

水稻对六六六的吸收及六六六在土壤中的残留

徐寅良 王寿祥

(浙江农业大学原子核农学研究所)

六六六一直是稻区主要的杀虫剂, 由于使用历史较长, 土壤和作物中有一定程度的积累。七十年代不少单位对六六六在水稻上的喷雾、泼浇做过许多残留试验, 根据这些试验, 我国于 1977 年制订了粮食及其它主要食品中六六六的残留标准, 并于 1979 年制订了农药安全使用标准。对六六六在水稻上的撒施虽有过试验, 但没有喷施的多。我们用 ^{14}C -六六六撒施于稻田后, 研究六六六在当季早稻和后季晚稻中的吸收量及其在土壤中的残留量, 为六六六的安全使用提供科学依据。

一、试验材料和方法

(一) 试验材料与设计:

供试水稻早稻品种为原丰早, 晚稻品种为湘虎 25。

供试土壤小粉土, pH7.1, 有机质含量为 1.3%。

供试药剂 ^{14}C -六六六由中国农科院原子能所供给, 化学纯度 $> 95\%$, 放化纯度 $> 94\%$ 。本所配制 $6\%^{14}\text{C}$ -六六六可湿性粉剂(r 体含量为 6%), 由 ^{14}C -六六六(40%)、洋

干土(25%)和陶土(35%)组成。

试验设计 在每盆为 10 斤的风干土中, 均匀拌入 1.83 克过磷酸钙、0.86 克硫酸钾和 1.70 克硫酸铵作基肥(按大田每亩 30 万斤土计)。灌满水后, 静置几天, 于 4 月 28 日插秧, 每盆插两丛, 每丛插 7 株。

在孕穗至齐穗期间, 分 0, 1, 2, 3, 4 次把 $6\%^{14}\text{C}$ -六六六可湿性粉剂均匀撒施在水面上, 即四个处理, 一个对照, 另以撒施二次的处理作残留动态的测定。

每盆每次用药量为 25 毫克 6% (r 体) ^{14}C -六六六可湿性粉剂并拌以 416.7 毫克细土撒施, 这相当于大田每亩用药量为 1.5 斤 6% 六六六可湿性粉剂并拌以 25 斤细土。保持田水 1.5 寸。施肥、管理按一般大田水平。最后一次施药的安全间隔期为 25 天。重复 3 个。取样时, 连根掘起, 稻株分根、草、谷壳、糙米(糠与精白米)几个部位制样, 另取 10 克表土风干。

试验设计列于表 1。

晚稻试验设计在早稻的四个处理盆钵中, 加入 1.83 克过磷酸钙、0.86 克硫酸钾和

表 1 早稻试验设计

处理 (次数)	施药日期(日/月)				每次施药量 (毫克)/盆	总施药量 (毫克)/盆	取样日期(日/月)					
	15/6	20/6	25/6	30/6			25/6	30/6	5/7	10/7	15/7	25/7
1				0	25	25						0
2		0		0	25	50						0
3		0	0	0	25	75						0
4	0	0	0	0	25	100						0
2	0	0			25	50	0	0	0	0	0	0

1.70 克硫酸铵作基肥, 拌匀土壤后, 继续于 7 月 26 日移栽晚稻, 直至 11 月 6 日收获。植株分根、稻草、谷壳、糙米几个部位制样, 另取 10 克全层土样风干。

(二) 样品的制备与测量

1. 稻株中各部位总 ^{14}C -六六六 (包括降解和代谢产物) 含量的测定

将稻株的各部位分别剪碎, 于阳光下晒 (或烘箱中烘) 48 小时, 粉碎。用燃烧法^[1-2]制样。即称 50 毫克粉末样品, 加少量助燃剂, 用 3×3 厘米的擦镜纸包好, 放在充氧的密闭的燃烧瓶的吊篮中, 用高频火花发生器点燃, 待燃烧完毕后, 放入冰水浴中冷却。冷却后, 用 10 毫升注射器向瓶内加入 10.0 毫升含乙醇胺的 0.5% PPO 的甲苯闪烁液 (甲苯: 甲醇: 乙醇胺: 乙二醇乙醚 = 1:1:1:0.2, V/V , 每升加 5 克 PPO 和 0.2 克的 POPOP)。先让闪烁液在瓶内回荡几秒钟, 然后剧烈摇动半分钟, 再间歇摇动 20 分钟, 使生成的 $^{14}\text{CO}_2$ 完全被乙醇胺吸收。立即吸取 8.0 毫升活性闪烁液, 放入计数瓶内, 于 FJ-2101 双道液体闪烁计数器中测量。经本底、回收率、计数效率等校正后, 换算成样品中 ^{14}C -六六六的 ppm 数。重复 3 个。

