

杀虫双在稻田的残留动态

靳 伟

(中国科学院南京土壤研究所)

杀虫双(Dimehypo)是70年代由我国自行开发的农药新品种,属沙蚕毒素系农药。具有胃毒、触杀、内吸和一定杀卵效能的杀虫剂,杀虫谱广,已在水稻上广泛使用,对蔬菜和果树等作物上常见的几十种害虫也有较好的防治效果。一般每亩用药50—75克(有效成份),水稻上安全使用量为62.5克/亩(以25%杀虫双水剂计为250克/亩)。

杀虫双对人畜安全,毒性较低,其急性毒性属中等。对大鼠14个月慢性毒性试验,最大无作用剂量为50mg/kg,蓄积作用中等。

本文介绍了杀虫双的环境样品(土壤(水稻土)、水和作物)残留量分析方法,研究了田间条件下杀虫双在水稻、土壤和水中的残留消解动态和残留量。

一、杀虫双的理化性质

杀虫双的化学名称为2—二甲胺基—1,3—双硫代磺酸钠基丙烷,其化学结构式为:



纯品在常温下为白色固体结晶(含两个结晶水);熔点169—170℃(开始分解温度);易溶于水、甲醇、热乙醇、二甲基甲酰胺,不溶于乙酸乙酯,1克纯品溶于100毫升水中,pH为8.45;纯品在室温及高温(50℃,50天)下密闭贮藏性质稳定。它在酸性条件下稳定,在较强碱性条件下易转化分解。

二、试验方法

(一)杀虫双在水稻和土壤中残留量试验

供试药剂:25%杀虫双水剂(溧阳化工厂提供)。试验地点:南京市仙鹤门。试验年份:1988和1989年。

试验处理:按施药量分62.5和125克/亩(以杀虫双纯品计算,如施25%杀虫双水剂则分别为250和500克/亩)两个剂量,分别于6、7、8月和7、8、9月两种方案施药3次和对照共5个处理(表1)。

样品采集:选择第1和3两个处理,于1988和1989两年水稻收割前一天,随机多点(>9点)采样法,采集整株水稻,晒干后,分别将糙米、稻壳和稻草磨碎备分析用。同天采集小区中0—10厘米表层土壤样品,进行杀虫双残留量分析。

(二)杀虫双在水稻、田水和土壤中的残留动态试验

在南京仙鹤门田间将表1中2和4两个处理于8月份施完第3次药后,分别于不同间隔

表1

杀虫双稻田残留试验的处理

处理代号	每次喷药剂量(克/亩)	施药时间(月份)			
		6	7	8	9
1	62.5(25%杀虫双水剂250克/亩)	—	✓	✓	✓
2	62.5(25%杀虫双水剂250克/亩)	✓	✓	✓	—
3	125(25%杀虫双水剂500克/亩)	—	✓	✓	✓
4	125(25%杀虫双水剂500克/亩)	✓	✓	✓	—
5	不施药(对照)	—	—	—	—

时间采集水稻植株、田水和土壤样品,随即进行样品处理和残留分析。

三、残留量测定

(一)仪器和试剂

1. 仪器 日本岛津会社C—9 A气相色谱仪,配电子捕获检测器和CR—3A数据处理器;振荡器(200次/分);旋转蒸发仪和KD浓缩仪,电磨机等。

2. 试剂 沙蚕毒素草酸盐标样,淡黄色结晶,含量99.9%,由日本武田化学公司提供。杀虫双标样,含两个分子水的白色结晶,含量99.5%,由贵州化工所提供。乙醚、甲醇为分析纯,用全玻璃蒸馏器重蒸,在沙蚕毒素出峰时间无干扰;盐酸,氢氧化钠,无水硫酸钠,硫酸等均为分析纯;硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)三级试剂,经重结晶纯化。

(二)测定步骤

1. 土壤样品前处理。

(1) 干土用木锤敲碎,捡去石屑和植物残屑,研磨后过20目筛,进行下列试验操作:称取土样50克,加NaCl10克,加蒸馏水30ml,振荡30分钟后离心,将上层清液取出。再加20ml蒸馏水重复一次,合并提取液。

(2) 取10ml提取液于反应瓶(25ml体积),用20%NaOH调节pH至8.5—9.0,加0.2mol/L Na_2S 2ml,混匀后放入70℃水浴中反应2.5小时后取出,待反应瓶冷至室温后,用20、15和15ml乙醚振荡萃取3次,合并乙醚提取液,用2mol/L HCl溶液15和10ml,二次振荡反萃乙醚液,合并酸液层,调节pH至8.5—9.0,再用20、15和15ml乙醚振荡萃取3次,通过无水硫酸钠(5克)干燥柱后,经旋转蒸发仪或KD浓缩仪浓缩,定容到1ml,备色谱测定。

