

Soil Erosion under Different Grass Coverage and Migration Mechanism of Imidacloprid and Thiamethoxam Amine

Tian Xie¹, Zhen Liao^{2*}, Chenqian Xu², Wenting Zheng¹, Meihui Jiang¹

¹College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan Hubei

²State Key Laboratory of Water Resources and Hydropower Engineering Science, Wuhan University, Wuhan Hubei

Email: zyliao@whu.edu.cn

Received: Mar. 21st, 2020; accepted: Apr. 17th, 2020; published: Apr. 24th

Abstract

Based on the simulation experiment of artificial rainfall, soil erosion in the process of rainfall and non-point source pollution of new nicotine pesticides and their mutual relations were studied. The results show that surface coverage can greatly reduce the generation of surface runoff, through the vertical structure of different levels of intercept and obstruct the flow of aerial part increased infiltration, including false waste grass effect is most obvious. The migration paths of neonicotinoids pesticides were mainly surface runoff and downward seepage, and the surface runoff accounts for the dominated role. The concentration of neonicotinoids pesticides in surface runoff firstly decreased and then gradually leveled off after rainfall in bare land and under three different covers, and the pollution of neonicotinoids pesticides was linearly positively correlated with the sediment transport from surface runoff. The migration of neonicotinic pesticides under different overburden runoff was significantly correlated with the organic carbon content, of which thiamethoxam was the most obvious, not only in the migration of overburden runoff, but also in the vertical downward seepage. The change characteristics of neonicotinoids pesticides in different soil profile levels are different. The total amount of residues decreases with the increase of soil profile depth, and the peak value appears in the range of 0 - 2 cm, which reflects the vertical migration law of neonicotinoids pesticides and illustrates the great impact of organic carbon on soil neonicotinoids pesticides.

Keywords

Soil Erosion, Non-Point Source Pollution, Imidacloprid, Thiamethoxam Amine, The Migration Mechanism

*通讯作者。

不同生草覆盖下土壤侵蚀与吡虫啉和噻虫胺迁移机制

谢 天¹, 廖 震^{2*}, 徐晨茜², 郑文婷¹, 姜美慧¹

¹华中农业大学资源与环境学院, 湖北 武汉

²武汉大学水资源与水电工程科学国家重点实验室, 湖北 武汉

Email: zyliao@whu.edu.cn

收稿日期: 2020年3月21日; 录用日期: 2020年4月17日; 发布日期: 2020年4月24日

摘要

基于人工降雨的模拟试验, 研究了降雨过程中土壤侵蚀和新烟碱农药的非点源污染及其互馈机制。结果显示在降雨过程中, 地表覆盖可大大减少地表径流的产生, 通过垂直结构中不同层次的截留作用和地上部分阻拦径流增加入渗, 其中假俭草作用最为明显。新烟碱农药的迁移途径主要为地表径流和向下渗流, 其中主要为地表径流, 裸地和三种不同覆盖下的降雨后表层径流新烟碱农药浓度均呈现先下降后渐趋平缓的趋势, 同时新烟碱农药污染与地表径流输沙量呈线性正相关。对不同覆盖下地表径流的新烟碱农药迁移与有机碳含量显著相关, 其中噻虫胺最为明显, 不仅表现在地表径流的迁移中, 更表现在垂直的向下渗流中。新烟碱农药在不同土壤剖面层次中的变化特征不同, 残留总量随土壤剖面深度增加而下降, 峰值出现在0~2 cm, 反映了新烟碱农药的垂直迁移规律, 说明了有机碳对于土壤中新烟碱农药的影响。

