

研究报告

稻田施用杀虫脒后农药亲体与其代谢产物
在糙米与谷壳上的残留动态

樊德方 葛宪定

(浙江农业大学农药残毒组)

一、引 言

杀虫脒的内吸杀虫作用曾试用来防治浙江稻区的三化螟 (*Scirpophaga incertulas*) 二化螟 (*Chilo suppressalis*) 和纵卷叶螟 (*Cnaphalocrocis medinalis*) 等害虫。效果虽好但它的安全性问题颇为关注。

杀虫脒在作物上的代谢途径早有报道^[1]。目前已明确杀虫脒在收获作物中的残留毒性不单由亲体化合物所引起, 它的代谢物像 4-氯邻甲苯胺与 N-甲酰-4-氯邻甲苯胺也同样存在。有些代谢物的慢性毒害甚至比亲体化合物更为突出^[2]。

为此, 1978—1979 年我们分别在浙江义乌县和丽水县试验基地考察了水稻上使用杀虫脒后 (喷洒处理用药量为 25 克/亩, 根区深施用药量为 100 克/亩) 收获稻谷中的杀虫脒亲体与其代谢物 4-氯邻甲苯胺、N-甲酰-4-氯邻甲苯胺、2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯的残留动态, 以便了解杀虫脒在水稻上使用的安全性问题。

二、方 法

(一) 试剂

所用各种溶剂为试剂级, 并在全玻璃装置中重新蒸馏。

1. 标准品: 杀虫脒纯品由西北大学化学

系提供, 4-氯邻甲苯胺、N-甲酰-4-氯邻甲苯胺和 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯由浙江化工研究所提供。

2. 中性氧化铝 (层析级): 100—200 目, 在 130℃ 中活化 2 小时, 贮于具塞玻璃瓶中, 用时加水 5% 脱活。

(二) 仪器

1. AFID-GLC: 在沪分 102 G 气相色谱仪上安装由中国科学院大连化学物理研究所设计旅顺电子元件厂生产的硅酸铷碱火焰离子化检测器。工作条件如下:

(1) 温度 (℃)——柱温为 164℃ [测定杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺] 与 220℃ [测定 N-甲酰-4-氯邻甲苯胺与 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯]。检测器温度为 270℃。注射孔为 240℃。衰减 $\frac{1}{8} \times 1000$;

(2) 气流 (毫升/分)——氮气 (99.99%) 为 17.5 [测定杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺] 与 20 [测定 N-甲酰-4-氯邻甲苯胺和 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯]。空气为 95。氢气为 11 [测定杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺] 与 14.4 [测定 N-甲酰-(4-氯邻甲苯胺) 和 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯];

(3) 柱——不锈钢, 长 100 厘米, 内径 2 毫米, 装有 1% DEGS/60—80 目 405 担体 (用 PEG20M 键合);

(4) 铷珠加热器——工作电流 30 安培, 工作电压 0.87 伏, 极化电压 -180 伏。

2. K-D 蒸馏浓缩器。

3. 层析柱: 玻质, 20 厘米×2 厘米。装有 15 克的脱活氧化铝(层析级), 上铺约 5 克无水硫酸钠层。

(三) 样品制备

用脱壳机将稻谷分为糙米和谷壳二部分。10 克磨成粉的糙米和谷壳用 70 毫升无水乙醇〔测定杀虫脒, N-甲酰-4-氯邻甲苯胺与 4-氯邻甲苯胺〕或正己烷〔测定 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯〕提取。样品加入溶剂后浸泡过夜, 以后在索氏抽提器中回流六小时。杀虫脒、N-甲酰-4-氯邻甲苯胺、4-氯邻甲苯胺与重氮衍生物在正己烷/无水乙醇中的 P 值分别为 0.29、0.02、0.19 和 1。

