

农业环境保护科研资料选编

浙江农业大学

一九八一年七月

工業區發展計劃綱要與規劃

廖正興 主編

一九八一年一月

目 录

六六六在水生生态系中的迁移和归宿初步研究小结.....	(1)
稻区使用六六六对稻田生态影响研究.....	(3)
浙江省农田环境和农产品中有机氯农药污染动态的研究.....	(8)
杀灭菊酯在柑桔上残留动态初报.....	(18)
氮磷检测器在速灭威残留测定中的应用探讨.....	(23)
溴氰菊酯在柑桔上残留动态.....	(27)
西湖水质中有机氯(六六六)农药残留量的测定.....	(34)
农产品中有机磷农药残留量的统一测试方法研究之一 ——GC色谱柱的选择*	(36)
农产品中有机磷农药残留量统一测试方法研究之二 ——纯化层析柱的选择*	(39)
农药对天敌的影响研究(1980年小结)	(42)
蔬菜上农药污染状况的研究.....	(45)
茶叶氰化物测定方法的研究.....	(52)
印染废水色度表示方法的初步研究.....	(60)

六六六在水生生态系统中的迁移和 归宿初步研究小结

陈子元 孙锦荷 张永熙

六六六是一种广谱、长效、价廉的杀虫剂。在我国广大农村长期来大量的使用。目前，仍占农药施用量中很大比例。为了探讨六六六对农业生态系的影响，寻求合理用药，减少污染以保持生态平衡及保护农业环境。因此，研究六六六在进入环境以后的迁移及其归宿是十分必要的。我们在去年采用模拟池塘，用 ^3H -六六六初步研究了其对水生生态的影响，六六六在水生生态中的迁移及不同水生生物中的积累等，现将所做的工作汇报如下：

一、首先合成 ^3H -六六六：我们与上海原子核所一起协作合成了 ^3H -六六六（合成另有小结），在低活性合成后，产品经气谱分析，纯度为83%， α -体为58.3%， β 体为2.8%， γ -体17.4%， δ -体为4.3%，高活性 ^3H -六六六的比度为 $1.22 \times 10^5 \text{dpm}/\mu\text{g}$ 亦即为55.5微居里/毫克（用道比法测定）。产率为50%。

二、用 ^3H -六六六进行模拟水生生态系的研究：

（一）材料：玻璃养鱼缸（作模拟池塘） 两只
养鱼通气泵 两只
匀浆器 若干
非洲鲫鱼（平均体长4.5cm） 若干条
螺蛳、黄蚬、水浮莲等若干
 ^3H -六六六乙醇溶液

（二）处理：

先将上述几种水生生态物在盛4000ml池塘水的鱼缸中驯养（每天通气几次，隔天喂少量白干面条）。然后加入 ^3H -六六六使池塘水中的浓度为1ppm。

（三）取样、制样、测量

1. 取样：

在加入 ^3H -六六六后2小时，7小时，1天，7天，14天，27天，从每只缸中分别取鱼2条，螺蛳、黄蚬各2颗，水浮莲2株，在自来水下洗1—2分钟，而鱼再放入盛自来水的烧杯中，让其游动1—2分钟，然后取出，分别用吸水纸或滤纸将这些样品表面水吸干，再分别制样。

2. 制样：

（1）鱼：先用乙醚麻醉后去鳞，将其解剖成鳃、肉、骨、并剪碎，混匀，从其中分别取一定量（见表1）进行匀浆（做两个重复），用苯（1ml/次）提取3次，再用0.5ml苯洗一

次，合并提取液，供测量用。

(2) 螺蛳、黄蚬分别取出它们的肉，剪碎后象鱼同样步骤制样。

(3) 水浮莲：将其分成根、叶两部分，剪碎然后象鱼同样步骤制样。

表1. 各生物样品作匀浆的鲜样重量 (单位：克)

鱼 体			鳃 肉	螺 蛳 肉	水 浮 莲	
肉	鳃	骨			根	叶
0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2

3. 测量：

从各生物样品的提取液中，分别吸取0.5ml放在盛10ml闪烁液的测量瓶中，(闪烁液的配方为二氧六环：ppo：popop：蔡 = 500：2.5：0.2：50)，用JF353液体闪烁仪进行测量。

(四) 结果：

由各样品的测量结果，经过一系列校正，得到表2的数据。

表2. 在1ppm³H-六六六模拟池塘中的各水生生物体内的六六六的含量

采 样 时 间	鱼 体			鳃 肉	螺 蛳 肉	水 浮 莲	
	肉	鳃	骨			根	叶
2小时	0.0325	0.0755					
7小时	0.0615	0.1015					
1 天	0.085	0.1535	0.211	0.2255			
7 天	1.0474	11.984	20.25	7.540	0.891	1.274	0.3840
14 天	0.9652	6.635	11.06	9.568	1.390	0.8040	0.2525
21* 天	0.2225		9.198	4.065	0.545	0.3240	0.2135

*非洲鲫鱼在11月中旬由于气温较低，有些死亡，该样品为刚死的鱼样。

从表2的数据表明：

1. 水体中的六六六会迁移到在其中生活的各种生物体内。

2. 六六六进入鱼体较快，仅2小时就在肉中发现有六六六(0.0325ppm)，同时六六六在鱼体内的含量随时间增长而增高，从2小时到7天，在鱼肉、鱼鳃中的含量分别从0.0325ppm增加到1.047ppm，0.0755ppm增加到11.984ppm，在骨头中从1天到7天由0.211ppm增加到20.25ppm，鳃肉从1天到14天，由0.2255ppm增加到9.568ppm。在7天后，在鱼肉、鳃、骨及水浮莲根、叶中，六六六的含量反而减少，在鳃肉，螺蛳肉中于14天后也减少。由于取样次数不够，从测定结果未能得到各生物体吸收六六六的完整