关键词

土壤侵蚀, 面源污染, 吡虫啉, 噻虫胺, 迁移机制

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

新烟碱类农药由于其独特新颖的作用方式、对哺乳动物低毒, 具有高效杀虫活性、广谱等特点[1]而被广泛使用。由于它具有卓越的内吸活性及很高的残留活性[2], 大量频繁地使用导致其容易对环境产生危害。其中地表径流和壤中流是其重要途径。降雨及地表径流冲刷能够引起新烟碱类农药由土壤和泥沙等介质向水体迁移, 从而造成新烟碱类农药的面源污染[3]。Morrissey 等[4]对 1998 到 2013 年之间全球地表水中新烟碱类污染水平进行了全面的总结, 最终得出地表水中新烟碱类浓度的几何平均值为 $0.13 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 峰值的几何平均值为 $0.63 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($n = 27$), 超过了现有的标准水平。Francisco 等[5]研究表明来自河流的水样中 93% 含有新烟碱类农药, 残留水平为 $0.06\sim4.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

截至目前已经有许多研究记录了新烟碱类农药通过径流和淋溶排放的运输规律。张鹏等[6]研究发现新烟碱类化合物在土壤中的吸附量普遍较低, 其分布系数为 6.2 L/kg , 其吸附量主要受土壤有机碳含量的

影响; Singh 等[7]通过研究噻虫胺在土柱中的运输和分布发现噻虫胺在土壤深度 0~5 cm 处残留量最高。Mortl 等[8]研究了新烟碱类在三种土壤(沙, 粘土和壤土)中的流动性, 发现了土壤特征会对新烟碱类的吸附及淋溶产生影响, 其中新烟碱类在沙中流动性最强, 在粘土中流动性最弱。国内外已经对新烟碱类进行了深入的静态研究, 但是对于降雨后土壤和土壤溶液持续观测的研究较少。

新烟碱在环境中的迁移运输受多种因素的影响, 其中吸附是确定新烟碱类化合物浸出行为的基本过程[9]。新烟碱对土壤的吸附受到多种因素的影响, 如有机物含量, 溶解有机碳的竞争, 土壤质地组成和温度[10]。研究表明, 生草覆盖可以改善土壤理化性状、提高土壤肥力、增强并维持土壤微生物及酶活性[11], 因此不同生草覆盖条件会对农药迁移产生不同影响。

本文采取模拟降雨方法研究新烟碱类农药在降雨过程中的面源污染产生过程, 对不同覆盖下新烟碱的迁移机制进行研究, 为区域新烟碱类农药污染的有效控制提供理论基础和科学依据。

2. 材料与方法

2.1. 研究区域

研究区, 位于江西省水土保持生态科技示范园区, 位于东经 $115^{\circ}42'38''\sim115^{\circ}43'06''$, 北纬 $29^{\circ}16'37''\sim29^{\circ}17'40''$ 之间。属于亚热带季风气候, 气候温和, 光照充足, 雨量充沛, 四季分明, 年均降雨量约为 1451.8 mm。土壤为第四纪红黏土发育而成的红壤, 质地多呈中壤、重壤和轻黏土, 厚度 50~150 cm, 酸性至微酸性。

2.2. 实验设计

通过对我国南方典型地区生草种类调查, 选取芭茅草、中华结缕草和假俭草三种植物开展实验, 同时设置裸地作为空白实验组。在江西省水土保持生态科技示范园区内设置裸地、芭茅草、中华结缕草和假俭草四种覆盖实验小区, 每个实验小区内设置同样的三个实验小区作为对照。实验小区面积为 $1\text{ m}\times 1\text{ m}$, 坡度为 10° 。采用便携式降雨器喷洒新烟碱农药, 便携式降雨器主要由支架, 导水管和喷头组成, 支架立于实验小区的四周, 导水管由支架支撑, 喷头由 SPRACO 锥形喷嘴组成, 喷头距地面高度 4.75 m, 模拟降雨动能约为等雨强天然降雨的 90%, 降雨强度可由喷头数来调控。实验前预先进行人工降雨, 使用便携式降雨模拟器以 30 mm/h 的降雨强度对实验区域进行预先湿润饱和, 24 h 后使用手动喷雾器在小区中同时施用吡虫啉和噻虫胺, 施用量分别为 32 mg/m^2 和 25.6 mg/m^2 , 24 h 后使用便携式降雨模拟器以 90 mm/h 的降雨强度, 降雨历时 1 h, 每隔 3 min 收集一次地表径流泥沙和壤中流, 用真空过滤(Whatman, GF/C45 μm 孔径, 日本)分离径流泥沙, 降雨前后收集土壤样品(0~2 cm, 2~5 cm, 5~10 cm, 10~20 cm, 20~30 cm)测定新烟碱的垂直迁移。所有样品置于 -20°C 保存, 直至分析。实验选择裸地、芭茅草、中华结缕草和假俭草四种覆盖, 随机多点取样测定 pH、容重、有机质等基本理化性质, 如表 1 所示。

