

新烟碱类杀虫剂啶虫啉在3种典型土壤中的生物有效性

谢慧, 李金玲, 刘瑞源, 王世霖, 黄炜, 李旭龙, 于世亮

引用本文:

谢慧, 李金玲, 刘瑞源, 王世霖, 黄炜, 李旭龙, 于世亮. 新烟碱类杀虫剂啶虫啉在3种典型土壤中的生物有效性[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(2): 254–261.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0297>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

生物炭对噻虫胺在土壤中吸附和降解的影响

邵翼飞, 张鹏, 刘爱菊

农业环境科学学报. 2019, 38(11): 2520–2527 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0460>

蚯蚓对金霉素污染土壤酶活性和微生物群落的影响

杨思德, 常兴平, 潘政, 李明堂, 翁莉萍, 李永涛, 赵丽霞

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1268–1280 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1470>

不同环数多环芳烃对土壤白符跳(*Folsomia candida*)的毒性差异

张家乐, 赵龙, 郭军康, 侯红, 林祥龙, 王巍然, 刘玲玲

农业环境科学学报. 2021, 40(12): 2638–2646 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0307>

蚯蚓/改性生物炭对As污染红壤的稳定化效应

苏倩倩, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧, 刘雪, 黄晓雅

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 999–1007 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1114>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

谢慧, 李金玲, 刘瑞源, 等. 新烟碱类杀虫剂哌虫啉在3种典型土壤中的生物有效性[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(2): 254–262.
XIE H, LI J L, LIU R Y, et al. Bioavailability of neonicotinoid insecticide paichongding in three typical soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2024, 43(2): 254–262.



开放科学 OSID

新烟碱类杀虫剂哌虫啉在3种典型土壤中的生物有效性

谢慧, 李金玲, 刘瑞源, 王世霖, 黄炜, 李旭龙, 于世亮

(山东农业大学资源与环境学院, 山东 泰安 271018)

摘要:为探究新烟碱类杀虫剂哌虫啉在3种典型土壤中的降解及其生物有效性,本研究在室内模拟土壤生境,以赤子爱胜蚯蚓和哌虫啉分别作为受试模式生物和目标污染物,采用蚯蚓生物富集量和间接生物测量法,研究哌虫啉在不同类型土壤中的生物有效性。研究表明:哌虫啉在棕壤、红壤和黑土中的降解半衰期分别为11.45~12.62、12.42~14.38 d和5.19~10.21 d,在3种典型土壤中的降解速度为黑土>棕壤>红壤。哌虫啉在蚯蚓体内的生物累积量随其在土壤中含量的增加而增大,在10 mg·kg⁻¹哌虫啉处理下,棕壤、红壤和黑土中蚯蚓体内哌虫啉的含量分别为190、210 ng·g⁻¹和160 ng·g⁻¹,生物富集法研究表明,哌虫啉在黑土中的生物有效性较低,在红壤和棕壤中的生物有效性相对较高。不同处理的蚯蚓受到哌虫啉的氧化胁迫,其蛋白质含量、抗氧化酶活性、谷胱甘肽巯基转移酶活性和丙二醛含量具有显著的差异性($P<0.05$),各指标在黑土中受到的影响较小,在棕壤和红壤中受到的影响较大,哌虫啉在有机质含量丰富的黑土中生物有效性较弱,而在棕壤和红壤中生物有效性较强。

关键词:哌虫啉;蚯蚓;生物有效性;降解

中图分类号:X53;X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2024)02-0254-08 doi:10.11654/jaes.2023-0297

Bioavailability of neonicotinoid insecticide paichongding in three typical soils

XIE Hui, LI Jinling, LIU Ruiyuan, WANG Shilin, HUANG Wei, LI Xulong, YU Shiliang

(College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

Abstract: An in-lab simulation experiment was conducted to investigate the degradation and bioavailability of paichongding, a neonicotinoid insecticide, in three soils. The test model organism was the earthworm (*Eisenia foetida*), while paichongding served as the target pollutant. Bioaccumulation in earthworms and indirect bioassay were used to assess the bioavailability of paichongding in the three soils. The results indicated that the half-life values of paichongding in brown, red, and black soils were 11.45–12.62, 12.42–14.38 days, and 5.19–10.21 days, respectively. The degradation rates of paichongding in the three soils followed this order: black soil > brown soil > red soil. The bioaccumulation of paichongding in earthworms increased in the soil with higher concentrations of paichongding. Under the treatment of 10 mg·kg⁻¹ in brown, red, and black soil, the concentrations of paichongding in earthworms were 190, 210 ng·g⁻¹, and 160 ng·g⁻¹, respectively. The bioaccumulation results revealed that the bioavailability of paichongding was low in black soil, while it was relatively high in red and brown soils. Earthworms subjected to paichongding exhibited oxidative stress, resulting in significant differences in protein content, antioxidant enzyme activity, glutathione-S-transferases activity, and malondialdehyde content. The impact was relatively minor in black soil but significant in brown and red soils. The bioavailability was weaker in black soil with higher organic matter content and stronger in brown and red soils.

Keywords: paichongding; earthworm; bioavailability; degradation

收稿日期:2023-04-17 录用日期:2023-05-15

作者简介:谢慧(1973—),女,博士,副教授,主要研究方向为有机污染物的环境行为与环境毒理。E-mail:huixie@sdau.edu.cn

基金项目:山东省重点研发计划项目(2021CXGC010801)

Project supported: Key Research and Development Program of Shandong Province(2021CXGC010801)

