

DOI: 10.11766/trxb201501170575

# 啶虫啉在土壤中的降解动态及对土壤微生物的影响\*

谢 慧<sup>1, 2, 3</sup> 朱鲁生<sup>1, 2, 3†</sup> 谭梅英<sup>1</sup>

(1 山东农业大学资源与环境学院, 山东泰安 271018)

(2 山东农业大学, 山东省高校农业环境重点实验室, 山东泰安 271018)

(3 土肥资源高效利用国家工程实验室, 山东农业大学资源与环境学院, 山东泰安 271018)

**摘 要** 采用实验室模拟方法研究了烟碱类新农药啶虫啉在土壤生态系统中的降解动态及其对土壤微生物的影响。结果表明, 啶虫啉的降解过程符合一级反应动力学方程, 浓度为 1、5 和 10 mg kg<sup>-1</sup> 的啶虫啉在土壤中的降解半衰期为 11.28 ~ 7.30 d。啶虫啉对土壤微生物的毒性作用与浓度正相关。施药后啶虫啉对土壤中细菌和放线菌的数量具有激活作用, 3 d 后, 啶虫啉开始抑制土壤中细菌和放线菌的数量, 施药后 5 d 内, 啶虫啉促进了真菌的生长繁殖, 10 d 后表现为抑制真菌数量, 有先促进后抑制细菌、真菌和放线菌的趋势。啶虫啉施入土壤后对土壤酶活性具有一定的影响, 土壤碱性磷酸酶较酸性磷酸酶更敏感, 啶虫啉具有抑制酸性磷酸酶和碱性磷酸酶的作用, 这种抑制作用一直延续至试验的第 20 天; 施药处理组对脲酶活性均有显著的抑制作用, 并且浓度越大, 抑制作用越强烈; 啶虫啉对土壤脱氢酶具有显著的激活作用, 啶虫啉对土壤过氧化氢酶影响作用较弱。总之啶虫啉在土壤中降解半衰期较短, 属于易降解农药, 10 mg kg<sup>-1</sup> 浓度的啶虫啉对土壤微生物具有一定的毒性作用。

**关键词** 啶虫啉; 降解动态; 土壤微生物; 土壤酶

**中图分类号** S154.3 **文献标识码** A

农药广泛大量使用对环境的安全性备受关注, 研究农药在土壤中的降解动态和对土壤微生物的生态毒性具有重要的意义。土壤微生物是土壤生态系统中的重要组成部分, 其群落的组成或活性对土壤肥力的保持具有重要意义<sup>[1]</sup>。污染物进入土壤后会对土壤微生物<sup>[2-5]</sup>和土壤酶活性产生一定的影响<sup>[6]</sup>, 因此化学农药进入土壤后对土壤微生物影响已成为土壤生态安全评价的重要指标之一<sup>[7-8]</sup>。土壤中碳、氮、硫和磷等元素的生物循环均在土壤酶的作用下进行的, 土壤磷酸酶和脲酶的活性分别表征土壤的磷和氮素状况, 土壤脱氢酶在有机物的氧化还原反应中起着重要作用, 土壤过氧化氢酶活性反映了土壤微生物过程的强度。

啶虫啉是由江苏克胜集团和华东理工大学于 2008 年联合开发的新型、高效、广谱性的烟碱类新型杀虫剂, 化学名称: 1-((6-氯吡啶-3-基)甲基)-5-丙氧基-7-甲基-8-硝基-1, 2, 3, 5, 6, 7-六氢咪唑 [1, 2- $\alpha$ ] 吡啶, 于 2004 年申请专利 (CN1631887A)<sup>[9]</sup>, 95% 啶虫啉原药和 10% 啶虫啉悬浮剂于 2009 年 5 月获准登记 (LS20091270 和 LS20091271)。主要用于防治同翅目害虫, 对稻飞虱和蔬菜蚜虫的防治效果分别达 90% 和 94% 以上, 明显优于吡虫啉。该药剂可广泛用于果树、小麦、大豆、蔬菜、水稻和玉米等多种作物害虫的防治<sup>[10]</sup>。

目前有关的研究主要集中在啶虫啉在谷物和

\* 山东农业大学青年创新基金项目 (23816) 资助 Supported by the Science and Technology Innovation Foundation for Youth of Shandong Agricultural University (No. 23816)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: lushzhu@sdau.edu.cn

作者简介: 谢 慧 (1973—), 女, 山东济宁人, 博士, 讲师, 主要从事农药残留与环境毒理方面的研究。E-mail: huixie@sdau.edu.cn

收稿日期: 2015-01-17; 收到修改稿日期: 2015-05-27

土壤中的残留分析方法的建立和在环境特性方面的研究<sup>[11-14]</sup>, Wang等<sup>[15]</sup>研究报道了啶虫脒对小麦抗氧化防御系统的影响, 在较低剂量的条件下小麦均会产生氧化应激反应, 对小麦超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化物酶(POD)、过氧化氢酶(CAT)和多酚氧化酶(PPO)均会产生一定的影响。付秋果等<sup>[16]</sup>采用<sup>14</sup>C同位素示踪法, 在光学异构体上, 研究了啶虫脒4个光学异构体(5R7R-啶虫脒, 5S7S-啶虫脒, 5S7R-啶虫脒, 5R7S-啶虫脒)在不同土壤中的矿化、结合残留及其在腐殖质中的分布规律。但啶虫脒在土壤中的降解动态和对土壤微生物的影响鲜有报道。本研究拟结合啶虫脒在土壤中的降解动态, 评价啶虫脒对土壤微生物的毒性效应, 为啶虫脒的安全性使用提供评价依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

