

# 农业环境保护科研资料选编

浙江农业大学

一九八〇·七



# 目 录

利用模拟生态系统研究 $^{14}\text{C}$ -2,4-D在水生生物中的转移和积累

.....生物物理教研室 ( 1 )

$^{14}\text{C}$ -哒嗪松在水稻中的吸收运转、残留和降解

.....生物物理教研室 ( 4 )

$^{14}\text{C}$ -哒嗪松在晚稻上的消失和残留动态

.....生物物理教研室 ( 10 )

$^{14}\text{C}$ -标记马拉松的合成

.....生物物理教研室 ( 13 )

马拉松在水稻中的消失动态及残留

.....生物物理教研室 ( 17 )

$^{14}\text{C}$ -马拉松在水稻中的代谢作用

.....生物物理教研室 ( 21 )

水稻施用杀虫脒后亲体与其代谢产物的残留状态

.....化保教研组 ( 23 )

浙江沿海水域污染调查水质有机氯 (六六六) 农药的测定 (1978—1979)

.....化保教研组 ( 38 )

氯氰菊酯在水稻上残留动态初步研究

.....化保教研组 ( 41 )

溴氰菊酯在水稻上残留动态初步研究

.....化保教研组 ( 46 )

氯氰菊酯在柑桔上残留动态初步研究

.....化保教研组 ( 51 )

溴氰菊酯在柑桔上残留动态初步研究

.....化保教研组 ( 56 )

敌敌畏在蔬菜 (叶菜) 上残留动态研究

.....无机及分析化学教研组 ( 61 )

TLC-工作曲线法检测大白菜上甲胺磷残留量的研究

.....无机及分析化学教研组 (69)

乙酰甲胺磷在叶菜上残留动态研究

.....无机及分析化学教研组 (75)

柑桔上三氯杀螨醇的残留消降动态

.....有机化学教研组 (79)  
黄岩柑桔研究所

甲胺磷废水的肥效和残留试验总结

.....无机及分析化学教研组 (83)

乙酰甲胺磷在稻米中的残留量及其废水的肥效试验小结

.....无机及分析化学教研组 (83)

铜、锌、铅、镉等元素对土壤中氮素的影响

.....无机及分析化学教研组 (88)

用苯酚一次氯酸盐分光光度法测定水中氨氮的比较试验

.....浙农大环保教研组 (92)  
杭州市环保监测站

污水中抑制生物处理几种有害物质容许浓度的静态试验研究

.....浙农大环保教研组、植物生理教研组 (97)  
上海炼油厂、中国科学院微生物所  
上海第二化纤厂

# 利用模拟生态系统研究 $^{14}\text{C}$ -2,4-D

## 在水生生物中的转移和积累

陈子元 孙锦荷

### 一、前言

农田施用除草剂2,4-D后,通过降雨或地下水,往往流入河流和池塘,污染水质,危害水生生物。为了摸清2,4-D对水生生物的影响,以及在某些生物体内的积累情况,特利用模拟生态系统研究放射性碳-14标记的2,4-D在水藻、水浮莲、黄鳝以及鱼体内的转移和积累情况,以了解除草剂2,4-D对生态系统中某些水生生物中的污染动态。

### 二、试验材料和方法

#### 1. 试验材料和设备:

(1) 模拟生态系统(玻璃缸作池塘)  $10 \times 22 \times 24$  厘米

含水藻的池塘水 3 升

非洲小鲫鱼 6 条

黄鳝(水底) 5 只

水浮莲(水面) 5 棵

饲养过程中,不断通入空气(用养鱼气泵)。

(2) 放射性碳-14标记2,4-D,放射性比强为0.32微居里/毫克,用精密分析天平称取 $^{14}\text{C}$ -2,4-D 100毫克,滴入数滴NaOH溶液,将 $^{14}\text{C}$ -2,4-D转化成钠盐,然后在10毫升容量瓶中配制成1%浓度的 $^{14}\text{C}$ -2,4-D溶液备用。

#### 2. 试验方法:

(1) 模拟生态系的准备:

取相同的玻璃缸若干只,各盛池塘水(含水藻)3升,每只水缸中放养生长一致的非洲小鲫鱼6条,黄鳝和水浮莲若干。在室内(室温 $15 \sim 25^\circ\text{C}$ )先养一周,使各种水生生物生长正常。试验过程中水分若有蒸发,可经常补加适量池塘清水,保持3升的体积。

## (2) 放射性 $^{14}\text{C}$ -2,4-D的引入

一周后,在玻璃缸(模拟池塘)中,分别加入一定量的1%的 $^{14}\text{C}$ -2,4-D溶液,搅匀,将缸中的水配制成三种不同浓度(2ppm, 5ppm, 10ppm)。

## (3) 采样、制样和放射性测量

引入 $^{14}\text{C}$ -2,4-D后,间隔不同天数,采取生物样品,进行制样和测量。

### (a) 非洲小鲫鱼

从水缸中取出后,先用自来水冲洗体外沾染的放射性残液,然后处死解剖,将鱼体分成鱼头、鱼鳃、鱼肉、内脏等四部分,在红外灯下烘干,并研成细粉。再将各种干粉的生物样品称重后,平铺于直径为2厘米的不锈钢测样皿中(鱼肉称取100毫克,其它部分一般都不到100毫克)。用FH-408自动定标器和端窗型G-M计数管(云母窗厚度为1.5毫克/厘米<sup>2</sup>)测定其放射性强度。经测量样品的 $^{14}\text{C}$ 自吸收系数校正,换算成每克干粉中 $^{14}\text{C}$ -2,4-D的微克数,以ppm表示。

