

新除草剂甲硫嘧磺隆的水解动力学与机理研究

欧晓明, 步海燕, 裴 晖, 唐德秀, 黄明智, 付启明, 雷满香, 喻 快

(湖南化工研究院 ①国家农药创制工程技术研究中心; ②仿生农药工程技术国家地方联合工程实验室; ③农用化学品湖南省重点实验室, 长沙 410007)

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品种, 主要用于防除麦类作物田各种阔叶杂草和一些禾本科杂草, 且对作物安全。采用 HPLC 和 LC-MS 等手段研究了甲硫嘧磺隆在水体中的水解动力学及机理, 结果表明, 甲硫嘧磺隆的水解遵循一级动力学反应, 且受溶液 pH、温度、粘土矿物和表面活性剂等因素的影响。在 pH1~10 时, 甲硫嘧磺隆的水解速率先随 pH 值增加而缓慢降低, 至 pH 值为 7 时达到最低, 此后呈显著增加的趋势, 至 pH10 达到最大值。甲硫嘧磺隆在 pH5、7、9 缓冲溶液中的水解速率随温度升高而明显加快, 其水解主要是由反应的活化熵所驱动的。池塘水和稻田水中的微生物对甲硫嘧磺隆的降解无明显影响。表面活性剂 0205、EL-40 和 NP-20 对甲硫嘧磺隆的水解速率均有不同程度的影响, 其中 0205 对甲硫嘧磺隆水解表现出明显的促进作用, EL-40 对甲硫嘧磺隆的水解有一定的促进作用, 而 NP-20 对甲硫嘧磺隆的水解表现出一定的抑制作用。膨润土对甲硫嘧磺隆的水解具有明显影响, 甲硫嘧磺隆在含粘土矿物的水溶液中的水解速率明显低于重蒸水中。甲硫嘧磺隆的水解途径主要涉及到脲桥断裂, 其主要降解产物为 2-氨基-4-甲氧基-6-甲硫基嘧啶、2-氨基-4-甲氧基-6-甲基亚砷嘧啶、2-氨基磺酰基苯甲酸甲酯和 2-亚磺酰基苯甲酸甲酯。

关键词: 磺酰脲类除草剂; 甲硫嘧磺隆; 水解动力学; 水解机理

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2013)08-1537-08 **doi:**10.11654/jaes.2013.08.007

Kinetics and Mechanisms of Novel Sulfonylurea Herbicide Methiopyrisulfuron Hydrolysis

OU Xiao-ming, BU Hai-yan, PEI Hui, TANG De-xiu, HUANG Ming-zhi, FU Qi-ming, LEI Man-xiang, YU Kuai

(①National Engineering Research Center for Agrochemicals; ②National United Engineering Laboratory of Bionic Pesticide Engineering Technology; ③Hunan Province Key Laboratory for Agrochemicals, Hunan Research Institute of Chemical Industry, Changsha 410007, China)

Abstract: Methiopyrisulfuron (test code: HNPC-C9908), chemical name: methyl 2-(4-methoxy-6-methylthio-pyrimidin-2-yl) carbamoylsulfamoyl benzoate, is a novel sulfonylurea herbicide researched and developed by Hunan Research Institute of Chemical Industry, which has been used for weed control in wheat. Hydrolysis kinetics and mechanisms of methiopyrisulfuron in the aqueous solutions were studied in the laboratory using HPLC and LC-MS. Results showed that the hydrolytic degradation of methiopyrisulfuron followed first-order kinetics, and the degradation of the herbicide was dependent on the factors such as pH, temperature, clay minerals and surfactants. In the range of pH 1~10, the hydrolysis rate of methiopyrisulfuron decreased slowly with the increasing pH value, and reached the lowest value at pH 7, and increased significantly after that, and reached the maximum at pH 10. The calculated half-lives of methiopyrisulfuron at pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 and 10 were 20.03, 25.48, 33.36, 36.10, 55.45, 64.78, 216.61, 169.06, 4.26 and 1.17 days, respectively. The hydrolysis rate of methiopyrisulfuron in the buffer solution of pH 5, 7 and 9 increased significantly with the increasing temperature. The average activation energy (E_a), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) was calculated as 310.86 kJ·mol⁻¹, 308.37 kJ·mol⁻¹ and 1.65×10⁻¹ kJ·mol⁻¹·K⁻¹ at pH 5, 230.59 kJ·mol⁻¹, 228.81 kJ·mol⁻¹ and 2.22×10⁻² kJ·mol⁻¹·K⁻¹ at pH7, and 148.67 kJ·mol⁻¹, 146.17 kJ·mol⁻¹ and -5.13×10⁻² kJ·mol⁻¹·K⁻¹ at pH 9, respectively, which is required for the hydrolytic degradation of the herbicide, indicating that the hydrolysis was largely driven by the activation entropy. There was less significant difference between the hydrolysis rate constant of methiopyrisulfuron in the sterilized water and non-sterilized water from pond water and rice fields, indicating that microorganisms in the water had little impact on hydrolysis of methiopyrisulfuron. The surfactant 0205 obviously promoted the hydrolysis of methiopyrisulfuron, but no obvious effect of surfactant EL-40 and NP-