2.2.1. 化学试剂

95% 吡虫啉 98% 噻虫胺购自上海源业生物科技有限公司, 乙腈($\geq 99.9\%$)购自瑞士 Sigma-Aldrich 公司, 甲酸($\geq 98\%$)购自荷兰 Gevaar 公司。本研究中使用的其他化学物质均为分析级。

2.2.2. 样品提取

- 1) 将所用待测样品水样通过注射器经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤待用。
- 2) 将所有土壤样品在冷冻干燥机中冻干并过 0.5 mm 的筛子, 准确称取 5 g, 加入约 3 mL 蒸馏水以优化萃取, 用 5 mL 乙腈在 50 mL 聚丙烯离心管(TRP, 瑞士)中提取涡旋一分钟并剧烈摇动 10 分钟。加入约 0.5 g 无水 NaCl 和 2 g 无水 MgSO_4 涡旋一分钟并剧烈摇动 10 分钟以除去水。然后将萃取剂以 3800 rpm

离心 10 分钟。用 $0.22 \mu\text{m}$ 注射器过滤器过滤提取剂，并转移到 $200 \mu\text{L}$ 小瓶中进行分析。

Table 1. Basic soil properties of the sampled land**表 1. 取样地土壤基本性质**

	土层深度(cm)	孔隙度(%)	容重($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	有机碳($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	pH	砂砾	粉粒	黏粒
裸地	0 - 10	0.54 ± 0.02	1.21 ± 0.05	6.05 ± 0.78	5.33 ± 0.42	5.85 ± 1.85	72.83 ± 8.52	14.85 ± 7.08
	10 - 20	0.50 ± 0.05	1.31 ± 0.16	5.35 ± 0.40	5.15 ± 0.28	9.81 ± 1.30	81.17 ± 6.01	9.02 ± 6.79
	20 - 30	0.50 ± 0.02	1.31 ± 0.07	5.32 ± 0.52	5.28 ± 0.24	10.05 ± 0.43	86.12 ± 0.35	3.83 ± 0.73
芭茅	0 - 10	0.46 ± 0.01	1.43 ± 0.03	12.95 ± 0.99	6.29 ± 0.08	5.24 ± 2.53	54.40 ± 27.48	33.22 ± 27.83
	10 - 20	0.45 ± 0.01	1.46 ± 0.03	10.98 ± 1.30	6.00 ± 0.31	4.13 ± 0.98	49.14 ± 19.52	44.31 ± 18.84
	20 - 30	0.43 ± 0.03	1.50 ± 0.09	7.59 ± 1.34	5.54 ± 0.60	5.13 ± 0.86	62.64 ± 7.45	30.61 ± 6.96
中华	0 - 10	0.47 ± 0.02	1.41 ± 0.04	9.38 ± 0.48	6.38 ± 0.06	4.37 ± 0.73	65.42 ± 21.78	29.79 ± 21.90
	10 - 20	0.49 ± 0.02	1.35 ± 0.05	5.66 ± 0.91	6.23 ± 0.06	4.81 ± 0.51	85.55 ± 2.63	9.56 ± 2.45
	20 - 30	0.50 ± 0.01	1.32 ± 0.02	3.59 ± 0.43	6.21 ± 0.12	4.15 ± 0.97	61.25 ± 22.81	17.83 ± 13.14
假俭	0 - 10	0.47 ± 0.02	1.40 ± 0.06	15.80 ± 1.32	6.52 ± 0.04	5.33 ± 1.95	84.87 ± 1.84	9.64 ± 3.65
	10 - 20	0.48 ± 0.02	1.39 ± 0.06	10.37 ± 1.53	6.67 ± 0.11	8.07 ± 0.83	85.41 ± 1.41	5.93 ± 0.56
	20 - 30	0.49 ± 0.03	1.35 ± 0.07	6.00 ± 0.87	6.32 ± 0.04	5.39 ± 0.74	90.00 ± 0.65	4.46 ± 0.46

