

农业环境保护科研资料选编

1 9 8 3



浙江农业大学

目 录

^{14}C —BHC在水稻和土壤中的残留动态及其相关性的研究	
核农学研究所 孙锦荷 张永熙 陈子元	(1)
土壤和水稻植株中可溶态结合态 ^{14}C —六六六残留物的残留和分布	
核农学研究所 孙锦荷 张永熙 陈子元	(8)
不同水稻田土壤对六六六的吸附性研究	
核农学研究所 孙锦荷 张永熙 陈子元	(12)
稻田撒施六六六后, 当季早稻和后季晚稻对其吸收及其在土壤中残留	
核农学研究所 徐寅良 王寿祥	(16)
甲氯粉中甲基1605对六六六在水稻中吸收及在土壤中残留的影响	
核农学研究所 徐寅良 王寿祥	(24)
小白菜对土壤中六六六的吸收和残留	
核农学研究所 徐寅良 王寿祥	(30)
稻田使用六六六对稻田生态和人体影响研究(Ⅲ)——土—水体系中六六六异构体的迁移动态	
浙江农业大学 樊德方 陈鹤鑫 岳永德 葛宪定	
浙江医科大学 黄幸纾 陈启其 刘志强	(37)
稻田使用六六六对稻田生态和人体影响研究(V)——水生生态体系中丁体的特异性	
浙江农业大学 樊德方 唐 柯 陈鹤鑫	
浙江医科大学 黄幸纾 陈启其 徐宗藩	(41)
稻区使用六六六对稻田生态和人体影响研究(VII)——林丹在鱼体的生物累积和持久性	
浙农大植保系 岳永德 周 旻 樊德方	(47)
施用六六六对稻田主要节肢动物的影响	
浙农大植保系 陈 琇	
浙江温州三溪区农技站 胡仁茂	(56)
水稻杀雄剂二号在化学杀雄杂交稻中残留种的试验研究	
浙农大植保系 刘乾开	
浙江林学院 王昌松	(62)
农药在土壤中渗滤性观察[土壤残留研究(一)]	
土化系 陈鹤鑫 楼小平 徐 进	
植保系 樊德方 葛宪定 赵德生	(69)
土壤中残留农药对农田环境影响试探[土壤残留研究(二)]	
土化系 陈鹤鑫 楼小平 徐 进	
植保系 樊德方 葛宪定 赵德生	(73)

停用六六六的土壤及其栽种作物的残留性〔土壤残留研究(三)〕

土化系 陈鹤鑫 徐 进 楼小平

植保系 樊德方 葛宪定 赵德生…………… (78)

用氟电极测定植物样品中微量氟化物的三个方法比较

环保系 何增耀 吴方正…………… (86)

王水——高氯酸回蒸吸收消解冷原子吸收法测定土壤中的总汞

环保系 何增耀 叶兆杰 姜万兴…………… (91)

一九八二年杭嘉湖地区春蚕大气氟污染情况调查

环保系 汤良玉 刘 超 吴方正 鲍家照…………… (96)

田间条件下桑叶对大气中氟化物的吸收和积累

环保系 吴方正 鲍家照 刘 超 汤良玉…………… (101)

桑叶氟残留量与蚕茧产量关系

环保系 刘 超 吴方正 汤良玉…………… (105)

测定桑叶中微量氟化物的一个简捷方法

环保系 吴方正 刘 超…………… (107)

处理分析试样的新仪器——回蒸吸收消解器

环保系 姜万兴 何增耀 叶兆杰…………… (110)

对几种水生植物净化污水的初步研究

环保系 汤曙明 陈英旭 王宇人…………… (118)

氟化物污染区桑叶含氟量的研究

关 定 高乙梁 钱晓曙 傅柳松…………… (123)

杭州市部分井水硝酸盐含量测定结果

浙农大环保系…………… (126)

铜对萝卜、青菜生长影响研究初报

环保系 傅柳松…………… (129)

西湖底质环境质量的初步研究与评价

环保系 叶兆杰 吴方正 何增耀…………… (132)

西湖水体的综合评价

环保系 叶兆杰 杭州市环保所 朱德良 汪木兰

华东师大 张长平…………… (142)

^{14}C —六六六在水稻和土壤中的残留 动态及其相关性的研究*

孙锦荷 张永熙 陈子元

浙江农业大学核农学研究所

摘 要

本文利用碳—14标记化合物研究了六六六在水稻和土壤中的残留动态及其不同形态残留物间的相关性。试验初步表明,在土壤中, ^{14}C —六六六的残留量(ppm, Y)随着时间(天数, X)不断下降。不同天数中,六六六消失速率的回归方程为 $Y = 3.50 - 0.036X$ 。在 ^{14}C —六六六残留物中,可溶性 ^{14}C 残留物消失较快,而结合态 ^{14}C —残留物却变化很慢。

从土壤中 ^{14}C —六六六的消失率看,它是随原始施入量的递增而增大。对相同施入量讲,不种水稻的土壤(裸地)消失较快。 ^{14}C —六六六在水溶液中消失就更快。从 ^{14}C —六六六残留物中结合态 ^{14}C —残留物占的比率看来,不种水稻的裸地土壤较种水稻的土壤要高。

其次,试验表明,水稻根系能从土壤中不断摄取 ^{14}C —六六六,并随着土壤中 ^{14}C —六六六的施入量的增加而递增。同时, ^{14}C —六六六能运转到稻株地上部(茎叶)中,但一般在根系中, ^{14}C —六六六的总残留比茎叶中高2—3倍,在水稻地上部中,结合态 ^{14}C —残留物的比率变化与土壤中一样,也是随着时间逐渐增加,说明六六六在水稻体内有一定的积累作用。

土壤和水稻植株中, ^{14}C —六六六总残留物浓度之间呈明显的相关性。水稻地上部和地下部对土壤中 ^{14}C —六六六总残留物的浓缩倍数,均随着时间不断增加。因此,本试验初步探明了在土壤和水稻体中,不同形态的 ^{14}C —六六六残留物的残留动态,及两者间的相关性。

一、前 言

目前,水稻生产中还普遍大量地施用六六六农药制剂,为了研究水稻土(水田)中施用六六六后,在土壤和水稻植株中六六六的残留动态,以及土壤和水稻植株中六六六残留量之间的相关性,掌握土壤和水稻中不同形态六六六残留物的残留规律,特利用放射性碳—14标记六六六对土壤和水稻进行示踪研究,了解土壤和水稻不同部位中(可溶性或不溶性 ^{14}C —六六六残留物含量,以及形成结合态 ^{14}C —残留物的趋势和动态,为水稻生产上施用六六六制剂后在土壤和水稻(地上部和地下部)中的残留水平的安全性评价提供依据。

二、材料与方 法

(一)放射性碳—14标记六六六(^{14}C —BHC):由中国农科院原子能所提供。比度为 $1.58 \mu\text{ci}/\text{mg}$,使用前先将其配制成 $40 \mu\text{ci}/\text{ml}$ 的苯溶液,然后再用乳化剂和水配制成