土壤中有有机污染风险评估一般将有机污染物在土壤中的总含量作为评价指标,但这只反映了有机污染物在土壤中的富集程度,而无法准确预测出有机污染物的生物有效含量和生态风险^[1-2]。生物有效性(Bioavailability)是指在生命体对化学物质暴露程度的物理、化学和生物学的综合作用下,化学物质被生物吸收的程度和可能产生的毒性^[2]。利用生物有效性可以对土壤中污染物进行生态风险评估,评价方法一般包括直接生物测量法、间接生物测量法(生物标志物或繁殖等)或直接化学测量法^[3]。污染物的直接生物测量法常通过生物累积量或临界机体残留浓度(Critical body residues, CBRs)^[4]进行评价,Verbruggen等^[5]的研究指出SPME方法能预测土壤中有有机污染物在土壤生物(蚯蚓)体内的富集量。间接生物测量法必须与一些生物反应相关联,从生物的毒性测试中得出影响浓度,有机污染物在土壤中的风险可以借助生物的反应进行评价^[6]。

啉虫啉(IPP)作为首个国内自主研发的新型新烟碱类杀虫剂,通过作用于昆虫的乙酰胆碱受体破坏其神经系统,从而导致损伤和死亡,主要用于防治同翅目和鳞翅目害虫^[7]。啉虫啉环境相容性好,对鸟类和蜜蜂更安全^[8]。啉虫啉作为传统烟碱类农药的替代品被广泛应用于农业市场,其生物活性是吡虫啉的40~50倍^[7]。如今新烟碱类杀虫剂在市场中所占的比例越来越大,新烟碱类农药会在土壤、沉积物和地表水中持续存在,因此具有潜在的环境风险^[9-11]。现有研究主要集中于啉虫啉的毒性^[12-13]和环境行为^[14]。Fu等^[15-16]报道了啉虫啉在不同土壤中处于好氧条件下的矿化、结合残留及可提取态的吸收分布和转化规律,以及啉虫啉的代谢降解规律,明确了啉虫啉在好氧土壤中可能的代谢产物及降解途径。周龙田^[17]明确了啉虫啉对水稻和环境的安全浓度与安全间隔期。然而,啉虫啉在土壤中的生物有效性还未见研究报道。

蚯蚓是标准的土壤毒性测试生物,因具有体积小、分布广、与土壤紧密接触和对污染物敏感的特点,而在土壤的生态系统中具有极其重要的作用,非常适合用于评估土壤中许多化学物质的生物有效性^[18],其中赤子爱胜蚯蚓是毒性评价中最常用的蚯蚓品种^[19-21]。蚯蚓在污染物的胁迫下,体内的抗氧化酶体系会消除多余的活性氧(ROS)来抵抗氧化损伤^[22];Zhang等^[13]报道指出,蚯蚓暴露于啉虫啉后,体内超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)、过氧化物酶(POD)、谷胱甘肽巯基转移酶(GST)活性和丙二醛(MDA)含量均

显著升高。蚯蚓的这些指标均为污染物介导的氧化应激的有用分子生物指标,通过其变化可评价新烟碱类杀虫剂啉虫啉在土壤中的生物有效性。

土壤的物理/化学特性可以显著改变蚯蚓对啉虫啉的生物有效性,本研究选取3种典型土壤类型为环境介质,以赤子爱胜蚯蚓为模式生物,采用直接生物测量法(生物富集量)和间接生物测量法(蚯蚓的抗氧化酶活性),利用蚯蚓对啉虫啉生物富集量和蚯蚓抗氧化酶活性的变化评价啉虫啉在不同类型土壤中的生物有效性,以期阐明在不同性质土壤中啉虫啉对土壤生物的环境风险,研究结果对评价土壤中啉虫啉残留对土壤生物的生态风险,以及对合理使用农药,确保生态环境安全具有科学意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:岛津UV2600紫外分光光度计,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-C₁₈固相萃取小柱,布氏漏斗,圆底烧瓶,真空抽滤机,抽滤瓶。

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

1.2 受试生物

赤子爱胜蚯蚓购于山东农业大学泮河校区资环实验站,挑选体质量为300~600mg对污染物具有中等敏感性的健康成蚓。试验前将蚯蚓放于人工土壤中驯养一段时间,试验时选取环带明显且大小较一致的健康成蚓。

1.3 供试土壤

供试棕壤采自山东农业大学泮河校区试验田,根据中国土壤系统分类命名为普通简育湿润淋溶土(Typic-Hapli-Udic Argosols)。红壤采于江西省南昌市进贤县张公镇(28.3°N,116.2°E),根据中国土壤系统分类命名为黏化富铝湿润富铁土(Argi-Allit-Udic Ferrosols)。黑土取自黑龙江省齐齐哈尔市(50.38°N,120.25°E),根据中国土壤系统分类命名为黏化湿润均腐土(Argi-Udic Isohumosols)。采样深度为2~20cm,采用四分法取适量土壤于塑料布上自然风干,风干后过40目筛装袋备用。供试土壤理化性质见参考文献[14]。

1.4 土壤染毒

称取过筛的3种土壤进行染毒,根据该农药正常

施用量(37.5~52.2 g·hm⁻²)分别添加同体积不同浓度的哌虫啉母液,使土壤中哌虫啉含量分别为1、5、10 mg·kg⁻¹,空白对照组(CK)土壤加入同等体积的乙腈,在通风条件下放置染毒土壤2 h,以除去有机溶剂乙腈,每个处理设置5个平行。将上述土壤充分混匀后,在每个花盆中放入1 kg染毒土壤和15条蚯蚓,每周在土壤表面放置牛粪,每条蚯蚓提供0.5 g。用带扎孔的保鲜膜封口,橡皮筋扎住。培养箱温度设置为20℃,定期补充培养箱水分以保持土壤湿度,12 h光照、12 h黑暗下交替培养。根据研究报道的哌虫啉在土壤中的降解特性^[12],于染毒后第0、3、5、10、15、20天取土壤样品测定哌虫啉残留量,并于第15天测定蚯蚓的抗氧化酶活性和MDA含量及蚯蚓体内哌虫啉的残留量。

