

张文树,赵家贺,李朝阳,等. 氟氯氰菊酯的手性拆分及光解特征[J]. 江苏农业科学,2014,42(1):271-274.

# 氟氯氰菊酯的手性拆分及光解特征

张文树<sup>1</sup>, 赵家贺<sup>1</sup>, 李朝阳<sup>1</sup>, 李巧玲<sup>2</sup>, 刘 魁<sup>1</sup>, 罗湘南<sup>3</sup>, 崔建升<sup>3</sup>

(1. 河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北科技大学生物工程学院, 河北石家庄 050018;

3. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018)

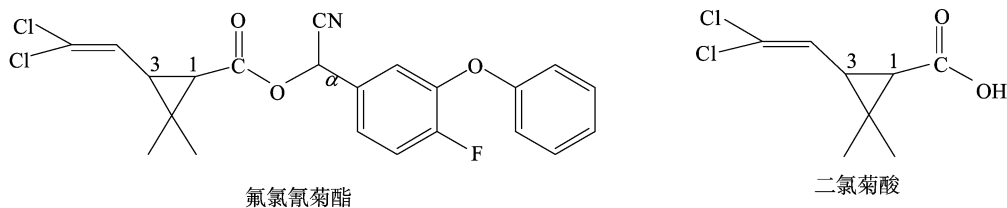
**摘要:** 氟氯氰菊酯是一种重要的拟除虫菊酯类杀虫剂, 含有 3 个手性中心、8 个对映体。本试验首先采用液相色谱法对其手性分离进行了研究, 然后将各对映体水解为相应的二氯菊酸, 通过对已知绝对构型的二氯菊酸进行手性分析, 确定氟氯氰菊酯对映体的绝对构型和出峰顺序。在此基础上, 采用室内模拟方法对氟氯氰菊酯对映体的光解和异构化行为进行研究。结果表明, 氟氯氰菊酯的光解速度较快, 半衰期约为 11 d, 同时伴随着少量异构体转化, 该异构化主要发生在氟氯氰菊酯三元环的 1, 3 位手性碳上, 而  $\alpha$ -手性碳不发生变化。

**关键词:** 氟氯氰菊酯; 光解; 异构化; 对映体; 半衰期

**中图分类号:** S482.3<sup>+</sup>5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)01-0271-03

氟氯氰菊酯 (cyfluthrin, CF) 是重要的拟除虫菊酯杀虫剂, 由于其活性高、毒性低, 既可杀虫也可杀螨, 近年来使用非常广泛。菊酯类农药在使用时, 往往会喷撒在作物的叶茎表面, 在光照作用下则发生光解反应, 光解是农药在环境中消解的主要方式之一。氟氯氰菊酯结构较复杂, 有 3 个手性中心, 存在 8 个对映体 (图 1), 各对映体之间的活性有明显的差

异<sup>[1]</sup>。本研究首先采用液相色谱法对氟氯氰菊酯的对映体进行拆分, 确定各对映体的流出顺序, 在此基础上对其对映体的光解和异构化行为进行了研究。有关氟氯氰菊酯在环境中的消解已报道过<sup>[2-3]</sup>, 但基本都是将其看作一个化合物, 在对映体水平上研究其光解行为还未见相关报道。



1、3、 $\alpha$  表示手性中心

图1 氟氯氰菊酯及二氯菊酸的化学结构

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器和试剂

安捷伦 1200 型高效液相色谱仪, G1314B 紫外检测器, G1310A 单元泵, G1322A 真空脱气机, Agilent Chem Station 色谱工作站; 160 W 汞灯 (南京东华电子集团有限公司); KUDOS-SK5200LHC 超声波清洗器 (上海科导超声仪器有限公司); THD-0506 恒温槽 (宁波天恒仪器厂); 自制光解仪箱长 55 cm, 箱宽 45 cm, 箱顶悬挂一汞灯, 底部放一玻璃套杯, 玻璃片距光源 8 cm, 通过循环水控制光解温度。

