

杀虫双环境影响和降解研究*

徐瑞薇 靳伟 胡钦红 李德平

(中国科学院南京土壤研究所)

陈叙龙 张毓琪 刘西安 周爱莲

(南开大学)

陈祖义 朱春云 石英 黄世乐

(南京农业大学)

摘 要

杀虫双是由我国自行开发的沙蚕毒素系的一个农药新品种,本研究旨在提供该农药对环境的影响及其降解特性的资料,为杀虫双的环境安全性评价、合理使用和出口创汇注册提供科学依据,完成了下述各项内容的研究:

1. 环境样品(土壤、水和生物)的测试方法研究,以建立高灵敏度的仪器分析技术,解决杀虫双环境样品的痕量检测方法。

2. 杀虫双在农作物(水稻)和土壤中的残留水平和消解动态研究,并获得南北两地两年的残留数据和杀虫双在作物和土壤中消失动态资料。

3. 杀虫双在土壤中的降解特性和淋溶动态研究,主要完成杀虫双在土壤中的降解动力学特性(包括降解半衰期)、环境因素(温度等)对杀虫双降解过程的影响以及杀虫双在土壤中淋溶速率及对地下水可能影响的研究。

4. 杀虫双在模拟水生和陆-水生态系统中的分配特性研究,主要完成 ^{35}S -杀虫双在模拟生态中的迁移,转化及归宿研究。

5. 杀虫双对水生生物的影响,主要完成杀虫双对水生生物的急性毒性、慢性毒性和致突变试验,以及蓄积水平等研究。

前 言

杀虫双(Dimehypo)是70年代由我国自行开发的农药新品种,属沙蚕毒素系农药。自1977年投入工业化生产以来,目前已有几十家工厂生产,已成为取代666的一个大吨位农药品种⁽¹⁾。

杀虫双是具有胃毒、触杀、内吸和一定杀卵效能的杀虫剂,杀虫谱广,水稻上已大

量施用,对蔬菜和果树等作物上常见的几十种害虫均有较好的防治效果。一般每亩用药50~75g(有效成分)。水稻上安全使用量为62.5g/亩。(以25%杀虫双水剂计为250g/亩)⁽²⁾。

杀虫双对人畜安全,毒性较低,其急性毒性中等,LD₅₀双钠盐纯品经口对雌性小鼠为103.6mg/kg,雄性大鼠为451mg/kg,水剂对雌性小鼠为271mg/kg,对雄性小鼠

*本文为化工部主持“七五”国家科技攻关项目(75-38-03-02)技术总结报告

为316mg/kg, 雄性大鼠为342mg/kg; 亚急性毒性, 水剂对大鼠以10mg/kg日的剂量, 灌胃连续30天, 未见明显中毒表现; 慢性毒性对大鼠14个月试验, 最大无作用剂量为50mg/kg; 蓄积作用中等, 对粘膜和皮肤无刺激作用; “三致”试验未发现异常; 三代繁殖试验, 对繁殖力无影响, 后代生长发育正常^[3-6]。

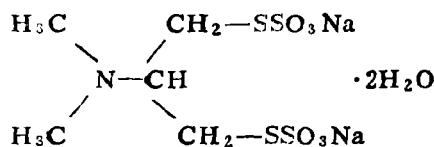
杀虫双对家蚕的毒性较大, 由单钠盐对家蚕经口、经皮和吸入毒性试验, 它具有较强的胃毒、触杀和熏杀作用。按农药对昆虫LD₅₀毒性分级属剧毒剂^[8]; 由单钠盐对鹌鹑的急性毒性试验LD₅₀为27.84~33.22mg/kg^[9]。按农药对鸟类的急性毒性等级属中级毒性^[10]; 进入禽、鸟体内的杀虫双排泄较快, 由³⁵S-杀虫双以水剂和颗粒剂分别对鹌鹑和鸡经口灌胃给药, 均能较快排出。由脏器放射自显影表明, 肌肉内甚少, 脂肪部位未见显影^[11]。对鲤鱼毒性48hLC₅₀报道不一: 有8.7ppm^[7], 9.2ppm^[15]和27.8ppm^[16]; 关于杀虫双单钠盐对土壤微生物功能(土壤呼吸)的影响, 在大田用药剂量下, 无明显的抑制影响^[12]。用土壤薄层法研究³⁵S-杀虫双在土壤中移动性及³⁵S-杀虫双对环境的影响已有文献报道^[13,14]。

本研究为化工部“七五”国家攻关项目。研究建立杀虫双的环境样品(土壤、水和生物)残留量分析方法, 研究杀虫双在水稻田的作物, 土壤和水中的残留消解动态和残留量, 研究杀虫双在水、土中的降解特性、土壤中的迁移、模拟生态系中的迁移与分配以及对水生生物的影响等, 提供农药登记和出口注册必需的资料, 为全面评价杀虫双的环境安全性提供科学依据。本试验研究中应用了同位素示踪法、ISO毒性试验方法、细胞通道和微核试验等先进实验技术, 以及高灵敏度的气相色谱(ECD)环境样品的痕量测试方法, 并借鉴国际上发达国家组织(如OECD)的农药管理试验准则中规范化方法和遵照我国农药注册规定要求。本研究

取得如下结果。

一、杀虫双理化性质

杀虫双的化学名称为2-二甲胺基-1, 3-二硫代磷酸钠基丙烷, 其化学结构式为:



其纯品在常温下为白色固体结晶(含两个结晶水); 熔点169~170℃(开始分解温度); 易溶于水、甲醇、热乙醇、二甲基酰胺, 不溶于乙酸乙酯, 1g纯品溶于100ml水中, pH=8.45; 纯品在室温及高温(50℃, 50d)下密闭贮藏稳定。杀虫双在中性、酸性条件下稳定。在强碱条件下易转化并分解。本研究按OECD试验准则规定的方法^[17], 测得杀虫双在正辛醇/水中的分配系数为 2.07×10^{-5} ^[32], 蒸气压为 2.6×10^{-6} mmHg^[34], 在4个有广泛代表性的土壤(红壤、黑土、黄棕壤和潮土)中的吸附系数K_d值比较低, 分别为0.533、1.04、0.930和0.834; 测得杀虫双单钠盐水中溶解度为0.743g/ml^[32]。

二、杀虫双在水稻田中的残留动态

杀虫双在我国南方地区水稻上使用面积广, 用量大, 但尚需进一步提供杀虫双在水稻田的残留动态和残留量等环境资料。本研究以杀虫双环境样品的测定方法在南北(南京、天津)两地进行田间试验和室内试验, 获得了水稻田杀虫双的残留动态和田水、土壤、糙米、稻草等的残留量的资料。

1. 杀虫双环境样品残留量的色谱(ECD)测定方法

由于杀虫双在水中溶解度很大, 环境样品不能直接用电子捕获检测器进行测定, 而沙蚕毒素则可直接测定, 所以利用杀虫双在硫化钠作用下可定量转化为沙蚕毒素这个性

质,在碱性条件下将杀虫双转化为沙蚕毒素,再用乙醚萃取,然后用电子捕获检测器测定,计算出相应的杀虫双含量。该方法水、土壤和植株的回收率在70~90%,变异系数在10%以下^[21-22]。

本方法色谱条件为:色谱柱为内径2mm,长2m的玻璃柱,担体为Chromosorb W AW-DMCS(80-100目)固定相为10%OV225,柱温160℃,鉴定器温度为250℃,汽化温度为250℃,氮气流量40ml/min,其色谱图见图1。

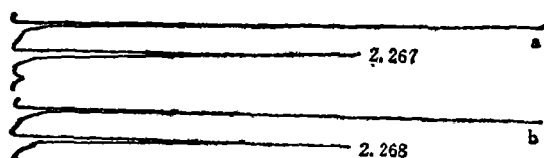


图1 杀虫双转化物沙蚕毒素的色谱图
a为沙蚕毒素标样色谱图(出峰时间2.267min)
b为杀虫双标样经转化后的沙蚕毒素色谱图(出峰时间2.268min)

2. 杀虫双田间试验残留量测定结果^[22,35]

我们分别在南京仙鹤门和天津小南河进行了2~3年的田间试验,试验处理是每亩施用杀虫双62.5g和125g,(折合25%杀虫双水剂分别为250g/亩和500g/亩)。施药时间为每年的7月、8月和9月共3次,试验结果见表1。

从表1看出,南北两地水稻试验中糙米残留量为0.44~0.77mg/kg,稻草(干)中的残留量为1.45~2.92mg/kg,稻壳中的残留量为3.20~4.10mg/kg,土壤中痕量。总的看来,糙米中杀虫双的残留较低,其次为稻草,稻壳中略高,土壤中痕量。