1.5 样品中哌虫啉残留检测

准确称取染毒后的样品(土壤20.00 g或蚯蚓5.00 g)放于250 mL碘量瓶中,向其中加入2 mL蒸馏水和100 mL乙腈,机械振荡1 h。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到250 mL平底烧瓶中,在旋转蒸发仪上浓缩至3 mL左右,再利用SAMPLI-Q C₁₈固相萃取小柱进行净化:首先用5 mL甲醇预淋小柱,然后用5 mL蒸馏水预淋至干,将处理后的样品转移至柱中,使其以每秒两滴左右的速度自然滴下,用30 mL色谱纯乙腈(每次加入5 mL)洗脱样品,小柱的流速不超过1 mL·min⁻¹,将收集的洗脱液用氮吹仪吹干,乙腈定容到10 mL刻度试管中,再经0.22 μm有机相滤膜过滤后,采用高效液相色谱检测。

哌虫啉残留的测定条件:参照哌虫啉残留量测定方法^[14],使用Agilent 1100高效液相色谱仪(紫外检测器),色谱柱选用C₁₈(5 μm, 25 cm×4.6 mm),流动相为乙腈:水=40:60(V/V),流速1 mL·min⁻¹,进样量10 μL,检测波长359 nm,柱温30℃,外标法定量,线性范围在0.5×10⁻⁹~2.5×10⁻⁷ g。哌虫啉在土壤中的添加回收率为81.73%~89.05%,变异系数为3.59%~5.25%,哌虫啉在蚯蚓中的添加回收率为78.29%~85.63%,变异系数为5.38%~9.38%,最小检测量为2.5×10⁻³ mg·kg⁻¹。

1.6 哌虫啉在土壤中的生物有效性

采用直接和间接生物测定法检测哌虫啉在土壤中的生物有效性,通过测定不同类型土壤中哌虫啉的残留量,20 d时蚯蚓对哌虫啉的生物积累量,15 d时蚯蚓体内SOD、CAT、POD和GST活性及MDA含量等

指标评价哌虫啉在不同类型土壤中的生物有效性。参考Gu等^[23]的提取方法提取蚯蚓体内酶液,酶液蛋白质含量的测定采用考马斯亮蓝法,通过标准曲线计算得出蛋白质含量。分别使用动物的CAT测定试剂盒(A007-1-1)、POD测定试剂盒(A084-3-1)和SOD测定试剂盒(A001-3-1),测定蚯蚓体内CAT、POD和SOD的活性。用动物MDA测定试剂盒(TBA)检测蚯蚓MDA含量。所有检测试剂盒均来自建成生物工程研究所(南京)。由于蚯蚓体内蛋白质含量很高,本试验将酶液稀释5倍后再测定。

1.7 数据处理与分析

采用SPSS 22.0数据统计软件进行方差分析,采用单因素方差分析(ANOVA),通过 $P<0.05$ 的最小显著性差异,评价各处理总体均值的差异;采用SigmaPlot 12.5和Excel 2016制图,并利用一级降解动力学模型计算降解半衰期。

2 结果与分析

2.1 哌虫啉在3种典型土壤中的降解动态

哌虫啉在3种典型土壤中的降解动态见图1。在初始含量为10 mg kg⁻¹的处理下,3 d后哌虫啉在红壤、棕壤和黑土中的降解率分别为21.7%、27.9%和31.7%,培养10 d后,在3种土壤中的降解率依次为40.9%、47.5%和53.7%,其他两个含量表现出相似的模式。哌虫啉在土壤中的降解动态遵循一级降解动力学特征,降解数学模型的各项参数如表1所示。不同含量的哌虫啉在红壤、棕壤和黑土中的降解半衰期($T_{1/2}$)分别为12.42~14.38、11.45~12.62 d和5.19~10.21 d,哌虫啉在不同类型土壤中的降解速率具有一定差异性,在黑土中降解最快,在红壤中降解较慢,这可能与土壤pH和有机质含量具有一定的相关性^[16]。土壤pH影响微生物的活性,红壤pH为5.40,棕壤和黑土分别为6.71和7.28,哌虫啉在酸性土壤中降解较慢;黑土土壤有机质含量最高(56.54 g·kg⁻¹),红壤中有机质含量最低(6.45 g·kg⁻¹),有机质含量显著影响哌虫啉在土壤中的降解。

2.2 蚯蚓对哌虫啉的生物富集量

在试验第15天,从各处理土壤中取出10条蚯蚓,提取和检测蚯蚓体内哌虫啉的残留量,结果见表2。由表2可知,随着土壤染毒程度的增大,蚯蚓体内的哌虫啉富集量越来越大。在哌虫啉含量为5 mg·kg⁻¹的棕壤、红壤和黑土中,蚯蚓体内哌虫啉的生物富集量分别为100、170 ng·g⁻¹和90 ng·g⁻¹,其生物富集系