此法回收率均在 90% 以上, 平均为 94.5%, 计数效率 (道比法), 平均为 41.3%, 测得 ^{14}C -六六六的比放射性为 3089 dpm/ μg 。液闪的检出限量为 0.8-4 n μg 。

从测得的样品 cpm 数换算成样品中 ^{14}C -六六六的 ppm 数, 公式如下:

$$C = \frac{(A - B) V_1}{\eta_1 \eta_2 W S} \times 1000 \quad (\text{ppm})$$

式中,

C ——样品中 ^{14}C -六六六的浓度, ppm;

A 、 B ——分别为样品与本底的计数率, cpm;

η_1 、 η_2 ——分别为计数效率和回收率;

W ——样品的重量, mg;

S ——标样 ^{14}C -六六六的比放射性, dpm/

μg ;

V_1 、 V_2 ——分别为加入与吸出的闪烁液体积, ml;

1000——换算系数, (mg/g)。

2. 土壤中 ^{14}C -六六六含量的测定

采用索氏提取法^[3]。称 2 克 (过 60 目) 自然风干土样, 包在滤纸内, 用 50 毫升丙酮, 在 90 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上, 索氏提取 6 小时, 浓缩液加 5 毫升石油醚后, 倒入 60 毫升梨形分液漏斗中, 再依次用 3 毫升石油醚和 5 毫升水洗涤瓶子, 一并倒入分液漏斗中, 振荡, 分层后, 再用 2 毫升石油醚回提水相中的 ^{14}C -六六六, 将回提液并入石油醚相中。两相分别定容至 10.0 毫升, 吸 1.0 毫升石油醚相加到 10 毫升 0.5% PPO 的脂溶性甲苯闪烁液 (甲苯: 甲醇 = 7:3, V/V , 每升加 5 克 PPO 和 0.2 克 POPOP) 中, 吸 1.0 毫升水加到 10 毫升 0.5% PPO 的水溶性甲苯闪烁液 (甲苯: 甲醇: 乙二醇乙醚 = 5:1:4, V/V , 每升加 5 克 PPO, 0.2 克 POPOP) 中, 分别于 FJ-2101 双道液体闪烁计数器中测量, 经本底、回收率和计数效率等校正后, 换算成风干土中 ^{14}C -六六六的 ppm 数。

此法的回收率为 81.7%, 计数效率为 78%, 测得 ^{14}C -六六六的比放射性为 3089 dpm/ μg 。

从测得样品的 cpm 数换算成样品中 ^{14}C -六六六的 ppm 数, 公式如下:

$$C = \frac{(A - B) V_1}{\eta_1 \eta_2 W S} \quad (\text{ppm})$$

式中,

W ——土壤样品的重量, g;

V_1 ——为定容体积, ml;

V_2 ——测量时吸出的体积, ml;

其余符号同上一公式。

二、结果和讨论

(一) ^{14}C -六六六在早稻上的残留动态

早稻在 6 月 15 日、6 月 20 日两次撒施

6% ^{14}C -六六六可湿性粉剂后,经不同时间分六次取样,测得各部位的含量如表 2。

表 2 ^{14}C -六六六在早稻各部位的残留动态

取样日期 (日/月)	根 (ppm)	稻草 (ppm)	穗 (ppm)	壳 (ppm)	糙米 (ppm)
25/6	4.314	1.212	0.036		
30/6	4.544	1.974	0.133		
5/7	7.160	2.845	1.275		
10/7	8.874	4.854		1.629	3.020
15/7	8.247	4.524		1.190	2.440
25/7	6.682	4.027		0.571	1.770

由表 2 可以看出,水稻撒施六六六后,能够通过根部吸收六六六,并运转到茎叶和穗部.在开始几天,水稻对六六六的吸收不断增加.7 月 1—10 日,那正是灌浆期,水稻对六六六的吸收旺盛,各部位中六六六的浓度达到最大值,即根中 8.874ppm,稻草中为 4.854 ppm,糙米中达 3.020 ppm,谷壳中达 1.629 ppm.以后,随着稻子的成熟,水稻对六六六的吸收也就有所减少.从六六六在水稻各部位的分配来看,根部>稻草>糙米>谷壳。

