

# 乙撑硫脲在土壤中的光解\*

岳永德  
(安徽农学院)

## PHOTODEGRADATION OF ETU (ETHYLENETHIOUREA) IN SOIL

Yue Yongde  
(Anhui Agricultural College)

乙撑硫脲 (ethylenethiourea) 是二硫代氨基甲酸酯类杀菌剂 (dithiocarbamates) 的一种杂质和主要环境降解产物<sup>[1]</sup>, 具强致畸、致癌性<sup>[2]</sup>, 因此, 它在环境中的稳定性一直受到人们重视。本文应用 <sup>14</sup>C 标记的乙撑硫脲和近似太阳光波长分布的氙灯光解仪, 研究了乙撑硫脲在土壤中的光降解。

### 一、材料与方 法

<sup>14</sup>C 标记的乙撑硫脲(巴斯夫公司提供)放射性比活性 75.83 $\mu$ Ci/mg, 放射化学纯度 TLC 分析大于 96%, 参考标准品(巴斯夫公司提供)纯度均大于 98%。试验土壤为次生棕壤 (Parabraunerde) 和灰壤 (Podsol), 土壤特性见表 1。

表 1 试验土壤的特性

土壤类型	pH	有机质 (%)	N/C	粘粒 (%)	粉粒 (%)	砂粒 (%)
次生棕壤	6.7	2.02	11.6	15.9	14.4	69.7
灰壤	5.1	3.23	19.3	2.7	12.3	85.0

光照是在西德产 "Suntert Apparatus" 光解仪中进行。光解仪氙灯的光谱能量分布与太阳光的相似。通过一紫外光过滤器吸收波长小于 290nm 的照光。光解仪连结一水迴流冷却器调控土壤的温度。

试验前土壤过 2mm 筛, 以 0.1% NaNO<sub>2</sub> (叠氮化钠) 土壤灭菌。<sup>14</sup>C 乙撑硫脲甲醇溶液以 1200—1500Bq/g 土的放射性比添加于土壤, 充分搅拌后用蒸馏水调节土壤湿度, 平衡 2 小时后, 将土样装填于长方形玻盘 (18×3.5×1cm), 加石英玻盖, 密封后通过一硅胶管以 5ml/min 流速使空气通过玻盘, 置光解仪中照光, 对照样置相同条件的黑暗箱中。

光照停止后称取土样置于 50ml 离心管中, 用甲醇振荡提取 3 次(每次 10ml, 20min/次, 下同), 再用甲醇: 水(体积比为 30:70)提取 2 次, 合并提取液(即甲醇提取液)用液闪计数仪 Parkard Tricarb 4530 测定放射性后, 于 40°C 浓缩至 1—2ml 用于 TLC; 土样进一步用 0.5mol NaOH 溶液提取 2 次, 蒸馏水

\* 作者对联邦德国 Fraunhofer 环境化学和生态毒理学研究所的 W. Klein 教授以及许多同事研究期间给予的合作和帮助表示感谢。

1 次, 1.0mol HCl 2 次, 合并提取液(极性提取液), 测定放射性后调节 pH 至中性, 用冷冻干燥仪(Freez-drier Beta, Christ) 冷冻干燥再重溶于 1ml 甲醇中用于 TLC。乙撑硫脲和光解产物在薄板上(硅胶 GF254, Merk) 分别用 5 种溶剂系统展开: A. 氯仿:正丁醇:甲醇:水(100:5:2:饱和), B. 氯仿:正丁醇:甲醇:水(50:15:40:5) C. 乙酸乙酯:甲醇:氨(90:6:6), D. 乙醇:正丁醇:水(57:120:33) 和 E. 甲醇:乙酸:水(10:1:1)。然后用自动薄层层析线性分析仪测定, 检测极限为 40—60 贝克勒尔(Bq)/峰。