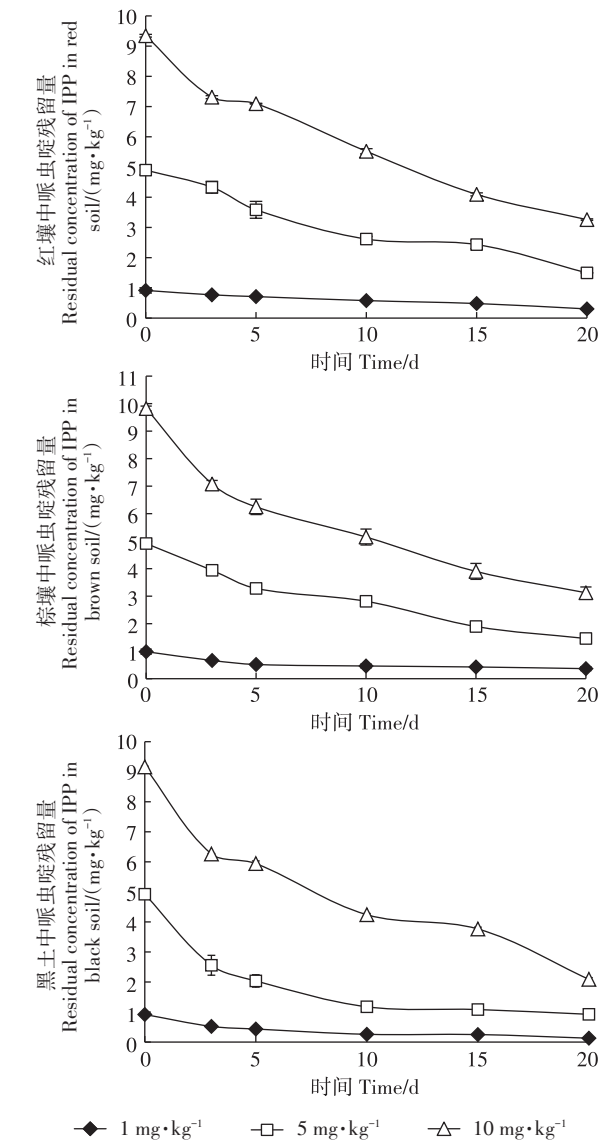


图1 哌虫啉在3种典型土壤中的降解动态
Figure 1 Degradation dynamics of paichongding in three types of soil

数(蚯蚓体内含量/土壤含量)分别为0.020、0.034和0.018;在10 mg·kg⁻¹的土壤处理中,蚯蚓体内生物富集量分别为190、210 ng·g⁻¹和160 ng·g⁻¹,对哌虫啉的生物富集系数分别为0.019、0.021和0.016,说明哌虫啉在蚯蚓体内不具有明显的生物蓄积效应,哌虫啉在水中的溶解度为0.6 g·L⁻¹(25℃),其理化特性也决定了其具有较低的生物富集系数。生物富集法研究表明,哌虫啉在3种典型土壤中的生物有效性较弱,其中在黑土中的生物有效性最低。

2.3 哌虫啉对蚯蚓蛋白质含量和抗氧化酶活性的影响

蚯蚓体内蛋白质含量变化如图2a所示。在棕壤中,1 mg·kg⁻¹和5 mg·kg⁻¹处理的蚯蚓蛋白质含量分别比CK显著降低了18.61%和12.13%,而10 mg·kg⁻¹

表1 哌虫啉在3种土壤中的降解动态拟合方程

Table 1 Fitting equations for degradation dynamics of paichongding in three soils

土壤类型 Soil type	施药量 Concentration/ (mg·kg ⁻¹)	拟合方程 Fitting equations	相关系数 Correlation coefficient	降解半衰期 half-life of degradation/d
棕壤	1	$C=0.856\ 0e^{-0.054\ 9t}$	0.906\ 1	12.62
	5	$C=4.786\ 7e^{-0.060\ 5t}$	0.992\ 3	11.45
	10	$C=9.146\ 8e^{-0.059\ 4t}$	0.986\ 9	11.67
红壤	1	$C=0.910\ 6e^{-0.048\ 2t}$	0.991\ 2	14.38
	5	$C=4.917\ 6e^{-0.055\ 8t}$	0.988\ 1	12.42
	10	$C=9.094\ e^{-0.052\ 3t}$	0.993\ 9	13.25
黑土	1	$C=0.851\ e^{-0.114\ 2t}$	0.968\ 2	6.07
	5	$C=4.543\ 8e^{-0.133\ 5t}$	0.952\ 6	5.19
	10	$C=8.586\ 3e^{-0.067\ 9t}$	0.976\ 7	10.21

表2 蚯蚓对哌虫啉的生物富集量(ng·g⁻¹)

Table 2 Bioaccumulation of paichongding in earthworms(ng·g⁻¹)

土壤类型 Soil type	1 mg·kg ⁻¹	5 mg·kg ⁻¹	10 mg·kg ⁻¹
棕壤	25	100	190
红壤	36	170	210
黑土	20	90	160

处理的蛋白质含量比CK显著增加了18.79%,说明哌虫啉在棕壤中的生物有效性较强,对土壤生物影响较大。在黑土中,1 mg·kg⁻¹处理的蚯蚓蛋白质含量比CK减少了9.16%,而5 mg·kg⁻¹和10 mg·kg⁻¹处理的蚯蚓蛋白质含量比CK增加了7.81%和2.65%,与CK无显著性差异,说明哌虫啉在黑土中的生物有效性较弱。在红壤中,5 mg·kg⁻¹和10 mg·kg⁻¹处理的蚯蚓蛋白质含量显著降低,分别比CK降低了31.11%和13.64%,由于蚯蚓的回避作用,10 mg·kg⁻¹处理的哌虫啉的生物有效性降低。

蚯蚓的SOD活性如图2b所示。在棕壤中,3个不同处理的SOD活性均显著升高,1 mg·kg⁻¹和5 mg·kg⁻¹处理分别比CK提高了69.36%和97.21%,在红壤中,5 mg·kg⁻¹和10 mg·kg⁻¹处理分别比CK提高了87.13%和22.81%,说明哌虫啉在棕壤和红壤中的生物有效性较强。在黑土中,1 mg·kg⁻¹处理具有轻微抑制SOD活性的作用,而5 mg·kg⁻¹和10 mg·kg⁻¹处理使蚯蚓SOD活性分别提高了24.10%和29.60%,说明哌虫啉在黑土中的生物有效性较弱。

蚯蚓的CAT活性如图2c所示。在棕壤中,5 mg·kg⁻¹和10 mg·kg⁻¹处理的CAT活性分别比CK提高了13.69%和26.36%,1 mg·kg⁻¹处理与CK无显著差异,在黑土中,1、5 mg·kg⁻¹和10 mg·kg⁻¹处理的CAT活性分别比CK提高了10.37%、14.30%和19.94%,5 mg·

kg^{-1} 与 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 均无显著差异,说明哌虫啉在棕壤和黑土中的生物有效性较弱。在红壤中, 1 、 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理的CAT活性分别比CK显著提高了25.47%、72.27%和74.61%, $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理间具有显著差异,说明哌虫啉在红壤中的生物有效性较强。

