

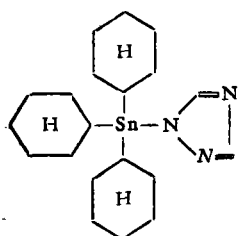
研究报告

农药倍乐霸在苹果中残留动态研究

王克欧 牛喜业 王海军 刘淑芬

(中国科学院生态环境研究中心)

倍乐霸 (Peropal) 的化学名称为三唑环锡。结构式:



分子量: 436.2

熔点: 218—219℃

它是 70 年代中期开发的有机锡类杀螨剂,其优点是药效期长,对哺乳动物毒性低,可以与多种杀虫剂和杀菌剂混合使用,是一种优良的杀螨剂。

有关倍乐霸的物化性质和毒性资料可见农药手册^[1]。它在作物和土壤中的降解,可用图 1 表示。

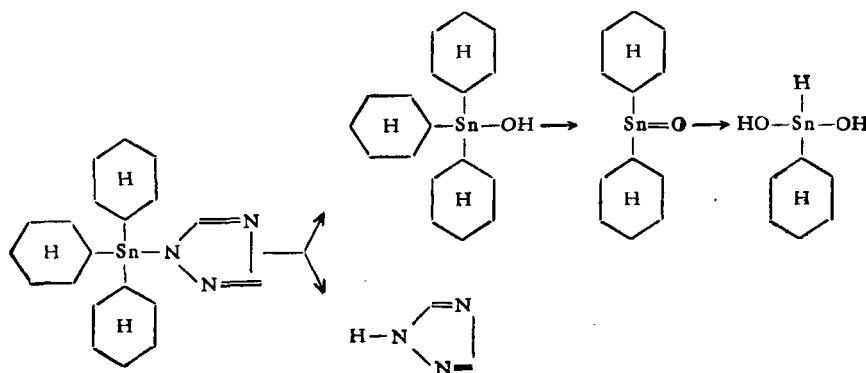


图 1 三唑环锡在作物和土壤中降解途径

三唑环锡易于降解,降解产物一环锡化合物含量极微。故一般指的残留包括母体三唑环锡,还有降解产物三环锡和二环氧化锡,事实证明二环氧化锡也不多,残留物主要是两种毒性大的三环锡化物。

本文报告了 1985 年和 1986 年分别在北京和大连两地区进行的野外试验,研究了三唑环锡在苹果及土壤中的残留量及其消解动态规律,农药在果皮和果肉中的分配情况,以及安全施用评价。

试 验 设 计

(一) 农药剂型: Peropal 25WP (含 25% 三唑环锡的可湿性粉剂)。

(二) 试验材料: 金冠苹果 (Golden Delicus)。

(三) 试验地点: 北京市农林科学院林果所试验场和大连华侨果树农场。

(四) 研究内容:

1. 不同施药量 (包括不同浓度和次数) 情

表 1 农药倍乐霸在苹果上残留动态研究的田间设计

施药浓度	施药 次数	施药		施 药 时 间	采 样 时 间	采样次数/数量	
		小区数	树数			苹 果	土 壤
250ppm (25%可湿性粉剂 稀释 1000 倍)	1	3	6	8 月中旬	9 月上旬	1 次/每株 20 个	1 次/适量
	2	3	6	7 月中旬, 8 月中旬	9 月上旬	1 次/每株 20 个	1 次/适量
	3	3	6	6 月中旬, 7 月中旬, 8 月中旬	9 月上旬	1 次/每株 20 个	1 次/适量
	4	3	6	5 月中旬, 6 月中旬, 7 月中旬, 8 月中旬	最后一次施药后 2 小时 1, 3, 5, 7, 14, 21, 28 天	8 次/每次 每株 20 个	8 次/适量
500ppm (25%可湿性粉剂 稀释 500 倍)	1	3	6	8 月中旬	9 月上旬	1 次/每株 20 个	1 次/适量
	4	3	6	5 月中旬, 6 月中旬, 7 月中旬, 8 月中旬	最后一次施药后 2 小时 1, 3, 5, 7, 14, 21, 28 天	8 次/每次 每株 20 个	8 次/适量
对照(不施药)	0	1	2		9 月上旬	1 次/每株 20 个	1 次/适量