安捷伦Agilent 1100液相色谱仪(配紫外检测器), RE252旋转蒸发器, KQ3200超声波清洗器, 振荡器, SPE萃取装置, C<sub>18</sub>固相萃取小柱, 布氏漏斗, 平底烧瓶, 真空抽滤机, 抽滤瓶。

乙腈(色谱纯), 甲醇(色谱纯), 无水硫酸钠(130℃烘干6h), 啶虫脒(原药, 江苏克胜集团提供, 纯度为93.00%)。

### 1.2 供试土壤

供试棕壤采于山东农业大学试验农场, 采样深度约为2~20cm, 按五点取样法取适量土壤于塑料布上, 自然风干, 干后过40目筛装袋备用。供试土壤基本理化性质见表1。

表1 土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soil

土壤Soil	有机质 Organic matter (mg kg <sup>-1</sup> )	有机氮 Organic nitrogen (mg kg <sup>-1</sup> )	有效磷 Available phosphorus (mg kg <sup>-1</sup> )	速效钾 Readily available potassium (mg kg <sup>-1</sup> )	田间最大 持水量 Field moisture holding capacity (%)	pH (H <sub>2</sub> O)	黏粒 Clay (%)	粉粒 Silt (%)	砂粒 Sand (%)
棕壤 Brown soil	17.6	132.3	18.4	125.7	18.5	7.6	10.4	57.7	31.9

### 1.3 实验设计

称取过0.42mm筛的棕壤进行染毒, 根据该农药正常施用量(37.5~52.2g hm<sup>-2</sup>)分别添加啶虫脒母液使土壤中农药浓度分别为1、5、10mg kg<sup>-1</sup>, 同时设置加入同等体积的乙腈的空白处理为对照, 每个处理5个重复。充分混匀供试土壤, 装入容积为1kg的塑料盆内, 调节土壤的水份含量为饱和持水量的60%, 放置于(25±1)℃条件下恒温培养箱内进行培养, 定期补充无菌水以保持水分含量的恒定。分别于第0、3、5、10、15和20天取土壤样品, 在测定土壤中啶虫脒残留量的同时, 测定微生物数量和土壤酶活性, 整个试验周期为20d, 每次每盆取土壤大约为100g。

### 1.4 土壤中啶虫脒的提取和测定

准确称取土壤样品20.00g, 放入250ml具塞三角瓶中。加100ml乙腈, 2ml超纯水, 机械振荡

1h。样品提取液经布氏漏斗抽滤后, 经装有无水硫酸钠的筒形漏斗过滤至250ml平底烧瓶中, 在旋转蒸发器上(50r min<sup>-1</sup> 50℃)浓缩至3ml左右。SAMPLIQ C<sub>18</sub>固相萃取小柱先用5ml甲醇预淋小柱, 再用5ml蒸馏水预淋至干。将样品转移至柱中, 用30ml乙腈(每次加入5ml)以1ml min<sup>-1</sup>流速洗脱样品, 收集洗脱液, 氮气吹干, 乙腈定容至10ml, 以0.22μm有机相滤膜过滤, 待上机检测。啶虫脒在土壤中的添加浓度0.05~10.0mg kg<sup>-1</sup>, 回收率为81.73%~89.05%, 符合农药残留分析要求。

测定条件: Agilent 1100高效液相色谱仪(紫外检测器); C<sub>18</sub>色谱柱: 5μm, 25cm×4.6mm; 流动相: 乙腈:水=40:60(V/V); 流速: 1.0ml min<sup>-1</sup>; 检测波长: 359nm; 柱温: 30℃; 进样: 10μl; 采用外标法定量, 线性范围在0.5×10<sup>-9</sup>~2.5×10<sup>-7</sup>g。

### 1.5 土壤微生物数量及酶活性的测定

微生物计数采用稀释平板法计数<sup>[17]</sup>。采用培养基分别为LB培养基（细菌）、PDA培养基（真菌）和高氏一号培养基（放线菌）。

过氧化氢酶活性测定采用高锰酸钾滴定法<sup>[18]</sup>，以每克干土消耗0.1 mol L<sup>-1</sup>的高锰酸钾溶液的体积表示（ml g<sup>-1</sup>）。

脱氢酶活性测定采用氯化三苯基四氮唑（TTC）法<sup>[19]</sup>，以每克干土中产生的TTC的还原产物TF的质量表示（mg g<sup>-1</sup>）。