蚯蚓的POD活性如图2d所示。在3种土壤中, $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理的蚯蚓POD活性均与CK无显著差异, $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理下,棕壤中的蚯蚓POD活性分别比CK提高了5.13%和76.82%,黑土中的蚯蚓POD活性分别比CK提高了19.29%和120.00%,红壤中的蚯蚓POD活性分别比CK提高了42.30%和30.11%,说明高浓度处理的哌虫啉生物有效性较强。

2.4 哌虫啉对GST活性的影响

蚯蚓体内解毒酶GST活性的变化趋势如图3所示。GST是生物体内生物转化最重要的Ⅱ相代谢酶之一,是细胞抗损伤、抗癌变的主要解毒系统,当生物体受到外源污染物刺激,体内ROS平衡被打破,生物体内抗氧化酶系统不能完全清理过氧化物等一些有害物质时,体内GST活性会增加。由图3可知,在黑土中, $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理和CK无显著差异,而 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理

对GST活性的抑制率分别为12.10%和17.95%,说明哌虫啉在黑土中的生物有效性较弱。在棕壤中,由于受到哌虫啉的污染胁迫, $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理的GST活性比CK显著提高了60.73%,但 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理的GST活性比CK显著降低了15.27%,在红壤中, $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理对GST活性的激活率分别为45.86%和40.57%,说明哌虫啉在棕壤和红壤中的生物有效性较强。

2.5 哌虫啉对蚯蚓体内MDA含量的影响

哌虫啉对蚯蚓体内MDA含量的影响见图4。在

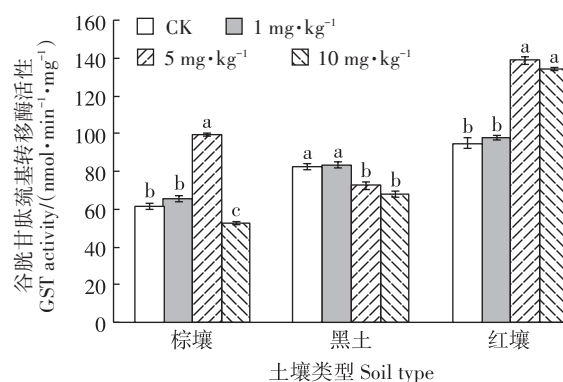
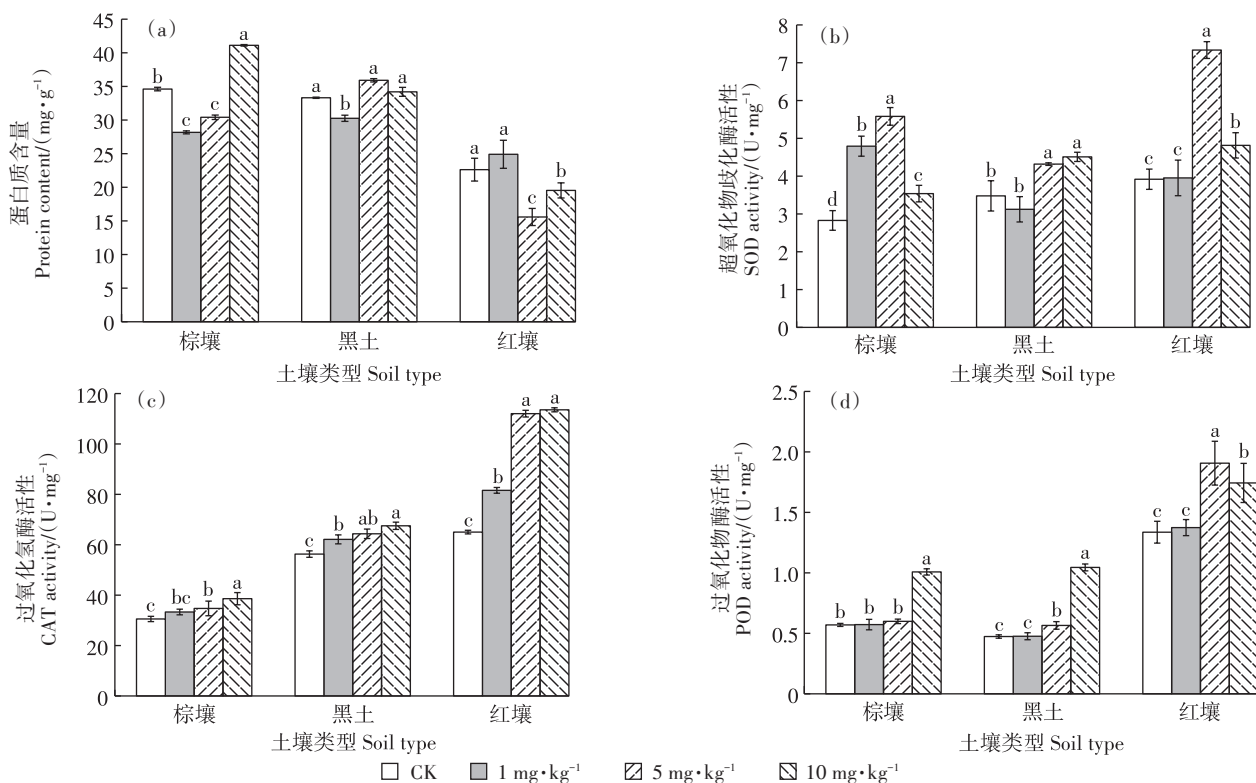


图3 哌虫啉在3种土壤中对蚯蚓GST活性的影响

Figure 3 Effects of paichongding in the three soils on the GST activity of earthworm



不同字母表示同类型土壤不同处理间具有显著性差异($P < 0.05$)。下同。

Different letters indicate significant differences among different treatments of the same type of soil ($P < 0.05$). The same below.