收稿日期: 2013-04-20

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2011BAE06A01); 国家自然科学基金(21272062); 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, 博士生导师。研究方向为农药残留检测技术、农药环境化学、农药制剂学。E-mail: dexiuou@sina.com

20 was found. Clay minerals such as bentonite slowed down hydrolysis of methiopyrisulfuron in the aqueous solution. Through the isolation and identification of hydrolysis products of methiopyrisulfuron in pH 5, 7 and 9 solution by LC/MS, it was proposed that the major hydrolysis pathway of methiopyrisulfuron involved in the sulfonylurea bridge cleavage of the parent molecule to give the four main hydrolytic products such as 4-methoxy-6-(methylthio) pyrimidin-2-amine, 4-methoxy-6-(methylsulfinyl) pyrimidin-2-amine, methyl-2-sulfamoyl benzoate and methyl 2-sulfinyl benzoate.

Keywords: sulfonylurea herbicide; methiopyrisulfuron (HNPC-C9908); hydrolysis; mechanisms

施于环境中的农药会通过各种方式直接或间接进入水体,水中的农药残留已成为发展中国家导致水污染的第二大因素。尽管农药残留一般不会在短时间内使人产生疾病,但其在人体内长期的积累效应所带来的影响令人担忧^[1]。因此,研究化学农药在水环境中的降解性能,不仅对于了解农药在环境中的归趋及其生态毒理效应具有重要的意义,而且对新农药分子的合理设计具有重要的指导作用,有利于研制出高效、低毒和环境相容性好的新农药品种。

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,其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^[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重要问题。

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-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品种。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^[3-6]。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,有效成分用量为 $15 \sim 30 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 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^[3-5]。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^[3,5-6],其在环境介质中的代谢降解研究尚无报道。

笔者在前期工作基础^[4-6]上继续研究了甲硫嘧磺隆在水体中的水解动力学及其环境影响因子,并采用LC/MS手段对其水解产物进行了分离鉴定,探讨了其水解途径,以期为该新型农药的科学合理使用和环境

安全性评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

主要仪器为LC-20AT型高效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Shimadzu公司);RE-52AA型真空旋转蒸发器(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);MIKRO 22R型离心机(德国Hettich公司);AL204型电子天平(上海梅特勒-托利多仪器公司);515HD型人工气候箱(美国A PLUS仪器公司);微孔滤膜 $0.45 \mu\text{m}$ (天津凯德科学仪器有限公司)。

1.2 供试药剂及试剂

甲硫嘧磺隆标准品(质量百分数 $\geq 98.2\%$,湖南化工研究院);氢氧化钠(分析纯,天津风船化学试剂科技有限公司),盐酸(分析纯,湖南株洲化学工业研究所),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),磷酸二氢钾(分析纯,焦作鑫安科技股份有限公司试剂厂),氯化钾(分析纯,长沙市一轻局化学试剂分厂),邻苯二甲酸氢钾(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),二氯甲烷(分析纯,湖南师大化学试剂厂),甲醇(色谱纯,湖南化工研究院精细化工研究所),正己烷(色谱纯,天津市光复精细化工研究所),丙酮(色谱纯,天津市化学试剂研究所);膨润土(粒径 $74 \mu\text{m}$), (湖南省湘潭市昭山);表面活性剂0205(工业品,南京金陵石化公司二厂),表面活性剂NP-20(工业品,南京金陵石化公司二厂),表面活性剂EL-40(工业品,辽宁旅顺化工厂)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液的配制

1.3.1.1 缓冲溶液的配制^[7]

pH 1.0: $47.5 \text{ mL } 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl} + 25 \text{ mL } 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 用重蒸水稀释至 100 mL ; pH 2.0: $5.3 \text{ mL } 0.2$

mol·L⁻¹ HCl+25 mL 0.2 mol·L⁻¹ KCl 用重蒸水稀释至 100 mL;pH 3.0:20.3 mL 0.1 mol·L⁻¹ HCl+50 mL 0.1 mol·L⁻¹ C₆H₄C₂O₄HK 用重蒸水稀释至 100 mL;pH 4.0:0.4 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH+50 mL 0.1 mol·L⁻¹ C₆H₄C₂O₄HK 用重蒸水稀释至 100 mL;pH 5.0:23.9 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH + 50 mL 0.1 mol·L⁻¹ C₆H₄C₂O₄HK 用重蒸水稀释至 100 mL;pH 6.0:5.70 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH+50 mL 0.1 mol·L⁻¹ KH₂PO₄ 用重蒸水稀释至 100 mL;pH 7.0:29.6 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH + 50 mL 0.1 mol·L⁻¹ KH₂PO₄ 用重蒸水稀释至 100 mL;pH 8.0:46.8 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH + 50 mL 0.1 mol·L⁻¹ KH₂PO₄ 用重蒸水稀释至 100 mL;pH 9.0:21.3 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH+50 mL 0.1 mol·L⁻¹ KCl 用重蒸水稀释至 100 mL;pH 10.0:43.9 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH+50 mL 0.1 mol·L⁻¹ KCl 用重蒸水稀释至 100 mL。

