

脘基硫脲在水稻和土壤中的降解

郑银铨 江民锋
(江西轻化工研究所)

陈子元 孙锦荷
(浙江农业大学)

李玉桂
(厦门大学化学系)

前言

当氮肥施入农田后,由于受土壤中硝化细菌的作用而造成严重的损失。目前,对于如何抑制硝化细菌的活动,减少氮肥的损失,提高氮肥利用率,已为各国所重视。因此,许多国家都先后进行了氮肥增效剂的研究,仅日本近年来注册生产的达九种,其中脘基硫脲为日东化工株式会社研制,于1968年注册生产,在复合肥料中掺合0.5%使用。据最近报导^[1],脘基硫脲自1975年到1976年的年产量又提高一倍之多。但对于脘基硫脲在水稻植株中和土壤中的残毒代谢或降解的研究,尚未见报导。为此,我们应用¹⁴C同位素示踪法和薄层层析法相结合,配合红外光谱和质谱,对脘基硫脲在水稻植株中和土壤中的降解动态、机制和产物作了探讨和分析。

实验方法

一、试验材料

(一) ¹⁴C 脘基硫脲处理的动态试验

¹⁴C-脘基硫脲系由中国农业科学院原子能研究所合成供应,放射性比强为21.93微居里/毫克。

盆栽试验,在分蘖期每盆施入¹⁴C-脘基硫脲14毫克,非标记脘基硫脲2克和尿素2.2克,放射性总强度307微居里,分别在不同间隔时间内取秧苗鲜样8克和土样3克进行动态分析。

(二) 非标记脘基硫脲处理的降解试验

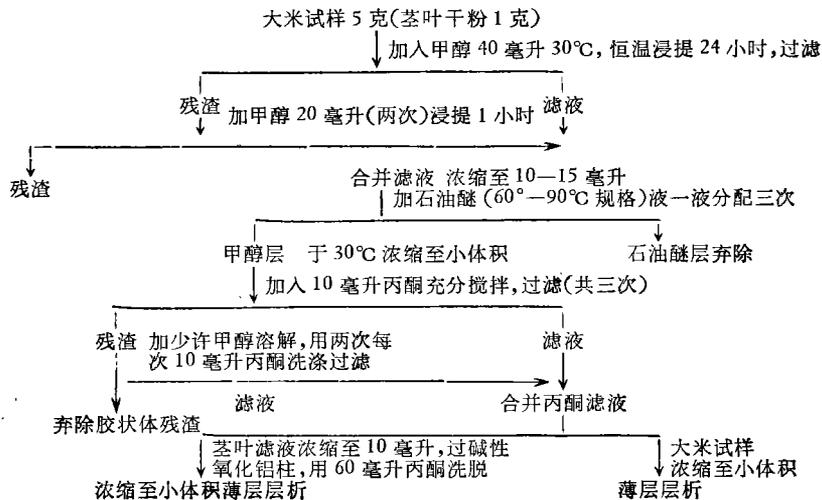
盆栽试验,除不施入¹⁴C-脘基硫脲外,栽培方法和剂量同上。水稻成熟后,提取大米,茎叶和土壤中的降解产物,供仪器鉴定。

大田小面积试验,供试材料系由江西省新建县农业科学研究所和萍乡市农业科学研究所提供的,未施用农药,施药期和剂量同上,供对照。

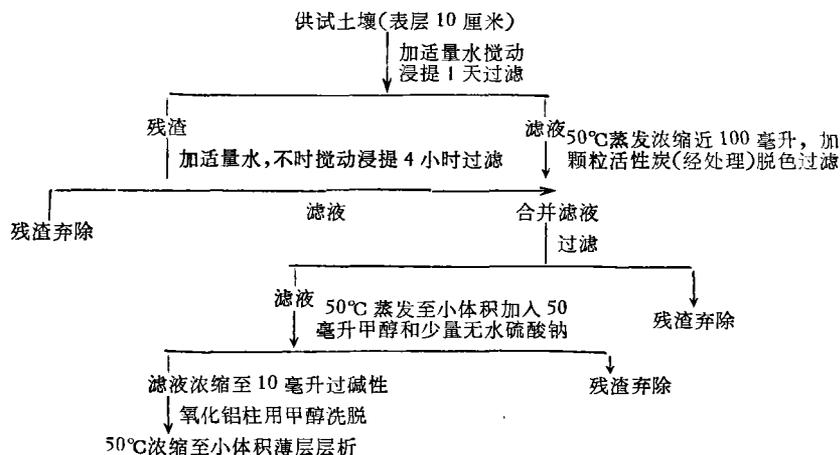
二、提取方法

(一) 水稻上代谢产物的提取

根据脘基硫脲的物理化学性质,结合放射性标记化合物测定的探索,设计了以下提取和分离的程序:



(二) 土壤中降解产物的提取:



(三) 薄层层析

将试液点于硅胶 GF₂₅₄ 层析板上, 用溶剂系统 (I) 氯仿:乙醇:水(14:15:1) (V/V) 展开, 以甲醇解析含有降解物的吸附剂. 浓缩解析液, 再点于氧化铝 G 板上, 用溶剂系统 (II) 氯仿:甲醇:水(25:8.5:2) (V/V) 展开, 用显色剂 (10% 铁氰化钾, 10% 氢氧化钠和 10% 亚硝基铁氰化钠的水溶液等体积混合, 加蒸馏水冲稀三倍) 边沿显色, 分别刮下未被显色已分离的含有降解物的吸附剂, 再用甲醇解析, 合并多次分离的解析液进行结晶, 再经氯仿:甲醇(1:3) 混合液重结晶. 供检测.

三、含量的测量

将点上施用 ¹⁴C-脘基硫脲材料提取液的薄层板, 经展开, 显色和烘干后, 各降解物的吸附剂分别置于小滴管中 (小滴管下部出口处塞有处理过的玻璃毛), 用甲醇动态解析, 定容 5 毫升, 取 1 毫升, 进行测量, 每种试样

重复三次.

结果讨论

一、脘基硫脲在水稻植株中和土壤中的主要降解产物

通过盆栽和大田试验材料, 经红外光谱、质谱等鉴定, 脘基硫脲在水稻大米、茎叶和土壤中的主要降解产物有二氰二胺 (DCA) 和 3,5 二氨基-1,2,4 噁二唑 (TZ).

(一) 红外光谱

红外光谱仪为 Perkin Elmer 577 型红外分光光度计. KBr 压片, 制得光谱图如图 1—3.

从图 1 中可看到, 在 3426, 3295 厘米⁻¹ 处有吸收, 可认为是 ν_{asNH} , ν_{sNH} 反对称及对称的伸缩振动吸收带, 3198 厘米⁻¹ 附近有肩带, 此谱带可能是 ν_{NH} 面内变形振动 1620 厘米⁻¹ 的倍频与 ν_{NH} 伸缩振动发生弗米共振

