

新农药环境化学行为研究*

() 除草剂哌草丹(Dimepiperate) 在土壤、水环境中的滞留、转化

刘维屏 邵 颖** 王琪全

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘要 研究了除草剂哌草丹在土壤、水环境中的吸附、脱附、水解及光解过程. 结果指出: 哌草丹在土壤上的吸附主要受土壤有机质的影响, 粘土矿也有一定作用. 吸附和脱附均可用 Freundlich 方程描述; 根据降解产物推测了哌草丹的水解和光降解的机理, 哌草丹的水解产物为 2-苯基丙烯和六氢吡啶等, 六氢吡啶可与土壤粘土矿(蒙脱石)作用, 并与蒙脱石层间阳离子形成配合物; 哌草丹光降解的产物为六氢吡啶、苯乙酮和甲醛.

关键词 哌草丹; 土壤吸附; 脱附; 水解; 光解.

哌草丹, 通用名为 Dimepiperate, 化学名称为 S(, -二甲基苄基) 哌啶 - 1-硫代甲酸酯, 是一种内吸传导型稻田选择性除草剂, 对防治二叶期以前的稗草效果好、水稻安全性高^[1]. 由于哌草丹相对较新, 对其使用的研究, 主要集中在除草活性上^[2,3]. 对哌草丹的环境行为, 仅由 Antonelli 等对其在水稻田中的半衰期报道^[4]. 我们研究发现哌草丹在水环境中, 如果存在酸性金属离子(如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等), 易发生水解, 产物为硫化氢、六氢吡啶及 2-苯基丙烯等^[5].

本文将系统介绍哌草丹在土壤、水环境中的滞留(吸附、脱附及有关相互作用机理)、转化(水解及光降解)过程, 为该除草剂的推广使用、认识其环境安全性提供理论依据. 亦为农药环境行为的研究提供了有关方法.

1 实验部分

1.1 试验材料

哌草丹试验品(98%), 由日本 Mitsubishi 化学公司提供, 外观蜡状固体, 在水中溶解度 20mg/L(25).

乙腈为 HPLC 级, 其余化学试剂均为分析纯试剂.

1.2 仪器及设备

高效液相色谱仪(HPLC), Waters 510 型, 配 Waters 490 可程序化紫外可见光检测器. 控制及数据处理的 Baseline 810 软件在 NEC APC 微机上进行. 色谱柱为 Waters Bondpak C₁₈ (10 μ m) 内径 4mm、长 300mm 分析柱; 流动相: 乙腈/水 (70/30, V/V), 由 H₃PO₄ 调至 pH3.5—4.0, 流量 1cm³/min; 检测波长 230nm, 该条件下哌草丹的保留时间为 9.4min. 在此分析条件下, 所需浓度范围内, 3 次测定的标准差 $\pm 4.5\%$, 分析方法的灵敏度和准确度均能满足要求.

气相色谱仪(GC), HP 5890Series 型, 配 FID 检测器及 HP3396Series 型积分仪. 柱为

* 国家自然科学基金(39670420)资助项目

** 宁波大学访问学者

内径 0.53mm、长 50m 中孔 CP-SiI-8cB 毛细管柱,载气 He. 柱温在 160 —250 ,每分升温 5 . 在这一条件下,哌草丹和六氢吡啶的保留时间分别为 16.5 和 4.4min.

薄层色谱板(TLC),Merck silicagel F₂₅₄板,展开剂石油醚(b.p. 40—60) 乙醚为 6:1.

离心机、粉末 X 衍射仪、付氏变换红外光谱仪及核磁共振波谱仪见文献[6].

光解器为自制,配主波长 254nm 和 350nm 灯(3 ×8W),详见文献[7].

1.3 供试土壤及粘土矿

3 种试验土壤按理化性质差别较大选择,其理化性质见表 1.