况下收获果实中的残留量。最后一次施药距收获期为 14 天。

2. 消解动态试验。在正常施药情况下, 从施药后农药原始附着开始试验, 分别在施药后 2 小时 (或标 0 天)、1、3、5、7、14、21 和 28 天采样 (苹果和土壤) 分析, 绘制消解曲线, 找出消解半衰期。

3. 农药残留在苹果果皮和果肉之间的分配和消解动态。

(五) 田间设计 (见表 1)

1. 不同施药浓度试验小区的设置。在每个试验点内分别选择 42 棵中等大小的果树, 将每两棵树组成一个小区, 共为 21 个小区, 每三个小区编为一组, 共七个组, 用其中四个组进行 250ppm 浓度药剂试验, 分别施药 1、2、3 和 4 次, 用两个组进行 500ppm 浓度药剂试验, 分别施药 1 和 4 次, 剩下一组果树不施药, 作对照用。组与组之间设置隔行树。

2. 施药液量: 每次施药将树冠全部浇透, 至多余药液从叶片上下滴为止。为此, 在前期每棵树大约需药液 50kg, 后期为 60kg。

3. 样品采集: 消解动态试验区, 从施药后当天到 28 天共采样 8 次, 每次于每棵树的

上下部, 内外侧, 阴阳面均匀采集 20 个果。同时采集苹果树下 0—15cm 层土壤样品。残留试验区则于最后一次施药后 14 天在所有实验区树上采集 20 个果。

制成的苹果与土壤样品均保存在 -20℃ 的低温冰箱中。

分 析 方 法

金属锡的有机化合物沸点高, 只有在锡的四个键全部联上烷基或卤素才能用气相色谱分析。而带卤素的化合物峰型不对称^[2], 发展了用格氏试剂烷基化反应^[3]。方法原理为卤化和烷基化两步衍生, 得到的烷基化产物用气相色谱火焰光度检测器测定。分析程序如图 2 所示。色谱图见图 3。

分析土壤样品, 发现硫的干扰, 采用四丁基溴化铵法消除^[4]。

结 果

(一) 方法添加回收率见表 2。最低检出浓度为 0.01ppm。

(二) 表 3 给出了北京、大连两地区, 两种施药浓度, 施药四次后从 0 天到 28 天苹果

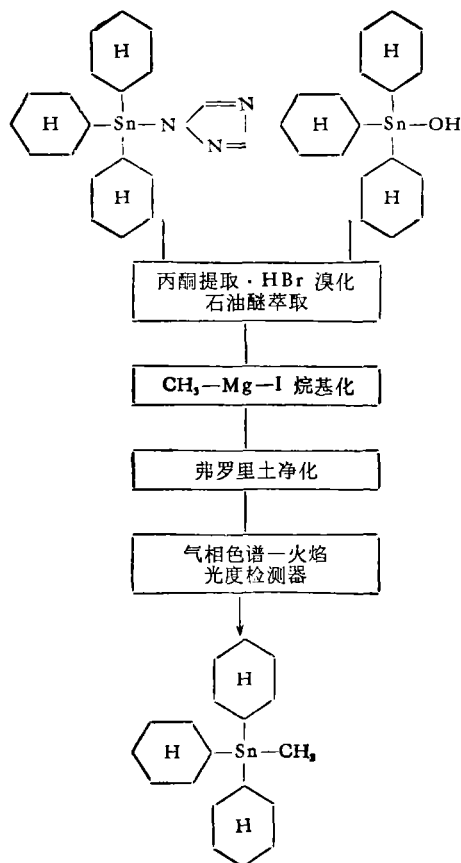


图2 倍乐霸及其主要降解产物分析程序

中残留量。

(三) 在正常施药情况下, 收获前 14 天最后一次施药, 不论施药次数, 苹果中残留都在 0.2ppm 以下。表 4 列出不同施药次数,

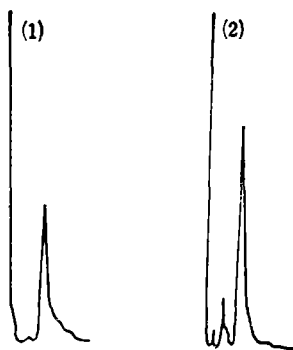


图3 倍乐霸残留分析典型色谱图

(1) 标样 (2) 苹果样品

表2 添加回收率测定结果

添加浓度 (ppm)	苹 果		土 壤	
	回收率(%)	变更系数 (%)	回收率(%)	变更系数 (%)
1.0	80	3.7	84	3.0
0.1	64	6.5	—	—