2. 田水样品前处理。

样品采集后,用5mol/L H_2SO_4 调节水样pH至5.0—6.0,用3号砂芯漏斗过滤,取10ml液进行萃取,其它操作同土壤样品前处理。

3. 植株、糙米、稻壳和稻草样品前处理。

将样品剪碎或研磨,称量5克,加NaCl5克,0.1mol/L HCl20ml,在50℃水浴中浸泡过夜(14—16小时),然后振荡半小时(或用匀浆器),离心后,再用15ml0.1mol/L HCl同样处理提取2次,合并提取液。其它操作同土壤样品前处理。

4. 色谱测定条件。

色谱柱:内径是3mm×长2米玻璃柱;固定相:10%OV—22,5ChromosorbW-HP 80—100目;柱温160℃,检测器、气化室温度250℃;载气:高纯氮40—50ml/min。

在上述操作条件下,沙蚕毒素标样出峰时间为2.26分钟(载气速度为40ml/min)。以杀虫

双标样从0.002到0.4mg/kg系列浓度液,经转化、萃取等步骤后所测得的结果绘成的工作曲线表明,当色谱进样液中杀虫双的相当量在 2×10^{-12} — 2×10^{-9} 克范围内,杀虫双量与峰面积之间能获得线性关系,可采用外标两点校正法进行定量测定。

5. 方法的回收率和精密度。

以含杀虫双的环境样品(土壤、植株、糙米等),用添加法(0.8和4.0mg/kg)进行回收试验,其回收率在70—90%之间。土壤和糙米添加0.8mg/kg的平均回收率分别为80.9和81.0%,6次测定的变异系数为4.9%和9.8%。植株添加0.8和4.0mg/kg的平均回收率分别为73.9%和78.5%,6次测定的变异系数分别为8.4%和6.5%。

四、试验结果

(一)杀虫双在糙米、稻壳、稻草和土壤中的残留量

表2表明,62.5和125克/亩两个施药剂量的7、8、9月施3次药的处理(表1处理1和3)水稻田间小区试验结果糙米残留量分别为0.14—0.30和0.44—0.58mg/kg,稻壳分别为1.25—2.05和3.20—4.10mg/kg,稻草分别为1.20—1.83和2.34—2.92mg/kg,糙米残留量较低,稻草和稻壳相对较高。6、7、8月施3次药的处理(表1处理2和4),在水稻收割时,糙米稻壳和稻草中均未检出残留。

(二)杀虫双在水稻植株的残留动态

处理2和4于6、7、8月3次施药后,在不同间隔时间采集植株样品,进行杀虫双残留量分析,试验结果见表3。

从表3看出稻田喷施杀虫双后,水稻植株中零天的测定量分别为7.01—9.04mg/kg和

表2 杀 虫 双 在 糙 米、稻 谷、稻 草 和 土 壤 中 的 残 留 量

试验年份	施药次数和 每次用药时间	施 药 量 (按纯品计) 克/亩		残 留 量(mg/kg)			
				糙 米	稻 壳	稻草(干)	土 壤
1988	3 (7、8、9月)	62.5	重复 3 次	0.26	2.05	1.24	<0.01
				0.30	1.85	1.83	<0.01
				0.21	1.52	1.39	<0.01
			平均	0.26	1.81	1.49	<0.01
		125	重复 3 次	0.61	4.10	2.62	<0.01
				0.57	3.60	2.52	<0.01
				0.49	3.48	2.38	<0.01
			平均	0.56	3.73	2.51	<0.01
1989	3 (7、8、9月)	62.5	重复 3 次	0.14	1.25	1.05	<0.01
				0.18	1.35	1.25	<0.01
				0.19	1.39	1.30	<0.01
			平均	0.17	1.33	1.20	<0.01
		125	重复 3 次	0.58	3.20	2.92	<0.01
				0.44	3.70	2.34	<0.01
				0.49	3.78	2.70	<0.01
			平均	0.50	3.56	2.65	<0.01

表3

杀虫双在水稻植株中的残留消解动态

试验年份	施药次数 (每次施 药月份)	施药量 (按纯品计) 克/亩	施药后不同间隔时间植株体中残留量(mg/kg)								半衰期 (天)
			0天	1天	4天	7天	11天	15天	20天	25天	
1988	3 (6、7、8月)	62.5	7.01	5.58	3.98	2.58	1.81	0.88	0.22	N.D	4.4
			8.31	4.90	3.86	2.34	1.63	1.01	0.18	N.D	4.2
		125	11.2	7.88	5.75	3.45	2.43	1.05	0.72	0.22	4.7
			17.6	9.12	6.84	4.35	2.95	1.21	0.51	<0.01	4.3
1989	3 (6、7、8月)	6.25	7.84	6.01	4.09	1.99	0.84	0.38	<0.01	—	3.4
			9.04	7.80	5.15	2.82	1.41	0.45	<0.01	—	3.6
		125	24.8	16.8	6.76	3.09	3.01	0.91	0.62	<0.01	3.8
			20.8	11.3	5.21	2.48	2.48	1.01	0.28	0.12	3.6

11.2—24.8mg/kg, 一天后残留量分别为4.90—7.80和7.88—16.8mg/kg。在残留测定中还发现, 此时残留于植株的杀虫双已大部分转化为沙蚕毒素形态, 以后植株中残留量逐渐降低, 到25天左右消失, 半衰期在3.4—4.7天之间。