(四) 净化和测定

提取液与滤渣洗液合并后在 K-D 浓液器中减压蒸馏浓缩至约 5 毫升。通过氧化铝柱净化, 用无水乙醇(对极性化合物)或正己烷(对非极性化合物)淋洗。测定杀虫脒, 4-氯邻甲苯胺、N-甲酰-4-氯邻甲苯胺时, 收集自 10 至 40 毫升的淋洗液。测定 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯的收集 1 至 100 毫升内的淋洗液。

收集到的淋洗液经浓缩, 定容后注射至气相色谱仪中, 进样量为 1 至 5 微升, 以检测样品中杀虫脒与三种代谢物的含量。

三、结果和讨论

(一) 方法的适应性与灵敏度

本试验采用的检测方法, 试验证实可在同一根 1% DEGS 柱上一次性地同时测量杀虫脒亲体和它三种主要代谢产物的残留量, 迄今尚未有这方面的报道。去甲基杀虫脒由于未获得纯品, 无法进行验证。按上述气谱工作条件获得的杀虫脒, 4-氯邻甲苯胺、N-甲酰-4-氯邻甲苯胺、2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯的保留时间(Rt)分别为 1 分 26

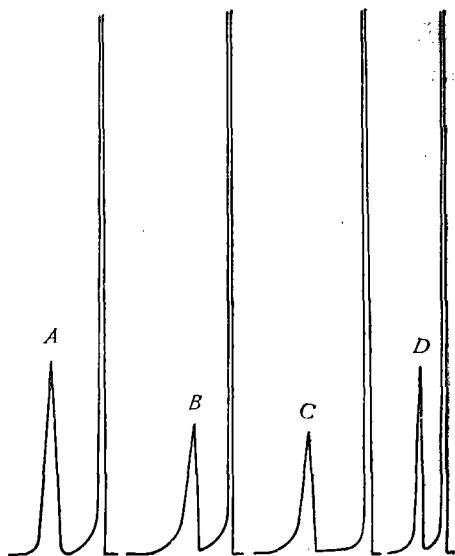


图 1 杀虫脒和它代谢物的气谱图(衰减 $\frac{1}{8} \times 1000$)

秒、37 秒、57 秒和 1 分 18 秒。色谱图见图 1。

A. 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯; B. N-甲酰-(4-氯邻甲苯胺); C. 杀虫脒; D. 4-氯邻甲苯胺。

注射 5 微升四种化合物的混合液(内含杀虫脒 2.09×10^{-8} 克, 4-氯邻甲苯胺 2.45×10^{-8} 克; N-甲酰-4-氯邻甲苯胺 1.7×10^{-7} 克和重氮衍生物 5.84×10^{-8} 克), 显示的色谱图见图 2。

这一方法的灵敏度(毫伏×秒/克)对杀虫脒, 4-氯邻甲苯胺、N-甲酰-4-氯邻甲苯胺和 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯来说依次为: 9.2×10^8 , 1.17×10^9 , 8.9×10^7 与 3.4×10^8 。最小检测量(克)分别为 6.14×10^{-10} , 2.84×10^{-10} , 8.5×10^{-9} 与 2.24×10^{-9} 。

(二) 田间样品的分析

本试验中 10 克糙米或谷壳的检测极限分别为: 杀虫脒 0.03 ppm; 4-氯邻甲苯胺 0.028 ppm; N-甲酰-(4-氯邻甲苯胺) 0.43 ppm; 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯 0.11 ppm (20 克糙米) 与 0.22 ppm (10 克糠)。