## 二、结果与讨论

应用的总放射性在湿润土和风干土中经不同时间照光后, 回收率达 97.1—106.2% (表 2)。表 2 指出, 随着照光时间增长, 极性提取物和不可提取残留物显著增多, 甲醇提取物随照光时间减少。这种趋势在含水量 15% 的湿润土中比在 1.5% 的风干土中更大, 说明土壤湿度影响乙撑硫脲在土壤中的光解。图 1 表明, 乙撑硫脲的光解速率随土壤湿度增加而加快。在湿度为 10—15% 的次生棕壤中, 照光 24 小时后乙撑硫脲降解 90% 以上(图 1), 而在湿度 1.5% 的风干土中 24 小时后仅降解 20.6%, 在烘干土中仅降解 13.9%。

表 2 土壤样品提取后应用总放射性的回收试验

照光时间 (小时)	土壤湿度 (%)	甲醇提取物 (%)	极性提取物 (%)	不可提取残留物 (%)	总回收率 (%)
0	15	95.21	7.22	1.35	103.78
	1.5	96.47	6.57	1.08	104.12
4	15	69.95	24.71	4.30	98.96
	1.5	86.83	17.54	1.86	106.23
8	15	60.78	31.74	5.41	97.93
	1.5	74.93	22.67	2.38	99.98
24	15	55.06	34.33	7.73	97.12
	1.5	63.61	31.67	3.74	99.02

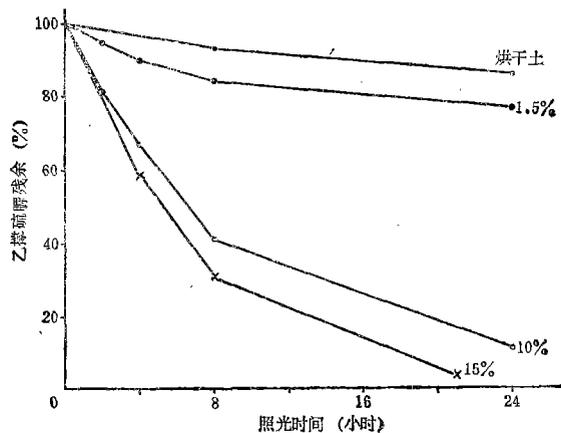


图 1 乙撑硫脲在不同湿度的次生棕壤中的光解(土厚 2mm)

表明水分是影响乙撑硫脲在土壤中光解的重要因素。水分加速土壤中乙撑硫脲光解可能是由于在光照条件下,水分的存在有利于过氧化物的形成而增加了土壤中的光活化物质,这些物质在间接光反应中是转移能量的重要介质<sup>[3]</sup>。

图 2 表现了土壤厚度对乙撑硫脲光解的影响,在分别为 2mm 和 5mm 的二种土壤厚度

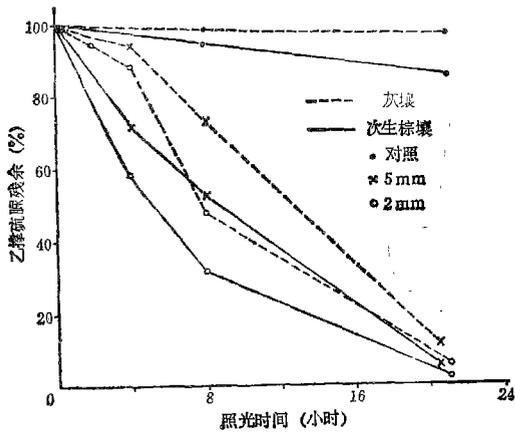


图 2 乙撑硫脲在不同土壤厚度中的光解

度的土壤中,乙撑硫脲光解百分率的差别在照光 8 小时后最大,可达 20%,但 21 小时后光解差异趋于很小。次生棕壤和灰壤都表现了相同的趋势。这种差异的变化主要由于光照下乙撑硫脲在土壤中向土表移动的结果。表 3 说明了照光后乙撑硫脲在湿润的土壤中迅速向土表移动。如在湿度为 15% 的次生棕壤中,2 小时后 0—1mm 的表土层其放射性占土壤中总放射性总量的 53.8%;在湿度 10% 的灰壤中 2 小时后该层放射性占总放射量的 62.2%。而照光 8 小时后,其放射性的移动在二种土壤中都趋于平

