

灭幼脲 III 号杀虫剂在大白菜和土壤中持久性及残留的研究*

莫 汉 宏 安 凤 春

(中国科学院生态环境研究中心)

周振惠 徐正茵 翁朝联

(中国科学院上海昆虫研究所)

毕望富 邓文红 李登珍 李燕男

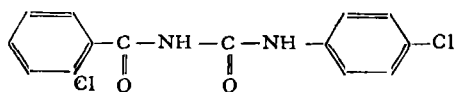
(北京林业大学生物中心)

摘要 本文报道灭幼脲 III 号杀虫剂在大白菜和土壤中的残留试验结果。经在南北两地连续两年的田间试验表明,灭幼脲 III 号属非持久性农药,在作物和土壤中都较快地消失,在大白菜上的半衰期为 3.8—14.0d,在土壤中为 8.8—27.0d,用 25% 灭幼脲 III 号胶悬剂稀释 2500 倍,每亩每次按常规用药 10g 或加倍药量 20g(有效成分)施药,喷施 2 或 3 次,距最后一次施药三周时,灭幼脲 III 号杀虫剂在大白菜的最大残留量为 2.67ppm,在土壤中为 13.81ppm。建议该农药在大白菜上的最高允许残留量(MRL)为 3ppm,安全间隔期为 21d。

关键词 农药;灭幼脲 III 号;残留;中国大白菜;土壤。

七十年代初期发现苯甲酰苯脲类化合物具有选择杀虫活性,从而在探索新的选择杀虫活性的化学基团上有了重要的突破。这类杀虫剂高效、低毒、作用机制特殊。它是一种胃毒剂,不被植物吸收,无内吸作用。其作用机制是阻碍 N-乙酰葡萄糖胺进入壳质链,破坏甲壳质的合成,从而影响昆虫脱皮、蛹化、或卵的孵化,终止昆虫的发育而导致死亡,因而这一类杀虫剂也称为几丁质生物合成抑制剂。

灭幼脲 III 号,又称苏脲 1 号、通脲 3 号或虫敌,是我国开发的苯甲酰苯脲类新型杀虫剂,其化学名称为 1-邻氯苯甲酰基-3-(对氯苯基)脲,化学结构式为:



该化合物于 1976 年由江苏师范学院合成,尽管已实现了工业化生产,并广泛用于防治森

林松毛虫、小麦粘虫及菜青虫等害虫,但其在生态环境中的物理化学行为,降解以及安全性评价的研究,在国内外都尚属空白^[1-4]。

本文属国家“七五”科技攻关项目“灭幼脲 III 号杀虫剂的环境毒理学和降解研究”的部分工作。这里报道该农药在大白菜和土壤中,连续两年在南北两地大田残留试验的结果,描述了该农药在作物和土壤环境中的持久性及残留状况,并提出其在大白菜上最大允许残留量(MRL)和安全间隔期的建议标准。

一、实验方法

(一) 残留试验方案设计

本试验严格按照我国农药注册登记规定中残留试验的要求,分别在北京和上海两地连续进行了两年试验,其试验方案设计如下。

* 国家“七五”科技攻关项目“灭幼脲 III 号杀虫剂的环境毒理学和降解研究”的部分工作。

(1) 试验日期 第 1 次试验 1988 年 9—12 月, 第 2 次试验 1989 年 9—12 月。

(2) 试验地点 北京市清河镇, 上海市崇明县陈家镇。

(3) 试验作物 大白菜。

(4) 农药剂型 灭幼脲 III 号 25% 胶悬剂(吉林省通化市农药厂)。

(5) 试验区设计 本试验在每一个试验地点均分 A、B、C、D、E、F 和 G 共 7 个小区进行, 每个小区面积不小于 30m²。A 和 B 区分别为农药在大白菜和土壤中消失动态试验区; C、D、E 和 F 为不同施药量及施药次数对农药残留影响的试验区; G 为不施药的对照区。每区设两个重复, 试验方案如表 1 所示。按表 1 要求定期喷药, 药剂用水稀释 2500 倍, 定期随机多点采集菜叶和土壤样品进行分析。每次采集大白菜 5—10 株 (约 2—7 kg)、土壤 500g。

表 1 残留试验方案

试验小区	面积 (m ²)	施药量 (g/亩, 次)	施药次数	试验项目
A	2×30	20	1	农药在大白菜上的消失动态
B	2×30	20	1	农药在土壤中的消失动态
C	2×30	10	3	在不同施药量和次数时, 农药在大白菜和土壤中的残留
D	2×30	10	2	
E	2×30	20	3	
F	2×30	20	2	
G	30	0	0	对照试验