3. 杀虫双田间试验的残留动态^[22,35]

(1) 杀虫双在水稻中的残留动态

南北两地进行的田间残留试验结果见表2和表3。

表1 糙米、稻草和土壤中的残留量

试验地点	试验年份	施药量 (g/亩)	施药次数	试验小区 编 号	残 留 量 [*] (mg/kg)		
					糙 米	稻 草	土 壤 (0~10cm) ^{**}
南 京 仙 鹤 门	1988	125	3	G	0.61	2.62	痕 量 (<0.01)
				H	0.57	2.52	痕 量 (<0.01)
	1989	125	3	G	0.58	2.92	痕 量 (<0.01)
				H	0.44	2.34	痕 量 (<0.01)
天 津 小 南 河	1989	125	3	5	0.77	1.87	痕 量 (<0.01)
				6	0.63	1.45	痕 量 (<0.01)
	1990	125	3	1	0.66	1.98	痕 量 (<0.01)
				3	0.57	2.26	痕 量 (<0.01)

* 残留量 稻壳的残留量南京点1988年为3.48~4.10mg/kg; 1989年为3.20~3.78mg/kg^[22]

** 土壤中残留量 个别样点为0.04mg/kg

表2 杀虫双在水稻上的残留消失动态

(南京仙鹤门)

试验 年份	施药量 (g/亩)	施药 次数	小区 编号	施药后不同时间的残留量 (mg/kg)								半衰期 ($t_{1/2}$ d)
				0 d	1 d	4 d	7 d	11d	15d	20d	25d	
1988	125	3	G	11.2	7.88	5.75	3.45	2.43	1.05	0.72	0.22	4.70
			H	17.6	9.12	6.84	4.35	2.95	1.21	0.51	<0.01	4.3
1989	125	8	G	24.8	16.83	6.76	3.09	3.01	0.90	0.62	<0.01	3.8
			H	20.8	11.32	5.21	2.48	2.48	1.01	0.28	0.12	3.6

表3 杀虫双在水稻上的残留消失动态

(天津小南门)

地点	年份	施药量 (g/亩)	施药 次数	试验 区号	采 样 时 间 (d)								半衰期 ($t_{1/2}$ d)
					0	1	2	4	7	10	14	16	
天津 小 南 河	1989	125	8	⑤	17.59	14.79	12.57	10.27	8.97	6.27	3.82	1.86	6.6
				⑥	15.89	12.59	10.07	8.58	7.96	4.28	2.18	1.42	7.0
	1990	125	8	①	20.16	16.94	13.98	11.48	10.08	6.84	4.24	2.33	7.0
				③	19.82	15.80	12.80	10.84	9.43	6.19	4.28	2.26	6.9

从表2和表3看南北两地两年水稻上残留动态的半衰期略有差异。南方试验点水稻上杀虫双的半衰期为3.6~4.7d, 北方试验点水稻上杀虫双的半衰期为6.6~7.0d。消失均比较快。

(2) 杀虫双在稻田水和土壤中的残留

动态

表4是1988, 1989, 二年在南方稻田水、土壤中杀虫双消失动态测定结果; 北方1989, 1990两年杀虫双在试验点的田水和土壤中的消失动态结果见表5。

表4 杀虫双在田水和土壤的消失动态

(南京仙鹤门)

样品	试验 年份	施药后不同时间的测定结果						半衰期 ($t_{1/2}$ h)
		0 h	8 h	24h	32h	48h	72h	
田水 (mg/l)	1988	2.05	1.83	1.53	0.85	0.37	0.15	18.1
	1989	2.20	2.14	1.88	1.34	0.39	0.11	15.9
土壤 (mg/kg)	1988	0.43	0.16	0.13	0.09	0.07	痕量	20.6
	1989	0.46	0.23	0.15	0.08	0.05	(<0.01) N.D*	15.5

* N.D 未检出(后同)

从上述结果看,杀虫双在稻田上属低残留,易消失的农药。根据农业部农药检定所《农药管理法规性文件汇编》关于最大残留限(MRL)推荐的计算方法^[2],按大鼠无作用剂量50mg/kg计算,每日允许摄入量(ADI)为0.5mg/kg,谷物残留量不应超

过65.5mg/kg,本研究实测糙米中的残留量未超过0.77mg/kg,该值远低于上值(65.5mg/kg),因而,可认为该农药在水稻上使用是比较安全的,建议以1mg/kg作为糙米的临时最大残留限值(MRL)。

表5 杀虫双在田水和土壤中的消失动态

(天津小南河)

样品	试验年份	施药后不同时间的测定结果									半衰期 ($t_{1/2}$ /h)
		0h	10h	24h	34h	48h	58h	72h	80h	96h	
田水 (mg/l)	1989	2.43	—	1.60	—	1.18	—	0.26	—	痕量	45
	1990	2.92	2.55	2.11	1.73	1.31	0.81	0.37	0.21	0.07	55
土壤 (mg/l)	1989	0.51	—	0.39	—	0.27	—	0.09	—	N.D	40
	1990	0.46	0.62	0.42	0.33	0.25	0.14	0.08	0.05	痕量	30

三、杀虫双的降解性

1. 杀虫双的水解作用^[23]

农药的水解作用是评价化学品环境效应的重要指标,本研究按OECD试验准则^[17]中有关水解试验的规定程序,首先进行了杀虫双在pH3、7和9缓冲溶液中,于50℃水浴里(避光)5d后的水解率测定。测定结果表明,在此3种pH缓冲溶液里,杀虫双水解后的含量变化均小于10%,说明水解作用十分缓慢,用外延法推算得到半衰期大于一年半以上^[23]。

当介质的碱性增强时,杀虫双水解作用开始加快。我们用0.01N (pH=11.9)和0.02N (pH=12.3) NaOH溶液,加入杀虫双(浓度为20ppm)在50℃恒温水浴中进行水解,用一级反应方程计算杀虫双的水解半衰期,结果示于图2。按杀虫双的分子结构和化学特性,杀虫双在碱性介质和氧化条件下可转化为沙蚕毒素,然后沙蚕毒素可进一步分解。

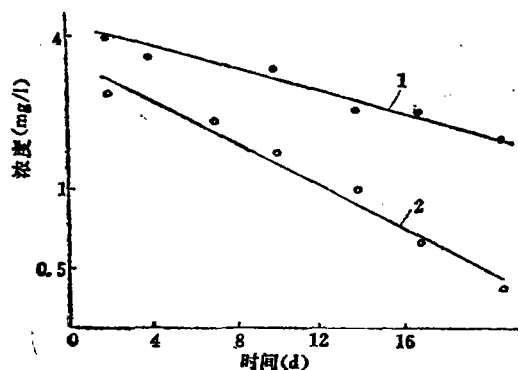


图2 杀虫双的水解作用

1. 0.01N NaOH介质 $t_{1/2} = 15.4$ d2. 0.02N NaOH介质 $t_{1/2} = 7.54$ d

日本Y. Asahi等^[18]研究了巴丹及其活性降解产物沙蚕毒素的水解动力学,他们报道沙蚕毒素在25℃和pH7.0时,半衰期为880d,74℃和pH6.4时,为95d。说明该药及其活性降解产物沙蚕毒素在自然环境条件下的水解作用是缓慢的,属于较稳定的化合物。但是,在高温和碱性条件下,水解速度则加快。例如,在50℃POH=1.1时, $t_{1/2}$ 为29h,100℃POH=1.1时, $t_{1/2}$ 为2.2h,Asahi

的这些结果与本研究杀虫双的水解行为是一致的。由于杀虫双在碱性介质中易转化为沙蚕毒素, 决定杀虫双水解速度的控制因素不是杀虫双转化为沙蚕毒素这一过程, 而是沙蚕毒素的进一步水解过程。

2. 杀虫双在土壤中的降解作用^[24]

采用室内培养试验, 以红壤、黑土、黄棕壤和潮土作为供试土样, 土壤理化性质见表6。

表6 供试土壤的一些基本理化性质

项 目	红 壤	黑 土	黄 棕 壤	潮 土	水稻土
采样地点	江西鹰潭	黑龙江北安	江苏江宁	河南封丘	江苏江宁
OM (%)	1.16	6.50	1.53	0.65	1.63
pH (1:1)	4.85	5.54	7.03	8.25	7.45
CEC (me/100g)	9.82	33.82	17.42	5.98	18.72
砂粒 (%)	26.0	28.0	35.0	51.1	23.7
粉砂粒 (%)	32.6	38.9	38.3	31.0	44.2
粘粒 (%)	41.4	33.1	26.7	17.9	32.1
Fe ₂ O ₃ *	0.41	0.31	0.20	0.062	0.32
Al ₂ O ₃ *	0.24	0.26	0.12	0.065	0.14
MnO*	0.012	0.047	0.050	0.020	0.028
SiO ₂ *	0.031	0.053	0.10	0.064	0.11
Fe ₂ O ₃ **	3.96	1.33	1.96	1.02	1.65
SiO ₂ ***	2.77	2.69	2.06	0.98	1.37
Al ₂ O ₃ ***	1.38	0.68	0.34	0.091	0.30