0.394 $\mu\text{ci/ml}$ (亦即 ^{14}C 六六六浓度250 $\mu\text{g/ml}$) 的乳油液。

供试土壤为浙江杭州小粉土 (pH为7.7, 有机质含量为1.92)。水稻品种为籼稻“二九青”。

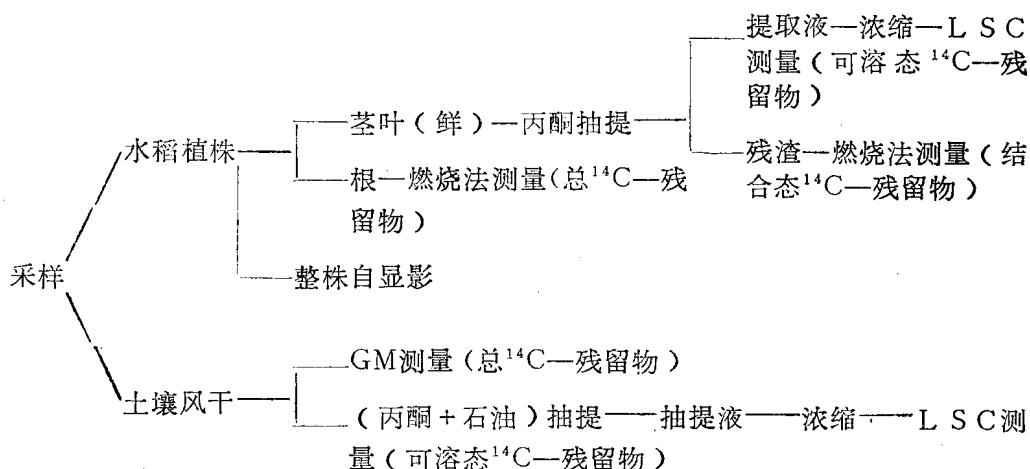
(二) 本试验采用模拟方法, 研究 ^{14}C —六六六在水稻和土壤中的残留动态以及无作物土壤及水中的残留水平等。

1. ^{14}C —六六六在水稻土中的残留动态

①处理方法: 称取风干水稻土 (18份), 每份50.0克分别放在小烧杯中, 每杯加入14毫升水润胀过夜, 再加入一定量的 ^{14}C 六六六乳油液, 用玻棒搅拌均匀 (水洗玻棒等, 使加入之总水量为30毫升), 分别制得按风干土计的1ppm (每杯含0.0787 $\mu\text{ci}^{14}\text{C}$ —六六六)、5ppm、 (每杯含0.394 $\mu\text{ci}^{14}\text{C}$ —六六六) 和10ppm (每杯含0.787 $\mu\text{ci}^{14}\text{C}$ —六六六) 的田土。然后在每杯内移入8颗已发芽的稻谷平时管理与大田同。

②取样, 制样和测量方法:

对于5ppm的处理, 分别于播种 (稻谷移入杯中) 后25、32、39和46天取样。分别对水稻植株和土壤 (重复三杯) 进行分析, 其简略过程如下。



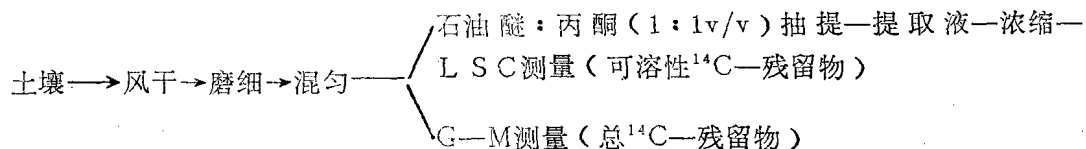
鲜茎叶剪碎、混匀后取1克, 50毫升丙酮, 在Soxhlet抽提器中进行抽提7小时, 土壤用5克加50毫升石油醚: 丙酮 (1:1v/v) 抽提7小时, 提取浓缩到约10毫升, 吸取0.5毫升置于内盛10毫升闪烁液 (配方为: 甲苯: 乙二醇乙醚: PPO: POPOP = 700ml: 300ml, 5g: 0.4g) 的测量瓶中, 用JF353液闪仪测量, 测量误差控制小于 $\pm 5\%$, 经测量效率 (用道比法测得) 等校正后, 计算出样品中可溶性 ^{14}C —残留物的含量。茎叶的渣及根 (烘干、磨碎) 各称取50.0mg, 加少量助燃剂, 用擦镜纸包裹放入燃烧瓶吊篮中, 充氧气, 然后用高频火花发生器点燃, 待燃烧完后, 立即用冰水冷却, 加入5毫升乙醇胺吸收, 静置一小时, 然后加入10毫升pH为9的甲醇, 摇匀。最后, 吸取3毫升吸收液于含2毫升甲醇及5毫升闪烁液的测量瓶中 (配方与前同), 用JF353液闪仪测定渣的测量误差 $10 < \% < 5\%$, 根的 $< 5\%$, 经燃烧回收率, 测量效率等校正后, 计算出根中总 ^{14}C —残留物及茎叶渣中的结合态 ^{14}C —残留物。另外, 土壤中的总 ^{14}C —残留物, 采用100mg风干土壤样品, 在GM计数器下测定, 经测量效率*校正, 计算出土壤中总 ^{14}C —残留物。

*2g风干土加入标准的 ^{14}C —正十六烷→混均匀→100mg (三只重复) 在GM管下测定, 得到 $E = 1.1\%$ 。

对1ppm及10ppm的处理, 都在播种后46天时进行取样, 制样和测量均和前5ppm的处理相同。

2. ^{14}C —六六六在无作物土中的残留水平。

与上面1方法相同, 先制得1、5和10ppm之土壤, 平时管理与1同 (每天补加因挥发失去的水)。待30天时, 取样分析, 过程如下。



具体操作与前所述相同。

3. ^{14}C —六六六在水中的残留物水平。

取49毫升清洁水放入小烧杯中, 加入1毫升含250微克的 ^{14}C —六六六乳油液得5ppm ^{14}C —六六六水溶液, 然后, 再加入30ml清洁水 (相当于50g风干土加入清洁水的润胀, 洗涤玻璃棒等之水量)。平时管理与2同。

待30天时, 直接吸取0.5毫升水溶液于盛10毫升闪烁液 (0.6% PPO的甲苯溶液) 的测量瓶中测量。 (误差 $<5\%$), 经计数效率等校正后, 计算出水中 ^{14}C —六六六的含量, 并算出 ^{14}C —六六六的消失率。

三、结果和讨论

对不同处理的土壤和水稻植株, 经过一定时间后进行采样、制样及分析, 分别测出其中放射性 ^{14}C —六六六总残留物, 丙酮 (石油醚) 可溶性 ^{14}C —残留物或丙酮 (石油醚) 不溶性 ^{14}C —残留物 (结合态) 的含量如表一及图一。

