

## 红壤性水稻土-上覆水系统毒死蜱消解的室内模拟实验

姚莹雷, 唐翔宇, 耿春女, 关卓, 任美

### 引用本文:

姚莹雷, 唐翔宇, 耿春女, 等. 红壤性水稻土-上覆水系统毒死蜱消解的室内模拟实验[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(6): 1281-1288.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1455>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 红壤性水稻田土壤-水-植物系统中毒死蜱的迁移转化和分布特征

姚莹雷, 刘慧云, 程建华, 唐翔宇, 耿春女, 关卓

*农业环境科学学报*. 2020, 39(10): 2455-2464 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0118>

### 土壤中毒死蜱及主要代谢产物的降解与生态风险

刘寒冰, 王冬琦, 薛南冬, 邓艳玲, 袁雪红

*农业环境科学学报*. 2020, 39(10): 2446-2454 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0184>

### 毒死蜱降解菌降解特性及其降解条件优化

杜晓敏, 王金花, 朱鲁生, 王军, 杨莉莉, 林琳

*农业环境科学学报*. 2020, 39(10): 2437-2445 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0212>

### 太湖水体中毒死蜱的污染特征及其生态风险评估

曹莹, 张亚辉, 闫振广, 朱岩, 刘征涛

*农业环境科学学报*. 2016, 35(12): 2413-2419 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0884>

### 盐胁迫下甲维盐·毒死蜱对菜田土壤微生物生态效应研究

袁敏, 唐美珍, 罗彦鹤, 常文韬, 闫佩, 宋兵魁, 邢志杰, 赵晶磊, 廖光龙

*农业环境科学学报*. 2015(10): 1936-1942 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.10.014>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

姚莹雷, 唐翔宇, 耿春女, 等. 红壤性水稻土-上覆水系统毒死蜱消解的室内模拟实验[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(6): 1281–1288.

YAO Ying-lei, TANG Xiang-yu, GENG Chun-nü, et al. Chlorpyrifos dissipation in a red soil-developed paddy soil's soil-overlying water system: A laboratory incubation experiment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(6): 1281–1288.



开放科学 OSID

# 红壤性水稻土-上覆水系统毒死蜱消解的室内模拟实验

姚莹雷<sup>1,2</sup>, 唐翔宇<sup>2</sup>, 耿春女<sup>1\*</sup>, 关卓<sup>2</sup>, 任美<sup>1</sup>

(1. 上海应用技术大学生态工程与技术学院, 上海 201418; 2. 中国科学院水利部成都山地灾害与环境研究所, 成都 610041)

**摘要:**以我国南方红壤丘陵区稻田土壤为对象,通过60 d的室内模拟培养实验,研究了毒死蜱在水稻土-上覆水系统中的消解与转化规律。加药后,15、25 °C和40 °C条件下上覆水中毒死蜱均在前期快速消解,后期消解速率逐渐降低,符合一级动力学方程。3种温度处理下上覆水中毒死蜱的半衰期 $DT_{50}$ (0.70~1.01 d)和消解速率常数(0.688 8~0.985 2 d<sup>-1</sup>)差异较小。毒死蜱投加之后,易转化成3,5,6-三氯-2-吡啶醇(TCP),在上覆水中发生累积。转化受温度影响显著,经过60 d的培养,40 °C时17.3%~25.5%的毒死蜱转化为TCP。表层(0~3 cm)土壤中毒死蜱的积累受温度影响显著,未灭菌处理在15、25 °C和40 °C下,表层土壤中毒死蜱的残留量分别为163.66、80.29  $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和34.95  $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,约为其初始投加含量的57.38%、28.15%和12.25%。总之,土壤-上覆水系统中,在第60 d时,投加的毒死蜱中仅0.39%~2.24%滞留在上覆水中,10.18%~58.32%迁移到土壤中,0.47%~25.53%降解为TCP存在于上覆水中。总体而言,毒死蜱在上覆水中的残留率较低,在土壤中残留率较高且主要为表层土壤所吸附,温度与微生物对毒死蜱的消解具有协同作用。

**关键词:**毒死蜱;上覆水;水稻土;消解;微生物降解

中图分类号:X592;X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)06-1281-08 doi:10.11654/jaes.2020-1455

## Chlorpyrifos dissipation in a red soil-developed paddy soil's soil-overlying water system: A laboratory incubation experiment

YAO Ying-lei<sup>1,2</sup>, TANG Xiang-yu<sup>2</sup>, GENG Chun-nü<sup>1\*</sup>, GUAN Zhuo<sup>2</sup>, REN Mei<sup>1</sup>

(1. School of Ecological Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

**Abstract:** A 60-day laboratory microcosm experiment was conducted with paddy soil collected from the hilly, red soil area of southern China. The dissipation and transformation of chlorpyrifos in the paddy soil's overlying water system were studied. After application, chlorpyrifos in the overlying water at 15, 25 °C, and 40 °C dissipated rapidly during the early stage, gradually decreasing in the later stage. The dynamics of chlorpyrifos in the overlying water conformed to first-order kinetics. The half-life (0.70~1.01 d) and digestion rate constant (0.688 8~0.985 2 d<sup>-1</sup>) of chlorpyrifos in the overlying water were similar at the three tested temperatures. The added chlorpyrifos was easily converted into 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) and accumulated in the overlying water. Chlorpyrifos degradation was significantly affected by temperature. After 60 d of incubation, 17.3%~25.5% of chlorpyrifos was degraded into TCP at 40 °C. The accumulation of chlorpyrifos in the surface soil (0~3 cm) was significantly affected by temperature. In the unsterilized treatment, the

收稿日期:2020-12-17 录用日期:2021-02-09

作者简介:姚莹雷(1995—),男,河南洛阳人,硕士研究生,主要从事土壤有机污染物迁移行为研究。E-mail:1534687901@qq.com

\*通信作者:耿春女 E-mail:gengchunv@hotmail.com

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0800203);中国科学院“西部之光”项目;中国科学院成都山地所“一三五”重点培育方向性项目(SDS-135-1702)