* Tammi's溶液提取

** DCB溶液提取

*** 0.5N NaOH提取

*, **, ***表中数值均以百分比表示。

供试土壤若干份, 加蒸馏水保持土壤湿度为田间持水量的60%, 称准总重量(瓶+土+水), 在30±1℃恒温室内进行培养(每天加水至恒量, 以维持土壤湿度), 定期取样分析土壤中杀虫双的浓度, 试验结果用 $\ln C-t$ 表示, 见图3。以一级反应方程计算杀虫双在不同土壤中的降解半衰期, 示于表7中。

试验结果表明, 红壤、黑土、黄棕壤和潮土4种供试土壤中杀虫双的降解速度相差甚远, 其半衰期依次分别为69.3、38.5、6.0和4.1d。显然半衰期大小与不同土壤的组成性质等特性有关, 在表6所列土壤诸性质中, 半衰期与土壤pH之间有显著负相关性。

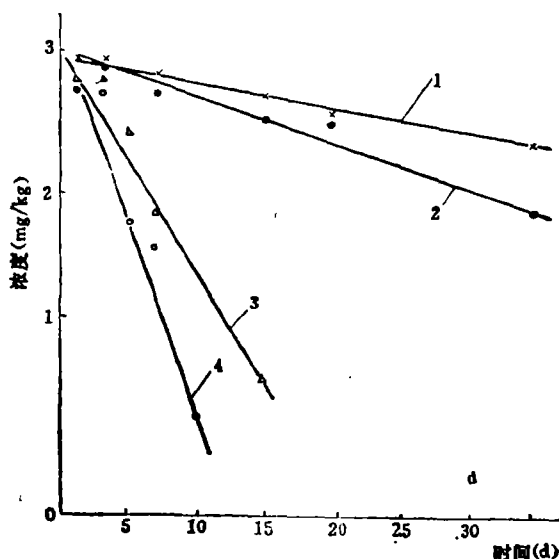


图3 不同类型杀虫双的降解

1. 红壤 2. 黑土 3. 黄棕壤 4. 潮土

表7 不同土壤中杀虫双浓度 (Inc) 和时间按 (t) $\text{Inc} = a + kt$ 方程计算的半衰期 ($t_{1/2}$) 值

	红壤	黑土	黄棕壤	潮土
r	0.982	0.978	0.983	0.989
a	1.328	1.367	1.516	1.440
k	0.0113	0.018	0.116	0.169
$t_{1/2}$	69.3	38.5	6.0	4.10

对上述4种不同类型土壤作灭菌处理,然后在上述同样条件下加杀虫双平行培养,以比较灭菌和不灭菌土壤中杀虫双消失的情况。试验结果表明,4种不同土壤经灭菌处理后,杀虫双在其中的降解都十分缓慢,经35d培养后,杀虫双在4种土壤中的降解率都小于10%,以外推法计算半衰期在都在数年以上,远远低于未灭菌土壤。降解速度的对比说明,杀虫双在土壤中的降解主要归因于土壤微生物的生物降解作用。在灭菌土壤中,即使在pH8.25的土壤中,杀虫双仍十分稳定,不易消失。

用江宁水稻土模拟旱地(调节土壤水分60%的田间持水量)和水田(淹水)条件,在恒温暗室内($30 \pm 1^\circ\text{C}$)培养50d,定期采样,比较水旱条件下杀虫双的降解速率,试验结果列于图4,按 $\text{Inc} - t$ 一级方程计算杀虫双的半衰期旱地为5.0d,水田为12.8d,两者相差达两倍有余。说明旱地好气条件下有利于杀虫双的降解,而水田厌气条件下杀虫双的降解相对要缓慢得多(24)。

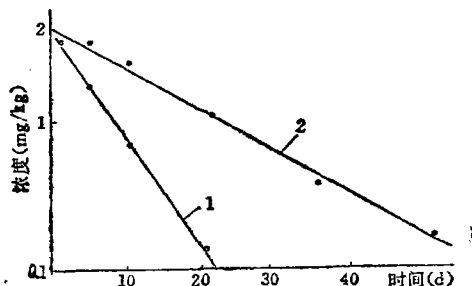


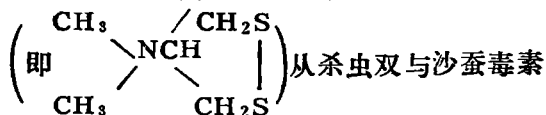
图4 旱地和水田(室内模拟)杀虫双降解
1. 旱地 $t_{1/2} = 5.0$
2. 水田 $t_{1/2} = 12.8$

3. 杀虫双的光化学降解(25)

由杀虫双(^{35}S -杀虫双)水溶液封于毛细管受光(镝灯,又称生物效应灯)照射后TLC检测和试液点样于土壤薄板受自然阳光(夏季)照射后,土壤TLO放射自显影检测两种方法研究表明,杀虫双和沙蚕毒素在强光(镝灯下2万勒和夏季阳光下2~3万勒)、高温($40^\circ\text{C} \pm 2$)条件下具有明显的光分解作用,受照8~10h即可明显检出有光解物生成,杀虫双的初始光解物在TLC层析谱的 R_f 值与沙蚕毒素的 R_f 值相同;沙蚕毒素的光解物在TLC层析谱 R_f 值较大,表明沙蚕毒素可进一步生成极性更大的光解物质(未鉴定)。

从 ^{35}S -杀虫双经光照后的土壤TLC层析谱放射自显影及其层析谱土壤放射性测定结果表明,在土壤薄板点样原点出现明显的影迹,即表明有放射性光解物。

按杀虫双的结构及 ^{35}S 标记的位置(第一位硫)说明:杀虫双受光化学作用后硫—硫键间产生解离,可能首先生成沙蚕毒素



在土壤薄板上的移动率(R_f 值)表明, ^{35}S -杀虫双 R_f 接近1,而 ^{35}S -沙蚕毒素留于原点(14),随着光照时间的延长,不仅光解物量增加(见表8)而且初始光解物可以进一步降解为极性大的物质,其 R_f 值为沙蚕毒素的光解物一致(25)。

表8 ^{35}S -杀虫双光解物土壤TLC分离测定结果

土壤板序号	光照时间(h)	土壤板层析谱放射性** (cpm)		氯仿溶性物放射性占回收总放射性%
		原点 (氯仿溶性物)	前沿 (水溶性物)	
1	8	15450	258350	5.64
2	8	9200	497150	1.81
3	20	50250	434800	10.35

* 土壤板大小: 1号板为 $100 \times 100 \text{ mm}$, 2, 3号板为 $100 \times 150 \text{ mm}$

** 土壤板层析谱放射性: 系按土壤TLC后由放射自显影显迹(析谱)刮取的土壤测得的放射性; 点样原点为光解物 ^{35}S -沙蚕毒素(氯仿溶性), 前沿为 ^{35}S -杀虫双及 ^{35}S -沙蚕毒素的光解物(水溶性物)

四、杀虫双的移动性

由于杀虫双的水溶性很大,我们在进行了吸附试验的基础上,就杀虫双的室内模拟和田间实测情况下的淋溶行为进行了探讨,并应用模式评价杀虫双在不同环境条件下的淋溶性能。

1. 吸附试验^[26]

我们选择了红壤、黑土、黄棕壤、潮土和水稻土这5个具有代表性的土壤,进行了杀虫双和它的主要降解产物沙蚕毒素的吸附试验(结果见表9)。可以看出,在同一土壤中,沙蚕毒素的吸附强于杀虫双,这由它们本身的性质所决定。杀虫双作为酸性农药,在土壤溶液中呈阴离子态,而土壤胶体一般以带负电荷为主,排斥阴离子,所以土壤对杀虫双的吸附能力很小。逐步回归分析