的规律，这些问题有待明年进一步研究。

3.六六六进入鱼体以后，在各部位的分布不同，其中以骨中最高，鳃次，鱼肉中最低。例如在7天时骨中达20.25ppm，为鳃中含量的1.7倍，为鱼肉的19.3倍。

4.不同生物体内的六六六含量也不同，以蚬肉吸收得最多，螺蛳肉、鱼肉、水浮莲根，叶次（比较相近）。例如7天时，蚬肉达7.54ppm为螺蛳的8.5倍，为鱼肉的7.2倍，从水浮莲中六六六的含量看，初步认为其富集六六六作用不大（待明年进一步研究）。

以上只是去年的初步试验结果，有待明年进一步试验再写出总结报告。（1980.12）。

稻区使用六六六对稻田生态影响研究

樊德方 岳永德 葛宪定

浙江稻区使用六六六已有近三十年的历史，平均每亩稻田用量之大在国内也几乎居于首位，长期使用六六六的利弊如何，由于缺乏对稻区生态，人体健康等方面提出全面，系统，客观的论据甚难得出确切的结论，所以近年来虽然用量尽量设法减少，但由于它价格便宜，使用较习惯，以及对稻虫防治面广，目前仍在继续使用，有时在某些虫情下，使用量又复上升。

我们认为六六六虽属残留性农药，国内要求淘汰的呼声先后也延续有10余年了，为何未见成效？这说明从我国工农生产的实际情况来看六六六的取舍也并非简单之事，还得从它的应用经济价值以及从环境毒理学、卫生学等角度进行细致、确实的恒量，任何片面的观点，以及仅参照某一方面提出的论据，均不能解决问题。

为此1980年起我们选择了用药水平较高的杜湖基地，从环境毒理、卫生学的角度计划进行多年长期检察，以便为六六六能否在稻区使用，以及它今后改造生产林丹是否可行作出公正的，客观的评价。

现将1980年，在基地进行的有关稻区使用六六六后对稻田水源的污染，以及六六六在水生生态体系中的残留和土—水体系中六六六异构体的迁移动态总结如下：

一、稻区使用六六六后对稻田水源的污染

杜湖试验基地，北以肖杭公路为界，南临浙赣铁路，东为东河所隔，西邻东湖大队。大队稻区共892亩，主要排灌水体稻田中有三口塘（图1 I II、IV，号塘），其中I号塘位于南部，邻近铁路，也为独立水体，承受南区81亩稻田的排灌。IV号塘在村庄旁边，与北河相连，除承担北部108亩稻田的排灌外，并为该大队的饮用水体。其余稻田排灌有四周河流调节。

1980年我们除对该三塘进行系统观察外，并选择毗邻南界的湘湖大队II号塘为对比观察塘。因为湘湖用药水平远比杜湖低，同时由于中间为浙赣铁路基所隔，二大队水渠互不沟通。

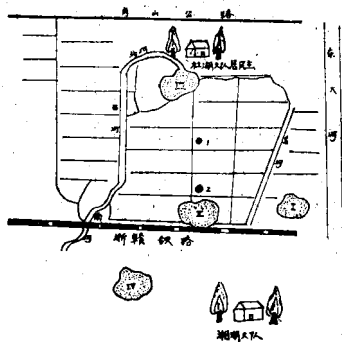


图.1 杜湖基地农田环境

根据 1980年5~12月 对四个池塘的水体中六六六含量检测所得平均值的 结果表明 (见表2): 湘湖大队Ⅲ号塘 水中六六六的含量显然低于杜湖大队。后者水样中总六六六量比湘湖大队高2.5~4.1倍, 而用药量分别比湖大队大 2.1~.26倍 (见表3)。

同时试验结果也指出施药后农药随着排灌水流入有关池塘, 使塘水内六六六含量骤增。例如剖视Ⅳ号塘 不同时期检测到的六六六含量表现明显地受着施药的影响。10月上旬Ⅳ号塘附近田块褐稻虱为害严重, 于10月11~15日先后施用甲六杀螟粉3斤(折

合6%六六六制剂1.5斤/亩), 10月20日 取样检测塘水中含量竟达 208.3ppb。以上一些试验数据说明短期内池塘周围稻田的用药水平对塘水污染程度发生着密切的关系。

表2. 基点四个池塘在不同月份塘水内总六六六含量 (每月平均值x, ppb)

月 份	塘 号	杜 湖 大 队			湘 湖 大 队
	Ⅲ	I	Ⅱ	Ⅳ	Ⅲ
五		1.56	1.13	1.88	1.14
六		2.07	28.36	29.58	29.58
七		2.75	4.95	11.68	4.10
八		8.13	12.37	23.71	10.41
九		6.65	16.77	76.83	6.28
十		72.39	82.30	13.20	4.47
十一		12.76	16.75	13.20	2.31
十二		3.35	4.80	2.41	0.90
x		13.71	20.80	22.72	5.44

