

*Ecological Systems*, pp. 453—469, Ann Arbor Science Publishers, Michigan, 1982.

[2] 高绪平等, 环境污染与防治, 总 19, 1(1983).  
 [3] 曹洪法, 中国环境科学, 4(3), 6(1984).

[4] 陈攀江, 重庆环境保护, 6(1), 41(1984).  
 [5] 高绪平, 环境污染与防治, 总(36), 39(1986).  
 [6] 张延毅等, 中国环境科学, 6(1), 31(1986).

(收稿日期: 1987年12月18日)

# 杀螟松在稻田鱼体中的积累和排除

楼根林 张中俊 伍刚 高劲

(四川省农业科学院植物保护研究所)

杀螟松 (fenitrothion) 又名杀螟硫磷, 化学名称为 0, 0-二甲基-0-(3-甲基-4 硝基苯基) 硫代磷酸酯, 是一种高效、低残留的广谱性杀虫剂。是自六六六停止生产和使用后, 国家首批计划大批量生产或组织重点研制的十二种农药之一。在养鱼稻田防治水稻害虫中, 稻田应用有效剂量为 25—50g/亩的 50% 杀螟松乳剂, 不仅对水稻螟虫有明显的防治效果, 而且对稻田鱼类无杀伤作用。

笔者于 1986—1987 年进行了 50% 杀螟松乳剂(宁波农药厂产品)在鱼体中的残留试验研究。

## 一、试验设计

试验分田间喷药和室内投药两部分。

### 1. 田间喷药试验

(1) 田间试验所用鱼为当地鱼场孵化、经池塘培育的稻田常养鱼类中健康活泼的鲤、鲫和草鱼的幼鱼。体长约 1—2.5 cm, 每一类幼鱼在 80m<sup>2</sup> 稻田中投放 200 尾, 设置重复三次。用药量为有效剂量 37.5g/亩和 50g/亩的 50% 杀螟松乳剂。兑水 80 斤, 用背负式喷雾器喷雾, 喷药时田水深保持 6.6cm 左右, 定时观察鱼的活动情况及死亡数量。

(2) 排除动态试验 按当天施药后 2、8、24、72、96、120 小时检测稻田水及幼鱼中的杀螟松残留量, 以了解杀螟松在稻田养鱼的生态环境中鱼体的残留和排除趋势。

### 2. 室内投药试验

(1) 残留和分布 试验在水族缸中进行, 每缸盛清水 50L, 投入体重约为 500mg 的幼鱼 200 尾, 并加入农药杀螟松, 使试液浓度达 1ppm、2ppm, 草鱼增设 0.05ppm、0.1ppm 的试液浓度。间隙充氧, 分别加入药液拌匀后一定间隔期取样检测, 测定全鱼中杀螟松含量, 同时分别测定鱼肉与内脏中的杀螟松含量, 以了解杀螟松在鱼体中的浓缩累积和分布情况。

(2) 排除和净化措施: 按上述试验方法, 将被污染鱼体移入清水中, 每隔一天换水一次, 间隙充氧, 分别于不同间隔期取样检测, 观察杀螟松在鱼体中残留量的变化及其排除趋势, 以确定其净化方法。

## 二、测定方法

### 1. 提取

将鱼样经滤纸吸干表面水, 称取 10—20 g 样品, 捣碎后放入 500ml 具塞三角瓶中, 加苯 100ml 静置过夜, 振荡 1 小时, 减压抽滤, 将滤液转入 500ml 分液漏斗中, 加入 2% 硫酸钠水溶液 200 ml, 振荡 1 分钟, 静置分层后, 将水层转入另一分液漏斗中, 分别用苯 20、20、10ml 萃取三次, 弃水层, 合并有机相-苯液, 转入 K·D 浓缩器中, 在 40℃ 水浴中浓缩至 2—3ml, 待纯化。

### 2. 纯化

在内径为 1.5cm 的玻璃层析柱中, 装入 10g 经处理后的弗罗里硅土和 1g 活性炭。柱两端为 1.5cm 的无水硫酸钠, 将浓缩液转入经 20ml 苯取预淋过的层析柱中, 用 100ml 苯淋洗, 弃去先收集的 20ml 淋洗液, 收集淋洗液转入 K·D 浓缩器中浓缩至 2—5ml, 待色谱检测。

