

李本措,塔林葛娃,李月梅,等. 青海高原东部设施农业区土壤氮素时空累积及淋失风险评价[J]. 江苏农业科学,2019,47(3):244-249.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.03.058

青海高原东部设施农业区土壤氮素时空累积及淋失风险评价

李本措¹, 塔林葛娃^{2,3}, 李月梅^{2,3}, 李凤桐^{2,3}

(1. 青海大学,青海西宁 810016; 2. 青海大学农林科学院,青海西宁 810016; 3. 农业部西宁农业环境科学观测实验站,青海西宁 810016)

摘要:为研究青海省东部设施农业区土壤氮素的时空累积特点,分别分层采集互助县、平安区、乐都区、民和回族土族自治县 4 个典型设施农业(县)区 34 个 1 m 土体剖面样本,研究了不同种植年限条件下土壤硝态氮、铵态氮及全氮含量的空间分布和累积特点,并根据土壤中硝态氮残留进行淋失风险等级评价。结果表明:随着设施农业栽培年限的增加,土壤中氮素含量呈逐渐累积态势,尤其在连续种植 15~20 年后,1 m 土体中土壤硝态氮、铵态氮及全氮含量达到最大值,分别为 417.55 kg/hm²、40.98 kg/hm²、9.35 t/hm²。不同种植年限下土壤硝态氮、铵态氮和全氮含量的剖面垂直分布规律相同,均随土层深度的增加呈下降趋势。随着种植年限的增加,设施农业土壤硝态氮残留量对环境风险不断增强,设施农业区连续种植 10~15、15~20 年,残留风险达到强度潜在污染等级,将会威胁地下水环境安全。

关键词:青海高原;设施农业区;硝态氮;种植年限;风险等级

中图分类号:S153.6⁺1;X523

文献标志码:A

文章编号:1002-1302(2019)03-0244-05

长期以来,设施农业作为农业高度集约化的土地利用方式,已成为我国农民均衡膳食结构,实现农业增效农民增收以及推动地方社会效益的主要途径之一^[1]。设施栽培的典型特点是“高肥高水”,其生产过程中超量施用化肥等化学投入品问题非常突出,并已成为农业环境领域的研究热点^[2]。许多学者的研究表明,设施栽培条件下超量施用化肥和有机肥造成土壤中氮素累积加重^[3-4],导致土壤理化性质和肥力状况发生变化^[5],引起土壤养分富集、次生盐渍化、土壤酸化^[6]、土壤有效营养元素比例失衡^[1]等一系列问题。这些变化直接影响了肥料利用率、蔬菜品质和农产品质量安全,并且加剧了所在区域的生态环境风险^[7]。目前,青海省设施农业栽培面积达 6 935 hm²,东部农业区作为青海省的传统设施农业区,部分地区栽培历史在 20 年左右,该区域设施农业面积占全省的 69%,主要集中在互助、乐都、民和、平安 4 个县(区)。但至今对这一区域的设施农业区土壤氮素累积还缺乏系统的研究,针对这种现状,研究该区域土壤氮素动态演变,及时掌握土壤环境质量变化对蔬菜生产安全具有理论和现实意义。陈晓群等对宁夏设施蔬菜土壤硝态氮研究发现,在 0~30 cm 土壤剖面中,硝态氮含量高于相邻大田,且随种植年限的增加而增加,种植 8、15 年设施土壤硝态氮含量分别为大田的 8.2、9.3 倍^[8]。有学者曾对青海省海东市乐都区不同种植年限的设施土壤养分含量开展了部分研究^[9-10],研究发现设施农业区随着种植年限的增加,土壤硝态氮累积明显,不同土壤剖面硝态氮迁移现象比

较严重,但未从区域尺度开展氮素累积和污染风险等级评价工作。通过对设施蔬菜栽培土壤养分空间累积研究发现,大水漫灌易使硝态氮发生迁移淋溶损失^[11],对极干旱区设施菜地土壤硝态氮含量的分析表明,设施土壤硝态氮已严重污染地下水,地下水超标率高达 86.36%,将会污染地下水^[12]。此外,过量施氮也是设施农业地下水污染最主要的原因之一^[13],地表水污染中,氮素化肥占 50% 以上^[14],通过对京郊地区设施蔬菜施肥调查发现,农户习惯水肥管理下表观氮素损失量占总氮施入量的 82%^[15],存在严重环境污染风险。随着氮素对设施土壤环境和地下水环境污染威胁日趋凸显,建立各种方法来预测和评价氮素对环境的影响已成为国内外研究者关注的重点^[16-18]。有研究利用氮素平衡法对菜田氮素进行评价得出,凡是年施氮量超过 500 kg/hm²,而作物氮素吸收量与施氮量之比低于 40.0% 的地区,地下水硝酸盐含量基本上全部超标^[19]。土壤氮素主要以硝态氮形式淋溶损失,进入水体,带来地下水饮用安全问题,有学者通过对地下水硝态氮含量来表征氮素风险^[20];同时,土壤硝态氮残留量也可以作为评价氮素污染指标。有研究认为,硝态氮累计率超过 10% 适宜作为累计严重的界限^[21]。由此可见,设施农业区土壤氮素的累积与环境风险关系密切,但目前关于青海高原东部设施农业区的氮素时空累积及其淋失风险评价尚未见报道。因此,从改善区域生态环境、确保设施农业生产高效、优质发展的角度出发,本研究以典型的东部农业设施区不同种植年限土壤为研究对象,进一步揭示土壤氮素的时空累积与分布特点,通过科学的评价方法确定其风险等级,以期对青海高原设施农业区土壤合理利用和氮素科学管理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况及施肥情况

研究区位于青海省东部农业区,主要包括互助县、平安

收稿日期:2018-07-05

基金项目:青海省农牧厅科技计划(编号:2017-NM-032);青海省农林科学院青年创新基金(编号:2017-NKY-03)。

作者简介:李本措(1993—),女,青海大通人,硕士研究生,从事农业环境质量研究。Email:1360162886@qq.com。

通信作者:李月梅,硕士,副研究员,从事农业资源与环境研究。Email:yuemeili2002@hotmail.com。

区、乐都区、民和回族土族自治县,在北纬 36°30′~37°9′和东经 102°26′~103°04′之间,平均海拔 2 100~3 500 m,平均气温 5.8~9℃,无霜期 114~198 d,年降水量 292.2~477.4 mm,年蒸发量 1 235.6~1 613.8 mm,属于高原干旱半干旱大陆性气候,成土母质为黄土母质,土壤类型为栗钙土、灰钙土。设施栽培的主要作物为番茄、辣椒、草莓、人参果、红提等,该研究区内主要施用的肥料为尿素、磷酸二铵、过磷酸钙、复合肥,以及鸡粪、猪粪和羊粪等有机肥,施用高效氯氟菊酯、吡蚜酮、石硫合剂、百菌清等杀虫剂和杀菌剂(表 1)。

表 1 研究区设施蔬菜氮肥折纯量统计

种植年限 (年)	施肥情况	
	施氮量(kg/hm ²)	主要氮肥品种
≤3	1 662	睿泽复合肥、磷酸二铵、尿素
>3~5	1 896	撒可富复合肥、磷酸二铵、尿素
>5~10	2 184	史丹利复合肥、磷酸二铵、尿素
>10~15	2 340	金正大复合肥、磷酸二铵、尿素
>15~20	2 796	氨基酸水溶肥、磷酸二铵、尿素

1.2 采样与分析

2017 年 11 月,根据青海省农牧厅粮油处提供的百亩以上规模的设施基地信息,依据不同种植年限(表 1)进行土壤样品采集,共采集 34 个样点,其中互助县、平安区、乐都区、民和回族土族自治县采样点位数分别为 10、5、14、5 个,采样时用 GPS 进行样点定位,分别采集 0~100 cm 土壤剖面的分层土壤样品和容重样(图 1),采样深度分别为 0~20、20~40、40~60、60~80、80~100 cm,共采集 5 层。每一采样点的分层土样由 3 个剖面对应深度的土样混合而成,用四分法混合留取 1.5 kg,采集后的土样密封保存于聚乙烯自封袋中,标明采样信息,带回实验室 4℃低温保存。容重样用 100 cm³的环刀按对应土层人工采集,带回实验室用烘箱 105℃烘干称质量,计算得出土壤容重。采样时同步记录调查该样点的当季作物、轮作制度、施肥、田间管理等情况。

采集的新鲜土样过 2 mm 筛,混匀后称取 10.00 g,用 100 mL 2 mol/L KCL 浸提,振荡 1 h 后过滤,滤液用 AA3 型连续流动分析仪(德国 Bran + Luebbe 公司)测定硝态氮和铵态氮含量^[22],全氮含量采用凯氏定氮法测定,土壤容重采用环刀法测定^[23]。

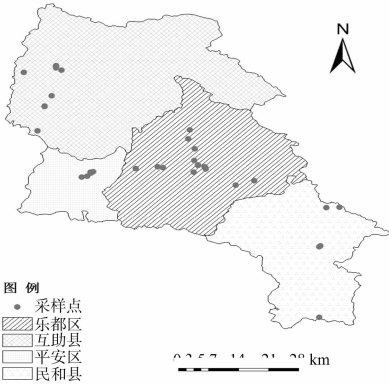


图1 青海高原东部设施农业区土壤样点分布

1.3 数据处理与分析

数据整理与图表制作采用 Excel 2007,土壤铵态氮、硝态

氮和全氮含量各指标数据异常值处理采用拉依达准则^[24],采用统计软件 SPSS 20.0 进行方差分析及显著性测验。

1.4 评价方法与标准

目前,大量的研究发现土壤中残留的硝态氮影响浅层地下水的安全,土壤硝态氮已成为研究土壤质量和环境风险的热点^[25~27]。因此,本研究将土壤硝态氮作为土壤累积风险评价指标,根据侯彦林等提出的设施农区硝态氮残留标准^[20,28],对本研究中不同种植年限的设施农区 1 m 土体内的土壤进行污染风险评价分级。

2 结果与分析

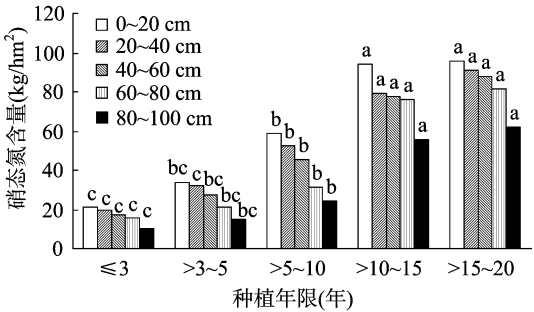
2.1 土壤硝态氮

青海高原东部设施农业区土壤经过长达 20 年的种植之后,土壤硝态氮随种植年限的增加而增加。本研究 1 m 土体中,≤3、3~5、5~10、10~15、15~20 年的硝态氮含量分别为 83.25、129.90、212.73、382.85、417.55 kg/hm²(图 2)。同时可以看出,设施农业建立初期,土壤硝态氮增加量较小,种植 3~5 年后,硝态氮在土壤中的累积明显,种植 5~10 年后,土壤硝态氮含量迅速增加,10~15 年硝态氮增加量最大,增幅为 44.43%。此外,当种植年限达到 10~15 年,其增加量逐渐达到稳定状态,并在 15~20 年达到最大值,累积速率为 19.66 kg/(hm²·年)。有研究者对青海省海东市乐都区不同种植年限日光温室土壤中氮素含量进行分析发现,随着栽培年限的增加,硝态氮含量呈增加的趋势,且在 1 m 的土壤剖面中,种植 22 年时硝态氮含量达到最高值^[10]。

不同种植年限下,土壤硝态氮含量的剖面垂直分布规律相同,硝态氮含量均随土层深度的增加呈下降趋势。青海高原不同年限设施农业区土壤硝态氮含量具有明显的层次性分布规律,均随土层深度的增加不断降低,即 0~20 cm>20~40 cm>40~60 cm>60~80 cm>80~100 cm。受氮素输入量影响,硝态氮多集中分布在 0~40 cm 土层中,该层硝态氮含量为 40.21~186.20 kg/hm²,平均含量为 115.44 kg/hm²。0~40 cm 土层的硝态氮含量占不同种植年限 1 m 土体中硝态氮总含量的 48.00%、51.00%、52.00%、45.00%、45.00%。设施农业种植 5~10 年与 10~15、15~20 年各土层之间的硝态氮含量差异显著(P<0.05)。受灌溉和施肥条件的影响,大量氮素剩余。种植 5~10 年,硝态氮含量在 60~80 cm 土层处迅速下降,而在 80~100 cm 土体中,种植年限达到 10~15 年,土壤硝态氮含量有严重累积的现象,15~20 年也有类似现象。杨慧等对不同年限日光温室土壤硝态氮和盐分累积特性的研究发现,在较深的土层中存在硝态氮累积峰,随种植年限的延长,峰值逐渐增大,出现的深度也逐渐加深^[29]。

2.2 土壤铵态氮

1 m 土体中,青海高原东部设施农业区土壤铵态氮含量依次是种植≤3 年>3~5 年>5~10 年>10~15 年>15~20 年,种植年限越久,土壤铵态氮累积量越大(图 3)。设施农业种植达到 5 年,土壤铵态氮含量迅速增加,1 m 土体中,种植 3~5、5~10、10~15、15~20 年较种植≤3 年分别增加 46.64、129.47、299.60、334.30 kg/hm²,增幅分别为 56.03%、155.52%、359.87%、401.55%。种植 5~10 年,1 m 土体中,铵态氮总含量增加到最大值,为 40.98 kg/hm²。不同类型的



图柱上方不同字母表示同一深度不同种植年限间差异显著性($P<0.05$)。下图同

图2 东部设施农业区不同种植年限的土壤硝态氮含量

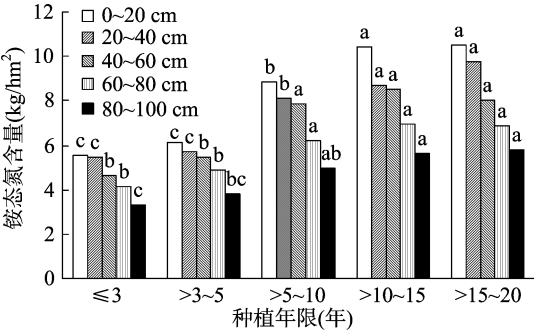


图3 东部设施农业区不同种植年限的土壤铵态氮含量

土壤中铵态氮含量变化趋势具有差异性,潘剑玲等对西藏高寒地区设施蔬菜土壤理化性质的分析发现,温室土壤铵态氮含量随种植年限的增加而增加,5 年达到其最大值^[30]。此外,有研究发现,设施蔬菜土壤铵态氮含量在土体中具有季节性变化,7—11 月铵态氮含量较大,而早春 1—3 月较小,其最大值出现在 9、11 月^[31]。本研究土样采集于 11 月,铵态氮含量处于全年最高时期,1 m 土体中其累积量为 23.00 ~ 41.00 kg/hm² 种植 15 ~ 20 年,累积量达到最大值,累积速率为 1.06 kg/(hm²·年),能够更好地反映氮素时空累积特征。

青海高原不同年限设施农业区土壤铵态氮含量具有较明显的层次性分布规律,其含量均随土壤深度的增加不断降低,即 0 ~ 20 cm > 20 ~ 40 cm > 40 ~ 60 cm > 60 ~ 80 cm > 80 ~ 100 cm;0 ~ 20、20 ~ 40、40 ~ 60、60 ~ 80、80 ~ 100 cm 土层的土壤铵态氮含量占 1 m 土体铵态氮总含量的比例分别是 25.00%、23.00%、21.00%、17.00%、14.00%。可见,设施农业中土壤铵态氮多分布在蔬菜根系较多的 0 ~ 40 cm 土层中。在 0 ~ 20、20 ~ 40 cm 土层中,种植年限为 5 ~ 10 年的土壤铵态氮含量与其他 4 个种植年限的土壤铵态氮含量均达到显著性差异水平($P<0.05$)。在 40 ~ 80 cm 土层中,种植年限为 5 ~ 10 年的土壤铵态氮含量仅与≤3、3 ~ 5 年达到显著性差异水平,且在 80 ~ 100 cm 土体中各年限之间的差异表现不明显。有研究表明,设施蔬菜土壤铵态氮具有较大的垂直空间变异性,作物种类、微生物种类、数量和活性、植物残体的分解都会影响氮素的动态和比例;另外,低 pH 值和缺氧的环境条件不利于铵态氮转化为硝态氮,因此,随着土壤深度的增加,铵态氮呈先降低后增加的趋势^[32]。

2.3 土壤全氮

由图 4 可知,青海高原东部设施农业区在长期栽培条件

下,设施农业土壤全氮含量逐年稳定增加,1 m 土体全氮总含量为 13.50 ~ 19.35 t/hm²,平均为 15.98 t/hm²。种植年限为 15 ~ 20 年时,全氮含量达到最大值,是种植年限为≤3 年的 1.43 倍;由此可以看出,1 m 土体中,相邻年限之间,15 ~ 20 年的土壤全氮含量比其他年限的增加量大,增加量为 2.53 t/hm²。不同农户的施肥和管理反映了全氮在土壤中累积的差异性,设施农业种植年限达到 5 ~ 6 年后,全氮含量趋于稳定状态,增加幅度逐渐减小^[6]。另外,受有机肥料与氮肥投入量、土壤生物、酶活性的影响,土壤全氮含量在种植 1 ~ 9 年之间迅速增加,而后 8 年其含量逐渐降低^[33-34]。

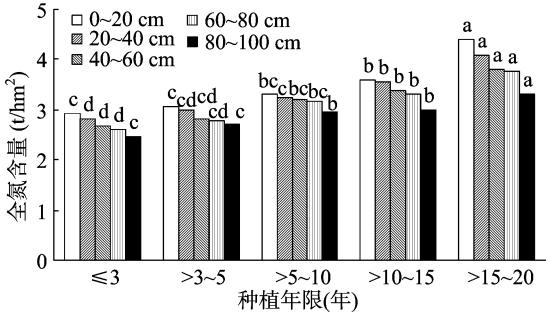


图4 东部设施农业区不同种植年限的土壤全氮变化

设施农业土壤全氮含量随土壤深度自上而下由高到低分布,各土层占不同年限设施土壤全氮平均含量分别为 21.65%、20.86%、19.84%、19.55%、18.10%。由此可见,在 0 ~ 40 cm 土层中设施农业土壤全氮含量较高,能为浅根性蔬菜提供充足的氮源。在相同土层中,各种种植年限之间存在不同的差异性,在 0 ~ 20 cm 土层中,15 ~ 20 年的全氮含量与其他年限之间差异显著,种植≤3 年与 3 ~ 5、5 ~ 10 年之间没有显著性差异。本研究表明,随着种植年限的增加,土壤全氮含量逐年增加,其中以耕层土壤的增幅最为明显,这与蔡红明的研究结果^[35]较为一致。

2.4 设施农业土壤硝态氮残留量评价

参照土壤硝态氮残留量影响地下水质量的潜在风险标准^[20]及菜地土壤硝态氮残留量为农田的 5 倍标准^[28],对青海高原东部设施农业区 1 m 土体中硝态氮残留量进行评估、分级。由表 2 可知,设施农业种植 3 ~ 5 年,土壤硝态氮残留量对地下水存在潜在污染风险,且随着年限的逐渐增加,风险等级不断增加。设施农业种植 10 年以上,土壤硝态氮残留已强度影响地下水安全。通过调查发现,本研究中种植 10 ~ 15 年,设施农业投入总纯氮量为 2 340 kg/hm²,已远远超过蔬菜所需氮素含量。肥大水勤,容易导致土壤硝态氮大量累积,土壤硝态氮环境性风险在于硝态氮能够通过土壤水进入地下水体,通过食物链进入人体,危害人体健康^[36]。

表 2 东部设施农业区土壤硝态氮淋失风险等级

1 m 土体内硝态氮残留评价标准 (kg/hm ²)	种植年限 (年)	1 m 土体内硝态氮残留量 (kg/hm ²)	风险等级
75 ~ 150	≤3	83.25	轻度潜在污染
	>3 ~ 5	129.90	轻度潜在污染
150 ~ 225	>5 ~ 10	212.73	中度潜在污染
>225	>10 ~ 15	382.85	强度潜在污染
	>15 ~ 20	417.55	强度潜在污染

3 讨论

氮素非常活跃,能够在不同生物圈中进行交换,且土壤中不同类型氮素之间可以相互转化,铵态氮和有机氮都可以转化为硝态氮,由于土壤胶体对硝酸根吸附性差,硝态氮易随灌溉水发生淋溶迁移,成为氮素淋溶损失的主要组成成分^[37]。设施栽培条件下种植的大多数是喜氮作物,特别是喜硝态氮的作物^[38-39],大量的氮肥使设施作物速生、高产,获得最大经济效益的同时也加剧了农业面源污染^[40]。

在青海高原东部设施农业区,随着种植年限的增加,不同类型土壤氮素均表现出增加的趋势,说明大量长期地施用氮肥与土壤氮素的累积密切相关^[41-43];但也有一些研究表明,当设施农业种植达到一定年限时,土壤氮素含量呈先增加后降低的趋势^[44],其主要原因与土壤微生物作用、土壤酶的活性^[45]以及设施农业管理方式有关^[46]。

本研究发现,在1 m土体中,种植年限达到15~20年,土壤氮素含量达到最大值:硝态氮含量为417.55 kg/hm²、铵态氮含量为40.98 kg/hm²、全氮含量为19.35 t/hm²。刘庆芳等通过对乐都设施蔬菜土壤养分研究得出,乐都区种植22年,硝态氮含量达到最高,为609.065 mg/kg^[9],由此可见,不合理的施肥方式仍会降低土壤质量,造成土壤肥力障碍。与本研究结论不同,有研究指出,由田间栽培改为设施蔬菜保护地后,蔬菜生产高度集约化,复种指数加大,增加了氮肥的投入;因此,设施栽培初期,土壤生态环境较好,种植6~8年以后,土壤养分富集严重^[47],并且多年设施农业区相对于新建种植区土壤氮素污染程度较大^[48]。本研究区土壤类型为栗钙土,种植15~20年,设施农业硝态氮、铵态氮和全氮含量达到最大值。而属黄棕壤、黄褐土的汉中地区在种植5年后,设施农业土壤全氮和硝态氮含量均出现最大值,分别为1.16 g/kg、246.66 mg/kg^[49]。同样,青岛地区的设施菜田土壤在种植7~9年,土壤硝态氮出现最大的累积值^[50]。山东聊城设施菜田种植10年,硝态氮含量最大,当种植年限达到13年,铵态氮含量达到最大值^[51],可以说成土母质、土壤类型、蔬菜种植管理方式及施氮量的差异性^[52-53]影响设施蔬菜土壤理化性质。杨治平等对土壤剖面硝态氮研究发现,硝态氮的累积是全剖面性的,不仅在表层的聚集含量很高,而且在土壤剖面会发生迁移,随着灌溉次数的增加,下层土壤硝态氮比例也会增加^[54-55]。有研究指出,长期大量施肥情况下,在100~180 cm土层之间具有明显的硝态氮累积现象,其中140 cm处出现累积峰^[56]。受不同土壤性质的影响,蔬菜栽培土壤硝态氮在80~100 cm层严重累积,有继续向下淋溶的可能^[57],本研究中虽未出现明显累积峰,但通过对不同深度的土壤剖面硝态氮分布的研究发现,在80~100 cm土体中,硝态氮含量仍较高,种植10~15年其累积现象严重,15~20年也有类似情况。

目前,有关于设施农业土壤氮素淋失风险等级评价的研究比较少,但许多研究已表明,地下水和蔬菜中硝酸盐超标与土壤氮素累积及肥料施用等有关^[58-59]。张维理等以施氮量作为菜田种植体系中的评价指标,发现凡是年施氮量超过500 kg/hm²,而作物氮素吸收量与施氮量之比低于40.0%的地区,地下水硝酸盐含量基本上全部超标^[19]。也有研究认

为,硝态氮残留量可作对评价施肥影响地下水质的潜在标准^[21]。因此,本研究针对青海高原东部农业区1 m土体中硝态氮残留量作为指标,以准确评价长期设施栽培对土壤生态和环境淋失风险的影响。青海高原东部设施农业区种植超过10年,1 m土层硝态氮累积量>225 kg/hm²,土壤硝态氮淋失风险等级达到强度潜在风险,该年氮肥施入量为2340 kg/hm²,已远超过500 kg/hm²;由此可见,东部设施农业区土壤氮素存在严重淋失风险,会增加浅层地下水污染的可能性,最终影响设施农业可持续利用与健康发展。

4 结论

随种植年限的增加,东部设施农业区土壤氮素呈显著增加趋势。种植10~15、15~20年,铵态氮和硝态氮含量增加趋于稳定状态,土壤铵态氮含量未明显增加。且种植年限达到15~20年时,土壤氮素含量达到最大值,这主要与蔬菜栽培过程中农户大量施用氮肥有关。

东部设施农业区土壤氮素沿土壤深度自上而下由高到低分布,同一土层不同年限之间土壤氮素含量存在明显的差异性。各土层(每层20 cm)种植5~10、10~15年之间,铵态氮和硝态氮含量差异均达到显著性水平,而10~15、15~20年,土壤全氮含量差异性显著。氮素分布于整个土壤剖面中,在80~100 cm土层中土壤硝态氮含量仍较高,说明随着灌溉次数和施肥量的增加,设施农业土壤硝态氮已淋溶下渗至土壤深层,增加了浅层地下水污染风险。

针对土壤硝态氮淋失风险的评价,直观反映了东部设施农业区土壤硝态氮对地下水潜在污染情况,种植5~10年,风险等级为中度潜在污染;当种植10~15、15~20年,污染程度达到强度潜在污染。因此,设施蔬菜生产中控制氮肥使用量、改善施肥技术,既有利于满足蔬菜的需要,又有利于减少硝态氮污染的趋势。

参考文献:

- [1] 李艾芬,章明奎. 浙江平原不同种植年限蔬菜土壤氮磷的积累及环境风险评价[J]. 农业环境科学学报,2010,29(1):122-127.
- [2] 刘伟,武美燕,胡学玉,等. 设施栽培地土壤富营养化及其潜在的环境影响[J]. 环境科学与技术,2011,34(5):20-23.
- [3] 李世清,李生秀. 半干旱地区农田生态系统中硝态氮的淋失[J]. 应用生态学报,2000,11(2):240-242.
- [4] 巨晓棠,张福锁. 中国北方土壤硝态氮的累积及其对环境的影响[J]. 生态环境,2003,12(1):24-28.
- [5] 史春余,张夫道,张俊清,等. 长期施肥条件下设施蔬菜地土壤养分变化研究[J]. 植物营养与肥料学报,2003,9(4):437-441.
- [6] 贺小琴,张永清,闫姣,等. 离石区不同种植年限大棚土壤养分累积特征[J]. 农学学报,2014,4(8):43-47.
- [7] 黄东风,邱孝煌,李卫华,等. 福州市郊菜地氮磷面源污染现状分析与评价[J]. 农业环境科学学报,2009,28(6):1191-1199.
- [8] 陈晓群,姚军,朱文清,等. 设施蔬菜地土壤硝态氮的变化及其对环境的影响[J]. 宁夏农林科技,2004(5):4-5.
- [9] 刘庆芳,吕家珑,李松龄,等. 不同种植年限蔬菜大棚土壤中硝态氮时空变异研究[J]. 干旱地区农业研究,2011,29(2):159-163.

- [10]王艳萍,吕家珑,刘占平,等. 不同年限日光温室土壤中有机和氮素变化动态研究[J]. 湖北农业科学,2011,50(17):3501-3502.
- [11]周建斌,翟丙年,陈竹君,等. 设施栽培菜地土壤养分的空间累积及其潜在的环境效应[J]. 农业环境科学学报,2004,23(2):332-335.
- [12]周光涛,田长彦. 极度干旱区设施蔬菜地土壤硝态氮的分布特征[J]. 干旱区资源与环境,2011,25(4):189-192.
- [13]王平,田长彦,赵振勇,等. 新疆新和县郊区菜地硝态氮的淋洗调查[J]. 干旱区研究,2004,21(1):64-66.
- [14]朱荫涓. 施肥与地面水富营养化[C]//施肥与环境学术讨论会论文集. 北京:中国农业科学技术出版社,1994:40-44.
- [15]Guo R Y, Nendel C, Rahn C, et al. Tracking nitrogen losses in a greenhouse crop rotation experiment in North China using the EU-Rotate-N simulation model[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(6):2218-2229.
- [16]章卫,石先罗,胡红亮,等. 基于小流域农业面源污染氮磷负荷评价方法的研究[J]. 江西科学,2016,34(3):328-331,378.
- [17]戴照福,王继增,程炯,等. 流溪河流域菜地土壤磷素特征及流失风险分析[J]. 广东农业科学,2006,4(32):82-84.
- [18]许丽娟. 三种数学方法在菜田土壤及水环境污染评价中的应用研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2008:2-30.
- [19]张维理,田哲旭,张宁,等. 我国北方农用氮肥造成地下水硝酸盐污染的调查[J]. 植物营养与肥料学报,1995,1(2):80-87.
- [20]侯彦林,李红英,周永娟,等. 中国农田氮面源污染研究:II 污染评价指标体系的初步制定[J]. 农业环境科学学报,2008,27(4):1277-1282.
- [21]党廷辉,郭胜利,郝明德. 黄土旱塬长期施肥下硝态氮深层积累的定量研究[J]. 水土保持研究,2003,10(1):58-60.
- [22]鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社,2000:25-110.
- [23]鲁如坤. 土壤农化分析方法[M]. 北京:中国农业科学技术出版社,2000:90-210.
- [24]张敏,袁辉. 拉依达(PauTa)准则与异常值剔除[J]. 郑州工业大学学报,1997,18(1):85-87.
- [25]Kanwar R S, Kumar A, Baker D. Number of samples required for the estimation of stimation of tresidual soil nitrate-nitrogen: a risk based analysis[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1998, 107(1/2/3/4):163-174.
- [26]Molen D T V D, Breeuwsma A, Boers P C M. Agricultural nutrient losses to surface water in the Netherlands: impact, strategies, and perspectives[J]. Journal of Environmental Quality, 1998, 27(1):4-11.
- [27]Bechmann M, Stålnacke P, Kværnø S, et al. Integrated tool for risk assessment in agricultural management of soil erosion and losses of phosphorus and nitrogen[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(2):749-759.
- [28]王朝辉,宗志强,李生秀,等. 蔬菜的硝态氮累积及菜地土壤的硝态氮残留[J]. 环境科学,2002,23(3):79-83.
- [29]杨慧,谷丰,杜太生. 不同年限日光温室土壤硝态氮和盐分累积特性研究[J]. 中国农学通报,2014,30(2):240-247.
- [30]潘剑玲,代万安,王喜明,等. 西藏高寒地区不同年限设施蔬菜土壤理化性质变化及与农田、草地土壤的对比分析[J]. 土壤通报,2013,44(4):912-917.
- [31]赵小宁. 蔬菜大棚的土壤质量研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2006:4-12.
- [32]杨红,徐唱唱,曹丽花,等. 米林县不同种植年限蔬菜大棚土壤pH和无机氮变化特征研究[J]. 农业环境科学学报,2016,35(12):2397-2404.
- [33]孙文春,贺婧,马晓燕. 银川市兴庆区不同种植年限设施蔬菜土壤养分变化规律研究[J]. 江苏农业科学,2011(1):414-416.
- [34]万欣,董元华,王辉,等. 不同种植年限番茄大棚土壤理化性质的演变①——以山东海阳地区为例[J]. 土壤,2013,45(3):477-482.
- [35]蔡红明. 陕西日光温室系统养分平衡与土壤养分累积状况研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2015:2-8.
- [36]王磊. 地下水中硝酸盐氮污染源解析——以沈阳浑河傍河区为例[D]. 北京:中国地质大学,2016:2-5.
- [37]吕丽红. 半干旱半湿润地区土壤剖面中硝态氮累积的研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2004:3-9.
- [38]王翠红,黄启为,张杨珠,等. 露天蔬菜基地蔬菜-土壤-地下水硝酸盐污染状况评价[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版),2004,30(4):375-376.
- [39]赵英男,李博文,马理,等. 大棚萝卜菜田土壤理化性质及相关酶活性特征[J]. 江苏农业科学,2016,44(9):486-491.
- [40]刘兆辉,江丽华,张文君,等. 山东省设施蔬菜施肥量演变及土壤养分变化规律[J]. 土壤学报,2008,45(2):296-303.
- [41]井永苹,李彦,薄录吉,等. 不同种植年限设施菜地土壤养分、重金属含量变化及主导污染因子解析[J]. 山东农业科学,2016,48(4):66-71.
- [42]高新昊,张英鹏,刘兆辉,等. 种植年限对寿光设施大棚土壤生态环境的影响[J]. 生态学报,2015,35(5):1452-1459.
- [43]唐海滨. 山东寿光蔬菜大棚土壤性质变化规律研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2011:2-13.
- [44]王辉,董元华,李德成,等. 不同种植年限大棚蔬菜地土壤养分状况研究[J]. 土壤,2005,37(4):460-464.
- [45]唐冬,毛亮,支月娥,等. 上海市郊设施大棚次生盐渍化土壤盐分含量调查及典型对应分析[J]. 环境科学,2014,35(12):4705-4711.
- [46]曾希柏,白玲玉,苏世鸣,等. 山东寿光不同种植年限设施土壤的酸化与盐渍化[J]. 生态学报,2010,30(7):1853-1859.
- [47]董艳,董坤,鲁耀,等. 设施栽培对土壤化学性质及微生物区系的影响[J]. 云南农业大学学报,2009,24(3):419-423.
- [48]高佳佳. 新建日光温室土壤养分累积特征及施肥效应[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2012:3-12.
- [49]熊汉琴,王朝辉,宰松梅. 种植年限对蔬菜大棚土壤肥力的影响[J]. 水土保持研究,2007,14(3):138-139.
- [50]曹文超,张运龙,严正娟,等. 种植年限对设施菜田土壤pH及养分积累的影响[J]. 中国蔬菜,2012(18):134-141.
- [51]张菊,董杰,邓焕广,等. 山东聊城不同种植年限蔬菜大棚土壤理化性质的演变[J]. 土壤通报,2016,47(5):1119-1125.
- [52]焦闪闪. 基于GIS技术的福建省耕地耕层土壤氮素富集与生态风险评价[D]. 福州:福建农林大学,2016:2-18.
- [53]王淑芳,王效科,欧阳志云. 密云水库上游流域土壤有机碳和全氮密度影响因素研究[J]. 环境科学,2012,33(3):946-952.
- [54]杨治平,张建杰,张强,等. 山西省保护地蔬菜长期施肥对土壤环境质量的影响[J]. 农业环境科学学报,2007,26(2):667-671.
- [55]叶优良,李隆,张福锁,等. 灌溉对大麦/玉米带田土壤硝态氮

汤 涛,张昌朋,吴 珉,等. 异噁唑草酮水解及在水中的光解[J]. 江苏农业科学,2019,47(3):249-252.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.03.059

异噁唑草酮水解及在水中的光解

汤 涛,张昌朋,吴 珉,许振岚,赵 华,赵学平

(浙江省农业科学院农产品质量标准研究所/省部共建国家重点实验室培育基地/浙江省植物有害生物防控重点实验室/
农业部农药残留检测重点实验室,浙江杭州 310021)

