

· 研究论文 ·

## 氰氟草酯水解动力学研究

赵莉<sup>\*1</sup>, 樊晓青<sup>1</sup>, 朱国念<sup>2</sup>

(1. 上海市农药检定所 上海 201103; 2 浙江大学 农药与环境毒理研究所 杭州 310029)

**摘要:**研究了氰氟草酯在不同温度、不同 pH 条件下于水溶液中的降解动态,并通过液相色谱法对水解产物进行了鉴定。结果表明,氰氟草酯在酸性条件下比较稳定,在微酸性及中性条件下水解速度加快,在碱性条件下水解迅速;温度升高水解反应加速,水解反应温度效应系数为 2.1~3.0,活化能为 74.90 kJ/mol。水解产物主要是 (R)-2-[4(4-氰基-2-氟苯氧基)苯氧基]丙酸、(R)-2-[4(4-羧基-2-氟苯氧基)苯氧基]丙酸和 (R)-2-[4(4-氨基甲酰基-2-氟苯氧基)苯氧基]丙酸。

**关键词:**氰氟草酯; 水解; 动力学

中图分类号: TQ450.263; X592

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2009)02-0274-05

## Study on Hydrolysis Dynamics of Cyhalofop-butyl

ZHAO Li<sup>\*1</sup>, FAN Xiao-qing<sup>1</sup>, ZHU Guo-nian<sup>2</sup>

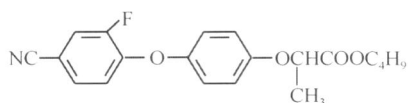
(1. The Institute for the Control of Agrochemicals, Shanghai 201103, China;

2. Institute of Pesticide and Environmental Toxicology, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

**Abstract:** The hydrolysis dynamics of cyhalofop-butyl in aquatic solution was studied. The results showed that the first-order constant (K) was dependent on pH and temperature. The hydrolysis products were identified by HPLC. Cyhalofop-butyl was relatively stable in acid aqueous buffer solutions (pH 5.0), and its stability decreased as pH increased in aqueous buffer solutions. It was readily decomposed in alkaline water. Higher temperature was found to accelerate the hydrolysis. Temperature coefficient of hydrolysis for cyhalofop-butyl was 2.05~3.00. The activation energy of hydrolysis for cyhalofop-butyl was 74.90 kJ/mol. The main hydrolysis products of cyhalofop-butyl were R-(+)-2-[4-(2-fluoro-4-cyanophenoxy)phenoxy]propanoic acid, R-(+)-2-[4-(4-carboxy-2-fluoro-4-cyanophenoxy)phenoxy]propanoic acid and 2-[4-(4-aminocarboxyl-2-fluoro-4-cyanophenoxy)phenoxy]propanoic acid.

**Key words:** cyhalofop-butyl; hydrolysis; dynamics

氰氟草酯 (cyhalofop-butyl)是由美国陶氏公司 (Dow Elanw Co. Ltd)开发的芳氧苯氧羧酸酯类除草剂,代号为 XDE-537,化学名称:(R)-2-[4(4-氰基-2-氟苯氧基)苯氧基]丙酸丁酯,结构式如下:



氰氟草酯属低毒,为选择性芽后除草剂,能有效地防除稻田多种禾本科杂草,尤其对稗草、千金子有特效,对水稻安全<sup>[1]</sup>。目前关于该药的水解动力学特征,国内外尚未见公开报道<sup>[2,3]</sup>。笔者研究了氰氟草酯在不同温度、不同 pH 条件下的水解动力学过程,鉴定了水解产物,以期评价其在农业生态环境中的安全性提供科学依据。

收稿日期: 2008-11-17; 修回日期: 2009-02-25.