### 3. 水样的测定

取水样 50—200ml 置于 500ml 分液漏斗中, 分两次分别加入三氯甲烷 50、100ml, 振荡 1min, 待分层后弃水层, 收集氯仿层, 过无水硫酸钠柱, 转入 K·D 浓缩器中浓缩至 2ml, 待色谱检测。

### 4. 气相色谱条件

仪器 SP-501 型气相色谱仪

检测器 双火焰光度检测器

色谱柱 3% SE-30/Chromosorb W  
(AW DMCS) 60—80 目

柱温 205°C

检测器温度 250°C

汽化室温度 250°C

载气 3kg/cm<sup>2</sup>

纸速 5mm/min

滞留时间 1min 58s

仪器最小检知量  $4 \times 10^{-11}g$

最小检知浓度 鱼样 10g, 定容 2ml, 进样量 5 $\mu$ l 为 0.0016ppm, 水样 100ml, 定容 2ml, 进样量 10 $\mu$ l 时为 0.0001ppm。

### 5. 标准曲线的绘制

配制 0.5—10ng/ml 杀螟松标准溶液, 分别进样 1 $\mu$ l, 进行气相色谱测定, 测定对应的峰高, 绘出标准曲线。用标准曲线再将样品用气相色谱法定量, 将测定中的峰高转换为重量计算杀螟松的残留量(见图 1)。

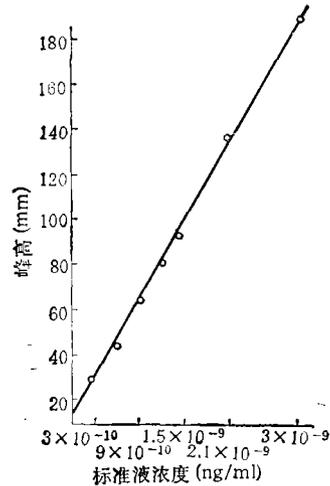


图 1 杀螟松标准曲线

### 6. 回收率的测定

取未经杀螟松处理的鱼样和水样, 分别加入已知的标准液, 平衡 24 小时后, 按上述分析步骤测定其回收率。添加浓度相当于样品含量的 0.1、0.5、1 $\mu$ g/g 与 0.1、0.05、0.01 $\mu$ g/L, 测定结果, 回收率在 84.8%—110% 之间, 符合农药残留分析要求(见表 1)。

## 三、结果和讨论

### 1. 杀螟松对稻田鱼类的毒性

按常规用量每亩使用有效剂量为 37.5g

表 1 回收率测定结果

样品	添加浓度 ( $\mu$ g/g)	平均测值 ( $\mu$ g/g)	回收率幅度 (%)	平均回收率 (%)	标准差 (S)	变异系数 (CV%)
鱼	1	0.889	84.8—93	88.90	$\pm 4.10$	4.61
	0.5	0.509	90—108	101.38	$\pm 8.06$	7.95
	0.1	0.096	89.1—100	95.61	$\pm 5.76$	8.59
水	0.1*	0.094*	89—98	94.00	$\pm 4.58$	4.87
	0.05	0.049	94—98	96.03	$\pm 1.41$	1.47
	0.01	0.0099	92—110	99.00	$\pm 9.64$	9.74

\* 单位为  $\mu$ g/L.

表 2 杀螟松在不同鱼

鱼 种	草 鱼						草		
	0.05			0.1			1		
	水	鱼	浓缩系数	水	鱼	浓缩系数	水	鱼	浓缩系数
浓度(ppm)									
检测值(ppm)									
处理间隔时间(h)									
2	0.0489	0.600	12.56	0.0781	1.348	17.26	0.915	1.581	1.73
8	0.0394	1.522	38.63	0.0652	4.000	61.35	0.820	2.015	2.46
24	0.0720	0.730	排除	0.104	2.920	排除	0.843	0.962	排除