2.2.3. LC-MS/MS

使用高效液相色谱串联质谱联用仪 Waters XEVO-TQ-S，色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C18，长度 50 mm，直径 2.1 mm，粒径 $1.7 \mu\text{m}$ 。流动相 A 为色谱纯的乙腈，流动相 B 为 0.1% 甲酸水溶液；流动相采用梯度模式：0~0.5 min 保持流动相 A 为 4%，0.5~2.5 min 流动相 A 由 4% 增加至 90%，2.5~3.5 min 保持流动相 A 为 90%，3.5~3.6 min 流动相 A 由 90% 降低至 4%，3.6~5.5 min 保持流动相 A 为 4%；进样体积为 $1 \mu\text{l}$ ；柱温为 40°C 。多离子反应监测(MRM)模式扫描；电子喷雾正离子源(ESI+)；毛细管电压为 2500 V；离子源温度为 150°C ；脱溶剂温度为 450°C ；气体流速为 1000 LH/h，两种化合物的质谱参数见表 2。

Table 2. The mass spectrum parameters of the two compounds**表 2. 两种化合物的质谱参数表**

化合物	电离模式	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压(V)	碰撞能量	保留时间(s)
吡虫啉	正离子	256	175.1; 209.2	34	20; 15	0.08
噻虫胺	正离子	250	132; 169	24	18; 12	0.08

2.2.4. 质量控制

通过方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样和样品平行样等。吡虫啉，噻虫胺在土样中的回收率分别为 98%~108%，93%~97%。吡虫啉，噻虫胺在水样中回收率分别为 89%~106%，74%~98%。吡虫啉在土壤样品中方法检出限为 $0.003 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在水溶液中方法检出限为 $0.002 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ；噻虫胺在土壤样品中方法检出限为 $0.002 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在水溶液中方法检出限为 $0.001 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

3. 结果与讨论

3.1. 土壤径流过程中地表径流变化

3.1.1. 土壤地表径流量变化

始流后土壤地表径流流量随时间的变化如图 1 所示。实验结果显示，在有植被覆盖的实验区域地表

径流量大大减少，其中假俭草覆盖下的实验区域内产流最少。一方面植被地上部分对降雨产生的径流产生阻拦作用，使得更多的地表径流向下入渗，减少了地表径流量；另一方面植被的根系埋藏地下，在土壤中产生大量孔隙，有利于地表径流的入渗。植被垂直结构中不同层次均有截留降雨和减缓径流的作用，这与植被覆盖结构对坡面产流产沙影响的研究结果相类似[12]。