(二) 测定方法

1. 样品的提取

(1) 大白菜 样品经剪碎后称取 100g, 分别用 250 和 150ml 二氯甲烷, 在康氏振荡器上振荡 1.5h, 收集提取液, 加入 20g 无水硫酸钠干燥后浓缩至干, 并用甲醇定容至 1ml, 或大白菜样品经用二氯甲烷组织捣碎提取后, 用硅胶净化, 二氯甲烷淋洗。

(2) 土壤 土壤阴干后压碎, 过 40 目筛, 存放于 -20℃ 冰箱内备用。称取上述土样 20—50g 于 250ml 具塞锥形瓶内, 分别用 60 和 40 ml 丙酮或二氯甲烷振荡提取两次, 每次 1h, 合并提取液, 用无水硫酸钠干燥, 浓缩至干, 以下操作与菜相同。

2. 色谱分析

高压液相色谱法分析灭幼脲 III 号的含量。采用日本岛津公司 LC-3A 高压液相色谱仪, 254nm 紫外检测器, ZORBAX-C8 或 YWG-C18 色谱柱。流动相: 甲醇/水 (80/20), 外标法定量。

3. 回收率与检测极限

灭幼脲 III 号杀虫剂在大白菜和土壤中的回收率分别为 88—95% 和 86—97% (0.1~1.0ppm), 最低检出浓度为 0.01ppm。

二、结果与讨论

1. 灭幼脲 III 号杀虫剂在大白菜上的消解动态

经在南北两地连续两年的田间试验, 灭幼脲 III 号杀虫剂在大白菜上消解动态的试验结果如表 2 及图 1 所示。对数据进行回归

表 2 灭幼脲 III 号杀虫剂在大白菜上的消解动态 (ppm)

地点	年份	采 样 时 间 (d)																
		0	1	3	5	6	7	9	14	16	19	21	22	23	28	29	30	37
北京	1988*	20.10					16.20		13.00		9.00			5.02				
	1989	7.83	7.74		6.00				4.00			1.40		1.81				
上海	1988	31.87	22.78	12.30	9.12		5.10	3.17		0.44			0.41			0.24	ND**	
	1989	62.25		34.62		15.98		12.38	2.46			1.02			0.30		ND	

* 所测数据为外层菜叶残留量

** ND<0.01ppm

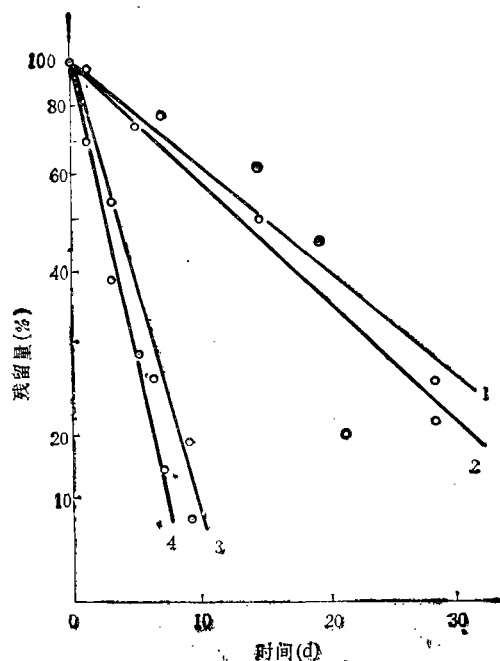


图 1 灭幼脲 III 号杀虫剂在大白菜上的消解动态
1. 北京 1988, $T_{1/2} = 14.0d$ 2. 北京 1989, $T_{1/2} = 13.2d$
3. 上海 1988, $T_{1/2} = 4.1d$ 4. 上海 1989, $T_{1/2} = 3.8d$

处理, 该农药在大白菜上的消解动态可用下述方程描述:

$$\text{北京 1988 年, } c = 22.34 \exp(-0.0496t), \\ T_{1/2} = 14.0d, r = -0.98$$

$$\text{1989 年, } c = 8.00 \exp(-0.0524t), \\ T_{1/2} = 13.2d, r = -0.99$$

$$\text{上海 1988 年, } c = 19.87 \exp(-0.1697t), \\ T_{1/2} = 4.1d, r = -0.96$$

$$\text{1989 年, } c = 54.59 \exp(-0.1845t), \\ T_{1/2} = 3.8d, r = -0.98$$

式中, c 为时间 $t(d)$ 时农药在大白菜上的残留量 (ppm).

