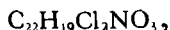


5% Bestox 乳剂在棉田内的残留动态试验*

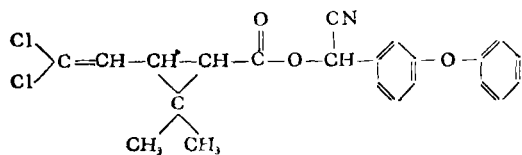
周厚安 周长文 赵文芳 李 薇

(中国科学院动物研究所)

5% Bestox 乳剂为氯氰菊酯类型的杀虫剂,通用名 Alphamethrin,中文暂用名腈二氯苯醚菊酯。化学名称:(±)-L-氰基-3 苯氧苄基 (±)-顺-反-2,2-二甲基-3-(2,2-二氯乙烯基)环丙烷-1-羧酸酯。分子式



分子量 416.31,结构式



5% 乳剂是浅褐色液体,工业原油不溶于水,能溶于多种有机溶剂,对大鼠急性口服 LD_{50} 79 mg/kg;经皮 $>2000\text{mg/kg}$,对皮肤与眼睛有轻微的刺激,属中等毒性的接触杀虫剂,但是对鱼有毒。90 天后的无作用剂量为 60 ppm,无“三致”副作用,杀虫活性类似氯氰菊酯。

为了合理使用并为环境安全评价和拟定安全使用标准提供科学依据,1986 年 4—11 月在北京、南京两地的郊区棉田进行残留动态试验以及分析棉籽与土壤内的 5% Bestox 最终残留量。本文是两地试验的结果。

一、田间试验与样品的采集和预处理

试验地分设在北京、南京郊区的棉田,小区面积 $31\text{—}37.5\text{m}^2$,每一处理有三个重复并设不施药的对照组,总共有 39 个试验小区。

1. 5% Bestox 乳剂在棉田土壤中的消解动态

(1) 半模拟试验分别在北京、南京郊区

采棉田土壤,自然风干,粉碎过筛,称重 2000g (北京土壤)和 600g (南京土壤)装入直径 6—7cm、长 17cm 无底塑料桶内,桶底围以塑料窗纱,以防止土漏出。试验前每桶加土重 20% 的水,根据圆桶面积,按 100 g/亩的药量、每桶滴加 0.5—0.75mg 的药量,将桶埋入地表,按不同时间间隔取回桶土,低温保存待测。

(2) 田间小区试验 在北京通县大杜乡棉田,用高于推荐剂量 2.25g/亩两倍即 4.5g/亩于 7 月上旬进行常规喷雾,喷后 1 小时和按不同间隔天数采取土样分析土中 5% Bestox 的含量。

2. 5% Bestox 乳剂在棉叶上的残留动态

按 4.5 g/亩高剂量于 7 月上旬分别在北京、南京两地棉田进行常规喷雾,药液干后立

表 1 5% Bestox 乳剂在棉田内的残留动态试验方案

试验地点	施药剂量 (g/亩)	施药次数	施药时间	收花距最后一次施药时间 (d)
北京	2.25 4.50	6	7 月 8, 20, 30 日, 8 月 10, 20, 30 日	40
	2.25 4.50	4	7 月 30 日, 8 月 10, 20, 30 日	40
南京	2.25 4.50	6	6 月 13, 30 日, 7 月 16, 28 日 8 月 18, 6 日	48
	2.25 4.50	4	7 月 16, 28 日, 8 月 6, 18 日	48