的 50% 杀螟松乳剂。喷雾后,观察 2、3、12、24、48、72 小时,200 尾鱼无一死亡;使用每亩有效剂量为 50g 的 50% 杀螟松乳剂,48 小时死亡 2 尾,死亡率占 1%。在新都、犍为、宜宾、乐至、南充等市县的 500 亩养鱼稻田药剂试验中,按常规用量 25—50 g/亩喷药,稻田中鱼类均无死亡。因此杀螟松农药在养鱼稻田中使用对鱼类是安全的。

2. 杀螟松在鱼体中的浓缩和累积 (结果见表 2)

(1) 不同鱼类品种用同一浓度处理时,在不同间隔期取样检测,随着水体中杀螟松含量减少,鱼体中含量增加,表现出鱼体对水体中杀螟松的吸收浓缩和累积<sup>[1]</sup>。

(2) 同一品种的鱼体生活在被杀螟松污染的水体中,随着水中杀螟松残留量的增高,鱼体中的残留量也相应增加,但浓缩系数(浓缩系数 = 鱼体中杀螟松的含量 ÷ 水中杀螟松的含量)并非随水中残留量的增加而无限递增,达到一定程度时则表现为递减。如草鱼在含量为 0.05ppm 与 0.1ppm 杀螟松的水中,2 小时其浓缩系数分别为 12.56 与 17.26。经 8 小时后检测,则浓缩系数增高至 38.63 与 61.35。当水中浓度增加至 1ppm 与 2ppm 时,鱼中杀螟松含量虽然增到 2.015 与 3.234 ppm,但其浓缩系数仅 2.46 与 2.10,这与有关资料所报道的鱼体对农药(六六六)的富集研究结果相一致<sup>[2]</sup>。

(3) 不同品种鱼类生活在杀螟松含量相同的水体中,在相同的间隔时间内取样检测表明: 鱼和水中杀螟松残留量均不相同。这是由于鱼类品种的不同,其形态、取食与栖居习性,体内脂肪含量分布等差异,因此杀螟松在它们体内的富集程度也不同。经 24 小时检测表明,鱼体中残留量下降,水中杀螟松虽自然消解一部分,但水中杀螟松残留量却反而增高。这是鱼体向水中排除杀螟松所致。此时已表现出由浓缩转向排除为主的趋势,至于鱼体对杀螟松的浓缩和排除的动态平衡尚待深入研究。

3. 杀螟松在稻田水和土壤中的消解

稻田喷施杀螟松 500 倍稀释液,在非流水性情况下,杀螟松在稻田水和土壤中的消解速度很快(见表 3)。在水中尤快,药后一天消解率达 86.6%,三天消解率达 98.05%,以后逐渐减慢,至第九天已消解 99.64%。在土壤中由于喷药后,前期(一天)药液沉降,以土壤吸附过程为主,仅消解 14.78%,以后主要表现为药剂在土壤中的化学和生物降解,消解速度很快,至第 9 天已消解 95.03%<sup>[3]</sup>。根据残留经验公式计算得:

$$Y_{\pm} = 2.7897e^{-0.2053x}$$

与

$$Y_{\pm} = 2.9404e^{-0.7470x}$$

再得出杀螟松在水中半衰期约 1 天,在土壤半衰期约 2 天,因此有利于稻田不同水平,

## 种的浓缩和排除

鱼			鲫 鱼						鲤 鱼					
2			1			2			1			2		
水	鱼	浓缩系数												
1.812	2.851	1.57	0.824	3.981	4.83	1.820	5.612	3.08	0.651	2.960	4.55	1.225	5.442	4.44
1.539	3.234	2.10	0.605	4.674	7.73	1.239	7.510	6.06	0.533	4.018	7.58	1.060	7.085	6.68
1.781	2.091	排除	0.771	2.586	排除	1.523	6.361	排除	0.632	3.270	排除	1.741	5.825	排除

表 3 杀螟松在稻田土壤和水中的消解

喷药间隔 (d)	田 水		土 壤	
	残留量 (ppm)	消解率 (%)	残留量 (ppm)	消解率 (%)
0	0.973		0.302	
1	0.134	86.23	0.256	14.78
3	0.019	98.05	0.140	54.55
5	0.015	98.46	0.054	82.02
7	0.0098	98.99	0.030	90.21
9	0.0035	99.64	0.015	95.03