上述结果表明, 灭幼脲 III 号杀虫剂在大白菜上消解的半衰期为 3.8—14.0d, 在南方的消解速度快于北方.

2. 灭幼脲 III 号杀虫剂在土壤中的消解动态

南北两试验地区土壤的主要物化特性为: 北京清河土有机质含量为 1.66%, pH 为

7.85, 物理性粘粒含 18.6%, 属砂壤土; 上海崇明土有机质含量为 3.14%, pH 为 6.40.

通过南北两地连续两年的田间试验, 灭幼脲 III 号杀虫剂在土壤中消解动态的试验结果如表 3 及图 2 所示. 对所得的数据进行回归处理, 获得如下关系式:

$$\text{北京 1988 年, } c = 0.35 \exp(-0.0256t), \\ T_{1/2} = 27.0d, r = -0.98$$

$$\text{1989 年, } c = 3.31 \exp(-0.0791t), \\ T_{1/2} = 8.8d, r = -0.97$$

$$\text{上海 1988 年, } c = 2.23 \exp(-0.0598t), \\ T_{1/2} = 11.6d, r = -0.98$$

$$\text{1989 年, } c = 16.88 \exp(-0.0634t), \\ T_{1/2} = 10.9d, r = -0.98$$

式中, c 为时间 $t(d)$ 时农药在土壤中的残留量 (ppm).

上述结果表明, 灭幼脲 III 号杀虫剂在土

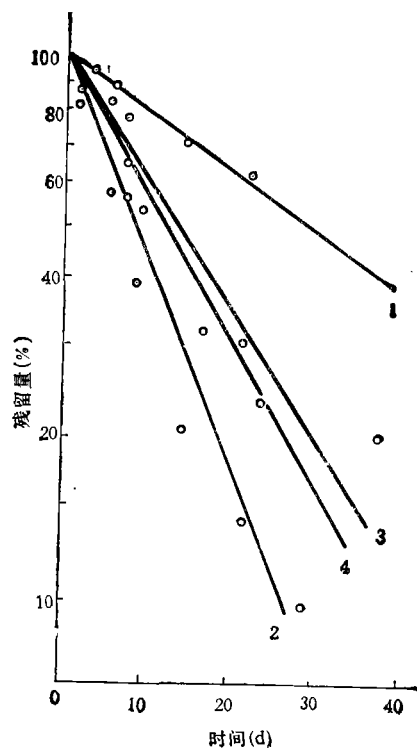


图 2 灭幼脲 III 号杀虫剂在土壤中的消解动态
1. 北京 1988, $T_{1/2} = 27.0d$ 2. 北京 1989, $T_{1/2} = 8.8d$
3. 上海 1988, $T_{1/2} = 11.6d$ 4. 上海 1989, $T_{1/2} = 10.9d$

表3 灭幼脲 III 号杀虫剂在土壤中的消解动态 (ppm)

时间 (d)	地点 次数	北 京		上 海	
		I	II	I	II
0		0.36	3.70	2.57	15.31
1		0.34	3.07	2.12	
3		0.33	3.05		
5		0.31	2.99	1.45	
7		0.27		1.39	12.77
8			1.40		
9				1.30	9.35
14		0.24	0.74	0.81	
16					
21		0.21	0.50		4.26
23				0.61	
28			0.36		
35			0.28		
37				0.49	
42			0.26		
44				0.49	
49			0.32		
56			0.28		
63					3.48
71				0.30	
79				0.23	
90					1.62
93				0.26	

壤中的半衰期为 8.8—27.0d。比较两地两年的试验结果,除在北方第一年试验所得的半衰期较长外,其余的均差异不大,即半衰期在 10d 左右。在北方地区两年试验结果差异较大的原因,与当时试验的时间及气候等因素有关。第二年试验较之第一年早一个半月进行,气温较高,且有降雨,在高温潮湿的土壤环境中微生物活动能力加强,因而农药在土壤中消解较快。灭幼脲 III 号与灭幼脲 I 号(或称除虫脲)在作物和土壤中的消解动态是很相似的,均属于半衰期小于 3 个月的低残留农药^[5-8]。