作者简介: \*赵莉 (1972-),女,河南人,通讯作者 (Author for correspondence),硕士,高级农艺师,研究方向为农药残留检测及农产品质量安全. 联系电话: 021-64052181; E-mail: zhaoli5741@yahoo.com.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器和试剂

HP1100液相色谱仪(DAD检测器), 色谱柱固定相为 YWG-C<sub>18</sub>, 色谱柱: 柱长 250 mm、内径 4.6 mm、膜厚 10 μm, 液相色谱工作站; ZFQ 85A 型旋转蒸发器。

农药标准品(均由美国陶氏公司提供): 氟氟草酯(99.5%); (R)-2-[4(4-氟基-2-氟苯氧基)苯氧基]丙酸(99.7%), 简称氟氟草酯一酸, 代号 ACID; (R)-2-[4(4-羧基-2-氟苯氧基)苯氧基]丙酸(94%), 简称氟氟草酯二酸, 代号 DIACID; (R)-2-[4(4-氨基甲酰基-2-氟苯氧基)苯氧基]丙酸(94%), 简称酰胺, 代号 AMIDE。

标准缓冲溶液配制: 按文献[4, 5]的方法, 配制 pH 5.0 至 pH 10.0 的磷酸缓冲溶液。

乙腈和甲醇为色谱纯, 二氯甲烷(经全玻璃仪器重蒸), 其余试剂均为分析纯。

### 1.2 液相色谱操作条件

以质量分数为 0.2% 的磷酸水溶液、乙腈和甲醇作流动相, 采用梯度洗脱程序: 0~3 min 时, 磷酸水溶液-乙腈-甲醇体积比为 60:25:15; 3~5 min 时, 磷酸水溶液、乙腈各占 50%; 5~7 min 时, 磷酸水溶液-乙腈-甲醇体积比为 30:35:35; 7 min 后, 磷酸水溶液-乙腈体积比 20:80。流速为 0.9 mL/min, 进样量 20 μL, 使用二级管阵列检测器(DAD), 检测波长 248 nm, 按照此色谱条件, 氟氟草酯、ACID、DIACID、AMIDE 的保留时间依次是 13.0、9.0、7.0、6.0 min。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 氟氟草酯在不同 pH 溶液中的降解试验

取数只 1500 mL 棕色广口瓶, 分别加入 100 mL pH 为 5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 的磷酸缓冲溶液, 然后依次加入 1 mL 浓度为 2 g/L 的氟氟草酯标准母液(用色谱甲醇配制), 摇匀, 再加入不同 pH 缓冲液稀释至 1000 mL 使药剂浓度为 2.0 mg/L, 另设空白对照, 每处理重复 3 次。置入 25℃ 恒温培养箱内进行水解试验(避光), 分别于 0、1、1.5、2、5、7、15、30、60 d 时取样检测。

1.3.2 氟氟草酯在不同温度下的降解试验 在 1500 mL 棕色广口瓶中, 分别加入 100 mL pH 5.0 的磷酸缓冲溶液和 1 mL 浓度为 2 g/L 的氟氟草酯标准母液, 摇匀, 再加入 pH 5.0 的磷酸缓冲溶液稀释至 1000 mL, 使其浓度为 2.0 mg/L, 另设

空白对照, 每处理重复 3 次。分别置入 25、35、45、55、65℃ 恒温培养箱内进行水解试验(避光), 分别于 0、1、4、10、16、30、60 d 时取样, 每次取样 10 mL, 平行取样两次<sup>[6, 7]</sup>。

1.3.3 氟氟草酯水解产物的鉴定试验 在 150 mL 棕色广口瓶中, 加入 10 mL pH 7.0 的磷酸缓冲溶液和 1 mL 浓度为 1 g/L 的氟氟草酯标准母液(用色谱甲醇配制), 摇匀, 再加入 pH 7.0 的磷酸缓冲溶液稀释至 100 mL, 使瓶中氟氟草酯的浓度为 10 mg/L, 设空白对照, 每处理重复 3 次。置于 70℃ 恒温箱中水解 72 h 后取出, 转移至 250 mL 分液漏斗中, 用 6.0 mol/L 的盐酸调节溶液 pH 至 3, 再用 50、40、30 mL 二氯甲烷进行液液分配, 浓缩, 用甲醇定容至 5 mL, 待测。

### 1.4 数据处理

按文献[8]计算水解反应速率常数(K)、半衰期(T<sub>1/2</sub>)与活化能(E)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氟氟草酯在不同 pH 溶液中的水解

试验结果见表 1, 水解动力学曲线见图 1 和图 2。结果表明, 氟氟草酯在 pH 5.0 时稳定, 在 pH 6.0 时则明显发生水解反应, 随着缓冲体系 pH 值的增加, 氟氟草酯水解反应加速, 半衰期从 43.9 d (pH 6.0) 缩短至 0.7 d (pH 10.0)。上述结果表明, 氟氟草酯在酸性条件下是比较稳定的, 而在微酸性及中性条件下水解速度加快, 在碱性条件下水解迅速。

### 2.2 氟氟草酯在不同温度下的水解

试验结果如表 2 所示, 根据该结果制作的在不同温度条件下的水解动力学曲线如图 3 和图 4 所示。结果表明, 在 pH 相同的条件下, 温度对氟氟草酯水解速度有明显影响, 水解速度与温度成显著正相关。25℃ 时水解极其缓慢, 随着温度升高, 氟氟草酯水解速度加快, 半衰期从 990.2 d (25℃) 缩短至 24.7 d (65℃)。根据温度效应系数计算公式  $Q = K_{t+10}/K_t$ , 可得到氟氟草酯水解反应的温度效应系数 Q 在 2.1~3.0 之间, 这显然与范特荷夫(Van t Hoff)规则相吻合, 即: 温度每升高 10℃, 反应速率常数增加 2~4 倍。根据文献[8], 求得氟氟草酯水解反应的活化能(E)为 74.90 kJ/mol, 水解速率与温度关系的表达式为:  $\ln K = 23.019 - 9.0136 \times 10^3 \times 1/T$  (r=0.9970)。

表 1 氰氟草酯在不同 pH 溶液中的水解动力学参数 (25 )

Table1 Kinetic parameters for hydrolysis of cyhalofop-butyl in buffer solution (25 )

pH	水解动力学方程	r	水解速率常数	半衰期
	Hydrolysis kinetics equation $C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$		Hydrolysis rate constant K	Half-life $T_{1/2} / d$
5.0	$C_t = 1.9931 \cdot e^{-0.0007t}$	0.9953	0.0007	990
6.0	$C_t = 2.0763 \cdot e^{-0.0158t}$	0.9949	0.0158	43.9
7.0	$C_t = 2.0837 \cdot e^{-0.0219t}$	0.9934	0.0219	31.7
8.0	$C_t = 2.0718 \cdot e^{-0.0369t}$	0.9734	0.0369	18.9
9.0	$C_t = 1.7984 \cdot e^{-0.1102t}$	0.9929	0.1102	6.3
10.0	$C_t = 1.4368 \cdot e^{-1.0108t}$	0.9991	1.0108	0.7

表 2 氰氟草酯在不同温度下的水解动力学参数 (pH = 5)

Table 2 Kinetic parameters for hydrolysis of cyhalofop-butyl at different temperature (pH = 5)

温度 / Temperature	水解动力学方程	r	水解速率常数	半衰期
	Hydrolysis kinetics equation $C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$		Hydrolysis rate constant K	Half-life $T_{1/2} / d$
25	$C_t = 1.9881 \cdot e^{-0.0007t}$	0.9909	0.0007	990.2
35	$C_t = 2.0034 \cdot e^{-0.0021t}$	0.9909	0.0021	330.1
45	$C_t = 2.0376 \cdot e^{-0.0043t}$	0.9969	0.0043	161.2
55	$C_t = 2.0105 \cdot e^{-0.0110t}$	0.9989	0.011	63.0
65	$C_t = 2.0470 \cdot e^{-0.0280t}$	0.9984	0.028	24.7

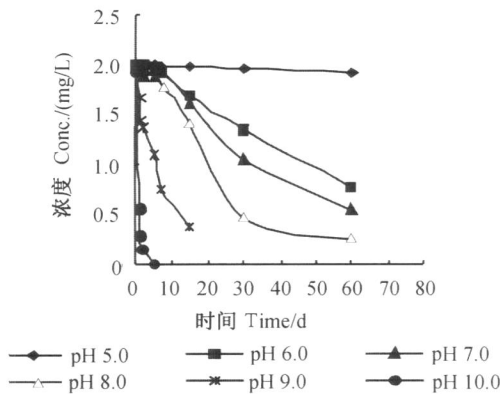


图 1 氰氟草酯在不同 pH 下的水解动态曲线  
Fig. 1 Dynamic curves of hydrolysis of cyhalofop-butyl at pHs