氟氯氰菊酯, 纯度 98.3%, 上海市农药研究所; 二氯菊

酸, 纯度 92.5%, 南开大学元素所; 分析纯正己烷、天津永大化学试剂有限公司; 分析纯异丙醇, 天津市凯通化学试剂有限公司, 用前重蒸, 经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤, 超声排气。

### 1.2 色谱柱和色谱条件

手性色谱柱 (250 mm  $\times$  4.6 mm  $\times$  5  $\mu\text{m}$ ) 为日本 Daicel 公司的 Chiralcel OD-H [纤维素-三(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)], 分离氟氯氰菊酯的流动相为正己烷-异丙醇 (体积比 100:1), 分离二氯菊酸的流动相为正己烷-异丙醇-三氟乙酸 (体积比 100:0.5:0.1)。非手性柱为大连依利特“佳杰”硅胶柱 (250 mm  $\times$  4.6 mm  $\times$  5  $\mu\text{m}$ ), 流动相为正己烷-异丙醇 (体积比 100:0.08)。所有色谱检测均在 25  $^{\circ}\text{C}$ 、230 nm 波长下进行, 流速 1.0 mL/min, 进样量 20  $\mu\text{L}$ 。

### 1.3 手性拆分方法

氟氯氰菊酯含有 3 个手性中心, 因此有 4 个顺反异构体, 每个顺反异构体又含有 2 个对映体, 具体为 *cis*-I (1*S*-*cis*- $\alpha$ S+1*R*-*cis*- $\alpha$ R)、*cis*-II (1*S*-*cis*- $\alpha$ R+1*R*-*cis*- $\alpha$ S)、*trans*-III (1*S*-*trans*- $\alpha$ S+1*R*-*trans*- $\alpha$ R)、*trans*-IV (1*S*-*trans*- $\alpha$ R+1*R*-*trans*- $\alpha$ S)。氟氯氰菊酯的 8 个对映体在手性柱上不能同时分离, 因此本研究采用分步拆分法, 即

收稿日期: 2013-05-06

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 20707005); 教育部留学回国人员科研启动基金 (编号: 教外司留[2009]1001 号)。

作者简介: 张文树 (1984—), 男, 河北承德人, 硕士, 主要从事分析化学的研究。E-mail: 414152641@qq.com。

通信作者: 李朝阳, 教授, 研究方向为环境分析化学。E-mail: lizy666@aliyun.com。

先是非手性硅胶柱上分离顺反异构体,再在手性柱上对各顺反异构体分别进行拆分。

#### 1.4 对映体的液相色谱分离制备

取 10 mg 氟氯氰菊酯标准品用正己烷定容至 10 mL,标准溶液浓度约为 1 mg/mL,先是非手性硅胶柱上进行拆分,制备 4 个顺反异构体,其后在手性柱上分离顺反异构体制备单一对映体。制备过程中,在异构体或对映体出峰时,收集相应的流出液,吹干,正己烷溶解后定量。

#### 1.5 水解试验<sup>[4]</sup>

取 1 mg 氟氯氰菊酯对映体用甲醇溶解,转移至 100 mL 锥形瓶中,加入体积比为 4 : 1 的甲醇 - 氢氧化钠(浓度为 20%)混合液 40 mL,磁力搅拌器上搅拌 2 d。水解完成后,吹干甲醇,由于溶液为碱性条件,二氯菊酸以钠盐的形式存在,加入 20 mL 二氯甲烷萃取 3 次,弃去。向上层水相中加入浓盐酸,将溶液 pH 值调至 1 ~ 2,加入 20 mL 二氯甲烷以萃取二氯菊酸 3 次,合并二氯甲烷后用少量无水硫酸钠吸附含有的少量水,高纯氮气吹干,正己烷溶解后待测。