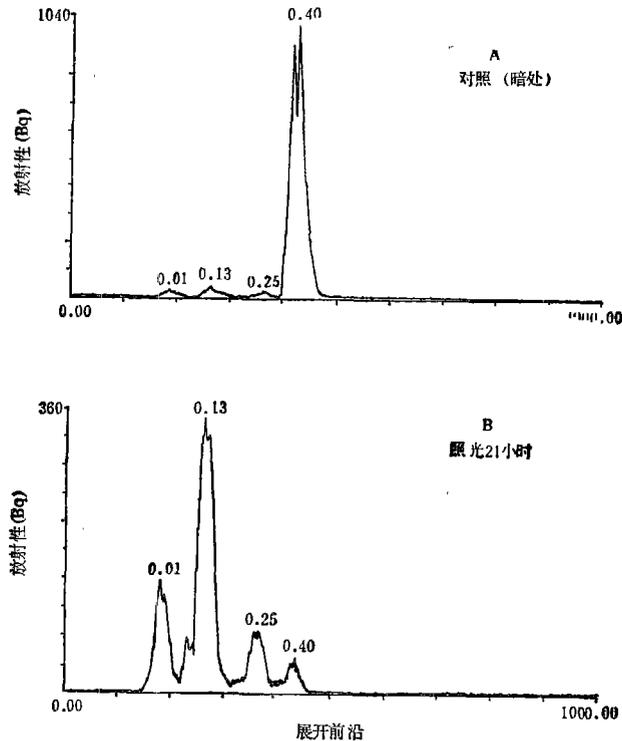
衡。因乙撑硫脲不断从土壤底层转移到土表,所以,使其在较厚的土层中出现了光解较慢的现象。从表 3 结果还可看出在湿度 1.5% 风干土中,基本上不发生乙撑硫脲向土表移动的现象,在不同照光时间下,各土层中的放射性含量也均无明显差别。而在湿度为 15% 的次生棕壤和 10% 的灰壤中其差异就明显。因乙撑硫脲向土表的移动,主要应是由于光照后引起水分蒸腾作用而造成的,具有一定亲水性的乙撑硫脲分子随着土壤水分的毛细管现象而向上移动。这从更为砂质的灰壤中移动速度明显快于次生棕壤的现象可以说明(表

表 3 光照下乙撑硫脲在土壤中的移动和分配

土壤	土壤湿度 (%)	土层厚 (mm)	总 放 射 性							
			2 小 时		4 小 时		8 小 时		24 小 时	
			(Bq/g)	(%)	(Bq/g)	(%)	(Bq/g)	(%)	(Bq/g)	(%)
次生棕壤	1.5	0—1	1824.7	25.2	1908.3	26.1	1793.7	25.2	1706.5	24.6
		1—2	1792.8	24.8	1851.7	25.3	1717.6	24.1	1726.2	24.9
		2—3	1832.5	25.3	1809.7	24.7	1852.8	26.0	1786.6	25.8
		3—5	1787.0	24.7	1753.3	23.9	1753.1	24.7	1715.6	24.7
	15	0—1	2923.6	53.8	4237.7	70.8	4402.7	71.0	4418.5	78.2
		1—2	1208.5	22.2	1168.9	19.5	1257.6	20.3	822.0	14.5
		2—3	813.2	15.0	370.4	6.2	359.7	5.8	266.0	4.7
		3—5	491.6	9.0	208.7	3.5	182.7	2.9	145.6	2.6
灰壤	10	0—1	4296.3	62.2	4593.4		5299.1		5370.5	
		1—2	1262.9	18.3	1572.2		975.8		820.5	
		2—3	885.0	12.8	494.4		276.0		170.7	
		3—5	459.6	6.7	250.0		157.2		103.4	