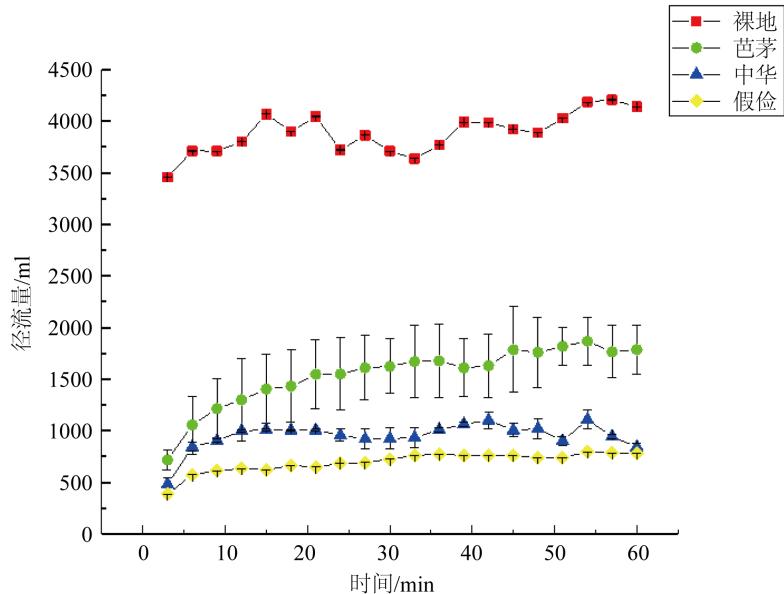


Figure 1. The change of surface runoff flow with time after the initial flow

图 1. 始流后地表径流流量随时间的变化

3.1.2. 土壤地表径流泥沙量变化

始流后地表径流中泥沙量随时间的变化如图 2 所示，始流后地表径流只能走地面分散疏松的泥沙颗粒，随着降雨的不断进行，雨滴直接打击地面，使土体分散，并分离出细小颗粒被地表径流携带，地表径流中泥沙含量增加。而植被覆盖下的实验区域基本上保持稳定，一方面植被地上部分阻挡了大部分雨滴对地面的直接打击，拦截了部分泥沙的运移；另一方面由于植被覆盖实验区域地表径流量远小于裸地实验区域，径流作为搬运土壤颗粒的主要载体，径流搬运能力降低直接导致了侵蚀量减小，这与泥沙搬运机制的研究结果是一致的[13]。

3.2. 土壤径流过程中新烟碱农药浓度变化

裸地和三种覆盖下的新烟碱农药浓度的输出均呈现先下降后平缓的趋势，地表径流中新烟碱农药浓度在始流 0~10 min 最高，随着降雨的进行，新烟碱农药浓度呈明显的下降趋势，在始流 30 min 左右新烟碱农药浓度达到稳定状态。如图 3 所示，在假俭草覆盖下和中华结缕草覆盖下的吡虫啉浓度在始流阶段高于裸地，这是因为有部分残留在植物地上部分的吡虫啉在降雨的冲刷下进入地表径流，增大了径流中的吡虫啉浓度。而在植被覆盖下的噻虫胺浓度小于裸地，这主要是因为土壤对噻虫胺吸附能力随有机质含量的增加而增强[14]，覆盖下的土壤中由于植物的作用，有机质含量明显高于裸地，使得大部分噻虫胺被吸附在土壤有机质中，从而使进入径流中的噻虫胺浓度减少。

始流后植被覆盖下吡虫啉浓度均高于噻虫胺浓度，这主要是由于吡虫啉亲水性强易随径流运动[15]，如图 4 所示，单因素方差分析结果表明噻虫胺浓度与不同覆盖下有机碳含量显著相关($p < 0.05$)，大部分