塘 号		六 六 六 含 量		池 塘 四 周 稻 田 用 药 水 平	
		总 含 量	相 差 倍 数	折 合 6% 六 六 六 制 剂 量 (斤)	相 差 倍 数
湘 湖 大 队	Ⅲ	5.94(±2.28)	1 *	1.4	1 *
杜 湖 大 队	I	14.76(±12.02)	2.5	2.9	2.1
	Ⅱ	22.92(±50.18)	3.9	2.8	2.0
	Ⅳ	54.32(±19.0)	4.1	3.7	3.6

• 以Ⅲ号塘为I ** 取显著水准0.05的置信限

通过一年的实地观察, 结果说明稻田使用六六六后对塘水的污染程度, 虽在同一大队, 由于池塘四周稻田中用药水平上的差异以及塘位的不同, 还存在一定的差别。这在指导寻找饮用水源以及从放养水产角度来说具有一定实际意义。

例如根据杜湖三个池塘水中总六六六含量检测结果表明, I 号塘显然更适用作饮用塘。但是它远离生活区, 所有大队居民只能以自然村旁的 IV 号塘水为饮用水源。由于 IV 号塘污染较重, 因此已建议大队及时采取措施使四周田水绕过 IV 号塘排入北河, 并将北河与 IV 号塘隔开, 以保护饮用塘水的水质。

另外在南方稻区, 池塘养鱼既是一项重要付业, 同时淡水鱼也是市场上重要水产品之一, 塘水受到污染必然影响鱼体质量。由于不同塘位的塘水, 六六六含量高低相差较大, 这对选择养鱼池来说也有指导意义。

二、六六六在水生生态体系中残留动态

1. 水—水生植物(水草 *Ceratophyllum demersum*) 水体中总六六六含量在 1ppb 左右浓度下, 水草中浓缩系数在 100 左右。例如 I 号塘内水草浓缩系数为 127.6 (105.9ppb/0.83ppb); II 号塘内为 111.1 (90ppb/0.81ppb); III 号塘内为 110.3 (86ppb/0.78ppb)。它对六六六的富集程度一般比水生动物为低。

2. 水—两栖动物(墨斑蛙 *Rana nigromaculata* H)

根据在 I、II 号塘取样检测表明, 在 5~10 月份, 青蛙体内六六六的平均浓缩系数为 412.9。以 5 月 12 日、7 月 12 日、10 月 12 日三次定期检测数据表明, 青蛙对六六六的浓缩系数, 变动幅度在 166.4~584.7 之间(见表 1)。测定结果也指出, 当水体中六六六含量升高后, 虽蛙体中六六六的残留量也相应增大, 但浓缩系数随水体含量的提高而逐渐减小, 例如水体在 0.81~2.57ppb 时浓缩系数为 543.5~584.7, 水体含量升高为 11.77ppb 时浓缩系数为 373.4, 水体含量再高至 44.46ppb 时, 蛙体含量高达 7397.6ppb, 浓缩系数相应下降为 166.4。

表 1. 六六六在黑斑蛙 *Rana nigromaculata* H 体中的富集 (肖山杜湖 1980)

塘 号 含 量 (ppb) 日 期	I 号 塘			II 号 塘		
	水 体	蛙 体	浓 缩 系 数	水 体	蛙 体	浓 缩 系 数
月 12 日	0.83	329.1	396.5	0.81	440.2	543.5
月 12 日				2.57	1502.8	584.5
月 12 日	44.46	7397.6	166.4	11.77	4394.4	373.4
1 月 中 旬	15,492 (冬眠青蛙)			19,742 (冬眠青蛙)		

在 11 月中旬, 曾对 I、II 号塘的越冬蛙体进行检测, 蛙体中六六六含量竟高达 14.2~16.8ppm (I 号塘越冬蛙) 与 18.5~20.9ppm (II 号塘越冬蛙), 这说明蛙体中六六六含量

的蓄积与取食自污染农药的害虫也是一个重要途径。十月中旬,水塘四周稻田大量使用含六六六制剂防治褐稻虱,蛙体一面承受污染的水体影响,另一方面也取食了中毒的害虫,导致体内六六六含量骤增。

3. 水—水生动物

1980年检测了观察塘内蚌、螺、鱼等水生动物体内六六六的含量。

(1) 河蚌 *Anodonta Woodiana Pacifica*

根据 I 号塘5~10月定期样检测表明,蛙体内六六六的浓缩系数为59.3~87.9。5月12日检测结果为77.4 (64.2ppb/0.83ppb); 7月12日为87.9 (277.9ppb/3.18ppb); 10月12日为59.3 (2637.3ppb/44.5ppb)。

从现有测定结果来看,河蚌内六六六的富集程度似乎是检测的水生动植物对象中较小的一种。

(2) 螺 *Bellanya Purificata*

螺对六六六的吸收和富集能力也不强。根据 II 号塘初步检测结果,7月12日浓缩系数为64.6 (166.1ppb/2.57ppb) 10月12日为30.6 (455.68ppb/14.87ppb)。