#### 1.6 光解试验

移液管准确移取含单一氟氯氰菊酯对映体的正己烷溶液,等量均匀滴于 7 个直径为 2.5 cm 的圆形玻璃片上,待正己烷完全挥发后,放置在玻璃套杯中,置于 160 W 汞灯光解仪中,通循环水控制套杯温度为  $(28 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$ ,进行光照,分别于 0、2、4、6、9、12、15 d 后取回玻璃片,用正己烷淋洗,吹干,定容,测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 手性拆分及对映体流出顺序

氟氯氰菊酯含有 4 个顺反异构体可在硅胶柱上基线分离(图 2)。笔者所在课题组的研究<sup>[5]</sup>已证实,在硅胶柱上第 2、

第 4 个峰为 *cis* - II 和 *trans* - IV,为了确定第 1、第 3 个峰的构型,对氟氯氰菊酯进行了甲醇异构化试验。刘维屏等证实含  $\alpha$  - 手性碳的菊酯在甲醇中会发生的  $\alpha$  - 碳的消旋化<sup>[6-7]</sup>,因此本研究首先将 *cis* - II 溶解于甲醇,24 h 后吹干甲醇,正己烷溶解后在硅胶柱上测定,结果发现产生了第 1 个色谱峰,由顺反异构体的结构可知 *cis* - II 经  $\alpha$  - 碳消旋化会产生 *cis* - I,因此第 1 个峰为 *cis* - I 异构体。对 *trans* - IV 进行类似的消旋化试验,证实第 3 个峰为 *trans* - III。

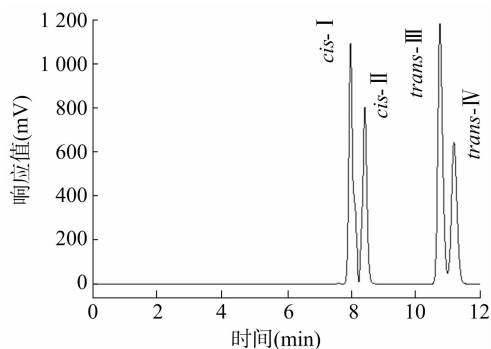


图2 氟氯氰菊酯在硅胶柱上的色谱图示

在硅胶柱上制备氟氯氰菊酯的 4 个顺反异构体,然后在 Chiralcel OD - H 手性柱上分别进行手性分离,其色谱图见图 3。在正己烷 - 异丙醇(体积比 100 : 1)流动相下,每个顺反异构体所含的 2 个对映体均得到基线分离,分离度 > 1.5。

为了确定各对映体的绝对构型,本研究将 8 个对映体分别水解为相应的二氯菊酸对映体。二氯菊酸对应于氟氯氰菊酯的酸性部分,含有 2 个手性中心,因此有 4 个对映异构体。Lee 等已经对二氯菊酸的手性分离进行了详细研究,在 Chiralcel - OD 手性柱上其 4 个对映体可得到基线分离,并利