噻虫胺吸附在土壤有机质中，进入地表径流中的浓度减少。在假俭草覆盖下吡虫啉和噻虫胺的起始浓度差与裸地进行比较，说明了有机质含量对噻虫胺吸附性有显著影响。

比较土壤地表径流泥沙量变化，通过分析发现新烟碱农药污染与输沙量呈线性正相关($p < 0.05$)。

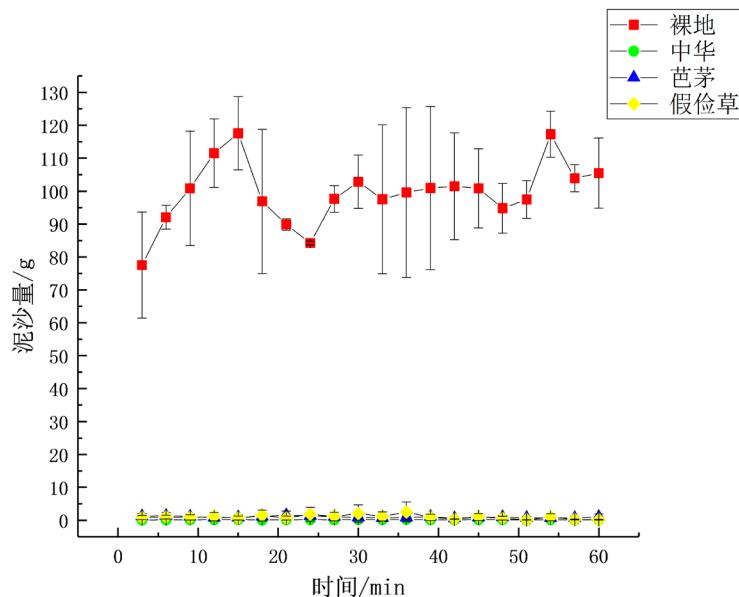


Figure 2. The change of sediment in surface runoff with time after the initial flow

图 2. 始流后地表径流中泥沙量随时间的变化

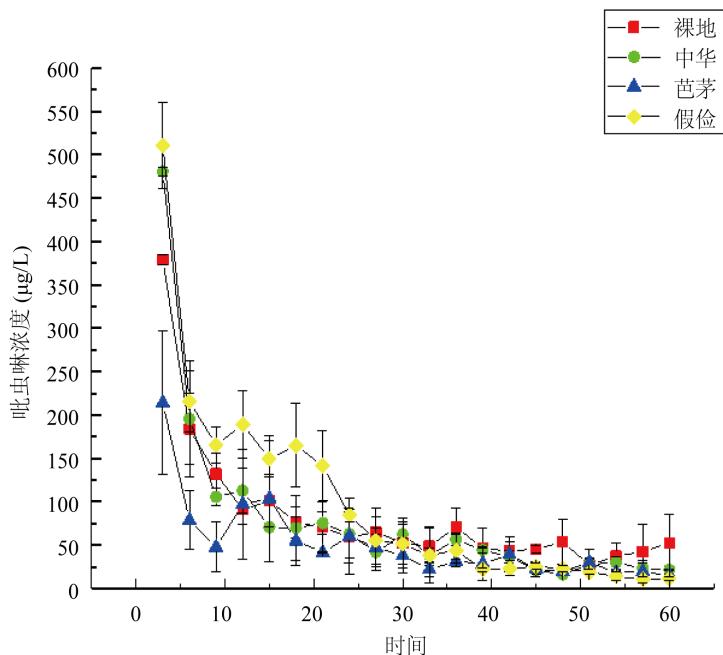


Figure 3. The imidacloprid concentration in surface runoff changing with time after the initial flow

图 3. 始流后地表径流中吡虫啉浓度随时间变化

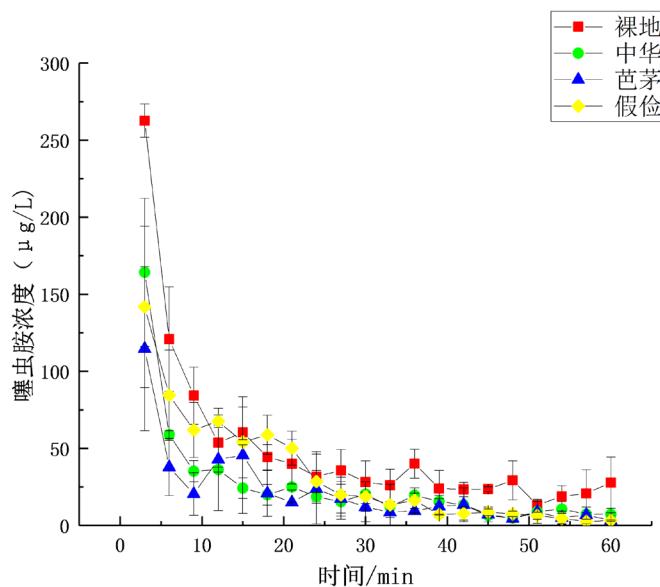


Figure 4. The concentration of thiamethoxam in surface runoff changing with time after the initial flow