能够很好地描述杀虫双和沙蚕毒素在土壤上的吸附情况,金属阳离子的桥联作用能使杀虫双与粘粒矿物或有有机质表面相结合。为此,我们认为对杀虫双来说,这一吸附机理可能起了主要作用,尤其以 Mn^{2+} 的作用为最大。而沙蚕毒素作为一个非离子型化合物,由于疏水键和范德华引力的作用,可吸附在土壤的有机质上,逐步回归分析也很好说明了这一点。对沙蚕毒素来说,由于土壤有机质对它吸附的主要贡献,用 k_{oc} 来表示其不同土壤上的吸附作用比 k_f 更好一些。而杀虫双的情况则与之相反,因为该化合物的性质决定了它不符合人们提出 k_{oc} 的本意,因而 k_{oc} 值不能反映杀虫双农药的土壤吸附特性,杀虫双在土壤上的吸附,很可能是金属阳离子的桥联作用^[26]。

表9 不同土壤上杀虫双与沙蚕毒素的吸附参数

	参 数	红 壤	黑 土	黄棕壤	潮 土	水稻土
杀 虫 双	k_f	0.533	1.04	0.930	0.834	0.770
	k_{oc}	79.2	27.6	105	221	81.5
	$1/n$	0.53	0.70	0.75	0.83	0.72
	r	0.984	0.990	0.999	0.997	0.999
沙 蚕 毒 素	k_f	7.22	54.4	9.69	2.74	9.86
	k_{oc}	1072	1400	1092	727	1043
	$1/n$	0.83	0.97	0.67	0.57	0.81
	r	0.996	0.977	0.999	0.987	0.998

2. 土柱淋溶试验^[27]

我们采用柱法,进行了杀虫双的在4种不同类型土壤(红壤、黑土、黄棕壤和潮土)中的室内模拟试验。淋溶柱为内径5cm,长35cm的聚乙烯塑料管,以250ml水(相当于196mm雨量)通过土柱,控制流速约为10ml/h,测定收集的淋溶水和淋溶柱土

壤层次中的杀虫双含量(见表10和表11)。试验结果表明:杀虫双在理化性质差异甚大的4种供试土壤中的淋溶性都很强。从柱顶加入药剂,在所采用的实验条件下,于3~13h后,都将通过土壤而在淋溶水中检出,随着时间的递增,淋溶水中的浓度不断增加。在24h后,水中的浓度大于土壤中的残留

量。由于杀虫双属易淋溶的农药,在集中施药季节和大面积用药地区,有需要注意地下水的污染问题^[27]。

表10 杀虫双在淋溶水中的分布
(mg/l), 30℃

土壤 编号	潮土(水)	黄棕壤(水)	红壤(水)	黑土(水)
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0.16	0	0	0.02
4	1.23	0	0.10	0.24
5	2.34	0.77	0.60	0.73
6	—	1.14	1.10	1.28
7	—	1.35	0.95	

表11 杀虫双在土壤各层次中含量
(mg/kg), 30℃

土层深度 (cm)	潮土	黄棕壤	红壤	黑土
0~5.0	0	0	0.02	0
5.0~10	0	0	0.25	0.12
10~15	0	0	0.21	0.27
15~20	0.41	0.175	0.17	0.47
20~25	0.66	0.71	0.19	0.47
25~30	0.21	0.535	0	0.73

3. 大面积土柱淋溶试验^[28]

参照K·Nose提出的方法,应用长14.2×宽15.3×高19cm的有机玻璃淋溶盒,面积为217cm²测定了³⁵S-杀虫双在模拟降雨条件下(每小时10mm,连续28h)的淋溶动态,根据所得结果分别绘制了时间—淋脱农药量(cpm)和降雨量—累计回收百分率的关系曲线(见图5),经15.5h后,140mm的降水量即可使89.17%的杀虫双被淋脱。由实验参数计算得到,连续降雨78mm可使杀虫双通过土壤垂直下移10cm(移动率为54.56%)。这些结果都说明杀虫双是易为降雨所淋溶的农药。

4. 杀虫双淋溶情况的田间实测

在田间实际情况下,采集的剖面各层土壤分析结果表明,杀虫双在水稻田中易向下淋溶,这与实验室内模拟结果相吻合。在施药近70d后,采样点B的40~50cm土层中杀虫双与沙蚕毒素的总残留量达89.4ppb(见表12)。因为水稻田的地下水位往往较浅,而且由于微生物在杀虫双的土壤降解中所起的重要作用,一旦杀虫双迁移至微生物区系不甚活跃的心土层,降解速率可急剧下降,从而可能产生杀虫双对地下水污染的潜在危险^[29]。

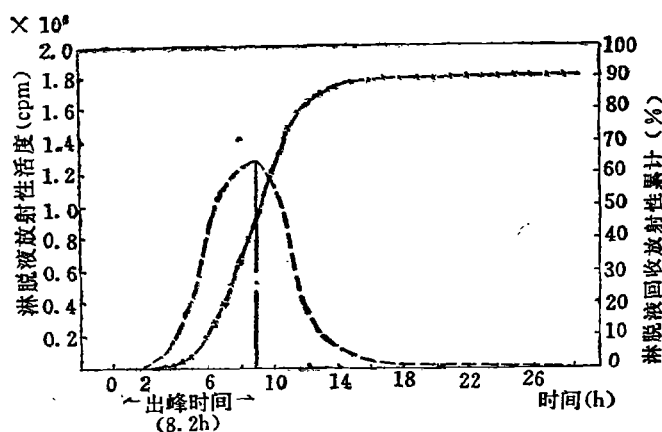


图5 ³⁵S-杀虫双在土壤中淋溶动态曲线

5. 应用PRZM模式对杀虫双淋溶性能的评价^[29]

由于施用农药而造成的地下水污染,受

化合物、土壤—作物体系和环境因素的影响,为了预防地下水的污染,很有必要应用数学模式模拟农药在土壤中的淋溶行为。

1984年美国环保局发表了一个综合性的模式来衡量农药淋溶可能造成的地下水污染—农药根区模式(the Pesticide Root Zone Model^[20]简称PRZM)。PRZM模式考虑了农药在土壤—水—作物系统中的相互作用过程,并用恰当的数字方程表述这些作用过程,这个模式在美国已广泛应用于许多州的农药淋溶预测。

我们应用PRZM模式,输入模式,所需的参数,如施药时间与数量及气候条件等数据,就残留实测值和模拟预测值进行了比较

(见表13)。我们认为PRZM淋溶模式能较好地用来评价农药污染地下水的潜在威胁,农药在各层次的降解速率和吸附常数是两个极为重要的参数,吸附参数决定了农药在各个土层剖面中的分布,而降解半衰期则决定了土层中的农药残留量。对那些具有较小的降解速率和吸附常数的农药,或者是有些农药在能保持较小降解速率的条件下,再加上降雨量较大(尤其是施药后几天)及较浅地下水位的条件下,必须充分注意农药经淋溶作用而造成地下水污染的潜在威胁^[30]。

表12 不同深度土壤中杀虫双与沙蚕毒素的总残留量(ppb)

深度(cm)	代号	A	B	C	D	E	F
0~10		23.7	45.0	N.D.	N.D.	2.4	42.9
10~20		22.9	55.2	N.D.	1.8	21.4	35.1
20~30		20.0	55.4	N.D.	N.D.	5.4	30.7
30~40		11.2	60.5	N.D.	N.D.	6.8	20.5
40~50		1.3	89.4	N.D.	1.0	9.9	12.4
50~60		N.D.	32.2	N.D.	5.9	N.D.	3.7
60~70		4.3	42.7	N.D.	4.1	5.4	2.4
70~80		N.D.	51.9	N.D.	N.D.	6.8	2.7

表13 实测值与模拟值的比较(ppb)

深度(cm)	0~10	10~20	20~30	30~40	40~50	50~60	60~70	70~80
I	19.0	22.7	18.6	16.5	19.0	7.0	9.8	10.2
II	13.0	22.1	12.7	8.9	5.6	N.D.	4.8	3.4
III	1.6	6.1	4.9	1.1	0.1	*	*	*
IV	5.9	23.2	19.8	3.7	0.3	*	*	*

注: I: ABCDEF六点的平均值 II: A、E两点的平均值 III: 模拟结果(参数1) IV: 模拟结果(参数2)

我们所用的供试红壤对杀虫双的吸附常数仅为0.533,而红壤在模拟水田的情况下,杀虫双与沙蚕毒素总量的降解半衰期长达99d,远大于水稻土在同样的处理下的12.8d^[33]。由于杀虫双在红壤地区施用面积很大,而降解又很缓慢,施入农田中的较大部分杀虫双很可能会在表层区域没有被降解而淋溶。鉴此,注意杀虫双在红壤这类地区