表 4 杀螟松从稻田鱼体中排除动态

药后取样时间 (h)	2		8		24		72		120		148	
	间隔时间 (d)		0		1		3		5		7	
样品名称	水	鱼	水	鱼	水	鱼	水	鱼	水	鱼	水	鱼
残留量 (ppm)	0.385	1.251	0.346	2.531	0.064	1.753	0.027	0.331	0.016	0.089	0.0088	0.045
消解率 (%)					81.18	30.74	92.20	95.38	95.38	96.48	97.46	98.22

不同栖居和生活习性的鱼类鱼体中农药的排除。

## 4. 杀螟松从鱼体中的排除

在养鱼稻田按常规用量, 喷施 50% 杀螟松乳剂, 有效剂量为 37.5 g/亩, 800 倍稀释液, 检测稻田幼鱼中杀螟松残留量, 以研究杀螟松从鱼体中排除动态(见表 4、图 2)。结果表明, 稻田喷施杀螟松后, 污染稻田水体的农药一部分被稻田中鱼体所吸收, 鱼体对农药的吸收非常迅速, 因此前期表现出对杀螟松

的浓缩。由于自然光照、水解、微生物分解以及药剂本身的挥发等因素, 水体中药剂消解非常迅速, 因此 24 小时时已表现为鱼体中杀螟松残留量的下降, 杀螟松从鱼体中的消解和排除。这种趋势与室内投药试验相一致。从残留曲线图及残留曲线经验公式, 得出排除期间杀螟松的半衰期近 2 天。

## 5. 杀螟松在成鱼中的分布

杀螟松在鱼肉和内脏中的残留量具有一定的差异(见表 5), 鱼在受杀螟松污染的水

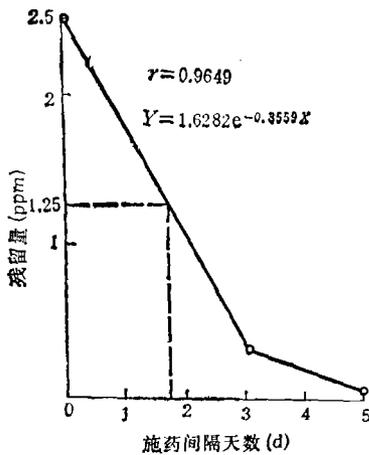


图2 杀螟松在鱼体中消解排除曲线

体中,经 8 小时检测,鱼内脏的残留量高于鱼肉,浓缩系数也高于鱼肉,表明鱼内脏较鱼肉更易富集杀螟松。

6. 污染鱼体的净化

净化试验结果(见表 6)表明,在自然环境中,杀螟松在水体和鱼体中消解排除速度

很快。将不同污染程度的鱼投入到不含农药的清水中,每日换水一次或流水养殖,则更可加速鱼体中农药的消解排除,鱼体中农药残留量经数天后会明显减少,逐渐消失而达到对鱼体净化的目的。

7. 杀螟松在稻米和鱼中的最终残留量

在宜宾、乐至、南充、新都、犍为等市县的 500 亩养鱼稻田中,一季水稻使用有效剂量为 37.5--50g/亩的 50% 杀螟松乳剂,共 1--3 次,抽鱼样的同时,抽样检测该养鱼稻田的糙米糠中杀螟松的残留量。鱼、米、糠各 100 份样品的检测结果:糙米为未检出~0.027ppm,糠含量~0.077ppm,鱼肉未检出~0.037ppm。根据我国杀螟松在糙米中最高允许残留标准为 0.2ppm 的规定,参照日本鱼肉中最高允许残留量为 0.05ppm,稻田按常规使用杀螟松后,养鱼稻田所收获的鱼和糙米均不会影响安全食用。

杀螟松在鱼体中不易造成持久性的生物

表 5 杀螟松在鱼肉和内脏中的分布

水体 (ppm)	鲤 鱼				鲫 鱼				草 鱼			
	鱼 肉		内 脏		鱼 肉		内 脏		鱼 肉		内 脏	
	含量 (ppm)	浓缩系数	含量 (ppm)	浓缩系数	含量 (ppm)	浓缩系数	含量 (ppm)	浓缩系数	含量 (ppm)	浓缩系数	含量 (ppm)	浓缩系数
0.336	15.21	52.95	65.11	188.18	19.38	56.01	68.21	197.13	12.11	35.00	25.31	73.16

