

2,4-D 丁酯的水解与光解特性研究

贾娜,施海燕,王鸣华*

(南京农业大学植物保护学院农药科学系,南京 210095)

摘要 通过室内模拟试验,研究 2,4-D 丁酯在不同 pH 值和温度下的水解动态和在有机溶剂中的光解特性。结果表明,2,4-D 丁酯的水解与光解均符合一级动力学方程。在 pH 7 以下的缓冲溶液中,2,4-D 丁酯的水解反应十分缓慢,但在碱性溶液中其水解速率加快。25 °C 下 2,4-D 丁酯在 pH 5、7 和 9 的缓冲溶液中的水解半衰期分别为 23.5、5.8 d 和 10.7 min。2,4-D 丁酯的水解速率随温度升高而增加,在温度为 15、25 °C 和 35 °C 的 pH 7 缓冲溶液中的水解半衰期分别为 21.5、5.8、3.9 d,平均温度效应系数为 2.57。2,4-D 丁酯水解反应的活化能与温度之间无明显相关性,而活化熵与温度呈显著相关性。2,4-D 丁酯的水解主要由活化熵所驱动。采用 GC-MS 技术对 2,4-D 丁酯水解产物进行鉴定,确定水解产物主要是 2,4-二氯苯氧乙酸和 2,4-二氯苯酚。2,4-D 丁酯在正己烷中光解速率比在甲醇中快,在丙酮中几乎不发生光解,其光解速率随浓度的升高而减慢。

关键词 2,4-D 丁酯 水解 活化能 活化熵 光解

中图分类号 X592 **文献标志码** A **文章编号** 1672-2043(2011)06-1082-05

Hydrolysis and Photolysis of 2,4-D Butylate

JIA Na, SHI Hai-yan, WANG Ming-hua*

(Department of Pesticide Science, College of Plant Protection, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract The hydrolysis of 2,4-D butylate in the buffered solutions under the temperatures, and its photolysis in different organic solvents were studied in the laboratory. The results showed that hydrolysis and photolysis rate of 2,4-D butylate could be characterized by first-order kinetics equation. The hydrolytic rate of 2,4-D butylate in the solution of pH 5 and 7 was slow, but increased in basic solution. The half life was 23.5 d, 5.8 d and 10.7 min in the solutions of pH 5, 7 and 9 at 25 °C, respectively. The hydrolytic rate of 2,4-D butylate increased with the increasing temperature. The half life was 21.5, 5.8 d and 3.9 d at 15, 25 °C and 35 °C in pH 7 solution, respectively, and the average temperature coefficient was 2.57. There were no obvious correlations between the activation energy and temperature, and the activation entropy showed a significantly negative correlation with the temperature. Activation entropy was negative, suggesting that hydrolysis of 2,4-D butylate in the aqueous solution was driven by its activation entropy. The hydrolytic products of 2,4-D butylate were identified as 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol by GC-MS, suggesting that the degradation route of 2,4-D butylate was mainly via ester bonds and aryl ether bond cleavage. The photolytic rate of 2,4-D butylate in n-hexane was faster than in methanol, and it would not be degraded in acetone solvent. The photolytic rate became faster when decreasing concentration of 2,4-D butylate in n-hexane.

Keywords 2,4-D butylate; hydrolysis; activation energy; activation entropy; photolysis

2,4-D 丁酯(2,4-D butylate),化学名称为 2,4-二氯苯氧乙酸丁酯,是苯氧羧酸酯类除草剂,选择性强,有内吸传导作用,主要防除双子叶杂草、莎草及某些恶性杂草。

农药在环境中的光解和水解涉及农药作用的稳定性和残效,以及其在环境中的残留、转移和安全性评价。国外对 2,4-D 及其类似物在环境中的光化学反应、土柱淋溶和吸附性、水解和环境归趋等行为进行过一些研究^[1-5]。相对而言,目前国内有关苯氧羧酸类农药环境行为的研究较少。刘维屏等^[6]研究了禾草灵在土壤中的降解与吸附,基于此,笔者通过室内模拟试验研究了 2,4-D 丁酯的水解和光解特性,旨在