土壤脲酶活性测定采用苯酚钠比色法<sup>[20]</sup>。

土壤磷酸酶活性测定采用对硝基苯磷酸二钠比色法<sup>[21]</sup>。

$$\text{影响指数} = \frac{b-a}{a} \times 100\%$$

式中，a为空白处理的土壤酶活性；b为添加污染物

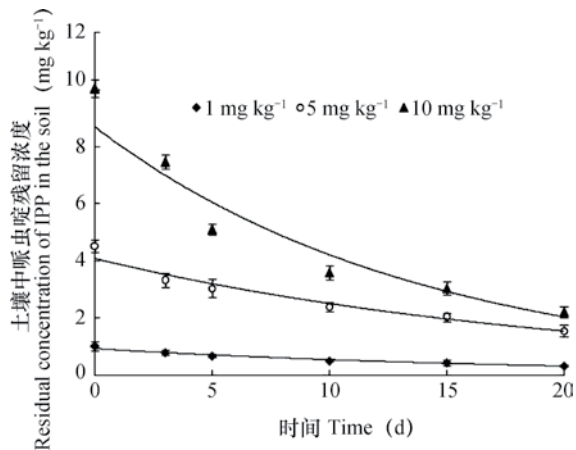


图1 哌虫啉在土壤中的降解动态

Fig. 1 Degradation dynamics of IPP in the soil

由表2可知，不同浓度的哌虫啉在土壤中的T<sub>1/2</sub>为7.30~11.28 d。初始浓度为10 mg kg<sup>-1</sup>的哌虫啉在土壤中的降解半衰期为7.30 d，时间最短；5 mg kg<sup>-1</sup>的哌虫啉的降解半衰期为9.73 d；1 mg kg<sup>-1</sup>的哌虫啉的降解半衰期为11.28 d，高浓度哌虫啉的降解速率明显高于低浓度，因为农药在环境中的降解是物理、化学和生物等多因素综合作用，残留农药浓度较低的情况下，微生物趋于利用其他有机物，对农药的利用效率较低<sup>[22-23]</sup>，这是导致低浓度哌虫啉降解速率下降的原因，所以低浓度哌虫啉在土壤中残留时间较长。

处理的土壤酶活性。评价标准：影响指数>0，表明激活作用；影响指数<0，表明抑制作用。

### 1.6 数据分析

对不同处理间的差异性采用SPSS 18.0数据统计软件进行方差分析，利用单因素方差分析（ANOVA）*p*<0.05对各处理总体均数的差异进行显著性检验；图采用Sigmaplot 10.0绘制，并利用一级降解动力学模型计算降解半衰期。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤中哌虫啉的降解动力学

哌虫啉在土壤中的降解动态如图1。施药后第3天，浓度为1、5和10 mg kg<sup>-1</sup>处理的降解率分别为22.3%、26.7%和25.7%，第10天降解率分别为50.5%、47.2%和64.3%，降解动态符合一级降解动力学特征。

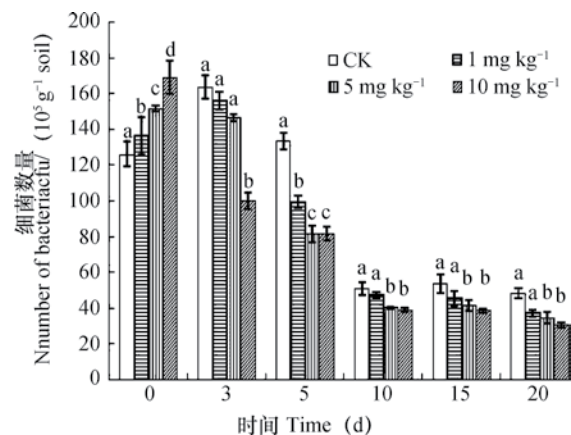


图2 不同浓度的哌虫啉对土壤细菌数量的影响

Fig. 2 Effects of IPP on number of bacteria in the soil relative to application rate of the substance

### 2.2 哌虫啉对土壤微生物数量的影响

土壤中微生物数量和组成是反映土壤微生物生态特征的重要指标。哌虫啉对土壤中细菌的影响如图2。由图2可知，施药3 d后，哌虫啉开始对土壤中细菌产生抑制作用，且浓度越高抑制作用越显著。第10天时，高浓度处理和对照相比差异明显，且这种影响一直持续至试验的第20天。这可能由于哌虫啉对细菌的生长繁殖存在毒性，抑制了细菌的生长。

土壤真菌为化能有机营养型，分解复杂有机物质的能力特别强，真菌数量的多少可以反映土壤肥力及通气状况，不同浓度的哌虫啉对土壤真菌数量

表2 不同浓度的吡虫啉在土壤中的降解数学模型的各项参数

Table 2 Parameters of degradation model of different concentration paichongding in the soil

施药浓度 Application rate ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	降解动态拟合方程 Degradation equation	相关系数 $r$ Correlation coefficient	半衰期 Half-life (d)
1	$C=0.9762e^{(-0.0592t)}$	0.987 3	11.28
5	$C=4.5108e^{(-0.0605t)}$	0.958 9	9.73
10	$C=9.6143e^{(-0.09t)}$	0.976 4	7.30

的影响如图3。由图3可知,吡虫啉对土壤真菌的影响表现为先促进后抑制的作用,施药后5 d内,吡虫啉促进了真菌的生长繁殖,且第5天高度处理和对照差异显著。10 d后表现为抑制真菌数量,且浓度越高抑制作用越强,高浓度组和对照处理差异显著,这种结果一直延续至第20天。