(一) 土壤中 ^{14}C 六六六的残留动态

1. 在含5ppm ^{14}C —六六六的水稻土壤中, 栽种水稻 (秧苗) 后, 经25、32、39和46天后, 土壤中 ^{14}C —六六六的总残留量逐渐下降 (见表一及图1) 在46天后, 尚有1.69ppm, 约占原始 ^{14}C —六六六施入量的三分之一。从以上试验结果算出土壤中 ^{14}C —六六六总残留量 (y) 与经过天数 (x) 之间的相关性, 以直线回归方程式表示为

$$y = 3.50 - 0.036x, \quad r = -0.9150$$

2. 土壤中 ^{14}C —六六六残留物, 根据其有机溶剂中 (丙酮 + 石油醚) 溶解度不同, 分成丙酮—石油醚可溶性 ^{14}C —残留物及不溶性 ^{14}C —残留物 (结合态) 两种形态 ^{14}C —残留物。土壤中的 ^{14}C —六六六除了逐渐挥发分解消失外, 还有一部分逐渐从可溶态转变成不溶态 (结合态)。

土壤中可溶态 ^{14}C —残留物随时间有明显的下降趋势。在25天时为1.45ppm, 到46天时, 已降到0.82ppm。由试验得到的数据, 求出可溶态 ^{14}C —残留物 (y) 与经过天数 (x) 的回归方程式为 $y = 2.19 - 0.028x, \quad r = -0.9445$ 。

但是, 土壤中的结合态 ^{14}C —残留物却变化很慢, 在25—39天之间, 基本保持在1.02—1.03ppm, 到46天时才略有下降。结合态残留物 (y) 与时间 (x) 的回归方程式为 $y =$

1.24-0.007x, r=-0.8060。这可能是：一方面，结合态¹⁴C—残留物在土壤中不易分解，消失速率较可溶态为慢外，另一方面，还有逐步从可溶性¹⁴C—残留物转化而来。因此，土壤中结合态¹⁴C—残留物在¹⁴C—六六六总残留物中所占的比率，随着时间而不断提高。从25天时的41.5%到46天时的51.5%（表一）。以直线回归方程式表示为

y = 28.59 + 0.47x, (r = 0.9481)

(二) 不同¹⁴C—六六六含量及栽培水稻对土壤中¹⁴C—六六六残留物消失率的影响。

1. ¹⁴C—六六六施入量不同，其在土壤消失率略有差异（见表一）。从46天时，1.5和

表1. ¹⁴C—六六六在水稻和土壤等中的残留

¹⁴ C—BHC 原始 含量 ppm	播种 水稻后 天数	水		土 壤 （无水稻）					土 壤 （种水稻）				
		总 ¹⁴ C— BHC ppm	¹⁴ C— BHC 残留 率%	总 ¹⁴ C— BHC ppm	总 ¹⁴ C— BHC 残留率 %	可溶性 ¹⁴ C物 残留 ppm	不溶性 ¹⁴ C— 残留物 ppm	结合态 ¹⁴ C— 残留物 百分率 %	总 ¹⁴ C— BHC ppm	总 ¹⁴ C— BHC 残留率 %	可溶性 ¹⁴ C— 残留物 ppm	不溶性 ¹⁴ C— 残留物 ppm	结合态 ¹⁴ C— 残留物 百分率 %
5	25								2.48	49.0	1.45	1.03	41.5
	32	•(0.48)	(9.40)	(1.45)	(29.0)	(0.76)	(0.69)	(47.6)	2.42	48.4	1.29	1.03	42.6
	39								2.24	44.8	1.22	1.02	45.5
	46								1.69	33.8	0.82	0.87	51.5
1	46								0.39	39.0	0.23	0.16	41.0
10	46								2.99	29.9	1.91	1.08	36.1

¹⁴ C— BHC 原始含量 ppm	播种 水花后 天数	水稻地上部（鲜茎叶）				水稻地下 部(鲜根) ¹⁴ C— BHC残留 物 ppm	总 ¹⁴ C—BHC的残留比率		
		总 ¹⁴ C—BHC ppm	可溶性 ¹⁴ C— 残留物 ppm	不溶性 ¹⁴ C— 残留物 ppm	结合态 ¹⁴ C— 残留物 百分率 %		水 稻 地下部	水 稻 地上部	水 稻 地下部
5	25	2.65	1.53	1.12	42.3	5.56	2.10	1.07	2.24
	32	2.90		0.67	23.1	6.86	2.38	1.20	2.85
	39	2.65	1.75	0.90	34.0	6.75	3.01	1.18	3.01
	49	3.06	1.79	1.27	41.6	6.61	2.16	1.81	3.91
1	46	0.42	0.33	0.09	20.8	2.00	4.76	1.08	5.13
10	46	3.96	2.99	0.97	24.6	10.64	3.08	1.16	3.56

• () 中的值均为30天时的测定值。

10ppm¹⁴C—六六六三种不同处理土壤中的¹⁴C—六六六总残留率来看，分别为39.0%，33.8%和29.9%，随着土壤中¹⁴C—六六六原始施入量递增而减小，也即消失率随施入量递增而增大。