(b) 黄鳝,水浮莲的制样、测量方法,基本上与上述(a)相同,最后也换算成含 $^{14}\text{C}$ -2,4-D的ppm数。

### (c) 水藻

取出池塘水300毫升,用滤纸过滤,滤纸上的水藻残渣先用少量蒸馏水冲洗数次,然后刮下,烘干,磨碎,称重后测定放射性强度。

另一种试验处理,是先将水藻在含有2ppm $^{14}\text{C}$ -2,4-D的养殖水中培养15天,待水藻吸收一定量的 $^{14}\text{C}$ -2,4-D后,再放养非洲小鲫鱼。经若干天后,采取鱼样,解剖测定鱼体中各部分的 $^{14}\text{C}$ -2,4-D含量。

## 三、试验结果和讨论

试验开始后,经过不同天数,从三个不同 $^{14}\text{C}$ -2,4-D浓度处理的玻璃缸(模拟生态系统)中,分别取出样品,进行制样和放射性测量,其结果归纳如下,见表1。

1.  $^{14}\text{C}$ -2,4-D在鱼体中的积累,以内脏最高,鱼肉最低,这可能由于鱼体吞食 $^{14}\text{C}$ -2,4-D积累的水藻而引起的。

2. 鱼体各部分中 $^{14}\text{C}$ -2,4-D的积累量基本上都是随着放养接触时间延长而增高。

3. 在几种不同浓度的养殖水中,鱼体各部分的积累量基本随着 $^{14}\text{C}$ -2,4-D的浓度增高而增加。在含有 $^{14}\text{C}$ -2,4-D 10ppm的养殖水中,经30天后鱼体内脏中 $^{14}\text{C}$ -2,4-D的积累量可高达183.22ppm,鱼肉中为11.02ppm,而在5ppm养殖水中,分别为36.43ppm, 3.08ppm。

4. 从2ppm(20天)、5ppm(12天)、10ppm(12天)中,采取的几种水生生物体中 $^{14}\text{C}$ -2,4-D积累量来比较,水浮莲、水藻中的积累量均较鱼体高,就是鳃肉中的 $^{14}\text{C}$ -2,4-D也较鱼肉中高。

5. 水藻中 $^{14}\text{C}$ -2,4-D含量高,使鱼体中 $^{14}\text{C}$ -2,4-D相应增高。从2ppm处理中可看到,如果先将水藻在含 $^{14}\text{C}$ -2,4-D水中养殖15天,然后再放养非洲小鲫鱼,则4天后,内脏中和鱼肉中 $^{14}\text{C}$ -2,4-D含量较水藻和鱼同时放养12天5ppm的还要高(见表1)这说明在池塘模拟生态系统中的水→水藻→鱼的食物链关系。

6.  $^{14}\text{C}$ -2,4-D在水生生物体中,受化学和酶的作用均可以转化成各种降解产物,在本试验中没将其分离和鉴定等,关于2,4-D在水生生物体中的代谢有待进一步研究。

表1. 不同天数后鱼体、水浮莲、黄鳝和水藻中 $^{14}\text{C}$ -2,4-D的含量(ppm)

| 养殖水中<br>$^{14}\text{C}$ -2,4-D<br>的浓度 | 各种水生生物<br>中的2,4-D的含量<br>间隔<br>天数 | 鱼 体   |       |        |       | 水 浮 莲<br>(水藻或鳃肉)      |
|---------------------------------------|----------------------------------|-------|-------|--------|-------|-----------------------|
|                                       |                                  | 鱼 头   | 鱼 鳃   | 内 脏    | 鱼 肉   |                       |
| 2ppm                                  | (放养水藻15天后)                       |       |       |        |       |                       |
|                                       | 4                                | 3.4   | 8.4   | 48.20  | 2.01  |                       |
|                                       | 6                                | 0.4   | 2.18  | 7.17   | 1.16  | 5.78                  |
|                                       | 20                               |       | 9.78  | 28.85  | 1.67  | 37.25(水藻)<br>4.54(鳃肉) |
| 5ppm                                  | 12                               | 5.83  | 1.19  | 8.97   | 1.03  | 25.37                 |
|                                       | 20                               | 7.34  | 2.19  | 33.01  | 3.06  |                       |
|                                       | 30                               | 5.19  | 6.32  | 36.43  | 3.08  |                       |
| 10ppm                                 | 2                                | 11.76 | 16.59 | 9.08   | 5.18  |                       |
|                                       | 12                               | 4.58  | 5.15  | 22.79  | 4.29  | 94.89                 |
|                                       | 14                               |       |       |        |       | 117.50                |
|                                       | 20                               | 9.15  | 21.67 | 96.35  | 4.54  |                       |
|                                       | 30                               | 17.34 | 31.83 | 183.22 | 11.02 |                       |

$^{14}\text{C}$ -2,4-D 按705cpm/ $\mu\text{g}$ 计算

## 参 考 资 料

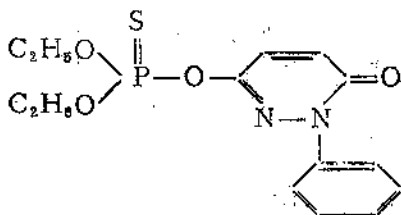
1. Ambrosi, D., J. Agr. Food Chem., 26, 1, 1978
2. Bevenue, A., Residue Review, 61, 37~112, 1976
3. Isensee, Environmental Science and Technology 5, 709, 1971
4. Lu P. Y. et al J. Agr. Food Chem. 23, 967~973, 1975
5. Metcalf, R. L. et al, Environmental Science and Technology 5, 709~713, 1971
6. Metcalf, R. L. Annual Review of Entomology, 22: 241~261, 1977

# $^{14}\text{C}$ 哒嗪松在水稻中的吸收、 运转、残留和降解

陈子元 孙锦荷

## 一、前言

哒嗪松又名杀虫净，打杀磷。国外商品名为Ofunack, Pyridaphenthion, 其化学名称为O,O-二乙基-O-[3-氧代-2-苯基(2H)哒嗪-6-]硫逐磷酸酯，结构式为