的淋溶行为,避免造成地下水的污染,尤其值得重视。

五、杀虫双在模拟生态系统中的迁移分配特性

本研究进行了模拟水生生态和陆-水生生态两项试验^[30,31]。

由水稻—土壤—水组成的模拟陆—水生

态系的试验研究表明,施于田水中的杀虫双 配测定(放射性)衡算结果见表14。
在为期58d的追踪试验中,由各生态相的分

表14 ^{35}S -杀虫双在模拟陆-水生态系中残留分配衡算表

项 目 生态相		放射性比度 (dpm/g)	残留浓度 (mg/kg)	残留量占引入量 的百分比 (%)	残留物组成比* (%)	
					水溶性物	氯仿溶性物
渗 漏 水**		0.007×10 ⁶	0.022	51.39	~100	/
土 壤		0.003×10 ⁶	0.010	18.48	98.14	1.86
水稻	地上部 (茎、叶)	0.102×10 ⁶	0.325	4.68	98.08	1.92
	地下部 (根 系)	0.360×10 ⁶	1.151	1.26	93.67	6.33

*残留物组成比 水溶性%系由0.1N HCl提取的部分,含杀虫双及其水溶性降解物;由氯仿提取的为非水溶性物,主要为杀虫双的降解物(沙蚕毒素)。

**渗漏水 系由5次收集的渗漏水分别测定的结果求得的累计数。

由表14可见,施于陆-水生态系的 ^{35}S -杀虫双主要随水迁移淋脱(占51.39%),而且大部分即在短期内被淋脱,到31d为止,由土壤渗漏水中回收的量占淋脱总量的86%以上,说明杀虫双在土壤中易于随水迁移;残留于土壤和作物(水稻)的量反占少量。

由水—浮萍—鱼—螺组成的模拟水生生态系的试验研究表明,水中 ^{35}S -杀虫双,为期20d的吸收试验,浮萍对杀虫双具有较强的

吸收能力,在体内的积聚率达 $24.65 > >$ 螺肉(1.67) > 鱼肉(1.08) > 鱼体内脏(含未排出的浮萍)积聚率(4.01) > 鳃(1.66) > 骨(0.95) > 肉(0.52)。(表15和图6);切断“污染”源而将鱼、螺转入洁水后,鱼体内的杀虫双可因排泄、代谢等因素而较快消失,残留半衰期约10d(见图7),生物富集极低。

表15 模拟水生生态系中鱼、螺、浮萍对 ^{35}S -杀虫双的吸收和积聚动态

时间 项目 试样		5 d		10d		15d		20d		
		SR*	BR**	SR	BR	SR	BR	SR	BR	R***
鱼缸水		5746		5340		3857		3343		
鱼	肉	177	0.03	1169	0.22	327	0.08	1724	0.52	1.08
	骨	603	0.10	2034	0.38	1103	0.29	3179	0.95	2.12
	鳃	1134	0.20	2673	0.50	2331	0.60	5548	1.66	3.70
	内脏	1706	0.30	7628	1.43	6114	1.59	13419	4.01	9.00
螺（肉）		437	0.08	4966	0.93	6204	1.61	5595	1.67	37.30
浮萍						19179	4.97	82415	24.65	55.00

*SR 比放射性活度(Specific radioactivity) (dpm/g)

**BR 生物积聚率(Bioaccumulation ratio)。

即:生物样比放射性活度(dpm/g)/鱼缸水样比放射性活度(dpm/g)

***R 残留量(Residues) (mg/kg)

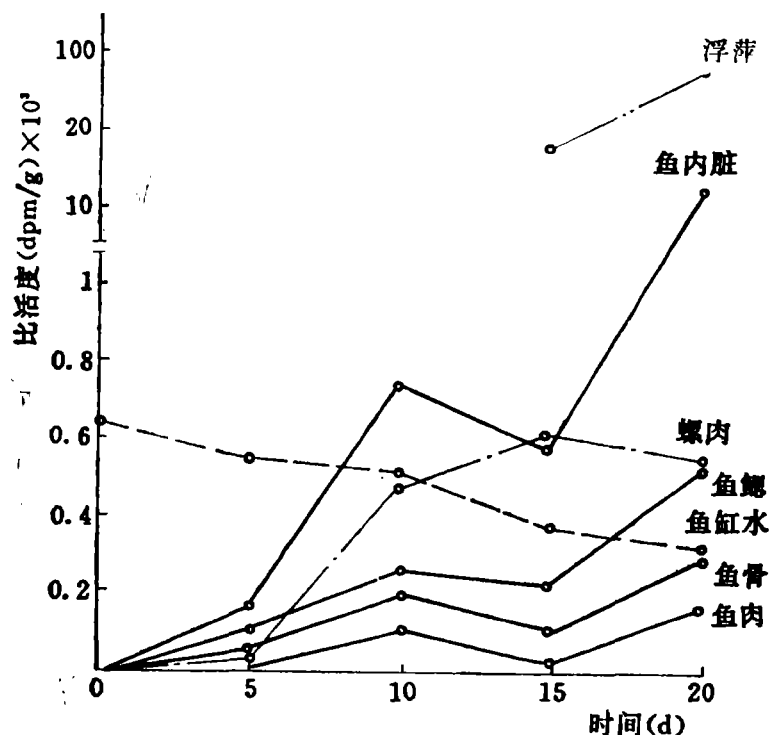


图6 鱼、螺和浮萍对 ^{35}S -杀虫双农药的吸附和积聚动态变化曲线

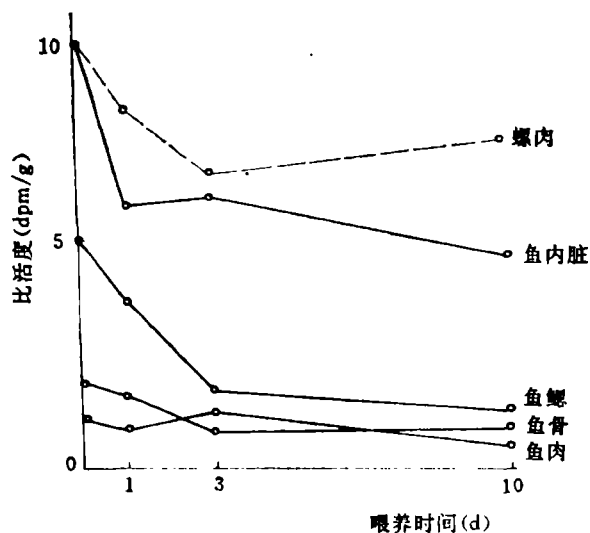


图7 鱼、螺体内 ^{35}S -杀虫双消失动态

六、杀虫双对水生生物的毒性影响

本研究先后应用8种水生动物、植物进行了杀虫双对水生生物的毒性研究、大型蚤繁殖生长研究、低剂量杀虫双常接触毒性效应及蓄积释放研究、四种水生动物的微核研究

以及杀虫双对细胞钾、钠、钙通道的研究，其结果如下：

1. 水生生物的毒性试验

(1) 杀虫双对斜生栅藻的毒性试验^[36]

采用静态光照培养(光照强度为4000勒，温度 $22 \pm 1^\circ\text{C}$)，杀虫双浓度设0、1、

2、5、10、15、20和30ppm 8个浓度(重复4次),接入处于对数生长期的斜生栅藻纯种,实验周期7d,实验期间分别取样,镜检细胞数,测定藻干重以及藻培养液的叶绿素含量,结果分别列于表16和17。

从表16看出1和2ppm组对藻有明显促

进生长繁殖的作用,5ppm组藻数稍低于对照,开始抑制藻的生长繁殖,呈现有毒性。10ppm以上组均呈现毒害作用,抑制藻生长繁殖约15.5~59.3%,说明5ppm以上对该藻能抑止生长繁殖作用。

表16 杀虫双对斜生栅藻生长的影响

浓度(ppm)	0	1	2	5	10	15	20	30
时间(d)	0	1	2	5	10	15	20	30
1	8.97×10^7	1.12×10^8	8.41×10^7	7.31×10^7	5.31×10^7	3.58×10^7	2.50×10^7	1.57×10^7
2	1.24×10^8	1.37×10^8	1.21×10^8	1.04×10^8	8.22×10^7	6.58×10^7	4.45×10^7	3.31×10^7
3	1.73×10^8	2.26×10^8	1.84×10^8	1.75×10^8	1.36×10^8	1.15×10^8	8.80×10^7	5.59×10^7
4	2.33×10^8	2.79×10^8	2.43×10^8	2.19×10^8	1.91×10^8	1.58×10^8	1.05×10^8	6.57×10^7
5	3.06×10^8	3.69×10^8	3.35×10^8	2.85×10^8	2.39×10^8	1.92×10^8	1.20×10^8	8.15×10^7
6	3.68×10^8	4.57×10^8	4.63×10^8	3.69×10^8	3.24×10^8	2.50×10^8	1.68×10^8	1.41×10^8
7	4.64×10^8	5.88×10^8	4.91×10^8	4.50×10^8	3.92×10^8	3.43×10^8	2.45×10^8	1.89×10^8