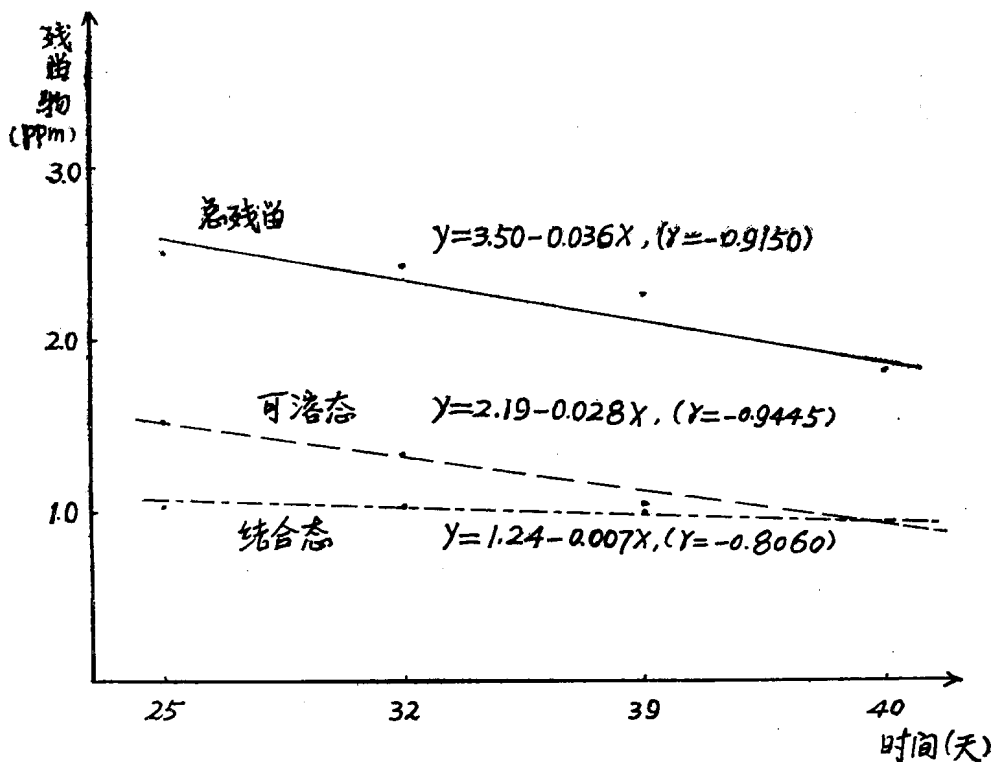


图1. ^{14}C —六六六在土壤中的残留动态

与不种水稻的土壤比较, 5ppm ^{14}C —六六六处理土壤30天后, 土壤中 ^{14}C —六六六的残留率为29.0%较种水稻的土壤(32天)的48.4%低。这说明土壤中 ^{14}C —六六六的消失和残留与其土壤中有否种植作物有密切关系。

2. 不同 ^{14}C —六六六含量对土壤中 ^{14}C —六六六的不同形态残留物的含量(比率)也有影响。在1, 5和10ppm处理的土壤中, 在46天时, 土壤中结合态 ^{14}C —残留物的比率不同, 分别为41.0%, 51.5%和36.1%。

3. 为了比较 ^{14}C —六六六在土壤和水中的消失速率, 试验结果(表一)表明, 在5ppm ^{14}C —BHC的水溶液中, 30天时, 仅残留0.48ppm, 消失90.4%, 而在5ppm ^{14}C —BHC的无作物的土壤中, 30天时还残留1.45ppm, 消失71.0%。可见在水溶液中 ^{14}C —六六六消失较快, 这可能与水分的共蒸发有关, 加速了水中 ^{14}C —六六六的挥发消失。

(三) 水稻中 ^{14}C —六六六的残留动态

1. 水稻植株根系从土壤中不断摄取 ^{14}C —六六六, 但是, 由于水稻植株本身的生长增重, 存在稀释因素, 因此, 在水稻植株(地上部或地下部)中 ^{14}C —六六六总残留量稍有增减(图2), 在25—46天间, 水稻地上部(按鲜茎叶计)中, ^{14}C —BHC总残留量为2.65—3.06ppm, 水稻地下部(按鲜根计)中, ^{14}C —BHC的总残留量为5.56—6.89ppm。地下部中, ^{14}C —BHC总残留量均较地上部中的高2—3倍。从25天到39天时, 地下部中 ^{14}C —BHC总残留量比地上部的倍数随着水稻生长不断增高。

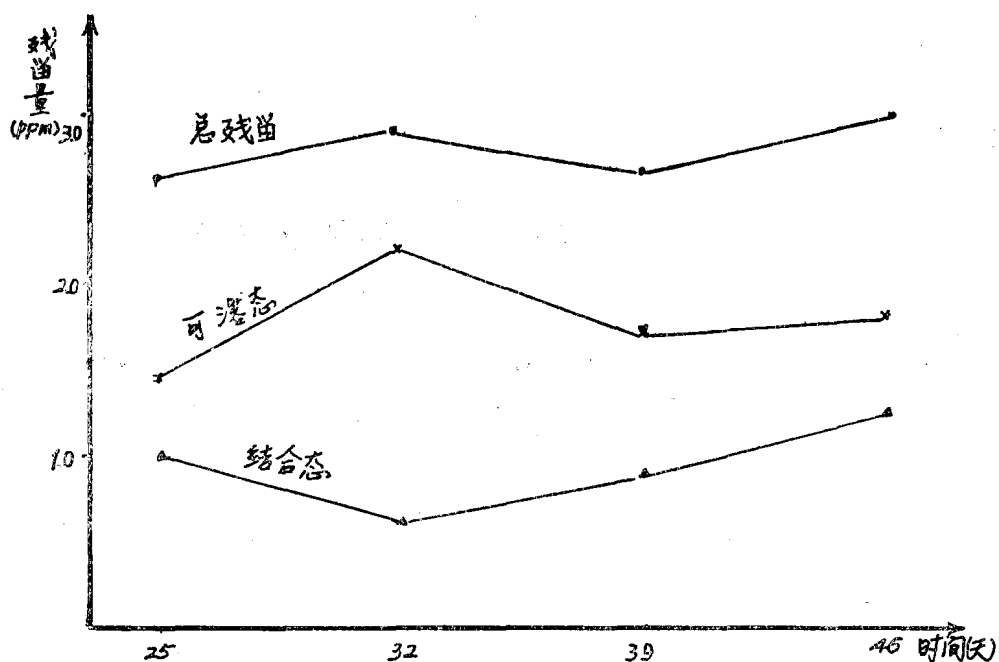


图2. ^{14}C —六六六在水稻植株中的残留动态

2. 水稻根系摄取 ^{14}C —BHC后, 在植株中, 一部分可溶态的 ^{14}C —BHC残留物能逐步转变成不溶性(结合态 ^{14}C —残留物。在植株中的结合态 ^{14}C —残留物分解消失较可溶性 ^{14}C —残留物为慢。所以, 从水稻施药后的32—46天中, 水稻地上部中结合态 ^{14}C —残留物占其总 ^{14}C —残留物的比率逐渐增加, 从23.1%→34.0%→41.6%, 有一定的积累现象。

3. 当46天时, 在1、5和10ppm ^{14}C —六六六土壤中生长的水稻植株中, ^{14}C —BHC总残留量, 地上部分别为0.42, 3.06和3.96ppm; 地下部分别为2.00, 6.61和10.64ppm。均随着土壤中 ^{14}C —六六六含量的增加, 水稻植株中 ^{14}C —BHC的总残留量也递增。