收棉花时间: 北京 1986 年 10 月 9, 20 日

南京 1986 年 10 月 4, 17 日

以上田间试验的设计与样品的采取,预处理均按我国《农药试验准则》(试行)的规定进行。

* 国家自然科学基金项目

即采摘棉叶,分析棉叶内 5% Bestox 的原始附着量,以后按不同天数采摘棉叶低温保存待测。

3. 施用不同剂量与次数的 5% Bestox 乳剂后,棉田土壤与棉籽内的最终残留量。试验方案见表 1。

二、分析方法

1. 试剂与仪器

(1) 试剂: 丙酮、石油醚、乙腈、乙酸、乙酯等均为分析纯。

(2) 无水硫酸钠、氯化钠、分析纯。

(3) 费罗里硅土。

(4) 5% Bestox 乳剂, 99.3% 纯品。由美国 FMC 提供。

(5) 旋转蒸发器 EYELA Model NE-IS

(6) 气相色谱仪, 美国 Varian 公司, 3700 A 型

2. 分析步骤

(1) 土壤、棉叶、棉籽分别用丙酮/石油醚混合液(1:1)提取。提取液在 2% 硫酸钠水溶液中两次加石油醚萃取, 弃去水相, 有机

相过无水硫酸钠柱除水并浓缩。

(2) 土壤、棉叶浓缩液的净化: 从下至上柱内装 2cm 无水硫酸钠、4g 弗罗里硅土、2cm 无水硫酸钠, 用 10ml 石油醚预淋, 弃去。将浓缩液转入柱中, 用 70ml 5% 乙酸乙酯-95% 石油醚淋洗, 收集全部淋洗液, 浓缩定容待测。

(3) 棉籽浓缩液以 95% 乙腈-5% 石油醚萃取, 乙腈相再用石油醚提取, 弃去乙腈层, 石油醚相过无水硫酸钠柱除水并浓缩, 净化同(2), 定容待测。

3. 色谱分析条件

用电子捕获检测器测定; 2m × 2mm 环形玻璃柱, 内装 3% OV-101 Gas-Chrom WHP 80 100 目固定相; 进样口温度 250℃, 检测器温度 280℃, 柱温 280℃; 滚动相 N₂ 99.99%, 30ml/min。

4. 最低检出量、最低检出浓度与回收率。

参照过去的方法[1, 2], 根据实际条件, 适当加以修改, 在上述条件下, Bestox 的最低检出量 0.1ng, 最低检出浓度 0.001 ppm, 回收率符合 C. V. 要求结果见表 2。

表 2 5% Bestox 在土壤, 棉叶, 棉籽内的回收率

样品内 Bestox 的浓度 (ppm)	样品内添加量 (μg)	测得量 (μg)	回收率 (%)
0.05	50g 土壤 2.50	2.25	91.6 ± 26 (C. V)
0.10	5.00	4.35	87.1 ± 9.0 (C. V)
0.15	7.50	6.26	85.3 ± 11.7 (C. V)
0.05	30g 棉叶 1.50	1.62	108.0
0.10	3.00	3.20	106.0 ± 4.34 (C. V)
0.15	4.50	4.70	104.0 ± 19.58 (C. V)
0.05	25g 棉籽 1.25	1.37	110.0 ± 16.4 (C. V)
0.10	2.50	2.70	108.0 ± 23.7 (C. V)
0.15	3.75	3.47	92.4 ± 11.2 (C. V)

注: 用外标法定量, 峰面积与进样量回归方程的 r 值为 0.99

三、结果分析

1. 5% Bestox 乳剂在棉田土壤中的消解动态。

(1) 半模拟试验(表 3) 试用塑料圆桶盛装棉田土壤, 按面积施药的半模拟方法, 分析 Bestox 在土壤中的消解动态, 试图减少在大田施药和采样的误差。从表 3 的分析结果

看,经统计计算,北京的消解方程 $c = 117e^{-0.029T}$, 半衰期 $T\left(\frac{1}{2}\right) = 25.67 d$, $r = -0.99$, 89 天后已消解 92.06%; 南京 $c = 0.028e^{-0.029T}$ 半衰期 $T\left(\frac{1}{2}\right) = 23.9d$, $r = 0.99$, 109 天后消解 99.40%; 两地的消解趋势半衰期, r 值都基本一致。

表 3 5% Bestox 在棉田土壤中消解动态半模拟试验(施药量 100g/亩)