表17 杀虫双对斜生栅藻的干重和叶绿素含量的影响

浓度(ppm)	干重(mg/l)	叶绿素a(mg/l)
0	48.13	35.05
1	64.38	43.97
2	66.25	49.49
5	49.38	32.77
10	46.25	29.45
15	43.75	26.69
20	38.75	23.79
30	32.09	22.87

从表17看,1和2ppm组藻的干重和叶绿素含量均高于对照,说明杀虫双低剂量对该藻有促进生长作用。5ppm组藻干重稍高于对照组,但能代表活性的叶绿素量则低于对照组,也说明剂量在5ppm以上即有抑制藻的生长繁殖。

(2) 杀虫双对水生动物的毒性试验
由半静态方法(每12h换一次水)进行

鱼、虾、蝌蚪的毒性试验,杀虫双试液浓度设6~9个。稀释水除斑马鱼用ISO标准稀释水外,其余动物均用除氯暴气的自来水,试验结果见表18。

从表18看出由ISO标准稀释水试验的斑马鱼的毒性属中等毒性;其它水生动物的毒性结果均属低毒性。

以上急性毒性试验结果表明杀虫双属中、低毒性农药。

2. 大型蚤繁殖和生长试验^[37]

大型蚤用ISO标准稀释水培养,喂斜生栅藻,取第三胎以后的48h幼蚤进行繁殖和生长二项试验,其中繁殖试验采用Gersich设计的方法,杀虫双剂量设0、0.5、1、1.5和2ppm 4个浓度组。

大型蚤繁殖试验42d的试验结果见表19,它表明4个浓度组,每组母蚤产幼蚤总数均比对照低,0.5ppm组存在显著性差异($p < 0.05$),1、1.5和2ppm组存在极显著性差异($p < 0.01$)。4个浓度组每只母蚤的平均产胎数均比对照少,存在着极显著性的

差异。0.5、1.0和1.5ppm组母蚤产第一胎幼蚤体长比对照组长并存在极显著性差异，时间比对照组迟一天，其中2ppm迟两天；2ppm组产出的幼蚤体长要比对照组短，并0.5ppm组母蚤产出幼蚤体长比对照组稍长，存在着极显著性的差异。但无显著性差异，1和1.5ppm母蚤产出的

表18 杀虫双对水生动物的毒性

种 类	时间 (h) LC ₅₀ (mg/l) 体重 (g)	48 LC ₅₀		96 LC ₅₀	
鲤 鱼	1.25 ± 0.20	23.60 (22.48-25.17)		17.10 (16.63-17.98)	
白 鲢	1.89 ± 0.32	10.80 (9.12-12.35)		7.45 (6.25-8.45)	
斑马鱼	0.34 ± 0.04	5.24 (4.32-6.16)		4.83 (4.14-5.22)	
青 鳉	0.21 ± 0.03	23.77 (21.94-25.76)		17.74 (16.75-18.88)	
沼 虾	0.42 ± 0.01	74.10 (70.12-79.63)		43.25 (40.14-47.35)	
中华大蟾蜍, 蝌蚪	0.41 ± 0.13	38.46 (35.81-41.69)		27.29 (25.29-29.14)	
大型蚤	—	70.22 (65.66-74.89)		24hLC ₅₀ 137.53 (128.65-145.56)	

表19 杀虫双不同浓度对大型蚤繁殖生长的影响

杀虫双浓度 (ppm)	平均胎数 次/只	每只母蚤平均 幼蚤数	每只母蚤平均 每胎幼蚤数	总幼 蚤数	产第一胎时间 (d)	幼蚤平均体长 (mm)
0	9.3	220.10 ± 25.87	24.36 ± 2.25	2201	12	1.17 ± 0.02
0.5	6.9	134.00 ± 18.76**	20.40 ± 2.85**	1340	13	1.20 ± 0.02
1.0	4.7	106.30 ± 19.85**	17.58 ± 1.50**	1063	13	1.24 ± 0.02
1.5	5.9	95.80 ± 22.85**	16.38 ± 1.74**	958	13	1.27 ± 0.02
2.0	4.8	72.70 ± 22.85**	15.61 ± 3.13**	727	14	1.10 ± 0.05

*P<0.05

**P<0.01

由大型蚤生长试验(20d)的结果见表20。由表可以看出蚤的生长除0.5ppm实验组外均受到抑制。1、1.5和2ppm组一开

始即受到抑制，其中1ppm组12d呈现极显著性差异，1.5和2ppm组于第7d呈现极显著性差异。

表20 杀虫双不同浓度对大型蚤生长的影响

浓度 (ppm)	时间 (d)		体长 (mm)			
	3	7	12	15	20	
0	1.99 ± 0.14	2.61 ± 0.13	2.32 ± 0.08	3.62 ± 0.09	4.06 ± 0.19	
0.5	1.99 ± 0.07	2.75 ± 0.11	3.42 ± 0.03	3.12 ± 0.08	4.06 ± 0.17	
1.0	1.89 ± 0.06	2.62 ± 0.17	2.97 ± 0.12**	3.30 ± 0.10**	3.72 ± 0.09	
1.5	1.86 ± 0.07	2.32 ± 0.09**	2.29 ± 0.33**	3.16 ± 0.13**	3.50 ± 0.13**	
2.0	1.78 ± 0.01	2.13 ± 0.10**	2.23 ± 0.25**	2.69 ± 0.11**	3.33 ± 0.13**	

**P<0.01

综上所述:从母蚤产胎数和产幼蚤数,0.5ppm杀虫双对大型蚤繁殖有明显影响。

1ppm杀虫双对大型蚤的生长有明显的影 响,由于大型蚤在生态系食物链中占重要地位,可为评价水生生物安全性提供依据,所以水体中杀虫双含量在0.5~1.0ppm以上长期存在时,将可能对部分食物链造成危害。

3. 鲤鱼的毒性效应^[38]

试验按每克鱼1升试验液,试液杀虫双浓度设:0、0.5、1.0、2.0和3.0ppm。供试鲤鱼种为 3.43 ± 0.34 cm,体重 1.33 ± 0.25 g,每组10条。在染毒30d的过程中观察它们摄食状况、增重、中毒症状、死亡等;试验完毕后,进行解剖和肝组织及肾组织的切片镜检。

实验结果:

0、0.5和1.0ppm组摄食正常,2.0ppm组第28d开始减食,3.0ppm组第20d开始减食,并有40%的鱼死亡。

鱼体外形的变化:0和0.5ppm组正常,外形无变化。1.0ppm组鱼鳍有充血症状。2.0ppm组鱼鳍充血严重,鳍部分腐烂,鳃盖膜部分腐烂。3.0ppm组外形中毒症状明显,眼球突出具充血斑点,鳞片向外翘起,部分鱼的部分鳞片脱落,鱼体腹侧面外形肿大。

体重的变化:0.5、1和2ppm组与对照组比呈显著性的差异($P < 0.05$)。3.0

ppm组平均体重与对照比呈极显著性的差异。

内脏解剖症状:0、0.5、1.0ppm组正常,2.0ppm组有少量腹水、肝胰脏和肾脏微肿。3ppm组有大量腹水,使鱼体变形,肝胰脏、肾脏肿大。肝、肾组织切片镜检:对照组肝、肾组织结构正常;0.5、1.0和2.0ppm组肝脏的肝细胞中脂滴明显增大;3.0ppm组肝的浆膜面部分肝组织受损,有坏死灶。0.5、1.0ppm组肾脏的浆膜面部分的组织坏死,出血。2.0ppm组肾的胶质球增多,肾小球上皮细胞增生,肾表面出血,部分肾小管上皮细胞核固缩,有坏死灶。3.0ppm组肾脏的部分肾球坏死,肾小体外固有白细胞浸润,肾表面部分组织坏死,部分肾小管破坏,出血,肾内血管充血。

从上结果看出染毒30d 2.0ppm以上水体中的鲤鱼种有明显的中毒效应。特别是对肾的损害,应引起重视。

4. 鲤鱼对杀虫双的蓄积和释放^[39]

试验按每克鱼1升试液进行了鲤鱼种在不同浓度(0、0.5、1.0和2.0ppm试液的实验室条件下蓄积和释放的动态研究,供试鲤鱼种平均体重为 6.05 ± 1.17 g,每天换一次试验液,换水前测定水中杀虫双的含量。试验分两个阶段进行,前阶段30d为蓄积动态试验,后15d为释放动态试验,试验结果见表21和图8。