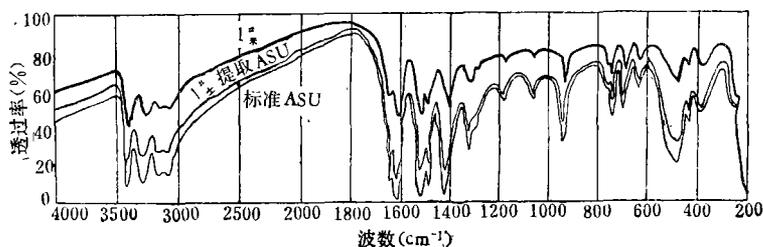


图 1 标准品 ASU, 1[#]和1[#]的红外光谱图

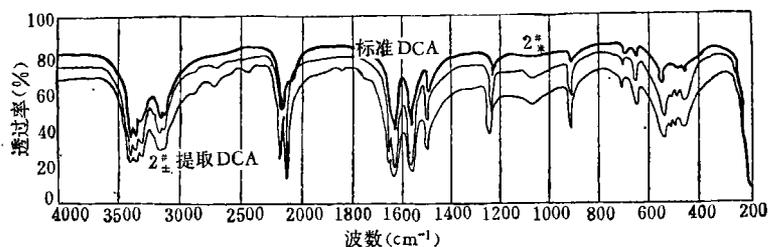


图2 标准品 DCA, 2# 和 2# 的红外光谱图

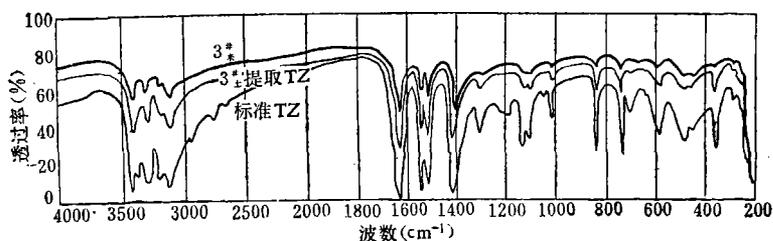


图3 合成品 TZ, 3# 和 3# 的红外光谱图

的结果。1525, 1490 厘米⁻¹处出现的二个吸收带, 根据 Macovei^[2] 对某些含有脒基化合物的红外光谱研究, 解释为脒基 $\begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$ 的特征吸收带。1420 厘米⁻¹处为 $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 的伸缩振动吸收带^[3]。

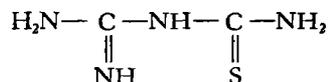
上述结果, 在 1# 提取物中可能存在有:

$-\text{NH}_2$, $-\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$ 和 $\text{>C}=\text{S}$ 等基团。经与

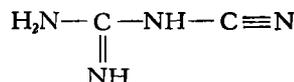
标准品脒基硫脲的红外光谱对比, 所有吸收带无论在频率位置和相对强度上完全相同。从而证实 1# 提取物为脒基硫脲。

从图 2 中可看到, 在 3420, 3320 和 1640 厘米⁻¹处, 可解释为 ν_{asNH} , ν_{sNH} 和 δ_{NH} 的伸缩和变形振动吸收带, 1570, 1500 厘米⁻¹ 处的吸收带, 可认为仍有一 $\begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$ 存在, 和图 1 相比较, 在 1400 厘米⁻¹ 附近无吸收带, 2# 提取物可能无 $\text{>C}=\text{S}$ 基存在, 但在 2200, 2160 厘米⁻¹ 处出现二个强谱带, 可能是 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 的特征谱带。

综合上述, 2# 提取物中可能存在的基团有: $-\text{NH}_2$, $-\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$, 而同时有可能脱 S 并生成 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基。从

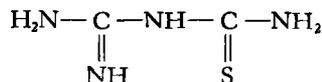


的化学结构推理, 只能是

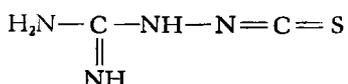
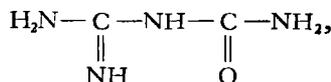


经与标准品二氰二胺的红外光谱 (如图 2 中标) 对比, 结果相同。

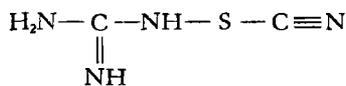
从脒基硫脲在水稻植株体内和土壤中的降解途径表明 (下述三), 脒基硫脲降解为二氰二胺有过渡的中间产物。根据



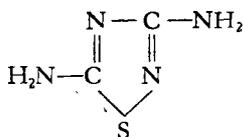
的化学结构, 中间产物曾假定为



或

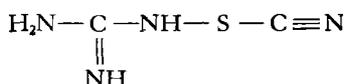


和

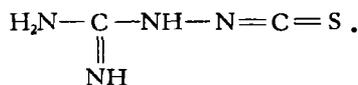


等化合物。

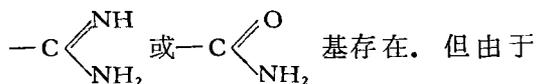
在图 3 中可看到, 3420, 3295 和 1626 厘米⁻¹处的吸收带, 表示 3[#] 提取物中仍有一 NH₂ 存在, 由于 2000—2200 厘米⁻¹ 波数中, 无明显的吸收带, 可初步判断该化合物无一 S—C≡N, —N=C=S 基, 因而不是