10 克空白样品加入 8.3×10^{-6} — $4.18 \times$

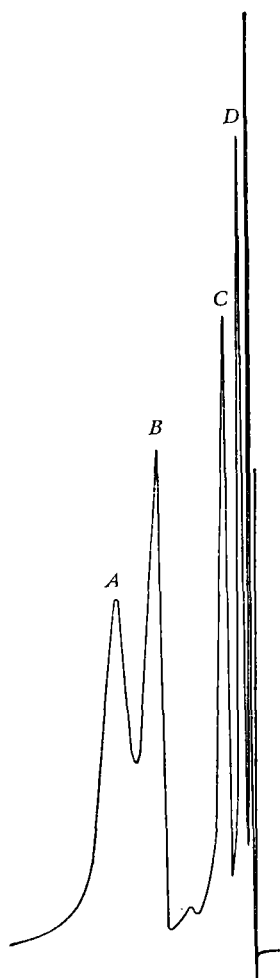


图 2 杀虫脒及其代谢物混合液的气谱图

工作条件: 柱温 200°C , 注射室温度 260°C , 检测器温度 270°C ; 氮气流 17 毫升/分, 空气 92 毫升/分, 氢气 10 毫升/分; 衰减 $\frac{1}{8} \times 1000$; 纸速 10 毫米/分。

A. 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯; B. N-甲酰-4-氯邻甲苯胺; C. 杀虫脒; D. 4-氯邻甲苯胺。

10^{-5} 克杀虫脒的回收率为 81—93% (糙米) 与 103—104% (谷壳)。10 克空白样品加入 3.5×10^{-5} 克 4-氯邻甲苯胺时, 糙米和谷壳的回收率为 71—73%。20 克糙米中加入 2.7×10^{-6} — 2.7×10^{-4} 克 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯的回收率为 81.8—112%, 而加入 9.74×10^{-6} — 9.74×10^{-5} 克重氮衍生物的谷壳回收率为 109—118%。在 10 克谷壳中加入 6.8×10^{-5} 克 N-甲酰-4-氯邻甲

苯胺的回收率为 66%。

稻田施用杀虫脒后糙米与谷壳中农药亲体与其代谢物的残留量见表 1。结果表明不同施药方法、不同施药浓度、不同间隔天数处理下的糙米样品中均未检测出杀虫脒, 而在谷壳中尚有一些残留, 最高量达 1.1ppm。

至于杀虫脒代谢产物的残留问题, 则不论在义乌低浓度施药基点或丽水高浓度施药基点所采集的稻谷样品内, 4-氯邻甲苯胺与 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯的残留量均在本测定方法最小检测量以下。按现用的测定方法的检测极限表明, 试验样品中糙米与糠内 4-氯邻甲苯胺的含量均应低于 0.028 ppm; 对称重氮衍生物的含量米中应低于 0.11ppm, 糠中应低于 0.22ppm。

初步的测定结果也表明, 糠中的 N-甲酰-4-氯邻甲苯胺的残留问题也较为突出。在每亩施用有效成分为 25 克的三次处理中, 糠内此代谢物的残留量高达 1.1—3.6ppm, 虽然在糙米中存在的残留量小于检测极限 0.43 ppm。

(三) 讨论

1. 二年来在义乌, 丽水基点的试验结果表明在喷雾、泼浇情况下, 施药间隔期 20 天以上按常规施药浓度 (25%) 水剂 1.5—2 两/亩, 或以有效成分计为 281.3—375 克/公顷, 喷药次数在 3 次以内并未发现在糙米中有杀虫脒的残留 ($<0.03\text{ppm}$)。个别高浓度情况下 (按有效成分计为 750—1500 克/公顷), 如果施药次数少 (1 次)、间隔期长 (61 天), 也未发现米粒中有残留农药。但在糠中可检测出一定量的杀虫脒, 并与施用次数的多寡间隔期的长短呈正相关。次数多 (3 次)、间隔近 (28 天) 残留量可高达 1.1ppm。

用杀虫脒根区施药可有效地防治螟虫纵卷叶螟。根据在丽水田间试验结果表明在 5 月 25 日 (比叶面施药防治第一代螟虫的适期提早 5 天, 比叶面施药防治第二代纵卷叶螟提前 35 天, 离早稻收获间隔期为 61 天) 在土

表 1 收获稻谷中杀虫脒及其衍生物残留量的测定结果 (1979)