表21 鲤鱼在不同浓度的杀虫双试液中的蓄积和释放动态

浓度 (ppm)	项目 天数 (d) 含重 (mg/kg) 体 (g)	蓄 积					释 放				
		天 数				蓄积 系数	天 数			释放率 (%)	半衰期 (d)
		5	10	20	30		5	10	15		
0	6.0	0	0	0	0	—	0	0	0	—	—
0.5	6.2	1.26	3.01	5.39	7.36	18.4	3.16	—	—	57.0	4.5
1.0	5.9	3.26	5.93	9.33	12.07	14.5	5.58	2.87	1.81	85.0	4.5
2.0	6.1	5.50	9.40	12.21	15.21	8.9	9.05	5.60	3.74	75.4	7

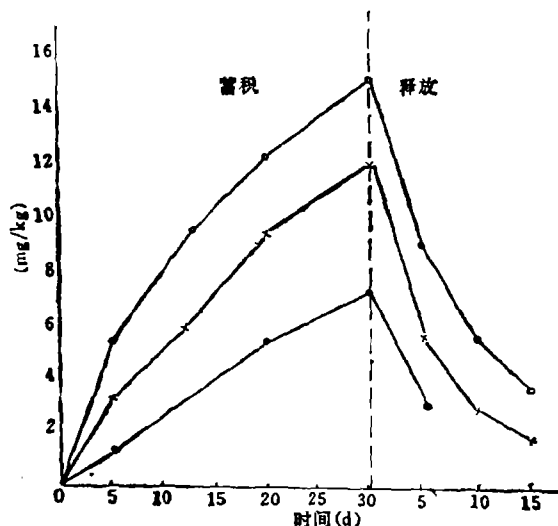


图8 鲤鱼的蓄积和释放杀虫双与时间的关系

由表21和图10结果表明:供试鲤鱼随试液浓度的增大和时间的延长,在本试验条件下,30d内鲤鱼体内杀虫双的含量有明显的递增(0.5ppm为7.36mg/kg, 1.0ppm为12.07mg/kg, 2.0ppm为15.21mg/kg)。它们的生物浓缩系数分别为18.4、14.5、8.9。它表明杀虫双一定生物富集作用,但属富集作用较低的农药。

由释放试验结果,鱼体内杀虫双的消失半衰期:0.5ppm、1ppm为4.5d, 2ppm为7d。1和2.0ppm组鲤鱼15d的排出率分别为85%和75.4%。0.5ppm的5d内就排出57%。从释放动态过程看,鲤鱼体内杀虫双排出的速度是较快的。

5. 杀虫双对水生动物的微核试验

微核试验姐妹染色体交换试验是研究水生动物致突变试验的重要方法。试验按1g水生动物一升试液,(每天换一次试验液),根据96h半致死浓度而定,试验浓度设4~5个,染毒一定时间后从心脏或尾动脉取血,镜检红血细胞。试验并用已知突变物一丝裂

霉素作阳性对照,对4种水生动物(鲤鱼、白鲢、泽蛙蝌蚪和蟾蜍蝌蚪)的实验结果如表22。

从表22看出,阳性对照水生动物呈阳性, ($p < 0.05$ 和 $p < 0.01$)。杀虫双不同浓度对4种水生动物均有微核影响,但均无统计学意义(即 $p > 0.05$)。说明杀虫双对水生动物不致突变。

6. 杀虫双对黑胸大蠊神经钠、钾、钙通道的影响^[35]

用电生理油间隙、单纤维、电压钳位技术研究了杀虫双的双钠盐和单钠盐对黑胸大蠊中枢神经节第VI神经节突触前膜钠、钾和钙通道的抑制作用。

实验结果:

杀虫双对突触前膜钾电流的影响,在 $2 \times 10^{-5} M$ 杀虫双(单钠盐和双钠盐)生理溶液中同时加入 $2.0 \times 10^{-6} M$ 河豚毒素阻断钠通道使钠电流消失,这时可看到钾电流明显降低,表现了杀虫双对突触前膜的钾电流有抑制作用,从而影响了突触的正常传递。

滴加 $2 \times 10^{-5} M$ 杀虫双于尾须神经XI上5min后钾电流峰值开始减少。13~18min钾电流值降低到正常值的5%。说明杀虫双可抑制突触前末梢的迟缓钾电流。

由 $2 \times 10^{-5} M$ 杀虫双的双钠盐抑制钾电流为60%,钠电流为40%; $2 \times 10^{-5} M$ 杀虫双单钠盐抑制钾电流为59%,钠电流为36%。

$2 \times 10^{-5} M$ 杀虫双的双钠盐染毒5min后使钙电流峰值减少,而其单钠盐则在7min后钙电流峰值减少,说明杀虫双抑制钙通道。

综上所述,从杀虫双抑制钾、钠和钙电流的情况,其双钠盐毒性比单钠盐要大,也就是说杀虫双双钠盐的杀虫效果优于其单钠盐。细胞通道试验结果,说明杀虫双能影响水生动物细胞钾、钠、钙的通透性,从而影响动物体的代谢功能。

表22 杀虫双对水生动物的微核率及核异常率的影响

种 类	染毒时间 (d)	浓 度 ppm	条 数	观察细胞数 (个)	微核率 (%)	P	核异常率 (%)	P
鲤 鱼	6	0	4	10094	0.39 ± 0.16		4.86 ± 0.11	
		0.1	4	10052	0.50 ± 0.01	$p > 0.05$	4.97 ± 0.11	$p > 0.05$
		1.0	4	10044	0.50 ± 0.10	$p > 0.05$	4.98 ± 0.19	$p > 0.05$
		4.0	4	10042	0.40 ± 0.16	$p > 0.05$	5.27 ± 0.29	$p > 0.05$
鲤 鱼	20	0	4	10222	0.49 ± 0.01		4.60 ± 0.02	
		0.5	4	10078	0.60 ± 0.20	$p > 0.05$	6.65 ± 0.34	$p < 0.05$
		1.0	4	10014	0.50 ± 0.01	$p > 0.05$	8.06 ± 0.53	$p < 0.05$
		2.0	4	10025	0.60 ± 0.12	$p > 0.05$	11.96 ± 1.28	$p < 0.01$
泽 蛙 蝌 蚪	6	0	4	10060	2.25 ± 0.58		9.95 ± 1.18	
		3.0	4	10030	1.99 ± 0.16	$p > 0.05$	13.16 ± 0.72	$p < 0.05$
		5.0	4	10033	1.99 ± 0.16	$p > 0.05$	13.35 ± 0.71	$p < 0.05$
		9.0	4	10034	2.85 ± 0.55	$p > 0.05$	16.66 ± 0.97	$p < 0.01$
塘 蛛 蝌 蚪	6	0	4	10100	1.99 ± 0.36		9.30 ± 0.53	
		5.0	4	10030	2.09 ± 0.44	$p > 0.05$	10.47 ± 0.52	$p > 0.05$
		10.0	4	10012	2.10 ± 0.19	$p > 0.05$	11.89 ± 0.44	$p < 0.01$
		15.0	4	10034	2.09 ± 0.44	$p > 0.05$	13.45 ± 0.42	$p < 0.01$
白 鲢	4	0	4	10023	0.20 ± 0.12			
		0.1	4	10068	0.30 ± 0.10	$p > 0.05$		
		1.0	4	10052	0.20 ± 0.15	$p > 0.05$		
		2.0	4	10058	0.30 ± 0.10	$p > 0.05$		
白 鲢	4	0 丝	4	10004	0.20 ± 0.22			
		0.1 裂	4	10171	0.30 ± 0.09	$p > 0.05$		
		0.5 霉	4	10130	0.49 ± 0.15	$p > 0.05$		
		1.0 素	4	10114	0.79 ± 0.16	$p < 0.05$		
		2.0	4	10094	1.38 ± 0.11	$p < 0.01$		

七、杀虫双对环境影响评价

农药的环境安全性评价,是评价农药对环境生物的毒性,及其在环境中的残留性、移动性和富集性,预测农药对环境的潜在危害,为新农药的开发与安全使用,为预防化学农药对环境污染提供科学依据。

杀虫双是由我国开发的农药品种,它的环境学性质及其对环境生物的毒性,由上述各项试验研究取得的成果,按国内外化学农药环境安全评价准则,杀虫双的环境安全性综合评价如下:

1. 杀虫双的环境残留性:由南北二地在1988~1990年期间进行的田间试验表明,

水稻上的残留半衰期为3.6~7.0d,田水和土壤中的消失半衰期为1~3d;施药量为62.5g/亩和125g/亩时,糙米中的最终残留量为0.44~0.77mg/kg,稻草(干)为1.34~2.92mg/kg,表层土壤中残留量为0~0.04mg/kg,属于低残留性农药。