(3) 鱼

除观察了水体六六六含量的变动与鱼体浓缩系数的相关性外,尚观察了污染源中不同种类鱼体内六六六的富集程度,以及同种鱼类体内不同部位蓄积情况。

a) 水体污染与鱼体蓄积的相关性

根据对塘内鲫鱼 *Carassius auratus* 体中六六六含量的检测结果表明:在水体中六六六含量较稳定的状况下,六六六在鱼体(肌肉)中的浓缩系数为100左右。在稻田施药期间,水体中六六六含量变动频繁,由于鱼体对外界环境中六六六的吸收或排除,需要间隔一定时间才能达到平衡,所以在短期内就无法与水体的含量呈现一定相关性。一般说来在水中六六六含量高峰期取样,鱼体中六六六的浓缩系数较低,例如6月11日 II、IV号塘周围稻田施用了六六六,6月12日水中六六六含量分别达43.6ppb,与50.21ppb,同天取的鲫鱼,体内浓缩系数分别为44与31.7。在塘水六六六含量高峰后下降至低峰阶段取样,则鱼体中六六六的浓缩系数又要高得多,例如11月13日 I、IV号塘水体中六六六含量处于10月20日高峰期(此时分别为132.59ppb与203.6ppb)的下降阶段,分别降至11.72ppb (I号塘)与8.18ppb (IV号塘)此时测得的鲫鱼体中浓缩系数 I 号塘系184.8 IV号塘为231.4。

b) 六六六在不同种类鱼体内的富集

6月12日调查了 IV 号塘内不同种类鱼体中的六六六含量对鲫鱼 (*Carassius auratus*)、白鲢鱼 (*Hemiculter leuciculus*)、鲤鱼 (*Cyprinus carpio*) 和草鱼 (*Ctenopharyngodon idellus*) 的鱼体(包括背肌与腹肌)和内脏的检测结果显示表2。

表中结果清楚表明由于鱼类食性以及体内脂肪含量的不同,草鱼体内六六六的富集程度最小,白鲢与鲤鱼等高得多,鱼肉中含量分别为草鱼的5.7倍与3.9倍,内脏为2倍与1.6倍。

c) 六六六在不同鱼体部位中的富集

表2结果已清楚表明不论何种鱼类,六六六的富集程度内脏显著大于鱼肉。此外在6—11月也曾分别检测了 IV 号塘内水体中六六六含量在变动期鱼体内不同部位中的六六六浓缩情况,结果见表3。

表2. 六六六在不同种类鱼体内的含量

(ppb)

鱼 类	六 六 六 含 量	水 体	鱼 肉		内 脏	
			背 腹 肌	浓 数	系 数	系 数
鲫 鱼 <i>Carassius auratus</i>			15929	31.7	6140.0	122.5
白 鱼 <i>Hemiculter leuciculus</i>			4265.5	83.0	6042.7	120.3
草 鱼 <i>Ctenopharyngodon idella</i>		50.2	752.6	150	3007.3	59.9
鲤 鱼 <i>Cyprinus carpio</i>			2922.0	582	474.2	94.5

表3. 六六六在Ⅳ号塘的鲫鱼*Carassius auratus*体内不同部位的浓缩

六六六含量 (ppb)	水 体	鱼 肉		内 脏	
		含 量	浓 缩 系 数	含 量	浓 缩 系 数
6月12日	50.21	1592.9	31.7	6148.0	122.4
7月12日	2.30	403.3	175.3	2182.6	949
10月12日	11.11	1617.1	145.6	3116.1	280.5
11月12日	8.18	1892.9	231.4	4118.1	503.4

结果表明水体中六六六含量在2.30~50.21ppb幅度内, 鱼肉中的浓缩系数变动幅度为31.7~231.4, 高低相差7.3倍。内脏中浓缩系数变动幅度从122.4~949, 高低相差7.8倍。

根据对污染水体中动植物体内六六六含量的检测, 清楚地表明不但不同动植物种类, 即使鱼类中不同品种由于形态、取食习性、栖居习性、体内脂肪含量与分布等等不同, 六六六在它们体中的富集程度也有差异。植食性的、体内脂肪含量少的草鱼不论在鱼肉与内脏中六六六的含量均低于其它鱼种。

不同水生动植物体内六六六的浓缩系数, 系农药在生态环境再循环中需要考虑的一个因素。同时, 也是受到污染的水体进行利用时与净化时考虑应采取措施的参考因素。

从鱼体测出的浓缩系数, 也可检验制订的水质允许标准是否确切可行。塘鱼目前是浙江稻区重要水资源, 鲤鱼、鲢鱼、鲫鱼又是较普遍的品种, 根据这三种鱼肉的平均浓缩系数106.0、内脏的平均系数304.3来看, 现制订的六六六水质允许标准丙体为20ppb, 饲养后鱼体内六六六残留量可高达2.12ppm (鱼肉) 与6.46ppm (内脏) 仅丙体一六六已超越鱼肉允许标准2ppm规定。检测结果表明, 六六六四种异构体中, 丙体在水和鱼体中的残留量一般较其它各异构体低得多。由于我国农村目前六六六的实际应用主要是一些丙体含量较低的制剂, 而不是林丹, 所以, 如按照渔业水质标准, 则水体和鱼体六六六异构体总量可达很高水平。这样看来丙体六六六20ppb的标准是否过宽值得商讨。

