

浓度的标准液以稳定柱子，待峰高平行后再测定样品会得较好的再现性。

8. 在用 1 升水添加 1 毫升农药-氯仿标准液测定回收率时，尽管氯仿在水中溶解度较低，但经充分振摇后，1 毫升氯仿标准液能完全溶于水中，所以必须严格控制添加量

在 1 毫升以下，如配成丙酮标准液则更好。

参 考 文 献

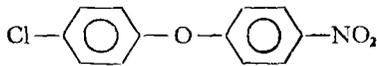
- [1] Briand Ripley et al., *JAOAC*, 57, 1033 (1974).
 [2] Aoki, Y., Takeda, M., Uchiyama, N., *JAOAC*, 58, 1286 (1975).

除 草 醚 在 土 壤 中 持 留 研 究

钱文恒 靳伟 李德平 徐瑞薇

(中国科学院南京土壤研究所)

除草醚 (Nitrofen)



是二苯醚类除草剂中主要品种，已广泛用于水稻田防除稗草、三稜等一年生杂草及一些藻类。目前，国内多数地区施用除草醚效果很好，有的防除杂草可达 95% 以上。除草醚较早在日本广泛推广施用，据统计 1974 年日本 96% 的水稻田施用 Nitrofen 和 CNP (草枯醚)。我国近年来除草醚的生产量也较大，占总除草剂的三分之一，年产约 5000 吨(以 25% 可湿性粉剂计算)。除草醚在我国除用于水稻田，还单独或与其它品种除草剂混合施用于旱田作物，如玉米、大豆、以及棉田等。

关于除草醚的田间持留及药效等，国内外已有较多报道。S. Kuwatsuka^[1] 等对除草醚在土壤中的持留、降解研究指出，除草醚在干旱条件下极稳定，持留期相当长，而在水田条件下易转化为对胺基衍生物失去除草活性。T. Yamada^[2] 等在日本 35 个地区稻田土壤中，对除草醚的残留进行了调查。结果表明，不同地区残留状况差异较大，且存在累积残留相当高(包括降解产物)。然而，过去

的研究对于除草醚在土壤中的持留、降解等行为仍不十分清楚，尤其针对不同土壤条件对持留的影响，所掌握的知识更有限。

本工作主要结合国内施用除草醚的特点，对不同土壤条件下的消失过程以及影响持留的主要因素进行初步研究，为合理施用，以及减少土壤污染提供依据。

材 料 和 方 法

土样：由京津等地区采集当年田间表层土 (0—20 公分)，风干后(湿度大约 10%)，过 2 毫米孔筛。四种典型土壤理化性质列于表 1。

除草醚在旱田条件下盆钵试验：用以上四种典型土壤作为供试土壤，为模拟旱作条件，称过筛土 500 克于磁盆钵中 (直径 15 厘米，高 8 厘米)，加入适量水，使保持湿度为最大持水量的 60% (即田间水容量)。加入含 40 微克/毫升除草醚的石油醚溶液 20 毫升。将土彻底拌均匀，放置室温下 (20—30℃)，每隔半月左右，定期测定盆钵土壤中除草醚含量。每份盆钵重复三次。

除草醚在淹水条件下培养试验：第一组试验，基本与旱田条件盆钵培养试验步骤相

表 1 四种典型土壤理化性质

土壤类型	采样地点	pH	有机质含量(%)	土壤组成%		阳离子交换量(mEq/100克)
				粘粒	砂粒	
褐土	北京延庆	7.9	0.589	2.53	42.4	11.80
潮土	北京周庄		0.834	9.12	39.6	7.42
沼泽土	天津宝坻	8.0	0.766	39.5	1.7	23.12
潮土	苏北射阳	8.0	0.511	11.07	4.6	10.83

同,但加入水量超过土壤表面 2 厘米。淹水条件,由于降解速度较快,每隔 3—5 天取样测定一次。

另一组试验,在 100 毫升锥形瓶中进行。每份样品称风干、过筛土 20 克,加入 40 微克/毫升浓度的除草醚甲醇溶液 1 毫升,此土壤浓度相当 2ppm。而后加入水使高出土层 2 厘米,室温下放置,定期测定土壤中残留量。每次重复三份样品。

土壤中除草醚的提取及色谱测定:方法参照 A. E. Smith^[3] 关于除草醚的测定。取土样 20 克于三角磨口瓶中,加入乙腈水溶液(乙腈:水 = 9:1) 50 毫升,在振荡机上振荡 1 小时,静置澄清,定量吸取上层清液 20 或 30 毫升,移入 250 毫升分液漏斗中。向漏斗中加入 20 毫升饱和硫酸钠水溶液及蒸馏水 100 毫升,用 25 毫升正己烷分两次再提取,合并正己烷提取液,经无水硫酸钠干燥除水,正己烷定容至 25 毫升。吸 2 微升注入气相色谱仪测定除草醚含量。气相色谱分析条件于下:北分 2305E 型色谱仪,装配氚放射源电子捕获检测器,玻璃色谱柱(2 米×3 毫米)装填 3% OV-17/80 目 Chromosor b W AW-DMCS。柱温,检测器温度,及进样器温度分别为 225℃、240℃ 及 300℃。高纯氮流量为 60 毫升/分。以上色谱条件下,除草醚保留时间为 2 分 10 秒,可与土壤中有有机氯农药残留很好分离。最低检测浓度为 0.005ppm。