图 4. 始流后地表径流中噻虫胺浓度随时间变化

3.3. 土壤中新烟碱农药残留特征

新烟碱农药在土壤中迁移主要有两种方式，一种是新烟碱农药分子在地表径流的输送作用下产生的横向迁移，另一种是新烟碱分子在重力作用下或水流的作用下下渗。如图 5 所示，5 个深度层次依次为 0~2 cm、2~5 cm、5~10 cm、10~20 cm、20~30 cm，由图 5 可知降雨前裸地条件下新烟碱农药主要集中在 0~2 cm 土层中，单因素方差分析结果表明土层深度对新烟碱农药浓度变化有显著影响。其中吡虫啉垂直移动较少主要为水平迁移，这主要是因为吡虫啉亲水性强易随径流运动[15]，如图 6 所示噻虫胺由于有机质的影响，除表层水平迁移较多，土壤中层(5~10 cm)残留浓度较稳定，垂直迁移较为显著。

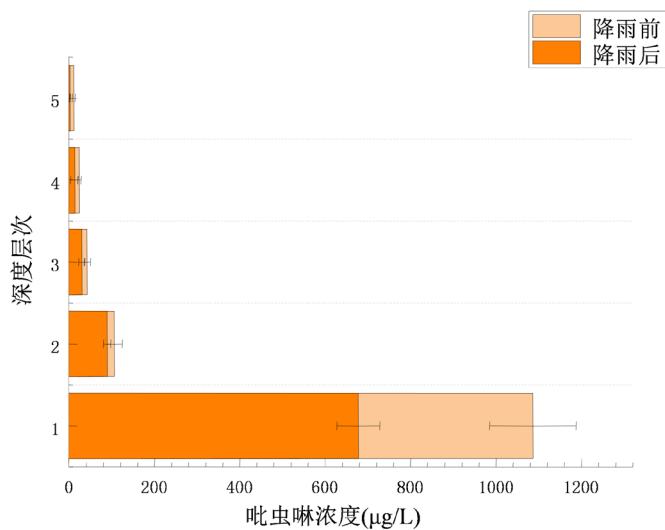


Figure 5. Imidacloprid concentration changes at different depths in bare land before and after rainfall

图 5. 降雨前后裸地不同深度下吡虫啉浓度变化

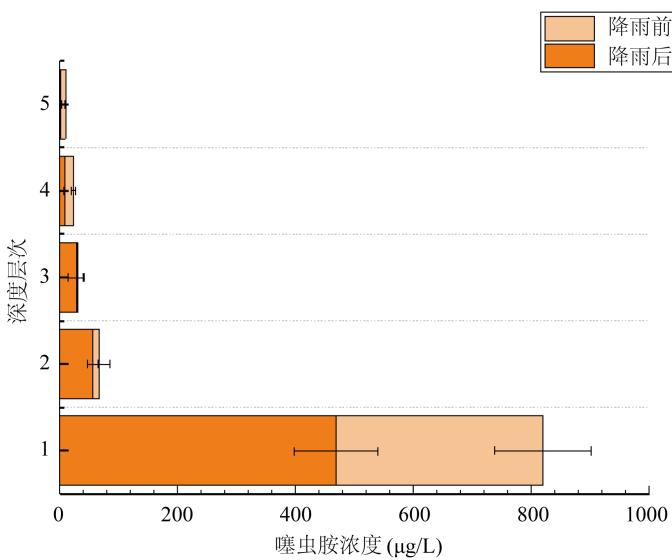


Figure 6. The change of thiamethoxam concentration in bare land at different depths before and after rainfall