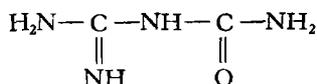
或



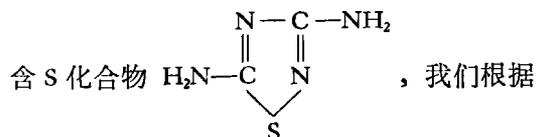
在 1535, 1515 厘米⁻¹ 处的吸收带, 可解释有



基存在。但由于 1410 厘米⁻¹ 有吸收, 因此脱 S 氧化成



的可能性很小, 由此可初步判断 3[#] 提取物为



文献[4]合成 3,5 二氨基-1,2,4 噻二唑, 其红外光谱(如图 3 中标)与 3[#] 提取物对比, 结果相符。

(二) 质谱

应用改装的 MI-1305 型质谱计测定, 测定条件: 电离电压 70eV, 电离电流 0.5—1.0 mA, 全程扫描 6 分钟, 纸速 5 毫米/秒。

1. 1[#] 残留物与 ASU 标, 2[#] 和 2[#] 降解物

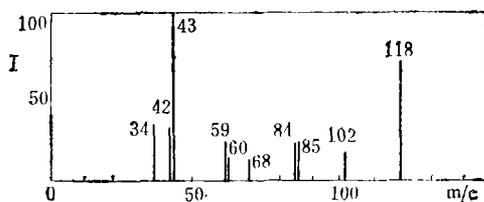


图 4-1 标准品 ASU 质谱图

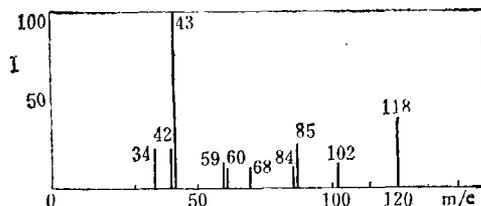


图 4-2 1[#] 残留物质谱图

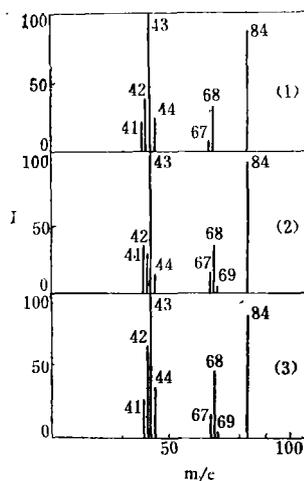


图 5 DCA 标准品(1), 2[#](2)和 2[#](3)的质谱图

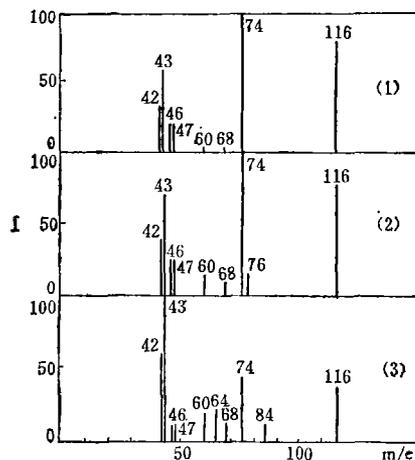


图 6 TZ 合成品(1), 3[#](2)和 3[#](3)的质谱图

与 DCA 标, 3[#] 和 3[#] 降解物与 TZ 标的质谱图 4-6, 都有很强的分子离子峰 m/e 118 (1[#] 与 ASU 标), m/e 84 (2[#] 2[#] 和 DCA 标), m/e 116 (3[#] 3[#] 和 TZ 标) 和基峰 m/e 43 (1[#] ASU 标, 2[#] 2[#] 和 DCA 标), m/e 74 (3[#] 3[#] 和 TZ

标), 其余各峰的相对强度大致相同, 与文献^[5,6,7] 报导的谱型相符, 结合红外光谱分析, 足以证实它们都与标准品为同一化合物。

2. 1[#] 残留物, 2[#] 2[#] 降解物和 3[#] 3[#] 降解物的质谱数据与此断裂规律和标准品相符。

表 1 标准品 ASU 的质谱数据

m/e	34	42	43	59	60	68	84	85	102	118
%	37	33	100	20	10	11	22	22	14	70

表 2 1[#] 残留物的质谱数据

m/e	34	42	43	59	60	68	84	85	102	116	118
%	26	24	100	13	8	8	11	20	9	1	37

谱图中的断裂机理可能如下式进行:

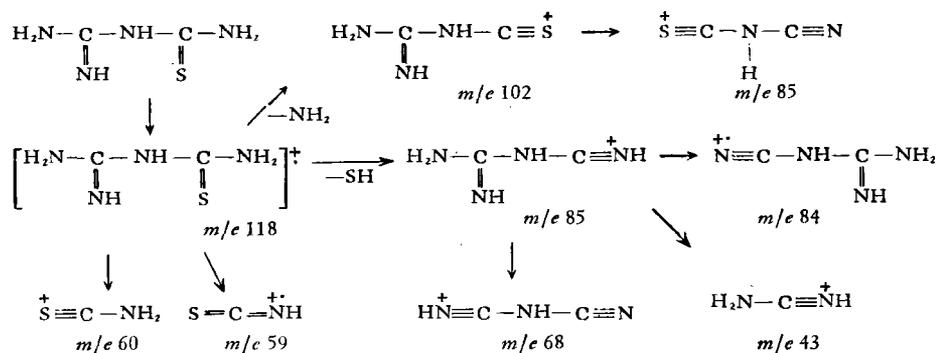


表 3-1 标准品 DCA 的质谱数据

m/e	41	42	43	44	67	68	84
%	15	39	100	15	6	32	91

表 3-2 2[#] 降解物的质谱数据

m/e	41	42	43	44	67	68	69	84
%	12	27	100	10	7	35	1	98

表 3-3 2[#] 降解物的质谱数据

m/e	41	42	43	44	67	68	69	84
%	29	65	100	36	10	38	7	79

谱图中的断裂机理可能如下式进行:

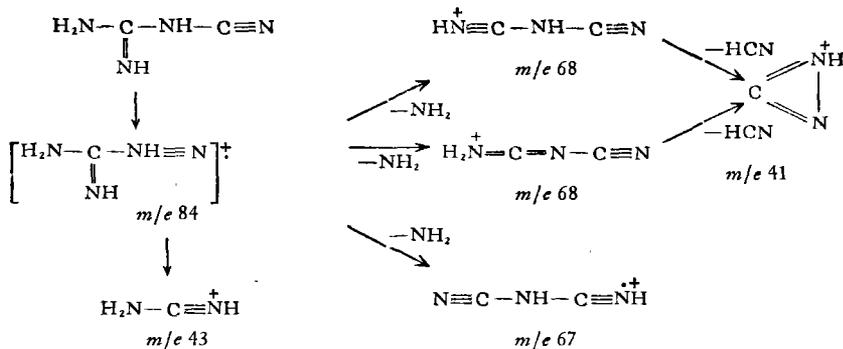


表 4-1 TZ 合成品的质谱数据

<i>m/e</i>	42	43	46	47	60	68	74	76	116
%	30	62	17	18	1	1	100	0	83

表 4-2 3[#] 降解物的质谱数据

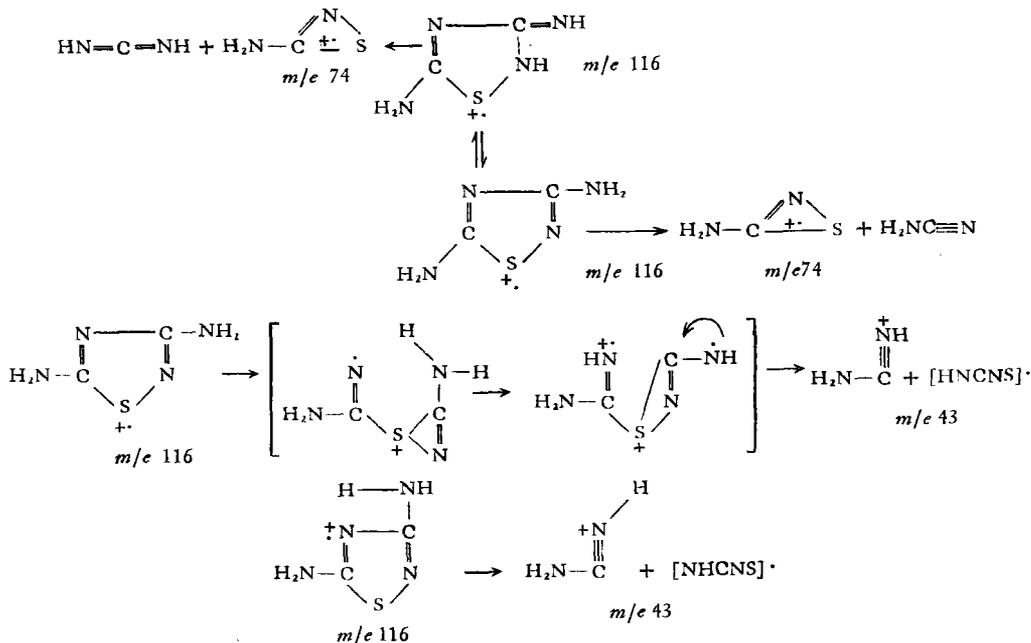
<i>m/e</i>	42	43	46	47	60	68	74	76	116
%	37	74	18	19	6	5	100	8	80