3. 灭幼脲 III 号杀虫剂在大白菜上的残留

在 C、D、E 和 F 四个小区分别按推荐药

量 10g a.i./mu 与加倍药量 20 g a.i./亩于喷洒 2 或 3 次后,定期检测大白菜中灭幼脲 III 号的残留量,结果如表 4 所示。南北两地连续两年田间试验的结果表明,在上述试验条件施完药后,一周时在大白菜上的残留量为 0.83—11.78 ppm,二周时为 0.43—3.28 ppm,三周时为 0.16—2.67 ppm,四周时为 0.04—1.78ppm。

4. 灭幼脲 III 号杀虫剂在土壤中的残留

在 C、D、E 和 F 区进行农药在大白菜中残留试验的同时,定期采集土壤样品检测灭幼脲 III 号的残留量,南北两地连续两年的试验结果如表 5 所示。结果表明,当按推荐药量 10g a.i./亩和加倍药量 20g a.i./亩,向大白菜上施药 2 或 3 次,施药间隔为 15 d。施完药一周时,灭幼脲 III 号在土壤中的残留量为 < 0.01—30.01 ppm,二周时为 < 0.01—18.56 ppm,三周时为 < 0.01—13.81ppm。在南方试验区的农药残留量均高于北方地区,且农药在土壤中的滞留期也较长,二个月时灭幼脲 III 号在南方土壤中的残留量可检测到 0.63—1.21ppm,三个月时仍可达 0.40—1.11 ppm。这与南方地区的土壤偏酸性 (pH 为 6.4),北方地区的土壤偏碱性(pH 为 7.85)有关。灭幼脲 III 号的分子结构决定其降解受 pH 影响较为明显,在碱性条件下有利于该农药的降解。

5. 最高允许残留量与安全间隔期

按照下述三种方法分别求取灭幼脲 III 号杀虫剂在大白菜上的最高允许残留量 (MRL)。

(1) 根据毒性试验,按下式计算 MRL 值:

$$MRL = \frac{ADI \times W}{F \times C} = \frac{E/S \times W}{F \times C}$$

式中, E——最大无作用剂量,为 125 mg/kg*;

* 吉林省卫生防疫站等,灭幼脲 III 号杀虫剂毒性研究技术鉴定报告(1984)。

表 4 灭幼脲 III 号杀虫剂在大白菜上的残留 (ppm)

试验地点	试验次数	试验区	施药量 (g/亩, 次)	施药次数	采 样 时 间 (d)								
					0	7	10	14	21	28	35	42	49
北 京	I	C	10	3	1.49	1.32		0.93	0.65				
		D	10	2	1.26	0.98		0.66	0.45				
		E	20	3	1.75	1.31		1.07	0.73				
		F	20	2	1.41	0.93		0.88	0.68				
	II	C	10	3	2.41	0.83		0.43	0.17	0.04			
		D	10	2	2.02	1.00		0.62	0.16	0.07			
		E	20	3	7.93		2.64	0.78	0.36	0.07			
		F	20	2	3.31		1.12	0.91	0.65	0.11			
上 海	I	D	10	2	23.36	3.77		0.69	0.25	0.21	0.09	ND*	
		E	20	3	4.26	1.36		0.49	0.38	0.24	0.22	0.18	ND
	II	C	10	3	21.70			2.44	0.76	0.20	ND		
		D	10	2	32.51	4.60		2.30	0.20	ND			
		E	20	3	47.50	7.23		2.25	2.67	1.78	0.20	ND	
		F	20	2	48.40	11.78		3.28	0.73	0.43	ND		

* ND<0.01ppm

表 5 灭幼脲 III 号杀虫剂在土壤中的残留 (ppm)

试验地点	试验次数	施药量 (g/亩,次)	施药次数	采 样 时 间 (d)													
				0	7	10	14	21	28	35	42	49	56	63	77	83	90
北 京	C	10	3	0.01	ND		ND	ND									
	D	10	2	0.01	ND		ND	ND									
	E	20	3	0.02	ND		ND	ND									
	F	20	2	0.02	ND		ND	ND									
	C	10	3	0.10		0.07	0.04	0.01	ND*								
	D	10	2	0.03		0.02	0.01	ND	ND								
	E	20	3	0.20		0.13	0.09	0.05	0.02								
	F	20	2	0.06		0.03	0.02	ND	ND								
上 海	D	10	2	4.56			1.02	0.71		0.69		0.72	0.71	0.63	0.60		0.40
	E	20	3	4.87			1.62		1.36		1.31			1.21			1.11
	C	10	3	43.06			9.08	7.59		3.37						1.81	
	E	20	3	42.75			13.51	11.61		7.65					3.44		
	F	20	2	40.52			18.56	13.81		10.29		2.81				1.89	