放线菌在土壤中分布很广,与土壤肥力、有机质转化和植物病害防治有直接的关系,不同浓度的吡虫啉对土壤中放线菌的影响如图4。由图4可知,

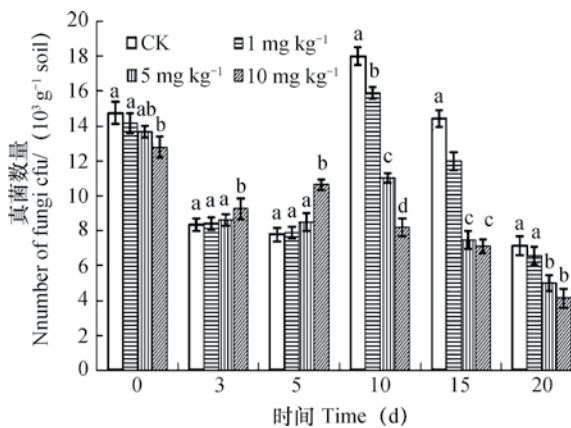


图3 不同浓度的吡虫啉对土壤真菌的影响

Fig. 3 Effects of IPP on fungi in the soil relative to

吡虫啉对土壤中放线菌的影响趋势和细菌一样,亦表现出先促进后抑制的作用。施药后2 h吡虫啉对土壤中放线菌具有激活作用,高浓度处理和对照之间差异显著。但3 d后,吡虫啉开始抑制土壤中放线菌的数量,且浓度越高抑制作用越显著。第10天时,施药处理和对照处理之间差异显著,1  $\text{mg kg}^{-1}$ 和5  $\text{mg kg}^{-1}$ 处理之间差异不显著,第20天时,低浓度处理和对照之间无显著差异,而高浓度处理和对照之间差异显著。

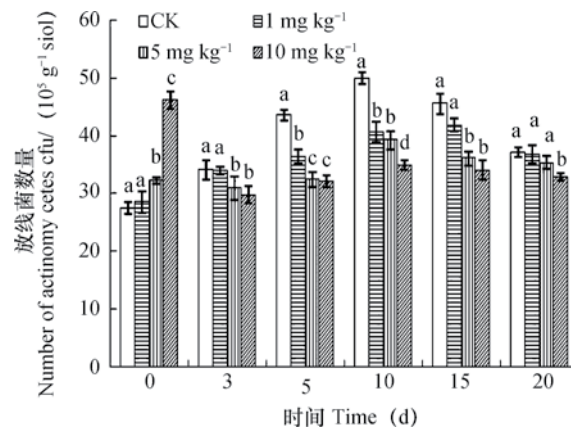


图4 不同浓度的吡虫啉对土壤放线菌的影响

Fig. 4 Effects of IPP on actinomycetes in the soil relative to application rate of the substance application rate of the substance

### 2.3 吡虫啉对土壤微生物酶活性的影响

吡虫啉对土壤酸性磷酸酶活性的影响如图5。由图5可知,吡虫啉对土壤中酸性磷酸酶具有明显的抑制作用,施药后3 d内,10  $\text{mg kg}^{-1}$ 处理和其他处理之间具有显著的差异性,与对照相比,酸性磷酸酶活性减少了19.5%;5~20 d,两个高浓度处理组和对照之间差异显著,但两个高浓度处理之间无显著差异。说明较高浓度的吡虫啉对土壤中酸性磷酸酶具有明显的抑制作用,即较高浓度的吡虫啉对土壤微生物具有一定的毒性作用。

吡虫啉对土壤碱性磷酸酶活性的影响如图6。由图6可知,土壤碱性磷酸酶较酸性磷酸酶敏感,施药后2 h,施药处理和对照差异显著,10  $\text{mg kg}^{-1}$ 处理和对照相比,碱性磷酸酶活性减少了24.0%;施药后3 d,随着农药的降解,对碱性磷酸酶活性抑制作用减弱,1  $\text{mg kg}^{-1}$ 处理和5  $\text{mg kg}^{-1}$ 处理之间差异不显著,10  $\text{mg kg}^{-1}$ 处理与对照相比,碱性磷酸酶活性减少了18.2%,至第5天,各处理之间差异不显著;但10 d后,高浓度处理和其他处理之间差异显著。而其同类农药吡虫啉在弱碱性环境下对

