

## 滴灌条件下毒死蜱在土层中迁移转化规律及其对土壤微生物特性的影响

何华, 杨小春, 张娇

引用本文:

何华, 杨小春, 张娇. 滴灌条件下毒死蜱在土层中迁移转化规律及其对土壤微生物特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1296-1306.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1306>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 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

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1281-1288 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1455>

### 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>

### 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>

### 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>

### 常用农药对赤子爱胜蚓急性毒性和抗氧化酶系的影响

姜锦林, 单正军, 周军英, 卜元卿, 田丰

农业环境科学学报. 2017, 36(3): 466-473 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1095>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

何华, 杨小春, 张娇. 滴灌条件下毒死蜱在土层中迁移转化规律及其对土壤微生物特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1296–1306.

HE H, YANG X C, ZHANG J. Migration and transformation of chlorpyrifos in soil and its influence on soil microbial characteristics under drip irrigation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(6): 1296–1306.

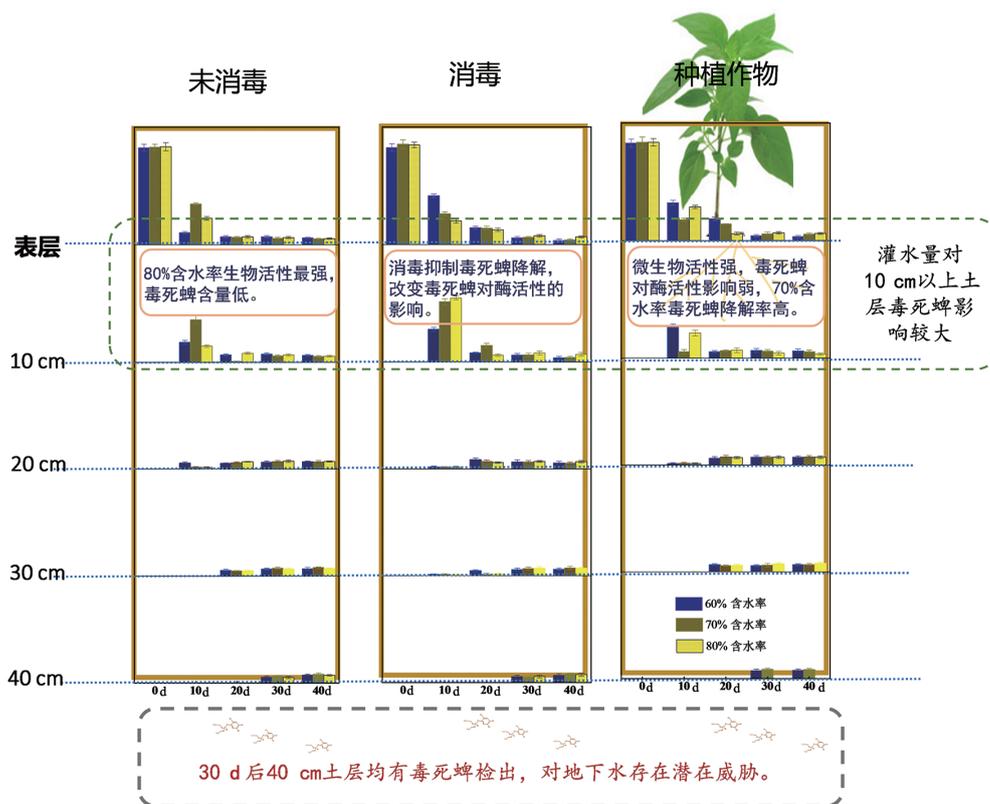


开放科学 OSID

# 滴灌条件下毒死蜱在土层中迁移转化规律及其对土壤微生物特性的影响

何华, 杨小春, 张娇\*

(青岛农业大学资源与环境学院, 青岛市农村环境工程研究中心, 山东 青岛 266109)



**摘要:** 为了解滴灌条件下毒死蜱在土壤中的迁移转化规律, 采用土柱模拟试验, 研究了滴灌条件下种植作物、代森锌消毒和不同土壤含水率对毒死蜱的分布及土壤酶活性和土壤微生物生物量碳的影响。结果表明: 施用于表层的毒死蜱在施用初期主要残留在 10 cm 以上土层, 随着时间的增加, 而发生降解并向下迁移。土壤中 3, 5, 6-三氯-2-吡啶酚(TCP, 毒死蜱的主要代谢产物) 含

收稿日期: 2021-11-12 录用日期: 2022-01-18

作者简介: 何华(1972—), 女, 新疆乌鲁木齐人, 博士研究生, 副教授, 主要从事农田水肥资源高效利用及其环境效应与可持续发展研究。

E-mail: hh266109@163.com

\*通信作者: 张娇 E-mail: zhangjiao11@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41301552, 31101612); 青岛农业大学高层次人才科研基金项目(6631110307)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41301552, 31101612); The High Level Talents Research Fund Project of Qingdao Agricultural University (6631110307)

量在0.1~1.5 mg·kg<sup>-1</sup>之间,施药30 d后,40 cm土层中毒死蜱和TCP均有检出。不同处理下,毒死蜱含量在10 cm以上土层存在较大差异,TCP含量在20 cm以上土层存在一定差异。消毒抑制毒死蜱的降解,作物根系促进土壤微生物繁殖,有利于毒死蜱的降解。土壤含水率对10 cm土层毒死蜱含量有较大影响,在未消毒和种植作物处理中,最强的毒死蜱降解分别发生在土壤含水率为80%和70%处理中。毒死蜱和TCP对微生物以抑制作用为主,不同处理的抑制程度不同。毒死蜱在低浓度时对过氧化氢酶和脲酶活性有激活作用,高浓度时存在抑制作用,作物的存在减弱了毒死蜱对两种酶活性的影响。毒死蜱的降解与土壤碱性磷酸酶活性有关,种植作物改变了毒死蜱和土壤碱性磷酸酶的分布。代森锌消毒对过氧化氢酶和脲酶活性有激活作用,对碱性磷酸酶活性有一定抑制作用。

**关键词:**滴灌;毒死蜱;3,5,6-三氯-2-吡啶酚(TCP);酶活性;土壤微生物生物量碳

**中图分类号:**S154.3;S481.8 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2022)06-1296-11 **doi:**10.11654/jaes.2021-1306

## Migration and transformation of chlorpyrifos in soil and its influence on soil microbial characteristics under drip irrigation

HE Hua, YANG Xiaochun, ZHANG Jiao\*

(Qingdao Engineering Research Center for Rural Environment, College of Resource and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

**Abstract:** A soil column simulation experiment was conducted to study the effects of crop planting, soil disinfection, and soil moisture on chlorpyrifos distribution and microbial characteristics in soil. The results demonstrated that chlorpyrifos primarily remained in the soil above 10 cm at the initial application stage, and it degraded and migrated downward over time. The content of 3, 5, 6-trichloro-2-pyridyl phenol (TCP, the key metabolite of chlorpyrifos) ranged from 0.1 mg·kg<sup>-1</sup> to 1.5 mg·kg<sup>-1</sup>. Chlorpyrifos and TCP were detected in a 40 cm soil layer 30 days after application. Among different treatments, there were significant differences in chlorpyrifos content in the soil layer above 10 cm, and there were some differences in TCP concentration in the soil layer above 20 cm. Disinfection inhibited the chlorpyrifos degradation, and crop roots promoted the reproduction of soil microorganisms, which was conducive to the chlorpyrifos degradation. Soil water content had a significant influence on chlorpyrifos content in the 10 cm soil layer. The strongest chlorpyrifos degradation occurred when the soil water content was 80% and at 70% of the field capacity. In different treatments, chlorpyrifos and TCP primarily inhibited microorganisms, and the degree of inhibition was different among different treatments. Chlorpyrifos could activate the catalase and urease activities at low concentration and inhibit them at high concentration. The effect of chlorpyrifos on the catalase and urease activities was weakened by the presence of crops. The chlorpyrifos degradation was related to the activity of soil alkaline phosphatase. The distribution of chlorpyrifos and soil alkaline phosphatase changed when crops grew. Zineb could activate the catalase and urinary enzyme activities, and inhibit the alkaline phosphatase activity.

**Keywords:** drip irrigation; chlorpyrifos; 3,5,6-trichloro-2-pyridyl phenol (TCP); enzyme activity; soil microbial biomass carbon

毒死蜱是目前国际市场上使用最广泛、性价比最理想的杀虫杀螨剂,也是环境中残留检出频率最高的农药品种之一<sup>[1]</sup>。毒死蜱的主要施用方法有喷施、灌根和播种前土壤处理,无论以何种方法施用,土壤均是毒死蜱在环境中的主要归宿<sup>[2]</sup>。进入土壤中的毒死蜱受吸附、迁移及降解等过程控制<sup>[3]</sup>。毒死蜱具有中等水溶性,易被土壤颗粒吸附而富集于土壤中<sup>[4]</sup>,但同时也会随水向下迁移<sup>[5]</sup>,进而污染地下水。因此,研究土壤中毒死蜱的迁移转化有着重要的环境意义。

土壤中毒死蜱通过水解、光降解、微生物降解及作物的吸收得以转化脱毒,其中微生物降解是毒死蜱在土壤中降解的主要途径<sup>[6]</sup>。土壤中毒死蜱的半衰期与土壤类型、土壤环境、农业生产活动等多种因素有关,短至几周,长达几年<sup>[7-8]</sup>。3,5,6-三氯-2-吡啶

酚(TCP)是毒死蜱的主要代谢产物,其具有较高的水溶性和迁移能力,毒性更强,半衰期更长,对土壤和水环境造成了较大的威胁<sup>[9]</sup>。毒死蜱的环境行为不仅取决于其内在属性,而且取决于环境条件和农业实践,其中农业生产实践对毒死蜱迁移转化的影响不容忽视<sup>[10]</sup>。灌溉方式影响土壤中毒死蜱的降解,毒死蜱浓度较低时,漫灌条件下其半衰期高于喷灌<sup>[11]</sup>;间歇灌溉模式下耕作层土壤孔隙水中的毒死蜱浓度总体低于持续淹水模式下<sup>[12]</sup>。含水率影响毒死蜱在土壤中的降解,其在80%含水率时的消解速率最快<sup>[13]</sup>,在潮湿的热带耕作土壤中毒死蜱会迅速消散<sup>[14]</sup>。植物和生物炭能促进毒死蜱的降解<sup>[15]</sup>。在单一污染和复合污染条件下,毒死蜱的降解行为存在明显差异<sup>[16]</sup>;土壤消毒延长了毒死蜱的半衰期,毒死蜱浓度越高,

消毒对其半衰期影响越大<sup>[11]</sup>。可见,灌溉模式、种植作物及土壤消毒均影响毒死蜱在土壤中的迁移转化。滴灌是公认的节水高效灌溉方式,该方式可以消除深层渗滤和径流,减少土壤蒸发。在滴灌条件下,农药更可能残留在土壤中<sup>[17]</sup>。目前关于滴灌条件下种植作物、土壤消毒、土壤水分对毒死蜱在土壤中迁移转化的研究少有报道。

土壤酶是土壤物质循环和能量流动的主要参与者,其活性变化能够敏感地反映土壤微生态状况,影响土壤物质循环<sup>[17]</sup>。研究表明,毒死蜱和TCP能改变土壤酶活性,对土壤微生物有明显的抑制作用<sup>[31]</sup>,因此对土壤酶活性和微生物量的测定可以为毒死蜱和TCP对土壤代谢活性的影响提供有用信息。滴灌增加了土壤微生物生物量碳含量,膜下滴灌可以提高土壤碱性磷酸酶活性,并对磷的吸收有促进作用<sup>[18]</sup>。关于毒死蜱对土壤酶活性和土壤微生物的影响已开展了大量研究工作,但是关于滴灌条件下毒死蜱对土壤微生物和土壤酶活性影响的研究相对较少。

基于上述分析,本研究采用室内模拟土柱试验,探讨滴灌条件下,代森锌消毒、种植作物和不同土壤含水率对毒死蜱在土壤中的分布及土壤酶活性和土壤微生物生物量碳的影响,以期对土壤毒死蜱污染和残留的评估及其对土壤微生态环境的影响提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

试验于温室中进行,供试土壤为棕壤,采自青岛农业大学惜福镇试验田,采集表层0~20 cm土壤,剔除杂质后过2 mm筛备用。供试土壤的基本性质为:pH 5.69,土壤容重 $1.29 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,土壤有机质 $9.78 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,碱解氮 $0.70 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,速效磷 $2.37 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,速效钾 $1.98 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,阳离子交换量 $189.28 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[11]</sup>。

毒死蜱(99.8%)、TCP(99.8%)标准溶液购自美国Accustandard公司,供试农药为毒死蜱乳油(乐斯本,毒死蜱含量为 $480 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),消毒试剂为代森锌可湿性粉剂(含量为65%)。乙腈、乙酸乙酯、丙酮均为色谱纯,冰醋酸、无水硫酸为优级纯。

### 1.2 试验装置

模拟土柱采用内径16 cm、柱长60 cm的聚氯乙烯(PVC)管材加工而成,从顶端开始,在15、25、35、45 cm处设置采样口(图1),管底垫2层无纺布,并捆绑纱网,无纺布上垫有约2 cm厚洗净的石英砂。采

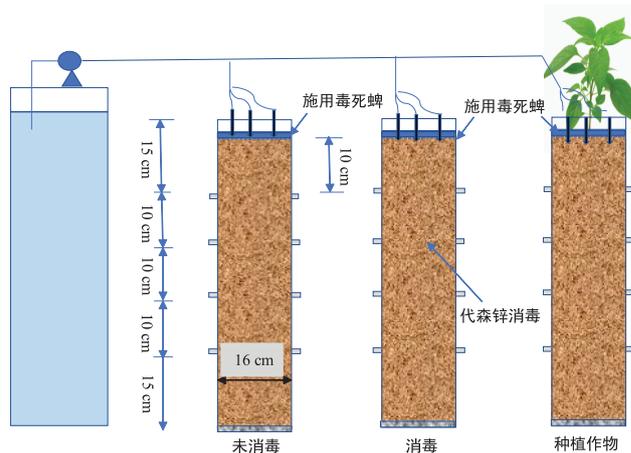


图1 试验装置图

Figure 1 Schematic of experimental setup

用干土法向柱体填充供试土壤,敲打柱体,使土壤填充均匀密实,至土柱53 cm处,上层覆盖约2 cm毒死蜱污染土壤。

### 1.3 试验设计

试验设置未消毒、土壤消毒和种植作物3种处理方式,每一处理方式设置60%、70%和80%3种土壤含水率水平,共计9个处理,每一处理设置3个重复。其中未消毒处理和种植作物处理直接将供试土壤装入柱;消毒处理采用代森锌进行土壤消毒,每立方米土壤施65%代森锌粉剂60 g,均匀搅拌后用薄膜覆盖2~3 d,以杀灭土壤有害病菌,揭去薄膜,待药味挥发后填装土柱。

试验采用模拟滴灌装置,每个土柱设置3个滴头,滴头设计流量为 $2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ,土壤初始含水率控制在田间持水量的60%、70%和80%。每间隔7 d灌水1次,使含水率保持在田间持水量的50%~60%、60%~70%和70%~80%。土壤装填入柱后开始滴灌。种植作物土柱每柱栽种5棵辣椒,观察其生长情况,待其成活后,每柱保留3棵长势相近的辣椒。

称取29.8 kg过筛土壤放置于牛皮纸上,将4.5 mL毒死蜱与300 mL甲醇混合均匀,使用喷壶均匀喷洒在土壤上,搅拌均匀。待甲醛挥发后,将喷施毒死蜱的土壤倒入模拟土柱上方,每个土柱倒入1.1 kg含毒死蜱的土壤,浓度约为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

从加入毒死蜱土壤后开始计时,每隔10 d用长柄采样勺采集不同深度的土样,将土样自然风干,过100目筛后储存待测。

### 1.4 样品测定

土壤中的毒死蜱、TCP采用超纯水(含0.2%的冰

醋酸)和乙酸乙酯振荡提取,乙酸乙酯和乙腈(pH=2)纯化,高效液相色谱法测定,毒死蜥和TCP的加标回收率分别为83.8%~109.6%和94.5%~116.4%<sup>[19]</sup>。土壤过氧化氢酶活性采用紫外分光光度法测定,土壤碱性磷酸酶活性采用磷酸苯二钠比色法测定,土壤脲酶活性采用尿素水解法测定,土壤微生物生物量碳、氮采用氯仿熏蒸,K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>提取后,使用元素分析仪进行分析测定<sup>[20]</sup>。

### 1.5 数据处理

采用Microsoft Excel 2013对数据进行处理,采用Origin 2018进行图形绘制,采用SPSS 23统计分析软件对数据进行Pearson相关性检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 毒死蜥在土层中的分布

不同深度土壤中的毒死蜥含量有明显差异(图2)。表层土壤中毒死蜥含量随时间延长迅速降低,20 d以后基本稳定在3.0~5.0 mg·kg<sup>-1</sup>之间。前10 d,10 cm土层中的毒死蜥含量迅速增加,最大值为4.5~34.0 mg·kg<sup>-1</sup>,此后逐渐降低,40 d后基本稳定在3.0~6.0 mg·kg<sup>-1</sup>。20 cm和30 cm土层中毒死蜥含量分布较为接近,10 d时,均有毒死蜥检出,20 d时含量略有增加,30 d后基本稳定在3.0~5.0 mg·kg<sup>-1</sup>。在40 cm土层中,30 d时有毒死蜥检出,含量在2.0~3.0 mg·kg<sup>-1</sup>。由此可见,在滴灌初期,毒死蜥主要残留在10 cm以上土层中,但随着时间的延长,毒死蜥会向下迁移,对地下水造成潜在的威胁。

不同处理毒死蜥含量在10 cm以上土壤中存在较大的差异,但是在20~40 cm土层中差异并不明显。在10 cm土层中,消毒处理毒死蜥的含量最高,在17.0~34.0 mg·kg<sup>-1</sup>之间,未消毒处理毒死蜥含量在8.0~22.0 mg·kg<sup>-1</sup>之间,种植作物处理土壤中毒死蜥含量最低,在3.0~17.0 mg·kg<sup>-1</sup>之间。土壤含水率可在一定程度上反映水对土壤中毒死蜥的淋溶强度,理论上,毒死蜥的淋溶应随着含水率的增加而增加,但是由图2可见,含水率对10 cm以上土层中毒死蜥的含量影响较大,对20 cm以下土层中毒死蜥的含量影响较小。在消毒处理中,前10 d表层土壤中毒死蜥含量均随着含水率的增加而下降,10 cm土层毒死蜥含量均随着含水率的增加而增加,说明淋溶对毒死蜥的迁移有重要影响。但是在试验后期,含水率对毒死蜥分布的影响没有明显的规律。在未消毒处理中,试验初期,10 cm以上土壤中70%含水率的毒死蜥含量最

高,说明在这一含水率下生物转化作用可能最弱。与之相反,种植作物处理10 cm以上土壤中,70%含水率的土柱中毒死蜥的含量最低,说明在此含水率下,作物对毒死蜥转化的影响最大。

### 2.2 TCP在土层中的分布

土壤中TCP的含量在0.1~1.5 mg·kg<sup>-1</sup>之间(图3)。施用毒死蜥20 d后,30 cm土层中有TCP检出,在30 d时,40 cm土层各处理均有TCP检出。可见TCP迁移性较强,对土壤及地下水环境存在潜在的威胁。

不同土层中TCP的含量存在一定差异。在消毒和未消毒处理中,前10 d表层土壤中TCP含量明显高于其他土层(未消毒处理80%含水率除外),30 d后各层土壤中TCP含量没有明显差异。在种植作物处理中,除70%含水率土柱中10、20 cm土层TCP含量明显较高外,其余各处理TCP含量差异较小。种植作物处理表层土壤TCP含量低于消毒和未消毒处理,但20、30 cm土层中TCP含量高于其他处理,结合图1,种植作物处理表层毒死蜥的含量较低,说明作物的存在没有加速表层土壤毒死蜥的降解,反而使毒死蜥的转化率降低。但对于根际土壤(10、20 cm土层),作物存在下毒死蜥的生物降解速率快,TCP含量较高。

土壤含水率对TCP的土层分布有一定影响。在未消毒处理中,表层80%含水率下TCP含量最低,但在10 cm土层中,80%含水率土柱中TCP含量明显高于其他土层,达到1.3 mg·kg<sup>-1</sup>,结合图2,此含水率下毒死蜥含量在两土层中均较低,可以得出,80%含水率下毒死蜥的生物降解性最强,但由于灌水量较大,TCP随水向下迁移,致使10 cm土层中TCP富集。在消毒处理中结果恰好相反,表层土壤中80%含水率下TCP含量最高,10 cm土层中TCP含量最低,这一现象可能是因为土壤经消毒后毒死蜥降解菌被抑制,但随着时间的延长,微生物活性逐渐恢复,80%含水率下微生物活性最强,因此表层毒死蜥降解率最高,但高速降解过程发生在第二次灌水之后,所以TCP没有向下迁移。在种植作物处理中,70%含水率土柱中,10、20 cm土层中TCP含量在试验前期明显高于其他含水率,同时此含水率下毒死蜥含量最低,说明种植作物时,70%含水率下毒死蜥的生物降解率最高。

### 2.3 土壤酶活性

土壤过氧化氢酶活性的初始值在种植作物处理最高(图4),其次为消毒处理,未消毒处理最低。这一结果表明,土壤消毒对过氧化氢酶有一定的激活作

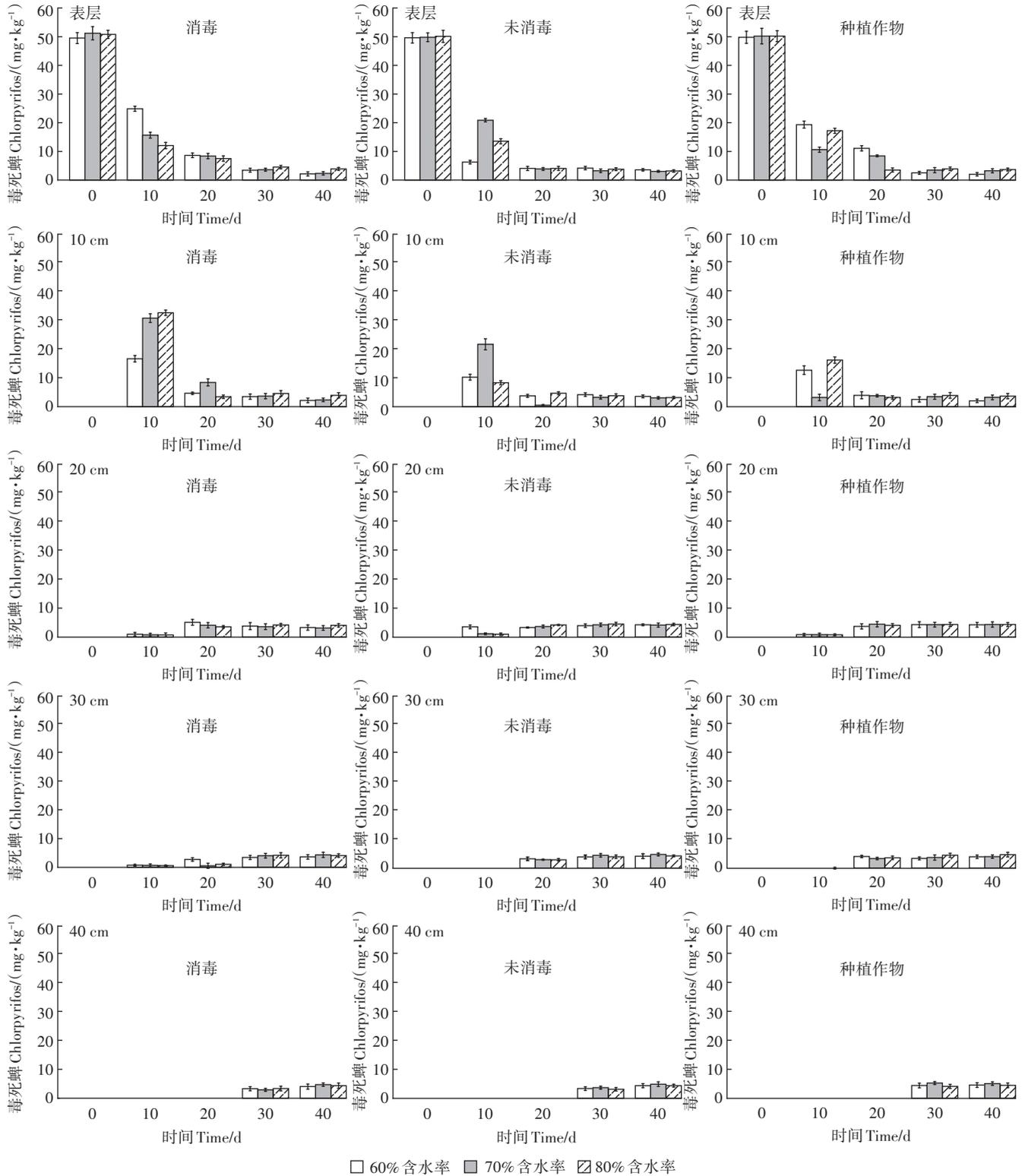


图2 毒死蜱在土层中的时间分布特征

Figure 2 Temporal distribution characteristics of chlorpyrifos in soil layer

用,作物生长对土壤中过氧化氢酶活性有促进作用。不同处理过氧化氢酶活性的基本变化趋势均为上升-下降-上升-下降。消毒和未消毒处理中过氧化

氢酶活性随时间波动明显,而种植作物处理过氧化氢酶活性随时间变化较小,说明作物的种植减弱了毒死蜱对土壤酶活性的影响。过氧化氢酶活性在10 d内

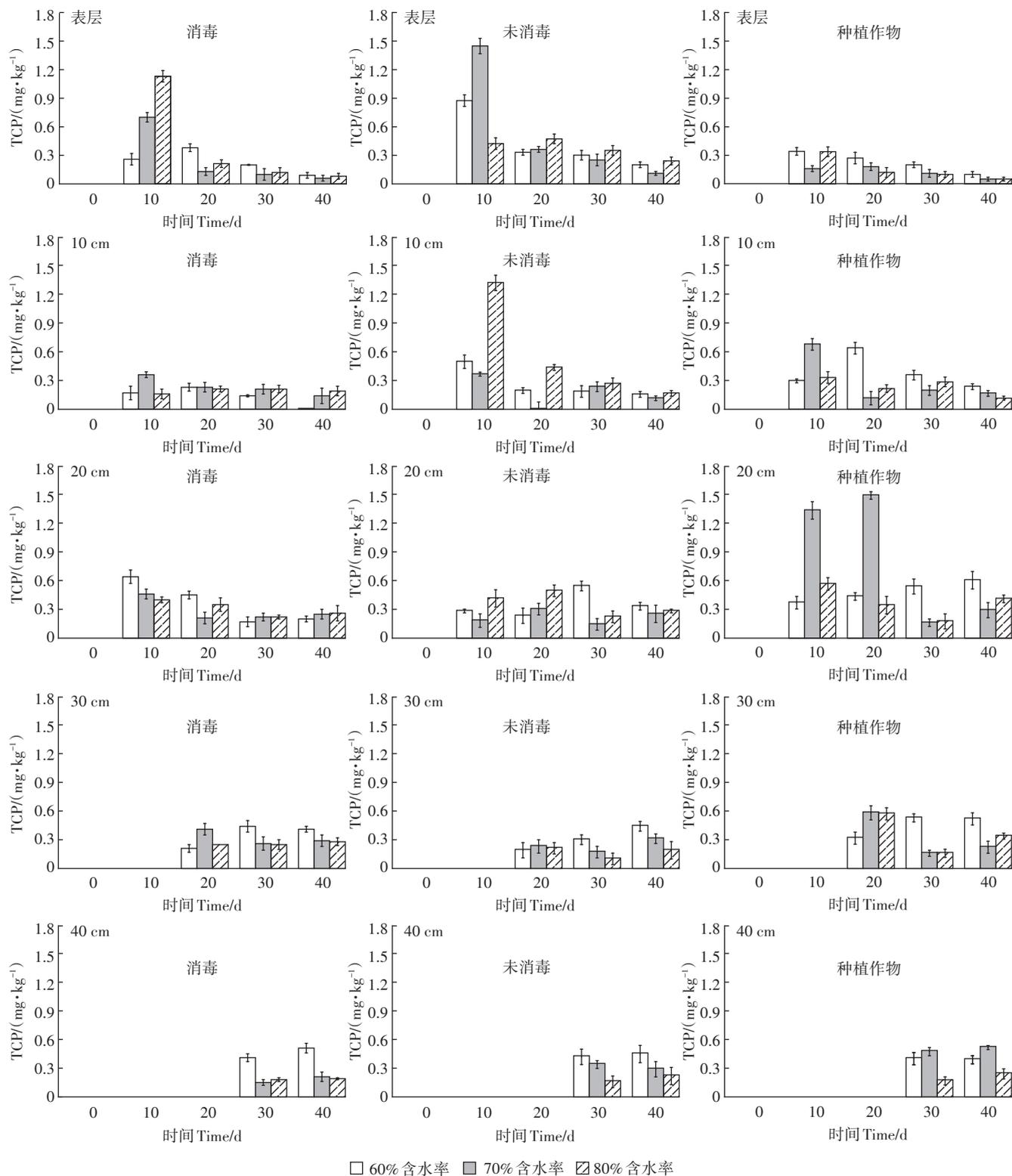


图3 TCP在土层中的时间分布特征

Figure 3 Temporal distribution characteristics of TCP in soil layer

随时间延长显著增加,消毒处理的上升趋势比其他处理更为显著,说明低浓度毒死蜱可能激活了过氧化氢酶活性,而土壤消毒则减弱了其激活作用。各处理土

壤过氧化氢酶活性在第10天达到最大值后开始下降,说明较高的毒死蜱和TCP含量可能会抑制土壤过氧化氢酶活性。20 d后,过氧化氢酶活性开始上升,

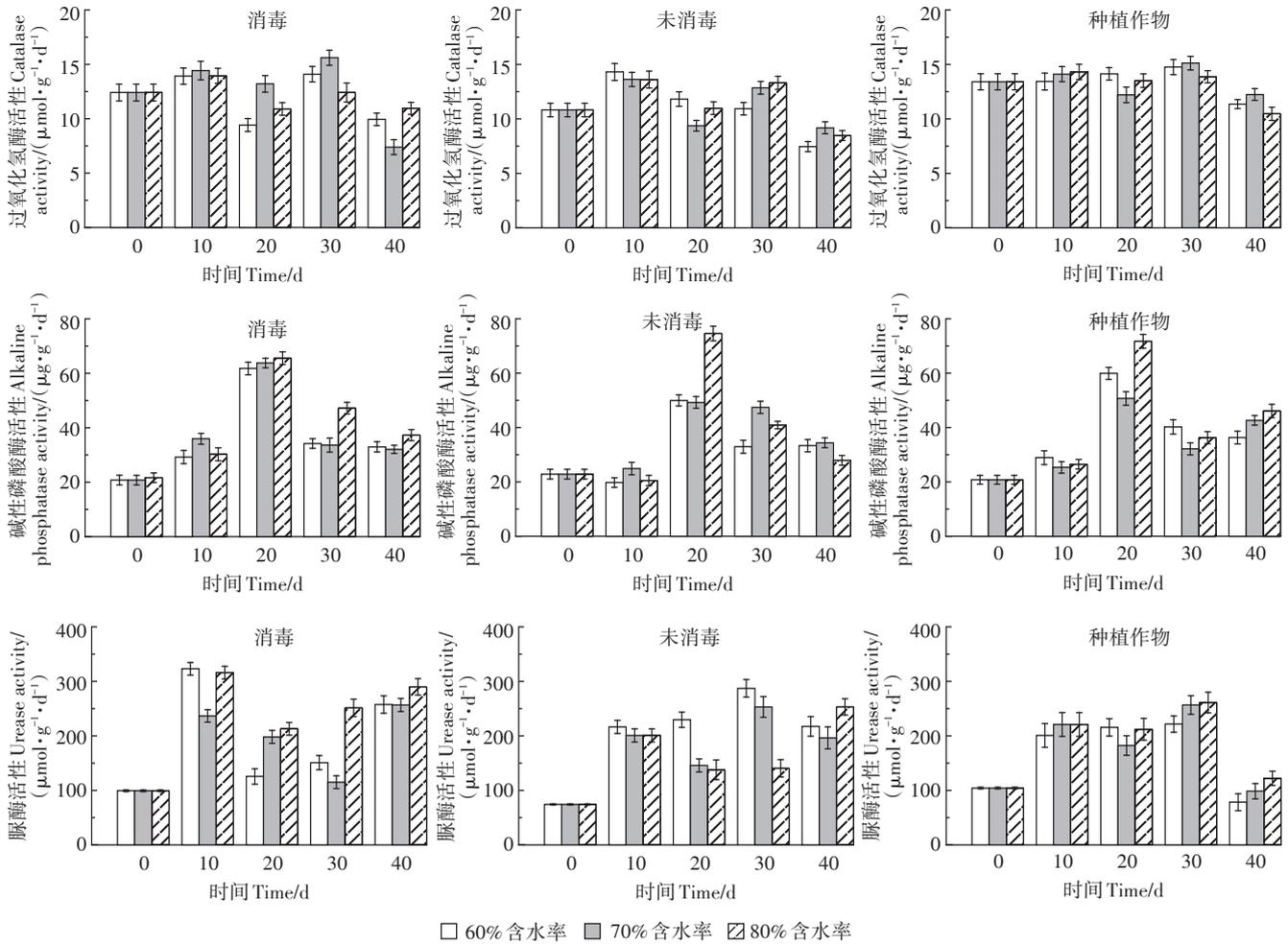


图4 10 cm 土层土壤酶活性变化

Figure 4 Temporal variation of soil enzyme activities in 10 cm depth

直至第30天,其中消毒处理过氧化氢酶活性上升更明显。30 d后,过氧化氢酶活性开始显著下降,说明较低浓度的毒死蜱可能刺激了过氧化氢酶活性。土壤含水率对过氧化氢酶活性有一定的影响,不同处理下其影响也有所差异。消毒处理20 d内过氧化氢酶活性在70%含水率下最高,60%含水率最低,而未消毒处理则相反。在消毒处理中,60%与80%含水率下过氧化氢酶活性存在显著的差异。在未消毒和种植作物处理中,不同含水率下过氧化氢酶活性没有明显差异。

3种处理中土壤磷酸酶活性整体变化趋势一致,在20 d时达到最大值后下降。未消毒土柱在10 d内有轻微下降(70%含水率处理除外),此时土壤中TCP增加趋势明显,说明TCP对磷酸酶有一定的抑制作用。试验开始时,消毒处理的土壤碱性磷酸酶活性略低于未消毒处理,说明土壤消毒对土壤碱性磷酸酶活

性有一定的抑制作用。碱性磷酸酶活性在未消毒处理下80%含水率时最强,在60%含水率时最弱。结合图2、图3,毒死蜱含量在80%含水率时相对较低,而TCP最高,说明毒死蜱的降解与土壤碱性磷酸酶活性有关。种植作物处理的碱性磷酸酶活性为80%含水率>60%含水率>70%含水率,这一顺序与毒死蜱的分布基本相同,说明种植作物改变了毒死蜱和土壤碱性磷酸酶的分布。

脲酶是一种酰胺水解酶,在土壤中可以催化尿素水解释放出氨,导致土壤氮素损失。由图4可见,不同处理的土柱中脲酶活性变化趋势不同。消毒处理中的脲酶活性呈现增加-降低-增加的趋势;未消毒处理中,不同含水率下脲酶活性的变化趋势有一定差异,80%含水率与消毒处理趋势总体一致,60%含水率为先增加后降低的趋势,而70%含水率呈现增加-降低-增加-降低趋势。经消毒处理的土柱中初始脲

脲酶活性高于其他两个处理,说明土壤消毒对脲酶活性有一定的促进作用,在10 d之内,脲酶活性均显著提升,这一时期土壤中毒死蜱及TCP含量均显著增高,说明毒死蜱和TCP对脲酶有激活作用。10 d后,未种植作物的土柱中脲酶活性大幅下降,显示出毒死蜱及TCP对脲酶活性的抑制作用,而种植作物的土柱中脲酶活性仍保持上升趋势,说明植物的存在降低了毒死蜱对脲酶活性的抑制,或者植物的存在促进了脲酶活性的增加。

含水率对脲酶活性存在显著的影响。在消毒处理中,70%含水率的脲酶活性明显低于80%含水率;未消毒处理中,30 d前60%含水率时最高,试验中期,80%含水率最低;在种植作物处理中,不同含水率下脲酶活性无显著差异。

## 2.4 微生物生物量碳

土壤微生物生物量碳(MBC)作为土壤有机质中最活跃和最易变化的组分,能在很大程度上反映土壤质量和土壤微生物数量,是评价土壤微生物数量和活性的重要指标,对土壤管理有重要的指示作用。

3种处理土柱中初始MBC有一定差别(图5),消毒处理中初始值最低,其次是未消毒处理,种植作物处理的MBC明显高于其他两个土柱。说明土壤消毒对土壤微生物有一定的抑制作用,而作物的生长促进了微生物的增殖,微生物活性较强。

相比于种植作物,未种植作物的土壤中MBC在前20 d内明显下降,此后逐渐恢复,说明毒死蜱对MBC有明显的抑制作用,随着毒死蜱含量的降低,微生物活性逐渐增加。在种植作物处理中,毒死蜱对MBC没有明显的抑制作用,反而随着作物的生长MBC有明显的增加。

含水率对MBC有一定影响,在消毒处理中,试验

前期含水量越高,MBC越低,这与含水率对毒死蜱的影响相反。在未消毒处理中,前期土壤MBC随着含水率的增加而增加,后期则明显下降。种植作物处理中70%、80%含水率土壤中MBC总体上高于60%含水率。结合图1,含水率对MBC的影响与对毒死蜱的影响基本一致(未消毒土柱略有差异),说明含水率影响土壤微生物含量,进而影响毒死蜱的降解。

## 2.5 相关性分析

如表1所示,毒死蜱含量与过氧化氢酶活性总体呈现正相关关系,说明在试验条件下毒死蜱对过氧化氢酶活性以促进作用为主。其中在种植作物处理中相关系数均较低(70%含水率下为负值),说明植物的存在减弱了毒死蜱对过氧化氢酶活性的影响。毒死蜱与脲酶活性呈现正相关关系,不同处理的相关系数均在0.339以上,消毒处理的相关系数略高于其他两个处理。分析认为,毒死蜱经降解和迁移后,10 cm土层中其含量在试验周期内只在10 d左右较高,其他时间段以低浓度存在,因此对过氧化氢酶和脲酶活性以促进为主。毒死蜱与碱性磷酸酶的关系较为复杂,仅在消毒和种植作物处理中70%含水率下呈现正相关关系,在其他处理中均呈现负相关关系,说明毒死蜱对土壤碱性磷酸酶活性影响较弱,或有微弱的抑制作用。毒死蜱与MBC以负相关为主,说明毒死蜱对土壤微生物有抑制作用。

TCP含量与过氧化氢酶活性以正相关为主,与脲酶活性呈负相关关系,说明TCP在试验条件下对过氧化氢酶活性有一定的促进作用,对脲酶活性有抑制作用。TCP与碱性磷酸酶相关关系比较复杂,在消毒处理中均为正相关关系,在未消毒处理中均为负相关关系,在种植作物处理中以正相关为主。TCP与MBC以负相关为主,说明TCP对土壤微生物有抑制作用。

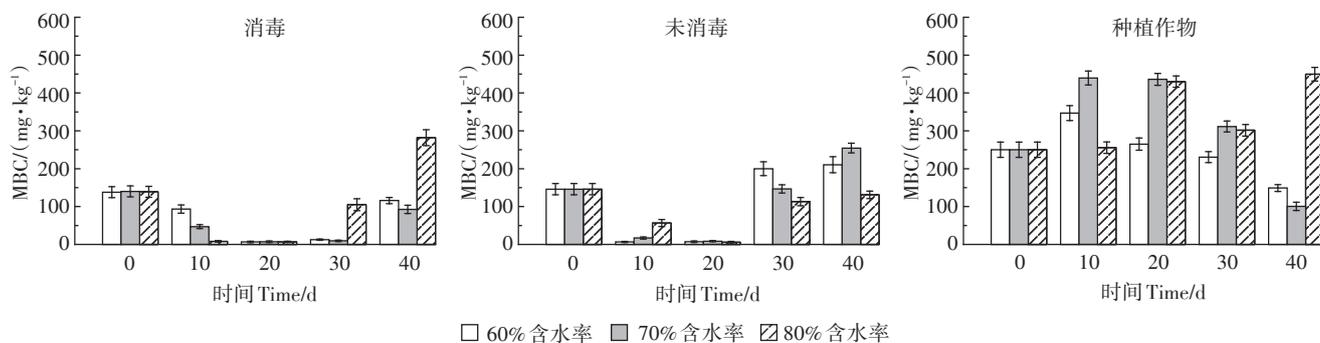


图5 10 cm土层土壤微生物生物量碳(MBC)变化

Figure 5 Temporal variations of soil microbial biomass carbon (MBC) in 10 cm depth

表1 不同含水率下毒死蜱、TCP与土壤酶活性和微生物生物量碳的相关关系

Table 1 Correlation coefficients between chlorpyrifos, TCP and enzyme activity or MBC under different soil water contents

物质 Substance	处理 Treatment	过氧化氢酶 Catalase			脲酶 Urease			碱性磷酸酶 Alkaline phosphatase			MBC		
		60%	70%	80%	60%	70%	80%	60%	70%	80%	60%	70%	80%
毒死蜱	消毒	0.568	0.377	0.793	0.825	0.502	0.642	-0.247	0.199	-0.300	0.106	-0.322	-0.444
	未消毒	0.620	0.661	0.586	0.514	0.339	0.460	-0.251	-0.358	-0.152	-0.193	-0.829	0.299
	种植作物	0.085	-0.037	0.397	0.478	0.562	0.446	-0.035	0.691	-0.234	-0.691	-0.236	-0.403
TCP	消毒	0.033	0.369	-0.289	-0.819	-0.819	-0.819	0.737	0.078	0.755	-0.819	-0.417	-0.126
	未消毒	0.656	0.832	0.614	-0.208	-0.208	-0.208	-0.221	-0.159	-0.141	-0.208	-0.636	-0.291
	种植作物	0.380	0.358	0.476	-0.501	-0.501	-0.501	0.510	-0.246	0.168	-0.501	-0.455	-0.592

### 3 讨论

#### 3.1 毒死蜱在土壤中的迁移与降解

毒死蜱为疏水性有机磷农药,更容易通过分配作用吸附到土壤有机质中,较难向下迁移<sup>[21]</sup>。本研究结果表明,在毒死蜱施用初期,其主要残留在10 cm以上土层中,但随着时间的延长,毒死蜱会向下迁移,至30 d左右,迁移深度超过40 cm。TCP是毒死蜱生物降解的主要产物,在试验条件下,土壤中TCP的含量在0.1~1.5 mg·kg<sup>-1</sup>之间。施用毒死蜱30 d,各处理40 cm土层中均有TCP检出,与CHAI等<sup>[14]</sup>的研究结果相似。毒死蜱和TCP的吸附容量常数范围分别为34~170和0.62~0.67,两者均可通过土壤大孔隙优先流快速迁移至50 cm深度土层<sup>[22]</sup>。可见,毒死蜱及其代谢产物TCP在一定条件下均有较深的迁移距离,对地下水存在潜在的威胁。

生物降解是毒死蜱转化脱毒的主要形式,表层土壤中毒死蜱含量在10 d内迅速减少,此后下降过程缓慢,与刘寒冰等<sup>[5]</sup>的研究结果基本一致。毒死蜱易被土壤胶体吸附,尤其易与胡敏素结合而残留<sup>[22]</sup>。

在经消毒的土壤中,试验初期,毒死蜱在10 cm以上土层中降解速率低于未消毒处理,但试验后期没有明显的差别。土壤消毒在有效杀灭土壤病原微生物的同时也会抑制毒死蜱降解菌,从而影响毒死蜱和TCP的有效降解。代森锌在土壤中的降解半衰期为12.6~15.1 d<sup>[23]</sup>,因此,随着时间的延长,代森锌被降解,土壤微生物活性逐渐恢复,对毒死蜱的降解能力增强。

作物的存在对表层土壤中毒死蜱含量影响较小,但明显降低了10 cm土层中毒死蜱的含量,作物本身对毒死蜱有一定的吸收作用,但从TCP和MBC的分布来看,作物的存在增加了土壤微生物数量,有利于毒死蜱的微生物转化。研究表明,植物本身对有机污

染物只有少量的吸收作用,而根际微生物在有机物的降解过程中发挥重要的作用<sup>[24]</sup>。根际微生物不仅能降解有机污染物,还能增强植物对污染环境的适应能力,从而有利于有机污染物的降解<sup>[25]</sup>。灌水量直接影响农药在土壤中的迁移距离,灌水量越大,农药向下迁移距离越大<sup>[26]</sup>。本研究是在滴灌条件下进行的,灌水量(含水率)对毒死蜱的迁移有一定的影响,但这种影响主要是在10 cm以上土层,对于深层毒死蜱分布影响并不明显。这可能与灌溉方式有关,滴灌是一种节水灌溉模式,可在一定程度上减少农药化肥的向下迁移。含水率在不同处理中对毒死蜱迁移和降解的影响不同,在10 cm土层,消毒处理中毒死蜱含量均随着含水率的增加而增加,说明灌水量是影响毒死蜱迁移的主要因素;在未消毒处理中,试验初期,在10 cm以上土层中,80%含水率的毒死蜱含量最低,这可能与生物降解有关,一般情况下农药的降解随着含水率的增加而增加,因为土壤水分能够促进微生物活性<sup>[27]</sup>;在种植作物处理土壤中,70%含水率的土柱中毒死蜱的含量最低,其次是60%含水率,80%含水率最高,这与丛鑫等<sup>[13]</sup>的研究结果不同,其研究表明毒死蜱在80%含水率下消解速率最快,其次是60%含水率,这可能与灌溉方式、作物类型、土壤类型等多种因素有关。

#### 3.2 毒死蜱和TCP对土壤酶活性及微生物生物量碳的影响

农药对土壤微生态的影响是评价农药对土壤生态效应的重要指标。本试验结果表明,毒死蜱和TCP与MBC均以负相关为主,说明毒死蜱和TCP对土壤微生物呈抑制作用。消毒处理对土壤微生物有一定的抑制作用,而作物的存在减轻了毒死蜱对微生物的抑制作用。不同处理中,含水率对MBC的影响不同,但总体而言,其对MBC的影响与其对毒死蜱的影响基本相反,说明含水率通过影响毒死蜱分布来影响土

壤微生物生物量碳的含量。这与陈婷等<sup>[28]</sup>在未受毒死蜱胁迫条件下的研究结果不同,其研究表明在滴灌条件下,黄瓜根际土壤微生物生物量碳、氮含量随灌水量的增加呈先升高后下降的趋势<sup>[28]</sup>。研究结果表明,低含量毒死蜱可能激活了过氧化氢酶活性,而土壤消毒则减弱了其激活作用,较高的毒死蜱和TCP含量可能会抑制土壤过氧化氢酶活性。植物种植减弱了毒死蜱对土壤过氧化氢酶活性的影响。这一结果与张心明等<sup>[29]</sup>的研究结果相近。土壤磷酸酶活性在20 d时达到最大值,此后下降,原因是在试验前10 d,10 cm土层中毒死蜱含量最高,此后毒死蜱逐渐被降解,产生的有机磷中间产物促进了土壤碱性磷酸酶活性。毒死蜱、TCP与碱性磷酸酶活性没有明显的相关关系,一方面土壤磷酸酶与有机磷的矿化及植物的磷素营养关系密切,另一方面毒死蜱对碱性磷酸酶的影响表现为先激活后抑制的效应<sup>[30]</sup>。土壤中毒死蜱及TCP含量较高时,对脲酶活性存在一定抑制作用,但随着毒死蜱含量的降低,脲酶活性很快恢复,在试验期间,总体而言毒死蜱对脲酶活性呈现激活作用,这与周世萍等<sup>[31]</sup>的研究结果基本一致。

#### 4 结论

(1)滴灌条件下,作物种植、土壤消毒、土壤含水率对毒死蜱和TCP的土层分布均有不同程度的影响,作物种植有利于毒死蜱的降解,土壤消毒减缓了毒死蜱的降解,含水率促进毒死蜱和TCP向下迁移,同时影响微生物对毒死蜱的降解。

(2)毒死蜱和TCP对微生物以抑制作用为主,对土壤酶活性的影响主要与两者的浓度和土壤含水率有关,作物的存在减弱了两者对土壤微生物和土壤酶活性的影响。

#### 参考文献:

- [1] SARKER S, AKBOR M A, NAHAR A, et al. Level of pesticides contamination in the major river systems: A review on South Asian countries perspective[J]. *Heliyon*, 2021, 7(6): e07270.
- [2] SUPREETH M, CHANDRASHEKAR M A, SACHIN N, et al. Effect of chlorpyrifos on soil microbial diversity and its biotransformation by *Streptomyces* sp. HP-11[J]. *Biotech*, 2016, 6(2): 2-6.
- [3] CHAI L K, WONG M H, BRUUN HANSEN H C. Degradation of chlorpyrifos in humid tropical soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 125: 28-32.
- [4] JOSHI V, SRIVASTAVA A P, SHARMA A, et al. Efficacy of cereal straw and its conjoint use with microbial consortium in reducing the leaching of chlorpyrifos: A soil column study[J]. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2015, 5(6): 9-14.
- [5] 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 H B, WANG D Q, XUE N D, 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.
- [6] LIANG B, YANG C L, GONG M B, et al. Adsorption and degradation of triazophos, chlorpyrifos and their main hydrolytic metabolites in paddy soil from Chaohu Lake, China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92: 2229-2234.
- [7] KENNETH D R, KENT P S, ROBIN N Y, et al. Factors affecting the hydrolytic degradation of chlorpyrifos in soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1996, 44: 1582-1592.
- [8] 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.
- [9] SUN B, SHAN H, WEI Y, et al. Leaching behavior of chlorpyrifos and its main metabolite TCP through types of soil columns in laboratory conditions[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 675/677: 175-180.
- [10] GONZALEZ M, MIGLIORANZA K M, AIZPUN J E, et al. Assessing pesticide leaching and desorption in soils with different agricultural activities from Argentina (Pampa and Patagonia) [J]. *Chemosphere*, 2010, 81(3): 351-358.
- [11] 何华, 张娇. 不同灌溉方式下土壤化学消毒对毒死蜱降解及酶活性的影响[J]. *环境化学*, 2018, 37(11): 2368-2377. HE H, ZHANG J. Effects of soil chemical sterilization on the degradation of chlorpyrifos and enzyme activities under different irrigation methods [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(11): 2368-2377.
- [12] 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 H Y, GUAN Z, CHENG J H, 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.
- [13] 丛鑫, 王冬琦, 邓艳玲, 等. 水分调控下旱地土壤中毒死蜱的消解研究[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(3): 751-760. CONG X, WANG D Q, DENG Y L, et al. Dissipation of chlorpyrifos in dryland soils under moisture content variations[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(3): 751-760.
- [14] CHAI L K, MONHD-TAHIR N, HANSEN S, et al. Dissipation and leaching of acephate, chlorpyrifos, and their main metabolites in field soils of malaysia[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38(3): 1160-1169.
- [15] LEI W, TANG X, ZHOU X. 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.
- [16] CHU X, FANG H, PAN X, et al. Degradation of chlorpyrifos alone and in combination with chlorothalonil and their effects on soil micro-

- bial populations[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(4): 464-469.
- [17] LEIB B G, JAREET A R. Comparing soil pesticide movement for a finite-element model and field measurements under drip chemigation[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2003, 38: 55-69.
- [18] WANG J, NIU W, GUO L, et al. Drip irrigation with film mulch improves soil alkaline phosphatase and phosphorus uptake[J]. *Agricultural Water Management*, 2018, 201: 258-267.
- [19] 张娇, 李若云, 刘庆花. 土壤理化性质对高效液相色谱法检测农药效果的影响[J]. *河南农业科学*, 2017, 46(1): 64-69, 115. ZHANG J, LI R Y, LIU Q H. Effects of soil physical and chemical properties on detection of organic pesticides by high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2017, 46(1): 64-69, 115.
- [20] 中国科学院南京土壤研究所微生物室. 土壤微生物研究法[M]. 北京: 科学出版社, 1985. Institute of Soil Microorganisms, Chinese Academy of Sciences. Soil microbial method[M]. Beijing: Science Press, 1985.
- [21] MUHAMAD H, SAHID I B, MAT N, et al. Mobility studies of <sup>14</sup>C-chlorpyrifos in Malaysian oil palm soils[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, 96(1): 120-124.
- [22] 余凯翔, 杨征敏, 周兵, 等. 放射性同位素碳-14标记毒死蜱的合成与分析[J]. *同位素*, 2020, 33(6): 409-416. YU K X, YANG Z M, ZHOU B, et al. Synthesis and analysis of radioisotope carbon-14 labelled chlorpyrifos[J]. *Journal of Isotopes*, 2020, 33(6): 409-416.
- [23] 贺敏, 贾春虹, 赵尔成, 等. 80%代森锌可湿性粉剂在苹果和土壤中的残留安全性评价[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(16): 4229-4234. HE M, JIA C H, ZHAO E C, et al. Safety evaluation of residues of 80% zineb wettable powder in apple and soil[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2018, 9(16): 4229-4234.
- [24] COLPAERT J V, WEVERS J H L, KRZARNIC E, et al. How metal tolerant ecotypes of ectomycorrhizal fungi protect plants from heavy metal pollution[J]. *Annals of Forest Science*, 2011, 68(1): 17-24.
- [25] PAULA P R, DESIRÉE S A, SOPHIE G, et al. Plants affect the dissipation and leaching of anilide pesticides in soil mesocosms: Insights from compound-specific isotope analysis (CSIA)[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2021, 308: 107257.
- [26] 王玉军, 张铎, 李文朋, 等. 毒死蜱在土壤中的淋溶规律[J]. *农药*, 2012, 51(2): 114-116, 126. WANG Y J, ZHANG D, LI W P, et al. The leaching law of chlorpyrifos in soil[J]. *Agrochemicals*, 2012, 51(2): 114-116, 126.
- [27] SHREE S, KUMAR D K S, NALINA C N, et al. Persistence of oxyfluorfen in soils under different soil moisture regimes[J]. *Journal of Progressive Agriculture*, 2014, 5(1): 1-4.
- [28] 陈婷, 王伟. 毒死蜱乳油对辣椒根围土壤细菌群落结构的影响[J]. *微生物学通报*, 2016, 43(12): 2657-2666. CHEN T, WANG W. Effect of chlorpyrifos on bacterial community structure in pepper rhizosphere[J]. *Microbiology*, 2016, 43(12): 2657-2666.
- [29] 张心明, 刘贤进, 余向阳, 等. 毒死蜱对土壤中三种酶活性的影响[J]. *江苏农业学报*, 2007, 23(3): 196-199. ZHANG X M, LIU X J, YU X Y, et al. Effect of pesticide chlorpyrifos on activities of three soil enzymes[J]. *Jiangsu Journal of Agricultural Sciences*, 2007, 23(3): 196-199.
- [30] 马爱军, 何任红, 蒋新宇, 等. 毒死蜱与乙草胺单一污染和复合污染对土壤酶活性及微生物生物量碳的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2008, 24(2): 57-60. MA A J, HE R H, JIANG X Y, et al. Effects of single and combined pollution of chlorpyrifos and acetochlor on soil enzyme activity and microbial[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2008, 24(2): 57-60.
- [31] 周世萍, 段昌群, 余泽芬, 等. 毒死蜱对土壤酶活性的影响[J]. *土壤通报*, 2008, 39(6): 1486-1488. ZHOU S P, DUAN C Q, YU Z F, et al. Effects of chlorpyrifos stress on soil enzymes[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(6): 1486-1488.

(责任编辑:宋潇)