolysis, and degradation on various minerals[J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 50(3): 526-531.
- [8] 欧晓明, 雷满香, 王晓光, 等. 新除草剂 HNPC-C9908 对蛋白核小球藻生长的影响研究[J]. 农药学学报, 2003, 5(3): 60-63.
OU Xiao-ming, LEI Man-xiang, WANG Xiao-guang, et al. Effect of new herbicide HNPC-C9908 on growth of algae *Chlorella pyrenoid*[J]. *Chinese J Pestic Sci*, 2003, 5(3): 60-63.
- [9] 庞怀林, 杨剑波, 黄明智, 等. 甲硫嘧磺隆的合成与除草活性[J]. 农药, 2007, 46(2): 86-88.
PANG Huai-lin, YANG Jian-bo, HUANG Ming-zhi, et al. Synthesis and herbicidal activities of new sulfonylurea herbicide HNPC-C9908[J]. *Chinese Agrochemicals*, 2007, 46(2): 86-88.
- [10] 步海燕, 欧晓明, 黄明智, 等. 水体中甲硫嘧磺隆残留量的高效液相色谱法检测[J]. 分析实验室, 2008, 27(8): 13-16.
BU Hai-yan, OU Xiao-ming, HUANG Ming-zhi, et al. Analysis of new herbicide HNPC-C9908 in water[J]. *Chinese J Analysis Laboratory*, 2008, 27(8): 13-16.
- [11] 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 Xiao-ming, LEI Man-xiang, PEI Hui, et al. Hydrolysis of novel insecticide sulfoxime in buffered solutions[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2007, 26(6): 2309-2315.
- [12] 唐启义, 冯明光. 实用统计分析及 DPS 数据处理系统[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
TANG Qi-yi, FENG Ming-guang. DPS data processing system for practical statistics[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [13] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1989: 266-332.
NING Yong-cheng. Structural identification of organic compounds and organic spectroscopy[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1989: 266-332.
- [14] Galeazzi R, Maruccinini C, Orena M, et al. The cleavage of sulfonylurea herbicide rimsulfuron under basic conditions: a computational investigation[J]. *Heterocycles*, 2000, 53(11): 2517-2526.