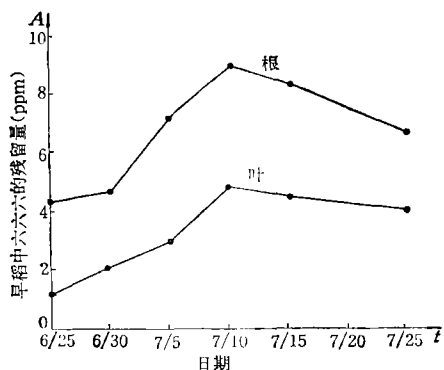


图 1 早稻的根和稻草中六六六残留量的动态分布

(二) ^{14}C -六六六在早稻土壤中的残留动态

早稻二次撒施 6% 六六六可湿性粉剂后,在土壤中的残留动态见表 3。

由表 3 可以看出,土壤中六六六的浓度随着时间的增长而不断减少,把它们画在半对数坐标纸上,可得到一条直线(图 2)。这

表 3 ^{14}C -六六六在早稻土壤中的残留动态

取样日期 日/月	土壤中残留量 (ppm)
25/6	11.974
30/6	9.494
5/7	8.056
10/7	6.504
15/7	5.281
25/7	3.588

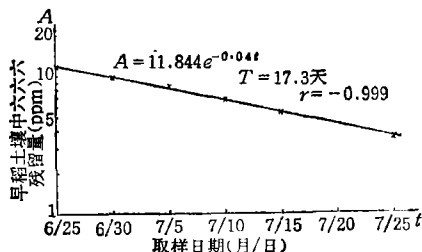


图 2 早稻土壤中六六六残留量的动态分布

可以认为土壤中的六六六是以指数形式衰减,从图中可求得六六六在早稻土壤中的残留量 $A(\text{ppm})$ 与时间 $t(\text{天})$ 的函数关系和残留半衰期 T 。

残留方程为:

$$A = 11.844e^{-0.04t},$$

$$T = 17.3(\text{天}) \quad r = -0.999$$

关于六六六在土壤中残留半衰期,报道不一,长的达几年^[4],短的约一个月^[5].在本试验条件下,六六六在水田中的残留半衰期为 17.3 天.残留半衰期的长短与施药方法,农药的剂型、土壤的含水量、pH 和气温等因子有关^[6].上半年我们曾测过早地土壤中六六六的残留半衰期为 20—86 天,这与文献^[5]报道的水田中六六六的消失比旱地中快的规律相符。

(三) 不同施药次数下, ^{14}C -六六六在早稻上的残留量

测得早稻各部位中六六六的残留量列于表 4。

由表 4 可以看出:

1. 随着施药次数的增加,水稻各部位中

表 4 不同施药次数下 ¹⁴C-六六六在早稻上的残留量

施药次数	根		稻草		壳		糙 米			总残留量	
	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	超标 倍数*	(ppm)	(%)
一次	10.240	67.2	3.964	26.0	0.324	2.1	0.717	4.7	1.39	15.245	100
二次	18.782	62.8	8.743	29.3	0.844	2.8	1.519	5.1	4.06	29.880	100
三次	26.095	64.2	10.754	26.5	1.129	2.8	2.631	6.5	7.77	40.609	100
四次	32.880	63.0	13.749	26.4	1.992	3.8	3.520	6.8	10.73	52.141	100
平均		64.3		27.0		2.9		5.8			

* 以米中最大允许残留量 0.3ppm 计

六六六的残留量都有增加。但增加的量与施药次数未呈相关性。这一方面由于水稻对六六六的吸收有一定的限度,即施用药量高时,超过了植物对六六六渗透能力的限度;另一方面由于施药时期不一,当然水稻的生长情况也不一,故吸收六六六的量也不一。因此,它们之间未呈明显的相关性。

2. 六六六在水稻各部位的分配是不均匀的,根部>稻草>糙米>谷壳。这与动态试验中六六六的分配趋势是一致的。

3. 虽然施药的次数不同,所吸收的量也不同,但六六六在早稻植株各部位的分配比例大致相同。按百分比计,根部平均占 64.3%,稻草占 27.0%,糙米占 5.8%,谷壳占 2.9%。然而,从糙米和谷壳的分配比例来看,随着施药次数的增加,所占的比例略有上升。