哒嗪松在日本于1973年批准推广使用，1973年我国研制合成，经田间药效试验证明它对防治水稻螟虫，飞虱，叶蝉等以及某些果蔬害虫等都有良好效果，是一种高效低毒的广谱性杀虫剂。

由于哒嗪松是一种新农药，对其在水稻上的吸收、运转、残留和降解等动态尚无系统研究资料。因此，我们利用放射性碳-14标记哒嗪松对水稻进行示踪研究，为了解哒嗪松的性能和制订安全合理使用标准提供科学依据。

## 二、试验材料和方法

### (一) 试验材料

#### 1. 供试水稻的准备：

本试验在1979年5月~8月于杭州进行，在放射性栽培网室中采用盆栽试验，盆钵面积为1/7500亩，每盆栽种水稻4丛，每丛7株，按常规方法进行管理。水稻品种为“双科1号”，

于4月28日插秧。

## 2. $^{14}\text{C}$ -吡嗪松药液的准备:

$^{14}\text{C}$ -吡嗪松(为乙基-2- $^{14}\text{C}$ -吡嗪松)为本室合成,比强为0.24微居里/毫克。

在使用时,精确称量 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松,再加一定量的乳化剂 Sorpol-1000,配成20%的 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松乳剂,然后加蒸馏水500倍稀释,相当每毫升药液含 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松0.4毫克,每盆水稻喷施药液25毫升,相当大田用药量每亩施用吡嗪松纯品75克。

## (二) 试验方法:

### 1. $^{14}\text{C}$ -吡嗪松药液的喷施,采样、制样和测量:

#### (1) 施药:

根据试验设计方案,在水稻抽穗,齐穗和乳熟期分别选择生长一致的盆栽水稻,采用小型喷雾器将定量的药液均匀喷洒于稻株上(盆钵四周及地上分别用塑料薄膜和吸水纸围住,防止放射性污染)。每种处理重复三盆。在喷施放射性药液后一周内盖防雨棚防雨,以后管理与大田同。

#### (2) 采样,制样:

待水稻成熟,分别在7月24日、7月31日、8月1日分三次收割,将稻穗脱粒,稻草(茎叶)铡碎混匀,于40℃烘箱中烘干2天。用小型磨米机将稻谷制成糙米和谷壳,然后再用磨粉机分别将糙米,谷壳和稻草磨成细粉。称取一定量的干粉(见表1)于25毫升容量瓶中,加入无水乙醇在电动振荡器上振荡2小时后,静置倾出滤液,第二次再加一定量乙醇,振荡一小时,静置、过滤,最后再加乙醇振荡一小时,过滤,合并滤液,测定总放射性。然后浓缩提取液到近干,用苯及水各5毫升进行分配,以供测量。

#### (3) 测量:

在液体闪烁计数瓶中加入5毫升闪烁液(由PPO:POPOP:苯:二氧六圈=2.5克:0.2克:25克:500毫升组成)用FJ-353液体闪烁计数器测定本底,然后再分别测定总提取液及苯相和水相的放射性强度(各吸取0.1—0.2毫升),经计数效率(用内标法求得)校正及换算等计算出样品中总残留量及苯

表1.不同样品的样品重量及加入溶剂的量

| 样 品 | 样 重 (g) | 分三次加入溶剂的量 (ml) |
|-----|---------|----------------|
| 米 粉 | 5       | 10,5,5         |
| 壳 粉 | 2       | 8,5,5          |
| 草 粉 | 2       | 10,6,6         |

溶性物质(在苯相中主要是吡嗪松及其苯溶性代谢物)和水溶性物质(主要是吡嗪松的水溶性代谢物)的含量,以每克干样中吡嗪松的微克数(ppm)表示。

各种处理的滤渣经风干后,称取100毫克,用FH-408型自动定标器测量,通过 $^{14}\text{C}$ -样品的自吸收校正,换算成每克干粉中残留放射性物质(以 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松计)的微克数(亦以ppm表示)。

## 2. $^{14}\text{C}$ -吡嗪松在水稻上的吸收和运转:

(1) 土培:将生长正常的抽穗期水稻一丛,移栽在1000毫升培养钵中,2天后加入含 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松101.9毫克(25微居里)的水溶液105毫升,搅拌表层土。经1天、3天后,分别取2株水稻,将根系上的土壤用自来水冲洗,放在标本夹中于40℃烘干2天,用X胶片压片曝

光，经2个月后冲片。

(2) 浸叶：同(1)一样，将水稻移栽后，分别将剑叶下第一叶及剑叶叶尖浸入含有 $^{14}\text{C}$  哒嗪松4.85毫克(1.15微居里)的5毫升水溶液中，分别于1天、3天后取样，将叶上附着的溶液用滤纸吸干，然后用上法同样烘干，压片曝光、冲片。

涂叶：同(1)一样，将水稻移栽后，在剑叶下第一叶上涂含 $^{14}\text{C}$  哒嗪松0.8毫克(0.19微居里)溶液，经3天、5天后分别取样，烘干、压片曝光、冲洗。

## 四、试验结果和讨论

### (一) $^{14}\text{C}$ -哒嗪松在水稻上的吸收和运转：

1. 将生长在含 $^{14}\text{C}$ -哒嗪松土壤中的水稻，经曝光冲片后，得到的放射自显影照片如图1，〈土培1天、3天的放射自显影照片〉，从放射自显影照片可以看出经过1天茎叶中已显示黑影，经过3天，在穗部的谷粒黑影也显示出来了，这些说明 $^{14}\text{C}$ -哒嗪松也被水稻根系吸收，并且经过1天运转至茎叶，3天就运转至谷粒。

