

苄嘧磺隆在土壤中的光解*

司友斌^{1,2} 岳永德² 陈怀满¹ 周东美¹

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

(2 安徽农业大学环境科技学院, 合肥 230036)

STUDIES ON PHOTODEGRADATION OF BENSULFURON-METHYL IN SOIL

Si You-bin^{1,2} Yue Yong-de² Chen Huai-man¹ Zhou Dong-mei¹

(1 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 College of Environmental Science & Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

关键词 苄嘧磺隆, 光解, 土壤, 动力学

中图分类号 X53

农药在土壤表面的光化学降解是决定农药在环境中转归、消失的重要途径, 研究农药土壤光解具有重要的环境学意义^[1,2]。长期以来, 由于土壤组成的复杂性和土壤的非匀质相体系, 给农药土壤光解研究带来很大困难, 农药在土壤表面光解情况了解甚少^[3~6]。

苄嘧磺隆是 20 世纪 80 年代中期美国杜邦公司开发的一种新型的磺酰脲类除草剂, 是目前广泛用于稻田杂草防治的主要除草剂之一^[7]。

本文选用不同质地、不同有机质含量的土壤, 研究苄嘧磺隆在土壤中的光解产物和光解动态, 可为评价苄嘧磺隆在土壤中的药效和残留状况提供科学依据。

1 材料与与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为砖红壤、红壤、黄褐土、黄潮土、砂姜黑土五种土壤, 试验前间歇式高压蒸汽灭菌: 121 ℃, 30 min × 2 次。供试土壤基本理化性状见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性状

土壤类型	采样地点	pH	有机质 (g kg ⁻¹)	CEC (cmol kg ⁻¹)	粘粒 (%)	主要粘土矿物
砖红壤	广东徐闻	4.84	11.7	7.03	59.53	高岭石、蒙脱石
红壤	江西鹰潭	4.95	17.6	14.30	56.23	高岭石、蒙脱石
黄褐土	安徽合肥	6.50	15.4	14.40	38.51	伊利石、蛭石
砂姜黑土	安徽砀山	8.42	12.0	12.77	5.49	蒙脱石、高岭石
黄潮土	河南封丘	8.23	13.8	8.79	25.42	蒙脱石、高岭石

1.2 实验方法

称取 5.0 g 土壤置于直径 6 cm 的玻皿中, 加入一定浓度的苄嘧磺隆甲醇溶液, 于暗处平衡过夜, 溶

* 国家自然科学基金(29877001)、中国科学院红壤生态开放实验站基金和安徽省高等学校青年教师科研资助计划资助项目

剂挥发完后将玻皿置于不同光源下照光,同时设置黑暗对照。光源:500 W 管型氙灯,光照时玻皿距光源 30 cm,光强 3 200 Lx;太阳光,合肥地区(31.8°N)5~6月,晴朗无云或少云天气,8:00~16:00,光强 32 000~92 000 Lx。太阳光处理过夜和黑暗对照均采用铝箔覆盖的方法。不同时间间隔取样,加入甲醇溶液振荡提取,离心分离,0.45 μ m 滤膜过滤后 HPLC 分析测定。

1.3 苜蓿磺隆的高效液相色谱(HPLC)分析条件

Agilent 1100 型高效液相色谱仪,配可变波长检测器和 HP 化学工作站。

色谱操作条件: C₁₈Hypersil ODS 色谱柱(4.6 mm × 200 mm),流动相: V_{甲醇}/V_水 = 85/15,流速: 1.0 ml min⁻¹,检测波长 λ = 254 nm,进样量 20 μ l。

该色谱条件下,苜蓿磺隆保留时间为 2.6 min。

1.4 光解产物的分离和鉴定

苜蓿磺隆在土壤表面的光解产物用薄层色谱(TLC)法分离,采用 FTIR、[¹H] NMR 和 MS 法加以鉴定,得出主要光解产物的分子结构,并由此推测出其可能的光反应途径。

2 结果与讨论

2.1 苜蓿磺隆在不同土壤中的光解动态

苜蓿磺隆在不同土壤中氙灯和太阳光下的光解动态分别见图 1、图 2。黑暗对照样品苜蓿磺隆的浓度在整个实验期间没有明显的变化,所以,可以认为苜蓿磺隆在该实验条件下是稳定的,实验中观察到的苜蓿磺隆量的变化都是由光解所引起的。