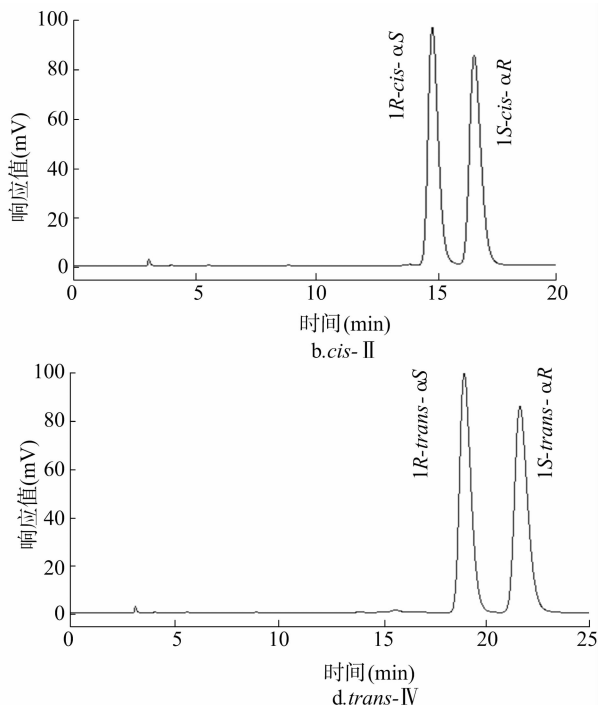
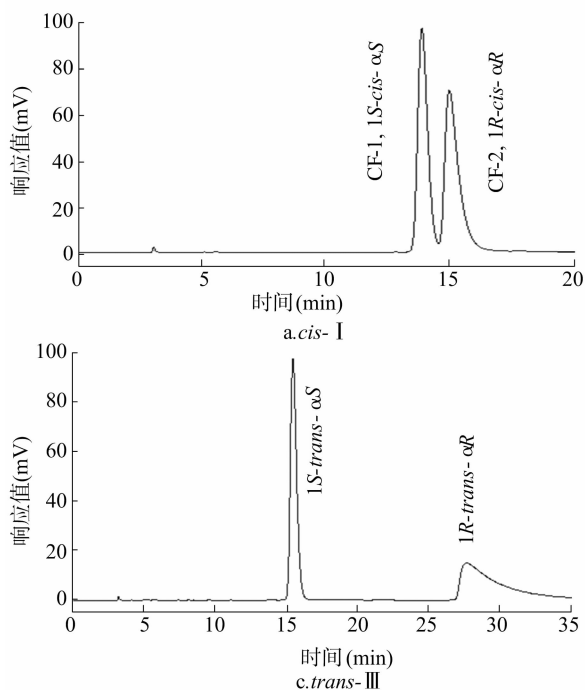


图3 氟氯氰菊酯各异构体的出峰时间

用对映体标样确定了其流出顺序为 1*S*-*cis*、1*R*-*cis*、1*S*-*trans*、1*R*-*trans*<sup>[8]</sup>。本研究对二氯菊酸的手性分离采用与 Lee 等相同的分离柱和色谱条件,因此对映体的流出顺序应与其相同,通过氟氯氰菊酯对映体水解得到的二氯菊酸进行手性分析,即可推知氟氯氰菊酯对映体的流出顺序和绝对构型。例如,*cis*-I 的 2 个对映体根据出峰顺序标记为 CF-1、CF-2(图 3),水解后得到的二氯菊酸对映体标记为 PA-1、PA-2。图 4 给出了二氯菊酸标样、PA-1 和 PA-2 在 Chiralcel-OD-H 柱上的分离谱图,很明显 PA-1 和 PA-2 分别为 1*S*-*cis* 和 1*R*-*cis*,根据 *cis*-I 2 个对映体的结构可以推知 CF-1 和 CF-2 应为 1*S*-*cis*- $\alpha$ S 和 1*R*-*cis*- $\alpha$ R。同理,*cis*-II、*trans*-III 和 *trans*-IV 所含对映体的绝对构型也可根据相应的二氯菊酸手性分析推得,具体见图 3。