表 6 成鱼在净化过程中残留量检测结果 ppm

间隔时间 (h)	鱼种	鲤 鱼				鲫 鱼				草 鱼			
		鱼 肉		排 除 率 (%)		鱼 肉		排 除 率 (%)		鱼 肉		排 除 率 (%)	
		原始量 (ppm)	排除率 (%)										
		24.815		25.827		26.315		28.210		18.513		20.007	
1		14.915	39.90	16.018	37.98	16.575	37.24	18.120	35.77	12.001	35.18	13.015	34.95
3		4.510	81.85	4.785	81.47	5.003	80.99	5.860	79.23	3.212	82.65	3.813	80.94
5		0.713	97.13	0.815	96.84	0.850	96.77	0.880	96.88	0.0705	99.62	0.0751	99.64
7		0.031	98.75	0.041	98.41	0.043	98.37	0.048	99.83	0.0100	99.94	0.0150	99.92

累积, 由于鱼体对杀螟松的吸收和排除都很迅速. 因为它在鱼体内的累积与水体中含量极为密切, 只要控制水体中药液的浓度, 就可以排除杀螟松对鱼体的污染.

鱼体在污染的环境中吸收杀螟松, 而离开污染源后能迅速的排除. 为了既保持药效又防止或减轻杀螟松对水生态环境的影响, 应加强对养鱼稻田的管理. 一旦发现鱼体被杀螟松污染, 即转移至清水中作短期饲养, 可降低其体内残留量, 起到消除或减轻危害的作用.

## 参 考 文 献

- [1] Johnson, D. W., "Pesticide residues in fish" in *Environmental Pollution by pesticides*, pp. 181—212, Edwards C. A. Ed. Plenum-Press, London, 1973.
- [2] Matsumura F., "Absorption, accumulation, and elimination of Pesticides by aquatic organisms" in *Pesticides in aquatic Environments* pp. 77—106. Khan M. A. Q. Ed. Plenum Press, New York and London, 1977.
- [3] 楼根林等, 农业环境保护(4)10, (1987).

(收稿日期: 1987年12月28日)

## 上海市政下水道排放标准中镉最大允许浓度的研究\*

陈 勃 气

(上海市环境监测中心)

开展城市下水排放标准的研究对加速城市建设, 促进城市下水系统的科学管理, 更好地发挥城市下水系统的环境效益、经济效益和社会效益有着重要意义.

镉是矿山、机器制造、仪表制造和化工等工业的污水中的主要污染物, 国内外对其在下水道系统危害的研究报道不多. 本文结合上海下水道系统的情况对镉进行了一些研究.

### 一、材料与方 法

#### 1. 材料

活性污泥取自彭浦公房和曹杨两污水处理厂. 污泥的理化特性列于表 1.

污染物是硫酸镉( $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), 为白色单斜晶, 溶于水的物质.

#### 2. 相对抑制率试验

在数只 500ml 的三角烧瓶里放 COD 浓

表 1 活性污泥的理化特性

采样地点	N(%)	P(%)	K(%)	VSS(%)	Cd(mg/kg 干重)
彭浦公房污水厂	5.1	0.96	0.04	66.51	0.15—0.21
曹杨污水厂	3.59	0.875	0.079	72.76	0.093—1.25

\* 本文是作者 1985 年前在上海排水处污水监测站工作的试验工作总结.

that PSB is suitable to high load treatment. In this investigation, the principle and method for treating effluence of PSB stage has been considered. (See pp. 16—19).