结果和讨论

一、除草醚在旱田土壤中的持留

本试验采用四种典型土壤,进行除草醚在旱田土壤条件下持留测定,并比较不同土壤条件对持留的影响。试验所得,除草醚在土壤中随时间的消失动态曲线绘于图 1。

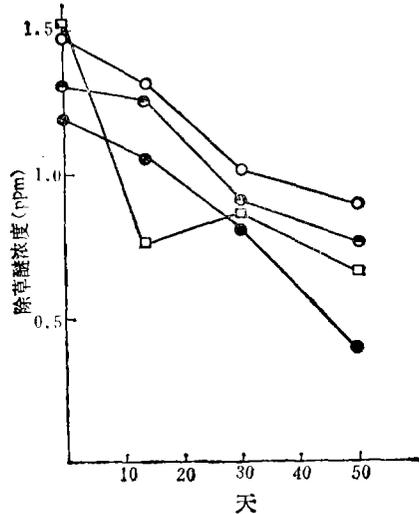


图 1 除草醚消失动态曲线

- 延庆褐土
- 宝坻沼泽土
- △——周庄潮土
- 射阳潮土

用零级反应动力学方程 $x = a + kt$ 及一级反应动力学方程 $\ln x = \ln a + kt$ 来描述。在这四种土壤条件下,根据除草醚浓度(x)随时间(t)的变化,所求得的速度常数(k)及相关系数(r)列于表 2。

表 2 除草醚在土壤中消失动态方程

土壤类型	$x = a + kt$		$\ln x = \ln a + kt$		
	$-k \times 10^4$	r	$-k \times 10^4$	r	$t_{1/2}$ (天)
延庆褐土	1.22	0.970	1.21	0.97	57
周庄潮土	1.44	0.785	1.39	0.81	50
宝坻沼泽土	1.27	0.977	1.10	0.98	63
射阳潮土	1.63	0.985	2.28	0.96	30
日本 Anjo 土*	1.59	0.952	1.95	0.97	36

* S. Kuwatsuka 的试验结果

- a——起始浓度
- k——速度常数
- r——相关系数
- $t_{1/2}$ ——半衰期(天)

为了便于考虑除草醚在土壤中的持留期，我们选用后一方程。因为后者对应半衰期公式为 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ 。 $t_{1/2}$ ——半衰期与反应速度常数呈反比，而与起始反应物浓度无关。我们认为半衰期的概念，用来确定除草醚在土壤中的持留是比较合理的。过去报道除草醚田间持留，多用持留百分数表达，因而较难给出确定的持留值。为了便于比较，我们将 S. Kuwatsuka 等的试验所获得的消失动态曲线(见图 2)，用动力学方程来处理，结果也列于表 2 中。从表 2 看出，S. Kuwatsuka 的持留试验结果与本试验结果基本一致。

我们知道半衰期受土壤、气候诸外界因素影响。然而，从本试验结果看，在选用的土壤范围，包括日本 Anjo 土壤(有机质 1.75%，颗粒 45.2%)，半衰期值受土壤组份影响不十分显著。因此，本试验所测得半衰期平均值，适用于上述类型土壤的地区。

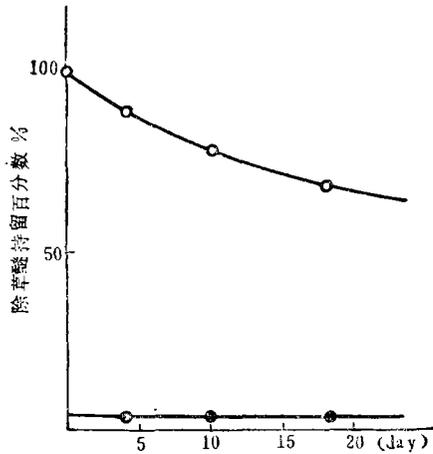


图 2 除草醚在日本 Anjo 土中降解
○——除草醚 ●——胺基衍生物

除草醚在旱田中半衰期较长，约为 50 天，若以消失 90% 计，即经过三个半衰期，则需要 5 个月。显然这样长的持留，对作物、土壤生态都可产生影响，也将产生累积残留。