施药方式	喷洒剂量 有效成分 克/亩 (克/公顷)	喷洒 次数	离收获 间隔天 数	残 留 量 (ppm)							
				4-氯邻甲苯胺		杀 虫 脒		N-甲酰-(4- 氯邻甲苯胺)		2, 2'-二甲 基-4, 4'- 二氯重氮苯	
				糙米	谷壳	糙米	谷壳	糙米	谷壳	糙米	谷壳
早 稻											
喷 洒	19.3(289)	1	38	ND ^a	ND ^a	ND ^b	0.24—0.28	ND ^d	1.1—3.6	ND ^e	ND ^f
	50(750)	1	25	ND ^a	ND ^a	ND ^b	0.45			ND ^e	ND ^f
	25(375)	3	28	ND ^a	ND ^a	ND ^b	0.52—1.1			ND ^e	ND ^f
	100(1500)	1	20	ND ^a	ND ^a	ND ^b	1.0			ND ^e	ND ^f
		1	25	ND ^a	ND ^a	ND ^b	0.23			ND ^e	ND ^f
		1	30	ND ^a	ND ^a	ND ^b	0.16			ND ^e	ND ^f
根区深施		1	≥35	ND ^a	ND ^a	ND ^b	痕迹 ^c			ND ^e	ND ^f
		1	≥55	ND ^a	ND ^a	ND ^b	ND ^b			ND ^e	ND ^f
晚 稻											
喷 洒	25(375)	3	25	ND ^a	ND ^a	ND ^b	0.4—0.49			ND ^e	ND ^f
根区深施	100(1500)	1	61	”	”	”	痕迹 ^c			”	”

[注] a. 小于检测极限 0.028ppm; b. 小于检测极限 0.03ppm; c. 约 0.03ppm; d. 小于检测极限; e. 小于检测极限 0.11ppm; f. 小于检测极限 0.22ppm.

层 5 厘米处根区施用杀虫脒 1500 克/公顷, 防治效果分别有 86.5% (第一代大螟, 二化螟) 与 100% (第二代纵卷叶螟). 8 月 25 日比叶面施药提早 10—15 天, 离晚稻收获间隔期为 61 天. 根施防治第四代纵卷叶螟效果为 80% 左右. 这种施药方式残留量问题相应比喷雾处理为轻.

杀虫脒是内吸性杀虫剂, 一般土壤施用后应较多被植株吸收, 体内残留较多. 可是测定结果表明并未造成严重污染, 从气候因子来看也未遭受暴雨淋洗. 这是否与土壤 pH 值有关值得进一步探讨. 因为试验区土壤的 pH 值为 5.9, 呈微酸性. 杀虫脒在弱酸中则易水解.

2. 关于杀虫脒代谢物的残留问题

(1) 4-氯邻甲苯胺

一些试验结果表明苹果、梨、桃、杏等果树上使用杀虫脒后, 植物中 4-氯邻甲苯胺的残留量极少 (一般 <0.04ppm), 仅某些代谢活泼的植物组织内, 如幼嫩豆叶中可有一些

含量^[5]. 在我们的试验中各项处理的检测样品中也未发现 4-氯邻甲苯胺存在 (<0.028 ppm). 当然植株中的 4-氯邻甲苯胺尚有转化问题. 在作物内的杀虫脒代谢途径中形成的 4-氯邻甲苯胺可构成葡萄糖甙衍生物^[4]. 在土壤中 4-氯邻甲苯胺也可受细菌作用通过电子转移形成多种胺类衍生物^[3], 因而在植株与环境中的 4-氯邻甲苯胺归宿问题也有待进一步探索.

(2) N-甲酰-4-氯邻甲苯胺

果树, 豆叶上施用杀虫脒后 N-甲酰-4-氯邻甲苯胺的残留量虽低于杀虫脒, 但较 4-氯邻甲苯胺与重氮衍生物高数至数十倍^[5]. 我们在试验样本的糠中也检测到此种衍生物, 含量尚较高, 糙米中在检测极限 (<0.43ppm) 以下.