表 1 供试土壤的部分理化性质

Table 1 Selected physico-chemical properties of the soils

	有机质, %	粘土矿物, %	砂粒, %	粉粒, %	水分, %	pH(S W=1:1)	CEC *
土壤 A	1.70	46.58	16.44	29.92	4.50	7.72	23.73
土壤 B	2.40	9.10	70.10	16.80	1.40	5.24	4.03
土壤 C	16.00	14.60	32.90	26.20	9.50	6.05	17.62

*CEC 为阳离子交换容量(meq/100g),测定方法见文献[8]

试验用粘土矿,以美国怀俄明 Ward's Natural Science Establishment 提供的蒙脱石(Montmorillonite)进行. 处理方法见文献[9].

1.4 吸附-脱附实验方法

10.0g 经空气干燥的土壤样(<1.0mm),加 25.0mL 一定浓度(C_{i0})的哌草丹水溶液于 50mL 的聚乙烯离心管中,在 25 ±2 环境中机械振摇 24h 后,以 20000r/min 离心 15min,准确取出 5.0mL 上层清液,由 HPLC 测定得到浓度为 C_{i1} ;在离心管中准确添加 5.0mL 蒸馏水,机械振摇 24h,再经离心,取上层清液 5.0mL 测定浓度 C_{i2} ;再在离心管中添加 5.0mL 蒸馏水,依次进行. 吸附量(C_{si})和脱附量(C_{sij})可分别按下式计算:

$$C_{si} = (C_{i0} - C_{i1}) \times 25.0 / 10.0 (i \text{ 为起始浓度代号})$$

$$C_{sij} = 20 C_{sij-1} - 15 C_{sij} (j = 1, 2, 3, \dots; C_{s10} = C_{si}; j \text{ 为稀释法脱附的次数})$$

1.5 粘土上吸附机理的物理测定

先制备单离子饱和的粘土矿,然后制成自载膜,测定与哌草丹作用前后的 FT-IR 差谱,具体实验方法见文献[7].

1.6 水解试验

由一定浓度的哌草丹水溶液 50mL 加 Fe^{3+} 离子饱和的粘土矿 50mg 后进行水解试验,试验过程尽量避光操作.

1.7 光解试验

在光解器中加入 100mL (1×10^{-4} mol/L) 哌草丹水溶液(其中 10% 丙酮,主要是增加溶解度). 分别以紫外光(254nm)及模拟太阳光(350nm)主波长进行辐照,不同时间测定哌草丹及主要代谢产物的浓度,表征代谢产物的结构.

2 结果与讨论

2.1 土壤上的吸附过程

实验结果表明,哌草丹在 3 类土壤上吸附均能很好符合 Freundlich 方程,所得有关参数见

表 2.

表 2 哌草丹在 3 类土壤上吸附的 Freundlich 方程参数

Table 2 Parameters of the Freundlich equation for dimepiperate on various soils

土 壤	$K_f(\mu\text{mol}^{(1-n)}\text{L}^n\text{kg}^{-1})$	$1/n$	r
A	16.3	1.02	0.981
B	17.5	1.03	0.996
C	113.9	0.83	0.990

由表 2 可见哌草丹在 3 类土壤上的吸附容量 (K_f 值) 差别很大, 通常对有机物的吸附, 土壤有机质和粘土矿是最主要的因素, 而非离子有机物, 往往土壤有机质更显重要^[8]. 分析 K_{oc} ($K_{oc} = 100 K_f / M_{oc}$) 3 类土壤分别为 1665, 1260 及 1227. 很明显, 由于土壤 A 粘土含量高, 引起土壤 A 的 K_{oc} 值比土壤 B 和 C 的 K_{oc} 值偏高, 而 K_{oc} 的差别远远小于 K_f 的差别, 说明土壤有机质对哌草丹的吸附起主导作用. 对土壤 B 和 C 以 10% H_2O_2 降低有机质含量后作进一步试验完全证实这一点 (见表 3).