**Project supported:** The National Key R&D Program (2016YFD0800203); The "Light of West China" Program of the Chinese Academy of Sciences; The 135 Strategic Program of the Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences (SDS-135-1702)

chlorpyrifos residue in the surface soil at 15, 25 °C, and 40 °C was 163.66, 80.29  $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  and 34.95  $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respectively, approximately 57.38%, 28.15% and 12.25% of the initial amount of chlorpyrifos added, respectively. Overall, in the soil-overlying water system, only 0.39%~2.24% of the added chlorpyrifos remained in the overlying water after 60 d, 10.18%~58.32% migrated into the soil, and 0.47%~25.53% degraded into TCP in the overlying water. The residual rate of chlorpyrifos in the overlying water was lower than that in the soil, and its enrichment in the surface layer was distinct. Temperature and microorganisms synergistically affect chlorpyrifos dissipation.

**Keywords:** chlorpyrifos; overlying water; paddy soil; dissipation; microbial degradation

毒死蜱(Chlorpyrifos)化学名称为O,O-二乙基-O-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸酯,又名氯吡硫磷,也称乐斯本、蚁定清等,属于非内吸性广谱有机磷杀螨、杀虫剂,具有高效、广谱、中等毒性的特点<sup>[1]</sup>。其在农田土壤中的降解受到温度、微生物、光照等因素的影响,在土壤中的半衰期为6.3 h~100 d<sup>[2-3]</sup>。3,5,6-三氯-2-吡啶醇(3,5,6-trichloro-2-pyridinol, TCP)是母体毒死蜱在环境中的主要降解产物,水剪性强,同母体化合物相比,其迁移性更强,毒性更高<sup>[4-5]</sup>,残留期更久<sup>[6]</sup>。

作为稻田害虫防治的主要农药品种之一,毒死蜱的施用时间大多在每年的春夏<sup>[7]</sup>,可通过地表径流或田面主动排水进入河流湖泊,从而造成水体污染<sup>[8]</sup>。毒死蜱对水生生物的危害较大,对两栖类动物<sup>[9]</sup>、大型植物<sup>[10]</sup>和节肢动物<sup>[11]</sup>等的毒性已有较多研究。有研究报道,太湖流域水体毒死蜱的浓度区间为nd(未检出)~13.6  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,平均值达4.8  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[12]</sup>。农药在田间施用后约10%作用于作物,80%~90%将最终进入土壤<sup>[13-14]</sup>。稻田中施用毒死蜱后,其在田面水中的浓度随时间迅速下降,至第3 d可降低90%以上<sup>[15]</sup>。毒死蜱在农田中的消解过程受多重因素的影响,除了被土壤吸附<sup>[16-18]</sup>以外,主要是被微生物降解<sup>[4,19-20]</sup>。前人对接纳水体中毒死蜱污染进行了研究,但其未能充分关注到农药的输出峰值特征<sup>[21-24]</sup>。目前,对于稻田环境中毒死蜱的迁移转化动态规律、归趋特征及其影响因子尚缺乏系统性认识。

本文以南方丘陵区分布广泛的红壤性水稻土为供试土壤,通过室内模拟培养实验,分析毒死蜱在水稻土-上覆水系统中的消解与转化动态,以期阐明稻田中毒死蜱的归趋特征以及温度、微生物对其影响规律,为毒死蜱的安全使用及污染防控提供科学依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 供试材料

#### 1.1.1 药品与试剂

毒死蜱(99.99%)和3,5,6-TCP(99.99%)的结构

式见图1,标准品购自美国Sigma-Aldrich公司;毒死蜱乳油(有效含量40%)购自天津市华宇农药有限公司;甲醇(分析纯)和乙酸乙酯(色谱纯)购自赛默飞世尔科技(中国)有限公司;石油醚(分析纯)购自成都市科隆化学品有限公司。

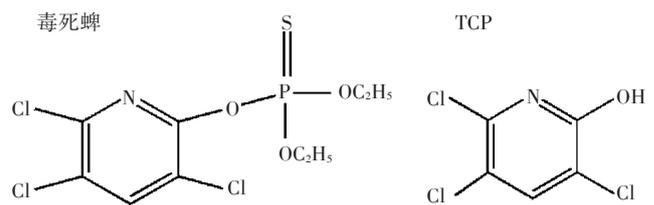


图1 毒死蜱和3,5,6-三氯-2-吡啶醇(TCP)结构式

Figure 1 Structure of chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP)

#### 1.1.2 实验仪器

气相色谱仪配火焰光度检测器(7890A,美国Agilent公司);高效液相色谱配紫外检测器(1260,美国Agilent公司);生化培养箱(SHP,北京中兴伟业仪器有限公司);水浴氮吹仪器(WD-12,杭州奥盛仪器有限公司);旋转蒸发器(R-3HB,瑞士BUCHI公司);pH计(Senslon+MM150,美国Hach公司);冷冻干燥机(FD-1A-50,北京博医康实验仪器有限公司);超声波清洗器(KQ-500DE,昆山市超声仪器有限公司)。

### 1.2 土壤样品采集及处理

在中国科学院鹰潭红壤生态实验站附近(江西省余江县刘家站鲁王村,116°55'42"E,28°12'21"N)选取一块红壤发育的长期稻田,取耕作层(0~20 cm)土壤,运回实验室后,置于阴凉处自然风干后磨碎,过2 mm筛待用。取一半过筛土壤在121 °C、0.115 MPa条件下高压蒸汽灭菌1 h。以灭菌土壤和未灭菌土壤作为本实验的供试土壤,土壤pH值5.20,有机质含量2.13%,阳离子交换量9.46  $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

#### 1.3 模拟培养实验

设3个不同培养温度:15、25、40 °C。将供试土壤

(灭菌和未灭菌)分别加入玻璃培养管中,土厚10 cm,上覆超纯水厚度5 cm。此外,灭菌土壤处理的上覆水中加入浓度为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaN}_3$ (抑菌剂),管口覆盖锡箔纸(避免水分过快蒸发)。实验开始前将培养管置于生化培养箱中预培养1个月,以尽可能达到并模拟淹水期稻田的平衡条件。