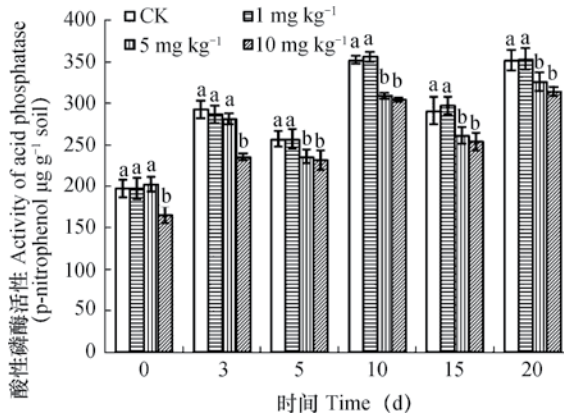


图5 吡虫啉对土壤中酸性磷酸酶活性的影响

Fig. 5 Effect of IPP on activity of acid phosphatase in the soil

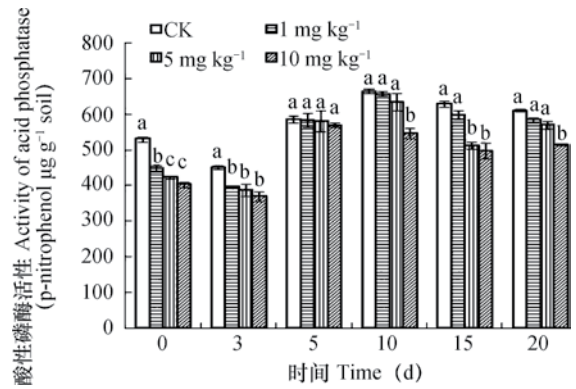


图6 吡虫啉对土壤中碱性磷酸酶活性的影响

Fig. 6 Effect of IPP on activity of alkaline phosphatase in the soil

碱性磷酸酶活性影响较小，与对照相比，0.4，2.0和10 mg kg<sup>-1</sup>处理组吡虫啉仅在21 d时对碱性磷酸酶有激活作用，酶活性最大增加了14.9%<sup>[24]</sup>。

吡虫啉对土壤脲酶活性的影响如图7。在施药后的最初时期，施药处理组对脲酶活性均有显著的抑制作用，并且浓度越大，抑制作用越强烈，但5~10d，不同处理之间无显著差异。15~20 d，施药处理组对脲酶活性又具有显著的抑制作用，其具

体机理需要更进一步探讨。而80 mg kg<sup>-1</sup>处理的吡虫啉在施药后2 d对土壤脲酶抑制率为30.5%<sup>[25]</sup>；0.4 mg kg<sup>-1</sup>和2.0 mg kg<sup>-1</sup>处理的吡虫啉在21 d和28 d时有显著的激活作用，10.0 mg kg<sup>-1</sup>吡虫啉处理在7 d和14 d时土壤中脲酶活性显著高于对照水平<sup>[24]</sup>，与其同类农药吡虫啉相比，吡虫啉对土壤脲酶的影响明显不同，其对土壤生物的毒性明显较低。

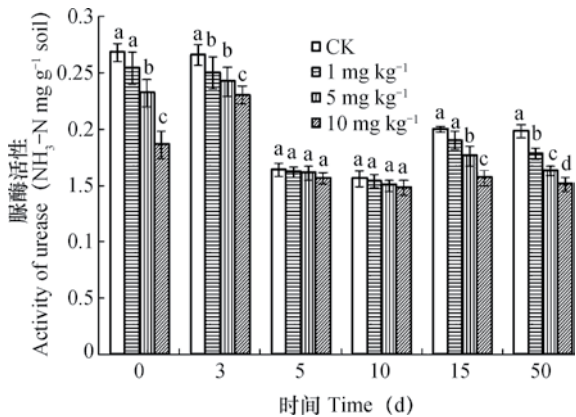


图7 吡虫啉对土壤脲酶活性的影响

Fig. 7 Effect of IPP on activity of urease in the soil

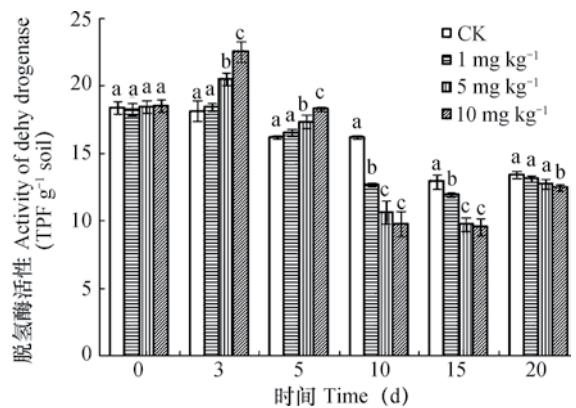


图8 吡虫啉对土壤脱氢酶活性的影响

Fig. 8 Effect of IPP on activity of dehydrogenase in the soil

吡虫啉对土壤脱氢酶活性的影响如图8。由图8可知，在施药的第三天，不同浓度的吡虫啉对土壤脱氢酶活性具有显著的激活作用，10 mg kg<sup>-1</sup>处理和对照相比，活性增加了24.2%，然后慢慢地恢复。10 d后施药处理和对照相比具有显著的抑制作用，然后又慢慢地恢复，至第20天，不同处理之间无显著差异。而文献报道80 mg kg<sup>-1</sup>处理的吡虫啉施药2 d后对土壤脱氢酶抑制率为23.0%<sup>[25]</sup>；种子

包衣中吡虫啉有效成分含量2.8 g kg<sup>-1</sup>的处理，吡虫啉在通过播种处理15 d后其对土壤脱氢酶的激活率为82.94%，并且这种趋势一直持续到第90天<sup>[26]</sup>。吡虫啉对土壤脱氢酶活性的影响明显不同于其同类农药吡虫啉。

吡虫啉对土壤过氧化氢酶活性的影响如图9。由图9可知，在施药初期，施药处理和对照存在显著差异，吡虫啉对过氧化氢酶具有激活作用，但不



同浓度间没有显著差异。第3~10天,不同浓度处理和对照之间无显著差异,说明吡虫啉对过氧化氢酶影响作用较弱。但在第15天,施药处理和对照存在显著差异,施药处理抑制了过氧化氢酶活性,但不同浓度间没有显著差异;第20天施药处理和对照之间又无显著差异,总之吡虫啉对土壤过氧化氢酶影响较小。已经产生抗性的新烟碱类农药吡虫啉在试验浓度范围内(1~40 mg kg<sup>-1</sup>)具有先抑制后激活土壤过氧化氢酶活性的作用<sup>[27]</sup>,同该农药相比,吡虫啉对土壤过氧化氢酶影响较小,即对土壤微生物毒性较小。