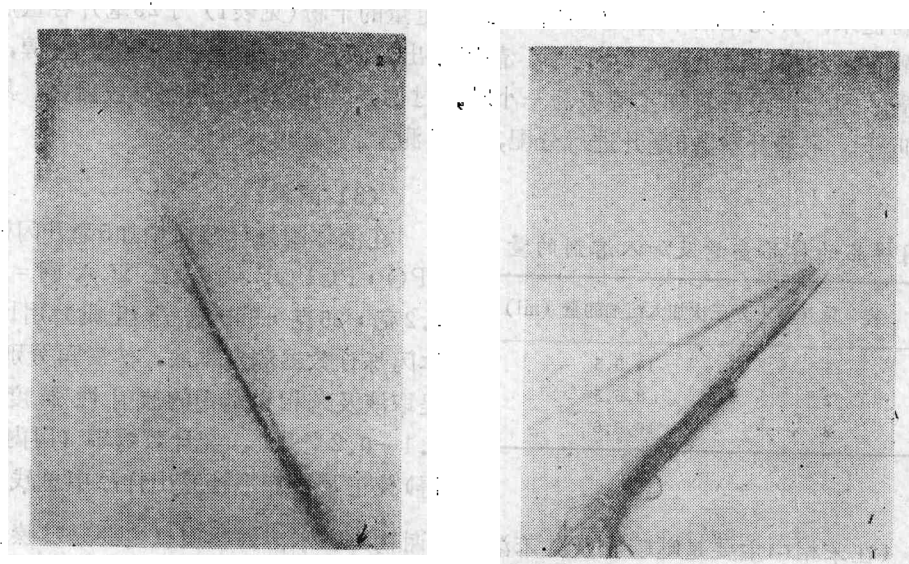


图1. 土培一天、三天的放射自显影照片

2. 将经浸叶处理的水稻冲片后，得到的放射自显影照片如图2，〈浸叶1天、3天的放射自显影照片〉，从放射自显影照片，可看到在浸叶部位黑度较深，而在其部位近处黑影较淡，这说明 $^{14}\text{C}$ -哒嗪松在水稻叶片上只能向邻近很少量的渗透，而不能转移到其它部位。

3. 将涂叶处理的水稻冲片后，得到的放射自显影照片如图3，〈涂叶的放射自显影照片〉，从照片可看到在涂药处理黑度较深，而在邻近叶尖部位有很淡的黑影，这亦表明 $^{14}\text{C}$ -哒嗪松沾染在叶片后不能向其它部位转移。

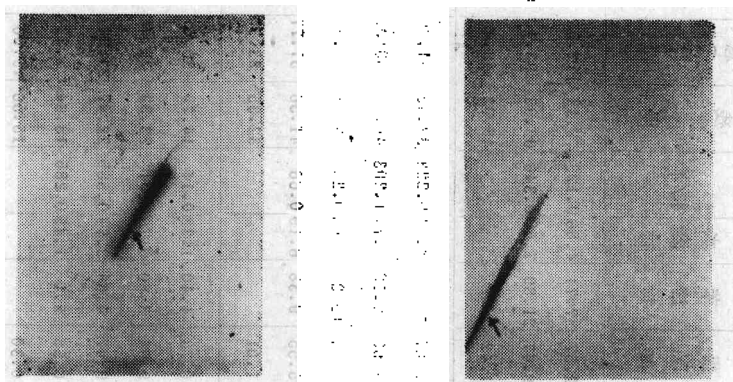


图2. 浸叶一天、三天的放射自显影照片

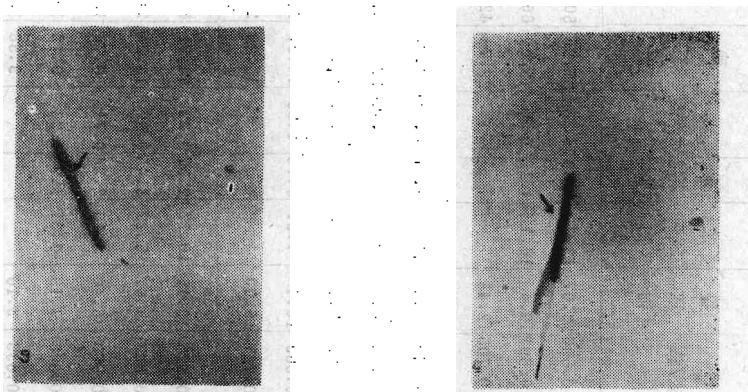


图3. 涂叶三天、五天的放射自显影照片

## (二) 施药时期、次数和收获间隔时期对残留量的影响:

1. 当施药时期, 次数相同时, 收获后  $^{14}\text{C}$ -吡嗪松在水稻各部分(如糙米、稻壳、稻草)中的残留量都随收获间隔天数(最后一次施药离收获的间隔天数)的增加而减少(见表2)。例如在处理Ⅰ中(同期施药且为3次)间隔7天到21天, 在糙米中的残留量从9.87下降到4.87在稻壳中从23.07下降到12.45, 在稻草中从42.57降至1.42。在处理Ⅱ中(同期施药且为2次)从21天到35天, 在糙米中从7.73降到3.57, 稻壳中从5.43降至5.00, 稻草中从23.71降至1.01。

2. 当施药次数相同, 但施药时期不同时,

(1) 在稻壳中, 吡嗪松的残留量随收获间隔天数增加而减少。例如在处理Ⅰ、Ⅱ中施药均为2次但时期不同, 结果残留量从7天到35天由28.56降至5.00; (其中个别反常可能由采样或操作等过程造成), 处理Ⅲ中分别施一次药从13.15降至3.16。