2. 杀虫双的环境降解性:由5种土壤的室内培养试验、水解和光解试验结果,杀虫双在土壤中能降解(红壤、黑土、黄棕壤、水稻土和潮土中降解半衰期分别为69.3, 38.5、6.0、5.0和4.1d),主要是土壤微生物作用下的生物化学降解;杀虫双的光降解较快,在夏季高温条件受光照8~10h,即有明显的光解物产生;但是杀虫双的化学水解作用较慢,属不易水解的农药。

3. 杀虫双的移动性:基于杀虫双的水溶性大,由5种土壤(同上)的吸附性试验以及土壤柱淋溶试验,模拟陆—水生态系统试验和田间实测结果,淋溶性强,属极易移动的农药。

4. 杀虫双的富集性:基于杀虫双的水溶性和分配系数测定的结果,它在辛醇/水体系中分配系数较小(2.07×10^{-5}),基于单钠盐在水中的溶解度很大(0.743g/ml),预测其生物富集将较低;由模拟水生生态系统和室内培养的生物吸收和释放试验结果证明,杀虫双在生物(鱼)中,虽有一定富集程度,但鱼体内杀虫双排泄、代谢较快,当不接触药物时,鱼体内富集量很快降低,不致于造成在环境生物中富集。

5. 杀虫双的水生生物毒性:由8种水生动物分别进行的急性、慢性、致突变试验和细胞钾、钠、钙通道试验结果:7种水生动物急性毒性较低(其中,96hLC₅₀值,鲤鱼为17.7ppm,白鲢为7.45ppm,斑马鱼为4.83ppm,青鳉为17.74ppm,沼虾为43.5ppm,中华大蟾蜍蝌蚪为27.29ppm,大型蚤48hLC₅₀70.22ppm;对鲤鱼的毒性试验则表明,在30d,20ppm杀虫双含量的水体中,对鲤鱼的外形、体重、肝、肾组织

均有明显的中毒效应;微核试验表明杀虫双不致突变,杀虫双能影响动物细胞的钾、钠、钙的通透性,而有可能影响其代谢能力。因此低浓度长期接触,对水生生物影响仍应予以重视。

综上所述杀虫双属低残留、低毒性农药,对环境是安全的。但是由于杀虫双的土壤吸附性小,淋溶性强及其水解性较小,在用药量大的地区,施药高峰季节有可能会对地下水造成污染危害;其次由于它对水生动物在低浓度长时间接触有中毒症状,为此,应严格执行农药安全使用标准,合理用药,在剂型方面尽可能以缓释剂更为相宜以减低环境中杀虫双的浓度,提高药效,减少用药量,减轻对环境的影响。

参 考 文 献

- [1] 唐太斌, (1980), 沙蚕毒系新型杀虫剂——杀虫双的研究, 《农药工业》4:12—16。
- [2] 农业部农药检定所, (1986), 农药管理法规性文件汇编(1978—1985)。
- [3] 贵阳医学院农药毒理研究组(1979), 杀虫双对大鼠的慢性毒性试验, 《贵州化工》1:9—15。
- [4] 贵阳医学院农药毒理研究组(1979), 杀虫双慢性毒性试验——大白鼠骨髓细胞染色体分析, 《贵州化工》1:16—17。
- [5] 贵阳医学院农药毒理研究组(1979), 杀虫双致癌作用研究, 《贵州化工》1:18—22。
- [6] 贵阳医学院农药毒理研究组(1979), 杀虫双对小白鼠的致畸试验, 《贵州化工》1:23—37。
- [7] 唐太斌, (1984), 沙蚕毒系农药研究与应用展望, 《贵州化工》1:40—49。
- [8] 陈锡湖, 陈祖义等, (1985), 农药杀虫丹对家蚕的影响, 《蚕业科学》11(3), 167—171。
- [9] 陈祖义, 林其禄等, (1985), 农药杀虫丹对鹌鹑的急性试验, 《农村生态环境》4:42—43。
- [10] 蔡道基, (1986), 化学农药对生态环境安全评价研究, 《农村生态环境》2。
- [11] 陈祖义等, (1988), ³⁵S-杀虫双对农业生态环境的影响, 《中国核科技报告》CNIC-00156, U82-NAU-0016, 中国核情报中心。
- [12] 陈祖义等, (1987), 农药杀虫单对土壤微生物功能的影响——对土壤呼吸的影响, 《环境科学》8(1):36—39。
- [13] 陈祖义等, (1980), 应用土壤薄层层析放射自显

油酚监测技术的研究

(油田落地原油、采油污水、钻井泥浆)

谢重阁 孙兰香 吴钟珩

(中国科学院沈阳应用生态研究所)

前言

油酚是石油污水与环境污染必须监测的两个项目。油酚监测技术的研究对促进有关

环境化学的发展、推动监测技术标准化、规格化有着十分重要的意义。本课题是以化学与物理学为基础的一项技术性很强的研究,包括小型油酚分析仪的研制,相匹配分析方

- 影法研究农药在土壤中的移动,《土壤》1:23—27。
- [14] 陈祖义等, (1981), 农药杀虫双对环境质量影响研究,《南京农学院学报》3:99—109。
- [15] 唐太斌, (1984), 沙蚕毒系农药研究和发展概况,《贵州化工》2:38—47。
- [16] 中国农药工业协会等, 农药商品手册, 中国农药工业协会出版, 1987, 9, 102。
- [17] OECD Chemicals Group, (1979), OECD Chemicals Testing Programme, Berlin。
- [18] Yutaka Asahi and Toshiko Yoshida, (1977). Kinetics of Hydrolyses of Insecticides: Cartap Hydrochloride and Nereistoxin, Chem, Pharm, Bull. 25 (9) 2211—2216。
- [19] 大林 久 朝加明宜, (1983), 武田研究报 Vol. 42 No 3/4 338—343。
- [20] Carsel, R. F., et al. (1984), User's manual for the Pesticide Root Zone Mootel (PRZM) release I.O.U. S. Environmental Protection Agency. Athens, GA, EPA-600/3-84-109。
- 以下为本项研究分报告:
- [21] 靳伟、徐瑞薇、胡钦红, (1990年), 环境样品中杀虫双残留量的气相色谱 (ECD) 分析方法
- [22] 徐瑞薇、靳伟、胡钦红、李德平, (1990年), 杀虫双农药在水稻田间的残留动态
- [23] 徐瑞薇、龚俊、靳伟, (1990年), 杀虫双的水解
- [24] 徐瑞薇、靳伟、胡钦红, (1990年), 杀虫双在土壤中的降解
- [25] 陈祖义、石英、米春云、黄世乐, (1990年), 杀虫双在土壤中的降解
- [26] 胡钦红、徐瑞薇, (1990年), 杀虫双和沙蚕毒素在不同土壤上的吸附研究
- [27] 李德平、靳伟, (1990年), 杀虫双在土壤中的淋溶
- [28] 陈祖义、黄世乐, (1990年), 农药杀虫双在土壤中的淋溶特性
- [29] 胡钦红、徐瑞薇、靳伟, (1990年), 杀虫双对地下水的潜在污染——(PRZM) 模式的运用
- [30] 陈祖义、米春云、成冰, (1990年), ^{35}S -杀虫双在模拟水生生态系统中的生物吸收和消失
- [31] 陈祖义、石英、黄世乐, (1990年), ^{35}S -杀虫双农药在模拟陆-水生态系统中的迁移和分配
- [32] 胡钦红、龚俊、徐瑞薇、靳伟, (1990年), 正辛醇/水分配系数和水中溶解度的测定
- [33] 胡钦红, (1989年) 杀虫双和沙蚕毒素在土壤中的吸附及PRZM淋溶模式的运用, 硕士毕业论文, 中科院南京土壤所
- [34] 陈叙龙、张毓琪等, (1990年), 杀虫双气相色谱法测定
- [35] 陈叙龙、张毓琪等, (1990年), 杀虫双在北京 (天津) 水稻田的残留动态和残留量
- [36] 陈叙龙、张毓琪等, (1990年), 杀虫双对水生生物的毒性研究
- [37] 陈叙龙、张毓琪等, (1990年), 杀虫双对大型蚤繁殖生长影响的研究
- [38] 张毓琪、陈叙龙等, (1990年), 杀虫双对鲤鱼的毒性效应研究
- [39] 陈叙龙、张毓琪等, (1990年), 鲤鱼体内杀虫双的蓄积释放研究
- [40] 张毓琪、陈叙龙等, (1990年), 杀虫双对水生生物微核的影响研究
- [41] 陈叙龙、刘安西等, (1990年), 杀虫双对黑狗犬腺神经钠、钾、钙通道影响研究