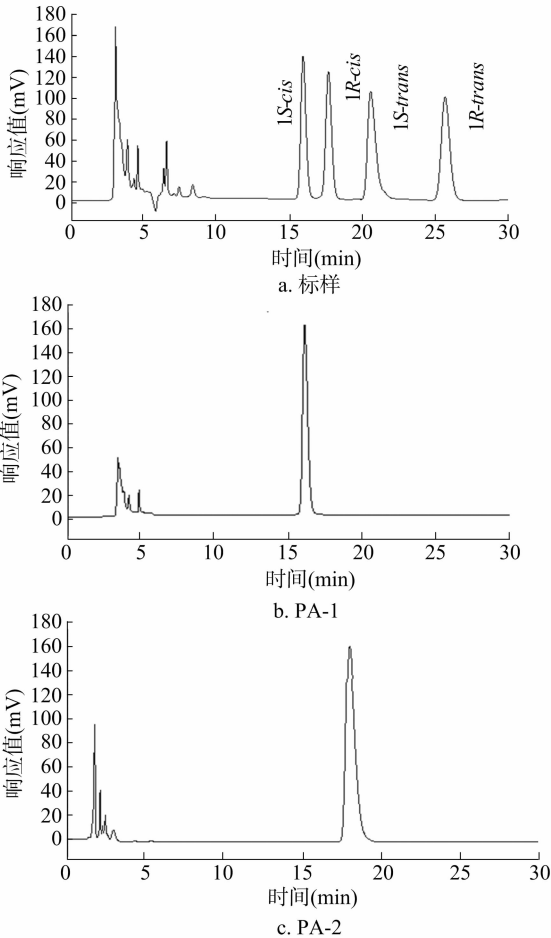


图4 二氯菊酸标样、PA-1和PA-2的手性分离图示

2.2 对映体的光解及异构化

取氟氯氰菊酯单一的 1*S*-*cis*- $\alpha$ R 对映体(属 *cis*-II 的一个对映体)进行光解试验,结果表明,氟氯氰菊酯在光解过程中不但存在着自身的降解还存在着异构化,图 5 给出了试验后 0、15 d 的硅胶柱分离的色谱图,用外标法测定不同时间各对映体的含量(表 1),结果显示,异构化产物的含量均较低,未超过总量的 10%。将对映体总量按一级动力学进行模拟,计算的半衰期为 11.8 d,相关系数为 0.971。

进一步用硅胶柱将试验后 15 d 时相应的 *cis*-I、*cis*-II、*trans*-III、*trans*-IV 制备下来,并用手性色谱柱确定

其所含对映体,结果发现,4 种异构体在手性柱上均只出现 1 个峰,对照图 3 的出峰时间得到 4 种对映体的绝对构型为 *cis*-I:1*R*-*cis*- $\alpha$ R、*cis*-II:1*S*-*cis*- $\alpha$ R、*trans*-III:1*R*-*trans*- $\alpha$ R、*trans*-IV:1*S*-*trans*- $\alpha$ R。根据氟氯氰菊酯的化学结构可发现,1*S*-*cis*- $\alpha$ R 对映体转化为另 3 种对映体,在转化过程中,只有 1、3 位手性碳发生翻转, $\alpha$ -手性碳没有发生变化。为了验证这一现象,本研究还对另外 3 种对映体 1*S*-*trans*- $\alpha$ R、1*R*-*cis*- $\alpha$ S、1*R*-*trans*- $\alpha$ S 进行了光解试验,结果表明,3 种对映体在光解过程中也发生了异构化,且只有 1、3 位手性碳发生翻转, $\alpha$ -手性碳保持原有构型。