(三) 杀虫双在田水和土壤中的残留动态

两年试验杀虫双在水稻田水和土壤中的消解动态结果见表4。

表4 杀虫双在田水和土壤中的消解动态

样品	试验年份	施药次数	施药量 (克/亩)	施药后不同间隔时间(小时)田水和土壤中残留量(mg/kg)						半衰期 ($t_{1/2}$ 小时)
				0	8	24	32	48	72	
田水	1988	3	62.5	0.94	0.63	0.43	0.21	0.12	<0.01	—
		(6、7、8月)	125	2.05	1.83	1.53	0.85	0.37	0.15	18.1
	1989	3	62.5	0.78	0.67	0.36	0.19	0.16	<0.01	—
		(6、7、8月)	125	2.20	2.14	1.83	1.34	0.39	0.11	15.9
土壤	1988	3	62.5	0.21	0.18	0.10	0.06	<0.01	—	—
		(6、7、8月)	125	0.43	0.16	0.13	0.09	0.07	—	20.6
	1989	3	62.5	0.18	0.16	0.08	0.04	<0.01	N.D	—
		(6、7、8月)	125	0.46	0.23	0.15	0.08	0.05	N.D	15.5

表4结果表明, 处理1和3中, 以62.5和125克/亩两种施药剂量3次喷施稻田后, 杀虫双在田水中残留值在0.78—2.20mg/L之间, 2—3天内消失, 半衰期在一天以内; 杀虫双在土壤中残留值较低, 零时在0.18—0.46mg/kg之间, 两天内逐渐消失, 半衰期在一天以内。

从上述结果可以看出, 杀虫双在6、7、8月3次喷施于水稻后, 在土壤和田水中消失较快, 而在植株中约有20天左右的持留, 待10月中旬收获水稻时, 糙米、稻壳和稻草中均无残留; 在7、8、9月喷药至10月中旬收获时, 水稻各部位都有杀虫双残留, 其中以糙米最低, 而稻壳和稻草中略高。总之, 杀虫双用于稻田当属低残留农药。

五、结 语

根据农业部农药检定所《农药管理法规性文件汇编》关于最大残留限值(MRL)推荐值的

(下转第259页)

对有害于城市地质环境保护的现有工业布局、城市规划布局,进行适当调整,使之趋于合理,以充分发挥经济效益、社会效益和生态效益。

(四)因地制宜,综合治理

城市地质灾害改变了城市地貌形态,毁坏了林木、农田,冲毁了厂房、学校、民居。我们要在充分研究的基础上,因地制宜地进行综合规划,分清轻重缓急,分步实施。对已造成的环境创伤要进行修复,对破坏了的人文景观要进行恢复,使失调了的人地关系在新的基础上重新协调起来,建立起人类社会与地质环境统一协调的有机整体。

众所周知,水是形成城市地质灾害的关键因素,因此在综合治理中首先要考虑治水,在黄土岗丘上建立起统一的排水系统,减少地表径流的下渗。对已形成的地面裂缝、陷落漏斗要用生石灰土填平夯实,对人防工事进行全面检查与修复。

地质灾害与坡度过大、山头过载密切相关,应采取削坡减载措施,将坡度尽量降至 25° 以下,并按规格修筑挡土墙、拱形石护坡,注意绿化,建设植物护坡,以减少水土流失。对一些黄土岗丘适当“砍头”减载,减少山体负荷。对一些著名风景区、住宅小区要进行必要的工程措施。对于受灾严重、又无保存价值的黄土岗丘,应削为平地,以提高城市土地的利用率,彻底消除形成地质灾害的隐患。对山体危石应及时清除,防止危石伤人。

总之,下蜀黄土分布地区的城市地质灾害是自然因素与人文因素综合作用而形成的环境地质灾害。在研究和认识城市地质灾害规律的基础上,发挥人的主观能动作用,协调人地关系。依靠政策加强管理,认真贯彻以防为主、防治结合的原则,采取综合措施,城市地质灾害的防治和城市地质环境的保护工作,一定能取得显著成效。

参 考 文 献

- [1] 镇江市地方志办公室,镇江要览,江苏古籍出版社,1989。
- [2] 严钦尚、曾昭璇,地貌学,高等教育出版社,1985。
- [3] 楚占昌、柳源,加强法制建设、保护地质环境、防治地质灾害,中国地质,1991。

(上接第255页)

计算方法,按大鼠14个月无作用剂量为 50mg/kg 计算,取安全系数为100,则每人每日允许摄入量 $\text{ADI} = 50/100 = 0.5\text{mg/kg}$,按人体平均体重为 65kg ,每人每天食品摄入总量为 1.21 公斤,食品结构中谷类占 41% 计算,杀虫双在谷物中残留量不应超过 65.5mg/kg ($0.5 \times 65/1.21 \times 0.41 = 65.5$)。田间试验残留实测结果远低于此值,因此可认为从糙米残留量看杀虫双农药用于水稻是安全的。