完成预培养后,添加毒死蜱至培养管中,使其上覆水初始浓度为 $285.22 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右(模拟农药超量施用的情况,为推荐施用量的4倍),于加药后0.5、2、12 h,1、4、8、16、24、48 d和60 d采集上覆水和土壤样品(分0~3、3~6、6~9 cm 3个深度),重复2次。

#### 1.4 样品处理

上覆水:取2 mL水样,加入4 mL石油醚,300 W超声处理20 min,吸取上清液,重复提取3次,将3次上清液混合,用旋转蒸发器将上清液浓缩至近干;对于分析毒死蜱的样品,用色谱纯乙酸乙酯定容至1 mL,用 $0.22 \mu\text{m}$ 聚四氟乙烯滤膜过滤于进样瓶中,保存于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中待测;对于分析TCP的样品,取1 mL水样用聚四氟乙烯滤膜过滤后,保存于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中待测。

水中毒死蜱的加标回收率为53%~71%,其校准曲线的线性范围为 $0.05\sim 25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (相关系数为0.997),检出限为 $0.04 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。TCP的加标回收率为90%~114%,其校准曲线的线性范围为 $0.125\sim 25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (相关系数为0.998,检出限为 $0.12 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,定量限为 $0.40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

土壤:将土壤样品冷冻干燥后研磨混匀,称取2 g,加入20 mL乙酸乙酯后涡旋10 s混匀,300 W超声处理20 min后, $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心5 min,吸取上清液,再次添加10 mL乙酸乙酯进行提取,而后将两次上清液混合,旋蒸浓缩至近干,用乙酸乙酯定容至1 mL,用 $0.22 \mu\text{m}$ 聚四氟乙烯滤膜过滤于进样瓶中待测。该方法的加标回收率为91%~105%,线性范围: $0.005\sim 2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (相关系数为1.000),检出限: $0.0025 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,定量限为 $0.0083 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

#### 1.5 样品分析

采用气相色谱仪分析上覆水和土壤中毒死蜱含量,色谱条件:HP-5柱( $30 \mu\text{m} \times 0.32 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$ );载气(高纯 $\text{N}_2$ )流量: $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , $\text{H}_2$ 流量: $75 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,高纯空气流量: $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;尾吹气流量: $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;升温条件: $50 \text{ }^\circ\text{C}(1 \text{ min}) \rightarrow 30 \text{ }^\circ\text{C}(1 \text{ min}) \rightarrow 180 \text{ }^\circ\text{C}(1 \text{ min}) \rightarrow 10 \text{ }^\circ\text{C}(1 \text{ min}) \rightarrow 250 \text{ }^\circ\text{C}(15 \text{ min})$ ;进样口: $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,检测器: $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ;不分流,自动进样,进样量:1

$\mu\text{L}$ ,出峰时间:8.4 min左右。标准曲线线性范围: $1\sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ( $R^2 \geq 0.999$ )。

采用高效液相色谱仪分析TCP含量,色谱条件:Eclipse C18柱, $4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}(5 \mu\text{m})$ ;流动相:甲醇-水(体积比80:20),水相加入体积比为0.015%的冰乙酸;等度洗脱,流量: $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;进样量:10  $\mu\text{L}$ ;柱温: $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ;紫外检测波长:293 nm,出峰时间:3.4 min左右。标准曲线线性范围: $1\sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ( $R^2 \geq 0.999$ )。

#### 1.6 数据分析

采用SPSS 17.0对毒死蜱和TCP浓度的时间变化曲线进行拟合。

## 2 结果与分析

### 2.1 上覆水中毒死蜱的消解动力学

上覆水中毒死蜱的消解变化见图2。所有处理中,毒死蜱均在前期快速消解,随着加药后时间的延长,消解的速率逐渐变慢。其主要原因可能是毒死蜱在水中溶解度低( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时溶解度为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), $K_{ow}$ (7 350.671)和 $K_d$ ( $156.569 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>比较大,实验初期由上覆水迁移至土壤表面,被其强烈吸附,浓度迅速下降,随后毒死蜱在上覆水中的消解速率减缓。

毒死蜱在上覆水中的消解符合一级动力学方程,计算公式如下:

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

式中: $C_t$ 为时间 $t$ (d)时上覆水中毒死蜱的浓度, $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_0$ 为上覆水中毒死蜱的初始浓度, $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $k$ 为消解速率常数, $\text{d}^{-1}$ 。

毒死蜱的半衰期 $\text{DT}_{50}$ (d)计算公式为:

$$\text{DT}_{50} = \ln 2 / k$$

上覆水中毒死蜱的消解速率与半衰期的计算结果如表1所示。加药后,毒死蜱在不同处理中的消解速率常数为 $0.688\sim 0.985 \text{ d}^{-1}$ ,半衰期 $\text{DT}_{50}$ 为 $0.70\sim 1.01 \text{ d}$ 。由消解速率常数 $k$ 值可见,毒死蜱的消解速率与温度呈正相关,温度越高, $k$ 值越大,毒死蜱消解越快。如在未灭菌处理土壤中,从 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $k$ 值从 $0.8201 \text{ d}^{-1}$ 增加到 $0.9233 \text{ d}^{-1}$ ,增加了12.6%;温度继续增加至 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , $k$ 值为 $0.9852 \text{ d}^{-1}$ ,分别比 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 增加了20.1%和6.7%。从半衰期看,温度越高毒死蜱半衰期越短, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时毒死蜱的 $\text{DT}_{50}$ 是 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的0.75~0.82倍,是 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的0.93~0.96倍。