苹果中倍乐霸残留量。

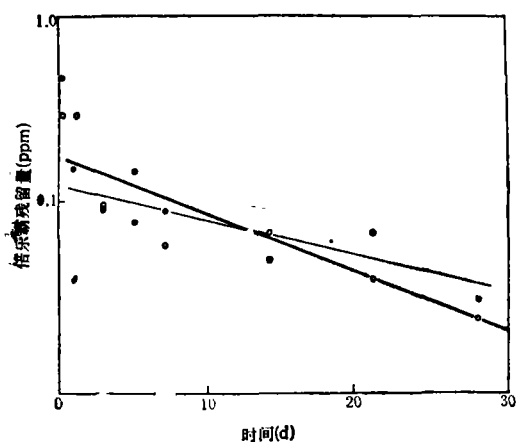
从两年两个地区两种施药浓度综合分析, 施药后 7—14 天消解 50%, 即它的半消解期。各种条件下的消解速率不尽相同, 这主要取决于气温和雨量等环境因素和苹果生长情况等因素的影响。施药浓度为 500ppm 的药液比 250 ppm 药液, 苹果中残留大一些但消解也快一些。正常施药药液浓度为 250

表3 施药后不同时间苹果中倍乐霸残留量 (ppm)

时 间 (天)			0	1	3	5	7	14	21	28
北 京	250 (ppm)	85	0.21	0.20	0.20	0.23	0.23	0.14	0.14	0.12
		86	0.13	0.10	0.14	0.11	0.06	0.05	0.04	0.03
	500 (ppm)	85	0.42	0.25	0.40	0.28	0.29	0.16	0.20	0.22
		86	0.40	0.27	0.19	0.12	0.10	0.05	0.05	0.04
大 连	250 (ppm)	85	0.48	0.15	0.09	0.08	0.09	0.07	0.07	0.03
		86	0.16	0.11	0.09	0.06	0.04	0.06	0.012	0.18
	500 (ppm)	85	0.50	0.41	0.22	0.20	0.20	0.10	0.11	0.04
		86	0.20	0.23	0.15	0.14	0.11	0.10	0.09	0.07

表 4 不同施药次数苹果中农药残留量 (ppm)

施药次数 (次)	施药 250ppm				施药 500ppm			
	北 京		大 连		北 京		大 连	
	85	86	85	86	85	86	85	86
0(对照)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1	0.06	0.04	0.07	0.02	0.14	0.06	0.10	0.04
2	0.04	0.05	0.09	0.07	—	—	—	—
3	0.10	0.08	0.13	0.05	—	—	—	—
4	0.14	0.05	0.07	0.06	0.16	0.05	0.10	0.10

图 4 倍乐霸在苹果中的残留动态曲线
○北京地区 ●大连地区

ppm,其消解曲线见图 4。

从表 4 看出,在苹果生长期,施用几次农药对最终残留量稍有影响,但影响不大。这是因为药效期较长,两次施用有较长间隔期(一个月以上),加之正值果实快速长大,引起

自然消解和稀释。由此可得出结论,为防治螨害增加施药次数对最终残留量影响不大。

(四) 表 5 列出收获的苹果中农药残留在果皮和果肉之间的分配。由表 5 可知,农药主要在果皮中,而果肉中几乎只有可以检测出的水平。

表 5 苹果不同部位倍乐霸残留量 (ppm)

施药次数(次)		0	1	2	3	4
施药液浓度 250ppm	果肉	ND	0.01	0.04	0.04	0.06
	果皮	ND	0.40	0.20	0.30	0.50
施药液浓度 500ppm	果肉	ND	0.02	—	—	ND
	果皮	ND	0.89	—	—	0.70

(五) 从表 6 中的数据发现,施于苹果上的农药,随着时间的增加有由果皮向果肉渗透的趋势。在施药后 3—7 天的果肉样品中,多数未检出倍乐霸似乎证明了这一点。至于