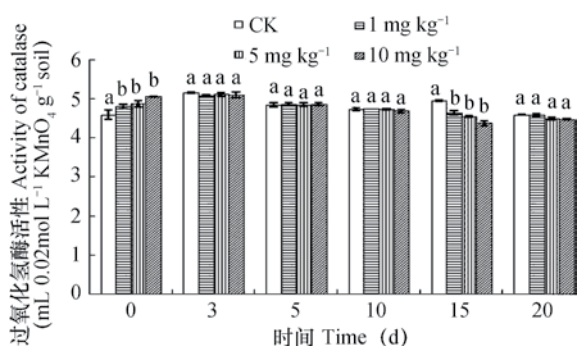


图9 吡虫啉对土壤中过氧化氢酶活性的影响

Fig. 9 Effect of IPP on activity of catalase in soil

本研究采用室内模拟试验方法进行,可能与田间实际环境差别较大,但是通过本研究为土壤农药污染的进一步修复和治理提供可靠数据,为吡虫啉更安全的使用提供保障。

### 3 结论

农药在土壤环境中的降解是物理、化学和生物等多因素综合作用的结果,吡虫啉在土壤中的降解动态符合一级降解动力学特征,吡虫啉在土壤中的降解半衰期为7.30 d~11.28 d,降解半衰期较短,属于易降解农药。吡虫啉对土壤微生物的毒性作用与浓度正相关,对细菌、真菌和放线菌数量有先促进后抑制的趋势。吡虫啉施入土壤后对土壤酶活性具有一定的影响,土壤碱性磷酸酶比酸性磷酸酶更敏感,吡虫啉具有抑制酸性磷酸酶和碱性磷酸酶及其脲酶活性的作用,吡虫啉对土壤脱氢酶具有显著的激活作用,但对过氧化氢酶影响作用较弱,10 mg kg<sup>-1</sup>浓度的吡虫啉对土壤微生物具有一定的毒性作用。

### 参考文献

- [1] O'Donnell A G, Seasman M, Macrae A, et al. Plants and fertilisers as drivers of change in microbial community structure and function in soils. *Plant and Soil*, 2001, 232 (1/2): 135—145
- [2] 马骅, 彭金菊, 王芸, 等. 环丙沙星对土壤微生物量碳和土壤微生物群落碳代谢多样性的影响. *生态学报*, 2013, 33 (5): 1506—1512  
Ma Y, Peng J J, Wang Y, et al. Effects of ciprofloxacin on microbial biomass carbon and carbon metabolism diversity of soil microbial communities (In Chinese). *Acta Ecologica Sinica*, 2013, 33 (5): 1506—1512
- [3] 荆瑞勇, 王丽艳, 谭焕波, 等. 乙草胺对土壤微生物数量及土壤呼吸的影响. *土壤通报*, 2011, 42 (2): 298—301  
Jing R Y, Wang L Y, Tan H B, et al. Influence of acetochlor on soil microorganisms and soil respiration (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42 (2): 298—301
- [4] 刘国光, 姚琨, 郑立庆, 等. 噻虫嗪及其光解产物对土壤微生物活性的影响. *农业环境科学学报*, 2005, 24 (5): 870—873  
Liu G G, Yao K, Zheng L Q, et al. Effects of thiamethoxam and its photo-degradation products on soil microbe activity (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24 (5): 870—873
- [5] 朱建雯, 黄晓梅, 李宏宇. 4种有机磷农药对土壤CO<sub>2</sub>呼吸的影响及其危害性评价. *土壤通报*, 2008, 39 (2): 459—461  
Zhu J W, Huang X M, Li H Y. Influence of four organic phosphorous pesticides to soil respiration of CO<sub>2</sub> and safety evaluation (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39 (2): 459—461
- [6] Min H, Ye Y F, Chen Z Y, et al. Effects of butachlor on microbial populations and enzyme activities in paddy soil. *Journal of Environmental Science and Health*, 2001, 36 (5): 581—595
- [7] Marx M C, Wood M, Jarvis S C. A microplate fluorimetric assay for the study of enzyme diversity in soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 2001, 33: 1633—1640
- [8] Trasar Cepeda C, Leiros M C, Seoane S, et al. Limitations of soil enzymes as indicators of soil pollution. *Soil Biology & Biochemistry*, 2000, 32: 1867—1875
- [9] 钱旭红, 李忠, 田忠贞, 等. 硝基亚甲基衍生物及其用途. CN200410084457. 2007-01-17