收稿日期 2010-11-12

作者简介:贾娜(1983—),女,硕士研究生,从事农药残留与农药环境毒理研究。E-mail 2008102127@njau.edu.cn

*通讯作者:王鸣华 E-mail wangmha@njau.edu.cn

阐明其降解规律和机制,为其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 仪器与试剂

Agilent7890N型气相色谱仪带ECD检测器(Agilent 科技有限公司);R-200型旋转蒸发仪(瑞士BUCHI);N-EVAP 111型氮吹仪(美国 Organomation 公司);BS110S型电子天平(北京塞多利斯天平有限公司);BL-GHX-V型光化学反应仪(上海比朗仪器有限公司)。

正己烷、丙酮、甲醇、石油醚、氯化钠、无水硫酸钠均为分析纯;2,4-D丁酯标准品(纯度94.85%) pH 5柠檬酸盐缓冲溶液、pH 7磷酸盐缓冲溶液、pH 9碳酸盐缓冲溶液(缓冲液现配现用,灭菌后重新校准)。

1.2 试验方法

1.2.1 水解试验

分别在pH为5、7、9的缓冲溶液中添加2,4-D丁酯标准溶液,试验浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,搅拌超声混匀,分装于棕色容量瓶中,置于特定温度的培养箱中避光培养,定期取样检测。每处理设3次重复。

所用缓冲液和玻璃器皿均高温高压灭菌,整个试验过程中避光,密闭。

1.2.2 光解试验

分别取 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 2,4-D丁酯正己烷、甲醇和丙酮溶液于具塞石英管中,置于光化学反应器中,以500 W的氙灯为光源进行光解反应。反应器温度 $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$,石英管距光源7 cm,光照度为 $1.05\times 10^4\text{ lx}$,光照不同时间后取出试管溶液,进行检测。每处理设3次重复。

1.2.3 样品提取

取10 mL试验溶液于150 mL分液漏斗中,加入少量NaCl,摇匀,30 mL石油醚萃取两次,合并提取液,经旋转蒸发仪浓缩近干,氮吹仪吹干,2 mL正己烷定容,气相色谱测定。

1.2.4 仪器分析检测条件

气相色谱操作条件:电子捕获检测器(ECD);色谱柱HP-5($30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);分流比5:1;进样口温度 220°C ;柱温 50°C ,以 $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 250°C 保持10 min;检测器温度 300°C ;流速 $1.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样量为 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。在此检测条件下2,4-D丁酯保留时间是8.3 min。3倍信噪比计算最低检测限是 $2.00\times 10^{-13}\text{ g}$,标准曲线回归方程:

$$Y=33\ 371x-7\ 189.8(r=0.997\ 4)$$

水中添加浓度为 $0.005, 0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其平均添加回收率是98.3%,相对标准偏差是2.37%。

MS测定条件:接口温度 280°C ;EI离子源 230°C ;四极杆 150°C ;正离子扫描模式,质量扫描范围50~400 u;载气He(纯度>99.999%);载气流速 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样口温度 250°C ;柱温 100°C ,以 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 270°C 保持10 min;电离电压70 eV。

1.3 统计方法和计算公式

所有试验数据的统计分析均采用唐启义和冯明光^[7]的DPS统计软件,一级动力学方程采用麦夸特法(Marquardt)拟合。

半衰期的计算公式为:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0.693}{K}$$

K是水解反应速率常数,单位为时间的倒数。

2 结果与讨论

2.1 2,4-D丁酯的水解特性

2,4-D丁酯在不同pH和温度下的水解结果见表1。可见2,4-D丁酯的水解动态符合一级动力学方程。在设定pH值条件下,2,4-D丁酯的水解速率随温度升高而增加;在各温度下,2,4-D丁酯的水解速率随pH值的升高而增加。

2.1.1 温度对水解的影响

在pH 9缓冲液中,2,4-D丁酯在不同温度条件下的水解动态如图1所示。可见,2,4-D丁酯的水解速率随温度升高而加快。温度为 15°C 和 35°C 时,50 min内2,4-D丁酯的水解率分别为93.10%、95.58%和98.60%。类似地,2,4-D丁酯在pH 5和pH 7缓冲液中的水解也表现出相同的降解规律。