(四) 土壤和水稻植株中 ^{14}C —六六六总残留量之间的关系

在上述讨论中, 土壤中 ^{14}C —六六六含量与水稻植株中 ^{14}C —六六六残留量高低有密切关系。在5ppm ^{14}C —BHC土壤中生长的水稻, 其 ^{14}C —总残留物的动态试验结果还可见, 水稻植株中 ^{14}C —六六六残留物与土壤中 ^{14}C —BHC总残留物相比的浓缩倍数是随时间而不断增高, (图3)。对水稻地上部/土壤的浓缩倍数, 从25天的1.07至46天时为1.31。如以线性回归方程式表示:

$$y = 0.20 + 0.031x, \quad r = 0.8480$$

对水稻地下部/土壤的浓缩倍数, 从25天的2.24到46天的3.91。如以回归方程式表示为:

$$y = 0.38 + 0.074x, \quad r = 0.9673$$

从水稻植株(地上部和地下部)对土壤中 ^{14}C —六六六残留物的浓缩倍数不断增高的事实表明, 六六六在水稻体中有一定的积累作用。

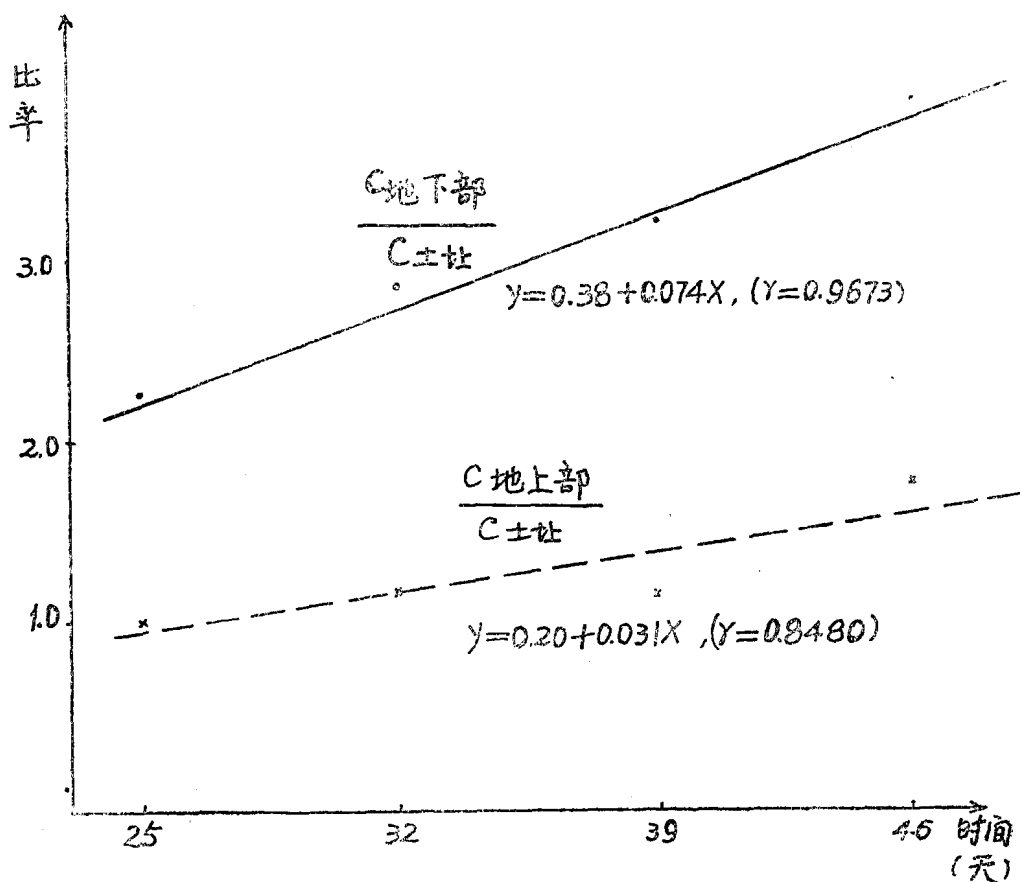


图3. ^{14}C —六六六在水稻地上部(茎叶), 地下部(根)中的含量(C)和土壤中 ^{14}C —六六六的含量(C)的比率的变化

主要参考资料

1. Katan, T. W. Funremann, E. P. Lichtenstein, Binving of ^{14}C —Parat-nion in Soil; A Reassessment of pesticide persisteence, " Science, 193, 391—894 (1976)
2. 孙锦荷, 张永熙, 陈子元, 土壤和水稻植株中可溶态和结合态 ^{14}C —六六六残留物的残留和分布", 1982年试验总结。
3. San Antonio, J. P., J. Agric. Food Chem., 7, 322 (1959)
4. N. Ohisa and M. Yamaguchi, Soii. Biol. Biochem., 11(6), 645 (1979)

*汪凤姊同志参加了部分工作。

土壤和水稻植株中可溶态和结合态

^{14}C —六六六残留物的残留和分布*

孙锦荷 张永熙 陈子元

浙江农业大学核农学研究所

摘 要

本文利用碳—14标记的“甲六杀螟粉”，在模拟水稻大田生产条件下，观察了不同形态 ^{14}C —残留物的残留和分布，试验初步表明， ^{14}C —六六六施入水稻田土壤中后，经26—39天时，在土壤的表层（10厘米）中，有50%以上的 ^{14}C —六六六以不溶态（结合态） ^{14}C —残留物存在。而在水稻植株各部位中， ^{14}C —六六六总残留物，可溶态 ^{14}C —残留物和结合态 ^{14}C —残留物，在两种处理中，都是稻草>糙米>谷壳。但从结合态 ^{14}C —残留物在总残留物中占的比率来看，却都是糙米>谷壳>稻草。本试验初步探明了 ^{14}C —六六六以不同形态在水稻体及土壤中的残留及分布。

一、前 言

在水稻大田生产中，使用的有机氯杀虫剂“六六六”制剂主要是“甲六杀螟粉”（即六六六和有机磷农药甲基对硫磷的混合粉剂）。有机磷农药毒性虽高，但是容易分解，而六六六比较稳定，容易残留在水稻植株和土壤中，并且，还有一部分六六六会逐步转化成不溶性（结合态）六六六残留物，为了了解施用“甲六杀螟粉”后，六六六在土壤和水稻各部位中的残留水平，以及不同形态六六六残留物的分布，特利用碳—14标记六六六配制成 ^{14}C —标记的“甲六杀螟粉”制剂，并模拟大田条件进行试验，以观察 ^{14}C —六六六在土壤和水稻植株不同部位中 ^{14}C —六六六残留物的分布，以及可溶性和不溶性（结合态） ^{14}C —残留物的残留比率，为评价水稻生产上施用“甲六杀螟粉”的安全性提供参考依据。

二、材料和方法

（一）放射性碳—14标记甲六杀螟粉的制备

^{14}C —BHC由中国农科院原子能所提供。r体含量为8%，在使用前，先加入纯r体六六六使之成为15%r体的 ^{14}C —BHC，并将其配成40 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ 的苯溶液（含 ^{14}C —BHC为27.47mg/ml），然后再用洋干土和陶土及1.5%的甲基对硫磷配制成3%的甲六杀螟粉。

（二）实验水稻的培育

本试验采用模拟水稻田方法，于1982年4月至7月在农大放射性试验栽培网室中进行。

供试土壤为杭州小粉土（pH为7.7，有机质含量为1.92%）。水稻品种为“浙辐802”。

每种处理（表一）重复三盆，于4月28日插秧每盆（相当 $\frac{1}{7500}$ 亩）种4丛，每丛8株。

施药量按大田每亩3斤3%甲六粉，即每盆次用200mg3%甲六粉(含 ^{14}C —BHC 40mg)。用拌土(按每亩用30斤土计)撒施方法施入稻田土中。平时管理与大田同。