表 3 哌草丹在不同有机碳含量的土壤上的 K_{oc} 值Table 3 K_{oc} values for dimepiperate at various organic carbon contents of the soils

土 壤	有机碳含量, %	K_f	r	K_{oc}
B	1.39	17.5	0.996	1260
B	1.20	14.5	0.992	1205
C	9.28	113.9	0.990	1227
C	4.37	55.6	0.990	1272

B, C 为经 H_2O_2 降低有机质后的土壤

表 3 显示, 不同土壤对哌草丹吸附的 K_{oc} 值, 如果粘土含量差别不是很高, K_{oc} 值接近常数, 即土壤对哌草丹的吸附容量主要决定于土壤有机质.

2.2 脱附过程

按 1.4 所述方法进行哌草丹在土壤上的脱附研究, 所得结果能较好符合 Freundlich 方程, 所得 Freundlich 参数见表 4.

表 4 哌草丹在 3 类土壤上的 Freundlich 脱附参数

Table 4 Parameters of the Freundlich equation for dimepiperate desorption on three soils

C_i	土壤 A			土壤 B			土壤 C		
	K_{des}	n	r	K_{des}	n	r	K_{des}	n	r
37.0	64.0	3.38	0.95	112.6	11.87	0.83	140.9	14.09	0.87
53.8	117.3	5.80	0.98	168.3	19.50	0.88	191.6	10.44	0.96
75.4	181.0	7.58	0.95	242.2	26.94	0.91	253.9	10.38	0.93
91.5	195.4	7.03	0.86	282.2	17.37	9.92	322.1	16.98	0.88

表 4 显示, 哌草丹在 3 类土壤上脱附过程的 Freundlich 常数 (K_{des}) 大于吸附过程的 Freundlich 常数 (K_f), 表明哌草丹在土壤上的吸附以化学吸附为主, 脱附较困难. 如果将哌草丹使

用在含有机质较高的土壤上,为达到药效,需提高用量,但对水体的影响不大.图 1 是哌草丹在 3 类土壤上的吸附与脱附等温线.

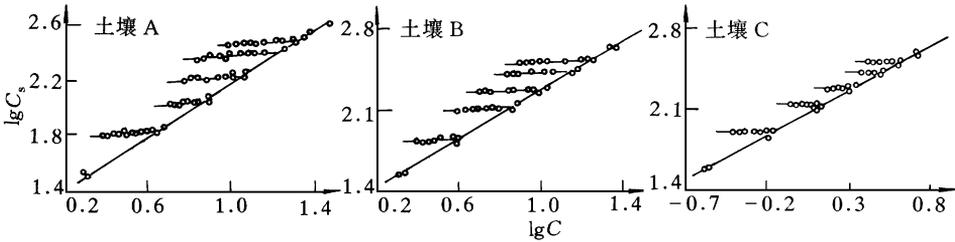


图 1 哌草丹在 3 类土壤上的吸附-脱附线

Fig. 1 Freundlich adsorption-desorption for the herbicide dimepiperate

2.3 水解过程

1.6 节所述水解试验经 15 天后,悬浊液上层明显有 H₂S 臭味,溶液经气相色谱分析,与标准的保留时间作对照,发现溶液中有哌草丹、2-苯基丙烯及六氢吡啶.初步推测水解机理如图 2 所示.图 2 推测机理显示,哌草丹在有 Fe³⁺ 粘土存在下的水解首先是粘土的键合水与哌草丹的羟基(I)氧原子生成氢键,而另一份水的氧进攻羰基碳原子,从而使 C—S 键断裂,产生 2-苯基丙硫醇-2()及 N-羧基六氢吡啶();进而()和()分别失 H₂S 和 CO₂ 得到所检测的 2-苯基丙烯()和六氢吡啶().

1.5 节所述的 FT-IR 测定结果见图 3.图 3 中(a)、(b)是何等相似,与(c)比较可知六氢吡啶的氢原子与粘土中的 Fe³⁺ 形成了配位键.