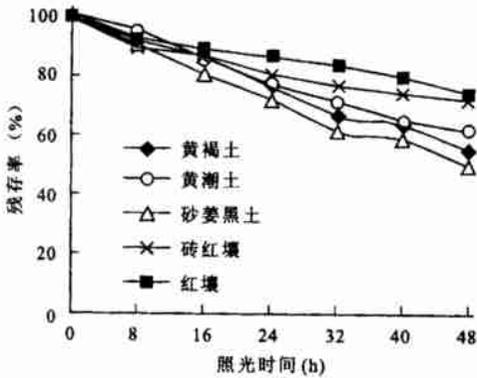


图 1 苜蓿磺隆在氙灯光辐射下的光解动态

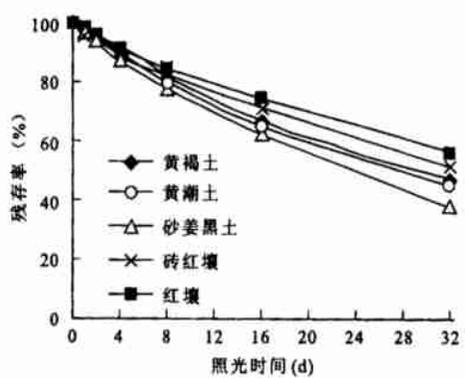


图 2 苜蓿磺隆在太阳光辐射下的光解动态

苜蓿磺隆在土壤表面的光解符合一级动力学方程。苜蓿磺隆在砖红壤、红壤、黄褐土、黄潮土、砂姜黑土五种土壤中氙灯和太阳光下的光解半衰期见表 2。

表 2 苜蓿磺隆在不同土壤中氙灯和太阳光下光解的速率常数和半衰期值

土壤类型	光源	速率常数 K	半衰期 $T_{1/2}$	相关系数 r
黄褐土	氙灯	0.0123 h ⁻¹	56.350 h	0.9929
黄潮土	氙灯	0.0106 h ⁻¹	65.387 h	0.9961
砂姜黑土	氙灯	0.0143 h ⁻¹	48.469 h	0.9951
砖红壤	氙灯	0.0065 h ⁻¹	106.631 h	0.9772
红壤	氙灯	0.0057 h ⁻¹	121.596 h	0.9912
黄褐土	太阳光	0.0238 d ⁻¹	29.122 d	0.9989
黄潮土	太阳光	0.0252 d ⁻¹	27.504 d	0.9993
砂姜黑土	太阳光	0.0300 d ⁻¹	23.103 d	0.9997
砖红壤	太阳光	0.0205 d ⁻¹	33.810 d	0.9990
红壤	太阳光	0.0178 d ⁻¹	38.938 d	0.9987

苜蓿磺隆在质地较粗的砂姜黑土、黄潮土上光解较快,而在质地粘重的红壤、砖红壤中光解较慢;土壤有机质含量对苜蓿磺隆光解也有很大影响,苜蓿磺隆在质地较粘但有机质含量较低的黄褐土中光解速度也明显加快。苜蓿磺隆在土壤中的光解速率与土壤粘粒、有机质含量呈负相关。

苜蓿磺隆在各种土壤中的光解特性似乎与土壤有机质、粘粒含量不同有很大关系,而与粘土矿物的类型关系不大。

单离子粘土矿物上的结果显示,农药在高岭石上的光解速率快于在蒙脱石上^[8],它们可用来模拟有机质含量相似土壤中的情况。砖红壤、红壤中的主要粘土矿物是高岭石,只有少量的蒙脱石;黄潮土、砂姜黑土中的主要粘土矿物是蒙脱石,少量高岭石;而黄褐土中的主要粘土矿物是伊利石、蛭石。从苜蓿磺隆在砖红壤、红壤光解速率较慢,而在砂姜黑土、黄潮土上光解速率较快的实验结果可以认为:吸附在土壤有机质上的苜蓿磺隆可免受光解,附着在粘土表面的有机质将可能降低粘土矿物的降解活性。

2.2 苜蓿磺隆在土壤表面的光解产物及其光解途径分析

苜蓿磺隆在土壤表面的光解产物用薄层色谱(TLC)法分离,得到主要产物的晶体,采用 FTIR、^{[1]H} NMR 和 MS 法加以鉴定,得出主要光解产物的分子结构特征如下:

产物 1: 2-甲氧基羰基-苜蓿酰胺

IR: ν_{\max} 3 341.6, 3 234.6 cm^{-1} (NH_2), 1 725.5 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1 335.3 cm^{-1} ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$);

^{[1]H} NMR: δ 8.01, 7.94, 7.51 (m, 4H), 4.88 (s, 1H), 4.75 (s, 1H), 3.90 (s, 3H);

MS: m/z 229 M^+ , 碎片离子峰 212, 197, 150, 119, 90, 63.

产物 2: 2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶

IR: ν_{\max} 3416.7 cm^{-1} (NH_2);

^{[1]H} NMR: δ 5.47 (s, 2H), 3.90 (dd, 6H);

