

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

引用本文:

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.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0118>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

土壤中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>

盐胁迫作用下甲维盐·毒死蜱对小白菜生理生化效应研究

张凤凤, 魏建宏, 罗琳, 张嘉超, 刘玉玲, 唐美珍

农业环境科学学报. 2016, 35(5): 850-857 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.05.005>

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, 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.



开放科学 OSID

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^{1,2}, 刘慧云², 程建华², 唐翔宇², 耿春女^{1*}, 关卓²

(1. 上海应用技术大学生态技术与工程学院, 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:为了探究毒死蜱在红壤性水稻田土壤、水、植物系统中的迁移转化和分布特征,通过室内批量平衡吸附实验、野外喷施试验与动态观测,研究了持续淹水和间歇淹水条件下红壤性水稻土-水-水稻系统中毒死蜱的迁移转化和分布特征。结果表明:毒死蜱在呈酸性的红壤性水稻土中易于淋失迁移至深层土壤(可达50 cm);白昼的高温导致表层土壤孔隙水中毒死蜱及其主要降解产物3,5,6-三氯-2-吡啶醇(TCP)的浓度显著上升,而降雨事件促进两者向深层土壤迁移;水稻收获时土壤中毒死蜱残留量较高,且其剖面分布较为均匀;间歇淹水处理可使收获时水稻籽粒和茎秆中的毒死蜱残留量降低为持续淹水处理水稻相应部位的0.69倍和0.84倍。研究显示,红壤性水稻土壤中毒死蜱的淋溶作用较强,不同的灌溉方式对收获期水稻中毒死蜱的含量有显著影响。

关键词:毒死蜱;3,5,6-三氯-2-吡啶醇(TCP);稻田;迁移转化;灌溉方式;水稻

中图分类号:S482.3 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)10-2455-10 doi:10.11654/jaes.2020-0118

Transport and distribution of chlorpyrifos in soil-water-plant system of paddy field developed from red soil

YAO Ying-lei^{1,2}, LIU Hui-yun², CHENG Jian-hua², TANG Xiang-yu², GENG Chun-nu^{1*}, GUAN Zhuo²

(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: The transport and distribution of pesticides in paddy field soil-water system constitute a serious danger to human and ecosystem health. This study investigated the transport and distribution of chlorpyrifos as a commonly used pesticide in paddy field of red soil through laboratory batch equilibrium adsorption experiments and field study. The study was conducted under continuous and intermittent flooding conditions through field pesticide application and subsequent continuous monitoring. The results showed that chlorpyrifos leached strongly to a depth of 50 cm in the paddy soil and the high daytime temperature caused increases in concentrations of chlorpyrifos and its main degradation product, 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP), in the pore water of the surface soil layer. Rain events promoted the transport of chlorpyrifos and TCP toward the deep soil layer. Chlorpyrifos residue in the soil at the time of rice harvesting was high and it was uniformly distributed in the soil profile. Intermittent irrigation reduced the chlorpyrifos contents in rice grains and stems. Chlorpyrifos contents in rice grains and stems under intermittent irrigation were 0.69 and 0.84 times those in rice grains and stems under continuous irrigation, respectively. This study suggests that chlorpyrifos could leach in paddy field developed from red soil, and different irrigation methods have a significant effect on the content of chlorpyrifos in harvested rice.

Keywords: chlorpyrifos; 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP); paddy field; reactive transport; irrigation regime; rice

收稿日期:2020-02-03 录用日期:2020-03-11

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:gengchunnu@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”方向性项目(SDS-135-1702)

Project supported: National Key R&D Program of China(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)

作为一种高效、广谱、中等毒性的有机磷杀虫剂, 毒死蜱(Chlorpyrifos)被广泛应用于农业生产中。其在田间施用后, 大部分将进入大气、土壤和水体中^[1-4]。土壤是毒死蜱的主要接纳环境介质^[5]。毒死蜱在土壤中可以发生吸附与降解(包括光解、水解、微生物降解等)。土壤中毒死蜱的半衰期为6.3 h至100 d^[5-6], 其主要降解产物3, 5, 6-三氯-2-吡啶醇(TCP)的半衰期为65~360 d^[7]。TCP的迁移性比其母体化合物毒死蜱强很多, 其土壤和水体环境污染风险大^[8]。TCP在土壤中的毒性高于母体毒死蜱^[9], 能够通过抑制细菌的代谢活动来抑制毒死蜱的降解与矿化, 从而使自身与毒死蜱在环境中积累^[10]。

红壤在我国分布广泛, 主要集中在长江以南丘陵地区, 以江西省为例, 红壤面积约占全省总面积的56%^[11]。水稻是我国南方主要的粮食作物之一, 红壤性水稻土是在地带性红壤的基础上经长期的水稻种植熟化而形成的。稻田常用的灌溉模式包括间歇灌溉^[12]、持续灌溉、浅水灌溉、湿润灌溉等。施入的农药可能通过稻田排水、降雨径流及渗漏作用等过程输出到周边环境, 从而导致地表水及浅层地下水中常有毒死蜱检出^[13-14]。红壤与其他类型的土壤相比, 具有酸、瘦、黏等特点, 其分布区域的降水量大(>1000 mm·a⁻¹)且极端暴雨事件频发^[15]。然而, 有关红壤性水稻田土壤-水-植株系统中毒死蜱的迁移转化规律和分布特征方面的研究却相当缺乏, 鲜见系统的野外试验与动态观测研究。

本研究依托中国科学院红壤生态实验站, 通过室内批量平衡实验、田间喷施试验与动态观测, 比较水田持续淹水和间歇淹水条件下稻田田面水与土壤孔隙水中毒死蜱及其主要降解产物TCP浓度的动态变化规律, 辨识其主要影响因子, 揭示毒死蜱在土壤-水-植物系统中的分布特征, 以为该农药的地表水及地下水污染风险评估提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

毒死蜱标准品(纯度99.9%, Sigma-Aldrich, 美国)和TCP标准品(纯度99.9%, Sigma-Aldrich, 美国)用于室内批量平衡吸附实验, 毒死蜱乳油(有效成分45%, 山东绿霸化工股份有限公司)用于野外喷施试验(图1)。供试水稻品种为荣优100(江西先农种业), 供试土壤样品取自位于江西省鹰潭市余江区刘家站鲁王村(116°92'E, 28°21'N)的水旱轮作

稻田(试验小区均为长24 m、宽16 m), 其耕作层(0~20 cm)和非耕作层(20~50 cm)土壤的有机质含量分别为21.3 g·kg⁻¹和9.0 g·kg⁻¹, pH值分别为5.2和5.9(水土比2.5:1)。

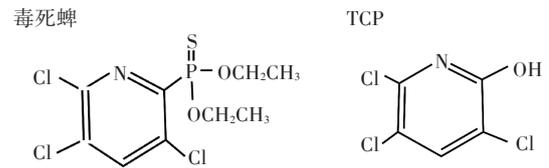


图1 毒死蜱和3, 5, 6-三氯-2-吡啶醇结构式

Figure 1 The structure of chlorpyrifos and TCP

1.2 试验方法

1.2.1 室内等温吸附实验

采用批量平衡法, 测定毒死蜱和TCP在耕作层和非耕作层水稻土中的等温吸附线。实验方法如下: 称取过2 mm筛的风干土壤2 g, 置于30 mL离心管中, 加入10 mL一定初始浓度(0.5、1、2、5、10 mg·L⁻¹)的毒死蜱或TCP溶液(含抑菌用NaN₃ 0.1 g·L⁻¹及支持电解质)10 mmol·L⁻¹ CaCl₂, 在25 °C、180 r·min⁻¹条件下恒温避光振荡24 h后, 达到吸附平衡, 4 000 r·min⁻¹离心5 min, 取部分上清液用聚四氟乙烯滤膜过滤后, 直接测定TCP含量, 另取部分上清液经固相萃取处理后, 测定毒死蜱含量。以上处理均设置3次重复, 并以不加土壤作为空白对照, 以消除系统误差。

1.2.2 等温吸附模型拟合和自由能计算

采用Freundlich方程和线性方程对批量平衡吸附实验数据进行拟合, 以描述毒死蜱及TCP在土壤中的吸附量(q_e , mg·kg⁻¹)与平衡浓度(C_e , mg·L⁻¹)之间的关系。

Freundlich非线性等温吸附模型:

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n}$$

式中: K_f 为吸附容量常数; n 为吸附亲和力值。

线性模型:

$$q_e = K_d \times C_e$$

式中: K_d 为吸附质在两相中的分配系数。

吸附作用的自由能变化(ΔG , kJ·mol⁻¹)反映土壤吸附机理, 其计算公式如下:

$$\Delta G = -RT \ln K_{oc}$$

式中: R 为摩尔气体常数, 8.314 J·mol⁻¹; T 为绝对温度, K; K_{oc} 为以土壤有机碳含量表示的吸附常数, mL·g⁻¹。

1.2.3 田间喷药试验及采样观测

试验水田设置持续淹水和间歇淹水两种处理, 在

水田中央安装土壤溶液采样器(陶土头深度为10 cm和50 cm),采用手动真空泵在-60 kPa吸力下采集土壤孔隙水。持续淹水处理为施药后30 d内田面持续保持淹水状态,间歇淹水处理为前15 d为淹水期,后15 d为落干期。于2018年9月30日下午将杀虫剂毒死蜱一次性均匀喷施于上述试验水田($2.5 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,为4倍的推荐施用量)。分别于施药后第0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、17、19、21、24、27、30 d的上午8:00采集田面水、10 cm深处(耕作层)和50 cm深处(非耕作层)土壤孔隙水,其中第0~8 d的下午5:00增加一次采样以反映昼夜温差的影响。第0、10、20、30 d和收获日(第35 d)采集水稻叶片。第10 d和收获日在0~5、5~10、10~15、25~30、45~50 cm深度分层采集土壤样品,均为上午8:00采集的5点混合样。施药后观测期内的平均日最低温度为 $14 \text{ }^{\circ}\text{C}$,平均日最高温度为 $24 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.4 样品处理

水样:取200 mL水样(体积不足的样品用去离子水稀释至200 mL,并记录原始体积),用Oasis HLB(30 mg, 3 mL; Waters, 美国)固相萃取柱萃取。将水样以约 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度流过预先经6 mL甲醇和6 mL水活化的萃取柱。完成过柱后,抽气干燥萃取柱,用10 mL甲醇洗脱并定容至10 mL。然后,将洗脱液分成两份,一份2 mL用于毒死蜱分析,另一份8 mL用于TCP分析。用旋转蒸发器将洗脱液浓缩至近干,用于毒死蜱分析的样品用色谱纯乙酸乙酯定容,用于TCP分析的样品用色谱纯甲醇定容。两者的定容体积均为0.5 mL,保存于 $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱待测。

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

土样:将采集的土壤样品冷冻干燥并研磨混匀,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,取出上清液,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 $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 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%,线性范围为 $0.005 \sim 2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (相关系数为1.000),检出限为 $0.0025 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

植物:将采集的植物样品冷冻干燥并均匀剪碎,称取2 g,加入20 mL乙酸乙酯后300 W超声处理20

min,取出上清液,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 $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 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%,线性范围为 $0.005 \sim 2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (相关系数为1.000),检出限为 $0.0025 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.2.5 仪器

气相色谱仪(GC 7890A, Agilent, 美国)配有火焰光度检测器(FPD)、液相色谱仪(HPLC 1260, Agilent, 美国)配有紫外检测器(UV)、土壤溶液采集器(1900L, Soilmoisture Equipment Corp, 美国)、pH计(Senslon+MM150, 美国)、恒温振荡床(ZWF-200, 上海智城分析仪器制造有限公司)等。

1.2.6 色谱条件

气相色谱分析:色谱柱为HP-5柱($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \text{ } \mu\text{m}$);柱流量 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;柱温,初始温度 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$,保持1 min,以 $30 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$,保持1 min,再以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$,保持5 min。进样口温度 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$;检测器温度 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$;进样量 $1 \text{ } \mu\text{L}$ 。

高效液相色谱分析:色谱柱为Eclipse plus C18柱($4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 5 \text{ } \mu\text{m}$);流动相为甲醇-水(体积比为80:20),水相为0.02%(体积比)的乙酸溶液;等度洗脱,流量 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;柱温 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$,紫外检测波长293 nm;进样量 $10 \text{ } \mu\text{L}$ 。

2 结果与分析

2.1 毒死蜱及TCP在水稻土中的等温吸附特征

毒死蜱及TCP在红壤性水稻田耕作层与非耕作层土壤中的等温吸附特征如图2所示,毒死蜱为非离子型有机物,主要(90%~95%)被土壤固相所吸附,而TCP吸附性较弱,主要(60%~75%)存在于水相中。在相同平衡浓度(C_e)下,有机质含量较高的耕作层土壤中毒死蜱的吸附量明显高于非耕作层土壤(图2a),而有机质含量的差异对TCP吸附量的影响较小(图2b)。TCP为弱酸性极性化合物(pK_a 值为4.55),在平衡溶液($\text{pH} 5.6 \sim 6.3$)中主要以阴离子存在,其吸附主要是发生在黏土矿物表面的快速吸附,与黏粒含量呈正相关。可以推断:相对于非耕作层土壤,耕作层土壤中农药吸附位点较多,且主要源于有机质的贡献,故而对分配作用较强的疏水性有机污染物毒死蜱的吸附容量较大。总体而言,与非耕作层土壤相比,耕作层土壤能够吸附更多的毒死蜱及TCP。在相同的吸附量(q_e)水平下,非耕作层土壤中毒死蜱及TCP

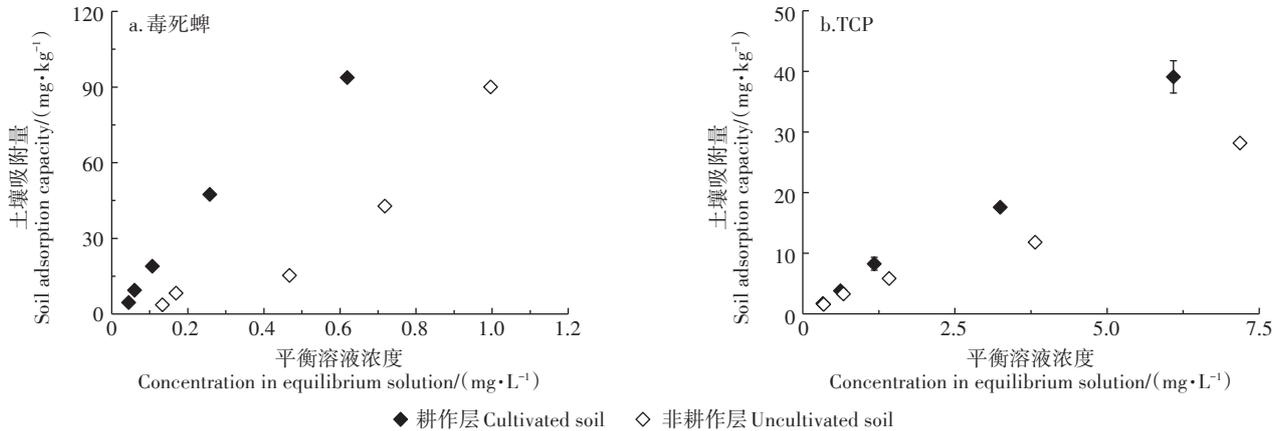


图2 稻田耕作层和非耕作层土壤中氯死蜥与TCP的等温吸附特征

Figure 2 Sorption isotherms of chlorpyrifos and TCP in the soils of cultivated and uncultivated layer of paddy field

的水相平衡浓度均高于耕作层土壤,且两种土壤中的TCP水相平衡浓度远高于氯死蜥。

氯死蜥及TCP等温吸附数据的Freundlich方程和线性方程拟合结果如表1所示。对于氯死蜥,两种方程拟合所得的相关系数(R^2)均达到显著或极显著水平,且以Freundlich方程的拟合效果更好,表明氯死蜥在红壤性水稻土中的吸附作用有多种方式,不仅包括线性分配作用,还有非线性、非均质的多层吸附。对于两种方程,耕作层土壤氯死蜥等温数据的拟合 R^2 值均大于非耕作层土壤,说明有机质在非线性吸附中也起到了重要作用。非耕作层土壤中氯死蜥的Freundlich吸附容量常数和线性分配系数均小于耕作层土壤。水田土壤对氯死蜥的吸附容量常数(K_f)和分配系数(K_d)均明显高于TCP,能够推断出氯死蜥的迁移性比TCP差。两种方程对TCP等温吸附数据的拟合结果均较好(R^2 均大于0.98),而非耕作层土壤中TCP的Freundlich吸附容量常数和线性分配系数均小于耕作层土壤。因此可以推断,氯死蜥及TCP在有机质含量较高的耕作层土壤中的迁移性弱于在有机质含量较低的非耕作层土壤,且以吸附性弱的TCP更易

于向深层土壤迁移。

吸附自由能变化的大小,能够揭示土壤对吸附质的吸附机理。在耕作层和非耕作层土壤中,氯死蜥的吸附自由能变化量分别为 $-10.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-11.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,TCP的吸附自由能变化量分别为 $-2.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-3.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,均小于发生化学吸附所需要的 $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明氯死蜥及TCP在呈弱酸性的耕作层和非耕作层红壤性水田土壤中的吸附均属于物理吸附,主要为分配机制,其次为范德华力,而对于TCP,还与相对贡献更小的静电引力作用有关。

2.2 田面水与土壤孔隙水中氯死蜥及TCP浓度随时间的变化规律

水田传统采用淹水灌溉,但其耗水量大,在灌溉设施和来源相对受限的丘陵地区,经常还会采用包括间歇灌溉、湿润灌溉等在内的其他节水灌溉模式,其中以间歇灌溉最为普遍。施药后持续淹水与间歇淹水条件下田面水和不同深度土壤孔隙水中氯死蜥浓度随时间变化情况如图3所示。田面水中氯死蜥浓度在施药1 d后降低超过90%,并稳定保持在 $0.005 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低水平,这与耕作层土壤对氯死蜥的强吸

表1 红壤性水稻土的氯死蜥及TCP等温吸附方程拟合结果

Table 1 Fitted equations to sorption isotherms of chlorpyrifos and TCP in paddy field developed from red soil

项目 Item	方程 Equation	耕作层土壤 Cultivated soil		非耕作层土壤 Uncultivated soil	
		回归方程	R^2	回归方程	R^2
氯死蜥	Freundlich 方程	$q_e = 146.649C_e^{0.9045}$	0.9919**	$q_e = 90.5538C_e^{2.2188}$	0.9898**
	线性方程	$q_e = 156.5693C_e$	0.9868**	$q_e = 73.0921C_e$	0.8443*
TCP	Freundlich 方程	$q_e = 5.4695C_e^{1.0795}$	0.9920**	$q_e = 3.1603C_e^{1.0976}$	0.9838**
	线性方程	$q_e = 6.2166C_e$	0.9901**	$q_e = 3.7596C_e$	0.9812**

注:**为极显著水平($P<0.01$),*为显著水平($P<0.05$)。

Note:** indicate correlation is extremely significant($P<0.01$), * indicate correlation is significant($P<0.05$).

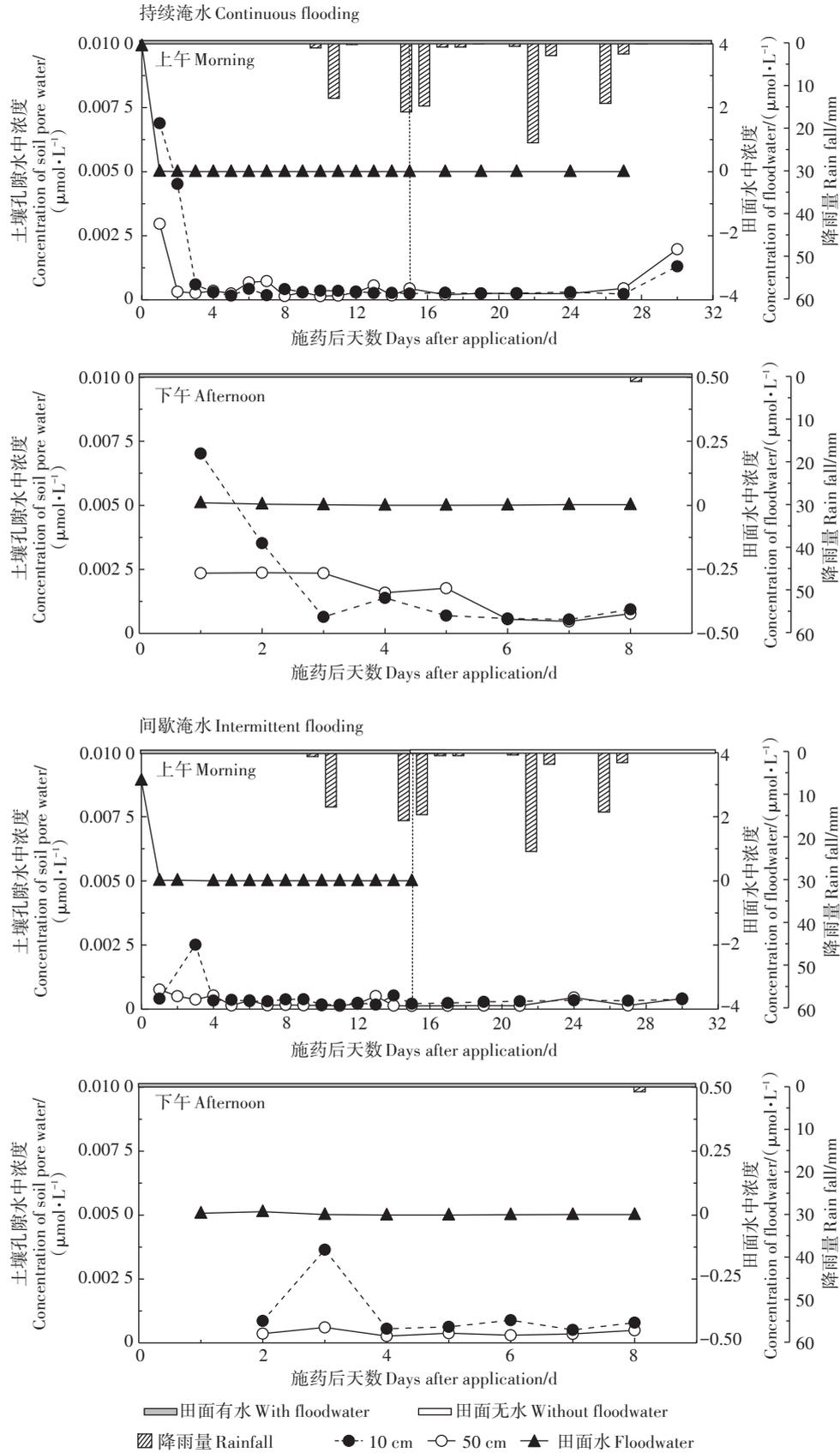


图3 灌溉方式对田面水及土壤孔隙水中毒死蜱浓度的影响

Figure 3 Effects of irrigation regime on chlorpyrifos dynamics in floodwater and soil pore water

附能力相关。

土壤孔隙水中的毒死蜱浓度显著低于田面水,保持在较低水平。稻田排灌引起土壤氧化还原状况以及土壤水分运动特征发生显著改变,从而可能改变土壤中农药及其降解产物的吸附-解吸和淋溶迁移行为及其孔隙水中浓度随深度变化的特征。施药后随着时间的推移,土壤孔隙水中毒死蜱浓度也快速下降,且前3 d内10 cm深处土壤孔隙水中的毒死蜱浓度总体高于50 cm处,这可能是由于下渗水中的毒死蜱部分被耕作表层土壤所吸附。

特别是在间歇灌溉处理水田的排干期(施药后的16~30 d),降雨事件会促使雨水携带由表层土壤解吸的毒死蜱随大孔隙优先流向下层,商品农药所含表面活性剂等助剂的增溶作用导致其以一定的通量迅速到达50 cm深层土壤,使其浓度略有升高。下午5:00采集的土壤孔隙水中的毒死蜱浓度总体小于上午8:00采集的土壤孔隙水,且10 cm深度土壤中土壤孔隙水毒死蜱浓度变化范围显著大于50 cm深处,这可能与表层土壤受环境温度变化的影响程度大于深层土壤有关,且白昼时段相对较高的温度有利于毒死蜱由土壤颗粒固相向孔隙水解吸释放。在施药后的第30 d,持续淹水处理水田的土壤孔隙水毒死蜱浓度明显升高,但其解吸释放机制尚不清楚;而在处于排干期的间歇淹水处理中,土壤孔隙水毒死蜱浓度仍保持低浓度水平。

田面水和土壤孔隙水中弱吸附性的TCP的浓度动态变化规律与母体农药毒死蜱不同,具体见图4。两种处理水田施药后淹水期(第1~15 d)内上午时段的田面水毒死蜱浓度总体在 $0.0025\sim 0.003\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内变化,但从施药后的第4 d开始,发生短时间(1~2 d)的升高后下降,特别是在两次降雨事件(第9~10 d和第14~15 d)下TCP浓度发生大幅升高,高达 $0.0045\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,与初期毒死蜱浓度迅速下降的变化量($0.004\sim 0.005\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)较为接近,推测为表层土壤固相所吸附的毒死蜱发生降解、持续生成TCP并释放到水相中所致。持续淹水处理水田在第1~15 d上午8:00 10 cm深处土壤孔隙水中的TCP浓度呈现先升(第3~5 d)后降(第5~8 d)的趋势,而50 cm深处TCP浓度则在第1~30 d因降雨事件发生先下降后回升的较大波动,总体为上升趋势。这是因为表层土壤吸附的毒死蜱解吸并降解生成的TCP持续发生淋失,加之施药后的降雨事件能使TCP向水相的释放及淋失强度显著增加,从而导致TCP主要在50 cm深度发生

累积。

间歇淹水处理水田中10 cm深处土壤孔隙水中TCP浓度在淹水期(第1~15 d)的变化规律与持续淹水处理相似,而在排干期(第16~30 d)则有所不同。间歇淹水处理水田明显受到降雨事件(第20 d和第24 d)下淋溶作用的强烈影响,呈现先下降后回升的大幅波动,而其50 cm深处TCP浓度基本保持在较低水平,略有波动。总之,不同灌溉方式对土壤孔隙水TCP浓度的动态变化规律产生了不同的影响。受白昼相对高温的影响,第1~8 d淹水期下午时段表层(10 cm)土壤孔隙水中TCP浓度明显高于深层(50 cm)土壤,且总体高于上午土壤孔隙水中TCP浓度。间歇淹水处理能有效降低深层渗漏水中TCP浓度。与毒死蜱浓度的变化特征相比,TCP浓度变化受环境因子(温度、降雨事件)与田间排灌管理的影响更大,表现出更为明显的昼夜差异,耕作层土壤孔隙水TCP浓度变化幅度尤为显著。

2.3 土壤剖面中毒死蜱含量的分布特征

如图5所示,施药10 d后水田土壤中毒死蜱的剖面分布特征总体表现为随着土壤深度的增加毒死蜱含量略有减少,以表层0~5 cm最高,这是毒死蜱随下渗水垂直迁移过程中较多地被耕作表层土壤所吸附的结果。在水稻收获时,不同深度土壤中毒死蜱含量分布较为均匀,但是总体低于施药10 d的土壤毒死蜱含量。说明毒死蜱在酸性、质地黏重的红壤性水稻土中的淋溶强度较大,污染地下水的风险较高。

2.4 水稻植株各部位的毒死蜱含量

收获期水稻各部位及施药后叶片中毒死蜱含量的变化情况如图6a所示。不同灌溉方式条件下,水稻各部位毒死蜱含量明显不同。持续淹水处理水田中水稻各部位毒死蜱含量大小依次为籽粒>茎秆>根>叶片;间歇淹水处理水田中水稻各部位毒死蜱含量大小依次为根>叶片>籽粒>茎秆。间歇淹水处理水田中水稻籽粒和茎秆中的毒死蜱含量分别为持续淹水处理水田中水稻对应部位的69%和84%,而叶片和根中毒死蜱含量则分别是持续淹水处理水田中水稻对应部位的1.78倍和1.88倍。推测以上现象的发生机制为:与持续淹水处理相比,间歇灌溉处理水田在田面水排干后表土开裂形成大量裂隙及大孔隙,氧化条件和迁移性增强,耕作层土壤毒死蜱含量及孔隙水毒死蜱浓度降低(图3),因而向地上部的转运量较少,且向茎秆和籽粒分配的分配量较少。施药后随着时间的推移,叶片中毒死蜱含量逐渐下降,可能是水

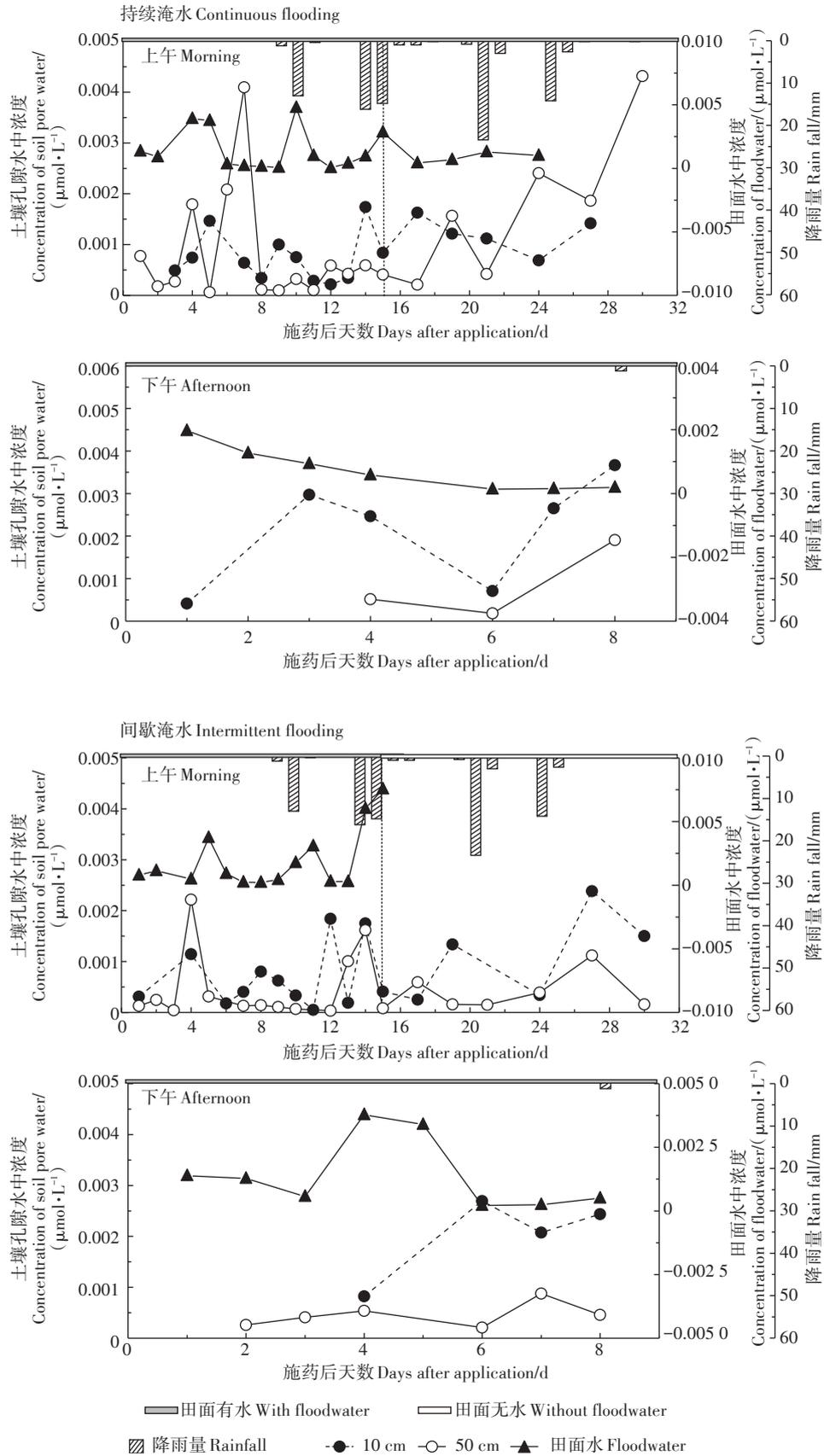


图4 灌溉方式对田面水及土壤孔隙水中TCP浓度的影响

Figure 4 Effects of irrigation regime on TCP concentration in floodwater and soil pore water

稻叶片所吸附毒死蜍发生降解及生长稀释的综合结果(图6b)。

3 讨论

3.1 红壤性稻田土壤中毒死蜍的消解与剖面分布规律

毒死蜍在土壤中的迁移转化行为主要受吸附^[16-19]、降解(水解、光解和微生物分解)等过程的控制^[1],其在水田土壤-水-植物系统中的归趋特征与分布规律主要受水体pH、土壤有机质含量、黏土矿物组成、孔隙结构、水力学性质及其剖面变化特征以及田间管理措施的影响^[20-21]。水体pH对毒死蜍环境行为的影响较为显著,在酸性条件下毒死蜍较为稳定,而在碱性条件下易发生降解^[22]。土壤有机质含量与毒死蜍的吸附量呈正相关^[5]。受光照条件的影响,光解一般只发生在表层水和土壤中,在深层水和土壤中毒死蜍光解速度则非常缓慢。微生物降解是土壤环境中毒死蜍消解的重要途径,78%~95%的毒死蜍被微生物降解^[23]。在本研究中,水稻土呈弱酸性,尽管在施药第10 d以表层(0~5 cm)土壤毒死蜍含量最高(持续

淹水和间歇淹水处理分别为 $0.393 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.537 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),但有大量毒死蜍随下渗水迁移至深层(50 cm)土壤,其毒死蜍含量仅略低于表层土壤;收获时(第35 d),土壤中毒死蜍含量整体有所下降,但仍处在较高水平,仅耕作层土壤中毒死蜍含量大幅降低,而深层土壤中毒死蜍含量降幅小,其剖面分布总体较均匀(持续淹水和间歇淹水处理处理的0~50 cm剖面平均值分别为 $0.267 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.272 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)(图5)。然而,相同的施药量条件下,长江上游低山丘陵区紫色土发育的偏碱性水稻土中施药第10 d毒死蜍的最大分布深度仅为15 cm,且主要集中于表层0~5 cm土壤(持续淹水和间歇淹水处理中分别为 $1.14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),且第40 d时仅在表层土壤中有低水平检出(持续淹水和间歇淹水处理中分别为 $0.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[24]。可以推测,毒死蜍在红壤性水稻土中的残留期较长、残留含量高,且淋溶迁移分布深度大。

3.2 灌溉方式与降雨事件对红壤性稻田中毒死蜍迁移与归趋特征的影响

灌溉方式和降雨事件也都会对毒死蜍迁移转化和分配特征产生显著影响。田面水排干后可能促使表土开裂形成大量裂隙及大孔隙,从而利于毒死蜍向

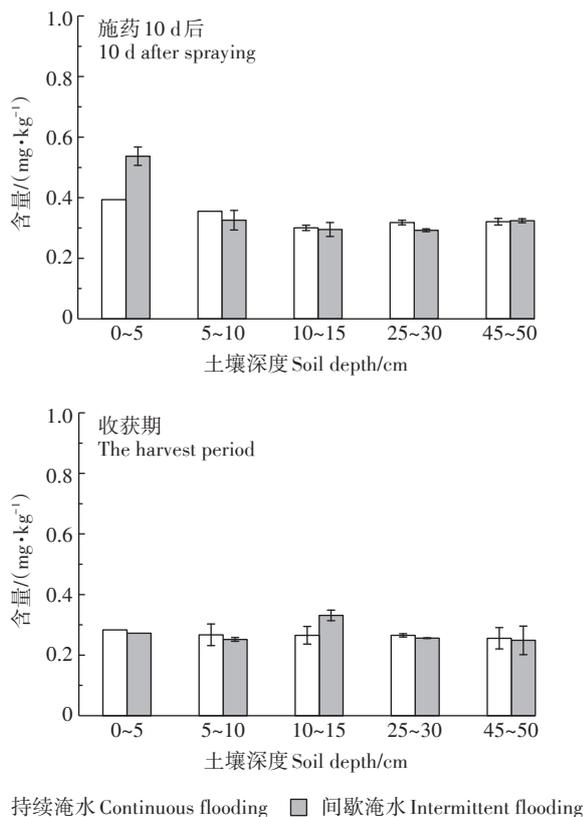


图5 施药10 d后及收获时稻田土壤中毒死蜍的剖面分布特征
Figure 5 Depth distribution of chlorpyrifos in paddy soil at day 10 after application and at harvest

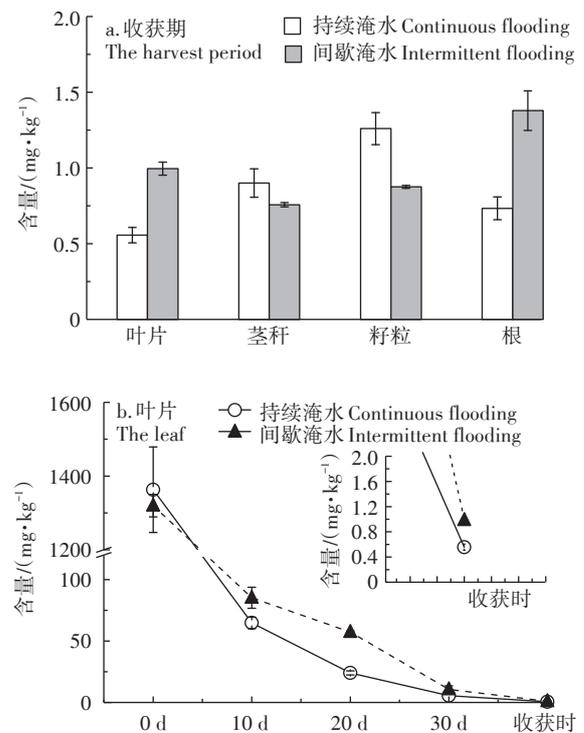


图6 收获期水稻各部位及施药后叶片中毒死蜍含量
Figure 6 Dynamic changes of chlorpyrifos concentration in plant leaves during the test period

深层土壤迁移。有研究表明,对于强吸附性(高 K_{oc})类农药(如毒死蜱、百菌清、硫丹等),农业流域河流在降雨径流过程中出现的高浓度输出现象主要是农药在所含表面活性剂等助剂的增溶作用下随地下优先流所致^[25-27],而土壤大孔隙是农药优先运移的重要通道^[28]。灌溉方式会对毒死蜱在水稻收获时植株各部位的分布产生影响,在本研究超量(为推荐施用量的4倍)喷施的情况下,籽粒中所测得的毒死蜱含量已超过我国《食品安全国家标准》(GB 2763—2019)中规定的稻谷(整粒)中最大残留限量($0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),在持续淹水与间歇淹水条件下分别达到限量标准的2.51倍和1.75倍。因此,尽管有报道表明籽粒的毒死蜱含量在稻壳和糠中的分配比例在90%以上^[29],但建议在红壤性水稻土中施用毒死蜱应严格执行推荐施用量。

4 结论

(1)在呈弱酸性的红壤性水稻土中毒死蜱淋溶作用较强,能够随下渗水快速迁移至深层土壤(达50 cm处)。

(2)气象环境因子(温度、降雨事件等)对田面水及土壤孔隙水中TCP浓度变化的影响强于对毒死蜱的影响,土壤孔隙水中的毒死蜱浓度以及田面水与表层土壤孔隙水中的TCP浓度每日呈现明显的上午低、下午高的节律性变化。

(3)水稻收获时土壤中中毒死蜱残留量较高,且剖面分布较为均匀。

(4)灌溉方式对收获时水稻各部位的毒死蜱含量有显著影响,间歇淹水处理可降低水稻籽粒和茎秆中的毒死蜱残留量。

参考文献:

[1] 王川,周巧红,吴振斌. 有机磷农药毒死蜱研究进展[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(7):123-127.
WANG Chuan, ZHOU Qiao-hong, WU Zhen-bin. Research advances of a kind of organophosphate pesticide chlorpyrifos[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(7): 123-127.

[2] Pandey S, Singh D K. Soil dehydrogenase, phosphomonoesterase and arginine deaminase activities in an insecticide treated groundnut (*Arachis hypogaea* L.) field[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(5): 869-880.

[3] Dutta M, Sardar D, Pal R, et al. Effect of chlorpyrifos on microbial biomass and activities in tropical clay loam soil[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 160(1/2/3/4): 385-391.

[4] Kulshrestha G, Kumari A. Fungal degradation of chlorpyrifos by *Acremonium* sp. strain (GFRC-1) isolated from a laboratory-enriched red agricultural soil[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2011, 47(2): 219-

225.

[5] 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.

[6] 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(1/2): 39-48.

[7] Armbrust K L. Chlorothalonil and chlorpyrifos degradation products in golf course leachate[J]. *Pest Management Science*, 2001, 57(9): 797-802.

[8] Racke K D, Coats J R, Titus K R. Degradation of chlorpyrifos and its hydrolysis product, 3,5,6-trichloro-2-pyridinol, in soil[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 1988, 23(6): 527-539.

[9] Sardar D, Kole R K. Metabolism of chlorpyrifos in relation to its effect on the availability of some plant nutrients in soil[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(9): 1273-1280.

[10] Yang D R, Lauridsen H, Buels K, et al. Chlorpyrifos-oxon disrupts zebrafish axonal growth and motor behavior[J]. *Toxicological Sciences*, 2011, 121(1): 146-159.

[11] 彭炳先,李兰,陈翠,等. 江西稻田红壤中丙溴磷的移动特性及其主要影响因素[J]. 环境化学, 2014, 33(9): 1457-1461.
PENG Bing-xian, LI Lan, CHEN Cui, et al. Transport of profenofos and its main influence factors in paddy red soil of Jiangxi Province[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(9): 1457-1461.

[12] 张宏路,朱安,胡昕,等. 稻田常用节水灌溉方式对水稻产量和米质影响的研究进展[J]. 中国稻米, 2018, 24(6): 8-12.
ZHANG Hong-lu, ZHU An, HU Xin, et al. Research progress on effects of common water saving irrigation methods in paddy field on rice yield and quality[J]. *China Rice*, 2018, 24(6): 8-12.

[13] 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 characteristic and ecological risk assessment of chlorpyrifos in Taihu Lake [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(12): 2413-2419.

[14] Sangchan W, Hugenschmidt C, Ingwersen J, et al. Short-term dynamics of pesticide concentrations and loads in a river of an agricultural watershed in the outer tropics[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2012, 158(1): 1-14.

[15] 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.

[16] Bailey G W, White J L. Soil pesticide relationships, adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1964, 12(4): 324-332.

- [17] 孙宝利. 毒死蜱主要有毒代谢物3,5,6-TCP在土壤中的环境行为研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
- SUN Bao-li. Study on the soil environment behavior of the chlorpyrifos relevant-metabolite 3,5,6-TCP[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2011.
- [18] 蔡道基. 农业环境毒理学研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.
- CAI Dao-ji. Agricultural environmental toxicology research[D]. Beijing: China Environmental Science Press, 1999.
- [19] Van Emmerik T J, Angove M J, Johnson B B, et al. Sorption of chlorpyrifos to selected minerals and the effect of humic acid[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2007, 55(18): 7527-7533.
- [20] Rani M S, Devi K V L P S, Madhuri R J, et al. Isolation and characterization of a chlorpyrifos-degrading bacterium from agricultural soil and its growth response[J]. *African Journal of Microbiology Research*, 2008, 2(2): 26-31.
- [21] Nawaz K, Hussain K, Majeed A, et al. Eco-friendly role of biodegradation against agricultural pesticides hazards[J]. *African Journal of Microbiology Research*, 2011, 5(3): 77-183.
- [22] 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): 65-69.
- 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): 65-69.
- [23] Das S, Adhya T K. Degradation of chlorpyrifos in tropical rice soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 152: 36-42.
- [24] 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.
- [25] Jeanne D, Caroline G, Sharon G. Effect of surfactant application practices on the vertical transport potential of hydrophobic pesticides in agrosystems[J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 78-87.
- [26] Lei W J, Tang X Y, Zhou X Y. Transport of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (a main pesticide degradation product) in purple soil: Experimental and modeling[J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 88: 179-187.
- [27] 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.
- [28] Kahl G, Ingwersen J, Nutniyom P, et al. Loss of pesticides from a litchi orchard to an adjacent stream in northern Thailand[J]. *European Journal of Soil Science*, 2008, 59(1): 71-81.
- [29] 杨欢, 马有宁, 秦美玲, 等. 氯虫苯甲酰胺和毒死蜱在水稻中的分布降解研究[J]. 农业资源与环境学报, 2018, 35(4): 342-348.
- YANG Huan, MA You-ning, QIN Mei-ling, et al. Distribution and degradation of chlorantraniliprole and chlorpyrifos in rice[J]. *Journal of Agricultural Resource and Environment*, 2018, 35(4): 342-348.