#### Major Bacterial Populations and Their Function in Printing-Dyeing Wastewater Treatment System

Zhang E and Sheng Lingling (Yunnan Institute of Microbiology, Kunming)

This paper deals with an investigation of the bacteria populations which were isolated from activated sludge from wastewater of the Yunnan Printing-Dyeing Mill and had the function of purifying wastewater. 75 strains of bacteria, 5 strains of actinomyces and 2 strains of fungi were isolated, and identified to genus, 14 genera in total, among which some strains of *Pseudomonas*, *Zoogloca* and *Flavobacterium* were predominant. *C2s* (*Proteus* sp.) has strongly decolorizing effect on the wastewater containing azo dyes, when it is used simultaneously with activated sludge, decolorizing rate can reach above 90%. (See pp. 20—24)

#### Effects of Simulated Acid Rain on Growth of Tomato (*Lycopersicon esculentum*)

Chen Yugu et al. (Chengdu Institute of Biology, Academia Sinica, Chengdu, Sichuan Province)

Results of the experiment showed that growth of tomato (*Lycopersicon esculentum*) could be affected by simulated acid rain in two soils (fluviogenic soil and acid yellow soil). The pH values of the simulated acid rain were 4.5, 3.5, 2.5 and 1.6 (ck) respectively. There appeared visible injurious symptoms (chlorosis and necroses) on the leaves of tomato after the simulated rain of pH 2.5 was sprayed. However, at pH 4.5, the symptoms were slight. Owing to increases of acidity of 4.5, 3.5 and 2.5, the fresh of tomato fruit weighed decreasingly by 13.8%, 34% and 38.2% in fluviogenic soil respectively and 3.5% (pH 4.5) and 28.8% (pH 2.5) in acid yellow soil. (See pp. 24—28)

#### Accumulation and Depletion of the Pesticide Fenitrothion in Fish Sampled from Paddy Field

Lou Genlin, Zhang Zhongjun et al. (Institute of Plant Protection, Sichuan Academy of Agriculture, Chengdu)

The behavior of fenitrothion in the aquatic ecosystem of paddy field was presented in this paper. Field experiment was performed during 1986—1987 near Chengdu City. The results showed that the pesticide was absorbed moderately by fish in 24 hours and decreased rapidly after

one day. Half-life (HF<sub>50</sub>) of it was about two days. Residue of fenitrothion in fish viscera was more than in fish meat. The pesticide residue in fish will thus be depleted as the polluted fish is short-termly cultured in clean water. (See pp. 28—33)

#### A Research on the Discharge Standard of Maximum Permissible Concentration of Cadmium in Shanghai Sewerage System

Chen Boqi (Shanghai Municipal Centre of Environmental Monitoring, Shanghai)

By simulated tests of activated sludge process with toxicant cadmium (Cd) in the laboratory, the results showed that to a certain concentration of Cd, biological treatment of wastewater was gradually depressed as its concentrations increased. Cd residue in effluent increased as its concentration in influent got high, and decreased as sustained time of sludge increased. Cd concentration in mixed liquid had not a tangible impact on sludge in second sedimentation tank. Based on the results, the author offered a proposal for reviewing the discharge standard of maximum permissible concentration of Cd in Shanghai sewerage system (See pp. 33—37)

#### Studies on Treatment of Beiyin Smelter Process Effluent and Its Utilization

Ni Dong (Beijing Design-Research Institute of Non-ferrous Metallurgy, Beijing)

Beiyin Smelter is a large-scale copper smelter built in early 1950s. The metallurgical gas from the Smelter is utilized to produce sulphuric acid and other products. The waste process effluents contain a lot of acid, arsenic, copper, bismuth, lead, selenium and mercury etc, which are mainly concentrated in the effluents obtained from scrubbing of acidmaking gas. The acidic effluent with a high content of arsenic and copper is not only very harmful to the lower reaches of the river, but also causes big loss of valuable material.

It is showed through studies that the sulphide agent (sodium sulphhydrate and sodium sulphide solution of S<sup>2-</sup>-containing waste solution), in the presence of acid, can be directly added to precipitate mercury, copper and arsenic in the form of sulfides for recovery, also the impurities, such as lead and dust etc in the acidic effluents are settled down efficiently, so that the acidic effluents after treated, can be utilized too, for instance, for making phosphate fertilizer.

It is indicated that by use of the multi-stage sulfidization process, copper and arsenic etc could be separated from the precipitate for recovery or storage. By adoption of a new equipment for sulfidizing and mixing reaction