摘要:实验室条件下,采用高效液相色谱研究了异噁唑草酮水解和在水中的光解动态特性,结果表明,异噁唑草酮在碱性缓冲液中水解最快,在酸性缓冲液中水解最慢,其水解速率随着温度的升高而加快,温度效应系数和活化能均是在碱性缓冲液中最低。在 pH 值分别为 4、7、9 的缓冲液中,25 ℃ 时异噁唑草酮的水解半衰期分别为 150.70、82.50、3.90 h,50 ℃ 时的水解半衰期分别为 19.40、4.10、0.75 h,根据我国农药登记试验水解等级划分标准,异噁唑草酮属于易水解农药。在 25 ℃,光照度为 3 350 lx 以及紫外强度为 58.8 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 条件下,异噁唑草酮在水中的光解半衰期为 6.4 h,根据我国农药登记试验的光解特性等级划分标准,异噁唑草酮属于中等光解类农药。

关键词:异噁唑草酮;水解;光解;高效液相色谱

中图分类号: TQ457.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)03-0249-04

异噁唑草酮(isoxaflutole),化学名称为 5-环丙基-1,2-噁唑-4-基酮,是罗纳-普朗克公司 1992 年发现、现由拜耳作物科学公司生产和销售的异噁唑类除草剂^[1],其结构式见图 1。异噁唑草酮为对羟基苯基丙酮酸双氧化酶抑制剂,其在植株和土壤中可快速代谢并打开异噁唑环形成二酮腈,从而发挥除草作用,被广泛应用于去除玉米、甜菜、甘蔗等旱作物田中的杂草,土壤处理也可以有效防除一年生禾本科杂草如稗草、狗尾草和其他阔叶杂草等^[2]。异噁唑草酮对鸟类、蜜蜂和鱼类等表现出较低和中等毒性,但对水中甲壳类生物则表现出较高的毒性^[3]。目前,对异噁唑草酮的研究主要集中于防治效果、检测方法和在土壤中的降解吸附等方面^[4-6],有关其在水中的水解和光解研究却很少。农药的水解及光解性能与其在环境中的持久性密切相关,是影响农药在环境中归宿的重要因素之一,也是评价农药在水体中滞留性的重要指标。因此本研究采用室内模拟方法,对异噁唑草酮光解和水解的影响因素进行了研究,旨在为异噁唑草酮的合理使用和环境安全性评价提供科学依据。

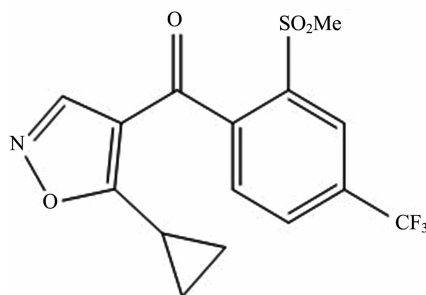


图1 异噁唑草酮的结构式

1 材料与方法

1.1 药剂及试剂

异噁唑草酮(isoxaflutole)标准品(纯度为 98.6%,百灵威科技有限公司)、异噁唑草酮原药(纯度为 96%,上虞颖泰精细化工有限公司)、色谱纯乙腈、分析纯乙腈、分析纯乙酸乙酯、超纯水、蒸馏水(pH 值为 7.2)。超纯水和色谱纯乙腈过 0.45 μm 滤膜后使用。

标准溶液配制:准确称取(5.10 ± 0.01) mg 异噁唑草酮标准品,用乙腈溶解并定容至 10 mL,得到质量浓度为 5.03 × 10² mg/L 的标准溶液。

工作溶液配制:准确称取(104.2 ± 0.01) mg 异噁唑草酮原药,用 10.0 mL 乙腈溶解,再用蒸馏水定容于 100 mL 容量瓶中,得到质量浓度为 1.00 × 10³ mg/L 的工作溶液。

pH 值为 4 的缓冲溶液配制方法为量取 0.1 mol/L 邻苯二甲酸氢钾溶液 500.0 mL,加入 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液

收稿日期:2018-08-08

基金项目:国家自然科学基金(编号:31501668);浙江省植物有害生物防控重点实验室开放课题(编号:2010DS700124-KF1706)。

作者简介:汤 涛(1980—),男,黑龙江佳木斯人,博士,助理研究员,研究方向为农药等化学品的环境安全评价。Tel:(0571)86401292;E-mail:tangtao80@126.com。

通信作者:赵学平,研究员,研究方向为农药环境化学和毒理。Tel:(0571)85273092;E-mail:zhaoxueping@tom.com。

累积和淋失的影响[J]. 农业工程学报,2004,20(5):105-109.

[56]樊 军,郝明德. 旱地长期定位施肥对土壤剖面硝态氮分布与累积的影响[J]. 生态环境学报,2000,9(1):23-26.

[57]陆安祥,赵云龙,王纪华,等. 不同土地利用类型下氮磷在土壤剖面中的分布特征[J]. 生态学报,2007,27(9):3923-3929.

[58]寇长林,巨晓棠,张福锁. 三种集约化种植体系氮素平衡及其对地下水硝酸盐含量的影响[J]. 应用生态学报,2005,16(4):660-667.

[59]钟玉娟,张白鸽,罗少波,等. 菜薹硝酸盐积累与品种、营养品质之间的关系[J]. 中国农学通报,2017(18):49-55.