农药的水解依赖于体系的反应温度,温度越高,

表1 2,4-D丁酯在不同pH值和温度条件下的水解动力学参数

Table 1 Hydrolytic kinetics parameters of 2, 4-D butylate in different pH solutions under different temperatures

溶液 pH 值	温度/ $^{\circ}\text{C}$	水解动力学方程	半衰期/ $t_{1/2}$	R
5	15	$C_t=6.078\ 6e^{-0.009t}$	77.0 d	0.973 1
	25	$C_t=4.675\ 9e^{-0.029\ 5t}$	23.5 d	0.973 4
	35	$C_t=5.909\ 3e^{-0.052\ 3t}$	13.3 d	0.981 3
7	15	$C_t=6.960\ 6e^{-0.032\ 2t}$	21.5 d	0.941 2
	25	$C_t=6.344\ 3e^{-0.118\ 9t}$	5.8 d	0.926 0
	35	$C_t=4.651\ e^{-0.176\ 3t}$	3.9 d	0.983 2
9	15	$C_t=2.827\ 4e^{-0.037t}$	18.7 min	0.981 5
	25	$C_t=3.130\ 6e^{-0.064\ 6t}$	10.7 min	0.999 8
	35	$C_t=5.378\ 1e^{-0.089\ 1t}$	7.8 min	0.998 5

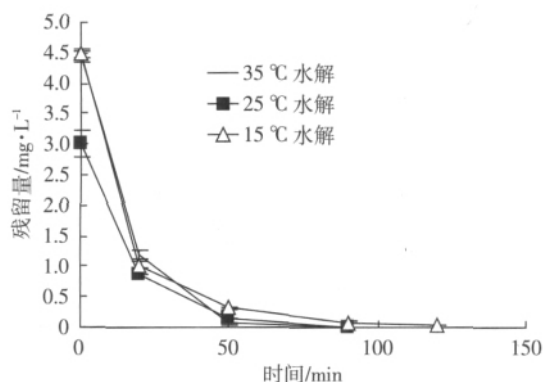


图 1 不同温度下 2,4-D 丁酯在 pH 9 缓冲液中的水解曲线
Figure 1 Hydrolytic curves of 2,4-D butylate in buffer solution of pH 9 at the different temperatures

水解越快。这是由于有机化合物的水解反应属于吸热反应。反应活化能主要来源于分子间的碰撞,温度升高,可使分子运动加快,内能提高^[8]。通常用温度效应系数($Q=k_{t+10}/k_t$)来说明水解速率常数与温度的关系。2,4-D 丁酯水解的平均温度效应系数 $Q=2.57$,表明温度对 2,4-D 丁酯水解速率有着明显的影响,温度每提高 10 °C,水解速率增加 1.57 倍,与吡虫啉水解温度效应系数相近^[9]。

根据文献^[8]计算出在不同温度条件下 2,4-D 丁酯水解反应的活化能和活化熵变化情况见表 2。活化能决定反应发生的快慢程度^[10],影响农药水解反应速率。活化熵是体系混乱度的度量,反映了起始化合物与过渡态(活化复合体)之间自由度的得失情况^[11]。

表 2 中数据表明 2,4-D 丁酯水解反应的活化能与温度之间无明显相关性,而活化熵随温度升高而降低,表现出显著的相关性。活化熵为负值,说明在化学反应活化过程中,反应物分子比活化复合体分子具有更多的自由度,活化中化合物由松弛结构变为刚性结构^[11],整个水解反应除了常见的双分子亲核取代反应外,其他反应途径也起着重要作用^[12]。2,4-D 丁酯在水体中混乱度较低,水解反应主要由活化熵的增加所驱动。

表 2 不同温度下 2,4-D 丁酯在 pH 7 溶液中的水解活化能(E_a)和活化熵(ΔS)

Table 2 Activation energy and activation entropy (ΔS) of 2,4-D butylate hydrolysis in pH 7 solution at different temperatures

温度/°C	绝对温度/K	水解速率常数 k	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
15	288	0.032 2	64.568	-47.610
25	298	0.118 9	63.573	-56.055
35	308	0.176 3	64.672	-64.501