### 2.2 上覆水中TCP的动态变化特征

毒死蜱分子中的磷氧键断裂后,生成TCP和O,

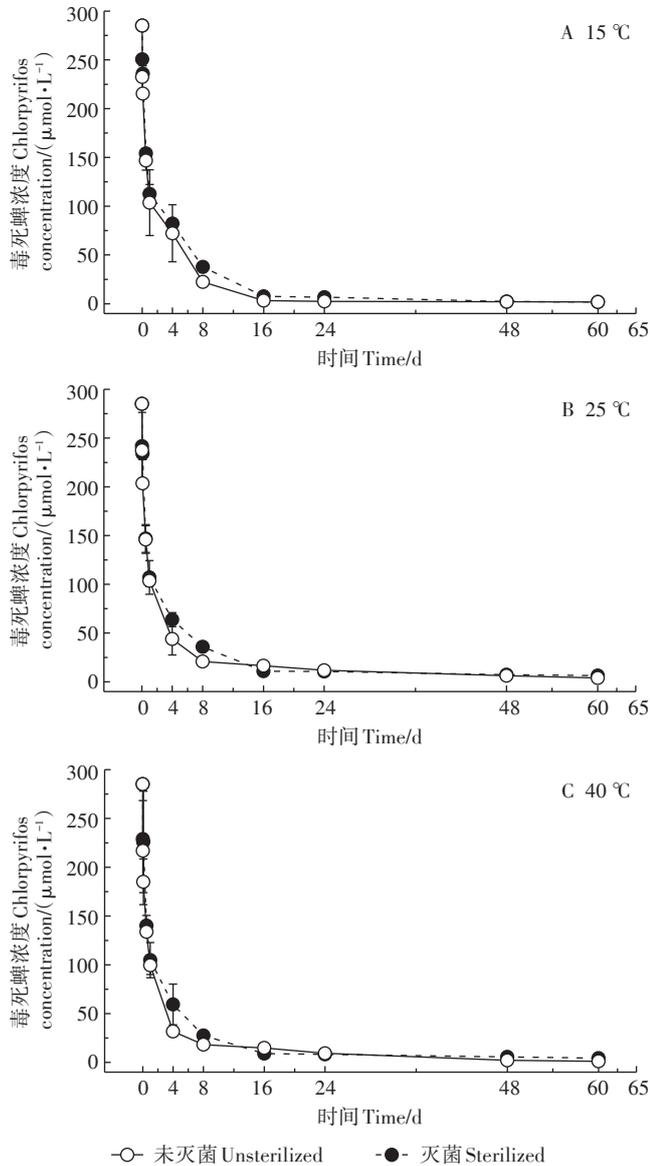


图2 不同温度条件下未灭菌与灭菌处理水稻土的上覆水毒死蜱的消解动态

Figure 2 Dissipation dynamics of chlorpyrifos in overlying water for unsterilized and sterilized paddy soils during the incubation at different temperatures

O-二乙基硫代磷酸酯<sup>[26]</sup>。作为毒死蜱的主要降解产物TCP,与母体分子毒死蜱相比,其水溶性更大,更难降解,更易迁移(25 °C时,毒死蜱和TCP的 $K_{ow}$ 分别为7 350.671和291.859; $K_d$ 分别为156.569 L·kg<sup>-1</sup>和6.217 L·kg<sup>-1</sup>[25]),故有必要对上覆水中TCP的动态变化进行分析。上覆水中TCP的动态变化如图3所示。15 °C时,上覆水中TCP浓度均很低,随着时间基本没有变化,60 d时灭菌和未灭菌处理的TCP的浓度分别为(1.35±0.26)μmol·L<sup>-1</sup>和(2.06±0.39)μmol·L<sup>-1</sup>,约为初始投加的毒死蜱的0.47%和0.72%。25 °C时,上覆水中TCP浓度随着时间略有增加,60 d时灭菌和未灭菌处理的浓度分别为(6.45±0.36)μmol·L<sup>-1</sup>和(13.27±0.05)μmol·L<sup>-1</sup>,为母体农药毒死蜱初始浓度(投加时)的2.26%和4.65%。然而,40 °C时,上覆水中TCP浓度随着时间变化显著;在0~8 d时增长缓慢,8 d后TCP的浓度快速增加,其中未灭菌处理在8 d到48 d时呈线性增加,速率为1.433 1 μmol·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>,灭菌处理在8 d到60 d时呈线性增加,速率为0.789 2 μmol·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>;60 d时,上覆水中未灭菌和灭菌处理的TCP分别为(72.82±2.05)μmol·L<sup>-1</sup>和(49.44±0.23)μmol·L<sup>-1</sup>,

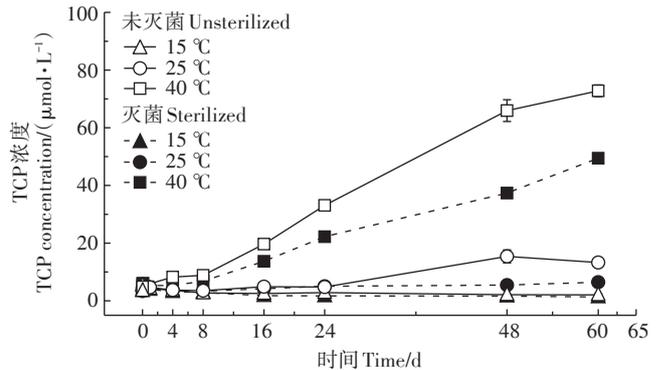


图3 不同培养温度下水稻土的上覆水中TCP浓度的动态变化  
Figure 3 Dynamics of the concentrations of TCP in overlying water of paddy soils incubated at different temperatures

表1 水稻土上覆水中毒死蜱的消解速率常数与半衰期

Table 1 Dissipation rate constant and half-life of chlorpyrifos in overlying water of the paddy soil