表 4-3 3[#] 降解物的质谱数据

<i>m/e</i>	42	43	46	47	60	64	68	74	76	84	116
%	58	100	4	6	17	20	6	43	0	13	42

从表 4-2 结果与表 4-1 比较说明, 3[#] 降解物为 3,5 二氨基-1,2,4 噻二唑。表 4-3 结果与表 4-1 和表 3-1 相比较, 说明样品 3[#] 中除有 3,5 二氨基-1,2,4 噻二唑外, 尚含有二其断裂机理为 H 重排的谱线特征:

果与表 4-1 和表 3-1 相比较, 说明样品 3[#] 中除有 3,5 二氨基-1,2,4 噻二唑外, 尚含有二



氰二胺。可能 3 号提取物是单次层析洗脱的水溶液分离效果不良的缘故。

二、脘基硫脲在水稻植株和土壤中降解

(一) 在水稻植株中的代谢动态

表 5 水稻植株中 ^{14}C -脘基硫脲的消长

化合物	薄层层析	处理不同天数测量的 cpm						
	R_f 值	1	3	5	9	13	18	23 (天)
ASU	0.60	250	305	290	165	108	65	0
DCA	0.53	0	168	200	370	415	390	375
TZ	0.70	60	205	220	275	262	190	160

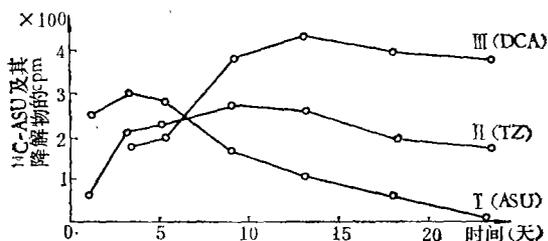


图 7 水稻植株内 ^{14}C -ASU 及其降解物的消长关系

从表 5、图 7 中看出，当脘基硫脲与氮素化肥相混施入土壤后，水稻根系很快吸收 ^{14}C -脘基硫脲，并迅速进行生物转化而代谢。一天后，水稻植株中已有脘基硫脲 (ASU) 和代谢物 3,5 二氨基-1,2,4 噻二唑 (TZ)。三天后又生成代谢物二氰二胺 (DCA)。二十三天后，母体化合物已全部消失，3,5 二氨基-1,2,4 噻二唑减少平缓，二氰二胺几乎不减少。这表明在植株体内生物转化中，脘基硫脲是不稳定的，而 3,5 二氨基-1,2,4 噻二唑及二

表 6 淹水土壤中 ^{14}C -脘基硫脲的消长

化合物	薄层层析	处理后不同天数测量的 cpm						
	R_f 值	1	2	3	5	10	15	20 (天)
ASU	0.6	310	175	40	27	25	27	0
DCA	0.53	0	50	65	95	120	125	156
TZ	0.70	210	230	270	318	225	200	185

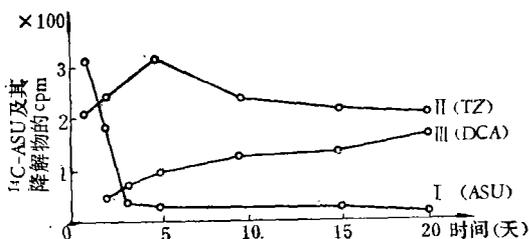


图 8 淹水土壤中 ^{14}C -ASU 及其降解物的消长关系

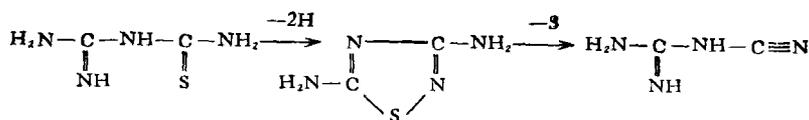
氰二胺则相对稳定。

(二) 在土壤中的降解动态

从表 6、图 8 中表明，当脘基硫脲与氮素化肥相混施入土壤后，由于受到外界各种因素的影响，很快地消失，表明脘基硫脲的硝化抑制能力大致在五天内。降解物 3,5 二氨基-1,2,4 噻二唑在五天内含量达到最高峰，但随着时间的延长而减少。在 20 天中降解物二氰二胺的含量随时间延长而增大。从表 6 中三种化合物的 cpm 总量来看，第一天有 520cpm，而第 20 天降为 341cpm，可能由于土壤微生物的分解，土壤的吸附，以及母体化合物和降解物在土壤中的渗透所致。