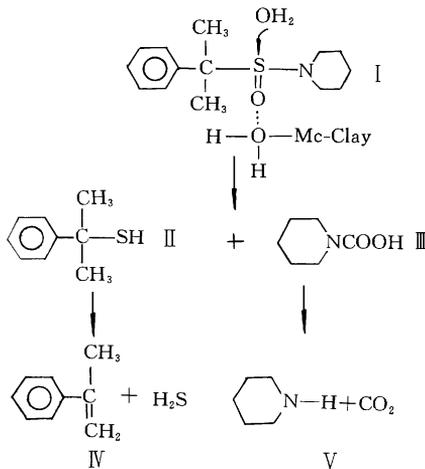


图 2 哌草丹在 Fe³⁺ 粘土存在下的水解机理推测

Fig. 2 Proposed mechanism for the hydrolysis of dimepiperate on Fe³⁺-clay

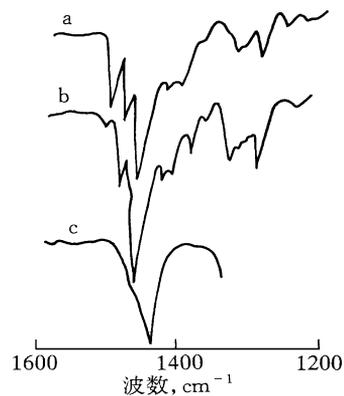


图 3 Fe³⁺ 粘土用哌草丹处理后(a);六氢吡啶处理后(b)及六氢吡啶(c)的红外光谱

Fig. 3 Differential infrared spectra (a) Fe³⁺-clay with dimepiperate, (b) treated with piperidine, the spectrum of piperidine, (c) as a thin film is also shown

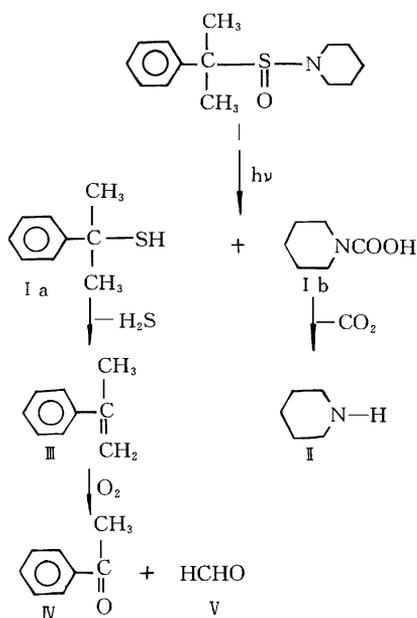


图 4 推测的哌草丹光降解机理

Fig. 4 Proposed mechanism of the photolysis of herbicide dimepiperate

3 小结

1. 哌草丹在土壤中的吸附与土壤理化性质有关,土壤有机质是影响吸附的主要因素,粘土矿也有一定影响.吸附等温线可以用 Freundlich 方程表示.在土壤粘土含量一般情况下, K_{oc} 接近常数.

2. 哌草丹在土壤上吸附后,母体脱附不易,脱附过程亦可满足 Freundlich 方程.

3. 哌草丹在有 Fe^{3+} -粘土存在下,较易发生水解反应,水解产物为 2-苯基丙烯、六氢吡啶、 H_2S 和 CO_2 .哌草丹与 Fe^{3+} -粘土作用后,实际上是代谢产物六氢吡啶与 Fe^{3+} -粘土的配合物.

4. 水解产物六氢吡啶能与 M-粘土形成内层配合物.

5. 哌草丹在紫外光下易降解,产物为六氢吡啶、苯乙酮和甲醛.以 350nm 主波长灯辐照哌草丹基本不反应,而在 10% 的丙酮溶液中能起反应,表明丙酮对哌草丹的光解有敏化作用.

2.4 内层配合物的生成

由 X 射线对 Fe^{3+} -粘土及分别由哌草丹、六氢吡啶处理后的 Fe^{3+} -粘土在 100 处理后测得 $d(001)$ 晶面距分别为 1.367nm、1.372nm,而未经哌草丹、六氢吡啶处理的 Fe^{3+} -粘土仅是 1.208nm.这与我们对三氟羧草酸的研究结果^[6]相似,说明哌草丹在 Fe^{3+} 粘土存在下易水解,进入 Fe^{3+} -粘土内层的是六氢吡啶而不再是哌草丹本身.