(3) 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯

Knowles 等早于 1969 年曾揭示在植物体内杀虫脒的降解过程中可能由 4-氯邻甲苯胺形成 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯重氮苯^[4]. 他

们曾观察到活体外在过氧化氢催化下可形成少量重氮衍生物,虽然他们也认为植物体内由杀虫脒降解形成的。4-氯邻甲苯胺量不足以形成重氮化合物。

Geissbubler 等 (1971) 曾报道苹果上施用杀虫脒后测不到重氮衍生物 ($<0.01\text{ppm}$),虽然在高浓度时,例如当叶上积有 $400\text{--}500\text{ppm}$ 时,叶内可检测出 0.04ppm 的 2,2'-二甲基-4,4'-二氯重氮苯。他们认为在按杀虫脒的正常用量情况下,作物可食部位中不可能测出重氮苯残留量。

在我们的试验中,不论何种施药方法或不同的施药浓度,各处理中收集到的检测样品(米与糠)尚未找到有重氮苯衍生物存在。

我们也曾观察重氮苯衍生物在水稻植株上的消失动态。在防雨条件下,盆栽试验的初步结果表明,施于稻叶上的重氮苯衍生物开始不易消失,一周以后剧烈下降。例如施药当天叶中浓度为 82.5ppm ,隔天为 85ppm ,

第三年为 98.7ppm ,第六天为 110ppm ,第八天开始下降为 67.5ppm ,第十四天已只有 15.3ppm ,二十一天后下降至 5.1ppm 。

本试验过程中承大连化物所张乐沅,王雪涛同志及我组储可铭同志协助安装、调试氮磷检测器,丽水农科所孙品贤同志在基点做了大量田间试验工作,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] FAO Plant Production and Protection Paper, Pesticide Residue in Food, 1978, JMPR: 51.
- [2] Hans Geissbubler, Kurt Kossman, Imre Baunok and V. Frank Boyd, *J. Agr. Ed. Chem.*, **19**, 365 (1971).
- [3] Jorg Iwan, George A. Hoyer, Doune Rosenberg and Dieter Goller, *Pesti. Sci.*, **7**, 621 (1976).
- [4] Charles O. Knowles, Anil K. San Gupta and Tassamouh K. Hassan, *J. Econ. Ent.*, **62**, 411 (1969).
- [5] Kurt Kossman, Hans Geissbubler and V. Frank Boyd, *J. Agr. Ed. Chem.*, **19**, 360 (1971).

氟的土壤地球化学与地方性氟中毒

陈庆沐 刘玉兰

(中国科学院地球化学研究所)

一、北方地方性氟中毒区

环境地质背景

根据我国地方性氟中毒地区的环境地球化学背景,病区可划为四个比较集中的地区。其中北方病区主要为:从黑龙江的三肇地区经吉林的白城、辽宁的赤峰、河北的阳原、山西的山阴、内蒙、陕西往西,这一大致东西向的干旱、半干旱富钙地球化学环境中苏打盐化氟富集病区^[1]。在病区内分布着大量的火成岩如片麻岩、花岗岩、安山岩、玄武岩等和第四纪黄土。这些岩石含氟一般在 $370\text{--}800$

ppm,特别是喷出岩的分布较广。频繁的第四纪时期的火山活动,不仅影响着地下水和现代沉积物中的含氟量,而且也影响着含盐类物质的来源和沉积成分。

由于气候的影响,我国北方土壤盐类地球化学分异极为明显。从西部内陆区到东部河流冲积平原,盐类分异大体如下:西部和西北部内陆极端干旱区(干燥度在 3.4 以上),地表富积着大量的氯化物(沿剖面往下为硫酸盐和碳酸盐聚积带),并呈厚达几十公分的氯化钠盐盘。在内蒙西部和新疆一带干旱区(干燥度在 $3.4\text{--}2.0$),地表积聚着氯化