2.1.2 pH 值对水解的影响

15 °C 时 2,4-D 丁酯在不同缓冲溶液中的水解情况如图 2。可见 2,4-D 丁酯的水解随 pH 值升高而加快。在 pH 5 和 pH 7 的缓冲溶液中 30 d 时 2,4-D 丁酯的降解率为 25.57% 和 64.94%, 而 pH 9 条件下几乎在 1 h 内完全水解,说明 pH 值是 2,4-D 丁酯水解的决定性因素。2,4-D 丁酯在 25、35 °C 下的水解也有相同趋势。

2,4-D 丁酯在不同缓冲溶液中水解反应的平均活化能和活化熵情况见表 3。可见 2,4-D 丁酯水解平均活化能和活化熵与 pH 值表现出显著的相关性,说明 pH 值是水解的决定性因素。2,4-D 丁酯在酸性和中性条件下水解较慢,但是在碱性条件下容易受 OH⁻ 进攻,从而发生亲核取代反应。这与 Zheng 等^[9]对吡虫啉的水解研究结果一致。

2.1.3 2,4-D 丁酯水解机理探讨

2,4-D 丁酯水解产物甲酯化衍生后,经 GC-MS 鉴定,根据水解产物碎片质量、相对丰度以及母体化合物的结构特点推断 2,4-D 丁酯水解产物的分子式和名称见表 4。分子离子峰(m/z)分别为 234 和 162,其同位素相对强度为 $M:(M+2):(M+4)=9:6:1$,说明含有两个氯原子。根据水解产物结构推测 2,4-D 丁酯先经酯键断裂生成 2,4-二氯苯氧乙酸,进一步醚键

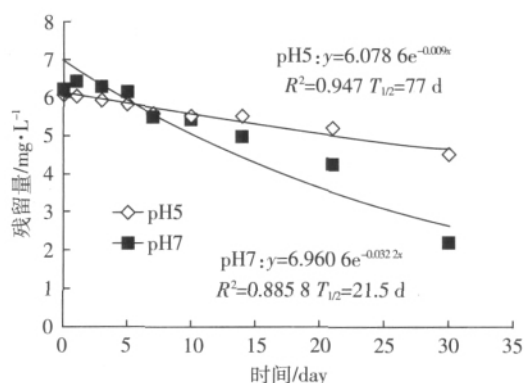


图 2 15 °C 下不同 pH 值缓冲溶液中 2,4-D 丁酯的水解曲线
Figure 2 Hydrolytic curves of 2,4-D butylate in different buffer solution (15 °C)

表 3 2,4-D 丁酯在不同 pH 溶液中的水解活化能和活化熵

Table 3 Average activation energy and activation entropy of 2,4-D butylate hydrolysis in different solution

pH	平均活化能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	平均活化熵/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
5	66.548	-59.198
7	64.271	-56.055
9	33.23	-163.522

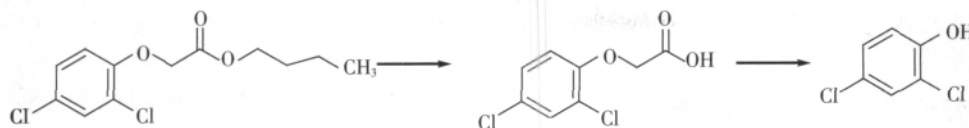


图3 2,4-D 丁酯的主要水解途径

Figure 3 Proposed hydrolysis pathways of 2,4-D butylate in aqueous solution

表4 2,4-D 丁酯碱水解产物

Table 4 Major products of 2,4-D butylate hydrolysis in the basic buffered solutions

产物	保留时间/min	分子量	碎片离子峰(m/z)	分子式	化学名称
1	5.495	234	234,199,175	C ₆ H ₈ O ₃ Cl ₂	2,4-二氯苯氧乙酸甲酯
2	4.886	162	162,126,98	C ₆ H ₄ OC ₁₂	2,4-二氯苯酚

断裂生成2,4-二氯苯酚。2,4-D 丁酯可能的水解机理见图3。

2.2 2,4-D 丁酯的光解

2,4-D 丁酯在不同溶剂中的光解趋势表现为,在正己烷中光解速率最快,其次是甲醇,而在丙酮中几乎无降解,各条件下的光解符合一级动力学方程。2,4-D 丁酯在正己烷中的光解速率随浓度不同而异,表现出高浓度光解缓慢、低浓度光解迅速的趋势。

