

甲黄隆在有机溶剂中的光解*

杨 曦 孟庆昱 孔令仁 王连生

(南京大学环境科学与工程系污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210093, E-mail: linren@nju.edu.cn)

摘要 以中压汞灯为光源, 研究了甲黄隆在甲醇和丙酮等有机溶剂中的光解动力学, 结果表明均为一级反应. 甲黄隆在甲醇中的光解速率与在水中相差不大, 而丙酮可明显促进其光解. 甲黄隆在甲醇中光解先断裂脲桥, 生成磺酰胺和取代三嗪, 磺酰胺继续光解生成苯甲酸甲酯和微量的硫酚.

关键词 光解, 光解动力学, 磺酰脲, 甲黄隆, 反应机理.

Photolysis of Metsulfuron-Methyl in Organic Solvents*

Yang Xi Meng Qingyu Kong Lingren Wang Liansheng

(State Key Lab of Pollution Control and Reuse, Dept. of Environmental Science and Engineering

Nanjing University, Nanjing 210093, China E-mail: linren@nju.edu.cn)

Abstract Photodegradation behaviors of metsulfuron-methyl in methanol and acetone were studied with the irradiation of medium-pressure mercury lamp. The primary degradation of metsulfuron follows a pseudo-first-order kinetics both in methanol and acetone. The degradation rate in methanol is similar to that in water, while the rate in acetone is accelerated. In methanol, metsulfuron is photolyzed to methyl 2-(aminosulfonyl)benzoate and 2-methoxy-4-methyl-6-amino-1, 3, 5-triazine, then the former product is degraded to methyl benzoate and methyl 2-(sulhydryl)benzoate.

Keywords photolysis, kinetics, sulfonylurea, metsulfuron-methyl, reaction mechanism.

目前, 围绕磺酰脲降解行为展开的研究工作主要集中在水解和微生物降解等方面^[1~3]. 文献中对该类除草剂光降解的报道很少, 尚缺乏对其光解机理的分析^[4~6]. 研究农药在作物表面的光化学性质时, 通常以正己烷、甲醇和丙酮等有机溶剂作为模拟作物表皮成分的反应介质^[7].

本文以汞灯为光源, 研究了甲黄隆在甲醇和丙酮中的光解反应动力学, 鉴定了甲醇溶剂中的几种光解产物, 并探讨了可能的反应历程.

1 实验和方法

1.1 试剂

甲黄隆为溧阳化工厂产品, 经提纯后纯度达 98%. 甲醇和丙酮均为分析纯, 色谱实验中的甲醇经 0.42 μm 膜滤除杂质.

1.2 光解动力学分析

甲黄隆的甲醇溶液(99.8 mg/L)和丙酮溶液(102 mg/L)分别以 500W 和 300W 中压汞灯为光源, 置于 NDC-2 型光解仪(南京大学环境科学与工程系与南京长宁无线电厂研制)中进行光解^[8], 同时进行暗对照. 试样距离汞灯水套 5cm. 甲醇溶液和丙酮溶液的取样时间分别为 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40min 和 0, 6, 7, 10, 2, 18, 8, 25, 3, 32, 0, 40, 0, 50, 0min. 以 HPLC 法分析光照样和暗对照样中甲黄隆的浓度. HPLC 分析体系为: HP1050 系列 HPLC 仪, 甲醇/水(1:1)流动相, Hypersil BDS C₁₈柱(5 μm ,

* 国家自然科学基金资助课题(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China): 29377273, 中科院土壤圈物质循环开放实验室开放基金资助课题: 97012

杨曦: 男, 26 岁, 博士生

收稿日期: 1998-08-31

4. 6×200mm), 进样量 10μl, 流速 0. 5ml/ min, UV 检测波长 232nm.