4. 从糙米中六六六的残留量来看,撒施 1 次的,残留量为 0.717ppm, 2 次的为 1.519 ppm, 3 次的为 2.631 ppm, 4 次的为 3.520 ppm。根据国家食品卫生标准(GB-77)规定,米中六六六的残留量≤0.3ppm,则分别超标 1.4, 4.1, 7.8 和 10.7 倍。根据 1979 年国家颁布的《农药安全使用标准》,在早稻上只能以喷雾或泼浇方式施用六六六,而不能用撒施的方式进行,否则糙米中六六六的残留量将要超过标准。

(四) 不同施药次数下, ¹⁴C-六六六在土壤中的残留量

现将收获时测得的数据列于表 5。从表

5 可以看出,随着施药次数的增加,土壤中的六六六残留量也增加,但这种增加也未呈明显的相关性。然而在水相中,我们未测出六六六。这说明在我们的试验条件下,土壤中没有水溶性的代谢产物形成。

表 5 不同施药次数下 ¹⁴C-六六六在早稻土壤中的残留量

施药次数	残 留 量 (ppm)
一次	5.256
二次	7.349
三次	8.635
四次	9.267

(五) 土壤中六六六的含量与早稻中六六六含量的相关性

从表 4 和表 5 中,我们未曾发现水稻中或者土壤中六六六的残留量与施药次数之间有明显的相关性。但我们却发现,在同一处理(即施药次数相同)中,水稻体内总的六六六浓度 Y(ppm) 与土壤中六六六的残留浓度 X(ppm)之间呈现回归直线关系(图 3):

$$Y = 147.06 \lg X - 93.84 \quad (r = 0.969)$$

这种关系也有过同样的报道^[9]。

(六) 早稻糙米加工后的残留情况

早稻糙米经过 10 分钟的精白加工后,测得精白米和糠中的数据如表 6。

从表 6 可以看出,糙米经过精白加工后,糙米中六六六的浓度可减少 10.3—22.3%,这对于排除糙米中六六六的残留量是有利的。

表 6 早稻糙米经精白加工后六六六的残留情况

处理次数	糙 米	精 白 米		糠		糠/精米	精白率(%)
	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)		
2	1.519	1.180	31.6	2.554	68.4	2.16	$\frac{1.519-1.180}{1.519} \times 100 = 22.3\%$
4	3.520	3.157	40.9	4.571	59.1	1.45	$\frac{3.520-3.157}{3.520} \times 100 = 10.3\%$

表 7 后季晚稻对残留于早稻土壤中 ^{14}C -六六六的吸收量

处理次数	根			稻 草			谷 壳			糙 米				总吸收量		
	(ppm)	(%)	晚/早*	(ppm)	(%)	晚/早	(ppm)	(%)	晚/早	(ppm)	(%)	晚/早	超标倍数**	(ppm)	(%)	晚/早
1	5.692	66.9	55.6	1.772	20.8	44.7	0.405	4.8	125	0.637	7.5	88.8	1.1	8.506	100	55.8
2	11.078	69.9	60.0	2.871	18.1	32.8	0.865	5.5	102	1.031	6.5	67.9	2.4	15.845	100	53.0
3	17.141	66.1	66.0	5.518	21.3	51.3	1.497	5.8	130	1.757	6.8	66.8	4.8	25.913	100	63.8
4	22.015	64.5	67.0	7.537	22.1	54.8	2.069	6.1	104	2.502	7.3	71.1	7.3	34.123	100	65.4
平均		66.9	62.2		20.6	45.9		5.6	115		7.0	73.7				59.5

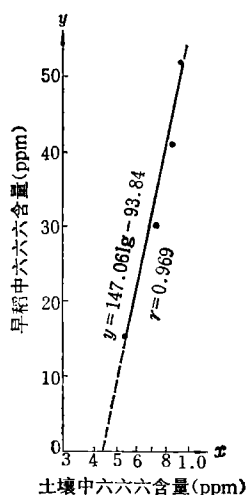
* 晚稻中吸收的 ^{14}C -六六六量与早稻中吸收的 ^{14}C -六六六量之比。** 国家食品卫生标准(GB-77)规定米中的六六六残留量 $\leq 0.3\text{ppm}$ 。