图2 哌虫啉在3种土壤中对蚯蚓抗氧化酶活性的影响

Figure 2 Effects of paichongding in the three soils on the activity of antioxidant enzyme in the earthworm

棕壤中,随着哌虫啉含量的增大,蚯蚓体内MDA含量增多,1、5、10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理的MDA含量分别比CK增加了1.26、2.03、2.09倍,说明蚯蚓在哌虫啉污染的土壤环境中脂质过氧化程度增强,产生了较多的MDA,表明哌虫啉在棕壤中对蚯蚓的生物有效性较强。在黑土中,1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理影响较小,与CK无显著差异,而5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理的MDA含量分别比CK增加了0.79倍和1.81倍。在红壤中,随着哌虫啉含量的增大,蚯蚓体内MDA含量逐渐增加,说明哌虫啉的生物有效性随其含量的增大而增强,但10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理的MDA含量小于5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理,1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 两个处理无显著差异,可能的原因为蚯蚓在高含量哌虫啉处理的红壤中具有回避效应^[21],试验结束时蚯蚓集中分布在小盆的上部和边缘,造成高含量的哌虫啉在红壤中对蚯蚓的生物有效性降低。棕壤和红壤中的哌虫啉对蚯蚓的生物有效性较强,黑土中的生物有效性最弱,可能是土壤有机质对哌虫啉的影响较大。

3 讨论

3.1 新烟碱类农药在土壤中的降解

农药进入到土壤环境中后会转化为可提取残留物(ER)和结合残留物(BR)或被矿化。Fu等^[16]研究发现,在中性和碱性土壤中,哌虫啉的非对映异构体在结合残留形成或矿化过程中均具有显著的差异性,而对映体之间无显著差异,总矿化度小于应用总量的8%。手性农药在环境中的归宿会受到许多因素的影响,如土壤性质(pH、有机质和CEC等)。

本研究中哌虫啉在3种土壤中的降解动态符合一级降解动力学特征,与文献报道一致^[7]。土壤的成分结构对新烟碱类农药的降解影响较大,同时也影响其迁移性和生物有效性^[24-25],新烟碱类农药在土壤中

的降解影响其在环境中的归趋,不同的土壤环境显著影响其降解速率^[26]。Anderson等^[27]的研究表明,新烟碱类农药在土壤中的降解与其总有机碳含量相关,而土壤有机碳含量与有机质显著正相关。在本研究中,哌虫啉在黑土中的降解速度较快,这可能与有机质含量有关,土壤有机质含量高,土壤微生物数量和活性均相应较高,从而促进土壤中农药的降解;Bonmatin等^[9]研究发现新烟碱类杀虫剂在土壤中的降解除了与土壤性质及有机质含量有关,还受pH、土壤微生物活性、温度等的影响^[19];Li等^[28]研究发现哌虫啉淹水培养时与土壤的结合残留量和土壤性质有关(酸性>碱性>中性);本研究发现哌虫啉在红壤、棕壤和黑土中的降解半衰期分别为12.42~14.38、11.45~12.62 d和5.19~10.21 d,红壤和棕壤差异不显著,但与黑土具有显著性差异,黑土中降解半衰期明显缩短,可能是由于土壤性质的不同导致哌虫啉在土壤中的降解速率存在差异^[12],另外黑土的有机碳含量相对较高,土壤对哌虫啉的吸附能力较强,哌虫啉在黑土中检出量的降低可能也是影响因素之一。

3.2 农药的生物有效性评估

采用生物有效性评价土壤中的污染物污染水平,并以其为标准进行污染水平研究和风险评价具有非常重要的研究意义^[18]。农药在环境中的生物有效性是准确评估农药环境风险的重要参考指标^[19],生物体与农药接触,体内抗氧化酶体系产生响应,其作为氧化应激的生物标志物能反映农药的生物有效性^[20,29-30]。

污染物在蚯蚓体内的生物累积是由于化学物质进入蚯蚓体内,蚯蚓的吸收和排泄过程达到平衡,直接测定蚯蚓对污染物的生物累积量可评价污染物的生物有效性。Chevillat等^[31]对新烟碱类杀虫剂在蚯蚓体内的生物累积进行研究,结果表明新烟碱类杀虫剂在成年和幼年蚯蚓中具有选择性的生物累积效应,当蚯蚓单独暴露于新烟碱类杀虫剂时,农药的生物累积效应在成年和幼年蚯蚓中都存在,随着蚯蚓的逐渐长大,农药对蚯蚓DNA损伤加重,从而对繁殖产生显著影响。噻虫脒在蚯蚓体内的生物累积量最高为871 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (以干质量计),揭示了新烟碱类农药可能会进入野生动物食物链,具有一定的潜在风险。本研究利用直接生物测量的生物累积量探究哌虫啉在不同土壤中的生物有效性,暴露于10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 哌虫啉的蚯蚓,其在棕壤、红壤和黑土中的哌虫啉的生物累积量分别为190、210 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和160 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,与噻虫脒相比,哌虫啉的生物有效性较弱。

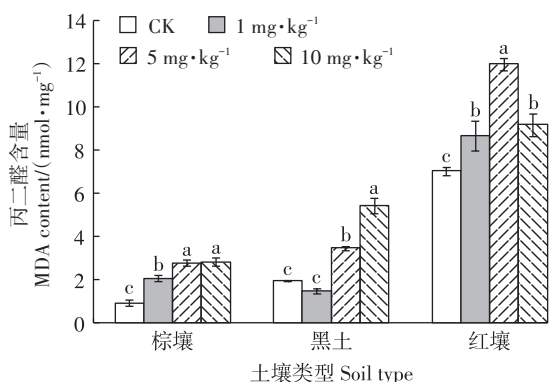


图4 哌虫啉在3种土壤中对蚯蚓MDA含量的影响

Figure 4 Effects of paichongding in three soils on the MDA content of earthworms

蚯蚓体内存在着受有机污染物抑制或能响应污染物诱导的酶类,当受到有机污染物胁迫时,蚯蚓自身会启动防御系统,产生大量的应激蛋白来抵抗环境压力或分解代谢蛋白质满足对能量的需求^[32]。Dani等^[33]的研究发现新烟碱类农药吡虫啉暴露会导致糖异生作用上调,氨基酸浓度下降。本研究采用蚯蚓蛋白质含量的变化评价啶虫脒在土壤中的生物有效性,暴露于相同含量的啶虫脒时,黑土中的蚯蚓体内蛋白质含量变化较小,说明其在黑土中的生物有效性较弱。