1.3.1.2 甲硫嘧磺隆母液的配制

准确称取 100 mg 甲硫嘧磺隆标样至 100 mL 容量瓶中,用乙腈定容,得到 1000 mg·L⁻¹ 母液。

1.3.1.3 表面活性剂母液的配制

准确称取 0.5 g 表面活性剂(0205, EL-40, 或 NP-20)至 500 mL 容量瓶中,再加入约 100 mL 重蒸水,待表面活性剂溶解完全,最后用重蒸水定容摇匀即得 0.1%母液。

1.3.2 水解实验

试验所用玻璃器皿使用前均在烘箱中高温灭菌 3 h,以下各处理均进行两个重复平行试验,摇匀后置于黑暗的人工气候箱中进行降解。整个实验过程必须避免光照辐射和保持实验容器的密闭性以免光解、挥发及氧化作用对水解的影响。

1.3.2.1 pH 值对甲硫嘧磺隆水解的影响

准确移取 5 mL 甲硫嘧磺隆母液至 500 mL 容量瓶中,分别用 pH 1~10 的缓冲溶液稀释至刻度,摇匀,使甲硫嘧磺隆浓度为 10 mg·L⁻¹。然后用 10 mL 移液管分装至 50 mL 具塞锥形瓶中,置于 25 °C 的人工气候箱中,定期取样测定溶液中甲硫嘧磺隆的水解残留量。

1.3.2.2 温度对甲硫嘧磺隆水解的影响

准确移取 5 mL 甲硫嘧磺隆母液至 500 mL 容量瓶中,用 pH5、7、9 的缓冲溶液稀释至刻度,摇匀,使甲硫嘧磺隆浓度为 10 mg·L⁻¹。然后,用 10 mL 移液管分装至 50 mL 具塞锥形瓶中。pH5 和 pH9 的处理组置于 15 °C、25 °C、35 °C 的人工气候箱中,pH 7 处理组置于 25 °C、35 °C、45 °C 的人工气候箱中,定期取样测定溶液中甲硫嘧磺隆的水解残留量。

1.3.2.3 微生物对甲硫嘧磺隆水解的影响

准确移取 5 mL 甲硫嘧磺隆母液至 500 mL 容量瓶中,分别用非灭菌池塘水、非灭菌稻田水和灭菌池塘水、灭菌稻田水稀释至刻度,摇匀,使甲硫嘧磺隆浓度为 10 mg·L⁻¹。然后,用 10 mL 移液管分装至 50 mL 具塞锥形瓶中,置于 25 °C 的人工气候箱中,定期取样测定溶液中甲硫嘧磺隆的水解残留量。

1.3.2.4 表面活性剂对水解的影响

准确移取 5 mL 甲硫嘧磺隆母液至 500 mL 容量瓶中,用 0.1%表面活性剂水溶液稀释至刻度,摇匀,使甲硫嘧磺隆浓度为 10 mg·L⁻¹。然后,用 10 mL 移液管分装至 50 mL 具塞锥形瓶中。置于 25 °C 的人工气候箱中,定期取样测定溶液中甲硫嘧磺隆的水解残留量。

1.3.2.5 膨润土对甲硫嘧磺隆水解的影响

在电子天平上称取 10.00 mg 膨润土至 50 mL 具塞锥形瓶中,准确移取 5 mL 甲硫嘧磺隆母液至 500 mL 容量瓶中,用重蒸水稀释至刻度,摇匀,使甲硫嘧磺隆浓度为 10 mg·L⁻¹。然后,用 10 mL 移液管分装至 50 mL 具塞锥形瓶中,置于 25 °C 的人工气候箱中,定期取样测定溶液中甲硫嘧磺隆的水解残留量。

1.3.3 色谱测定条件

参照参考文献^[5]的方法进行。色谱柱为 Kromasil C₁₈ 不锈钢柱(250 mm×4.6 mm,i.d.5 μm),检测波长为 236 nm,流动相为甲醇:水(用磷酸调至 pH3.0)=70:30 (V/V),流速为 1.0 mL·min⁻¹,柱温为 35 °C,进样体积为 20 μL。定量方式采用外标法。在该色谱条件下,甲硫嘧磺隆的保留时间为 7.14 min。

甲硫嘧磺隆水解产物采用 LC-MS 进行分离鉴定。MS 分析条件为:正离子扫描模式,质量扫描范围 50.00~800.00 amu,离子源电压 4 500.00 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。

1.4 计算公式和统计方法

1.4.1 水解速率常数计算^[6,8]

在一定温度条件下,农药的水解速率可用下式表示:

$$-\frac{dA}{dt} = K \cdot C_A \cdot C_{OH^-} \text{ (或 } C_{H_3O^+}) \quad (1)$$

式中: C_A 为农药的浓度; C_{OH^-} 和 $C_{H_3O^+}$ 分别为反应介质中氢氧根离子浓度和氢离子浓度; K 为二级反应速率常数。农药在水中的水解反应为二级反应。但是,