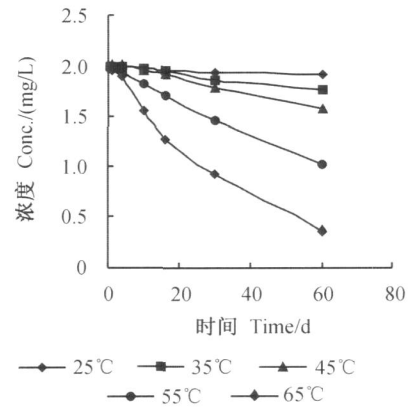


图 3 氰氟草酯在不同温度下的水解动态曲线  
Fig. 3 Curves of hydrolysis of cyhalofop-butyl at different temperatures

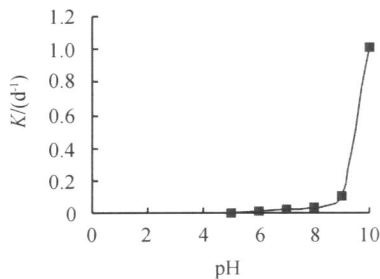


图 2 pH 对氰氟草酯水解速率的影响  
Fig. 2 Effect of pH on hydrolysis rate of cyhalofop-butyl

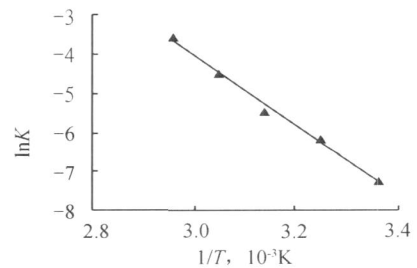


图 4 温度对氰氟草酯水解速率的影响  
Fig. 4 Effect of temperature on hydrolysis rate of cyhalofop-butyl

### 2.3 氰氟草酯水解产物的鉴定

氰氟草酯水解产物的液相色谱图见图 5b。可以看出, 氰氟草酯水解后主要产物的保留时间为 9.355 min, 与其代谢物氰氟草酯一酸 (ACID) 标样的保留时间 (图 5a) 相吻合。通过对不同水解时间段的样品取样分析发现, 随着水解时间的延长, 氰氟草酯峰面积减小, 而该水解产物的峰面积增

大。另外两个次要产物, 保留时间分别为 6.867 和 7.521 min, 分别与氰氟草酯代谢物酰胺 (AMIDE)、氰氟草酯二酸 (DIACID) 标样的保留时间吻合。通过更换极性不同的色谱柱, 选择不同色谱条件验证, 可以推测氰氟草酯的水解产物主要为 ACID, 次要产物为 AMIDE 和 DIACID。

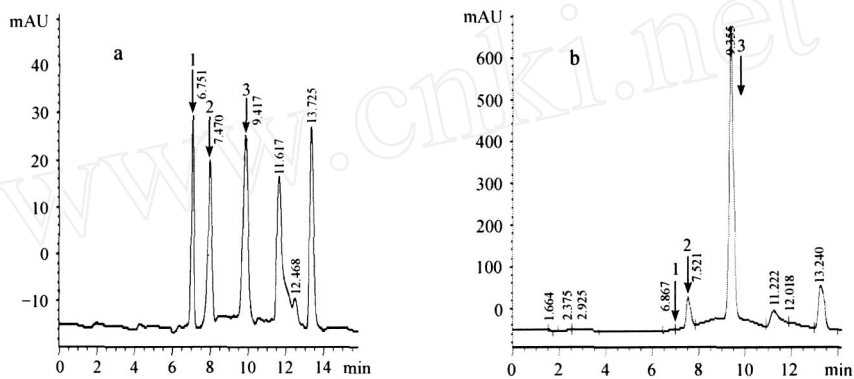


图 5 氰氟草酯标样 (a) 和水解产物 (b) 色谱图

Fig. 5 HPLC graphs of standards (a) and hydrolysis products (b) of cyhalofop-butyl

注: 图中 1、2、3 分别代表酰胺、氰氟草酯二酸和氰氟草酯一酸。

Note: 1, 2, 3 in Fig. 5 represent 2-[4-(4-amino-carboxyl-2-fluoro-4-cyanophenoxy) phenoxy] propanoic acid (AMIDE), R-(+)-2-[4-(4-carboxy-2-fluoro-4-cyanophenoxy) phenoxy] propanoic acid (DIACID) and R-(+)-2-[4-(2-fluoro-4-cyanophenoxy) phenoxy] propanoic acid (ACID), respectively.