Zhang等^[13]的研究发现,1 mg·kg⁻¹啶虫脒处理可促进蚯蚓O₂·⁻的形成,SOD酶活性升高,随啶虫脒含量升高,蚯蚓体内SOD酶活性逐渐降低;其他新烟碱类农药具有相同的作用机制,如蚯蚓暴露于4 mg·kg⁻¹的吡虫啉中时其体内的SOD活性降低,蚯蚓暴露于噻虫胺和噻虫嗪中时其体内的SOD活性随着农药浓度的升高而降低。Zhang等^[34]的研究表明,0.66 mg·kg⁻¹和2 mg·kg⁻¹吡虫啉处理具有诱导蚯蚓CAT活性的作用,5 mg·kg⁻¹的处理对蚯蚓的CAT活性具有显著的抑制作用。POD作为一种血红素蛋白,其作用是消除生物体内的过氧化氢,使其变为水,如受到吡虫啉氧化应激作用的影响,斑马鱼POD活性显著变化^[35]。Wang等^[36]的研究发现吡虫啉具有干扰蚯蚓体内羧酸酯酶(CarE)和GST活性的作用,MDA是脂质过氧化的最终分解产物,对蚯蚓具有细胞毒性。通过对MDA含量的测定来反映脂质过氧化水平,间接评价蚯蚓细胞受污染物损伤的程度。Zhang等^[13]的研究发现,随着啶虫脒含量的升高,蚯蚓体内MDA含量逐渐升高;Chandran等^[37]的研究表明,氧化应激可能是新烟碱类农药毒性的作用机制,吡虫啉会导致三鳍摇蚊MDA含量升高,具有轻度诱导生物脂质过氧化的作用。在3种不同土壤类型中,对暴露啶虫脒15 d的蚯蚓进行研究,蚯蚓的抗氧化酶活性、GST活性和MDA含量在不同处理中具有显著性差异,说明啶虫脒在土壤中的生物有效性不但与暴露含量相关,也与土壤的理化性质关系密切^[38],在有机质含量丰富的黑土中,啶虫脒的生物有效性较弱,而在棕壤和红壤中其生物有效性较强,这与采用直接生物测量研究的结果一致。

4 结论

(1)啶虫脒在3种不同类型土壤中的降解速率具有显著的差异性,在红壤、棕壤和黑土中的降解半衰

期分别为12.42~14.38、11.45~12.62 d和5.19~10.21 d,在黑土中降解最快,在红壤中降解较慢。

(2)啶虫脒在蚯蚓体内的生物累积量随着其在土壤中含量的增加而增大。在棕壤、红壤和黑土中,蚯蚓对啶虫脒的生物富集系数分别0.019~0.025、0.021~0.036和0.016~0.020,在10 mg·kg⁻¹处理中,棕壤、红壤和黑土蚯蚓体内的生物富集量分别为190、210 ng·g⁻¹和160 ng·g⁻¹,说明啶虫脒在蚯蚓体内不具有明显的生物蓄积效应,且在黑土中生物有效性较弱。

(3)在不同类型土壤中的蚯蚓受到啶虫脒的氧化胁迫后,其抗氧化酶活性、谷胱甘肽巯基转移酶活性和丙二醛含量具有显著的差异性,各指标在黑土中受到的影响较小,在棕壤和红壤中受到的影响较大,在有机质含量丰富的黑土中,其生物有效性较弱,而在棕壤和红壤中,生物有效性较强。

参考文献:

- [1] ORTEGA-CALVO J J, HARMSSEN J, PARSONS J R, et al. From bio-availability science to regulation of organic chemicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(17): 10255-10264.
- [2] WU X, ZHU L Z. Evaluating bioavailability of organic pollutants in soils by sequential ultrasonic extraction procedure[J]. *Chemosphere*, 2016, 156: 21-29.
- [3] SHEN X L, MENG H B, SHEN Y J, et al. A comprehensive assessment on bioavailability, leaching characteristics and potential risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochars produced by a continuous pyrolysis system[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132116.
- [4] VERHAAR H J, BUSSE F J, HERMENS J L. Surrogate parameter for the baseline toxicity content of contaminated water: simulating the bio-concentration of mixtures of pollutants and counting molecules[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(3): 726-734.
- [5] VERBRUGGEN E M J, VAESW H J, PARKERTON T F, et al. Polyacrylate-coated SPME fibers as a tool to simulate body residues and target concentrations of complex organic mixtures for estimation of baseline toxicity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(2): 324-331.
- [6] LANNO R, WELLS J, CONDER J, et al. The bioavailability of chemicals in soil for earthworms[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 57: 39-47.
- [7] CAI Z Q, ZHANG W J, LI S S, et al. Microbial degradation mechanism and pathway of the novel insecticide paichongding by a newly isolated *Sphingobacterium* sp. P1-3 from soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(15): 3823-3829.
- [8] WANG H Y, YANG Z, LIU R, et al. Stereoselective uptake and distribution of the chiral neonicotinoid insecticide, paichongding, in Chinese pak choi (*Brassica campestris* ssp. *chinensis*) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 862-869.
- [9] BONMATIN J M, GIORIO C, GIROLAMI V, et al. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(1): 35-67.