《浙江省农田环境和农产品中有机氯 农药污染动态研究》

浙江农业大学 植保系农药残毒组

樊德方 陈鹤鑫* 葛宪定 唐柯

浙江省使用六六六、DDT等有机氯农药已有近30年之久，用量之大，应用之广，在全国名列前茅，对其污染状况和使用的利弊问题，已引起普遍关注。国内要求淘汰的呼声已持续10余年，至今未见成效，这说明从我国工农业生产的实际出发，对六六六等的舍取并非简单之事，还得通过对农田环境和作物上的实际污染状况作全面、系统、客观的判据，并从它的应用经济价值和从环境毒理学、卫生学等角度进行权衡，得出确切结论。因此，对于有机氯农药继续使用或改造后使用的可能性，已成为环境保护和农药残留研究探讨的中心课题。围绕有机氯农药的污染问题，有关部门也曾组织力量进行了调查研究，综观现有调查资料，虽也说明了一些污染概况，但是，由于抽检样本与环境污染缺乏内在联系，检测方法不甚适应，尚未能对污染实况和污染途径作出明确判断。

根据农业部(80)农业(科环)字第4号文《农药污染状况的调查研究》项目的要求，我们在反复研究、验证检测方法的基础上，试图探索浙江不同地区、栽培条件，用药水平下，有机氯农药六六六、DDT在粮食(水稻)作物上，以及当地农田环境(土、水)与禽畜(鸡、蛋)等农产品中实际污染状况，尽可能地对其污染动态和使用的安全性作出评价，进而为控制污染的技术措施，提供科学依据。

一、试验设计

(一) 试验时间 1980年早稻、晚稻播种至收获期间。

(二) 试验材料 检测对象为早、晚稻(糙米)，种植地土壤、排灌水、禽(鸡)、蛋，检测农药为六六六、DDT及其各种异构体。

(三) 试验处理 在水稻全生长期中按各检测点实际防治要求用药，对其使用历史，用药水平、病虫发生情况、栽培技术、气象、水土理化性状作田间档案记载，在收获期间检测残留量。

(四) 试验基地 根据浙江水稻生产布局，用药历史，水平，设置浙东、浙中、浙北宁绍、杭嘉湖地区水稻网具有代表性的三个地区(县)六个公社二十八个大队为定位检测点。检测点代表早稻及中稻150万亩、晚稻及迟中稻185万亩，总共335万亩左右播积面积。

* 陈鹤鑫同志系无机及分析化学教研组。

各检测点,按顺序编号为:

早稻A1~10(诸几); A11~20(肖山); A21~28(加兴)
晚稻B1~10(诸几); B11~20(肖山); B21~28(加兴)
排灌水C1~10(诸几); C11~20(肖山); C21~28(加兴)
土壤D1~10(诸几); D11~20(肖山); D21~28(加兴)
禽(鸡)E₂,F₅(诸几); E₆,E₉(肖山); E19,E24~25(加兴)
蛋F₂,F₅(诸几); F₆,F₉(肖山); F19,F24(加兴)

(五)用药情况 试验地区(县)年销售量六六六及杀螟粉19561吨;DDT及八八九765吨,全年总计20326吨。早稻生长期中A2~5,8,13~14,16~22,24~28共15个定位检测点上使用甲乙氯杀螟粉1.5~2斤/亩,1~2次;晚稻生长期中B1~5,12~18,20~26共20个检测点上交替或混合使用甲乙氯杀螟粉1~3斤/亩,六六六0.5~2斤/亩,八八九0.13~0.23斤/亩,DDT0.4斤/亩,2~4次,其余各检测点为未用药。

二、残留量检测

(一)检样采集 稻谷以检测点所在生产队为采样单位,从10个取样点采集10公斤,四分法缩分后取1公斤;种植地土壤以每分地为一采样点,深度0~20cm,四分法缩分后取1公斤;种植地附近塘水,从深度20cm处,取10个采样点水样,(每点500ml)混合后,取1000ml以上;鸡样采集检测点母鸡,每检测1只为单位,同时采集,该鸡生下的鲜蛋1公斤。

(二)残留量检测 各类检样分别以石油醚、丙酮等为提取剂,磺化法纯化处理,气相色谱(电子捕获检定器)法检测(检测方法另行文,具体操作步骤从略)。

所拟方法,经试验、验证,分别达到下列指标:

1.方法灵敏度 以检测极限(或最小检出浓度)表示为:

- ①稻米 α -666 0.0012ppm; β -666 0.0032ppm; γ -666 0.0012ppm; δ -666 0.0016ppm。 p,p' -DDE 0.00556ppm; o,p' -DDT 0.0120ppm; p,p' -DDD 0.00584ppm; p,p' -DDT 0.0120ppm
- ②土壤 α -666 0.0030ppm; β -666 0.0080ppm; γ -666 0.0030ppm; δ -666 0.004ppm。 p,p' -DDE 0.0139ppm; o,p' -DDT 0.0299ppm; p,p' -DDD 0.0146ppm; p,p' -DDT 0.0301ppm
- ③水质 α -666 0.00024ppm; β -666 0.00064ppm; γ -666 0.00024ppm; δ -666 0.00032ppm。 p,p' -DDE 0.00111ppm; o,p' -DDT 0.00239ppm; p,p' -DDD 0.00117ppm; p,p' -DDT 0.00241ppm
- ④禽(鸡) α -666 0.0060ppm; β -666 0.016ppm; γ -666 0.0060ppm; δ -666 0.0080ppm。 p,p' -DDE 0.0278ppm; o,p' -DDT 0.0598ppm; p,p' -DDD 0.0292ppm; p,p' -DDT 0.0602ppm
- ⑤蛋 α -666 0.0060ppm; β -666 0.016ppm; γ -666 0.0060ppm; δ -666 0.0080ppm。 p,p' -DDE 0.0278ppm; o,p' -DDT 0.0598ppm; p,p' -DDD 0.0292ppm; p,p' -DDT 0.0602ppm