表 6 施药后不同时间苹果不同部位的农药残留 (ppm)

时 间 (天)			0	1	3	5	7	14	21	28
北 京	250 (ppm)	果肉	0.05	0.01	ND	ND	0.01	0.06	0.03	0.06
		果皮	0.42	0.11	0.28	—	0.37	0.50	0.30	0.30
	500 (ppm)	果肉	0.05	0.01	ND	ND	ND	0.01	0.01	0.05
		果皮	0.60	0.54	0.20	0.26	0.16	0.17	0.23	0.11
大 连	250 (ppm)	果肉	ND	ND	ND	ND	0.02	0.01	0.01	0.02
		果皮	0.43	0.30	0.20	0.23	0.29	0.19	0.22	0.20

0—1 天果肉样品中所检测到的农药,初步认定是削皮过程污染造成的。

(六) 苹果树下土壤中倍乐霸的消解情况,由于土壤成分复杂,自然条件影响因素较多,因此数据的可比性将受到限制。表 7 的数据说明了消解趋势,在试验条件下,20 天左右约有 50% 消解。施药液浓度为 250 ppm。

表 7 土壤中倍乐霸的残留量

距施药时间(天)	1	3	5	7	14	21	28
1985 年	0.71	—	0.85	1.31	0.29	0.32	0.06
1986 年	1.11	1.15	0.93	0.74	0.44	0.33	0.42

(七) 从残留角度考虑安全施药,我们认为最后一次施药后 14 天收果,农药残留已在 0.2ppm 以下,是安全的。对于较高残留的苹果,从安全角度考虑去皮后食用是适宜的。

参 考 文 献

- [1] Hartley, D. and Kidd, H., *The Agrochemicals Handbook*, The Royal Society of Chemistry, England, 1983.
- [2] Gauer, W. O. et al., *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 252(1974).
- [3] Mollhoff, E., *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer*, **30**, 249(1977).
- [4] Soderquist, C. F. and Groshy, D. G., *Anal. Chem.*, **50**, 1435(1978).

(收稿日期: 1987 年 9 月 3 日)

两相厌氧条件下升流式污泥床的起动和污泥颗粒化

严月根 钱易

(清华大学环境工程系)

一、引 言

荷兰 Wageningen 农业大学 Lettinga, G.^[1] 等在七十年代发展的升流式污泥床(UASB)由于处理效果显著而引人注目。但升流式污泥床的起动过程需时长、难度大,颗粒污泥的培养更是艰巨,污泥颗粒化的机理也不十分清楚。因此探索污泥颗粒化的机理和条件是发展这种装置所必须解决的问题。本实验就是探索在以活性高、沉降性差的细小絮状污泥作种子污泥、采用两相厌氧工艺时升流式污泥床的起动和颗粒污泥的培养问题。

二、实验装置和条件

1. 反应器装置

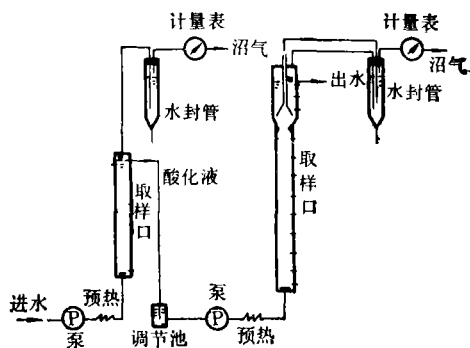


图 1 试验工艺流程

试验用工艺流程见图 1, 其中产酸相为不带三相分离器的升流式反应器, 体积 4.7 升; 产甲烷相为典型的塔式升流式污泥床, 体积 12.3 升(反应区 9.0 升, 沉淀区 3.3 升)。两个反应器均置于恒温箱内($35 \pm 1^\circ\text{C}$)。

2. 基质

A Study on Residual Dynamic of the Acaricide Peropal in Apples

Wang Ke'ou (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

In this paper, residual levels and degradation rates of the acaricide Peropal, tri(cyclohexyl)-(1,2,4-triazol-yl) tin, in apples have been studied. 250—500 ppm solutions of tested acaricide were sprayed to the test trees at Beijing and Dalian orchards for 1—4 times. After 14 days of the last spray, residues in the apples were at 0.05—0.16 ppm. The half-life was about 14 days in the apples, about 20 days in soil under the fruit trees respectively.