当反应物浓度 C_A 很低,且在缓冲液或环境水中时, C_{OH^-} 保持不变,则式(1)可以写成:

$$-\frac{dA}{dt} = k \cdot C_A \quad (2)$$

式中 $k = K \cdot C_{OH^-}$ 。根据式(2),可以认为农药在缓冲液中的水解反应属于一级反应, k 为一级反应速率常数。对(2)式进行积分得到下式:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (3)$$

式中: C_t 和 C_0 分别是农药在时刻 t 时的残留浓度和初始浓度, $mg \cdot L^{-1}$; t 是时间, d ; k 是水解反应速率常数,单位为时间的倒数即 t^{-1} 。当农药水解一半即 $C_t = C_0/2$ 时所需要的时间称为水解半衰期,用 $T_{1/2}$ 表示,代入式(3)得到半衰期的计算公式为:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (4)$$

1.4.2 水解活化能(E_a)、活化焓(ΔH)和活化熵(ΔS)计算^[6,8]

农药水解反应的活化能可按下列阿伦尼乌斯(Arrhenius)经验公式计算。

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

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

$$\ln k = \frac{-E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (6)$$

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

农药水解反应的活化焓(ΔH)可按式求出:

$$\Delta H = E_a - RT \quad (7)$$

农药水解反应的活化熵(ΔS)可按式计算:

$$\Delta S = R \left(\ln A - \frac{k_B T}{h} \right) \quad (8)$$

式中: k_B 为玻耳兹曼常数, $6.730 \times 10^{-35} J \cdot K^{-1}$; h 为普朗克常数, $6.625 \times 10^{-34} J \cdot s^{-1}$ 。

1.4.3 统计方法

所有试验数据的统计分析均采用唐启义和冯明光^[9]的 DPS 统计软件进行,采用麦夸特法(Marquardt)将水解试验数据直接拟合一级动力学方程(3)求得甲硫嘧磺隆的水解速率常数 k 。

2 结果与讨论

2.1 甲硫嘧磺隆的水解动力学

在温度为 $25^\circ C$ 时,甲硫嘧磺隆在 $pH 1 \sim 10$ 时的

缓冲溶液中的水解动态可以用一级动力学方程很好拟合(表1)。甲硫嘧磺隆的水解速率取决于溶液 pH 值的变化,即先随 pH 值增大而逐渐下降,当 pH 值为 7 时达到最小值(其水解速率为 $3.200 \times 10^{-3} d^{-1}$),此后随 pH 值增大而迅速上升,当 pH 值为 10 时达到最大值(其水解速率约为 $5.946 \times 10^{-1} d^{-1}$)。甲硫嘧磺隆在 pH 值为 $1 \sim 10$ 的缓冲溶液中的半衰期分别为 20.03、25.48、33.36、36.10、55.45、64.78、216.61、169.06、4.26、1.17 d,与溶液 pH 值之间呈现二段线性关系($pH 1 \sim 6$: $T_{1/2} = 9.04pH + 7.56$, $R^2 = 0.942$; $pH 7 \sim 10$: $T_{1/2} = -81.112pH + 787.23$, $R^2 = 0.882$)。不同线段斜率的变化显示了中性农药分子和离解态农药分子间反应活性的差异。这与前人^[10-13]对磺酰脲类除草剂水解研究的结果基本一致,说明甲硫嘧磺隆在碱性条件下其胍桥易于受到氢氧根离子的亲核攻击,中性或酸性条件下中性水分子与未电离的农药分子间的亲核反应要比中性水分子与负离子形态农药间的亲核反应至少

表1 甲硫嘧磺隆在 pH 值缓冲溶液中的水解动力学参数($25^\circ C$)

溶液 pH 值	水解动力学方程	决定系数(R^2)	半衰期($T_{1/2}$)/d
1.0	$C_t = 9.979 0e^{-0.034 6t}$	0.971 9	20.03
2.0	$C_t = 9.646 8e^{-0.027 2t}$	0.952 1	25.48
3.0	$C_t = 10.245e^{-0.019 6t}$	0.953 5	33.36
4.0	$C_t = 10.240e^{-0.019 2t}$	0.977 8	36.10
5.0	$C_t = 10.410e^{-0.015 4t}$	0.992 9	55.45
6.0	$C_t = 10.199e^{-0.012 5t}$	0.995 9	64.78
7.0	$C_t = 9.966 0e^{-0.003 2t}$	0.994 3	216.61
8.0	$C_t = 9.848 7e^{-0.004 1t}$	0.962 8	169.06
9.0	$C_t = 9.251 1e^{-0.162 6t}$	0.991 6	4.26
10.0	$C_t = 9.561 0e^{-0.594 6t}$	0.996 6	1.17