表1. 水稻和土壤上六六六处理的次数和时间

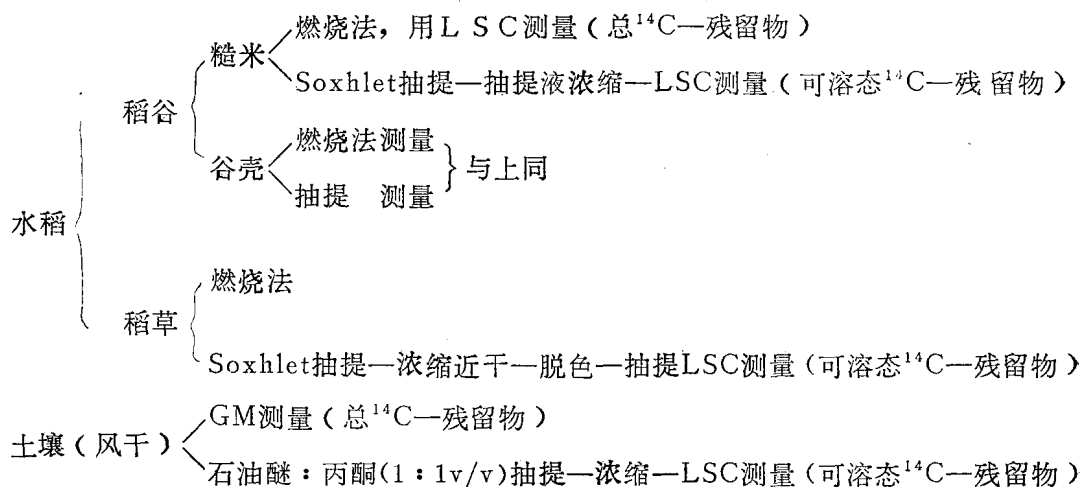
编 号	施 药 次 数	施 药 时 间	
		6.15 (孕穗期)	6.28 (灌浆期)
I	1	√	
II	1		√

(三) 采样和制样方法

在水稻成熟，分别收割略高出灌溉水高度，脱粒，稻草则切成长1厘米左右，然后将它们于40℃烘干的稻谷脱壳，再将糙米、谷壳及干稻草均磨成粉(过60目筛)，供分析用。

在水稻收割后，取出每盆中的0—10厘米土层，捣碎并风干，磨细(过20目筛)拌匀供分析用。

(四)、不同形态 ^{14}C —残留物的分析：按下列顺序进行。



1. 水稻植株各部位及土壤中，可溶态 ^{14}C —残留物的分析。

各种样品按下表二的溶剂和量在Soxhlet抽提器中抽提7小时，糙米、谷壳及土壤的抽提液经浓缩到约10毫升后，吸取0.5毫升浓缩液于含10毫升闪烁液(配方为 甲苯：乙二醇乙醚：

表2. 不同样品抽提时的溶剂及用量

样 品	糙 米	谷 壳	稻 草	土 壤
样重(g)	5	3	3	石油醚：丙酮=
溶剂(50ml)	石油醚	石油醚	石油醚：丙酮=1:1(v/v)	1:1(v/v)

PPO : POPOP = 700ml : 300ml : 5g : 0.4g) 的测量瓶中, 用JF353液闪计数器(简称LSC)测定, 测量误差控制 $<5\%$, 经测量效率(道比法测得)等校正后, 计算出各样品中石油醚或石油醚: 丙酮溶性的 ^{14}C —残留物含量。

至于稻草提取液由于色素的化学猝灭作用太大, 故在浓缩近干后, 需用 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (1:1v/v)脱色(脱色回收率为93.4%)再用石油醚抽提出石油醚溶性的 ^{14}C —残留物, 最后也吸取0.5毫升提取液测定(与上述相同)。

2. 水稻植株各部位及土壤中, 总 ^{14}C —残留物的测定

①水稻的糙米、谷壳及稻草, 用燃烧法测定(具体方法与 ^{14}C —BHC在水稻及土壤中的残留动态及其“相关性”研究*中的相同)。

②土壤中总 ^{14}C —残留物的测定

称100毫克风干土(三只重复)用GM计数管测量, 测量误差控制在10%以下。经效率等校正, 计算出土壤中总 ^{14}C —残留物含量。

由总 ^{14}C —残留物及可溶态 ^{14}C —残留物含量, 就可计算出各样品中结合态 ^{14}C —残留物的含量。

*指 ^{14}C —六六六在土壤和水稻中的残留动态及其相关性研究。

三、结果和讨论

(一) 土壤中不同形态 ^{14}C —BHC残留物的分布

经测定得到的结果如表三。施药后39天和26天, 在表层土壤(0—10cm)中, 总 ^{14}C —BHC残留量为1.87ppm和2.35ppm, 其残留量趋势与“相关性”试验结果基本一致。在 ^{14}C —BHC总残留物中, 不溶性(结合态) ^{14}C —残留物的比率分别为58.3%和64.3%。由表三数据可见经39天和26天后, 土壤中 ^{14}C —BHC残留物已有一半以上转化成不溶性的结合态 ^{14}C —残留物。该比率较“相关性”试验中的比率41.5—42.6%高, 而土壤中可溶态 ^{14}C —残留物的含量比“相关”试验中的低, 分别为0.78ppm(39天)和0.84ppm(26天), 这可能由于该两试验的施药量和环境条件等差异而引起。但它们的残留趋势(如可溶态残留物随时间增长而减少)是基本一致的。

(二) 水稻中不同形态 ^{14}C —BHC残留物的分布

1. 水稻植株中, 各部位 ^{14}C —BHC总残留物的含量(表三)均以稻草为最高, 糙米次之, 谷壳又较糙米较低。例如, 在处理I中, 稻草, 糙米及谷壳中的 ^{14}C —BHC总残留量分别为13.6ppm、2.37ppm和1.47ppm, 在处理II中, 分别为18.7ppm、2.13ppm和1.61ppm。除糙米中 ^{14}C —BHC总残留量处理I(间隔期39天)比处理II(间隔26天)稍高外, 在稻草和谷壳中, 均是随着间隔期(天数)增长 ^{14}C —BHC的总残留量稍减小。

2. 在稻草、糙米和谷壳中, 可溶性 ^{14}C —残留物的含量, 在两种处理中, 也都是稻草>糙米>谷壳(表三)。并且, 处理II(26天)均分别较处理I(39天)为高。

3. 在稻草、糙米和谷壳中, 不溶性(结合态) ^{14}C —残留物含量, 在两种处理中, 也均是稻草>糙米>谷壳。但在各部位的不溶性(结合态) ^{14}C —残留物, 在总 ^{14}C —BHC残留物中所占的比率却有较大的差异, 而且均是糙米>谷壳>稻草。