(2) 在稻草中的情况, 基本上同稻壳中相似。例如在处理Ⅰ, 及Ⅱ中分别由23.87降至1.01, 10.72降至0.30。

表2. 哒嗪松在早稻上各部位的残留量

| 施药 |      |    | 收获间隔 |       |       | 稻 米 (ppm) |      |       |       |       | 稻 壳 (ppm) |       |       |       |      | 稻 草 (ppm) |        |       |       |       |       |       |       |        |       |       |
|----|------|----|------|-------|-------|-----------|------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|------|-----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 施药 | 施药日期 | 间隔 | 7月7日 | 7月17日 | 7月27日 | 提取        | 苯溶   | 水溶    | 水/苯   | 残渣    | 总渣(提+渣)   | 提取    | 苯溶    | 水溶    | 水/苯  | 残渣        | 总(提+渣) | 渣/总   | 提取    | 苯溶    | 水溶    | 水/苯   | 残渣    | 总(提+渣) | 渣/总   |       |
| I  | 3    | 0  | 0    | 14    | 21    | 9.87      | 8.94 | 0.89  | 0.10  | 14.55 | 24.32     | 0.59  | 23.07 | 12.9  | 0.68 | 24.35     | 50.25  | 0.540 | 42.57 | 37.71 | 4.86  | 0.129 | 70.12 | 112.98 | 0.622 |       |
|    | 3    | 0  | 0    | 14    | 21    | 6.5       | 5.9  | 0.53  | 0.089 | 146.6 | 21.06     | 0.69  | 19.4  | 10.1  | 0.2  | 43.81     | 65.01  | 0.701 | 29.47 | 21.89 | 7.88  | 0.346 | 69.98 | 93.4   | 0.684 |       |
|    |      |    |      |       | 21    | 4.87      |      |       |       | 11.67 | 16.54     | 0.705 | 12.45 |       |      | 29.79     | 42.2   | 0.705 | 1.42  |       |       |       | 48.02 | 49.44  | 0.97  |       |
| 2  | 0    | 0  | 0    | 14    | 21    | 4.72      | 4.45 | 0.27  | 0.082 | 5.76  | 10.84     | 0.549 | 28.56 | 23.4  | 5.17 | 0.221     | 26.47  | 55.03 | 0.481 | 23.87 | 19.5  | 4.34  | 0.223 | 33.33  | 51.20 | 0.622 |
|    |      |    |      |       | 21    | 4.10      | 3.66 | 0.44  | 0.12  | 10.83 | 14.93     | 0.725 | 14.38 | 10.6  | 3.97 | 0.394     | 22.55  | 37.23 | 0.608 | 17.88 | 8.12  | 9.77  | 1.203 | 40.12  | 58.01 | 0.684 |
| I  |      |    |      |       | 21    | 7.73      | 7.16 | 0.56  | 0.78  | 11.71 | 19.44     | 0.602 | 5.43  | 3.25  | 2.18 | 0.67      | 13.09  | 18.52 | 0.708 | 23.71 | 19.27 | 4.43  | 0.23  | 33.21  | 56.92 | 0.971 |
| 2  | 0    | 0  | 0    | 14    | 21    | 5.31      | 4.53 | 0.77  | 0.17  | 18.76 | 16.07     | 0.689 | 10.4  | 4.61  | 5.76 | 1.25      | 14.97  | 25.37 | 0.590 | 15.55 | 9.38  | 6.19  | 0.66  | 41.56  | 57.77 | 0.582 |
|    |      |    |      |       | 35    | 3.57      |      |       |       | 8.76  | 12.21     | 0.707 | 5.00  |       |      | 15.28     | 20.29  | 0.754 | 1.01  |       |       |       |       | 32.35  | 33.36 | 0.96  |
| I  |      |    |      |       | 7     | 0.73      | 0.62 | 0.11  | 0.18  | 1.52  | 2.25      | 0.873 | 13.15 | 10.77 | 2.37 | 0.22      | 14.31  | 27.86 | 0.528 | 10.72 | 4.40  | 1.32  | 0.14  | 14.75  | 30.47 | 0.648 |
|    |      |    |      |       | 14    | 0.85      | 0.04 | 0.45  | 1.12  | 3.48  | 4.33      | 0.602 | 9.67  | 5.22  | 3.45 | 0.69      | 13.24  | 21.91 | 0.634 | 9.66  | 3.80  | 5.75  | 0.31  | 23.33  | 32.46 | 0.706 |
| I  |      |    |      |       | 21    | 4.85      | 4.44 | 0.377 | 0.085 | 4.85  | 9.70      | 0.590 | 5.40  | 3.15  | 2.24 | 0.713     | 5.78   | 12.16 | 0.556 | 9.47  | 4.89  | 2.74  | 0.585 | 22.47  | 29.33 | 0.750 |
| 1  | 0    | 0  | 0    | 14    | 21    | 3.35      | 2.89 | 0.49  | 0.17  | 7.73  | 11.08     | 0.698 | 7.19  | 3.21  | 3.56 | 1.23      | 9.12   | 16.31 | 0.659 | 6.58  | 5.1   | 1.45  | 0.285 | 18.64  | 25.22 | 0.729 |
|    |      |    |      |       | 35    | 2.90      |      |       |       | 5.00  | 7.90      | 0.633 | 3.16  |       |      |           | 9.58   | 12.74 | 0.752 | 0.30  |       |       |       | 15.56  | 15.86 | 0.981 |