地区	施药后天数	土壤中的含量($\mu\text{g/g}$)	消失率(%)
北京	0	3.15	
	5	2.39	24.12
	12	2.34	25.71
	22	1.84	41.58
	42	1.32	58.09
	64	0.50	84.13
	89	0.25	92.06
南京	0	1.35	
	3	0.90	33.33
	9	0.64	52.59
	13	0.64	52.59
	28	0.48	64.44
	96	0.07	99.81
	109	0.008	99.41

(2) 田间小区试验 表 4 是在北京郊区棉田进行的试验结果。施药剂量 4.25g/亩, 喷药时间在 7 月上旬。棉花正处于生长初期, 植株小、叶片少, 喷的药液能较均匀落到地表, 取土样时力求一致减少人为误差。所获分析结果表明 $c = 0.027e^{-0.05T}$ $T\left(\frac{1}{2}\right) = 13.8d$, $r = -0.93$, 91 天后已消解 98.7%。

2. 5% Bestox 乳剂在棉叶上的消解动态见(表 5)。

本试验的施药时间选择在防虫盛期, 北京在 7 月下旬, 南京在 7 月上旬。剂量高于推荐剂量的两倍, 即 4.5g/亩。喷药后 1 小时, 待棉叶上的药液凉干后摘取棉叶进行分析, 作为 Bestox 在棉叶上的原始附着量。北京棉叶上的原始附着量为 17.25 $\mu\text{g/g}$ (棉

表 4 5% Bestox 在北京棉田土壤中的消解动态(施药量 4.5g/亩)

施药后天数	在土壤中的含量($\mu\text{g/g}$)	消失率(%)
0	0.778	
3	0.769	1.15
7	0.695	10.60
12	0.549	29.40
22	0.269	65.40
44	0.010	98.70
65	0.010	98.70
91	0.010	98.70

叶), 南京为 22.50 $\mu\text{g/g}$ (棉叶), 经 3—5 天后都消解 80% 以上。北京 $c = 2.46e^{-0.199T}$, $T = \left(\frac{1}{2}\right) = 4.35d$, $r = -0.94$; 南京 $c = 2.67e^{-0.22T}$, $T = \left(\frac{1}{2}\right) = 3.15d$, $r = -0.97$ 。

表 5 5% Bestox 在棉叶上消解动态(施药量 4.5g/亩)

地区	施药后采摘棉叶天数	在棉叶中的含量($\mu\text{g/g}$)	消失率(%)
北京	0	17.25	
	1	15.00	13.04
	3	9.33	45.91
	5	3.43	80.11
	7	3.39	80.34
	9	1.66	90.37
	11	1.63	90.55
	15	0.87	94.96
	21	0.72	95.82
南京	0	22.50	
	1	11.08	50.75
	3	6.41	71.51
	5	3.83	82.97
	7	2.75	87.77
	9	2.25	90.00
	11	0.91	95.95
	16	0.58	97.42

3. 施用不同剂量与不同次数的 5% Bestox 后棉田土壤和棉籽的最终残留量 (见表 6)。

Bestox 在棉田土壤中的最终残留, 如表

表 6 施用不同药量与不同次数的 5% Bestox 在棉田土壤及棉籽内的最终残留 ($\mu\text{g/g}$)

试验地点	施药量 (g/亩)	施药次数	施药日期	收花距最后一次施药时间 (d)	最终残留 ($\mu\text{g/g}$)	
					土壤	棉 籽
北京	2.25 4.50	6	7 月 8, 20, 30 日 8 月 10, 20, 30 日	40	0.010 0.027	<检出极限
	2.25 4.50	4	7 月 30 日 8 月 10, 20, 30 日	40	0.006 0.011	<检出极限
南京	2.25 4.50	6	6 月 13, 30 日 7 月 16, 26 日 8 月 6, 18 日	48	0.010 0.024	<检出极限
	2.25 4.50	4	7 月 16, 26 日 8 月 6, 16 日	48	0.033 0.050	<检出极限