2.5 光解机理

哌草丹水溶液以 254nm 主波长灯照 30min 后,由 HPLC 检测到 5 个峰,对 1、2、3 及 4 号峰由标样鉴定分别为哌草丹、六氢吡啶、2-苯基丙烯和甲醛; 5 号峰经 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定为苯乙酮.由所确定的产物,推得如下光降解机理(图 4).

另外,以 350nm 主波长灯辐照 48h,哌草丹在纯水中基本不反应,而在 10% 的丙酮溶液中能起反应.产物与 254nm 辐照的降解产物相似,说明丙酮对哌草丹的光解有敏化作用.

参 考 文 献

- Ikeda K. Herbicidal property of a thiolcarbamate herbicide MY-93, Shokubutsu no Kagaku Chosetsu. 1982, 17:163
- Tanaka M. Dimepiperate (Yucamate, MY-93) a new herbicide for rice. Japan Pestic Inf, 1984, 45:18
- 农业部农药检定所主编. 新编农药手册. 北京:农业出版社, 1989:553
- Antonelli C *et al.* Dimepiperate: nuovo erbicida per il diserbo del riso, efficace contro il givone (Eschinocloa crus-galli), Atti Giornate Fitopatologiche, 1986, 3:327
- Pusino A *et al.* Adsorption and hydrolysis of dimepiperate on montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 1993, 41:335
- 刘维屏等. 新农药环境化学行为研究(一):三氟锁草醚在土壤-水环境中的滞留、转化. 环境科学学报, 1995, 15:295
- 刘维屏等. 新农药环境化学行为研究:除草剂绿草定在土壤-水环境中的吸附和光解. 中国环境科学, 1995, 15:311
- Hendershot W H *et al.* A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations.

Soil Sci Soc J Amer, 1986, 50:605

9 Liu W P *et al.* Adsorption of herbicide triclopyr on homoionic clays. J Environ Sci, 1995, 7:385

ENVIRONMENTAL BEHAVIOR OF PESTICIDE () PERSISTENCE AND TRANSFORMATION OF HERBICIDE DIMEPIPERATE IN SOIL-WATER ENVIRONMENT

Liu Weiping, Shao Ying, Wang Qiquan

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

ABSTRACT Adsorption, desorption, hydrolysis and photolysis of demepiperate, S-(, - dimethylbenzyl) —1-piperidinecarbothioate, in three soils and aqueous solution were studied. The adsorption isotherms were conformed to be Frundlich type. The K_f values increased with increasing organic carbon content of the soils. The desorption isotherms were also conformed to be Freundlich type. The K_{des} values were higher than those for adsorption and increased with increases in concentration of initially adsorbed dimepiperate. On Fe^{3+} -clay, this interaction leads to hydrolysis of the thioester bond and the formation of the thiol and carbamic acid derivatives of the thioester bond, and the formation of the thiol and carbamic acid derivatives. A photolysis mechanism which accounts for the formation of the photoproducts was proposed.

Key words dimepiperate, adsorption-desorption, hydrolysis, photolysis.

1996-07-29 收到原稿

1997-01-04 收到修改稿

会议消息

International Conference on Environmental, Contamination, Toxicology and Health

Hong Kong Baptist University

23-25 September 1998

Tel: (852)2339 7050

Fax: (852)2336 1400

Email: ECTH@hkbu.edu.hk

website: <http://www/hkbu.edu.hk/~biol/>

Contact: Prof. M. H. Wong or Dr. J. W. C. Wong

Workshop on Soil Contamination and Remediation

Hong Kong Baptist University

22 September 1998

Tel: (852)2339 7050

Fax: (852)2336 1400

Email: biol@hkbu.edu.hk

Contact: Prof. M. H. Wong or Dr. J. W. C. Wong