(3) 在糙米中的情况, 与稻壳、稻草中不同, 在处理Ⅱ, 及Ⅲ中, 糙米里的残留量在21, 28天反比7, 14天时的高, 这可能与施药时期及运转有关。

3. 施药次数不同残留量不同。从各类处理所得的结果(表2)看, 一般 在各部位的残留量均随施药次数的增加而降低。

### (三) 农药残留物在水稻各部位的分布:

从表2可以看出, 在施药时期, 次数均相同的处理中, 可提取总残留物 ( $^{14}\text{C}$ -吡嗪松及含 $^{14}\text{C}$ -的醇溶性代谢物) 大都按以下次序减少即稻草>稻壳>糙米。而在苯相(主要为 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松) 中草的残留量与稻壳中的相近, 但都高于糙米。

### (四) 吡嗪松在水稻中的降解:

由于吡嗪松溶于苯而不溶于水, 而其降解产物则相反, 所以从表2的苯相及水相中的数据说明以下几点:

1. 在各类处理中, 苯相中的量都分别大于水相中的量, 同时在苯相中量的变化趋势同总残留量一致。在处理Ⅰ中随间隔天数增加糙米中的吡嗪松残留量(ppm) 从8.94降至5.9, 稻壳中从13.6降至10.1, 稻草中从37.71降至21.89, 在其他处理中也类似地下降。

2. 在各类处理中, 水相/苯相的比值都随间隔天数的增加而增加。同时在稻壳、稻草中的水相/苯相值都比糙米中的高。这些情况说明吡嗪松在水稻体中随时间在不断代谢降解, 同时在稻壳、稻草中降解物所占的比例比在糙米中的高。但是, 总的看吡嗪松的代谢降解速度不是很快。

### (五) 吡嗪松在水稻体中的不溶性农药结合物的残留

从残渣中的量(表2) 可看出有很大一部分提取不出来, 由渣/总残留比值表明至少有50%以上的吡嗪松以结合态存在(亦可能是代谢降解物与水稻体中物质结合了)。至于这部分不溶性物质尚待进一步研究。

## 初 步 小 结

1. 吡嗪松能被水稻根系较快吸收, 并能运转到植株的各个部位。但在叶片上吡嗪松不能转移到其它部位, 只能向邻近部位少量渗透。

2. 吡嗪松在水稻各部位的残留量与施药次数、时期、收获间隔天数有关。残留量随施药次数的增加而增加, 随间隔天数的增加而降低。(糙米例外)。在各部位的分布一般为稻草>稻壳>糙米。

3. 吡嗪松在水稻体中不断代谢降解, 在稻壳、稻草中代谢降解物占的比例较在糙米中的高。总的讲代谢降解速度不快。

# $^{14}\text{C}$ -吡嗪松在晚稻上的消失和残留动态

陈子元，孙锦荷

## 一、前言

从 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松在早稻上的示踪试验结果，了解了 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松在水稻上的吸收运转的基本性质，以及施药时期、次数、收获间隔时间对水稻上吡嗪松残留量的关系。初步证明吡嗪松在水稻植株中的内吸性能较差。并且施药后在水稻上消失较慢，残留量较高，即使齐穗期施药一次（离收获35天），在糙米中吡嗪松（包括乙醇溶性代谢物）残留量高达2.90ppm。为此，在晚稻试验中，提前在抽穗前施药，延长间隔期。同时专门设计一组 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松在水稻上消失动态的试验，进一步了解吡嗪松在水稻上的消失规律和施用吡嗪松后水稻上的安全间隔期。

## 二、试验材料和方法

### （一）试验材料和方法：

#### 1. 供试水稻的准备

本试验于1979年8~11月在杭州进行，栽培方式与早稻相同。水稻品种为“加四辐”，于8月2日插秧11月1日及8日分两次收获。

#### 2. $^{14}\text{C}$ -吡嗪松药液的准备

与早稻试验相同

### （二）试验方法：

#### 1. $^{14}\text{C}$ -吡嗪松药液的喷施、采样、制样和测量。

试验操作过程均与早稻试验相同

#### 2. $^{14}\text{C}$ -吡嗪松在水稻上的消失动态和试验方法：

在水稻分蘖末期，选择生长一致的水稻三盆，喷施 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松药液，用量，喷施方法与早稻相同。施药后间隔0，2，6，12，20，30天，从三盆水稻中随机采取水稻植株8株。用不锈钢剪刀剪碎，混匀，称取鲜样5克（重复三只），进一步剪碎，然后加无水乙醇连续提取三次（三次用量分别为25，15，15毫升。每次加入乙醇后用小型振荡器振荡1小时），

合并提取液，吸取0.1毫升用液体闪烁计数器测量（方法与早稻同）。测出结果经计算效率校正后，再换算成每克稻株鲜样中 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松的残留量（微克数），以ppm表示。

### 三、试验结果和讨论

#### （一） $^{14}\text{C}$ -吡嗪松在晚稻上的消失动态

水稻分蘖末期喷施 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松后，间隔不同时间采样，分析、测定结果表明（表1）：残留在稻株上的 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松由于受到外界环境因子和体内酶的作用，而随时间不断降解消失。从施药后不同间隔时间内水稻上 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松残留量的递降，可以求出 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松在晚稻上的残留经验方程式为：

$$y = 29.54e^{-0.143t},$$

$$\text{残留半衰期: } T_{1/2} = \frac{0.693}{0.143} \approx 4.85 \text{天}$$

表1.  $^{14}\text{C}$ -吡嗪松在晚稻上的消失动态

| 施药后间隔<br>天数(t) | 稻株上 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松<br>的残留量<br>( $\mu\text{g/g}$ 鲜样)y | 消失百分率% |
|----------------|------------------------------------------------------------|--------|
| 0              | 28.20                                                      | 0      |
| 2              | 18.83                                                      | 27.9   |
| 6              | 7.37                                                       | 71.9   |
| 12             | 4.43                                                       | 83.1   |
| 20             | 3.21                                                       | 87.7   |
| 30             | 0.56                                                       | 97.7   |