- [10] GOULSON D. An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides[J]. *Journal of Applied Ecology*, 2013, 50: 977–987.
- [11] VAN DER SLUIJS J P, SIMON-DELSON N, GOULSON D, et al. Neonicotinoids, bee disorders and the sustainability of pollinator services[J]. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2013, 5: 293–305.
- [12] 谢慧, 朱鲁生, 谭美英. 啉虫啉在土壤中的降解动态及对土壤微生物的影响[J]. *土壤学报*, 2016, 53(1): 232–237. XIE H, ZHU L S, TAN M Y. Degradation dynamics of IPP in soil and its effects on soil microorganisms[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53(1): 232–237.
- [13] ZHANG J Y, XIONG K, CHEN A, et al. Toxicity of a novel neonicotinoid insecticide paichongding to earthworm *Eisenia fetida*[J]. *Soil & Sediment Contamination*, 2017, 26(3): 235–246.
- [14] 谢慧, 王军, 杜晓敏, 等. 新农啉虫啉在三种典型土壤中的吸附与淋溶研究[J]. *土壤学报*, 2017, 54(1): 118–127. XIE H, WANG J, DU X M, et al. Adsorption and leaching of paichongding a new pesticide in three typical soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(1): 118–127.
- [15] FU Q G, ZHANG J B, XU X Y, et al. Diastereoselective metabolism of a novel neonicotinoids paichongding in aerobic soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47: 10389–10396.
- [16] FU Q G, WANG W, WANG H Y, et al. Stereoselective fate kinetics of chiral neonicotinoid insecticide paichongding in aerobic soils[J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 170–175.
- [17] 周龙田. 啉虫啉在水稻及环境中的残留动态研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2014. ZHOU L T. Study on the residual dynamics of paichongding in paddy field and environment[D]. Nanjing: Nanjing Agriculture University, 2014.
- [18] SCHRECK E, GONTIER L, DUMAT C, et al. Ecological and physiological effects of soil management practices on earthworm communities in French vineyards[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2012, 52: 8–15.
- [19] LIU J, XIONG K, YE X Q, et al. Toxicity and bioaccumulation of bromadiolone to earthworm *Eisenia fetida*[J]. *Chemosphere*, 2015, 135: 250–256.
- [20] YE X Q, XIONG K, LIU J. Comparative toxicity and bioaccumulation of fenvalerate and esfenvalerate to earthworm *Eisenia fetida*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 310: 82–88.
- [21] CHEN X, WANG X R, GU X Y, et al. Oxidative stress responses and insights into the sensitivity of the earthworms *Metaphire guillelmi* and *Eisenia fetida* to soil cadmium[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574: 300–306.
- [22] WANG Q, CHEN M, SHAN G Q, et al. Bioaccumulation and biomagnification of emerging bisphenol analogues in aquatic organisms from Taihu Lake, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 598: 814–820.
- [23] GU J Y, LI Q W, LIU J, et al. Ultrasonic assisted extraction of polysaccharides from *Auricularia auricula* and effects of its acid hydrolysate on the biological function of *Caenorhabditis elegans*[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 167: 423–433.
- [24] ZHANG P, REN C, SUN H W, et al. Sorption, desorption and degradation of neonicotinoids in four agricultural soils and their effects on soil microorganisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 59–69.
- [25] YOU X W, JIANG H T, ZHAO M, et al. Biochar reduced Chinese chive (*Allium tuberosum*) uptake and dissipation of thiamethoxam in an agricultural soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 390: 121749.
- [26] 程浩森, 成凌, 朱腾义, 等. 新烟碱类农药在土壤中环境行为的研究进展[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(2): 736–747. CHENG H M, CHENG L, ZHU T Y, et al. Research progress on environmental behaviors of neonicotinoids in the soil[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(2): 736–747.
- [27] ANDERSON J C, DUBETZ C, PALACE V P. Neonicotinoids in the Canadian aquatic environment: a literature review on current use products with a focus on fate, exposure, and biological effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 409–422.
- [28] LI J Y, ZHANG J B, LI C, et al. Stereoisomeric isolation and stereoselective fate of insecticide paichongding in flooded paddy soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(22): 12768–12774.
- [29] WANG L M, LIU W P, YANG C X, et al. Enantioselectivity in estrogenic potential and uptake of bifenthrin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(17): 6124–6128.
- [30] YE J, WANG L M, ZHANG Z J, et al. Enantioselective physiological effects of the herbicide diclofop on cyanobacterium microcystis aeruginosa[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(8): 3893–3901.
- [31] CHEVILLOT F, CONVERT Y, DESROSIERS M, et al. Selective bioaccumulation of neonicotinoids and sub-lethal effects in the earthworm *Eisenia andrei* exposed to environmental concentrations in an artificial soil[J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 839–847.
- [32] BLOUIN M, HODSON M E, DELGADO E A, et al. A review of earthworm impact on soil function and ecosystem services[J]. *European Journal of Soil Science*, 2013, 64(2): 161–182.
- [33] DANI VIVEK D, LANKADURAI BRIAN P, NAGATO EDWARD G, et al. Comparison of metabolomic responses of earthworms to sub-lethal imidacloprid exposure in contact and soil tests[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(18): 18846–18855.
- [34] ZHANG Q M, ZHANG B H, WANG C X. Ecotoxicological effects on the earthworm *Eisenia fetida* following exposure to soil contaminated with imidacloprid[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(21): 12345–12353.
- [35] GE W L, YAN S H, WANG J H, et al. Oxidative stress and DNA damage induced by imidacloprid in zebrafish (*Danio rerio*)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(6): 1856–1862.
- [36] WANG X, ZHU X P, PENG Q, et al. Multi-level ecotoxicological effects of imidacloprid on earthworm (*Eisenia fetida*) [J]. *Chemosphere*, 2019, 219: 923–932.
- [37] CHANDRAN N N, FOJTOVA D, BLAHOVA L, et al. Acute and (sub) chronic toxicity of the neonicotinoid imidacloprid on *Chironomus riparius*[J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 568–577.
- [38] CHARBENEAU R J, LINZ D G, NEWELL C J, et al. Transport of contaminants in soil[M]//LANNO R P. Contaminated soils: from soil-chemical interactions to ecosystem management. Pensacola. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), North America, 2003: 217–250.

(责任编辑:李丹)