3)。

乙撑硫脲在土壤中光解产物主要有 3 种(图 3)。用不同的薄层层析展开系统比较各分离峰与参照标准的 Rf 值,表明光解产物 1 为乙撑脲(ethyleneurea),另二种产物未作进一步鉴别(表 4)。在湿润的次生棕壤和灰壤中,照光 21—24 小时后,乙撑脲形成可达 63—74%,另二种未鉴定产物只占 8—17%(表 5),表明乙撑硫脲在土壤中的光解主要是光氧化反应。此外,表 5 还指出,乙撑脲和产物 3 的形成明显随土壤湿度而提高,但产物 2 的形成受土壤湿度影响较小,灰壤中产物 2 和 3 形成的比例则明显高于次生棕



比移值 (Rf) 0.40:乙撑硫脲, 0.13: 产物 1(乙撑脲) 0.01: 产物 2, 0.25: 产物 3

图 3A 没有照光(黑暗)的对照样品 TLC 图谱

图 3B 乙撑硫脲在灰壤中光解产物的 TLC 图谱

表 4 乙撑硫脲及光解产物不同薄层展开系统的比移值 (Rf)

物质系统	溶 剂 系 统				
	A	B	C	D	E
乙撑硫脲	0.17—0.19	0.73—0.76	0.38—0.41	0.52	0.70—0.72
乙撑硫脲标准品	0.18	0.75	0.40	0.52	0.72
产物 1	0.01—0.03	0.53—0.57	0.10—0.13	0.39—0.41	0.57—0.61
乙撑硫脲标准品	0.03	0.55	0.13	0.40	0.60
产物 2		0.14	0.01	0.28—0.30	0.18
产物 3		0.33—0.40	0.20—0.25	0.68	0.38

表 5 乙撑硫脲在土壤中光解产物形成的百分率

土壤类型	湿度 (%)	光照时间 (小时)	占总放射性的 %		
			乙撑硫脲	产物 2	产物 3
灰壤	10	21	62.7	14.3	17.4
次生棕壤	1.5	24	18.4	6.3	5.0
	10	24	46.9	5.2	9.5
	15	24	74.4	8.8	12.9

壤,这可能与灰壤含有较高的有机质含量有关。

## 参 考 文 献

- [1] Graham, S. L., et al, 1973: Effects of one-year administration of ethylenethiourea upon the thyroid of the rat. *J. Agric. Food Chem.*, 21: 324—330.
- [2] Graham, S. L., et al., 1975: Effects of prolonged ethylenethiourea ingestion on the thyroid of the rat. *Food Cosmetic. Toxicol.*, 13: 493—499.
- [3] Draper, W. R. et al, 1983: The photochemical generation of hydrogen peroxide in natural waters. *Arch Environ. Contam Toxicol.*, 12: 121—126.

## · 新书介绍 ·

《Advances in Soil Science》Vol.8 (《土壤学进展》),由 B. A. Stewart 主编。此书为该系列丛书的第八册,共分四章,分别由各个领域的杰出土壤学家撰稿。

P. M. Huang 执笔的第一章是“影响铝变换的离子因素及其对土壤和环境过程的促进”。开篇首先对粘土和无机配位体与铝的交互作用进行了简洁的回顾,然后完整地论述了有机酸对铝变换的影响。本章结尾时,作者列出了大量易被人们忽视的由铝变换而引起的对土壤和环境影响的现象。

J. L. Steiner 等作者撰写的“保持和提高发展中国家干旱地区的生产水平”一章,内容是先严格地定义了什么类型才属于发展中国家的干旱地区,这一定义排除了许多原先被误认为的干旱地区;之后,作者们分别从物理、社会经济、以及社会制度等方面阐述了限制干旱地区农业发展的因素,并且介绍了各种消除约束的措施与方法;最后,作者们明确地指出:随着人口压力的不断增加,干旱地区的人们尤其应该重视保持和提高现有的生产力水平。

R. J. Gibbs 和 J. B. Reid 撰写的第三章中论述了“不同耕作制度条件下土壤结构变化的理论模型”的建立、解析及定量测定等问题。本文记述得不但直率,而且具有全新的观点;相信这定将促进该领域向纵深方面发展。

最后一章讲的是变性土,作者 A.S.P. Murthy 着重介绍了变性土的分布、特性及其管理方法。本章可称为变性土研究领域内最新的综述文献。(王学锋摘译自 May 1990, *Soil Science*)