S——安全系数,选择 S 为 100;

ADI——每日允许摄入量,为 1.25mg/

kg 体重;

W——平均人体重量,为 65kg;

F——每人每日食品摄入总量,为 1.21 kg;

C——食品因子,蔬菜在食品总量中所占的比例,为 41%。

据此,

$$\text{MRL} = \frac{125/100 \times 65}{1.21 \times 0.41} = 163.8(\text{mg/kg})$$

按毒性试验数据计算得出灭幼脲 III 号在大白菜上的最高允许残留量为 163.8 mg/kg。从环境保护的角度上来说,这个数值在实际上是不允许的。

(2) 参照除虫脲 (Diflubenzuron) 的毒性来制订灭幼脲 III 号的 MRL 值。

除虫脲与灭幼脲 III 号同是苯甲酰苯脲类化合物,而且化学结构十分相似。对大鼠经口 LD_{50} 除虫脲为 4600mg/kg,灭幼脲 III 号为 10,000mg/kg,后者的毒性较前者约低 1 倍。FAO/WHO 制订的除虫脲的 ADI 值为 0.004mg/kg,参照此值,灭幼脲 III 号的 ADI 值可定为 0.009mg/kg。按上式计算,灭幼脲 III 号在大白菜上的 MRL 值为 1.18 mg/kg。

(3) 从农药在作物上的实际最高残留量制订灭幼脲 III 号的 MRL 值。

在南北两地连续两年田间残留试验的结果表明,当每亩每次施用灭幼脲 III 号 10 或 20g(有效成分),施药 2—3 次,在距施药后的 0、7、14、21 和 28d 时,灭幼脲 III 号杀虫剂在大白菜上的最高残留量分别为 48.40、11.78、3.28、2.67 和 1.81ppm,上述数据均比从毒性试验中计算得到的 MRL 值 163.8mg/kg 低,而又高于或略高于参照除虫脲毒性制订的灭幼脲 III 号的 MRL 值 (1.18ppm)。为减小农药对人体的危害,灭幼脲 III 号杀虫剂在大白菜上的临时最大残留限量,建议可定为 3ppm,安全间隔期为 21d,此时安全系数已大于 5000 倍。

三、结 语

1. 南北两地连续两年的大田残留试验表

明,灭幼脲 III 号杀虫剂属非持久性农药,在作物和土壤中都较快地消解,分解速度前期较快,后期较慢。在大白菜上的半衰期,前期时为 3.8—14.0d,在土壤中为 8.8—27.0d。在作物整个生长过程中的半衰期,在大白菜上通常为 3—7d,但有时长达 21d,在土壤中可长达 18—56d。

2. 以推荐药量 10g a.i./mu 或加倍药量 20g a. i./mu 施药 2—3 次,三周后灭幼脲 III 号在大白菜上的最大残留量为 2.67ppm。建议该农药在大白菜上的 MRL 值可定为 3ppm,安全间隔期为 21d。

3. 按上述条件施药,三周后在土壤中检测到灭幼脲 III 号的最高残留量为 13.81 ppm,三个月时仍可达 1.11ppm。因此,该农药对某些地区土壤环境的污染,仍是值得注意的一个环境问题。

致谢 本项研究由化工部科技司下达,在工作过程中得到化工部科技司赵中华同志、化工部科技研究总院李金良同志以及吉林省通化农药厂的大力协助与支持,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 陆忠娥等,农药,20(6),23(1981).
- [2] 孙金钟等,农药,21(1),60(1982).
- [3] 陆鼎一等,农药,22(5),24(1983).
- [4] 陈克潜等,农药,23(2),23(1984).
- [5] Metcalf R L, et al., *J. Agr. Food Chem.*, **24**, 140 (1976).
- [6] Schaefer C H, et al., *J. Agr. Food Chem.*, **25**, 1026 (1977).
- [7] Bull D L, et al., *J. Agr. Food Chem.*, **26**, 515 (1978).
- [8] Chapman R A, et al., *J. Environmental Sci. Health*, B2(5), 489 (1985).

(收稿日期: 1991 年 4 月 24 日)

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

complete set of wastewater treating method by plants all the year round.

Key Words: artificial substratum, soilless cultivation, filtrate wastewater, *Ipomoea aquatica* Forsk, biopurification.