土壤处理 Processing soil	温度 Temperature/°C	拟合系数 $R^2$ Fitting coefficient	速率常数 $k$ Rate constant/d <sup>-1</sup>	半衰期 $DT_{50}$ Half-life/d	消解90% 90% dissipation/d
未灭菌 Unsterilized	15	0.941 3	0.820 1	0.85	2.81
	25	0.957 9	0.923 3	0.75	2.49
	40	0.948 1	0.985 2	0.70	2.34
灭菌 Sterilized	15	0.935 1	0.688 8	1.01	3.34
	25	0.946 7	0.878 0	0.79	2.62
	40	0.948 8	0.908 3	0.76	2.54

达到毒死蜱初始摩尔浓度的25.5%和17.3%。

### 2.3 土壤中毒死蜱的归趋特征

不同处理下,在土壤表层(0~3 cm)毒死蜱含量的动态变化见图4。表层土壤中的毒死蜱来自上覆水,主要的机理是吸附。因此,表层土壤中的毒死蜱浓度在初期快速增加。在大部分处理中,0~4 d毒死蜱浓度均呈线性快速增加。此后,表层土壤中的毒死蜱一部分会被降解,一部分会继续向深层土壤进行迁移,因此不同处理中毒死蜱的浓度变化规律不同。15 ℃时,从4 d到24 d,未灭菌处理的毒死蜱的浓度逐步积累,之后再降低;25 ℃时,从4 d开始,未灭菌处理的毒死蜱的浓度逐步降低;40 ℃时,从4 d开始,未灭菌处理的毒死蜱的浓度先增加,而后降低。不同温度处理下毒死蜱在表层土壤中的残留在实验后期表现明显,温度越高,表层土壤中的残留越低。

实验结束时,未灭菌处理中,15、25 ℃和40 ℃的处理下,表层土壤中的毒死蜱含量分别为163.66、80.29  $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和34.95  $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,相当于毒死蜱初始投加量的57.38%、28.15%和12.25%。灭菌处理中,15、25 ℃和40 ℃的处理下,表层土壤中的毒死蜱含量分别为193.18、94.81  $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和72.02  $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,相当于其初始投加量的63.73%、33.24%和25.25%。土壤中TCP的残留量低于检测限。

### 2.4 土壤-上覆水系统中毒死蜱的残留分布特征

60 d时,毒死蜱在土壤-上覆水系统中的残留分布特征如表2所示。温度越高,毒死蜱的总残留率越低。如在未灭菌处理下,15 ℃时,毒死蜱的总残留率为46.95%;25 ℃时,总残留率为25.95%,比15 ℃减少了21个百分点;温度为40 ℃时,总残留率为10.57%,比15 ℃和25 ℃分别减少了36.38个和15.38个百分点。微生物的存在促进了毒死蜱的消解,降低了毒死蜱在系统中的残留,15、25 ℃和40 ℃的未灭菌处理,分别比灭菌处理低12.02、9.83个和13.04个百分点。

表2 土壤-上覆水系统中毒死蜱的残留特征(加药后的第60 d)

Table 2 Residual characteristics of chlorpyrifos in soil-overlying water system (on the 60th day after insecticide addition)

土壤处理 Processing soil	培养温度 Temperature/ ℃	总残留率 Total residue rate/%	上覆水中残留率 Residual rate in overlying water/%	土壤中残留率 Residual rate in soil/%	上覆水中TCP占毒死蜱初始投加量的比例 TCP content relative to the added chlorpyrifos/%
未灭菌 Unsterilized	15	46.95	0.63	46.33	0.47
	25	25.95	1.42	24.54	2.26
	40	10.57	0.39	10.18	17.33
灭菌 Sterilized	15	58.97	0.66	58.32	0.72
	25	35.78	2.24	33.54	4.65
	40	23.61	1.52	22.09	25.53

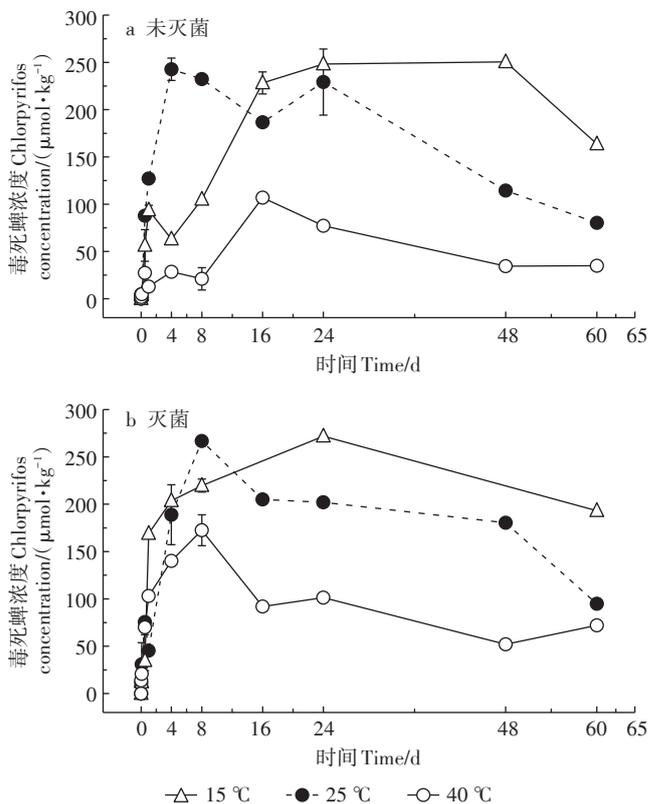


图4 不同温度条件下表层(0~3 cm)土壤毒死蜱含量的动态变化

Figure 4 Temporal changes of chlorpyrifos concentrations in top (0~3 cm) soil at different temperatures

投加到上覆水中的毒死蜱,在土壤-上覆水系统中逐步从上覆水迁移到土壤中。60 d时,不同处理下土壤中的残留率为初始投加量的10.18%~58.32%,而在上覆水中的残留率为初始投加量的0.39%~2.24%。由此可见,毒死蜱在土壤中的分布要远高于上覆水中的分布,不同处理土壤中毒死蜱的残留量占其在系统中总残留量的93.56%~98.90%,而上覆水中仅占总残留量的1.12%~6.44%。