6 所示,用药量大、次数多的试验处理,土壤中 Bestox 的残留量多于用药量小、次数少的。如北京 4.25g/亩,施药 6 次的土壤内 Bestox 最终残留量为 $0.027 \mu\text{g/g}$ (土) 2.25g/亩施药 6 次的为 $0.010 \mu\text{g/g}$ (土); 南京试验的分析结果趋势相同,在所有施药的小区,棉籽中均未分析出有 Bestox 的残留。

四、讨 论

1. 研究杀虫剂在土壤中的消解动态,一般在稳定的可控条件下模拟进行。我们试用塑料圆桶装土按面积定量施药,放置棉田定时取回分析的半模拟实验。Bestox 在土壤中的 $c = c_0 e^{-kt}$ 方程,两地的结果比较一致, k 值也相似, $T\left(\frac{1}{2}\right)$ 在 23—25 天,但在小区试验的 $T\left(\frac{1}{2}\right)$ 是 13 天,比桶土消解快。桶土的原始附着量,北京是 $3.15 \mu\text{g/g}$ (土),南京是 $1.35 \mu\text{g/g}$ (土),比计算添加量(北京是 $2.5 \mu\text{g/g}$ (土),南京是 $0.83 \mu\text{g/g}$ (土))多。杀虫剂在土壤中的变化比较复杂,需进一步寻找原因。

Bestox 在土壤中的消解动态, 89—109 天都消解 90% 以上,同时还证明在土壤中的最终残留量与施药量、施药次数有关。

2. Bestox 在棉叶上的消解动态两地基本一致,半衰期 $T\left(\frac{1}{2}\right)$ 只有 3—5 天, 15—16 天后已大部消解,可以认为它在棉叶上的残留时间不长,残毒问题不大。

3. Bestox 是接触杀虫剂,无内吸收作用。棉花治虫一般在 7—8 月下旬施药,距摘棉花 40—50 天。因此,无论从理论上推断还是本试验的分析结果表明,棉籽内没有 Bestox 的残留。

参 考 文 献

- [1] 周厚安等,动物学集刊,第 6 集, 6—12 页,科学出版社,1988 年。
- [2] FMC, Gas Chromatographic Analysis of Cypermethrin and FMC 65318, Test Method No. 49, pp. 1—5, 1981.
- [3] FMC, Determination of FMC 65318 or Cypermethrin Residues on Ginned Cottonseed (applicable to other crops also), Ran-0082, pp. 1—12, 1983.

(收稿日期: 1987 年 7 月 17 日)

The experimental results show that under the conditions of carbon monoxide below 200 ppm within 16 hours of chambering time, there is no obvious injury on leaves of woody plants. But the ratio of photosynthesis is varied from different biocharacters of woody plants. When 100 ppm CO pollution, the relation of ratio of photosynthesis and the chambering time is exponential function, and $P_t/P_0 = 5.75 \exp(0.001t)$ to *Fraxinus chinensis* and $P_t/P_0 = 7.04 \exp(1.9 \cdot 10^{-4}t)$ to *Puruns davidiana*. (See pp. 27—29)

Injuries to Tree Leaves by Simulated Acid Rain and Resistant Nature of the Trees

Zhang Jiawu, Feng Zongwei et al. (Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang)

The paper gives a general description of the effects of simulated acid rain on tree leaves. The experiments have been done in Hunan Experimental Station of Forest Ecology. After the simulated acid rain were sprayed upon tree leaves, there appeared some symptoms: discoloration of greens, tissue necrosis, dewatering and early withering. And injurious extents on leaves were fundamentally due to the rain acidity, duration of spraying and conditions of sunlight and temperature. However, because of different tissue structures of the tree leaves, their resistant capacity were varied. (See pp. 30—33)