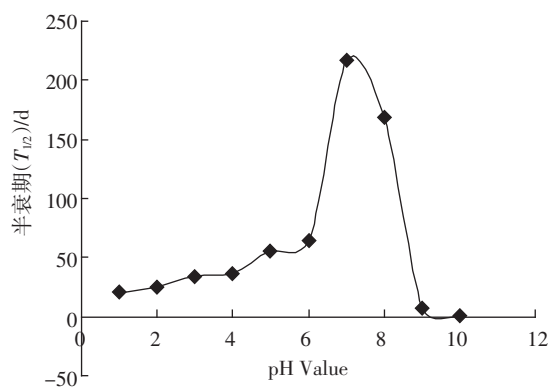


图1 甲硫嘧磺隆水解半衰期与溶液 pH 值之间的关系($25^\circ C$)

Figure 1 Relationship between methiopyrsulfuron hydrolysis half-life and pH value($25^\circ C$)

快数十倍。

2.2 温度对甲硫嘧磺隆水解速率的影响

甲硫嘧磺隆在不同温度条件下的水解动态结果见表 2。甲硫嘧磺隆的水解动态可用一级动力学反应方程很好拟合,且其水解速率因温度而异。当温度为 15 ℃、25 ℃、35 ℃时,甲硫嘧磺隆在 pH 5 缓冲液中的水解半衰期分别为 223.6、55.45、1.88 d, 在 pH 9 缓冲液中分别为 7.26、4.26、0.76 d, 而当温度为 25、35 ℃和 45 ℃时,甲硫嘧磺隆在 pH 7 缓冲溶液中的水解半衰期分别为 216.61、36.67 d 和 6.89 d。

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(E_a)、活化焓(ΔH)和活化熵(ΔS)^[6,8,14-15]。表 3 列出了甲硫嘧磺隆水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)。由此看出,甲硫嘧磺隆的水解速率因溶液 pH 值和温度而异:当溶液 pH 值为 5 和 9 时,温度每升高 10 ℃,甲硫嘧磺隆的水解速率分别增加 4.97~24.05 倍和 1.70~5.60 倍;当溶液 pH 值为 7 时,甲硫嘧磺隆的水解速率变化不明显。甲硫嘧磺隆水解反应的活化能与活化熵变化趋势相同,且与温度之间无明显相关性。然而,进一步分析发现,甲硫嘧磺隆水解反应的活化熵则随温度升高而逐渐降低,显示出良好的相关性,且活化

表 2 不同温度下甲硫嘧磺隆的水解动力学参数

Table 2 Hydrolysis kinetic parameters of methiopyrsulfuron under different temperature

溶液 pH 值	温度/℃	水解动力学方程 ($C_t=C_0 e^{-kt}$)	决定系数 (R^2)	半衰期 ($T_{1/2}$)/d
5.0	15	$C_t=9.849 7e^{-0.003 1t}$	0.949 4	223.60
	25	$C_t=10.41e^{-0.015 4t}$	0.992 9	55.45
	35	$C_t=10.403e^{-0.370 3t}$	0.992 9	1.88
7.0	25	$C_t=9.966e^{-0.003 2t}$	0.994 3	216.61
	35	$C_t=9.854 1e^{-0.18 9t}$	0.996 7	36.67
	45	$C_t=9.843 6e^{-0.100 6t}$	0.999 3	6.89
9.0	15	$C_t=8.259 3e^{-0.095 5t}$	0.967 1	7.26
	25	$C_t=9.251 1e^{-0.162 6t}$	0.991 6	4.26
	35	$C_t=10.948e^{-0.911 1t}$	0.985 6	0.76

熵较小,说明甲硫嘧磺隆的水解主要是由反应的活化熵所驱动的。这与欧晓明等^[8]和 Morrica 等^[15]的研究结果一致。

2.3 微生物对甲硫嘧磺隆水解的影响

自然界水中往往存在着各种微生物和颗粒状物质,其严重影响着农药在水环境中的降解和归趋。将采集的池塘水和稻田水等分为灭菌组和非灭菌组进行甲硫嘧磺隆的水解试验,结果见表 4。可以看出,甲硫嘧磺隆在灭菌与非灭菌水中的降解速率无明显差

表 3 甲硫嘧磺隆水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 methiopyrisulfuron hydrolysis at the different temperatures