1. 3 光解产物的鉴定

250ml 甲黄隆的甲醇溶液(896mg/ L) 于 NDC-3 型光解仪^[8] 中分别光解 10min 和 40min. 溶液光解前通氮 10min, 光解过程中保持氮气流. 光源为 500W 中压汞灯. 光解 10min 后的反应液蒸发溶剂后溶于 CH₂Cl₂, 采用 GC/ MS 法分析. 光解 40min 后的反应液旋转蒸发浓缩后离心分离(2000r/ min, 5min) 为固液两相. 实验重复 3 次所得固相产物, 用甲醇重结晶 3 次后得到白色针状晶体, MP 257 ~ 258 , 采用 FTIR(Nicolet 170SX) 、^{[1}H] NMR(Bruker-500) 和 MS 法(VG ZAB-HS) 加以鉴定. 清亮的黄色液体蒸发溶剂后溶于 CH₂Cl₂, 采用 GC/ MS 法分析其成分. GC/ MS 分析条件为: VG 公司 GC/ MS 仪, OV-101 毛细管柱, 柱温从 50 升至 120 (4 / min) 后恒温 5min, 载气为氦气, 分流比 1 10, 进样量 0. 2μl, 离子源为 EI.

2 结果与讨论

2. 1 动力学分析

本实验条件下, 甲黄隆的色谱保留时间为 2. 77min 左右. 甲醇、丙酮中的暗对照样的降解率分别为 5. 7%(40min 后) 和 3. 9%(50min 后). 光解样的峰高 *h* 取对数后与光照时间 *t* 的线性回归关系表明, 甲黄隆在甲醇和丙酮中的光解均为一级反应(表 1). 光强对磺酰脲光解速率的影响显著^[9]. 从表 1 可见, 虽然丙酮体系

表 1 甲黄隆在甲醇和丙酮中的光解速率

溶剂	光源强度	样点数	回归系数	光解速率 / min ⁻¹	半衰期 / min
甲醇	500W	8	0. 895	0. 0390	17. 8
丙酮	300W	8	0. 978	0. 0370	18. 7

比甲醇体系的光照强度弱, 但是甲黄隆的光解半衰期相当. 这是因为丙酮是一种三重态敏化剂, 它通过能量转移机制促进有机物光解^[9]. 相同的光照条件下, 甲黄隆在水和甲醇中的光解半衰期相差不大, 分别为 15. 8min^[9] 和 17. 8min.

2. 2 产物分析

甲黄隆的甲醇溶液光解 10min 后, 经 GC/ MS 分析, 产物主要为 [*m/e* 140(*M*⁺), *M*-OCH₂ 110, *M*-NCOCH₃ 83, *M*-C₃H₅NO 69, *M*-C₃N₃H₄ 58]、 [*m/e* *M*-NH₂ 199, *M*-OCH₃ 184, *M*-CO₂CH₃ 156, *M*-CH₄NO₃S 103] 和少量的 [*m/e* 136(*M*⁺), *M*-OCH₃ 105, *M*-CO₂CH₃ 77, *M*-C₂H₂CO₂CH₃ 51] (图 1) .

光解 40min 后浓缩样中的液体产物经 GC/ MS 分析得到下列结构: 和微量的 (图 1) [*m/e* 168(*M*⁺), 136, 108, 69, 65] (与标准图谱一致). 光解后反应液中的臭味也说明可能生成了产物 .

白色针状产物的分析结果为 IR: *V*_{max} 3324, 3179, 1691, 1545, 1468cm⁻¹; ^{[1}H] NMR: δ7. 2(s, 2H) , 4. 0(s, 3H) , 2. 5(s, 3H) ; MS: *m/z* 140*M*⁺, *M*-OCH₃ 110, 69, 58; 与 的结构相符.