2.2.1 溶剂对光降解的影响

2,4-D 丁酯在正己烷、甲醇和丙酮中的光降解情况如图4。光照7 h时,2,4-D 丁酯在正己烷中降解了81%,在甲醇中降解了24%,在丙酮中几乎没降解,其降解速率顺序为正己烷>甲醇>丙酮。与欧晓明等^[13]研究硫脲醚在有机溶剂中的光解和徐宝才等^[14]研究多菌灵的光化学降解结果一致。

氙灯模拟太阳光是因为氙灯的波长和能量分布与太阳光相近,被广泛用于研究有机物分子的光解动态^[15-17]。利用有机溶剂的某些功能团模拟农药在植物

组织中的光化学降解,是一种常用的研究方法^[13,18],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^[13,17]。

正己烷、甲醇及丙酮的极性指数分别为0.0、6.6和6.2^[13]。本研究发现2,4-D 丁酯的光解与溶剂的极性没有直接的关系,这与前人的研究结果相似^[13,19]。光解速率产生差异的原因可能是各反应体系吸收光谱的不同。

2.2.2 浓度对光降解的影响

2,4-D 丁酯以不同初始浓度在正己烷中的光降解结果见表5。可见2,4-D 丁酯的光解速率随初始浓度增加而减小,即光解速率与初始浓度呈负相关。与杨会荣等^[20]对阿维菌素在水溶液中的光化学降解研究结果一致。这可能与光解自由基反应机理有关,即2,4-D 丁酯在太阳光照射下形成高能态的氧化态自由基,进一步引发光降解,在光能一定的条件下,高浓度使单位分子平均接受的光能减少,发生光降解的几率降低,使光解速率减慢。关于这一点,尚有待于进一步研究证实。

3 结论

(1) 2,4-D 丁酯的水解是碱催化水解,且随温度升高而加快。2,4-D 丁酯的水解机制推测是先发生酯

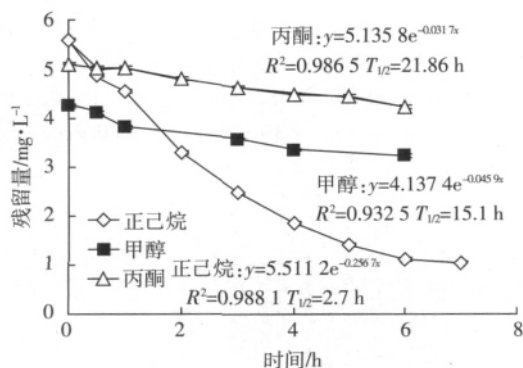


图4 2,4-D 丁酯在正己烷, 甲醇和丙酮中的光解

Figure 4 Photodegradation of 2,4-D butylate in n-hexane, methanol and acetone

表5 2,4-D 丁酯以不同初始浓度在正己烷中的光解动力学参数

Table 5 The photolytic kinetics parameters of 2,4-D butylate with different concentrations in n-hexane

初始浓度/mg·L ⁻¹	光解动力学方程	R	半衰期 T _{1/2} /h
16	C _t =9.452 6e ^{-1.010 2t}	0.986 3	0.69
10	C _t =8.336 7e ^{-1.137 5t}	0.992 1	0.61
4	C _t =3.257 4e ^{-1.574 4t}	0.995 5	0.44

键断裂生成 2,4-二氯苯氧乙酸, 再进一步醚键断裂生成 2,4-二氯苯酚。

(2) 2,4-D 丁酯在不同溶剂中的光解速率有很大差异, 依次为正己烷>甲醇>丙酮, 在正己烷中很快降解, 而在丙酮中 7 h 内几乎无降解。此外 2,4-D 丁酯在正己烷中的光解速率随初始浓度增加而减慢。

参考文献:

- [1] Crosby D G, Tutass H O. Photodecomposition of 2, 4-dichlorophenoxy-acetic acid[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1966, 14 :596-599.
- [2] Grover R. Mobility of dicamba, picloram, and 2, 4-D in soil columns[J]. *Weed Science*, 1977, 25 :159-162.
- [3] Hermosin M C, Cornejo J. Soil adsorption of 2, 4-D as affected by the clay mineralogy[J]. *Toxicology and Environmental Chemistry*, 1991, 31 :69-77.
- [4] Environmental fate of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid[EB/OL].//California Environmental Monitoring and Pest Management Department of Pesticide Regulation Sacramento, 1999. <http://cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/24-d.pdf>
- [5] Richard G Z, Wolfe N L, John A G, et al. Dynamics of 2, 4-D esters in surface waters hydrolysis, photolysis, and vaporization[J]. *Environmental Science & Technology*, 1975, 9 :1144-1150.
- [6] 刘维屏, 金美青, 蔡喜运, 等. 禾草灵的作用机制及环境生态效应研究进展[J]. *农药学报*, 2008, 10(4) :383-391.
LIU Wei-ping, JIN Mei-qing, CAI Xi-yun, et al. Progress in the mechanism of action and ecological effects of the herbicide diclofopmethyl[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2008, 10(4) :383-391.
- [7] 唐启义, 冯明光. 实用统计分析及其 DPS 数据处理系统 [M]. 北京: 科学出版社, 2000 :418-449.
TANG Qi-yi, FENG Ming-guang. DPS data processing system for practical statistics[M]. Beijing: Science Press, 2000 :418-449.
- [8] 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-Environment Science*, 2007, 26(6) :2309-2315.
- [9] Zheng W, Liu W P. Kinetics and mechanism of the hydrolysis of imidacloprid[J]. *Pesticide Science*, 1999, 55 :482-485.
- [10] Morrica P, Barbato F, Iacova R D, et al. Kinetics and mechanism of imazosulfuron hydrolysis[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49 :3816-3820.
- [11] 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.
LIN Zhi-xin, AN Cong-jun, LIU Yi, et al. Physical chemistry [M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2003 :1-85.
- [12] Zhang Q, Pehkonen S O. Oxidation of diazinon by aqueous chlorine: Kinetics, mechanisms, and product studies[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47 :1760-1766.
- [13] 欧晓明, 任 竞, 雷满香, 等. 新农药硫脲醚在有机溶剂中的光解[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(10) :1378-1384.
OU Xiao-ming, REN Jing, LEI Man-xiang, et al. Photolysis of novel insecticide HNPC-A9908 in organic solvents under the irradiation of ultraviolet light[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(10) :1378-1384.
- [14] 徐宝才, 岳永德, 胡颖蕙, 等. 多菌灵的光化学降解研究 [J]. *环境科学学报*, 2000, 20(5) :616-620.
XU Bao-cai, YUE Yong-de, HU Ying-hui, et al. Studies on photodegradation of carbendazim in solvents and aqueous solutions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(5) :616-620.
- [15] 蒲 宇, 杨 曦, 丁 立, 等. 哒螨酮在甲醇中的光解[J]. *南京大学学报:自然科学版*, 2002, 38(2) :211-215.
PU Yu, YANG Xi, DING Li, et al. Photolysis of pyridaben in methanol[J]. *Journal of Nanjing University(Natural Sciences)*, 2002, 38(2) :211-215.
- [16] Sahara T, Bhattacharyya A. Photolysis of hloralin in aqueous methanol[J]. *Pest Management Science*, 2001, 58 :179-182.
- [17] Schwack W, Lauer W. Photochemistry of para-thion in the plant cuticle environment: Model reaction in the 12-hydroxylstearate [J]. *Pesticide Science*, 1994, 40 :279-284.
- [18] Nag S K, Dureja P. Photodegradation of azole fungicide triadimefon[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45 :294-298.
- [19] 汤 锋, 岳永德, 花日茂, 等. 增效磷在液相中的光化学降解研究[J]. *农药学报*, 2000, 2(2) :71-76.
TANG Feng, YUE Yong-de, HUA Ri-mao, et al. Photodegradation of SV1 in various solvents [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2000, 2(2) :71-76.
- [20] 杨会荣, 李学德, 罗水明, 等. 阿维菌素在水溶液中的光化学降解[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(26) :12686-12688.
YANG Hui-rong, LI Xue-de, LUO Shui-ming, et al. Photochemical degradation of avermectin in aqueous solution[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37(26) :12686-12688.