溶液 pH 值	温度/℃	15	25	35	45	平均值
	绝对温度/K	288	298	315	325	
5	k/d^{-1}	0.31×10^{-2}	1.54×10^{-2}	37.03×10^{-2}	nd	12.96×10^{-2}
	$Q(k_{i+10}/k_i)$	nd	4.97	24.05	nd	14.51
	$E_a/kJ\cdot mol^{-1}$	310.25	311.87	310.48	nd	310.86
	$\Delta H/kJ\cdot mol^{-1}$	307.86	309.39	307.86	nd	308.37
	$\Delta S/kJ\cdot mol\cdot K^{-1}$	1.75×10^{-1}	1.67×10^{-1}	1.53×10^{-1}	nd	1.65×10^{-1}
7	k/d^{-1}	nd	0.32×10^{-2}	1.89×10^{-2}	10.06×10^{-2}	
	$Q(k_{i+10}/k_i)$	nd	nd	5.91	5.32	5.62
	$E_a/kJ\cdot mol^{-1}$	nd	229.99	232.40	229.37	230.59
	$\Delta H/kJ\cdot mol^{-1}$	nd	227.52	229.78	226.67	228.81
	$\Delta S/kJ\cdot mol\cdot K^{-1}$	nd	3.46×10^{-2}	2.02×10^{-2}	1.17×10^{-2}	2.22×10^{-2}
9	k/d^{-1}	9.55×10^{-2}	16.26×10^{-2}	91.11×10^{-2}	nd	
	$Q(k_{i+10}/k_i)$	nd	1.70	5.60	nd	3.65
	$E_a/kJ\cdot mol^{-1}$	147.88	149.98	148.14	nd	148.67
	$\Delta H/kJ\cdot mol^{-1}$	145.49	147.50	145.52	nd	146.17
	$\Delta S/kJ\cdot mol\cdot K^{-1}$	-4.08×10^{-2}	-4.93×10^{-2}	-6.37×10^{-2}	nd	-5.13×10^{-2}

注:表中 nd 表示未做该项试验。
Note:The “nd” in the above table means the test item didn’t done.

表 4 灭菌和未灭菌池塘水和稻田水中甲硫嘧磺隆的水解动力学参数

Table 4 Hydrolysis kinetic parameters of methiopyrsulfuron in sterile and nonsterile water

水样	水解动力学方程 ($C_t=C_0 e^{-kt}$)	决定系数 (R^2)	半衰期 ($T_{1/2}$)/d
非灭菌池塘水	$C_t=9.771\ 8e^{-0.003\ 81t}$	0.925 1	181.89
灭菌池塘水	$C_t=9.980\ 3e^{-0.003\ 75t}$	0.876 3	184.80
非灭菌稻田水	$C_t=9.937\ 2e^{-0.003\ 22t}$	0.994 2	215.22
灭菌稻田水	$C_t=9.880\ 6e^{-0.003\ 17t}$	0.823 7	218.61

异,说明水体中存在的微生物对甲硫嘧磺隆的水解无明显影响。

2.4 表面活性剂对甲硫嘧磺隆水解的影响

甲硫嘧磺隆在含 0205、EL-40 或 NP-2 等表面活性剂溶液中的水解动态可用一级动力学方程拟合,结果列于表 5。表面活性剂对甲硫嘧磺隆水解的影响因助剂种类而异,其中 0205 和 EL-40 对甲硫嘧磺隆的水解表现出明显的促进作用,而 NP-20 对甲硫嘧磺隆的水解具有一定的抑制作用。

表 5 甲硫嘧磺隆在表面活性剂水溶液中的水解动力学参数(25 ℃)

Table 5 Hydrolysis kinetic parameters of methiopyrsulfuron in surfactant-containing solutions

表面活性剂 名称	水解动力学方程 ($C_t=C_0 e^{-kt}$)	决定系数 (R^2)	半衰期 ($T_{1/2}$)/d
0205	$C_t=9.327\ 4e^{-0.056\ 3t}$	0.978 7	12.31
EL-40	$C_t=8.653\ 6e^{-0.014\ 5t}$	0.930 8	47.80
NP-20	$C_t=9.288\ 2e^{-0.009\ 9t}$	0.908 5	70.01
重蒸水	$C_t=10.104e^{-0.010\ 3t}$	0.994 3	67.30

2.5 膨润土对甲硫嘧磺隆水解的影响

甲硫嘧磺隆在含 20%膨润土的水溶液中的降解动态结果见表 6。甲硫嘧磺隆在含膨润土的水溶液和重蒸水中的水解可用一级动力学方程较好拟合,其半衰期分别为 266.6 d 和 67.3 d,说明膨润土的存在降低了甲硫嘧磺隆在水溶液中的水解反应速率。这与前

表 6 在膨润土存在下甲硫嘧磺隆的水解动力学参数(25 ℃)

Table 6 Hydrolysis kinetic parameters of methiopyrsulfuron in the presence of bentonite

处理水样	水解动力学方程 ($C_t=C_0 e^{-kt}$)	决定系数 (R^2)	半衰期 ($T_{1/2}$)/d
膨润土	$C_t=9.909\ 3e^{-0.002\ 6t}$	0.981 2	266.60
重蒸水	$C_t=10.104e^{-0.010\ 3t}$	0.994 3	67.30

人的研究结果^[10-11,16]一致,即磺酰脲类除草剂在粘土矿物吸附后其水化学降解速率一般会发生改变,而其反应机理通常与在溶液中的化学水解反应机理是一致的。此外,在试验过程中还发现含膨润土的水溶液 pH 值发生了变化,试验开始时 pH 值为 5.98,结束时升至 8.02,其原因尚待进一步研究。

2.6 甲硫嘧磺隆主要水解产物的鉴定

通过研究甲硫嘧磺隆在 pH5、7、9 缓冲溶液中水解过程的液相色谱图发现甲硫嘧磺隆水解后均出现了多个产物峰,且随着时间延长,水解产物浓度逐步增大。甲硫嘧磺隆水解产物浓缩后,经 LC-MS 分离鉴定,根据各主要水解产物 MS 图的碎片质量、相对丰度以及母体化合物的结构特点(图 2)推断其分子结构,其主要水解产物鉴定结果见表 7。

