

农药单甲脒盐酸盐在棉田生态系统中的残留及持久性研究*

莫汉宏 安凤春 杨克武 刘 晔

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 单甲脒盐酸盐属低残留非持久性农药。在棉叶中的半衰期为 4.4—8.1d, 在土壤中为 11.4—12.3d。分别以 25% 单甲脒盐酸盐水剂的 10、50、100、500、800、1000 和 1500 倍稀释液喷施 7—8 次, 每次间隔约 15d, 在棉籽中检测出单甲脒最高残留为 0.17×10^{-6} 。科学合理施用单甲脒农药, 不会对人体健康造成危害。

关键词 农药, 单甲脒, 残留, 持久性, 棉田生态系统。

单甲脒盐酸盐是由我国开发的一种新的高效有机氮杀螨杀虫剂^[1], 化学名称为 N'-(2,4-二甲苯基)-N-甲基甲脒盐酸盐, 英文名为 N'-(2,4-dimethylphenyl)-N-methylformamidine hydrochloride (以下简称 DMAH), 其活性组分为单甲脒(以下简称 DMA)。

DMAH 主要用于防治棉花、豆类、茶叶、柑桔、苹果等果树和经济作物的螨害, 对棉蚜、棉铃虫、红蜡蚧和矢尖蚧的 1—2 令幼虫也有较好的防治效果, 每 hm^2 用药量约 300g (有效成分), 也可用于牛羊等家畜体外寄生螨类及蜂螨的防治^[2-5]。

本文首次报道 DMAH 在棉田生态系统中行为变化的研究, 主要包括该农药在棉田中的持久性及在作物和土壤中的残留分布, 研究目的在于探讨该农药进入环境后, 其对生态环境可能造成的影响。

1 试验设计

1.1 DMAH 在棉田的持久性试验

DMAH 在棉田的持久性试验分别于 1992 和 1993 年在中国科学院生态环境研究中心的农药试验区内进行。试验区占地 100m^2 , 内垫北京通县植棉的土壤, 每年 4 月底点播棉籽, 6 月初开始间苗。为使棉株正常发育生长, 在进行 DMAH 残留试验前, 喷施氧化乐果、来福灵等农

药, 以消除虫害。9 月初开始进行 DMAH 在棉田中持久性的试验, 选择植株生长旺盛并避开降雨季节的试验时间, 用小型手提式喷雾器将 25% DMAH 水剂的 1000 倍稀释液均匀喷洒于叶面上。施药结束后, 按一定时间间隔采集棉叶及土壤样品, 分析其中 DMA 的残留量。

1.2 DMAH 在棉田中的残留

DMAH 在棉田中的残留, 是在中国科学院植物研究所北京植物园生态网室进行的, 以便于同时进行该农药对陆生生态系统的结构与功能影响的试验。棉株植于 $2 \times 2 \times 1(\text{m})$ 的水泥池内, 内垫北京通县植棉的土壤, 每一池内种植 9 棵棉株。自 6 月下旬起分别以 25% DMAH 水剂的 10、50、100、500、800、1000 和 1500 倍的稀释药液喷施棉株, 共喷药 7—8 次, 每次间隔约 15d, 另设不施药作对照。施药结束后, 采集土壤及棉株的根、叶和棉籽等样品, 分析其中 DMA 的残留量。

2 分析方法

参考文献[6]测定样品中 DMA 的含量。

土壤、棉叶和棉籽等样品用 0.2mol/L HCl 提取, 提取液在碱性条件下用二氯甲烷反萃取, 浓缩至微干用甲醇定容后 HPLC 法测定 DMA

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1994-05-10

含量。

色谱条件:日本岛津公司 LC-3A 高效液相色谱仪,UVD-2 型 254nm 固定波长紫外检测器,C-18 色谱柱,250×4.6mm(i.d.),柱温 35℃,流动相:甲醇/水(80/20),流速 1ml/min,按保留时间外标法定量,DMA 的保留时间为 4.40min。