- Qian X H, Li Z, Tian Z Z, et al. Nitro-methylene-derivatives and its uses (In Chinese). CN200410084457. 2007-01-17
- [ 10 ] 徐晓勇, 邵旭升, 吴重言, 等. 新型杀虫剂: 啶虫啉. 世界农药, 2009, 31 ( 4 ): 32—33  
Xu X Y, Shao X S, Wu Z Y, et al. Novel insecticide: Paichongding (In Chinese). World Pesticides, 2009, 31 ( 4 ): 32—33
- [ 11 ] 吴萍, 韩志华, 侯红敏, 等. 糙米和稻壳中啶虫啉的液相色谱分析方法. 农药科学与管理, 2009, 30 ( 11 ): 37—40  
Wu P, Han Z H, Hou H M, et al. HPLC of Paichongding in the Brown rice and rice husk (In Chinese). Pesticide Science and Administration, 2009, 30 ( 11 ): 37—40
- [ 12 ] 吴萍, 于传宗, 韩志华, 等. 啶虫啉在稻田水-土壤及稻株中的残留分析方法. 现代农药, 2009, 8 ( 6 ): 37—39  
Wu P, Yu C Z, Han Z H, et al. Determination of Paichongding residues in paddy field water, soil and rice straw by liquid chromatography (In Chinese). Modern Agrochemicals, 2009, 8 ( 6 ): 37—39
- [ 13 ] Li C, Xu X Y, Li J Y, et al. Synthesis and chiral purification of  $^{14}\text{C}$ -labeled novel neonicotinoids, paichongding. Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceutical, 2011, 54 ( 13 ): 775—779
- [ 14 ] 丛路静, 刘纪松, 王美云, 等. 高效液相色谱法检测啶虫啉在稻田水、土壤、稻米和小麦粉中的残留. 食品安全质量检测学报, 2014, 5 ( 3 ): 912—916  
Cong L J, Liu J S, Wang M Y, et al. Determination of paichongding in paddyfield water, soil, rice and wheat by high performance liquid chromatography (In Chinese). Journal of Food Safety and Quality, 2014, 5 ( 3 ): 912—916
- [ 15 ] Wang P, Yang X, Huang W W, et al. Effect of pesticide 1- [ 6-chloro-3-methyl-pyridyl-8-nitro-7-methyl-1, 2, 3, 5, 6, 7-hexahydroimidazo ( 1, 2a ) ] -pyridine when responding to a wheat plant's antioxidant defense system. Food Chemistry, 2014, 146: 569—576
- [ 16 ] 付秋果, 柳汝阳, 董永汉, 等.  $^{14}\text{C}$ -啶虫啉光学异构体在土壤中的矿化、结合残留及其在腐殖质中的分布. 核农学报, 2013, 27 ( 8 ): 1195—1202  
Fu Q G, Liu R Y, Dong Y H, et al. Stereoisomer-specific mineralization and bound residue formation of  $^{14}\text{C}$ -paichongding in soils and its distribution in humus (In Chinese). Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2013, 27 ( 8 ): 1195—1202
- [ 17 ] 中国科学院南京土壤研究所微生物室. 土壤微生物研究法. 北京: 科学出版社, 1985: 44—58  
Department of Microorganism, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Research methods of soil microorganisms (In Chinese). Beijing: Science Press, 1985: 44—58
- [ 18 ] 许光辉, 郑洪元. 土壤微生物分析方法手册. 第2版. 北京: 农业出版社, 1986: 255—258  
Xu G H, Zheng H Y. Handbook of soil microbiology analysis method (In Chinese). 2nd ed. Beijing: Agriculture Press, 1986: 255—258
- [ 19 ] 杨磊, 林逢凯, 胥峥, 等. 底泥修复中温度对微生物活性和污染物释放的影响. 环境污染与防治, 2007, 29 ( 1 ): 22—25  
Yang L, Lin F K, Xu Z, et al. Effect of temperature on the activities of microorganism and the pollutants release in the bioremediation of the sediment (In Chinese). Environmental Pollution and Control, 2007, 29 ( 1 ): 22—25
- [ 20 ] 关松荫. 土壤酶及其研究法. 北京: 农业出版社, 1986  
Guan S Y. Soil enzyme and its research method (In Chinese). Beijing: Agriculture Press, 1986
- [ 21 ] Schinner F, Hlinger R, Kandeler E, et al. Methods in soil biology. Berlin: Springer, 1996
- [ 22 ] Nannipieri P, Bollag J M. Use of enzyme to detoxify pesticide-contaminated soils and waters. Journal of Environmental Quality, 1991, 20: 510—517
- [ 23 ] 向月琴, 高春明, 庞国辉, 等. 土壤中多菌灵的降解动态及其对土壤微生物群落多样性的影响. 土壤学报, 2008, 45 ( 4 ): 699—704  
Xiang Y Q, Gao C M, Pang G H, et al. Degradation dynamics of carbendazim in soil and its effects on soil microbial community diversity (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2008, 45 ( 4 ): 699—704
- [ 24 ] 张清明, 冯瑞芝, 张保华, 等. 盐胁迫下吡虫啉对棉田土壤微生物数量及酶活性的影响. 水土保持研究, 2014, 21 ( 3 ): 25—30  
Zhang Q M, Feng R Z, Zhang B H, et al. Effects of imidacloprid on soil microbes and enzyme activities under the salinity stress (In Chinese). Research of Soil and Water Conservation, 2014, 21 ( 3 ): 25—30
- [ 25 ] Wang F, Yao J, Chen H L, et al. Influence of short-time imidacloprid and acetamiprid application on soil microbial metabolic activity and enzymatic activity. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21 ( 17 ): 10129—10138
- [ 26 ] Singh J, Singh D K. Dehydrogenase and phosphomonoesterase activities in groundnut (*Arachis hypogaea* L.) field after diazinon, imidacloprid and lindane treatments. Chemosphere, 2005, 60: 32—42