投加到上覆水中的毒死蜱,在土壤-上覆水系统

中除了被土壤吸附向土相迁移外,还可以在上覆水中进行转化。毒死蜱的主要降解产物为TCP,不同处理下上覆水中TCP的总量相当于毒死蜱初始投加量的0.47%~25.53%,这说明有相当一部分的毒死蜱在水相中进行转化。由2.2上覆水中TCP的动态变化特征可知,毒死蜱转化成TCP,受温度和微生物的影响。

### 3 讨论

#### 3.1 上覆水中毒死蜱的消解和TCP的动态变化规律

毒死蜱在上覆水中的消解动态特征主要受到温度、微生物等因子的影响,上覆水中毒死蜱的消解速率 $k$ 值与温度呈正相关关系,温度越高, $k$ 值越大,毒死蜱消解越快。这与田芹等<sup>[27]</sup>报道的毒死蜱在水中的消解速率随着温度的上升而增大的结论相一致。上覆水中毒死蜱的浓度在前期快速消解,后期缓慢消解,这可能主要与毒死蜱在水中溶解度较低,且易被表层土壤吸附<sup>[28]</sup>相关,投加到上覆水中的毒死蜱,可由上覆水迁移至土壤,初期为表层土壤快速吸附,使其在上覆水中的浓度迅速下降,而后消解速率减缓。虽然水中微生物、光照对水体中毒死蜱的消解起重要作用<sup>[27]</sup>,但是自然环境条件下水体中毒死蜱消解动态变化的主要驱动因子是温度。就毒死蜱的水解作用而言,其速率与温度呈显著的正相关关系<sup>[29]</sup>。作为毒死蜱的主要降解产物,TCP在上覆水中的浓度动态变化与毒死蜱的消解紧密相关。加药后第60 d,40℃时,17.3%~25.5%的毒死蜱转化为TCP,存留于上覆水中。TCP在水体中的溶解度较大,在土壤中与有机质等结合能力较弱,不易被土壤吸附,易迁移<sup>[25]</sup>。对比图2和图3中40℃条件下第16 d以后毒死蜱和TCP浓度随时间的变化量,可以推断,上覆水中的TCP除了小部分可能来自水中毒死蜱的降解以外,主要是表层土壤颗粒表面所吸附的毒死蜱的降解(水解、微生物降解)及所生成的TCP向上覆水扩散释放的结果。对比图3和图4可见,毒死蜱降解生成的TCP在培养后期(24 d开始)进一步发生降解,温度越高趋势越明显,25℃和40℃条件下微生物促进TCP降解的作用较大。对于稻田施药后TCP的潜在危害应给予高度关注,尤其是田面排水可能带来的受纳沟渠水体的TCP污染。

#### 3.2 温度和微生物对毒死蜱在土壤-上覆水系统中迁移与残留特征的影响

毒死蜱进入土壤后,其降解途径包括水解、光解、微生物降解等<sup>[30]</sup>,也受诸多环境因子(气候、地形、土

壤等)、种植制度以及水肥管理措施等的综合影响<sup>[2]</sup>。已有田间实验研究表明<sup>[15,25]</sup>,稻田田面水和土壤中的毒死蜱的消解涉及优先流迁移和土壤吸附等过程,受气象条件、土壤基本性质与结构特征、水分状况等多因素的共同影响。TCP作为毒死蜱的主要降解产物,比母体的迁移性更强<sup>[25]</sup>,更易随水渗漏至深层土壤,甚至可能到达浅层地下水。

温度的变化可能同时影响毒死蜱的生物与非生物降解,温度与微生物对于毒死蜱的降解具有协同作用<sup>[18,20,31-33]</sup>。高温促进毒死蜱的微生物降解,从而影响毒死蜱的迁移和残留。培养温度对于土壤中残留毒死蜱的消解在实验后期表现明显,温度越高,土壤中的毒死蜱残留越低。在土壤-上覆水系统中,60 d时,温度越高毒死蜱的总残留率越低,未灭菌处理下毒死蜱的总残留率(10.57%~46.95%)低于灭菌处理下的毒死蜱总残留率(23.61%~58.97%)。相对于初始投加量,毒死蜱在上覆水中的残留率极低,一小部分转化成TCP,主要迁移到表土层,为之所吸附,经降解后仍有较高比例的残留。红壤性水稻土中毒死蜱的残留量远高于石灰性紫色土发育稻田的试验结果<sup>[5]</sup>,究其原因,一方面,可能与本研究中采用的红壤性水稻土偏酸性(pH值为5.50)有关。毒死蜱通常在酸性条件下较为稳定,而在碱性条件下易发生降解<sup>[34-35]</sup>。另一方面,红壤的黏粒含量高<sup>[36]</sup>,故而吸附能力较强<sup>[25]</sup>,可能起到较强的“保护”作用,使其不易被降解。总体而言,毒死蜱在红壤性稻田土壤-上覆水系统中的消解途径主要包括吸附、水解、微生物降解等。

### 4 结论

(1)土壤-上覆水系统中,投加到上覆水中的毒死蜱,60 d时,仅0.39%~2.24%滞留在上覆水中,10.18%~58.32%迁移到土壤中,上覆水中的TCP浓度相当于毒死蜱初始投加量的0.47%~25.53%。

(2)加药后,15、25℃和40℃下上覆水中毒死蜱均在前期快速消解,后期消解速率逐渐减缓,毒死蜱在上覆水中的消解符合一级动力学方程。3种温度处理下上覆水中毒死蜱的半衰期 $DT_{50}$ (0.70~1.01 d)和消解速率常数(0.688 8~0.985 2  $d^{-1}$ )的差异较小。

(3)毒死蜱易转化成3,5,6-三氯-2-吡啶醇(TCP),且受温度影响显著,经过60 d的培养,40℃时17.3%~25.5%的毒死蜱转化为TCP。

(4)毒死蜱主要为表层(0~3 cm)土壤所吸附,受

温度影响较大,在15、25℃和40℃下,未灭菌处理表层土壤中毒死蜱的残留量分别为163.66、80.29  $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和34.95  $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,约为毒死蜱初始投加量的57.38%、28.15%和12.25%。

#### 参考文献:

- [1] 唐薇,关卓,黄玉明,等.超声辅助溶剂萃取-GC/MS测定环境水样中的毒死蜱[J].西南师范大学学报(自然科学版),2012,37(5):7-10. TANG Wei, GUAN Zhuo, HUANG Yu-ming, et al. Determination of chlorpyrifos in environmental water samples by ultrasound-assisted solvent extraction-GC/MS[J]. *Journal of Southwest China Normal University(Natural Science Edition)*, 2012, 37(5):7-10.
- [2] 薛南冬,刘寒冰,杨兵,等.毒死蜱土壤环境行为研究进展[J].浙江大学学报:农业与生命科学版,2017,43(6):713-726. XUE Nan-dong, LIU Han-bing, YANG Bing, et al. Progress on environmental behavior of chlorpyrifos in soils[J]. *Journal of Zhejiang University: Agriculture and Life Science*, 2017, 43(6):713-726.
- [3] Mohan S V, Sirisha K, Rao N C, et al. Degradation of chlorpyrifos contaminated soil by bioslurry reactor operated in sequencing batch mode: Bioprocess monitoring[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 116(12):39-48.
- [4] Caceres T, He W X, Naidu R, et al. Toxicity of chlorpyrifos and TCP alone and in combination to *Daphnia carinata*: The influence of microbial degradation in natural water[J]. *Water Research*, 2007, 41(19):4497-4503.
- [5] 余凯敏,冯为民,李国超,等.毒死蜱的环境生物学效应分析[J].生物技术通报,2015,31(8):225-230. YU Kai-min, FENG Wei-min, LI Guo-chao, et al. An analysis of environmental and biological effects of chlorpyrifos[J]. *Biotechnology Bulletin*, 2015, 31(8):225-230.
- [6] Devashis Sardar, Ramen K Kole. Metabolism of chlorpyrifos in relation to its effect on the availability of some plant nutrients in soil[J]. *Chemosphere*, 2005, 61:1273-1280.
- [7] 沈咸军,郝绪春.480  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 毒死蜱乳油防治水稻田稻飞虱效果研究[J].现代农业科技,2010,16:152-154. SHEN Xian-jun, HAO Xu-chun. Study on effect of 480  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  chlorpyrifos EC against rice planthopper in rice field[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2010, 16:152-154.
- [8] Barron M G, Woodburn K B. Ecotoxicology of chlorpyrifos[J]. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology*, 2010, 144:1-93.
- [9] 王香兰,周军英,王蕾,等.长三角地区毒死蜱水生生物基准研究[J].农药,2013(3):181-184. WANG Xiang-lan, ZHOU Jun-ying, WANG Lei, et al. The aquatic organism criteria for chlorpyrifos in the Yangtze River Delta region[J]. *Agrochemicals*, 2013(3):181-184.
- [10] 陈秋兰,陈猛,郑森林,等.毒死蜱、乙草胺、三氯杀螨醇对单肋骨条藻的单一和二元联合毒性效应[J].海洋环境科学,2010,29(6):874-878. CHEN Qiu-lan, CHEN Meng, ZHENG Sen-lin, et al. Individual and binarily-combined toxic effects of chlorpyrifos, acetochlor and dicofol on *Skeletonema costatum*[J]. *Marine Environmental Science*, 2010, 29(6):874-878.
- [11] 徐吉洋,张文萍,李少南,等.毒死蜱对六种淡水节肢动物的毒性与风险评价[J].生态毒理学报,2014,9(3):563-568. XU Ji-yang, ZHANG Wen-ping, LI Shao-nan, et al. Toxicity and risk of chlorpyrifos to six species of freshwater arthropods[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, 9(3):563-568.
- [12] 曹莹,张亚辉,闫振广,等.太湖水体中毒死蜱的污染特征及其生态风险评估[J].农业环境科学学报,2016,35(12):2413-2419. CAO Ying, ZHANG Ya-hui, YAN Zhen-guang, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of chlorpyrifos in Taihu Lake[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(12):2413-2419.
- [13] 华小梅,单正军.我国农药的生产、使用状况及其污染环境因子分析[J].环境科学进展,1996,4(2):33-45. HUA Xiao-mei, SHAN Zheng-jun. The production and application of pesticides and factor analysis of their pollution in environment in China[J]. *Advances in Environmental Science*, 1996, 4(2):33-45.
- [14] 戈峰,曹东风,李典谟.我国化学农药使用的生态风险性及其减少对策[J].植保技术与推广,1997,12(2):35-37. GE Feng, CAO Dong-feng, LI Dian-mo. The ecological risk analysis of pesticides use and its reduction strategies in China[J]. *Plant Protection Technology and Extension*, 1997, 12(2):35-37.
- [15] 刘慧云,关卓,程建华,等.间歇灌溉对稻田毒死蜱迁移转化特征的影响[J].农业工程学报,2020,36(1):214-220. LIU Hui-yun, GUAN Zhuo, CHENG Jian-hua, et al. Effects of intermittent irrigation on reactive transport behavior of chlorpyrifos in paddy field[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(1):214-220.
- [16] 孙宝利,曾希柏.毒死蜱有毒代谢物3,5,6-TCP在土壤中的吸附-解吸研究[J].农业环境科学学报,2011,30(6):1114-1120. SUN Bao-li, ZENG Xi-bo. Adsorption-desorption behavior of chlorpyrifos toxic metabolite 3, 5, 6-TCP on soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(6):1114-1120.
- [17] 朱丽珺,张维,张金池,等.毒死蜱和三唑磷在膨润土和腐殖质上的热力学吸附及影响因素[J].环境科学,2010,31(11):2699-2704. ZHU Li-jun, ZHANG Wei, ZHANG Jin-chi, et al. Thermodynamics adsorption and its influencing factors of chlorpyrifos and triazophos on the bentonite and humus[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(11):2699-2704.
- [18] 魏沙平,李红陵,陈飞霞,等.土壤腐植酸对毒死蜱的吸附[J].环境科学学报,2007,27(10):1675-1680. WEI Sha-ping, LI Hong-ling, CHEN Fei-xia, et al. Sorption of chlorpyrifos in humic acid[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 2007, 27(10):1165-1680.
- [19] 吴慧明,朱国念.毒死蜱在灭菌和未灭菌土壤中的降解研究[J].农药学报,2003,5(4):66-69. WU Hui-ming, ZHU Guo-nian. Study on the degradation of chlorpyrifos in sterilized and nonsterilized soil[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2003, 5(4):66-69.
- [20] 刘新,尤民生,廖金英,等.土壤中毒死蜱和微生物相互作用的研究[J].应用生态学报,2004,15(7):1174-1176. LIU Xin, YOU Min-sheng, LIAO Jin-ying, et al. Interaction between chlorpyrifos and microorganisms in soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(7):1174-1176.
- [21] 肖鹏飞,林晓雅,刘毅华,等.基于物质敏感性分步法的毒死蜱对

- 稻田生态系统生态风险评价[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(3):398-407. XIAO Peng-fei, LIN Xiao-ya, LIU Yi-hua, et al. Application of species sensitivity distribution in aquatic ecological risk assessment of chlorpyrifos for paddy ecosystem[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(3):398-407.
- [22] 靳聪聪, 杨扬, 刘帅磊, 等. 农村废水农药污染的生态修复技术研究[J]. 生态环境学报, 2017, 26(1):142-148. JIN Cong-cong, YANG Yang, LIU Shuai-lei, et al. Ecological restoration of pesticides pollution in rural waste water[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(1):142-148.
- [23] 吴长兴, 赵学平, 吴声敢, 等. 丘陵地区水稻田使用毒死蜱对水体的污染及其生态风险[J]. 生态与农村环境学报, 2011, 27(3):108-112. WU Chang-xing, ZHAO Xue-ping, WU Sheng-gan, et al. Pollution of waterbody by chlorpyrifos used in paddy rice field in hilly areas and its ecological risk[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2011, 27(3):108-112.
- [24] 褚素贞, 张乃明. 毒死蜱随径流迁移规律研究[J]. 西部林业科学, 2016, 45(3):51-56. CHU Su-zhen, ZHANG Nai-ming. Mitigation patterns of chlorpyrifos with run off[J]. *Journal of West China Forestry Science*, 2016, 45(3):51-56.
- [25] 姚莹雷, 刘慧云, 程建华, 等. 红壤性水稻田土壤-水-植物系统中毒死蜱的迁移转化和分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10):2455-2464. YAO Ying-lei, LIU Hui-yun, CHENG Jian-hua, et al. Transport and distribution of chlorpyrifos in soil-water-plant system of paddy field developed from red soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(10):2455-2464.
- [26] Devashis S, Ramen K K. Metabolism of chlorpyrifos in relation to its effect on the availability of some plant nutrients in soil[J]. *Chemosphere*, 2005, 61:1273-1280.
- [27] 田芹, 周志强, 江树人, 等. 毒死蜱在环境水体中降解的研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2):289-293. TIAN Qin, ZHOU Zhi-qiang, JIANG Shu-ren, et al. Degradation of chlorpyrifos in environmental water[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(2):289-293.
- [28] 李界求, 黎晓峰, 沈方科, 等. 毒死蜱在土壤中的环境行为研究[J]. 中国农学通报, 2007, 23(1):168-171. LI Jie-qiu, LI Xiao-feng, SHEN Fang-ke, et al. Study on environmental behavior of chlorpyrifos in soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2007, 23(1):168-171.
- [29] Racke K D. Environmental fate of chlorpyrifos[J]. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology*, 1994, 131:1-154.
- [30] 刘腾飞, 邓金花, 周峰杰, 等. 毒死蜱在土壤中的降解及分析研究进展[J]. 中国农学通报, 2014, 30(9):26-34. LIU Teng-fei, DENG Jin-hua, ZHOU Feng-jie, et al. Progress on degradation and residue analysis of chlorpyrifos in soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2014, 30(9):26-34.
- [31] Guenzi W D, Ahlrichs J L, Bloodworth M E, et al. 夏增禄, 张莉, 沈瑞, 等译. 土壤和水中的农药[M]. 北京:科学出版社, 1985. Guenzi W D, Ahlrichs J L, Bloodworth M E, et al. XIA Zeng-lu, ZHANG Li, SHEN Rui, et al translated. Pesticides in soil and water[M]. Beijing: Science Press, 1985.
- [32] 中国农业百科全书总编辑委员会. 中国农业百科全书(农药卷)[M]. 北京:农业出版社, 1993. China Agricultural Encyclopedia Editor's Committee. Encyclopedia of Chinese Agriculture (pesticide volume)[M]: Beijing: Agriculture Press, 1993.
- [33] 郑重. 农药的微生物降解[J]. 环境科学, 1992, 11(2):68-72. ZHENG Zhong. Microbial degradation of pesticides[J]. *Environmental Science*, 1992, 11(2):68-72.
- [34] Yucel U, Yilm M, Gozek K, et al. Chlorpyrifos degradation in Turkish soil[J]. *Environ Sci Health*, 1999, 34(1):75-95.
- [35] Cain P B, Mitchell J A. Enhanced degradation of the fungicide vinclozolin: Isolation and characterization of a responsible organism[J]. *Pestic Sci*, 1996, 48(1):13-23.
- [36] 赵其国, 黄国勤, 马艳芹. 中国南方红壤生态系统面临的问题及对策[J]. 生态学报, 2013, 33(24):7615-7622. ZHAO Qi-guo, HUANG Guo-qin, MA Yan-qin. The problems in red soil ecosystem in southern of China and its countermeasures[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2013, 33(24):7615-7622.