3 结果与讨论

3.1 DMAH 在棉田生态系统中的持久性

DMAH 在棉叶与土壤中持久性的试验结果如图 1 和图 2 所示。试验期间最低温度为 14℃,最高温度达 32℃,平均温度为 21.5℃。试验地土壤 pH 为 8.25,有机质为 0.96%,属细砂土。连续 2 年的试验结果表明,DMA 在棉叶上消失 50% 的时间分别为 4.4d 和 8.1d,在土壤中消失 50% 的时间分别为 11.4d 和 12.3d,属于在土壤中易降解的非持久性的化合物(半衰期 $T_{1/2}<1$ 个月)^[7]。

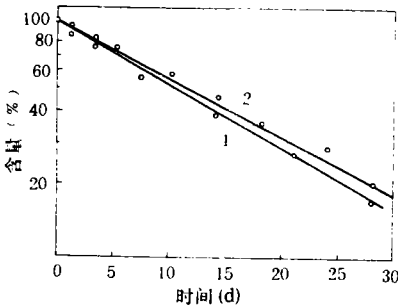


图 1 DMA 在棉田土壤中的持久性
1 1992 年试验 2 1993 年试验

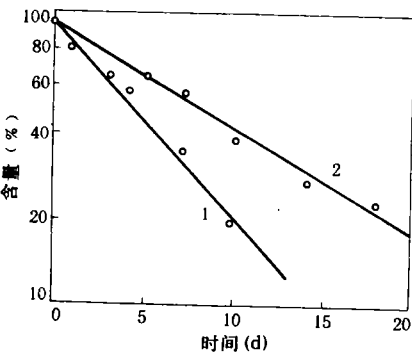


图 2 DMA 在棉叶上的持久性
1 1992 年试验 2 1993 年试验

DMA 在棉田中的变化遵循下列关系式:

棉叶:第 I 年 $\ln c = -1.5682 \times 10^{-1}t + 1.5748$
 $T_{1/2} = 4.42d, \quad r = -0.9420$
第 II 年 $\ln c = -8.5574 \times 10^{-2}t + 4.0840$
 $T_{1/2} = 8.10d, \quad r = -0.9745$
土壤:第 I 年 $\ln c = -6.0642 \times 10^{-2}t + 2.0882$
 $T_{1/2} = 11.43d, \quad r = -0.9782$
第 II 年 $\ln c = -5.6171 \times 10^{-2}t + 2.0215$
 $T_{1/2} = 12.34d, \quad r = -0.9925$

式中,c 为时间 t(d)时的 DMA 含量(10^{-6})。

2.2 DMA 在棉田生态系统中的残留

DMAH 在棉田生态系统中的施药量见表 1 和表 2。在该试验中,DMAH 最大的总施药量为 44.13g(有效成分),最小的为 0.70g。DMA 在土壤和棉株上各部分的残留量如表 3 所示,表 4 为 DMA 在不同土层中含量分布的检测结果。

表 1 DMAH 在棉田生态系统中残留试验的施药量(1992 年)

施药浓度 (10^{-6})	施药日期(月·日)及药量(ml)							用药总量	
	06-22	07-10	07-28	08-15	09-03	09-21	10-09	(ml)	有效成分(g)
2500	285	350	650	780	950	988	990	4993	12.48
500	310	350	650	780	950	988	992	5020	2.51
313	265	350	650	780	950	988	990	4973	1.56
250	255	350	650	780	950	988	992	4965	1.24
167	190	350	650	780	950	988	990	4898	0.82
CK	210	350	650	780	950	988	990	4918	0

表 2 DMAH 在棉田生态系统中残留试验的施药量(1993)

施药浓度 (10 ⁻⁶)	施药日期(月-日)及药量(ml)								用 药 总 量	
	06-04	06-23	07-10	07-28	08-14	08-27	09-20	10-08	(ml)	有效成分(g)
2500	149	263	240	250	190	150	185	338	1765	44.13
5000	150	234	242	400	428	582	550	528	3114	15.57
2500	175	274	240	400	423	575	550	530	3167	7.92
500	158	353	245	400	428	570	550	535	3239	1.62
250	180	277	235	400	435	550	550	536	2803	0.70
CK	175	250	240	400	430	576	550	531	3152	0