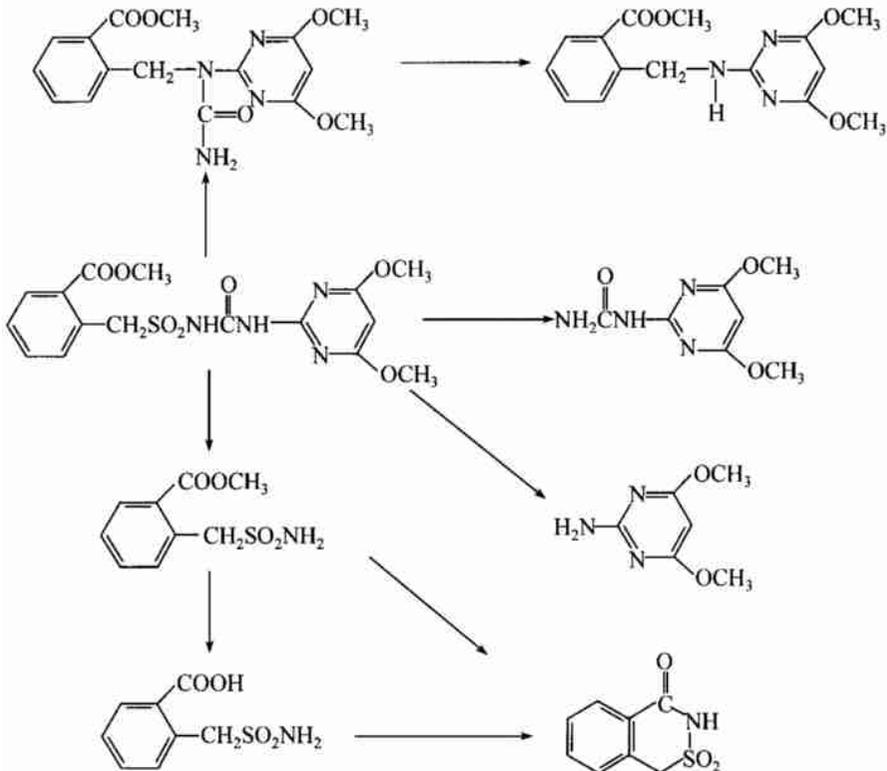


图 3 苜蓿磺隆在土壤表面的光解产物及其可能的的光解途径

MS: m/z 155 M^+ , 碎片离子峰 125, 111, 97, 83, 69。

产物 3: N-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 脲

IR: v_{\max} 3 417.7 cm^{-1} (NH_2), 1 713.8 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$);

[^1H] NMR: δ 3.99(t, 6H);

MS: m/z 198 M^+ , 碎片离子峰 169, 155, 141, 111, 97, 85, 71, 57。

产物 4: N-(2-羰基甲氧基苄基)-N-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基) 脲

IR: v_{\max} 3 402.9, 3 182.7 cm^{-1} (NH_2), 1 709.4 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$);

[^1H] NMR: δ 7.93, 7.45(m, 4H), 5.70(s, 1H), 5.36(s, 1H), 3.89(dd, 6H), 3.73(s, 3H);

MS: m/z 346 M^+ , 碎片离子峰 316, 261, 212, 180, 154, 149, 119, 91。

根据苄嘧磺隆土壤表面光解分离得到的大多数光解产物, 推测苄嘧磺隆在土壤中的光解途径主要有三条: 一是苄嘧磺隆分子的脲桥发生断裂, 生成嘧啶和苄磺酰胺, 苄磺酰胺再进一步脱烷基、环化成环状衍生物; 二是苄嘧磺隆分子上 SO_2NH 键断裂; 三是苄嘧磺隆分子脲桥基的缩并(图 3)。

3 结论

苄嘧磺隆在土壤中的光解结果显示, 苄嘧磺隆在土壤中的光解速率与土壤质地、有机质含量有很大关系, 而与土壤粘土矿物的组成关系不大。苄嘧磺隆在不同光源氙灯和太阳光下的光解速率有较大差异。

通过对苄嘧磺隆在土壤中光解产物进行分离和鉴定, 得出主要光解产物的分子结构, 并由此推测出其光解历程。苄嘧磺隆在土壤中的光解可按三条途径发生: 一是苄嘧磺隆分子的脲桥发生断裂; 二是苄嘧磺隆分子上 SO_2NH 键断裂; 三是苄嘧磺隆分子脲桥基的缩并。

参考文献

1. Cheng H H. Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. SSSA, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 1990. 7~ 50
2. Marcheterre L, Choudhry G G, Webster C B B. Environmental photochemistry of herbicides. Res. Environ. Contamin. Toxicol., 1988, 103: 61~ 120
3. 岳永德. 乙撑硫脲在土壤中的光解. 土壤学报, 1991, 28(2): 218~ 222
4. Romero E, Dios G, Mingorance M D, *et al.* Photodegradation of mecoprop and dichlorprop on dry, moist and amended soil surfaces exposed to sunlight. Chemosphere, 1998, 37(3): 577~ 589
5. Choudhury P P, Dureja P. Studies on photodegradation of chlorimuron-ethyl in soil. Pestic. Sci., 1997, 51: 201~ 205
6. Bijay Misra, Phillip W Graebing, Chib J S. Photodegradation of chloramben on a soil surface: A laboratory-controlled study. J. Agric. Food Chem., 1997, 45: 1 464~ 1 467
7. James V Hay. Chemistry of sulfonylurea herbicides. Pestic. Sci., 1990, 29: 247~ 261
8. Spence W F, Adams J D, Shoup T D, *et al.* Conversion of parathion to paraoxon on soil dusts and clay minerals as affected by ozone and UV light. J. Agric. Food Chem., 1980, 28: 366~ 371