2.方法回收率 下列添加法回收率分允许残留量和比允许残留量分别高或低一个量级三档,取显著性水准0.05,其变动范围(置信限)为:

①稻米	六六六含量(总量)0.05~2.5ppm	101.79±3.03%
	DDT含量(总量)0.03~1.5ppm	96.88±8.04%
②土壤	六六六含量(总量)0.024~1.2ppm	112.43±8.13%
	DDT含量(总量)0.015~0.75ppm	98.89±6.21%
③水质	六六六含量(总量)0.001~0.2ppm	97.54±5.08%
	DDT含量(总量)0.001~0.01ppm	98.19±2.82%
④禽(鸡)	六六六含量(总量)0.05~5ppm	101.69±7.98%
	DDT含量(总量)0.05~5ppm	103.74±7.63%
⑤蛋	六六六含量(总量)0.1~10ppm	98.70±4.98%
	DDT含量(总量)0.1~10ppm	98.57±5.52%

3. 检测变异系数

①稻米	六六六6.40%；	DDT15.52%
②土壤	六六六5.17%；	DDT11.91%
③水质	六六六5.24%；	DDT5.57%
④禽(鸡)	六六六14.66%；	DDT13.74%
⑤蛋	六六六14.51%；	DDT10.62%

上述检测方法所述指标, 适应于农药残留分析现时标准的基本要求。

三、检测结果

残留量检测的样品来自不同用药水平下, 浙江的浙东、浙中、浙北宁绍、杭嘉湖地区水稻网28个定位检测点, 样品代表稻区早稻及中稻106996万斤, 晚稻及迟中稻82989万斤, 总计189985万斤稻谷, 共采集早、晚稻, 土壤、水、禽、蛋等五大类平行样品280件, 各类样品残留量检测数据列于表1~表5中。按分级范围数理统计处理, 其检出范围, 均值, 取显著水准0.05时残留量变动幅度(置信限), 检出百分率, 超过允许残留量百分率(以下简称超标率)列于表6中。

检测结果表明:

(一)早稻 全省28个定位检测点上糙米中残留量不高。六六六残留量(以四种异构体总量计, 下同), 检出范围0.022~0.110ppm; 均值0.050ppm; 变动幅度在 0.05 ± 0.0092 ppm; 检出率虽达100%, 但均未超过允许残留量0.3ppm水准。DDT残留量(以四种异构体总量计, 下同)更低, 检出范围0.0055~0.083ppm; 均值0.0110ppm; 变动幅度在 0.011 ± 0.0074 ppm; 检出率42.85%, 但均未超标。用药的15个检测点糙米中残留量均值在0.054ppm; 变动幅度 0.054 ± 0.013 ppm; 未用药的各检测点上残留量均值0.044ppm; 变动幅度 0.044 ± 0.010 ppm, 稍有差异。

(二)晚稻 全省28个定位检测点上糙米中六六六残留量比早稻糙米有显著上升, 检出范围0.050~2.59ppm; 均值0.462ppm; 变动幅度在 0.462 ± 0.220 ppm; 检出率100%; 超标率达57.67%。DDT残留量检出范围0.0022~0.0110ppm; 均值0.0008ppm, 变动幅度在 0.0008 ± 0.0008 ppm; 检出率17.86%, 均未超标。用药的20个检测点上糙米中六六六残留量均值0.480ppm; 变动幅度 0.480 ± 0.19 ppm; 超标率65.00%; 未用药的各检测点上残留量均值0.170ppm; 变动幅度 0.170 ± 0.140 ppm; 超标率25.00%, 差异较明显。

表1. 早稻(糙米)中六六六、DDT残留量检测结果 单位ppm

残 留 量 样 品 编 号		六 六 六					D D T				
		α	β	γ	δ	总 量	pp-DDH	pp-DDT	pp-CCC	pp-CCT	总 量
诸 暨	A 1	0.0158	0.0088	0.0045	0.0068	0.038	—	—	—	—	—
	A 2	0.025	0.0058	0.0050	0.0063	0.043	—	—	—	—	—
	A 3	0.020	0.0028	0.0055	0.0043	0.033	—	—	—	—	—
	A 4	0.015	0.0058	0.0030	0.0033	0.028	—	—	—	—	—
	A 5	0.0025	0.0073	0.0053	0.0075	0.023	—	—	0.017	—	0.017
	A 6	0.019	0.0058	0.0040	0.0080	0.038	—	—	—	—	—
	A 7	0.012	0.0055	0.0028	0.0030	0.023	—	—	—	—	—
	A 8	0.016	0.0058	0.0024	0.0040	0.028	—	—	—	—	—
	A 9	0.019	0.0088	0.0038	0.011	0.043	—	—	0.036	—	0.036
	A 10	0.013	0.0065	0.0024	0.010	0.033	—	—	0.022	—	0.022
肖 山	A 11	0.033	0.0088	0.0048	0.0038	0.040	—	—	—	—	—
	A 12	0.018	0.0050	0.0024	0.013	0.038	—	—	—	—	—
	A 13	0.030	0.0028	0.0085	0.0073	0.048	—	—	0.017	—	0.014
	A 14	0.016	0.0088	0.013	0.048	0.085	—	—	—	—	—
	A 15	0.013	0.0028	0.0024	0.0038	0.022	—	—	—	—	—
	A 16	0.016	0.0073	0.0045	0.0043	0.033	0.0070	—	—	—	0.0070
	A 17	0.012	0.0073	0.0028	0.0085	0.030	—	—	0.083	—	0.083
	A 18	0.017	0.013	0.0040	0.0085	0.043	—	—	0.015	—	0.015
	A 19	0.022	0.0073	0.0035	0.0085	0.043	—	—	0.043	—	0.043
	A 20	0.033	0.014	0.0093	0.012	0.068	—	—	—	—	—
嘉 兴	A 21	0.058	0.013	0.028	0.015	0.11	0.0050	—	—	—	0.0080
	A 22	0.024	0.013	0.0065	5.0053	6.050	—	—	—	—	—
	A 23	0.040	0.025	0.013	0.0070	0.068	0.0078	—	0.036	—	4.044
	A 24	0.035	0.015	0.011	0.0075	0.068	—	—	0.010	—	0.010
	A 25	0.038	0.018	0.013	0.0068	0.057	—	—	—	—	—
	A 26	0.035	0.016	0.018	0.011	0.098	—	—	—	—	—
	A 27	0.040	0.019	0.016	0.0080	0.083	—	—	—	—	—
	A 28	0.035	0.058	0.0085	0.0053	0.055	0.0055	—	—	—	0.0055