例如, 在处理I的糙米中, 高达90.0%, 谷壳中占81.3%, 稻草中占44.1%; 在处理

表3. 在水稻和土壤中的残留情况

处 理	施药至收获间隔	水 稻												土 壤				稻草／糙米残留比率	稻草／土壤残留比率
		糙 米				谷 壳				稻 草				总 ¹⁴ C 残留物 ppm	可溶 态 ¹⁴ C 残留物 ppm	不溶 态 ¹⁴ C 残留物 ppm	不溶 态残留率 %		
		总 ¹⁴ C 残留物 ppm	可溶 态 ¹⁴ C 残留物 ppm	不溶 态 ¹⁴ C 残留物 ppm	不溶 态 %	总 ¹⁴ C 残留 率 ppm	可溶 态 ¹⁴ C 残留物 ppm	不溶 态 ¹⁴ C 残留物 ppm	不溶 态 %	总 ¹⁴ C 残留物 ppm	可溶 态 ¹⁴ C 残留物 ppm	不溶 态 ¹⁴ C 残留物 ppm	不溶 态 %						
I	39天	2.37	0.24	2.13	90.0	1.47	0.20	1.27	86.3	13.6	7.50	6.10	44.9	1.87	0.78	1.09	58.3	①5.74 ②2.86	①7.27 ②5.59
II	23天	2.13	0.30	1.83	85.9	1.61	0.28	1.33	82.6	18.7	11.2	7.5	40.1	2.35	0.84	1.51	64.3	①8.78 ②4.10	①7.97 ②4.96

II中也类似,在糙米、谷壳和稻草中分别占85.9%、82.6%和40.1%。试验数据表明,在糙米中,结合态¹⁴C—残留物的比率最高,这可能是土壤中¹⁴C—BHC为水稻根系摄取后,运转到稻草,最后糙米中积蓄,并转变成不溶性(结合态)¹⁴C—残留物。

(三)土壤和水稻中¹⁴C—BHC残留物间的比率

在处理I中,稻草(地上部)和土壤中¹⁴C—BHC总残留物比率为7.27,它们的不溶性¹⁴C—残留物的比率为5.59,如果将干稻草折成鲜稻草(地上部),则它们之间的比例分别为1.53和1.17(鲜稻草和干稻草之重量比为1:0.21)。在处理II中,干稻草和土壤中¹⁴C—BHC总残留物和不溶性¹⁴C—残留物的比率,分别为7.96和4.97,折算成鲜稻草后,则分别为1.67和1.04。这些结果与“相关性”试验中的结果基本相近。

主 要 参 考 资 料

1. J. Katan, T. W. Funseman, E. P. Lichtenstein. "Binding of¹⁴C—Parathion in Soil",
A Reassessment of Pesticide Persistence, Science 193. 891—894 (1976)
2. 孙锦荷, 张永熙, 陈子元, "¹⁴C—六六六在水稻和土壤中的残留动态及其相关性的研究" 1982年试验总结。
3. Shaham U. Kham, "Pesticides in the soil Environment" Elsevier, 1980
4. M. Suzuki et al, Bull. Environ. Contain Toxicol, 14(s), Svo, 1975

*汪凤姊同志参加了部分工作。

不同水稻田土壤对六六六的吸附性研究

孙锦荷 张永熙 陈子元

浙江农业大学核农学研究所

摘 要

本文利用 ^{14}C —六六六试验了不同水稻田土壤对六六六的吸附性,结果表明,不同土壤对 ^{14}C —六六六的吸附能力差异很大。同一种土壤对 ^{14}C —六六六的吸附量与溶液中 ^{14}C —六六六含量呈正比关系。因此,在一定浓度范围的六六六水溶液中($1.548\text{—}6.194\mu\text{g/ml}$),各种土壤的吸附率基本保持一致。此外,各种土壤对 ^{14}C —六六六的吸附率(y)与其有机质含量(x)有密切关系,呈显著正相关($r=0.9773$)其线性回归方程式为 $y=69.58+3.524x$ 。

由于六六六在土壤中的残留水平与土壤的吸附率也有密切关系,因此,利用土壤中有机质含量的测定,可以预测土壤中六六六的残留水平。

一、前 言

去年曾经利用放射性碳—14标记化合物研究了不同小麦土壤(旱地)对六六六的吸附规律,以及土壤有机质含量对六六六吸附性能的影响。为了探讨不同水稻土壤对六六六的吸附性能,以及土壤中有机质含量与吸附率的相关性,特采取我国五个不同地区的水稻田土壤(pH值和有机质含量不同)进行比较试验,以期找出不同土壤对六六六的吸附规律,为预测不同水稻田土中六六六的残留水平和减少土壤中六六六的残留制订合理有效措施,提出科学依据。

二、试验材料和方法

(一) 供试土壤及 ^{14}C —六六六水溶液

1、供试土壤为过20目筛孔的五种不同地区的耕作土壤,如下表一。

表1. 土壤来源及主要性质

来 源	浙江杭州(小粉土)	浙江平湖(青紫泥)	云南昆明(水稻土)	广西大新县黑(泥土)	上海郊区(金山县黄泥水稻干)
P H 值	7.7	6.6	6.7	6.7	6.7
有机质含量%	1.92	2.49	4.63	4.97	6.63

2、 ^{14}C —六六六水溶液:

将少量 ^{14}C —六六六的丙酮溶液,加入水中,制得浓度为10PPm以下的水溶液(24℃),过滤之,用液闪测定溶液中 ^{14}C —六六六原始放射性比度(C_0)为 $18604\pm 383\text{dpm/ml}$,其浓度相当每毫升含6.194微克 ^{14}C —六六六(即6.194PPm)。

(二) 方法

称取上述各种风干水稻土2.0克,分别置于100毫升碘量瓶中,加入10毫升浓度为 C_0 的 ^{14}C —六六六水溶液,然后加塞,将碘量瓶放在电动往复振荡器(240次/分)上振荡7小时,再吸取4—5毫升溶液于离心管中,离心30分钟(3500转/分)。最后,吸取0.5毫升上层清液于盛10毫升闪烁液的测量瓶中,用JF353液闪仪(闪烁液配方为甲苯:乙二醇乙醚:

PPO : POPOP = 700毫升 : 300毫升 : 5克 : 0.4克), 用道比法测定猝灭作用, 测量误差 (除0.25C₀小于10%外) 均小于5%。另取浓度为0.5 (C₀) 和0.25 (C₀) 的¹⁴C—六六六水溶液按照上述操作顺序测定不同土壤对¹⁴C—六六六的吸附性。

三、结果和讨论

(一) 不同水稻土壤对¹⁴C—六六六的吸附量和吸附率

将五种不同来源的水稻土壤分别放在三种不同浓度的¹⁴C—六六六的水溶液中 (每毫升C₀为6.194 μg, 相应的强度为18604±383dpm), 进行¹⁴C—六六六吸附量和吸附率的测定, 其结果如下: (表二)