表 3 DMA 在棉田生态系统中的残留(10⁻⁶)

项 目		施药浓度(10 ⁻⁶)							
		25000	5000	2500	500	313	250	167	CK
棉叶	1			5.03	0.70	0.52	0.46		ND
	2	66.45	54.60	25.90	11.31		5.56		ND
根部	1			0.56	0.46		0.21		ND
	2	1.97	1.92	1.74	0.53		0.47		ND
棉籽	1			ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2		0.17	0.11	0.07		0.12		ND
表层土壤	1			0.81	ND	ND	ND	ND	ND
	2	4.90	0.95	0.21	0.08		0.06		0.04

1. 1992 年试验 2. 1993 年试验 ND<0.02×10⁻⁶

表 4 DMA 在不同土层中的含量分布(10⁻⁶)

试验	处理浓度 (10 ⁻⁶)	土 壤 深 度 (cm)										
		0—5	5—10	10—15	15—20	20—25	25—30	30—35	35—40	40—45	45—50	50—80
1	2500	0.81	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	25000	4.90	4.94	1.63	1.85	0.14	0.52	0.98	0.85	1.28	0.08	

1. 1992 年试验 2. 1993 年试验 ND<0.02×10⁻⁶

DMA 在棉叶、根部、棉籽和土壤中的残留量,随着施药量的加大而逐步增加。在以 25% DMAH 水剂约 1000 倍稀释液(常用剂量)喷施 7—8 次后,在棉叶上的残留量分别为 0.46×10⁻⁶(第 1 年试验)和 5.56×10⁻⁶(第 2 年试验);在根部分别为 0.21×10⁻⁶和 0.47×10⁻⁶;在棉籽中为<0.02×10⁻⁶和 0.12×10⁻⁶;在表层土壤中为<0.02×10⁻⁶和 0.06×10⁻⁶。在棉株的根部和棉籽中均分别检测出痕量的 DMA 农药,表明该农药有一定的内吸作用。

单甲脒与双甲脒均为同一类型的杀虫杀螨剂,两者的毒性相近。根据我国标准,双甲脒在棉籽中的最高允许残留量(MRL)为 0.5×10⁻⁶。参

照此标准,根据上述试验结果,当施药量为常用药量(250×10⁻⁶)的 20 倍喷施 8 次时,DMA 在棉籽中的残留量也只有 0.17×10⁻⁶。因此可以认为在常规下施用 DMA 农药,不会对人体健康造成危害。

表 4 为 DMA 在不同土层中含量分布的两年试验的检测结果。其中,在第 2 年的试验中,在以 25%DMAH 水剂的 10 倍稀释液(为常用药量的 100 倍)的情况下施药 8 次,每次间隔约 15d,在土壤表层以下的 50cm 内的不同层次土壤中均检测出 DMA,其中 57%的 DMA 残留集中在 0—10cm 的土层中,78%的 DMA 残留集中在 0—20cm 的土层中,在表层以下的(下转第 22 页)

结合处理 DSD 酸氧化母液能显著地提高 COD 和色度的去除率。

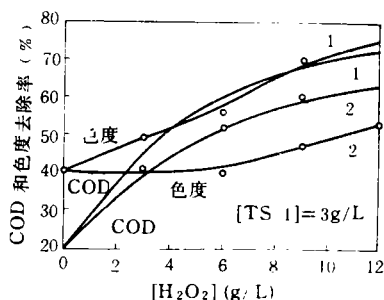


图 6 2 种法对 COD 和色度去除率的影响

1. 混凝-氧化 2. 氧化-混凝

对经过方式(1)处理后的废液,进行 BOD₅测定。结果表明,当 H₂O₂ = 7g/L 时, BOD₅/COD ≈ 0.3, 废液已具有可生化性,此时, COD 和色度的去除率分别为 64% 和 62%。