图 3 早稻中六六六浓度与土壤中六六六残留量之间的关系

精白加工后,精白米中六六六的浓度占31.6—40.9%,糠中占59.1—68.4%,糠中六六六浓度比精白米中高出0.45—1.16倍。

(七) 后季晚稻对土壤中残留的 ^{14}C -六六六的吸收

早稻撒施 ^{14}C -六六六后,收割时,土壤中

还残留相当数量的六六六,这些六六六是否能被后季作物所吸收,吸收的量究竟有多少?为此,我们在撒施过1,2,3,4次 ^{14}C -六六六的早稻土壤中,继续种植晚稻。收获时,测得晚稻各部位 ^{14}C -六六六的含量列于表7。

由表7可以看出:

1. 残留于早稻土壤中的六六六仍可被后季晚稻所吸收。如撒施一次的,晚稻所吸收的 ^{14}C -六六六总量为8.506ppm,随着施药次数的增加,吸收的量也不断增加,至4次时,吸收达34.123ppm。

2. 六六六在晚稻各部位的分配是不均匀的,其趋势与早稻一样,根部>稻草>糙米>谷壳。但从各部位的分配比例上来看,对根部变化不太大,从早稻的64.3%上升到晚稻的66.9%,对稻草从27%下降到20.6%,对谷壳从2.9%上升到5.6%,对糙米从5.8%上升到7%。

这种现象的产生是由于晚稻的生长期比早稻要长,晚稻移栽后,根部就一直接触 ^{14}C -六六六,所以它所占比例就要比早稻的根高

些,同时晚稻茎叶中的六六六有充分的时间随着养分不断的供应而到达穗部,致使谷粒中六六六的比例有所上升,而茎叶中的却下降了。

3. 比较一下早、晚稻中 ^{14}C -六六六的含量,晚稻中除谷壳外,根、稻草和糙米中 ^{14}C -六六六的含量均比早稻中相应部位低。从四个处理的平均数来看,晚稻根部中 ^{14}C -六六六的含量比早稻的减少了 37.8%,稻草中减少了 54.1%,糙米中减少了 26.3%,而谷壳中却增加了 15.2%,从整株含量来看,晚稻比早稻减少了 40.5%。

产生这种现象是清楚的,由于土壤中 ^{14}C -六六六含量的减少,所以尽管晚稻谷壳中含量稍有增加,但其他各部位,乃至整株,晚稻所吸收的 ^{14}C -六六六总量要比早稻中的低。

值得注意的是糙米中六六六的含量,均还超过 GB-77 所规定的标准,撒施 1 次的超标 1.1 倍,2 次的超标 2.4 倍,3 次的超标 4.8 倍,4 次的超标 7.3 倍。这说明六六六不能以撒施的方式施于早稻上,否则后季晚稻的糙米中六六六的残留量仍将超标。

(八) 晚稻收获时,全层土壤中 ^{14}C -六六六的残留量

晚稻收获时,不同处理土壤中 ^{14}C -六六六的残留量见表 8。

表 8 晚稻收获时全层土壤中 ^{14}C -六六六的残留量

施药次数	残留量 (ppm)
1	0.174
2	0.245
3	0.363
4	0.178

从表 8 可以看到,施药次数多的,土壤中的残留量仍是高的,但在施药次数和残留量之间看不出明显的相关性。

(九) 晚稻土壤中六六六含量与晚稻植株中六六六总量之间的相关性

从表 7 和表 8 中,我们发现在同一处理中,晚稻植株中总的六六六含量 $Y(\text{ppm})$ 与土壤中六六六的残留量 $X(\text{ppm})$ 之间呈现回归直线关系(见图 4)。

$Y = 58.4795 \lg X + 52.2573$ ($r = 0.998$)
这种关系与早稻中相似。

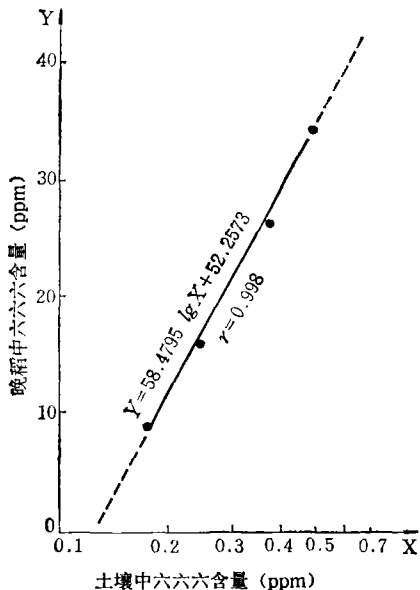


图 4 晚稻中六六六浓度与土壤中六六六残留量之间的关系

三、小 结

1. 每亩用 1.5 斤 6%(r 体) 六六六可湿性粉剂撒于早稻田中,安全间隔期为 25 天,无论施用 1, 2, 3 次还是 4 次,在当季早稻和后季晚稻的糙米中,六六六的总残留量均超过国家规定的标准值,早稻超标 1.39—10.73 倍,晚稻超标 1.12—7.34 倍。