### 2.4 氰氟草酯的水解过程

氰氟草酯分子中含一个酯基, 一个氰基, 在碱性条件下, 酯基水解为酸, 氰基先水解为酰胺, 再进一步水解为酸。水解过程及产物见图 6。

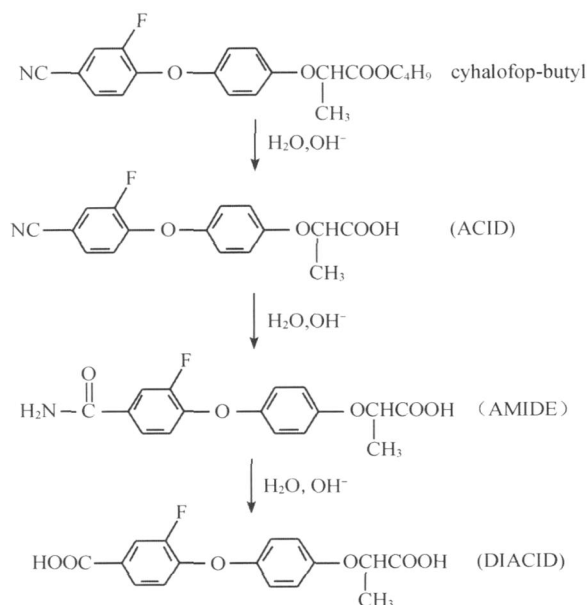


图 6 氰氟草酯水解产物

Fig. 6 Hydrolytic products of cyhalofop-butyl

### 3 结论

氰氟草酯在酸性条件下比较稳定, 在微酸性及中性条件下水解速度加快, 在强碱性条件下水解迅速, 升高温度则加速水解。氰氟草酯的主要水解产物为 (R)-2-[4-(4-氨基-2-氰苯氧基) 苯氧基] 丙酸, 同时还有少量的 (R)-2-[4-(4-羧基-2-氰苯氧基) 苯氧基] 丙酸、(R)-2-[4-(4-氨基甲酰基-2-氰苯氧基) 苯氧基] 丙酸产生。

### 参考文献:

- [1] GU Dan (顾丹). 新颖选择性除草剂——氰氟草酯 [J]. The World Pesticide (世界农药), 2000, 22 (3): 55-57.
- [2] ZHU Guo-nian (朱国念), WU Gang (吴刚), ZHAO Li (赵莉), et al 氰氟草酯及其活性代谢物在水溶液中的光化学降解研究 [J]. Chin J Pestic Sci (农药学报), 2003, 5 (3): 1-4.
- [3] ZHU Guo-nian (朱国念), ZHAO Li (赵莉). 氰氟草酯在池塘水中的生物降解 [J]. Agricultural Environment Protection (农业环境保护), 2002, (2): 16-17.
- [4] Analytical Chemistry Teaching Research Section of Hangzhou University (杭州大学分析化学教研室). Handbook of Analytical Chemistry (分析化学手册) [M]. 北京 (Beijing):

- Chemistry Industry Press(化学工业出版社), 1982: 20-27.
- [5] MO Han-hong (莫汉宏). The Papers of Environmental Chemistry Behavior of Pesticides(农药环境化学行为论文集) [C]. Beijing (China): China Science & Technology Press (中国科学技术出版), 1994: 54-55.
- [6] ZHENG He-hui (郑和辉), YE Chang-ming (叶常明). 乙草胺和丙草胺的水解及其动力学 [J]. Environ Chem (环境化学), 2001, 20(2): 168-171.
- [7] CHEN Xi-ling (陈锡岭), XU Xin-ming (徐新明), FAN De-fang (樊德方). 温度和 pH 值对雷克拉水解速率的影响 [J]. Agro-environ Prot (农业环境保护), 1999, 18(6): 275-277.
- [8] YANG Ke-wu (杨克武), MO Han-hong (莫汉宏), AN Feng-chun (安凤春), et al 有机化合物水解的研究方法 [J]. Environ Chem (环境化学), 1994, 13(3): 206-209.