表2. 晚稻(糙米)中六六六、DDT残留量检测量 单位ppm

残留量		六 六 六					D D T				
样品编号		α	β	γ	δ	总量	pp-DDH	op-DDT	pp-DDD	pp-DDT	总量
诸暨	B ₁	0.074	0.019	0.078	104	1.571	—	—	—	—	—
	B ₂	0.14	0.48	0.01	0.12	0.75	—	—	—	—	—
	B ₃	0.15	0.21	0.038	0.15	0.448	—	—	—	—	—
	B ₄	0.036	0.023	0.058	0.044	0.161	—	—	—	—	—
	B ₅	0.063	0.022	0.0041	0.37	0.5191	—	—	—	—	—
	B ₅	0.031	0.017	0.0034	0.082	0.1034	—	—	0.002	—	0.002
	B ₇	0.033	0.0060	0.0074	0.0033	0.0844	—	—	—	—	—
	B ₈	0.031	0.018	0.0060	0.055	0.11	—	—	—	—	—
	B ₉	0.033	0.009	0.0070	0.011	0.06	—	—	—	—	—
	B ₁₀	0.032	0.0094	0.0074	0.014	0.0828	—	—	—	—	—
萧山	B ₁₁	0.12	0.069	0.037	0.24	0.466	—	—	0.0026	—	0.0026
	B ₁₂	0.13	0.032	0.024	0.23	0.416	0.0088	—	—	—	0.0088
	B ₁₃	0.10	0.036	0.014	0.036	0.185	—	—	—	—	—
	B ₁₄	0.31	0.17	0.061	0.80	0.341	—	—	—	—	—
	B ₁₅	0.17	0.098	0.018	203	0.59	—	—	—	—	—
	B ₁₆	0.32	0.16	0.15	0.40	0.04	—	—	—	—	—
	B ₁₇	0.028	0.0093	0.0054	0.0088	0.0515	—	—	—	—	—
	B ₁₈	0.075	0.030	0.011	0.017	0.133	0.0068	—	—	—	0.0068
	B ₁₉	0.1	0.018	0.011	0.26	0.389	—	—	—	—	—
	B ₂₀	0.080	0.038	0.011	0.038	0.167	—	—	—	—	—
嘉兴	B ₂₁	0.25	0.042	0.016	0.17	0.477	—	—	—	—	—
	B ₂₂	0.024	0.0093	0.0075	0.0083	0.0501	—	—	—	—	—
	B ₂₃	0.080	0.023	0.0086	0.0039	0.1506	—	—	—	—	—
	B ₂₇	0.16	0.010	0.069	0.14	0.379	0.0011	—	—	—	0.0011
	B ₂₈	0.026	0.0096	0.0063	0.0092	0.0051	—	—	—	—	—
	B ₂₄	0.18	0.15	0.024	0.14	0.494	—	—	—	—	—
	B ₂₅	0.14	0.064	0.016	0.091	0.311	—	—	—	—	—
	B ₂₆	0.015	0.090	0.022	0.018	0.442	—	—	—	—	—