Method for gas-chromatographic determination of Peropal and its major degraded product (tricyclohexylhydroxytin) has been established. The procedures are: first to convert the residues into their bromides, then to follow reaction with Grignard reagents quantitatively, last to determine the yielded tricyclohexyl-methyltin with GC-FPD. (See pp. 2—6).

Start-Up of Upflow Sludge Blanket Reactor and Sludge Granulation under Two-Phase Anaerobic Digestion

Yan Yuegen and Qian Yi (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing)

Start-up of sludge blanket reactor and granulation of sludge are investigated, with highly active and poorly settleable sludge as seed and glucose as substrate, under two-phase mesophilic anaerobic digestion (the acid phase is an upflow reactor of 4.71 without three phase separator within it and methane phase is a typical tower-shaped UASB reactor of 12.31). Requirements for the cultivation of granules are presented. And physicochemical properties of the cultivated granules are analysed systematically. It is shown that the granules are well settleable and highly methanogenic, with settling velocity of 97.1% of granules > 2mm/s and methanogenic activity of 811.2 ml CH₄ STP/gVSS.d and 2.73 g COD/gVSS.d. The reactor can retain large amounts of granules with its concentration of 56g VSS/L, resulting in a high treatability, up to 80kg COD/m³.d with soluble COD removal of 75—80%. (See pp. 6—11).

Acclimatization and Application of the Granular Sludge in an Upflow-Anaerobic-Sludge-Blanket (UASB) Reactor

Chen Jian and Lun Shiyi (Fermentation Engineering Department, Institute of Light Industry, Wuxi, Jiangsu Province)

In this paper, the acclimating techniques, the nutritional conditions and the environmental factors about the First Start-up granular sludge in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor have been studied. The Second

dary Start-up process has been discussed, too. The results show that the anaerobic sludge can be granulated within 65 days in the laboratory by controlling the sludge loading, when it is seeded with conventional digested sludge and cultivated in synthetic waste water. The granulation process will be shortened for 17 days if 6.2% matured granular sludge is added to the seed. In addition, it only takes 10 days for the granular sludge cultivated in synthetic wastewater to be adapted to treat industrial wastewater while increasing its concentration. (See pp. 11—15).

Control over the Process of Steady Anaerobic Digestion

Zhang Ahongcheng (Tian Research Institute of Environmental Protection, Tianjin)

Steady performance of anaerobic digestion of sludge has been made under moderate temperature at one stage, in which detention time was shortened to 15—20 days. However 15 days are available with a view of economic efficiency, 9% dry solid of sludge can be taken when polyelectrolyte ZAT is added into sludge and then dewatered mechanically. Volatile acid satisfactorily indicates the velocity and extent of acidation and of producing methane. The pH value in digestion process depends mainly on buffer of NH₄HCO₃-NH₄Ac, and 3000 ppm NH₃-N will not poison methanogenic bacteria. If 0.02g CaCO₃/g OS is added to feed sludge, detention time will be shortened and inhibition of volatile acid is avoidable. Control over the process will keep the rate of producing gas constant, and availability of the digester will increase three times. (See pp. 16—20).

The Characteristics of Water Quality in the Suzhouhe River, Shanghai

Zheng Yingming and Gao Jianqun (Institute of Environmental Hydrology, Nanjing College of Water Conservancy, Nanjing)

The Suzhouhe River that flows across Shanghai urban districts, is a badly polluted river and is affected by tides. This paper introduces the natural circumstances of hydrology, meteorology, tides and sediments of the river, and water quality monitoring system as well. Water quality features including oxygen-balance factors, nutrients, physiochemical parameters toxicants, time of black foul smell etc. have been described and analysed. On this basis the paper stresses the effect of tides on water quality and the ultimate oxygen demand in the river. (See pp. 20—26)

Effect of Carbon Monoxide Pollution on Woody Plants

Zhang Youbiao, Huang Huiyi and Zhang Chuenxing and Wang Yuying (Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang)