

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

引用本文:

刘寒冰, 王冬琦, 薛南冬, 等. 土壤中毒死蜱及主要代谢产物的降解与生态风险[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2446–2454.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0184>

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>

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>

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>

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>

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>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘寒冰, 王冬琦, 薛南冬, 等. 土壤中毒死蜱及主要代谢产物的降解与生态风险[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2446–2454.
LIU Han-bing, WANG Dong-qi, XUE Nan-dong, et al. Degradation characteristics and ecological risk of chlorpyrifos and results of its degradation in dryland soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(10): 2446–2454.



开放科学 OSID

土壤中毒死蜱及主要代谢产物的降解与生态风险

刘寒冰^{1,2}, 王冬琦², 薛南冬^{1,2*}, 邓艳玲², 袁雪红²

(1. 生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心, 北京 100012; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要:为探讨施用农药毒死蜱后土壤中毒死蜱及其主要降解产物3,5,6-三氯吡啶-2-酚(TCP)污染分布特征,评估农田土壤环境中毒死蜱及TCP的环境风险,以玉米、小麦和大豆3种作物农田为研究对象,开展旱地农田田间试验。通过对施用后不同时间农田土壤中毒死蜱浓度检测发现,土壤中毒死蜱均在前期消解较快,后期逐渐变缓。小麦、大豆、玉米种植土壤中毒死蜱的半衰期为7.86~24.84 d(均小于30 d),消解速率常数为0.027 9~0.088 2 d⁻¹。前期均表现为0~5 cm土壤中毒死蜱残留量最大,15~20 cm土壤中毒死蜱残留量最小,即随着深度的增加土壤中毒死蜱的残留量逐渐降低;随着时间的延长,0~10 cm土壤中毒死蜱残留量逐渐减少,10~20 cm土壤中毒死蜱残留量逐渐增加。TCP比母体毒死蜱更容易迁移,对环境的污染风险较高。随着毒死蜱施用剂量的增加,小麦、大豆、玉米3种作物种植土壤中毒死蜱及TCP的短期和长期生态风险均增大。超推荐剂量施用毒死蜱导致毒死蜱及TCP产生较高的短期和长期生态风险,TCP生态风险在3种作物农田中均达到了高风险等级。

关键词:毒死蜱;3,5,6-三氯吡啶-2-酚;土壤环境;生态风险

中图分类号:X53;X820.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)10-2446-09 doi:10.11654/jaes.2020-0184

Degradation characteristics and ecological risk of chlorpyrifos and results of its degradation in dryland soils

LIU Han-bing^{1,2}, WANG Dong-qi², XUE Nan-dong^{1,2*}, DENG Yan-ling², YUAN Xue-hong²

(1. Technical Center for Soil, Agricultural and Rural Ecology and Environment, Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Beijing 100012, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: The environmental pollution risk of chlorpyrifos and TCP in dryland soils is getting increased attention. Chlorpyrifos and TCP distribution characteristics after the application of chlorpyrifos in the field areas of corn, wheat, and soybean crops were discussed, and their environmental risks concerning soil pollution were assessed. After its application, it was observed that chlorpyrifos in soils removed quickly in the early stage and its spread gradually slowed down. The half-life of chlorpyrifos in wheat, soybean, and corn-growing soils was 7.86 d to 24.84 d (all < 30 d) and the digestion rate constant was 0.027 9 d⁻¹ to 0.088 2 d⁻¹. In the early stage, chlorpyrifos residue is highest in the 0~5 cm soil layer and lowest in the 15~20 cm soil layer. With the increase in the depth of soil, chlorpyrifos residue gradually decreased. The residue of chlorpyrifos in the 10~20 cm layer of soil gradually increased in later stages. Furthermore, TCP is more liable to be removed, and thus the risk of environment pollution is high. With the increase in the dosage of chlorpyrifos, short-term and long-term ecological risks of chlorpyrifos and TCP showed an increase in the soils growing wheat, soybean, and corn crops. When the super-recommended dosage was administered to the these three crops, chlorpyrifos and TCP had higher short-term and long-term ecological risks, with the TCP ecological risk reaching maximum risk level in all the three crops.

Keywords: chlorpyrifos; TCP; soil environment; ecological risk

收稿日期: 2020-02-22 录用日期: 2020-04-26

作者简介: 刘寒冰(1991—), 女, 河南商丘人, 硕士, 助理研究员, 主要从事土壤环境化学研究。E-mail: liuhb@craes.org.cn

*通信作者: 薛南冬 E-mail: xuend@craes.org.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0800202, 2017YFD0800700)

Project supported: National Key R&D Program of China(2016YFD0800202, 2017YFD0800700)

毒死蜱属杂环类有机磷农药,广泛应用于小麦、大豆等作物害虫防治^[1-2]。毒死蜱在防治病虫害的同时可能导致对生态环境的污染^[3]。研究表明,施用的毒死蜱只有不到1%能作用于靶标生物^[4],其余大部分将进入大气、水体和土壤环境中^[1,5-7]。土壤中常见的毒死蜱降解产物是3,5,6-三氯吡啶-2-酚(TCP)^[8-9]。TCP比母体毒死蜱生物毒性更强,且与母体存在毒性协同效应^[10-11],因此土壤中毒死蜱及TCP的环境污染及风险日益受到重视。近年来毒死蜱及其主要降解产物TCP在农作物、土壤、底泥中的吸附^[12-14]、残留分布^[15-20]、迁移和降解^[21-27]已有研究报道,而农田环境中毒死蜱及TCP的环境风险分析仍然缺乏。本研究通过开展田间试验,研究在玉米、小麦和大豆3种作物中喷施毒死蜱后土壤中毒死蜱及TCP的消解特征和污染分布特征,评估区域农田环境中毒死蜱及TCP的环境风险,为农药合理使用及农业环境保护提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

高效液相色谱仪(LC-20AT,日本岛津公司); Synchris C18反相色谱柱(250 mm×4.6 mm×5 μm,美国 Thermo Fisher Scientific 公司); TOC/TN 分析仪(MultiN/C 3100,德国耶拿分析仪器股份公司)。

标准品毒死蜱(99.6%)和标准品 TCP(99.8%)均购自美国 AccuStandard 公司;40%毒死蜱乳油购自深圳诺普信农化股份有限公司;甲醇(色谱纯)和乙酸乙酯(色谱纯)购自上海安谱科学仪器有限公司;活性炭和过氧化氢(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 田间试验设计

田间试验位于北京市顺义区,该区域属暖温带大陆型半湿润季风气候。四季分明,光照充足,年平均气温 11.5℃,年平均降水量 622 mm。试验地块在中国环境科学研究院野外试验基地内,面积 0.13 hm²,土壤类型为潮土。供试作物为玉米(品种为京单 28)、大豆

(品种为中黄 38)和小麦(品种为春硕 18)。

田间试验方法:采用随机区组设计,按照毒死蜱农药推荐高剂量(有效成分 0.60 kg·hm⁻²)的 1 倍(×1)、2 倍(×2)和 5 倍(×5)3 个浓度水平施药,每个剂量 3 个重复,小区面积 30 m²(6 m²有效区面积),小区之间设有过道和保护行。

玉米采用人工点播,种植密度为每小区 96 穴(12 穴·行⁻¹×8 行),播种深度 4~6 cm,每穴定量播 3 粒种子。大豆采用人工平播,种植密度为每小区 200 穴(20 穴·行⁻¹×10 行),播种深度 3~5 cm,每穴定量播 3 粒种子。小麦采用人工条播,种植密度为每小区 800 株(80 株·行⁻¹×10 行),播种深度 3~4 cm。

用喷雾器对每个试验小区进行均匀喷施毒死蜱农药,并分别于施药后第 0、1、3、5、10、15、21、30、45 d 在每个试验小区随机采集土壤样品。随机选取 5~10 个点,用土钻采集 0~20 cm 的土壤 1~2 kg,去杂质、混匀后采用四分法留样 500 g,第 5、10、21、30 d 取土壤样品^[30]时,分 0~5、5~10、10~15、15~20 cm 4 个层次取样,土壤于 -20℃ 保存备用。每个采样点都进行标记,以避免在之后的采样活动中从同一点取样。

1.3 样品前处理与检测

供试土壤为潮土,土壤采集并去除杂物后自然风干,过 2 mm 筛备用,供试土壤中毒死蜱未检出。土壤有机质和可溶性有机碳含量用 MultiN/C 3100 总有机碳/氮分析仪测定;微生物量碳采用氯仿熏蒸提取法测定;土壤铵态氮采用 2 mol·L⁻¹ KCl 浸提靛酚蓝比色法测定;土壤硝态氮采用酚二磺酸比色法测定。供试土壤的主要理化性质见表 1。

称取 15 g 土壤样品于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 乙酸乙酯-乙酸混合液(乙酸乙酯:乙酸:超纯水体积比为 98:1:1)。在 200 r·min⁻¹ 条件下振荡 1 h,收集上层清液,合并滤液于 250 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 20% NaCl 溶液,在 150 r·min⁻¹ 条件下振荡 10 min,静置 20 min 分液后除去水相,取上层有机相经无水硫酸钠脱水,浓缩至 10 mL,将浓缩液转移至加入 40 mg 活性炭的 50 mL 离心管中。振荡、过滤、浓缩、定容,过

表 1 供试土壤的主要理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soil samples

土壤样品 Soil sample	采样地点 Sampling location	pH	含水率 Moisture content/%	田间持水量 Field capacity/%	有机质 SOM*/ %	总氮 TN*/ %	粒径组成 Particle size/%		
							砂粒 Sand	粉粒 Silt	黏粒 Clay
潮土	北京	7.16	3.19	21.35	1.15	0.08	60.47	17.02	22.51

注: *质量百分比。

Note: * mass percentage.

0.22 μm 有机滤膜,测定毒死蜱和TCP浓度。

毒死蜱和TCP测定采用高效液相色谱法:流动相为甲醇/含有0.02%乙酸的超纯水,体积比为90:10,流速为1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,检测波长293 nm,柱温30 $^{\circ}\text{C}$,进样体积为10 μL 。每次进行样品检测时都添加毒死蜱及TCP标样作为质控样。

在不同污染水平(0.2、0.5、1、5、10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)下,分别用潮土(北京)和黑土(黑龙江)进行毒死蜱及TCP添加回收实验,毒死蜱和TCP的加标回收率分别为80.38%~103.28%和85.31%~102.56%,变异系数为2.52%~9.28%和3.63%~9.76%,检出限分别为0.04 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和0.02 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.4 土壤环境生态风险评估模型

利用模型预测毒死蜱施用后土壤环境中的残留浓度,基于预测浓度与毒性效应评估其对生态环境的短期与长期风险,同时根据农田土壤中毒死蜱实测值计算风险值,将二者进行比较。计算公式如下:

土壤中农药的短期生态风险通过土壤环境中农药预测浓度(PEC_s)来估算^[28]:

$$\text{PEC}_s = 1\ 000 \times \text{RATE} \times C_{\text{AI}} \times (1 - f_{\text{im}}) / (D_s \times \text{BD}) \quad (1)$$

式中: PEC_s 为土壤环境中农药的预测浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; D_s 为短期风险下的表层土壤深度,m; C_{AI} 为农药中有效成分含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; f_{im} 为农药被作物截留的系数; RATE为单位面积农药施用量, $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$; BD为土壤容重, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; 1 000为单位换算系数。

土壤中农药的短期生态风险值(RV_s):

$$\text{RV}_s = 50 \times \text{PEC}_s / \text{LC}_{\text{W}} \quad (2)$$

式中: LC_{W} 为蚯蚓的急性半致死浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 50为安全系数,土壤中可能存在其他对该农药更敏感的生物。

土壤长期生态风险估算方法^[29]如下所示。长期风险下土壤环境中农药的预测浓度(PEC_L)为:

$$\text{PEC}_L = \text{PEC}_s \times (1 - e^{-K \times t_{\text{ex}}}) \cdot D_s / D_L \times K \times t_{\text{ex}} \quad (3)$$

式中: PEC_L 为农药长期风险下土壤环境中的预测浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; D_L 为长期风险下的表层土壤深度,m; t_{ex} 为慢性毒理实验暴露时间间隔,默认值为21 d; K 为土壤降解率常数, d^{-1} 。

农药的长期生态风险值(RV_L)估算:

$$\text{RV}_L = 100 \times \text{PEC}_L / \text{NOEC}_{\text{W}} \quad (4)$$

式中: NOEC_{W} 为蚯蚓慢性无作用浓度值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 100为安全系数,将这里的安全系数设定为短期风险时的两倍,是考虑到长期风险更大的不确定性,以及其他未知作用因素(如吸附、生物富集)可能造成土壤环境

中该农药降解速度减缓或农药残留产生累积的情况。

比较 RV_s 和 RV_L ,取其中最大值代表土壤中农药的生态风险估算值,为了便于比较各RV值,需要对该值进行标准化,对所有得到的风险值进行对数转换,使转换后得到的 R_s 值绝大部分在0~100之间(如果 $\text{R}_s < 0$,则取 $\text{R}_s = 0$),如下式:

$$\text{R}_s = 18 \times (\lg \text{RV} + 5) \quad (5)$$

以预测浓度与半致死浓度比值作为关注标准^[15],依据公式(5)进行转换,得到风险值0~60、60~75、75~85和>85,分别代表无风险、低风险、中等风险和高风险4个相对风险等级。

2 结果与讨论

2.1 表层土壤中毒死蜱及TCP的消解特征

土壤中毒死蜱浓度随时间的变化见图1。在种植小麦、大豆和玉米3种作物土壤中,1倍组与2倍组毒死蜱残留量均无显著差异($P_{\text{小麦}}=0.216$ 、 $P_{\text{大豆}}=0.165$ 、 $P_{\text{玉米}}=0.234$),但5倍组与前两组相比毒死蜱残留量显著增加($P < 0.05$),3组试验毒死蜱残留量都随着试验天数的增加而降低。土壤中不同剂量毒死蜱均在前快速消解,随着时间延长,消解速率逐渐变缓。这可能主要由于前期土壤中毒死蜱浓度较高,使土壤吸附位点饱和,剩余部分溶解在土壤溶液相中被快速降解;随着时间延长其大部分被土壤吸附,导致毒死蜱消解趋于平缓。

毒死蜱在土壤中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)时土壤中毒死蜱的浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_0 为土壤中毒死蜱的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; k 为消解速率常数, d^{-1} 。

毒死蜱的半衰期 DT_{50} (d)计算公式为:

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

不同试验条件下毒死蜱消解速率与半衰期计算结果见表2。毒死蜱在不同处理土壤中的半衰期为7.86~24.84 d,均小于30 d,3种作物种植土壤中毒死蜱的消解速率常数为0.027 9~0.088 2 d^{-1} 。毒死蜱在不同作物种植土壤中的降解速率差异不显著($P=0.807 > 0.05$)。从半衰期时间看,施用5倍剂量毒死蜱的半衰期是施用1倍剂量的2~3倍,施用量越大毒死蜱半衰期越长。这可能是由于低剂量毒死蜱施用到土壤后,土壤表面残留的毒死蜱接受紫外线辐射发生光解,同时土壤溶液相中的毒死蜱被微生物利用降解

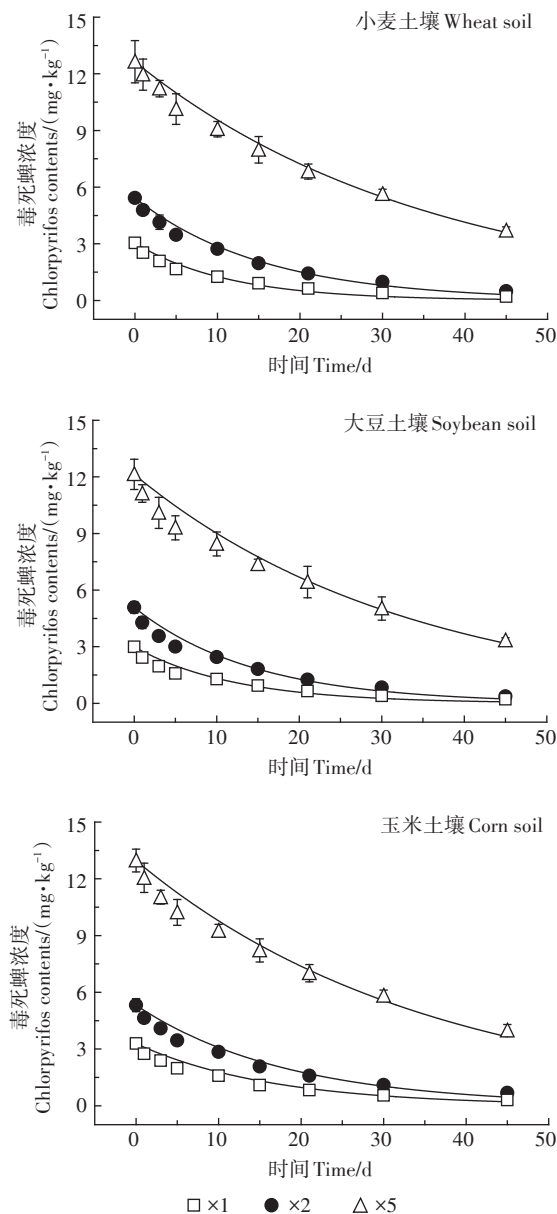


图1 毒死蜍在农田土壤中消解情况
Figure 1 Dissipation of chlorpyrifos in farmland soil

导致半衰期较短;当高剂量毒死蜍施用到土壤后,除少量发生光解外,残留土壤中的高浓度农药抑制了土壤微生物活性,导致其消解速率变慢。

TCP是毒死蜍的主要消解产物,由于TCP水溶性较大、抗降解能力较强、易迁移,因此有必要对其进行相应的分析。作物土壤中施用不同剂量毒死蜍后主要代谢产物TCP变化见图2。从图2可以看出TCP在0~20 d时浓度呈上升趋势,20 d后浓度下降。由图1可知,毒死蜍在20 d后消解速率趋缓,浓度几乎不再发生变化。即TCP的变化趋势与毒死蜍在土壤中消解趋势互补,这也表明在试验中TCP是毒死蜍的主要

表2 不同浓度处理土壤中毒死蜍消解速率常数与半衰期
Table 2 Dissipation rate constant and half-life of chlorpyrifos in soil treated with different concentrations

试验处理 Processing conditions		拟合系数 R^2 Fitting coefficient	速率常数 k Rate constant/ d ⁻¹	半衰期 DT ₅₀ The half- life ₅₀ /d	半衰期 DT ₉₀ The half- life ₉₀ /d
小麦 土壤	×1	0.926	0.088 2	7.86	26.11
	×2	0.974	0.063 9	10.85	36.03
	×5	0.990	0.027 9	24.84	82.53
大豆 土壤	×1	0.948	0.081 5	8.50	28.25
	×2	0.934	0.068 8	10.07	33.47
	×5	0.981	0.029 8	23.26	77.27
玉米 土壤	×1	0.952	0.061 1	11.34	37.68
	×2	0.949	0.054 7	12.67	42.09
	×5	0.967	0.028 2	24.58	81.65

降解产物。种植3种作物土壤中TCP浓度变化趋势相似,浓度大小也基本相同。施加3种剂量毒死蜍的土壤中,施用剂量越大其在土壤中消解后产物浓度越高。

2.2 土壤中毒死蜍及TCP的残留垂向分布

不同施用剂量下毒死蜍浓度在土壤中垂向分布随时间的变化见图3。由图3可知,3种作物种植土壤前期均表现为0~5 cm土壤中毒死蜍残留量最大,15~20 cm土壤中毒死蜍残留量最小,即随着深度的增加,土壤中毒死蜍的残留量逐渐降低。随着时间的延长,0~10 cm土壤中毒死蜍残留量逐渐减少,10~20 cm土壤中毒死蜍残留量逐渐增加,同时,3种作物表层土壤中毒死蜍的残留分布均表现为随着剂量的增加,深层土壤中毒死蜍的量逐渐增加。实验后期可以在15~20 cm土壤中检测到毒死蜍但含量较低,这说明毒死蜍大部分集中于0~15 cm表层土壤。随着土壤深度增加土壤中毒死蜍残留量减少,这与种植作物根系微环境有关。作物根系及其微生物群穿透土壤团聚体提高土壤有机质含量,而水溶性低、辛醇-水分配系数较高的毒死蜍与土壤有机质的牢固结合,使得毒死蜍难以继续向下迁移。另外,我们观察到在实验中后期,尽管毒死蜍被表层土壤强烈吸附,但均可在15~20 cm底层土壤中检测到。这主要由于在实验中期,实验区记录到一次20 mm的自然降雨,有少量毒死蜍随降水或随溶解性有机物质迁移到了更深层土壤中。已有研究表明,一些水溶性低、在土壤中强烈吸附的农药,可在降雨后快速垂直运动至较深层土壤,这主要由于溶解的有机物质和其他颗粒介导的大孔隙中的胶体转运,导致其在土壤中迁移。此外,添

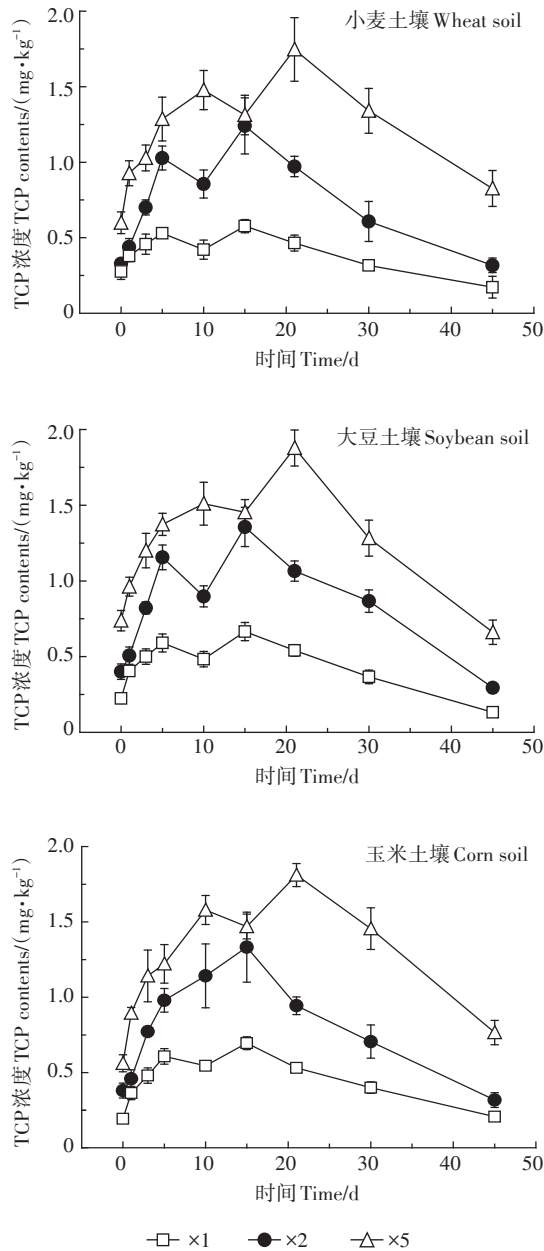


图2 农田土壤中TCP浓度随时间的变化

Figure 2 Changes in the contents of TCP in soil under different water conditions

加到农药喷洒配方中的表面活性剂可能有助于增加溶解度和浸出。有研究表明,不同的活性剂在一定条件下都能提高毒死蜱的水溶性,但有的活性剂能促进土壤对毒死蜱的吸附,有的会降低其吸附性能。本试验所用药剂为40%的毒死蜱乳油,虽然毒死蜱本身水溶性较小,但乳油和水形成稳定的悬浮液可以通过土壤孔隙随水向下移动,这说明毒死蜱乳油中含有降低其吸附性能的表面活性剂,这也为底层15~20 cm土壤中毒死蜱的残留提供了证据。

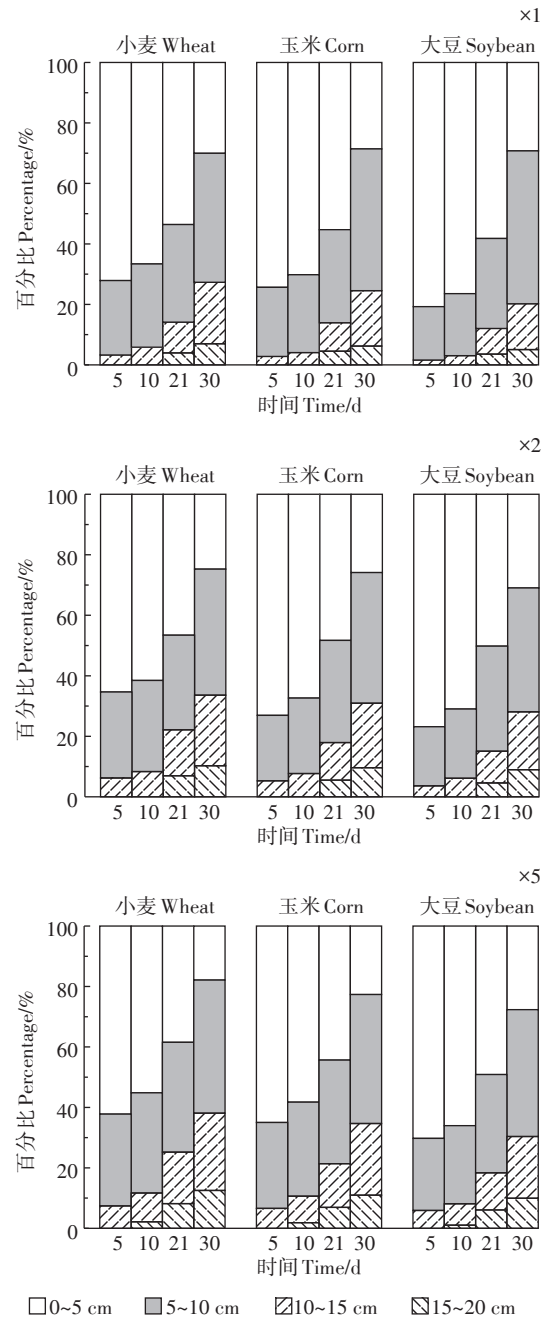


图3 不同浓度毒死蜱在农田土壤垂向分布情况

Figure 3 Changes in the contents of TCP in soil under different water conditions

图4为不同浓度毒死蜱施用后土壤中TCP的垂向分布情况。由图4可知,3种作物种植土壤前期均表现为随着深度的增加土壤中TCP的残留量逐渐降低,随着时间的延长,0~10 cm土壤中TCP残留量逐渐减少,10~20 cm土壤中TCP残留量逐渐增加,同时,3种作物表层土壤中TCP的残留分布均表现为随着剂量的增加深层土壤中TCP残留量逐渐增加。试验前期,15~20 cm土壤层中,均可检测到少量TCP,试

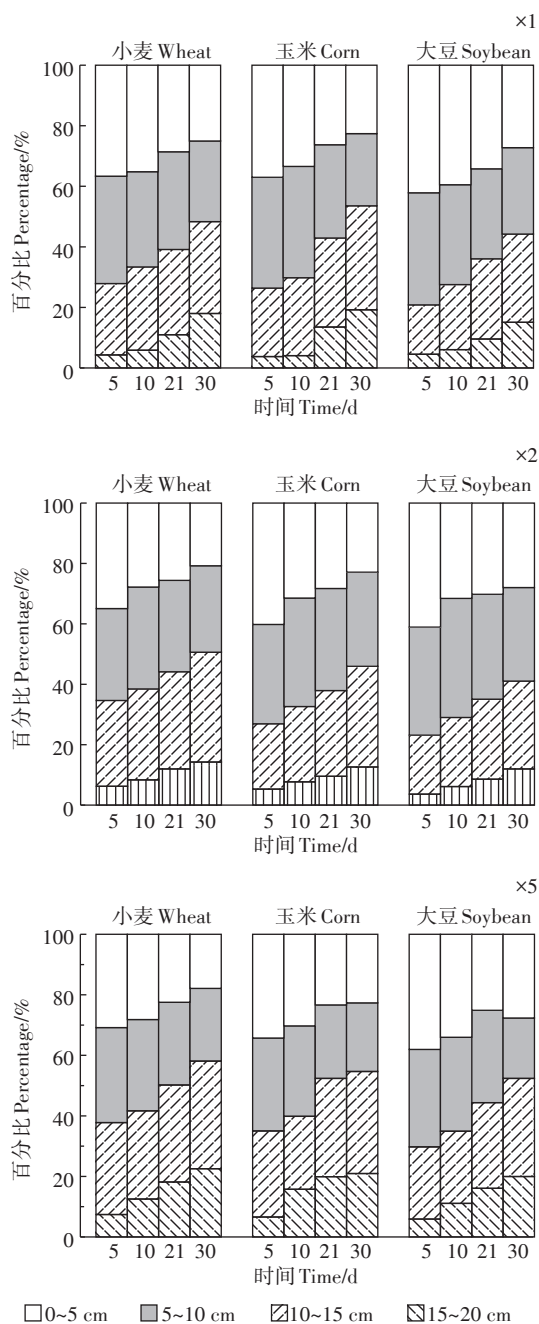


图4 不同浓度毒死蜱下TCP在农田土壤垂向分布情况

Figure 4 The vertical distribution of TCP in soil under different concentrations of chlorpyrifos

验后期,由于自然降雨,15~20 cm土壤层中TCP残留量增加明显,这说明TCP与毒死蜱相比更易迁移,这主要由于其水溶性较大,与土壤有机质等结合能力较弱。不同作物种植土壤中TCP残留差异不显著($P_{1倍}=0.805$ 、 $P_{2倍}=0.834$ 、 $P_{3倍}=0.950$)。TCP降解与作物根系微环境有关,作物根系穿透土壤团聚体影响土壤有机质分解,从而影响TCP在土壤中的迁移。本研究结果进一步证明了TCP比母体毒死蜱更容易迁移,甚至通

过径流作用进入水体,有较高的潜在环境污染风险。

2.3 不同毒死蜱施用剂量对土壤环境生态风险评估

本研究使用药剂为40%的毒死蜱乳油,毒死蜱的特征参数主要参考PPDB农药数据库的典型实验数据^[30],毒死蜱对蚯蚓的急性半致死浓度(LC_{50})为 $129 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,慢性无作用浓度($NOEC_w$)为 $12.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,毒死蜱在砂土中的半衰期(DT_{50})为50 d。对不同农作物及其生长时期对喷(撒)施在其上农药的截留试验数据,根据模型相关研究结果,玉米、大豆和小麦的截留系数分别为0.89、0.22和0.11^[31]。

不同毒死蜱施用剂量下土壤环境预测生态风险与实测生态风险比较见图5。从图5可以看出,随着毒死蜱施用剂量的增加,3种作物种植土壤短期和长期生态风险均表现出增大的趋势。同时,相同浓度的毒死蜱施到不同作物农田中,其短期和长期生态风险有明显差异。通过生态风险预测模型计算出的短期和长期生态风险结果显示,当毒死蜱以推荐剂量分别施用到玉米、大豆和小麦田中,其短期生态风险值分别为53.34、68.66和69.69,长期生态风险值分别为59.42、74.74和75.77,表明毒死蜱以1倍推荐剂量施用于不同作物农田中,其生态风险有明显差异,玉米田处于无风险,大豆田处于低风险,小麦田则达到中等风险;当毒死蜱以2倍推荐剂量分别施用到玉米、大豆和小麦田中,其短期生态风险值分别为58.76、74.08、75.11,长期生态风险值分别为64.84、80.15、81.19,表明毒死蜱以2倍推荐剂量施用于不同作物农田中,玉米田处于低风险,大豆田和小麦田均达到中等风险;当毒死蜱以5倍推荐剂量分别施用到玉米、大豆和小麦田中,其短期生态风险值分别为65.93、81.24、82.27,长期生态风险值分别为72.00、87.32、88.35,风险值计算结果表明毒死蜱以5倍推荐剂量施用于不同作物农田中,玉米田处于低风险,大豆田和小麦田均达到高风险等级。

对施用毒死蜱后的农田土壤中残留浓度进行实测并计算其短期和长期生态风险值,从图5可以看出,3种作物土壤中毒死蜱残留浓度的短期和长期风险均随着剂量增加而增加。土壤中毒死蜱残留浓度的生态风险结果显示,当毒死蜱以1、2倍和5倍推荐剂量分别施用到3种作物农田中,根据农田土壤中残留浓度实测值计算其短期和长期生态风险值,玉米、大豆和小麦农田土壤中短期生态风险值分别为81.13、86.22、97.81,79.10、84.40、97.14和78.98、85.39、97.60,长期生态风险值分别为104.09、107.86、

110.96、105.29、108.71、111.03和106.00、108.86、110.60。利用土壤中毒死蜱残留浓度计算生态风险值,结果表明,以1、2倍和5倍推荐剂量施用到3种作物农田中其生态风险均达到了高风险等级。从不同浓度毒死蜱对小麦、大豆和玉米作物种植土壤中TCP的土壤环境短期和长期生态风险值(预测值与实测值)可以看出,模型预测浓度计算的生态风险值较基于实测土壤中毒死蜱浓度计算的生态风险值均偏低,表明模型预测浓度结果过于保守,与实际情况有所偏差。实测浓度偏高主要由于试验期间的降雨对植株表面的农药冲刷增加了土壤中农药的残留量。此外,研究区内气候、土壤特性、灌溉等因素同样有可能影响预测结果的准确性。

TCP是土壤中毒死蜱主要消解产物,其生物毒性高于毒死蜱,施用毒死蜱后的土壤中TCP的生态风险不容忽视。本研究中不同剂量毒死蜱施用到3种作

物农田后TCP的短期和长期生态风险值见图6。

从图6可以看出,随着毒死蜱施用剂量的增加,3种作物种植土壤中TCP的短期和长期生态风险值均表现出增大的趋势。当毒死蜱以1、2倍和5倍推荐剂量分别施用到3种作物农田中,TCP在玉米、大豆和小麦农田土壤中短期生态风险值分别为81.13、86.22、97.81,79.10、84.40、97.14和78.98、85.39、97.60,长期生态风险值分别为104.09、107.86、110.96,105.29、108.71、111.03和106.00、108.86、110.60。利用TCP残留浓度计算生态风险值,结果表明,以1、2倍和5倍推荐剂量施用到3种作物农田中,其生态风险均达到了高风险等级。观察到与毒死蜱相类似的情况,以不同浓度施用到不同作物农田时,TCP具有相对较高的长期生态风险,这主要是由于TCP在土壤中半衰期较长,且蚯蚓的慢性无作用浓度较低($NOEC_w=5.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。可见,当超推荐剂量施

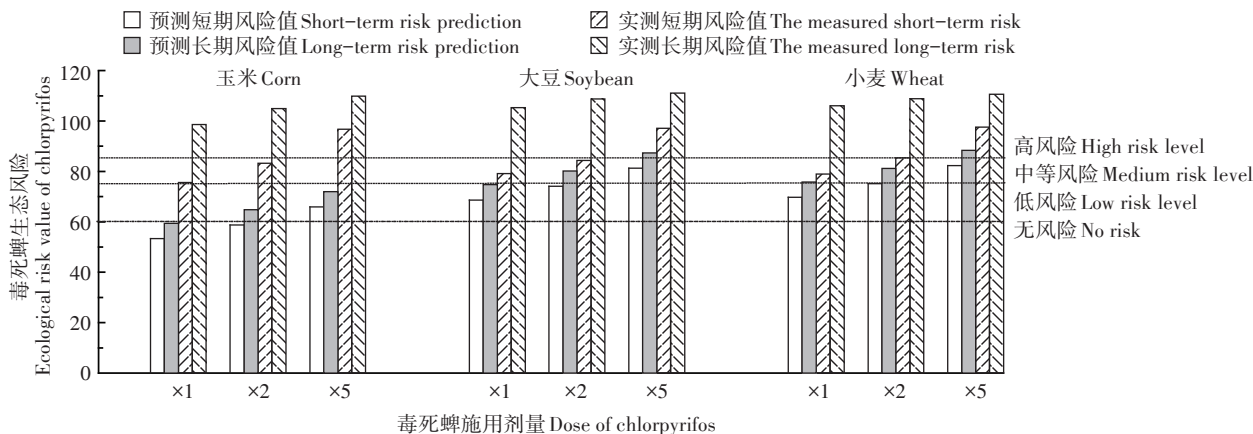


图5 不同剂量毒死蜱施用后预测和实测生态风险值

Figure 5 Predicted and measured ecological risk values under different doses of chlorpyrifos applied

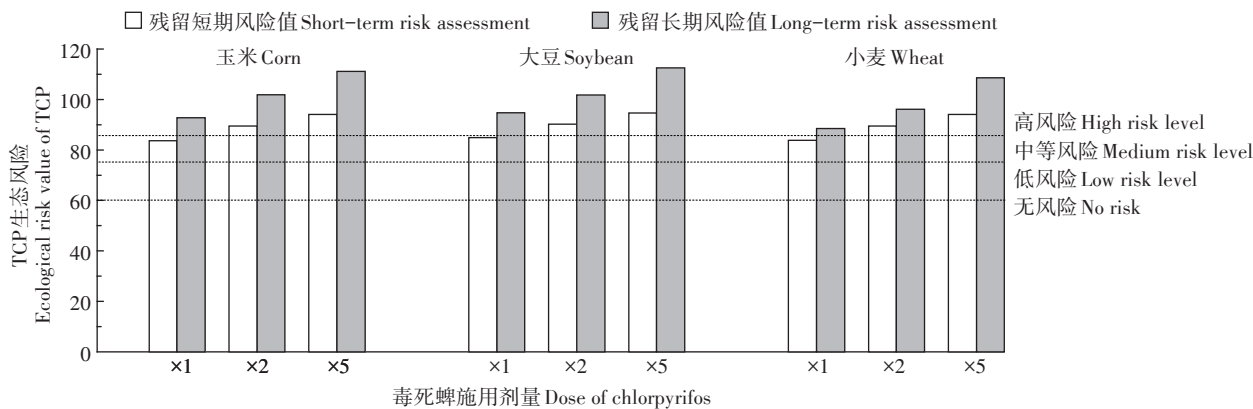


图6 不同浓度毒死蜱施用后TCP短期和长期生态风险值

Figure 6 Short-term and long-term ecological risk values of TCP after application of chlorpyrifos at different concentrations

用毒死蜱到农田时,TCP具有较高生态风险。

3 结论

(1)施药后,小麦、大豆、玉米3种作物农田土壤中毒死蜱均在前期表现出快速消解,随着时间延长,消解速率逐渐变缓。3种作物种植土壤中毒死蜱的半衰期为7.86~24.84 d(均小于30 d),消解速率常数为0.027 9~0.088 2 d⁻¹。

(2)小麦、大豆、玉米3种作物土壤中前期随着深度的增加土壤中毒死蜱的残留量逐渐降低,0~5 cm土壤中毒死蜱残留量最大,15~20 cm土壤中毒死蜱残留量最小;随着时间的延长,0~10 cm土壤中毒死蜱残留量逐渐减少,10~20 cm土壤中毒死蜱残留量逐渐增加。TCP比母体毒死蜱更容易迁移,有较高环境污染风险。

(3)随着毒死蜱施用剂量的增加,小麦、大豆、玉米3种作物农田土壤中毒死蜱及TCP的短期和长期生态风险均增大。当超推荐剂量毒死蜱施用到玉米、大豆和小麦3种作物农田时,毒死蜱及TCP的短期和长期生态风险均较高,其中TCP生态风险在3种作物农田中均达到了高风险等级。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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 Sciences)*, 2017, 43(6): 713-726.
- [3] Sahin C, Karpuzcu M E. Mitigation of organophosphate pesticide pollution in agricultural watersheds[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 710: 136261.
- [4] Li Q, Kobayashi M, Kawada T. Chlorpyrifos induces apoptosis in human T cells[J]. *Toxicology*, 2009, 255(1/2): 53-57.
- [5] Pimentel D. Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impacts and ethics[J]. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 1995, 8(1): 17-29.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Lee W J, Blair A, Hoppin J A, et al. Cancer incidence among pesticide applicators exposed to chlorpyrifos in the agricultural health study[J]. *Journal of the National Cancer Institute*, 2004, 96(23): 1781-1789.
- [10] Singh B K, Walker A, Morgan J A W, et al. Biodegradation of chlorpyrifos by enterobacter strain B-14 and its use in bioremediation of contaminated soils[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2004, 70(8): 4855-4863.
- [11] Cáceres 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Parolo M E, Savini M C, Loewy R M. Characterization of soil organic matter by FT-IR spectroscopy and its relationship with chlorpyrifos sorption[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 196: 316-322.
- [15] YU Y L, Wu X M, Li S N, et al. An exploration of the relationship between adsorption and bioavailability of pesticides in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141(3): 428-433.
- [16] Sharom M S, Miles J R W, Harris C R, et al. Behaviour of 12 insecticides in soil and aqueous suspensions of soil and sediment[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 1095-1100.
- [17] 颜丽菊, 蒋芯, 何计龙, 等. 毒死蜱在杨梅果实中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2016, 18(6): 745-751.
- [18] YAN Li-ju, JIANG Xin, HE Ji-long, et al. Residues and dissipation dynamics of chlorpyrifos in *Myrica rubra* fruits[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2016, 18(6): 745-751.
- [19] 左珍光, 谢刚, 胡桂英, 等. 毒死蜱在甘蓝和土壤中的残留消解动态研究[J]. 广东化工, 2019, 46(1): 1-2, 11.
- [20] ZUO Zhen-guang, XIE Gang, HU Gui-ying, et al. Dynamic study on residual degradation of chlorpyrifos in blue and soil[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(1): 1-2, 11.
- [21] 毛江胜, 陈子雷, 李慧冬, 等. 毒死蜱、吡虫啉、螺虫乙酯及其代谢物和苯醚甲环唑在梨中的残留消解动态[J]. 农药学报, 2019, 21(3): 395-400.
- [22] MAO Jiang-sheng, CHEN Zi-lei, LI Hui-dong, et al. Residues and dissipation dynamics of chlorpyrifos, imidacloprid, spirotetramat and its motabliters, difenoconazole in pear[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2019, 21(3): 395-400.
- [23] 陈琳, 李祖明, 白志辉. QuEChERS-GC/MS法解析枯草芽胞杆菌降解白菜叶际毒死蜱残留特性[J]. 现代食品科技, 2019, 35(5): 268-273.
- [24] CHEN Lin, LI Zu-ming, BAI Zhi-hui. QuEChERS-GC/MS analysis of the residues of chlorpyrifos degraded by bacillus subtilis on the phyllosphere of *Brassica chinensis*[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2019, 35(5): 268-273.
- [25] 陈振德, 袁玉伟, 陈雪辉, 等. 毒死蜱在韭菜中的残留动态研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(6): 41-43.

- CHEN Zhen-de, YUAN Yu-wei, CHEN Xue-hui, et al. Residual dynamics of chlorpyrifos in *Allium tuberosum*[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006, 6(6):41-43.
- [20] 张莹, 师校欣, 杜国强, 等. 毒死蜱在梨果实不同部位的残留及降解动态[J]. *农药学报*, 2017, 19(2):231-237.
- ZHANG Ying, SHI Xiao-xin, DU Guo-qiang, et al. Residue and dissipation of chlorpyrifos in different tissues of *Pyrus bretschneideri* Rehd. fruits[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2017, 19(2):231-237.
- [21] Aswathi A, Pandey A, Sukumaran R K. Rapid degradation of the organophosphate pesticide - Chlorpyrifos by a novel strain of *Pseudomonas nitroreducens* AR-3[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 122025.
- [22] Ho J, Prosser R, Hasani M, et al. Degradation of chlorpyrifos and inactivation of *Escherichia coli* O157: H7 and *Aspergillus niger* on apples using an advanced oxidation process[J]. *Food Control*, 2019, 109: 106920.
- [23] Mathava K, Ligy P. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(7):1064-1077.
- [24] Lei W J, Tang X Y, Zhou X Y. Biochar amendment effectively reduces the transport of 3, 5, 6-trichloro-2-pyridinol (a main degradation product of chlorpyrifos) in purple soil: Experimental and modeling[J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125651.
- [25] Xie H L, Xu W G. Enhanced activation of persulfate by meso-CoFe₂O₄/SiO₂ with ultrasonic treatment for degradation of chlorpyrifos [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(17):17177-17185.
- [26] Hazarika J, Ganguly M, Mahanta R. A computational insight into the molecular interactions of chlorpyrifos and its degradation products with the human progesterone receptor leading to endocrine disruption [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2019, 40(3):231-237.
- [27] 顾欣, 刘文辉, 杨环羽, 等. 有机磷农药广谱降解菌 A1A18 菌株 (*Brevundimonas* sp.) 的筛选、鉴定与降解特性分析[J]. *西北农业学报*, 2019, 28(11):1896-1905.
- GU Xin, LIU Wen-hui, YANG Huan-yu, et al. Screening, identification and degradation characteristics of a broad-spectrum organophosphorus pesticide-degrading bacteria strain A1A18 (*Brevundimonas* sp.) [J]. *Acta Agriculture Boreali-Occidentalis*, 2019, 28(11):1896-1905.
- [28] Zhan Y, Zhang M H. PURE: A web-based decision support system to evaluate pesticide environmental risk for sustainable pest management practices in California[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 82:104-113.
- [29] Beinat E, den Berg R V. EUPHIDS: A decision-support system for the admission of pesticides[J]. *National Institute of Public Health and the Environment*, 1996.
- [30] Papadopoulou E S, Lagos S, Spentza F, et al. The dissipation of fipronil, chlorpyrifos, fosthiazate and ethoprophos in soils from potato monoculture areas: First evidence for the enhanced biodegradation of fosthiazate[J]. *Pest Management Science*, 2016, 72(5):1040-1050.
- [31] Padovani L, Trevisan M, Capri E. A calculation procedure to assess potential environmental risk of pesticides at the farm level[J]. *Ecological Indicators*, 2004, 4(2):111-123.