表2. 六六六在土壤中的吸附性及其与有机质含量的关系

编号	土壤来源	土壤性质		原始水溶液中 14C—BHC的 含量(ug/ml) x	吸 附 平 衡 后			土壤中 14C—BHC 吸附率(%)	土壤中 14C— BHC 的吸附 量y (ug/g土)	回归方程式 y=a+bx
		有机质 %含	pH		水中总强 (dpm) A 水	土壤总强 (dpm) A 土	A土/A水			
I	浙江 杭州	1.92	7.1	Co : 6.194	4624±2188	142418±4408	3.27	76.6	23.71	y=-0.109+ 3.84x r=0.9999
				1/2Co : 3.097	2450±102	70571±1915	3.14	75.9	11.75	
				1/4Co : 1.548	1252±226	35259±983	3.13	75.8	5.869	
							3.18±0.08	76.1±0.44		
II	浙江 平湖	2.49	6.6	Co : 6.194	41600±922	144442±3936	3.47	77.6	24.04	y=-0.045+ 3.88x r=0.9999
				1/2Co : 3.097	21768±17	71253±1913	3.27	76.6	11.86	
				1/4Co : 1.548	10208±752	36303±1005	3.55	78.1	6.043	
							3.43±0.14	77.43± 0.76		
III	云 南	4.63	6.7	Co : 6.194	31524±826	154518+3914	4.90	83.1	25.72	y=0.841+ 4.04x r=0.9993
				1/2Co : 3.097	10466±572	82555±1997	7.90	88.7	13.74	
				1/4Co : 1.548	5484+14	41027±957	7.48	88.2	6.829	
							6.76±1.6	86.67± 3.09		
IV	广 西	4.97	6.7	Co : 6.194	19826±1490	166216±4106	8.38	89.2	27.67	y=-0.026+ 4.47x r=0.9999
				1/2Co : 3.097	10432±1	82589±1919	7.92	88.8	13.75	
				1/4Co : 1.548	4866±138	41645±966	8.54	89.5	6.932	
							8.28±0.32	89.17± 0.35		
	上海 郊区	6.63	6.7	Co : 6.194	16380±366	169662±3843	10.36	91.2	28.24	y=0.0113+ 4.56x r=0.9999
				1/2Co : 3.097	8044+294	84977+1936	10.56	91.4	14.14	
				1/4Co : 1.548	4104±242	42806±987	10.35	91.2	7.059	
							10.42±0.12	91.27± 0.12		

• y表示土壤中14c—BHC的吸附量
x表示原始水溶液中14c—BHC的含量

从表二试验结果表明

1、不同水稻土对 ^{14}C —六六六的吸附能力有较大差异,吸附率高的(如土壤V)可达91.4%,低的达75.8% (如土壤I),这说明土壤的性质对 ^{14}C —六六六的吸附能力有较大影响。但是,同一种土壤在不同浓度的 ^{14}C —六六六水溶液中,其吸附量随溶液中的 ^{14}C —六六六含量增高而相应增高,因此,其吸附率非常接近。试验表明在一定浓度范围的 ^{14}C —六六六水溶液中(1.548—6.194 $\mu\text{g/ml}$),溶液中六六六的含量对土壤的六六六吸附率的影响很小。

2、土壤对 ^{14}C —六六六的吸附量($\mu\text{g/g}$) y 值和土壤吸附前溶液中 ^{14}C —六六六的含量($\mu\text{g/ml}$) x 值相互之间呈明显的相关性,根据数据统计求出各种土壤在 ^{14}C —六六六不同浓度中的吸附量的直线回归方程式, $y = a + bx$ 及其相关系数,如表三和图一。

表3. 不同土壤的线性回归和相关系数

土 壤	I	II	III	IV	V
a值	-0.109	-0.0450	0.841	-0.0258	0.0113
b 值	3.84	3.88	4.04	4.47	4.56
r 值	0.9999	0.9999	0.9993	0.9999	0.9999

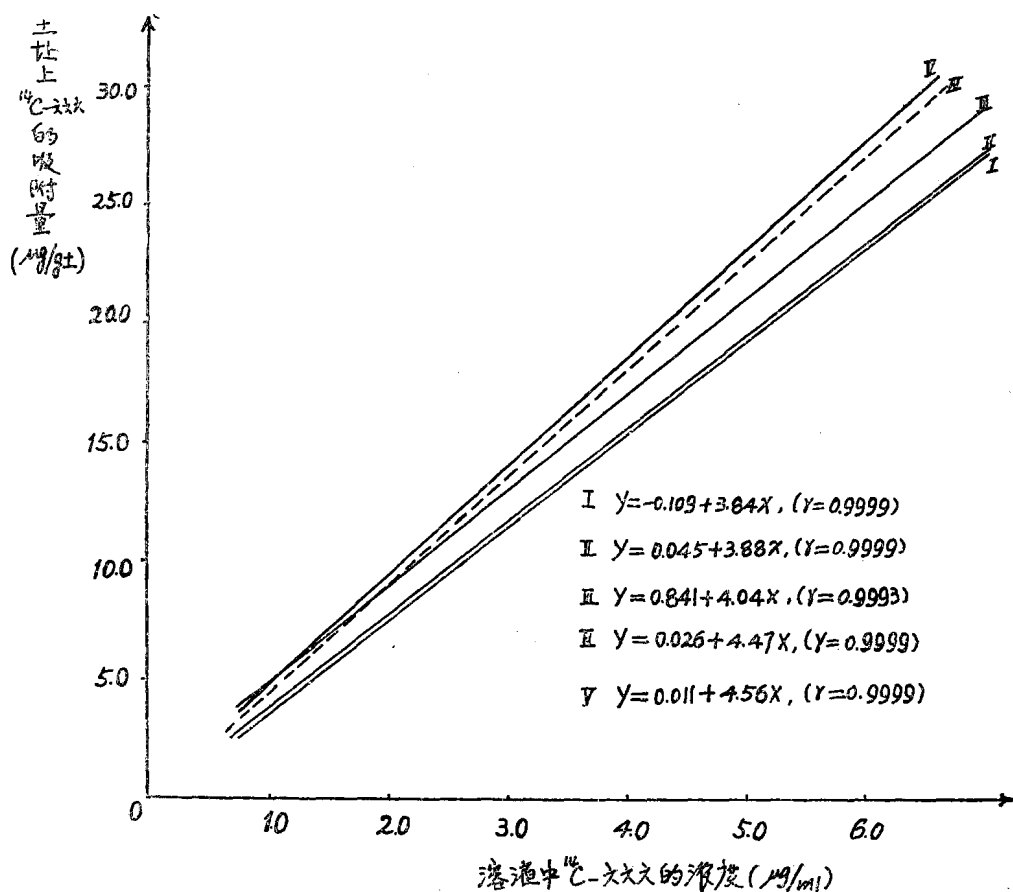


图1. 土壤上 ^{14}C —六六六的吸附量与溶液中 ^{14}C —六六六浓度的关系