3 结论

(1) Fe²⁺ 诱导 H₂O₂ 分解生成的羟基自由基

能迅速氧化通常氧化剂难氧化的 DSD 酸废液中的有机物。它与混凝处理结合,既能有效地去除 COD 和色度,又能改善废液的可生化性;

(2) TS-1 絮凝结合 Fe²⁺-H₂O₂ 氧化处理 DSD 酸废液,是较好的生化预处理方法之一。在 [TS-1] = 3g/L, [H₂O₂] = 7g/L 的条件下, COD 的去除率为 64%, 脱色率为 62%, BOD₅/COD ≈ 0.3;

(3) 带磺酸基团的有机物经本法氧化处理后,降低了水溶性,可以提高无机混凝剂的处理效果。在 [Fe²⁺] = 150mg/L, [H₂O₂] = 2g/L, 2 次混凝处理的 FeCl₃ 投加量为 5g/L 和 2g/L 时, COD 和色度去除率分别在 90% 和 95% 以上。

参考文献

- 1 魏复盛等. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 354—356, 362—365
- 2 美国公共卫生协会. 水和废水标准检验法. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 54—60

(上接第 7 页)

45—50cm 的土层中检测出 0.08×10^{-6} 的 DMA。而在第 1 年的试验中, 以 25% DMAH 水剂的 100 倍稀释液喷施 7 次后, 均未在土壤表层以下的土壤中检测出 DMA。因此可以认为, 在上述碱性细砂土中施用常用药量的情况下喷施 DMAH, 不会对地下水造成污染的危害, 然而对酸性的尤其是砂质土壤, 则还需要进一步观察试验。

3 结语

农药在环境中的残留及持久性是评价该化合物对环境的危害性, 或对生态环境的冲击程度, 并依此制定相应的合理使用准则的重要依据。DMAH 在棉田生态系统中行为变化研究表明, DMAH 属于在陆生生态系统中易降解、非持久性的、低残留的、安全的化合物, 在合理使用该农药的情况下, DMAH 在棉籽中的残留量不会对人体健康造成危害, 在碱性的非砂质土壤中, 合理使用 DMAH 不会对地下水导致污染。

致谢 本研究在中国科学院生态环境研究中心徐晓白先生的密切关怀下进行, 中国科学院植物研究所林舜华先生和高雷明同志在生态网室棉花植株的施药与管理上做了大量的工作, 在此一并表示衷心的感谢。

参考文献

- 1 徐振元, 严巍, 王桂林等. 单甲脒游离碱的合成研究. 农药学会第五届年会论文集, 中国化工学会农药学会, 1989: 89
- 2 钟定琪, 胡忠庆. 三种腈类杀螨剂防治枸杞刺皮瘿螨试验. 农药, 1985, 24(4): 59
- 3 张永孝, 束春娥, 柏立新等. 单甲脒的杀螨杀虫效果. 农药, 1988, 27(4): 58
- 4 周程爱, 彭俊彩, 邹建掬等. 单甲脒防治柑桔四种主要害虫的药效. 农药, 1989, 28(1): 55
- 5 虞铁俊, 申屠广仁. 单甲脒防治经济作物叶螨. 农药, 1992, 31(1): 42
- 6 庄京, 莫汉宏, 安凤春等. 单甲脒水中溶解度及正辛醇/水分配系数的测定. 环境化学, 1993, 12(4): 304
- 7 K·K·伏洛钦斯基, B·H·马可夫斯基著, 陶伟民译. 农药的应用和环境保护, 北京: 农业出版社, 1985: 11

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Ecophysiological Effect of a Doubly Increased CO₂ Concentration on Some Species of Plant. Lin Shunhua et al. (Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 1—4