Removal of Pollutants in Sewage by Slow Rate Infiltration Land Treatment. Cai Siyi, Zheng Zhenhua, Lu Hua, Yang Hong (Institute of Agro-Environmental Protection, Ministry of Agriculture, Tianjin): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(4), 1991, pp. 52—56

This paper discusses the efficiency of the removal of pollutants from sewage with slow rate infiltration land treatment at different conditions including sewage qualities and quantities as well as plant species growing in the treating land. Compared with other treatment techniques, this method was found to be more effective.

Key Words: slow rate infiltration, land treatment, sewage, pollutants.

Study on the Design Parameters for Slow Rate Land Treatment. Lui Zhonghan (Yunnan Institute of Environmental Science, Kunming): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(4), 1991, pp. 57—61

The main design parameters of slow rate land treatment are hydraulic loading rate, constituent loading rates, application frequency and depth of water applied. As SR systems share better capability of deleting organic contaminants and the organic contaminant contents of municipal wastewater are far below the loading rates of SR system, the design parameters of SR system will be dominated by nitrogen concentration of wastewater. Under Kunming experimental conditions, 3.57g/m²·d of BOD₅ loading amount will not affect the process performance, however, nitrogen loading rate should not exceed 0.6—0.7g/m²·d. Hydraulic loading rate based on nitrogen limits is 3—6m/a. Under given allowable loading rates, the depth of applied water should be less than 7cm and the intervals between applications range from 4 to 5 days.

Key Words: land treatment, hydraulic loading rate.

Recent Advances in Dyeing Wastewater Treatment. Wang Kaimin Jin Zhijun (Engineering Institute of the Ministry of Textile Industry): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(4), 1991, pp. 62—67

Advances of the techniques in dyeing Wastewater treatment in recent years lies mainly in two aspects: improvement of biological processes, and development of new wastewater treatment chemicals. This paper presents the achievements during the Seventh Five-year Plan, most of which have already been tested by pilot experiments, and some of them have already had history of practical application. These include anaerobic aerobic bio-treatment

systems, bio-ferrous system, selection and application of fine varieties of decolouring bacteria and PVA degradation bacteria, new types of efficient coagulants, high voltage pulse electrolysis processes. All the techniques mentioned above, when applied to dyeing wastewater treatment, high treatment efficiency can be acquired: CODcr reduced by 70—90%, and colourity reduced by more than 70%.

Key Words: dyeing wastewater, biological treatment, chemical treatment, dominant species, sludge disposal.

Development of National Environmental Information System. Li Ya, Zhang Jiqiang (Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(4), 1991, pp. 68—72

"National Environmental Information System" (NEIS) was a National Key Project of the 7th 5-year Plan. The research background, methodology of the project as well as the structure, scale, main functions of NEIS and its further development objectives in the 8th 5-year Plan Period were described in this paper. The current situation of the information techniques was also outlined.

Key Words: National Environmental Information System.

A Study on Residues and Persistence of Insecticide 1-(4-Chlorophenyl)-3-(2-Chlorobenzoyl) Urea (CCU) in Chinese Cabbage and Soil. Mo Hanhong, An Fengchun (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica), Zhou Zhenhui, Xu Zhengyin, Weng Chaolian (Shanghai Institute of Entomology, Academia Sinica), Bi Wangfu, Deng Wenhong, Li Dengzhen, Li Yanning (Biology Center of Beijing Forestry University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(4), 1991, pp. 73—78

A study on the residues and persistence of insecticide 1-(4-chlorophenyl)-3-(2-chlorobenzoyl) urea (CCU), a chitin synthetase inhibitor, in Chinese cabbage and soil was carried out in northern and southern China during 1988 and 1989, respectively. The results in the study indicated that CCU could break down easily in plant and soil. The half-life values for CCU was 3.8—14.0 days in Chinese cabbage and 8.8—27.0 days in soil. The maximum level of CCU residues was 2.67 ppm in Chinese cabbage and 13.81 ppm in soil 21 days after the last application of the pesticide at the application rates of 150 or 300g a. i./hectare and with application frequencies of 2 or 3. 3ppm as the maximum residues level for CCU in Chinese cabbage and 21 days as the safety interval for the vegetable treated with CCU were recommended.

Key Words: residue, persistence, insecticide 1-(4-chlorophenyl)-3-(2-chlorobenzoyl) urea (CCU), Chinese cabbage, soil.

A Comparison of the Elemental Character-