#### （二）施药时期、次数，收获间隔期对 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松（包括乙醇可溶性代谢物）残留量的影响：

当施药时期、次数都相同时，收获后 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松在水稻各部分中的残留量都随收获间隔天数的增加而减少，其趋势与早稻试验基本一致从晚稻试验中可见（表2），在抽穗前施药可以大大降低糙米和稻壳中 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松的残留量。如施药二次，最后一次施药离收获期间隔42和49天，糙米中 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松的残留量分别为1.223~0.807ppm。而在早稻试验中，由于第二次施药在抽穗以后，离收获间隔35天，虽然比晚穗的时期仅缩短7~14天但是，糙米中 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松的残留量竟高达3.75ppm稻谷为5.00ppm。晚稻试验中，在抽穗前施药一次的间隔期在42—63天，糙米中的残留量只有0.71到0.35ppm、连稻壳中也只有0.55到0.38ppm。还有一种与早稻试验相反的现象，在同一处理中，稻壳中 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松的残留量一般都较糙米中为低，这更说明，不同水稻生育期施药对水稻中 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松残留量影响很大。在抽穗后喷施 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松直接污染稻壳，使残留量急剧增加。

#### （三） $^{14}\text{C}$ -吡嗪松在水稻体中的降解和结合动态：

将各种处理水稻体中， $^{14}\text{C}$ -吡嗪松的乙醇可溶性提取物，经过苯-水的液液分配，分别测定苯相和水相中的放射性物质 $^{14}\text{C}$ -吡嗪松及其代谢降解物）。水相/苯相的比例在0.1~1.13。情况与早稻试验基本相似。从这个比例的数值范围看， $^{14}\text{C}$ -吡嗪松在水稻上的降解不快。相反，从各种处理，水稻各部位乙醇提取后的残渣中放射性测量结果来看，残渣中放射性强度（ $^{14}\text{C}$ -吡嗪松及其代谢物质与水稻体成分结合形成的乙醇不溶性物质）与总残留物放射性强度的比率在0.561~0.912。都超过50%以上（与早稻相似）。这些乙醇不溶性残留物的结合形态和组成尚待进一步研究。

表 2. 喙喙松及其代辦降解物在晚稻上落部位的殘留量

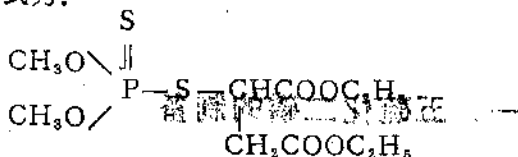
| 施药   | 施药日期 | 收获时期 |   | 穗     |       |      |      | 米 (ppm) |      |       |       | 稻壳 (ppm) |        |       |       | 稻 (ppm) |       |        |       |       |       |        |        |       |       |
|------|------|------|---|-------|-------|------|------|---------|------|-------|-------|----------|--------|-------|-------|---------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
|      |      | 天    | 日 | 提取物   | 苯溶物   | 水溶物  | 残渣   | 总(提+渣)  | 提取物  | 苯溶物   | 水溶物   | 残渣       | 总(提+渣) | 提取物   | 苯溶物   | 水溶物     | 残渣    | 总(提+渣) |       |       |       |        |        |       |       |
| 9/5  | 0    | 42   | ✓ | 1.223 | 0.011 | 0.21 | 0.21 | 0.21    | 1.82 | 3.04  | 0.598 | 0.952    | 0.745  | 0.207 | 0.278 | 9.706   | 10.86 | 0.911  | 5.324 | 4.318 | 1.014 | 0.235  | 18.951 | 49.27 | 0.872 |
| 9/20 | 0    | 49   | ✓ | 0.807 | 0.021 | 0.19 | 0.30 | 4.85    | 5.66 | 0.857 | 0.782 | 0.581    | 0.201  | 0.346 | 9.706 | 10.49   | 0.925 | 8.473  | 3.976 | 4.497 | 1.132 | 20.731 | 33.78  | 0.749 |       |
| 9/20 | 0    | 42   | ✓ | 0.71  | 0.09  | 0.11 | 0.18 | 1.06    | 1.77 | 0.599 | 0.55  | 0.37     | 0.17   | 0.46  | 4.71  | 5.25    | 0.696 | 2.859  | 2.53  | 0.34  | 0.134 | 13.83  | 16.70  | 0.825 |       |
| 9/20 | 0    | 49   | ✓ | 0.570 | 0.50  | 0.06 | 0.12 | 3.03    | 3.60 | 0.842 | 0.47  | 0.36     | 0.11   | 0.30  | 4.38  | 4.74    | 0.800 | 3.480  | 2.82  | 1.35  | 0.718 | 10.94  | 14.22  | 0.755 |       |
| 9/20 | 0    | 56   | ✓ | 0.47  | 0.40  | 0.07 | 0.17 | 0.59    | 1.17 | 0.589 | 0.48  | 0.37     | 0.10   | 0.28  | 3.68  | 4.15    | 0.886 | 2.03   | 1.76  | 0.57  | 0.155 | 9.39   | 11.42  | 0.822 |       |
| 9/20 | 0    | 63   | ✓ | 0.35  | 0.32  | 0.03 | 0.10 | 0.54    | 0.81 | 0.561 | 0.38  | 0.27     | 0.11   | 0.41  | 3.82  | 4.19    | 0.912 | 2.87   | 1.40  | 1.50  | 1.098 | 11.73  | 14.60  | 0.803 |       |

# 碳-14标记马拉松的合成

生物物理教研室 张勤争

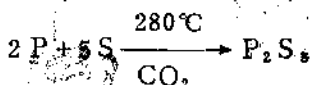
张永熙

马拉松 (Malathion), 化学名称为 O,O-二甲基-S-(1,2-二乙酯基) 乙基二硫代磷酸酯, 其结构式为:



它是使用较早的高效低毒的有机磷杀虫剂之一。多年来在水稻、高粱、蔬菜、果树及其他许多作物上广泛使用。为用放射性同位素研究马拉松在水稻上的吸收、运转、残留、代谢的规律, 我们特研制了碳-14标记的马拉松。将合成方法简述于下。

$^{14}\text{C}$ -马拉松原油的合成采用二步法, 即用以下合成路线:

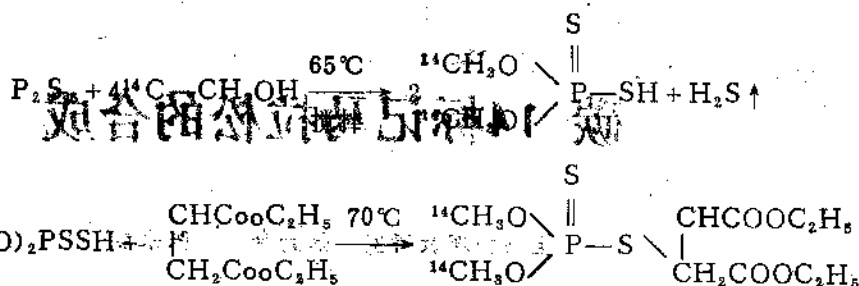


## (四) 水稻上施用哒嗪松的安全间隔期

糙米中哒嗪松的残留允许量我国尚未制订, 参考日本环境厅公布的农药残留标准 (1978.5.12) 糙米中哒嗪松的残留允许量为 0.05ppm, 但对照我们晚稻的试验结果, 施药一次, 离水稻收获的间隔期 63 天, 糙米中苯溶性残留物 (哒嗪松及其苯溶性的代谢产物) 尚有 0.32ppm。这主要由于我们试验的用药量高于日本。再参考日本“农药の手引” (1979 年) 中规定的; 水稻上施用哒嗪松乳剂, 施药二次以内, 安全间隔期为 60 天。由于我们 1979 年的试验只有二季水稻的试验结果, 资料不够致于安全间隔期的确定, 尚需进一步试验。

## 四、试验结论

哒嗪松在水稻上的消失速率比较缓慢。残留半衰期为 4.85 天。如施药二次, 最后一次施药离收获期的间隔 42~49 天, 糙米中  $^{14}\text{C}$ -哒嗪松的残留量分别为 1.223~0.807ppm, 若抽穗前施药一次, 间隔期为 42~63 天, 则糙米中的残留量为 0.71~0.35ppm, 稻壳中也只有 0.55~0.38ppm, 与早稻抽穗前施药比较, 残留量均已大幅度下降。对  $^{14}\text{C}$ -哒嗪松在晚稻体内的降解情况, 基本与早稻相似, 降解不快。所以从哒嗪松在水稻体中的降解和残留情况来看, 它是一种残留期较长的有机磷农药。致于其安全间隔期的确定, 尚待进一步试验。



以 $^{14}\text{C}$ -甲醇为原料与五硫化二磷反应生成O,O-二甲基硫代磷酸(简称硫化物),再与顺丁烯二酸二乙酯(简称二乙酯)缩合成马拉松原油。五硫化二磷不稳定,很容易吸潮、氧化、故由本室临时制备。

## 一、五硫化二磷的制备

硫磺和红磷在高温下能反应生成五硫化二磷,为防止高温氧化,反应必须在氮气流或二氧化碳气流保护下进行,本试验用石灰石(碳酸钙)与盐酸作用产生 $\text{CO}_2$ ,经浓硫酸干燥后通入反应试管内。硫磺和红磷粉混合必须十分均匀。红磷在使用前用蒸馏水洗至中性, $50^\circ\text{C}$ 以下烘干。红磷:硫磺粉=2.52:1(克分子),硫磺粉过量0.02克分子,因为在反应过程中有少量升华损失。

称取硫磺粉1.3g,红磷0.5克混合均匀,装入口径2—2.5cm的试管内,插入一根上部弯曲的长玻璃管,管口接近反应物但不触及,试管用石棉封口,不要太严密,留出气孔,从玻璃管通入 $\text{CO}_2$ ,5—10分钟,赶走试管内空气,将硫酸加硫酸钾浴加热,温度上升至 $150-160^\circ\text{C}$ 时反应物熔融,继续缓慢升温至 $200^\circ\text{C}$ 左右,使其反应,保持一小时左右,反应物颜色变淡,升温到 $280-290^\circ\text{C}$ 保温15分钟,停止加热,让其自然冷却,反应整个过程连续通 $\text{CO}_2$ ,通气量要适当大。冷却后,打破试管底,取出反应物于研钵中磨碎,为灰黄色或灰白色粉末,熔点 $270^\circ\text{C}$ 左右(纯品为 $282^\circ\text{C}$ )。

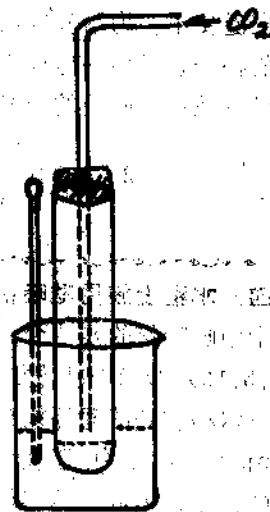


图1. 五硫化二磷的制备

## 二、O,O-二甲基二硫代磷酸酯的制备

五硫化二磷和甲醇的配比工业上为1:5-6克分子比,本室合成以1:5.5克分子比,甲醇过量37%,这是放化产率低的主要原因,但如甲醇比例下降, $\text{P}_2\text{S}_5$ 反应不完,按上述比例至反应终点时,只留下极少量未反应的 $\text{P}_2\text{S}_5$ 。为尽量减少反应时甲醇蒸发损失,用苯稀释的甲