The research results show that responses of the leaf stoma of *Quercus liaotungensis*, *Ailanthus altissima*, and *Syringa oblata* (woody plant) to a doubly increased CO₂ were not very sensitive; the stomatal resistance did not enlarge; there was no obvious change in transpiration rate, the photosynthesis rate increased by 10%—20% as compared with control or did not increase; the water use efficiency increased from 10% to 100%; and the leaf area increased by a little or was near to the control. It can be considered that a doubly increased CO₂ has a promotion function to different degrees. However, the responses of the leaf stoma of *Oryza sativa*, *Glycine max*, *Setaria italica*, *Echinochloa* sp. (herbaceous plant), especially *Oryza sativa* and *Glycine max* (C₃ plants), to a doubly increased CO₂ were sensitive; the stomatal resistance enlarged; the transpiration rate decreased, and the photosynthesis rate increased in the peak growing period, but decreased in other growing periods. If calculated with the total growing period, it would decrease by about 15%, with a little change in water use efficiency. *Setaria italica* and *Echinochloa* sp. (C₄ plants) had less obvious response to a doubly increased CO₂ as C₃ plants; its stomatal resistance was not much changed, the photosynthesis rate increased in the peak growing period and then had a little decrease, it decreased by 10% in the total growing period and its water use efficiency decreased to some degree.

Key words: doubly increased CO₂ treatment, net photosynthesis rate, stomatal resistance, transpiration rate, water use efficiency.

Residue and Persistence of Pesticide N'-(2, 4-Dimethylphenyl)-N-Methylformamidine Hydrochloride in Cotton Field. Mo Hanhong, An Fengchun et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 5—7

The Residue and persistence of pesticide N'-(2, 4-Dimethylphenyl)-N-methylformamidine Hydrochloride (DMAH) in cotton field were studied in North China during 1992 and 1993. The results showed that the DMAH was a low residual and non-persistent pesticide. The half-life values of DMAH was 4.4—8.1 days in cotton lives and 11.4—12.3 days in soil, respectively. It was found that the residual level of the pesticide was less than $0.17 \times$

10^{-6} in the cotton seeds at an application rate of 10, or 50, 100, 800, 1000 and 1500 fold diluted 25% DMAH solution and in an application frequency of 7 or 8 times with an interval of 15 days between every two applications.

Key words: pesticide, N'-(2, 4-dimethylphenyl)-N-methylformamidine hydrochloride, residue, persistence, cotton field.

Study on the Bioaccumulation of Chlorobenzenes in Fish and Their Release Behaviour. Yu Hongxia et al. (Dept. of Environ. Sci. and Eng., Nanjing Univ., Nanjing 210093); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 8—11

A fast method was used to determine the bioconcentration factors (BCFs) of seven chlorobenzenes in fish and their release behaviors. The BCF values for the same compounds in various sizes of fish were measured under the same conditions in the laboratory study. The results show that there was a better fitting linear relationship between the logarithmic lipid standardized BCF ($\lg BCF_L$) and the logarithmic octanol/water partition coefficient ($\lg K_{ow}$), expressed by the equation: $\lg BCF_L = 1.918 + 0.044 \lg K_{ow}$, and a better correlation between each of both the logarithmic uptake rate constant ($\lg K_{12}$) and the logarithmic release rate constant ($\lg K_{21}$) and $\lg K_{ow}$, expressed by the equations: $\lg K_{12} = 0.551 + 0.369 \lg K_{ow} - 1.491 \lg SA$ and $\lg K_{21} = -0.529 - 0.148 \lg K_{ow}$. For those chlorobenzenes which are highly soluble in lipid, they may have a huge structure affecting the process of concentration and thus their fitted linear equations were corrected by their molecular surface areas to improve the linear relationship between $\lg K_{12}$ and $\lg K_{ow}$.

Key words: chlorobenzene, bioconcentration, fish, bioaccumulation, release behaviors.

Biosorption of Heavy Metals by *Rhizopus Nigricans*. Tu Juan et al. (Institute of Molecular Biology, Nankai Univ., Tianjin 300071); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 12—15

Adsorption properties of the nonliving *Rhizopus nigricans* for metal ions were studied. The effects of pH, concentration and co-ions on the adsorption efficiency were examined. From the isotherms, the adsorption equilibrium constant (b) and the maximum adsorption capacity (q_{∞}) in the Langmuir equation and the experimental constant (K) and ($1/n$) in Freundlich equation were determined. Adsorption properties of treated and untreated *R. nigricans* were compared. The results show that the optimum pH value was between 3 and 6.5, the