2.7 甲硫嘧磺隆水解途径推测

根据甲硫嘧磺隆的主要水解产物进行推测,甲硫嘧磺隆的水解反应途径主要涉及脲桥断裂,即水溶液中存在的大量水分子作用于磺酰脲桥上的羰基碳,使脲桥很容易发生断裂,生成产物 3(2-氨基-4-甲氧基-6-甲硫基嘧啶)和产物 4(2-氨基磺酰基苯甲酸甲酯),在 pH5 和 pH7 溶液中产物 3 可继续被氧化成产物 2(2-氨基-4-甲氧基-6-甲基亚砷嘧啶),而在 pH9 缓冲溶液中没能检测到产物 4,但却发现了产物 5(2-亚磺酸基苯甲酸甲酯)的存在,这可能是产物 4 进一步发生脱氨作用所致。甲硫嘧磺隆的水解途径见图 3。

3 小结

甲硫嘧磺隆的水解动态符合一级动力学方程,且其水解半衰期因溶液 pH 值而异,说明甲硫嘧磺隆的水解是其重要降解途径之一。

甲硫嘧磺隆的水解速率取决于温度、表面活性剂和粘土矿物等环境因子的影响,而微生物的影响不明显。甲硫嘧磺隆的水解速率随温度升高而加快,其水解主要是由反应的活化熵所驱动的;表面活性剂对甲硫嘧磺隆水解的影响因助剂种类而异,其中 0205 和 EL-40 对甲硫嘧磺隆的水解表现出明显的促进作用,而 NP-20 对甲硫嘧磺隆的水解有一定的抑制作用;膨润土可降低甲硫嘧磺隆在水体中的降解速率。

甲硫嘧磺隆的水解途径主要是脲桥断裂,主要水解产物为 2-氨基-4-甲氧基-6-甲硫基嘧啶、2-氨基-4-甲氧基-6-甲基亚砷嘧啶、2-氨基磺酰基苯甲酸甲酯和 2-亚磺酸基苯甲酸甲酯。