2. 施药次数越多,糙米及稻株其它部位中六六六的残留量越高。

3. 水稻根部能吸收土壤中的六六六,在体内,其浓度分布的趋势是根 > 稻草 > 糠 > 精白米 > 谷壳。

4. 糙米经过精白加工后,糙米中六六六的去除率可达 10.3—22.3%。

5. 在我们盆栽的试验条件下, 六六六在水田土壤中的残留半衰期为 17.3 天。

6. 收获时, 水稻所吸收的六六六总浓度与土壤中残留的六六六浓度之间呈现回归直线关系。

参 考 文 献

[1] Ryman, R. G. et al., *Applied Radiation and*

Isotopes, 28(4), 436 (1974).

[2] Dobbs, H. F., *Analytical Chemistry*, 35 (7), 783 (1963).

[3] 金沢纯等, 《日本土壤肥科学雜誌》44(12), 491—502(1973).

[4] MacRae, I. C., K. Raghu, *J. Agr. Food Chem.*, 15, 911 (1967).

[5] 飯塚宏光等, 日本应用动物昆虫学会誌, 16(13), 139(1972).

[6] 川原哲誠, 植物防疫, 27(10), 8—12(1973).

用 WO_3 为基质的催化剂处理 含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子废水的研究

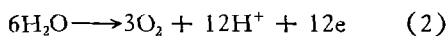
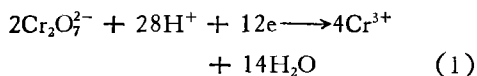
韩英哲 文学洙 朱在京 李正吉

(延边大学化学系)

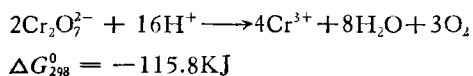
大部分铬化合物是有毒物质, 其中六价铬化合物毒性最大。

近年来, 随着太阳能化学利用的研究和发展, 光催化法处理废水的研究也引起了世界各地的重视。1972 年本多和藤嶋^[1]将 TiO_2 结晶(金红石型)和铂作为电极的 Na_2SO_4 溶液里照紫外光, 能使水分解成 H_2 和 O_2 。此后, 还有人用阳光照射悬浮 TiO_2 粉末的溶液, 同样能使水分解成 H_2 和 O_2 。田村等人^[2]在悬浮 TiO_2 的含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的水溶液里照光时证明了 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原为 Cr^{3+} 的事实。随后, 田村和 Bard 指出了用光催化法处理含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 废水的可能性。但目前国内外对于还原六价铬的光催化剂的活性研究报道尚少。

重铬酸盐光催化还原的根据是下列两个电化学过程组成的反应。

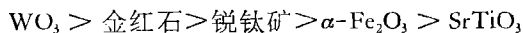


总反应为



虽然上述反应在热力学的条件下是可以进行的, 由于重铬酸根离子在酸性溶液中是很稳定的, 水的电化学氧化需要很高的超电位, 所以实际上反应并不进行。

1979 年 H. Yone Yama 等人^[3]报道了各种光催化剂对 Cr^{6+} 的光催化还原反应的活性实验结果, 指出了光催化剂的活性顺序为:



1982 年韩英哲等人^[4]报道了以 WO_3 为催化剂利用太阳能光催化法处理含 Cr^{6+} 废水的研究结果, 指出了含 Cr^{6+} 为 80 毫克/升的水溶液, 每 100 毫升中加 WO_3 0.8 克, 光照时间为 6 小时, 其还原率已达 99% 以上。

本多和藤嶋进行光解水实验后, 有人指出用 TiO_2 半导体粉末作光催化剂时半导体上的电荷分离不良。川和知二和坂田忠良^[5]证明在 TiO_2 里渗入少量 Pt 和 RuO_2 时, 其电荷分离效果高。可增加活性 10—1000 倍。

为了使利用太阳能光催化法处理含铬废水更趋向于工业化, 本文介绍以 WO_3 为基质的 $\text{W}/\text{WO}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 体系催化剂对 Cr^{6+} 光催