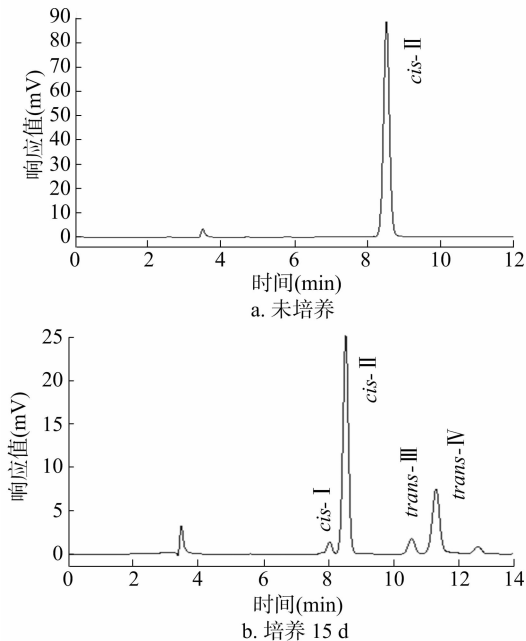


图5 1*S*-*cis*- $\alpha$ R 对映体光解时样品的硅胶柱分离图示

表 1 1*S*-*cis*- $\alpha$ R 对映体光解过程中各对映体的定量结果

对映体	不同培养时间下对各映体的定数(μg)						
	0 d	2 d	4 d	6 d	9 d	12 d	15 d
1 <i>R</i> - <i>cis</i> - $\alpha$ R	0.0	0.1	0.3	1.3	0.41	0.6	0.8
1 <i>S</i> - <i>cis</i> - $\alpha$ R	30.0	25.7	22.3	20.6	18.9	16.2	12.2
1 <i>R</i> - <i>trans</i> - $\alpha$ R	0.0	0.4	0.6	1.5	1.1	0.9	0.8
1 <i>S</i> - <i>trans</i> - $\alpha$ R	0.0	0.6	1.0	1.1	1.3	1.4	1.2

3 结论

Liu 等曾研究了含有  $\alpha$ -手性碳的菊酯类农药在极性溶剂(如醇和水)中会发生  $\alpha$ -手性碳的消旋化<sup>[6-7]</sup>。而本研究结果表明,菊酯类农药在光解过程中  $\alpha$ -手性碳结构保持不变,三元环上的 1、3-手性碳会发生翻转。Ruza 等曾研究了氯菊酯和溴氰菊酯的光解,也证实其在光解中发生了 1、3-手性碳的翻转<sup>[9-10]</sup>,与本研究结果类似。具体的翻转原因可能是三元环性质比较活泼,极易发生开环反应<sup>[11]</sup>,在光照作用下,氟氯氰菊酯中的三元环可能发生了开环和成环反应,从而产生异构化,而  $\alpha$ -手性碳结构相对稳定,不易发生变化。相关研究成果对详细考察氟氯氰菊酯的环境归趋,评估其环境风险性有重要意义。

李骐言,李琼芳,王建萍,等. 2 株分离自黄龙冷水型水体中土著细菌的胞外有机酸代谢组分分析[J]. 江苏农业科学,2014,42(1):274-277.

## 2 株分离自黄龙冷水型水体中土著细菌的胞外有机酸代谢组分分析

李骐言, 李琼芳, 王建萍, 马政庆, 包莉萍, 乔 锐, 邓 雄

(西南科技大学生命科学与工程学院, 四川绵阳 621000)

**摘要:**对 2 株分离自黄龙冷水型水体的土著细菌 020-18、021-3 生长各阶段的胞外有机酸代谢组分进行了表征分析。结果表明:在迟缓期、对数期、稳定期及衰亡期等各个生长阶段,2 菌株向胞外分泌 7 种有机酸的成分及含量各异;在对数期、稳定期生长阶段,2 菌株在胞外积累了苹果酸、乳酸、柠檬酸、琥珀酸等有机酸。

**关键词:**高效液相色谱;细菌;有机酸;黄龙风景区

**中图分类号:** Q657.7<sup>+</sup>2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)01-0274-04

黄龙风景区位于四川省阿坝藏族羌族自治州松潘县内,海拔 3 145~3 578 m,沟内钙华沉积长 3.6 km,宽 110~250 m,厚 9~20 m,其独特的钙华沉积景观色彩绚丽,于 1992 年被联合国教科文组织列为世界自然遗产,是我国最为珍贵的自然景观之一。钙华景观的形成主要是  $\text{CaCO}_3\text{—H}_2\text{O—CO}_2$  三相相互作用的结果<sup>[1]</sup>。目前国内众多学者对于钙、水的来源已经基本达成了共识<sup>[2]</sup>,但对于  $\text{CO}_2$  的来源主要存在 2 种观点,即冷成因论<sup>[3]</sup>(或气候成因论)与热成因论<sup>[4]</sup>(深成因论)。冷成因论认为, $\text{CO}_2$  主要来源于土壤及大气,认为生物成因、