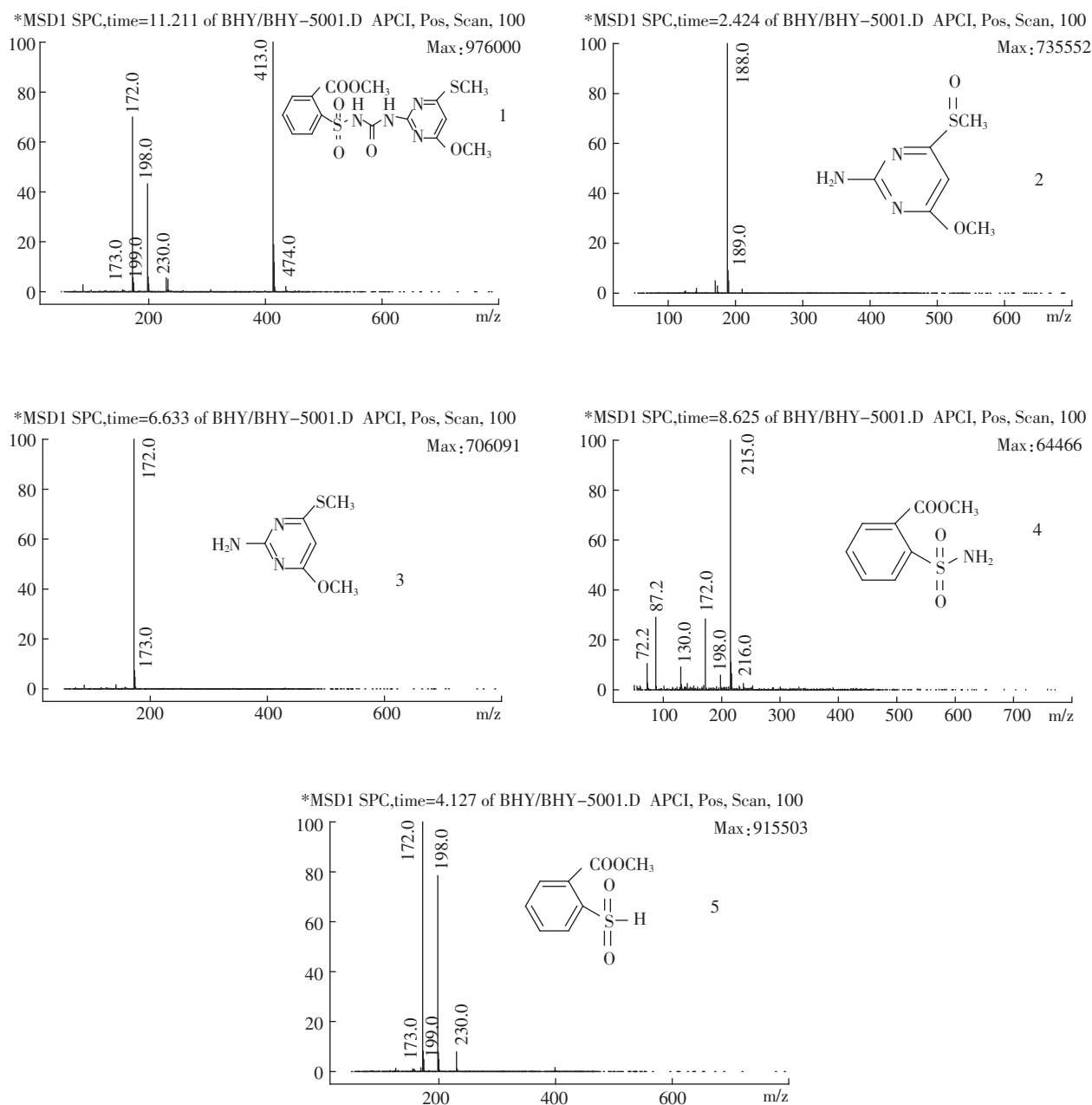


图2 甲硫嘧磺隆 1 及其水解产物 2~5 的质谱图

Figure 2 Mass spectra of methiopyrsulfuron 1 and its hydrolytic metabolites 2~5

表 7 甲硫嘧磺隆水解产物的保留时间和质谱数据

Table 7 MS data and retention times(*t*R) of methiopyrsulfuron hydrolytic metabolites

产物代号	保留时间/min	碎片离子质荷比(m/z)	降解产物化学名称
1	11.23	413[M ⁺], 198[C ₈ H ₇ O ₄ SH], 172[product3]	甲硫嘧磺隆
2	2.42	188[C ₁₀ H ₁₁ O ₄ NS ⁺]	2-氨基-4-甲氧基-6-甲基亚砷嘧啶
3	6.63	172[M ⁺]	2-氨基-4-甲氧基-6-甲基嘧啶
4	8.63	215[C ₈ H ₈ O ₄ NSH], 198[C ₈ H ₇ O ₄ SH], 172[product3]	2-氨基磺酰基苯甲酸甲酯
5	4.13	198[C ₈ H ₇ O ₄ SH], 172[product3]	2-亚磺酰基苯甲酸甲酯

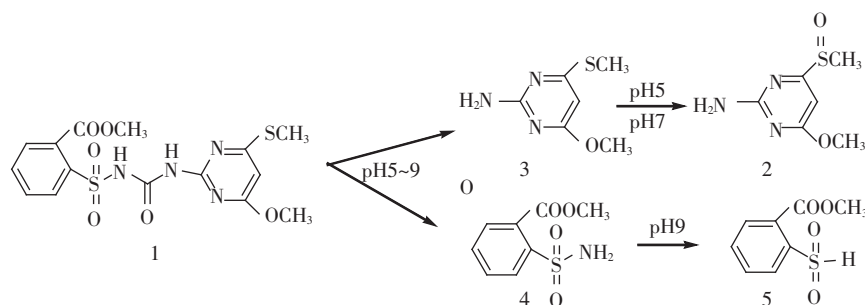


图3 甲硫嘧磺隆在水中的水解途径推测

Figure 3 Proposed hydrolysis pathways of methiopyrsulfuron in aqueous solutions

参考文献:

- [1] 夏世钧. 农药毒理学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 欧晓明, 雷满香, 王曙光, 等. 新除草剂 HNPC-C9908 对蛋白核小球藻生长的影响研究[J]. 农药学报, 2003, 5(3): 60-63.
- [5] 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.
- [6] 欧晓明, 步海燕, 唐德秀, 等. 新农甲硫嘧磺隆的醇解动力学及机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 28(2): 368-374.
- [7] U.S.EPA. Fate, transport and transformation test guidelines, OPPTS 835.2130: Hydrolysis as a function of pH and temperature[S]. 1998, EPA712-C-98-059.
- [8] 欧晓明, 雷满香, 裴 晖, 等. 新农甲硫嘧磺隆的水解研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(6): 2309-2315.
- [9] 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.
- [10] Pusino A, Braschi I, Gessa C. Adsorption and degradation of triasulfuron on homoionic montmorillonites[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2000, 48(1): 19-25.
- [11] 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.
- [12] Schneiders G E, Koeppel M K, Nadidu M V, et al. Fate of rimsulfuron in the environment[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1993, 41(12): 2404-2410.
- [13] Saha S, Kulshrestha G. Hydrolysis kinetics of the sulfonylurea herbicide sulfosulfuron[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2008, 88(12): 891-898.
- [14] 林智信, 安从俊, 刘 义, 等. 物理化学[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2003: 1-85.
- [15] Morrica P, Barbato F, Iacova R D, et al. Kinetics and mechanism of imazosulfuron hydrolysis[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(8): 3816-3820.
- [16] Dinelli G, Vicari A, Bonetti A, et al. Hydrolytic dissipation of four sulfonylurea herbicides[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(5): 1940-1945.