Toxicity of Floation Agent S-808 of Phosphatic Ore and Mineral Wastewater to Fishes and Embryos

Zhang Fuying and Yin Yiwa (Institute of Hydrobiology, Academia Sinica, Wuhan)

Toxic test determining larvae of grass carp and guppy for 96-hour LC_{50} was 18 mg/L and 35 mg/L respectively, 10-day LC_{50} of grass carp embryo was 3.69 mg/L. For fish embryos in 1 mg/L, there appeared deformation. Deformation percentage and concentration were of positive correlation. In fish toxic test, deformed index was more sensitive than dead index. The toxic test showed that, according to classification standard, S-808 was a "poisonous grade" of fish toxicity. S-808 in floating process was treated with physiochemical method and toxicity of dressing mineral wastewater decreased, so the value of LC_{50} in the test could not be determined, and there didn't appear deformation of fishes. (See pp. 34—37)

Tests on the Residues of 5% Bestox in Cotton Fields

Zhou Hou'an et al. (Institute of Zoology, Academia Sinica, Beijing)

Experiments on the residual kinetics of *Bestox* emulsion (5%) were carried out in the cotton fields. The results showed that the half-life of *Bestox* emulsion (5%) was 23 to 25 days in soil, and 3 to 5 days on leaves. The residues were not observed in cotton seeds even by using dosages 1.5 to 2.0 times of the conventional ones. *Bestox* is low toxic to mammals and there is no systemic action. The results can give a reliable basis for rationalizing the use of *Bestox* in the cotton field and liming

MRL value in cotton seeds. (See pp. 38—41)

Ascertainment of Main Factors for Biological Denitrification System Using Orthogonal Test

Du Shelin et al. (Institute of Environmental Protection, Shanghai Petrochemical Complex, Shanghai)

Hydraulic retention time (HRT), ratio of the volume of anaerobic tank to the volume of aerobic tank (I: R) and reflux ratio (r) have been established as three main factors in a biological denitrification system by using mathematically the orthogonal test method of $L_9(3^4)$. Thus, in such a system for the treatment of a combined wastewater containing nitriles and sodium thiocyanate in high concentration, it was determined that HRT, I: R and r are 24 hours, 1:3 and 5.5 respectively, and they would be more favourable process parameters. In addition, an analysis of the whole system is made in this paper. (See pp. 42—46)

Removal of Mercury from Wastewater with Maize-Starch Dregs

Liu Manying and Kang Weijun (Hobei Medical College, Shijiazhuang, Hobei Province)

This paper deals with removal of mercury from wastewater by using maize-starch dregs. The experimental result shows that the rate of removal is 99.9%, and Saturated capacity is 45 mg/g. The method seems to be a cheap and efficient one for treating mercury-contained liquids. (See pp. 47—48)

Method for Determination of Twelve Phthalate Esters in Natural Water

Kang Junxing (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing) Hing-biu Lee (National Water Research Institute, Canada Center for Inland Waters)

An Analytical method was developed and validated, which permits determination parts per billion levels of twelve phthalate esters in natural water. Water sample was extracted with methylene chloride, and the extract was cleaned up by using silica gel liquid chromatographic column prior to determination of the phthalate esters by capillary column ECD-GC. (See pp. 49—54)

Spectrophotometric Determination of Trace Beryllium in Water and Wastewater after Adsorption concentration by Activated Carbon

Qiu Xingehu, Cheng Jun and Zhu Yingquan Ganzhou Institute of Environmental Science, Ganzhou, Jiangxi Province)

In this paper the optimum conditions of colour reaction of Be-CAS-CPC and adsorption concentration by activated carbon has been studied. In the buffer solution of urotropine pH 5.0. The adsorption maximum of the complex is near 605 nm. Beer's law is obeyed for 0-0.70 g Be/25ml (2cm cell) ranges. It is applied to determine the trace Be in Water by spectrophotometric method, which is simple exact and rapid. (See pp. 55—58)