三、脘基硫脲在水稻植株和土壤中的降解途径

从水稻植株内和土壤中脘基硫脲及其降解物的消长关系表明，脘基硫脲是不稳定的，不断地降解，降解物 3,5 二氨基-1,2,4 噻二唑生成很快，但也在不断的消失，因而可能是一种中间产物。二氰二胺从生成开始一直是稳定的。据文献⁽⁹⁾报导，脘基硫脲的水溶液，在一般条件下，可被过氧化氢或碘氧化成 3,5 二氨基-1,2,4 噻二唑，该中间体是不稳定的，易脱硫氧化成二氰二胺。不难理解，在植物生物转化中，酶是在活细胞中以极少量而形成的有机催化剂，它是植物代谢作用的基本因素。因此，在水稻植株中，由于过氧化酶的存在，在土壤中，由于光、热、土壤微生物等外界因素的影响，使氧化作用成为脘基硫脲的主要降解因素，其降解途径如下式进行：



结 语

脘基硫脲在水稻大米、茎叶和土壤中的主要降解物为二氰二胺和 3,5 二氨基-1,2,4 噻二唑, 在水稻植株中同土壤中的降解机制相似, 氧化作用是产生降解的主要因素。

参 考 文 献

[1] 肥料年鉴(日), 第十五节, P.337—341, 1978 年。

- [2] Macovei, V. P. *et al.*, *Appl. Spectroscopy*, **19** (2), 48—51 (1965).
 [3] Jones, Kynaston and Hales, *J. Chem. Soc.*, 614 (1957).
 [4] Frederick Kurzer, *J. Chem. Soc.*, **1**, 3—6(1955).
 [5] Jakeo Ueda, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* (Japan), **19** (10), 1990—1999 (1971).
 [6] Beynon, J. H. *et al.*, *Org. Mass. Spectrometry*, **1**, 169, (1968).
 [7] Shoeb, A. *et al.*, *Org. Mass. Spectrometry*, **1**, 555—558, (1973).

基体改进效应用于石墨炉原子 吸收测定海水中铅

单孝全 倪哲明

(中国科学院环境化学研究所)

一般而言, 现有分析方法中, 除中子活化和阳极溶出伏安法外, 没有任何分析技术可以直接测定海水中浓度低于 5 微克/升的痕量元素铅。无火焰原子吸收虽可直接测定每毫升含 10^{-8} 克铅, 但由于海水中存在大量的碱金属和碱土金属的氯化物, 在灰化过程中将导致铅的严重损失。Segar 等^[1]企图借选择性挥发技术以消除海水基体干扰, 但没有成功。后 Robinson 等^[2]应用“T”形空心原子化器测定海水中 0.11 微克铅/毫升。这比通常海水中铅含量高 2—3 个数量级。最近, Kingston 等^[3]采用离子交换技术分离富集海水中铅等过渡元素, 继以石墨炉原子吸收测定。Slavin 等^[4]应用 L'vov 的“焦化石墨平台”技术, 减少氯化物、硫酸盐和磷酸盐的干扰。并认为结合硝酸铵改进基体, 以及添加抗坏血酸和镧, 有可能应用于实际样品的分析。

本文介绍应用微克量铂和钼作为基体改进剂, 铅的允许灰化温度最高为 1200℃, 石墨炉原子吸收可直接测定 2 微克铅/升。若海水中铅含量更低时, 则先以吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)—氯仿(CHCl_3)分离富集铅, 再用基体改进技术, 有机相可直接进样, 石墨炉原子吸收测定, 方法简便、快速、灵敏。海水分析证明, 上述两方法所得结果一致。

实 验 部 分

一、仪器

Perkin-Elmer 503 型原子吸收分光光度计, 配备 HGA-72 型石墨炉和 56 型记录仪, 用氘弧灯校正背景。

二、试剂

准确称取 0.1342 克氯化铅(分析纯, 北京化工厂), 加热溶于 150 毫升 4N 盐酸,