大气成因占主导作用;热成因论认为, $\text{CO}_2$  主要来自地球内部。钙化景区冷水型水体中土著微生物通过自身呼吸作用产生并释放的  $\text{CO}_2$  作为灰岩的侵蚀溶解动力是很有可能的,但更为重要的是微生物能通过自身代谢产物(如有机酸、氨基酸、多糖、蛋白质等)对碳酸盐岩的沉积产生巨大影响。有学者认为,微生物碳酸盐岩沉积作用的发生主要是建立在胞外聚合物(EPS)、微生物膜(biofilm)、微生物席(microbial mat)等生物基础之上的<sup>[5-6]</sup>。微生物通过向胞外分泌 EPS,不断捕捉及黏附钙离子,将微小晶粒附着于微生物膜(亚毫米级)上。微生物膜在捕捉、黏附的同时也可通过自身不断生长成更厚的微生物席(毫米级),进而对较大的沉积颗粒进行捕捉、黏附,最终形成微生物碳酸盐岩。近年来,国内外众多学者对微生物介导的碳酸盐岩沉积物进行了大量研究,肯定了碳酸盐岩沉积形成过程中微生物所起的重要作用。邢智峰等发现,在西云梦山组地层的纵剖面上,毫米级的深色沉积物层、浅色石英颗粒层交替出现,形成了典型的微生物席纹层,

收稿日期:2013-08-27

基金项目:国家自然科学基金主任基金(编号:41040004)。

作者简介:李骐言(1988—),女,福建龙岩人,硕士研究生,从事微生物研究。E-mail:leeqiyan@163.com。

通信作者:李琼芳,博士,副教授,主要从事微生物研究。E-mail:liqiongfang1992@126.com。

### 参考文献:

- [1] Leicht W, Fuchs R, Londershausen M. Stability and biological activity of cyfluthrin isomers[J]. Pesticide Science, 1996, 48(4):325-332.
- [2] Lodhi A, Naqvi S M, Fuhr F, et al. Degradation of  $^{14}\text{C}$ -labelled cyfluthrin in soil and incorporation of  $^{14}\text{C}$  humus fractions as affected by wheat straw amendment and moisture conditions[J]. Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research, 1996, 39(5/6/7/8):128-131.
- [3] Smith S, Willis G H, Cooper C M. Cyfluthrin persistence in soil as affected by moisture, organic matter, and redox potential[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1995, 55(1):142-148.
- [4] Dondi M, Flieger M, Olsovska J, et al. High-performance liquid chromatography study of the enantiomer separation of chrysanthemic acid and its analogous compounds on tergruride-based stationary phase[J]. J Chromatogr A, 1999, 859(2):133-142.
- [5] 李朝阳, 张智超, 张 玲, 等. 土壤中高效氟氯菊酯对映体选择性降解的研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(6):1640-1643.
- [6] Liu W, Qin S, Gan J. Chiral stability of synthetic pyrethroid insecticides[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(10):3814-3820.
- [7] Qin S, Gan J. Abiotic enantiomerization of permethrin and cypermethrin; effects of organic solvents[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(14):5734-5739.
- [8] Lee W, Kim B H. Liquid chromatographic resolution of pyrethroic acid and their esters on chiral stationary phases[J]. J High Resol Chromatogr, 1998, 21(3):189-192.
- [9] Ruzo L O, Holmstead R L, Casida J E. Pyrethroid photochemistry: decamethrin[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1977, 25(6):1385-1394.
- [10] Holmstead R L, Casida J E, Ruzo L O, et al. Pyrethroid photodecomposition: permethrin[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1978, 26(3):590-595.
- [11] 程学礼. 三元杂环化合物的量子化学研究[J]. 泰山学院学报, 2003, 25(6):76-79.