图 6. 降雨前后裸地不同深度下噻虫胺浓度变化

4. 结论

- 1) 地表覆盖可大大减少地表径流的产生，通过垂直结构中不同层次的截留作用和地上部分阻拦径流增加入渗，其中假俭草作用最为明显。
- 2) 降雨过程中，新烟碱农药的迁移途径主要为地表径流和向下渗流，其中主要为地表径流，裸地和三种不同覆盖下的降雨后表层径流新烟碱农药浓度均呈现先下降后渐趋平缓的趋势，同时新烟碱农药污染与地表径流输沙量呈线性正相关($p < 0.05$)。因此在区域新烟碱类农药污染的控制中，减少土壤侵蚀程度可在一定程度上减少面源污染程度。
- 3) 对不同覆盖下地表径流的新烟碱农药迁移与有机碳含量显著相关($p < 0.05$)，其中噻虫胺最为明显，不仅表现在地表径流的迁移中，更表现在垂直的向下渗流中，这与新烟碱农药污染与地表径流输沙量呈线性正相关结论一致。
- 4) 新烟碱农药在不同土壤剖面层次中的变化特征不同，残留总量随土壤剖面深度增加而下降，峰值出现在0~2 cm，反映了新烟碱农药的垂直迁移规律，说明了有机碳对于土壤中新烟碱农药的影响，这与地表径流中新烟碱农药的迁移规律一致。因此，适当增加土壤有机碳含量可减少区域面源污染程度。

参考文献

- [1] 李田田, 郑珊珊, 王晶, 等. 新烟碱类农药的污染现状及转化行为研究进展[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(4): 9-21.
- [2] 王建军, 韩召军, 王荫长. 新烟碱类杀虫剂毒理学研究进展[J]. 植物保护学报, 2001, 28(2): 178-182.
- [3] 吴程琛. 新型新烟碱类农药对环境模式生物毒性效应的研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [4] Morrissey, C.A., Mineau, P., Devries, J.H., et al. (2015) Neonicotinoid Contamination of Global Surface Waters and Associated Risk to Aquatic Invertebrates: A Review. *Environment International*, **74**, 291-303.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.024>
- [5] Sánchez-Bayo, F. and Hyne, R.V. (2014) Detection and Analysis of Neonicotinoids in River Waters—Development of a Passive Sampler for Three Commonly Used Insecticides. *Chemosphere*, **99**, 143-151.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.051>
- [6] Zhang, P., Ren, C., Sun, H., et al. (2018) Sorption, Desorption and Degradation of Neonicotinoids in Four Agricultural

- Soils and Their Effects on Soil Microorganisms. *Science of the Total Environment*, **615**, 59-69.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.097>
- [7] Singh, N.S., Mukherjee, I., Das, S.K., et al. (2018) Leaching of Clothianidin in Two Different Indian Soils: Effect of Organic Amendment. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **100**, 553-559.
<https://doi.org/10.1007/s00128-018-2290-z>
- [8] Mária, M., Orsolya, K., Béla, D., et al. (2016) Study on Soil Mobility of Two Neonicotinoid Insecticides. *Journal of Chemistry*, **2016**, Article ID: 4546584. <https://doi.org/10.1155/2016/4546584>
- [9] Radolinski, J., Wu, J., Xia, K., et al. (2018) Transport of a Neonicotinoid Pesticide, Thiamethoxam, from Artificial Seed Coatings. *Science of the Total Environment*, **618**, 561-568. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.031>
- [10] Anderson, J.C., Dubetz, C. and Palace, V.P. (2015) Neonicotinoids in the Canadian Aquatic Environment: A Literature Review on Current Use Products with a Focus on Fate, Exposure, and Biological Effects. *Science of the Total Environment*, **505**, 409-422. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.090>
- [11] 郝淑英, 刘蝴蝶, 牛俊玲. 黄土高原区果园生草覆盖对土壤物理性状、水分及产量的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2003(1): 25-27.
- [12] 杨春霞, 姚文艺, 肖培青, 等. 植被覆盖结构对坡面产流产沙的影响及调控机制分析[J]. 水利学报, 2019, 50(9): 1078-1085.
- [13] 王玲. 陡坡地水蚀过程与泥沙搬运机制[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院教育部水土保持与生态环境研究中心, 2016.
- [14] 吴文铸, 郭敏, 孔德洋, 等. 噻虫胺在土壤中的吸附和淋溶特性[J]. 环境化学, 2012, 31(11): 1730-1735.
- [15] 何丽芝, 张小凯, 吴慧明, 等. 生物质炭及老化过程对土壤吸附吡虫啉的影响[J]. 环境科学学报, 2015, 35(2): 535-540.