(Ed. JN S H)

## 旨在终结有关 UHPLC 的争论, 安捷伦科技推出全新产品 ——Agilent 1290 Infinity 液相色谱仪

距今年 4 月 19 日在湖南长沙“第 17 届全国色谱学术报告会及仪器展览会”上首次举行预发布会之后, 5 月 25 日, 安捷伦科技在北京隆重举行了 Agilent 1290 Infinity 液相色谱仪的新产品发布会暨技术讲座。该款仪器在本次发布会上首次正式与公众见面, 备受广大用户和媒体的关注。

安捷伦科技此次全新 Agilent 1290 Infinity 液相色谱仪的推出, 将以革新性的新技术为高端超高效液相色谱 (UHPLC) 市场提供具有更高性能、更快速度和更高灵敏度的产品。这套 1290 Infinity 液相色谱仪超越业界目前的分析能力极限, 不仅可满足当今的需求, 而且还能够满足未来更高分析通量、更高灵敏度、更高灵活性的要求, 同时又可满足在任何厂商 UHPLC 和 HPLC 系统之间的方法转移, 并与安捷伦的喷射流技术在高端 LC/MS 系统上得到了完美结合。新的 ZORBAX RRHD 色谱柱完善了 1290 Infinity LC 的性能, 并与之完美匹配, 更加耐用, 更加稳定。同期推出的还有安捷伦科技新一代 7100 毛细管电泳系统。众多崭新新技术为广大用户应对 LC、UHPLC 和 LC/MS 分析中的所有挑战提供了无限的能力, 旨在彻底结束持续几年来有关 UHPLC 的争论。

Agilent 1290 Infinity 液相色谱仪的 6 大特点:

1. 卓越的分离能力和灵活性。Agilent 1290 Infinity 具有目前业界最宽范围的分析能力, 用户可以使用任何类型的填料、任何规格的色谱柱, 任何流动相与固定相。由亚 2 微米和其他高级填料色谱柱, 将获得单位时间内最大的分离能力。这是第一个可以在任何厂商的 UHPLC 和 HPLC 系统之间进行方法转移的系统。

2. 新色谱柱完善了 1290 Infinity 的性能。为了匹配 1290 Infinity 系统的卓越性能, 安捷伦科技还推出了 ZORBAX 快速分离高分辨 (RRHD) 柱。这种 1.8  $\mu\text{m}$  粒径填料对简单和复杂分离都能提供最佳分离度和峰的分辨率。新的硬件设计和填充工艺使色谱柱耐用且性能可靠, 在更宽的分范围内具有超乎寻常的稳定性。新型 ZORBAX RRHD 柱采用各种通用的 ZORBAX 键合相, 可在各类安捷伦仪器之间灵活使用。

3. 与安捷伦质谱系统完美匹配。Agilent Infinity 1290 系统是为使安捷伦 LC/MS 系统发挥更高水平而设计的。最小延迟体积、超低样品交叉污染、通过安捷伦 MassHunter MS 软件的集成控制和操作, 以及快速、超高分离度液相色谱分离等特点, 使其性能更加卓越。

4. 功能强大、平稳的新泵。新 1290 Infinity 的二元泵降低了背景噪音, 给系统带来了极高的信噪比。主动阻尼与嵌入式固体的创新性泵设计相结合, 大大降低了“泵波动”和相应的 UV 噪音。安捷伦专利的 Jet Weaver 微流控混合技术进一步降低了背景噪音, 将业界最高的梯度混合效率与最低的延迟体积完美结合, 提高了通量。

5. 最高的灵敏度。为了帮助用户充分利用超平稳的泵组件, 1290 Infinity 系统还推出了新的 UV 二极管阵列检测器 (DAD), 其灵敏度比性能最相近的竞争者至少高 2 倍。该组件包含一种带光流体波导的新型 Max-Light Cartridge Cell (最大光强卡套式流通池), 提供了同类产品中最低的检测限和最高的信噪比。此外, 由于抑制了折射率, 并几乎消除了热效应, 最大限度地减少了基线漂移, 从而使峰的积分更可靠、更精确。新的可编程狭缝让用户更易优化灵敏度、线性和光谱分辨率。

6. 每天可分析 2000 个样品。新的 1290 Infinity 自动进样器和柱温箱具有多用途和高通量的特点, 该配置系统使其每天可分析 2000 多个样品。与单柱配置相比, 采用交替柱再生系统 (ACR) 使周期缩短了一半, 并且使用自动延迟体积减小、重叠进样、离线数据分析和外部针头冲洗等功能, 还能进一步使通量最大化。

更多相关信息, 请访问 [www.agilent.com/chem/infinity](http://www.agilent.com/chem/infinity) 及 [www.agilent.com/chem/infinity:cn](http://www.agilent.com/chem/infinity:cn)