- [ 27 ] 郑巍, 刘惠君, 刘维屏. 吡虫啉及代谢产物对土壤过氧化氢酶活性的影响. 中国环境科学, 2000, 20 ( 6 ) : 524—527  
Zheng W, Liu H J, Liu W P. Influence of pesticide imidacloprid and its metabolites on catalase activity in soil ( In Chinese ) . China Environmental Science, 2000, 20 ( 6 ) : 524—527

## Degradation Dynamics of IPP in soil and its effects on Soil Microorganisms

XIE Hui<sup>1, 2, 3</sup> ZHU Lusheng<sup>1, 2, 3†</sup> TAN Meiyong<sup>1</sup>

( 1 College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Taian, Shandong 271018, China )

( 2 Key Laboratory of Agricultural Environment in Universities of Shandong, Shandong Agricultural University, Taian, Shandong 271018, China )

( 3 National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Soil and Fertilizer Resources; College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Taian, Shandong 271018, China )

**Abstract** IPP or Paichongding is a new type of neonicotinoid insecticide, high in effectiveness and broad in spectrum, developed jointly by the Jiangsu Kesheng Group Company Limited and the East China University of Science and Technology, it is intended to be used to control pests of fruit trees, vegetables, wheat, soybean, rice, corn and some other crops. It is, therefore, very important to study degradation dynamics and eco-toxicity of the pesticide to soil microorganisms. For that end, an in-lab simulation experiment was performed, using the SPE-HPLC ( solid phase extraction and high efficiency liquid chromatography ) method to determine residue of IPP in the soil; the dilution plate counting method to detect changes in number of soil microorganisms as affected by IPP; the p-nitro phenyl phosphate disodium salt hex hydrate method to determine phosphatase activity of the soil; the TTC ( triphenyltetrazolium chloridel ) method to determine dehydrase activity; the phenol sodium chromatometry method to determine urease activity; and potassium permanganate titration method to determine catalase activity.

Results show that after the pesticide was applied at a rate of 1 mg kg<sup>-1</sup>, 5 mg kg<sup>-1</sup> and 10 mg kg<sup>-1</sup>, separately, its degradation rate in the soil reached 22.3%, 26.7% and 25.7% respectively, 3 days later and up to 50.5%, 47.2% and 64.3%, respectively, 10 days later; its degradation process in the soil could be well described with the first order kinetic equation; and its half life in the soil was found to be 11.28 d, 9.73 d and 7.30 d, respectively.

Once applied into the soil, the substance did have some toxic effect on soil microorganisms and the higher the application rate, the more obvious the toxic effect. Its effect on actinomycetes was quite similar to that on bacteria, promoting firstly and then inhibiting. Two hours after its application, the substance began to stimulate propagation of bacteria and actinomycetes and the effect in the treatment high in application rate was very significant as compared with CK. However, 3 days later, it started to turn from stimulating to inhibiting growth of bacteria and actinomycetes, and the higher the application rate the more obvious the inhibitory effect. Twenty days after it was applied, its effect was not significant at all in the treatment low in application rate as compared with CK, but very in the treatment high in application rate. The effect of the pesticide on fungus was quite similar, promoting first and inhibiting afterwards. Within the first 5 days after its application, the pesticide stimulated growth and propagation of fungi and the effect was very significant in the treatment high in application rate, but 10 days later, the substance began to inhibit the growth of fungi, and the effect increased with rising application rate and became very significant when the rate was high as compared with CK.



IPP, once applied into the soil, also had some effects on soil enzymes in activity. Soil alkaline phosphatase was more sensitive to the substance than acid phosphatase, and the effect on the former was significant 2 hours after the application. The activity of alkaline phosphatase was reduced by 24% in the treatment applied with 10 mg kg<sup>-1</sup> of IPP. Three days after the application of the substance, the activity of acid phosphatase varied sharply between the treatments, and reduced 19.5% in the treatment applied with 10 mg kg<sup>-1</sup> of IPP. This inhibitive effect lasted on till the 20<sup>th</sup> day. Urease activity was inhibited during the initial period of the experiment, and the effect increased with IPP application rate, but during the period from the 5<sup>th</sup> to the 10<sup>th</sup> day, no significant difference was observed between these treatments and CK. However, the inhibitive effect became obvious again during the period from the 15<sup>th</sup> to the 20<sup>th</sup> day. The experiment demonstrates that IPP does have some inhibitive effects on acid phosphatase, alkaline phosphatase and urease in activity, and some stimulating effect on dehydrogenase, and the higher the application rate, the more obvious the stimulating effect. Besides, the pesticide has some weak stimulating effect on catalase activity. To sum up, IPP is relatively short in half life, and hence belongs to the readily degradable kind of pesticide. It has some toxic effects on soil microbes even when only 10 mg kg<sup>-1</sup> is applied.

**Key words** Paichongding; Degradation dynamics; Soil microorganisms; Soil enzyme

(责任编辑: 卢 萍)