表3. 水样六六六、D.D.T残留量检测量 单位: ppm

残 留 量 样 品 编 号		六 六 六					D D T				
		α	β	γ	δ	总 量	pp-DDH	op-DDT	pp-DDT	pp-DDT	总 量
诸 暨	C 1	0.015	0.00076	0.00044	0.00056	0.0033	—	—	—	—	—
	C 2	0.0018	0.0031	0.00032	0.0014	0.0069	—	—	—	—	—
	C 3	0.0014	0.0024	0.00040	0.00090	0.0052	—	—	—	—	—
	C 4	0.0016	0.0010	0.00040	0.00088	0.0039	—	—	—	—	—
	C 5	0.00054	0.00034	0.00026	0.00015	0.0013	—	—	—	—	—
	C 6	0.0018	0.0011	0.0072	0.00078	0.0045	—	—	—	—	—
	C 7	0.00062	0.00054	0.0042	0.00027	0.0019	—	—	—	—	—
	C 8	0.0032	0.0070	0.00092	0.00066	0.0055	—	—	—	—	—
	C 9	0.00090	0.00086	0.00039	0.00043	0.0024	—	—	—	—	—
	C 10	0.0012	0.00064	0.00044	0.00032	0.0026	—	—	—	—	—
肖 山	C 11	0.0021	0.0015	0.00062	0.00096	0.0051	—	—	—	—	—
	C 12	0.00088	0.00038	0.00023	0.00028	0.0017	—	—	—	—	—
	C 13	0.00083	0.00036	0.00027	0.00019	0.0018	—	—	—	—	—
	C 14	同 下	同 下	同 下	同 下	同 下	—	—	—	—	—
	C 15	0.0011	0.00026	0.00020	0.00062	0.0022	—	—	—	—	—
	C 16	0.00076	0.0058	0.00018	0.0034	0.011	—	—	—	—	—
	C 17	0.0028	0.0027	0.00064	0.0034	0.0096	—	—	—	—	—
	C 18	0.00086	0.0013	0.00063	0.0010	0.0039	—	—	—	—	—
	C 19	0.0014	0.00088	0.00038	0.00082	0.0035	—	—	—	—	—
	C 20	0.0024	0.0015	0.0012	0.0018	0.0069	—	—	—	—	—
嘉 兴	C 21	0.00056	0.0012	0.00020	0.00028	0.0022	—	—	—	—	—
	C 22	0.00047	0.0012	0.00016	0.00049	0.0023	—	—	—	—	—
	C 23	0.00033	0.00026	0.00096	0.00049	0.0011	—	—	—	—	—
	C 27	0.00046	0.00051	0.00015	0.00032	0.0014	—	—	—	—	—
	C 28	0.00072	0.0014	0.00025	0.00028	0.0027	—	—	—	—	—
	C 24	0.00041	0.00051	0.00015	0.00031	0.0014	—	—	—	—	—
	C 25	0.00040	0.00051	0.00015	0.00035	0.0014	—	—	—	—	—
	C 26	0.00040	0.00038	0.00018	0.00036	0.0013	—	—	—	—	—

表4. 土壤样品中六六六、DDT残留量检测结果 单位: ppm

残留量 样品编号		六 六 六					D D T				
		α	β	γ	δ	总量	pp-DDH	op-DDT	pp-DDD	pp-DDT	总量
诸暨	D 1	0.045	0.039	0.016	0.019	0.12	0.027	—	0.056	0.090	0.17
	D 2	0.043	0.85	0.017	0.039	0.94	0.0064	—	0.0098	—	0.016
	D 3	0.030	0.077	0.012	0.026	0.15	0.0041	—	0.006	—	0.010
	D 4	0.045	0.13	0.031	0.034	0.24	0.0065	—	0.013	0.010	0.030
	D 5	0.040	0.040	0.0095	0.023	0.11	0.017	—	0.026	—	0.043
	D 6	0.029	0.045	0.011	0.012	0.097	0.012	—	0.020	0.012	0.044
	D 7	0.033	0.038	0.011	0.025	0.12	0.018	—	0.012	0.034	0.17
	D 8	0.018	0.021	0.011	0.0080	0.054	0.0044	—	0.0070	—	0.010
	D 9	0.039	1.021	0.0070	0.010	0.019	0.0024	—	0.064	—	0.083
	D 10	0.02	0.023	0.009	0.0085	0.060	0.037	—	0.030	0.017	0.13
萧山	D 11	0.068	0.13	0.010	0.014	0.22	0.0031	—	0.0020	—	0.0051
	D 12	0.058	0.070	0.015	0.043	0.19	0.0034	—	0.0038	—	0.0072
	D 13	0.030	0.035	0.0088	0.011	0.074	0.0073	—	0.0048	—	0.012
	D 14	0.039	0.006	0.088	0.021	0.154	0.0075	—	0.012	0.036	0.056
	D 15	0.063	0.19	0.019	0.05	0.32	0.0098	—	0.0088	0.015	0.034
	D 16	0.05	0.25	0.022	0.039	0.36	0.047	—	0.023	0.047	0.087
	D 17	0.032	0.065	0.01	0.02	0.13	0.011	—	0.019	0.021	0.051
	D 18	0.042	0.006	0.015	0.023	0.086	0.011	—	0.016	0.018	0.045
	D 19	0.051	0.045	0.017	0.024	0.14	0.01	—	0.028	0.04	0.078
	D 20	0.03	0.043	0.015	0.013	0.10	0.0085	—	0.012	0.014	0.035
嘉兴	D 21	0.05	0.16	0.015	0.028	0.25	0.0043	—	0.007	0.0098	0.021
	D 22	0.027	0.034	0.0085	0.010	0.080	0.0053	—	0.0083	—	0.014
	D 23	0.034	0.085	0.016	0.017	0.15	0.0053	—	0.0063	0.006	0.018
	D 24	0.11	0.13	0.032	0.023	0.30	0.0058	—	0.026	—	0.032
	D 25	0.034	0.063	0.015	0.014	0.13	0.0031	—	0.034	—	0.0065
	D 26	0.035	0.077	0.012	0.023	0.15	0.0037	—	—	—	0.0037
	D 27	0.033	0.073	0.012	0.023	0.14	0.0061	—	0.0085	0.011	0.025
	D 28	0.041	0.07	0.018	0.022	0.15	0.0051	—	0.0095	0.011	0.026