二、淹水条件下持留

除草醚在淹水条件下，降解速度一般较

快。本试验淹水条件下持留测定，在两组条件下进行。第一组为盆钵培养试验，结果列于表 3。

表 3 淹水盆钵试验结果

土 壤	除草醚起始浓度(ppm)	5 天后浓度(ppm)	半衰期(天)
射阳潮土	1.68	0.1	2
宝坻沼泽土	1.72	0.034	2

从表 3 看出，在射阳潮土及宝坻沼泽土淹水条件下，除草醚消失十分迅速，5 天后基本消失完。半衰期值仅 2 天。

第二组持留测定，在锥形玻璃瓶中进行。除草醚消失动态曲线绘于图 3。从图 3 看出，锥形瓶中的消失速度比第一组盆钵试验结果稍慢。半衰期约 6 天。我们注意到，此结果与 S. Kuwatsuka 的结果接近。他所采用的方法，也是在锥形瓶中进行的，除草醚经十天培养后(30℃)消失 70%。

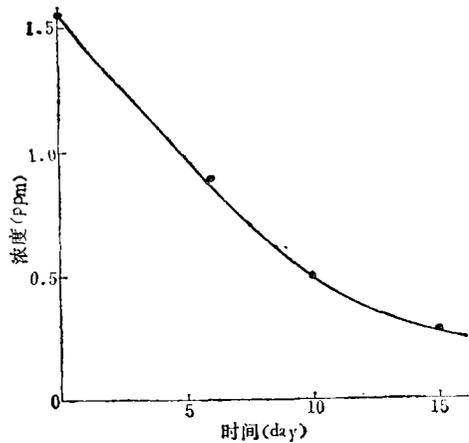


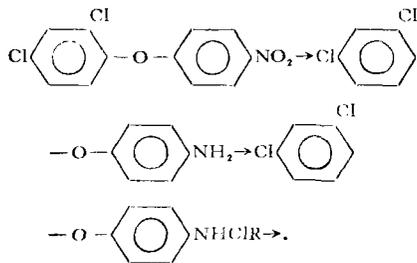
图 3 除草醚淹水土壤中消失动态曲线

根据土壤一般概念，在淹水条件下，土壤中空气来源被水层切断，下层土呈较强还原状态，但在不同培养条件下，氧化还原电位不尽相同。我们测定了两组培养试验中土壤的氧化还原电位，盆钵中射阳潮土和宝坻沼泽土氧化还原电位分别为 120mV 和 36mV。而玻璃瓶中氧化还原电位较高，约 300mV。虽

然造成两组试验氧化还原电位不同的原因不清楚,但我们认为除草醚在两组试验中持留期差异的原因,可能与实际氧化还原电位有关。

三、除草醚降解机理

现在已较清楚知道,在淹水条件下,除草醚容易被还原为 P-胺基衍生物^[3]。其主要降解途径为



P-NO₂ 降解为 P-NH₂ 这一还原过程,有人认为,在淹水条件下,厌气菌活跃,降解主要是由微生物作用引起的(已分离出能还原 P-NO₂ 的硝化菌株)。

本试验注意到,土壤氧化还原电位对除草醚降解速度的影响。对于旱田土壤,由于氧化还原电位一般较高,所以降解缓慢。而

对于淹水条件在低氧化还原电位情况下,降解十分迅速。因此我们认为,除草醚在淹水土壤中的降解,其主要机制是 P-NO₂ 还原为 P-NH₂ 的化学转化过程。然而要区分微生物降解和化学降解,有待进一步实验证明。

四、小结

本试验对除草醚在四种典型土壤中的持留进行了测定,半衰期约 50 天。而在淹水条件下,持留期很短,半衰期仅 2—6 天。除草醚持留受土壤中氧化还原电位影响,在淹水条件下(氧化还原电位 < 300 mV),除草醚极易被还原。为了提高药效,减少土壤污染,进一步对除草醚在土壤中的持留规律研究是十分必要的。

参 考 文 献

- [1] Kuwatsuka, S., *Soil Sci. and Plant Nutr.*, **22** (3), 223 (1976).
- [2] Yamada, T., 植物保护(日), **30**(8), 312 (1976).
- [3] Kearney, P. C. and D. D. Kaufman. *Herbicides—Chemistry, Degradation and Mode of Action*, Vol. II. p. 75, Marcel Dekker, Inc. New York, 1976.
- [4] Smith, A. E., *J. Chromatography*, **129**, 309—314 (1976).

十四种橡胶促进剂的诱变性研究*

犹学筠 周永贵 胡永宁

(上海市劳动卫生职业病研究所)

随着合成与天然橡胶生产的发展,橡胶添加剂使用品种日趋增多,其安全性已引起人们关注^[1-4]。橡胶工人某些恶性肿瘤高发于 50 年代起已屡见报道^[5-8]。本文应用鼠伤寒沙门氏菌快速筛检诱变试验法,对上海橡胶工业中常用的 14 种促进剂进行了诱变性检测。

材 料 与 方 法

一、鼠伤寒沙门氏突变型菌株: TA₁₀₀, TA₉₈。检测前先经菌株性能鉴定,包括组氨酸营养缺陷,细菌荚膜脂多糖屏障缺失, DNA

* 邵丹萍、董幼幼、叶心良等同志参加了实验工作,特此致谢。