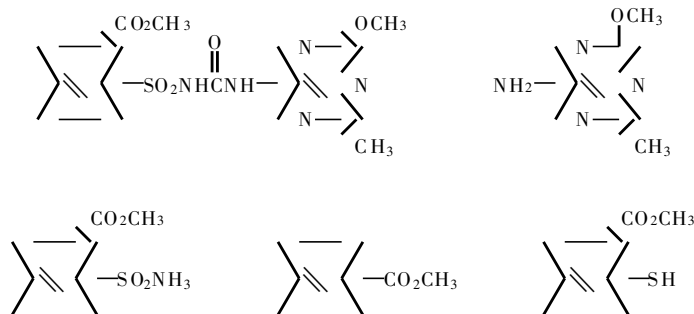


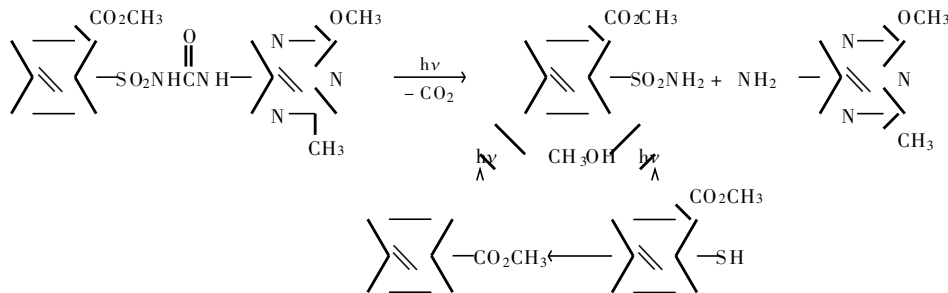
图 1 甲黄隆及其降解产物的结构式

2.3 反应历程探讨

农药光解、水解、微生物降解的产物分布往往有相似之处. 甲黄隆的水解产物通常为磺酰胺()、取代三嗪()和 N-甲基糖精等. Harvey 等^[10]曾指出苯甲酸甲酯()是嘧黄隆水相光解的中间产物. 本实验中, 甲黄隆的光解产物为取代三嗪()、磺酰胺()和苯甲酸甲酯

(), 未检测到 N-甲基糖精. 随着光解时间加长, 的含量降低, 生成了较多的 , 而 比较稳定, 始终是主要产物. 硫酚()的生成可能与体系缺氧且有质子溶剂有关.

根据以上分析, 甲黄隆在甲醇溶液中的光解历程可表示如下:



3 小结

甲黄隆在甲醇和丙酮中的光解均为一级反应, 甲醇中的光解速率与水中相差不大, 而丙酮作溶剂时, 可以促进甲黄隆的光解. 500W 中压汞灯为光源时, 甲黄隆在甲醇中先断裂脲桥, 光解为磺酰胺和取代三嗪, 前者继续光解生成苯甲酸甲酯, 并还原成微量的硫酚.

参 考 文 献

1 中国农业百科全书编辑部. 中国农业百科全书(农药卷). 北京: 农业出版社, 1993. 156

2 孙丙耀等. 磺酰脲类除草剂在土壤中的行为. 农药译丛, 1996, **18**(2): 35

3 Blair A M, Martin T D. A review of the activity, fate and mode of action of sulfonylurea herbicides. Pestic. Sci., 1988, **22**: 195

4 Hermann M, Kotaias D, Korte F. Photochemical behavior of chlorsulfuron in water and in absorbed phase. Chemosphere, 1985, **14**(1): 3

5 Harvey J, Jr Dulka J J, Anderson J J. Properties of sulfometuron methyl affecting its environmental fate: aqueous hydrolysis and photolysis, mobility and adsorption of soils, and bioaccumulation potential. J. Agric. Food Chem., 1985, **33**: 590

6 Anderson J J, Priester T M, Shalaby L M. Metabolism of metsulfuron methyl in wheat and barley. J. Agric. Food Chem., 1989, **37**: 1429

7 Schwack W, Andlauer W & Armbruster W. Photochemistry of parathion in the plant cuticle environment: model reactions in the 12-hydroxystearate. Pestic. Sci., 1994, **40**: 279 ~ 284

8 孔令仁. 环境化学实验. 南京: 南京大学出版社, 1989. 137

9 杨曦等. 磺酰脲类除草剂在环境中的光降解研究: 水溶液中的光解动力学. 环境科学, 1998, **19**(6): 29 ~ 32

10 Harvey J Jr, Dulka J J, Anderson J J. Properties of sulfometuron methyl affecting its environmental fate: aqueous hydrolysis and photolysis, mobility and adsorption on soils, and bioaccumulation potential. J. Agric. Food Chem., 1985, **33**: 590