

DOI:10.11766/trxb202210130560

杨馥荣, 冉露露, 杨沐, 刘畅, 陈敏, 蔡依芸, 杨灿灿, 何林, 张平. 甲氧菊酯在土壤中的降解及对蚯蚓的毒性效应研究[J]. 土壤学报, 2023,

YANG Furong, RAN Lulu, YANG Mu, LIU Chang, CHEN Min, CAI Yiyun, YANG Cancan, HE Lin, ZHANG Ping. Study on the Degradation of Fenpropathrin in Soil and Its Toxic Effect on Earthworms[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023,

## 甲氧菊酯在土壤中的降解及对蚯蚓的毒性效应研究\*

杨馥荣, 冉露露, 杨沐, 刘畅, 陈敏, 蔡依芸, 杨灿灿, 何林,  
张平<sup>†</sup>

(西南大学植物保护学院, 重庆 400715)

**摘要:** 拟除虫菊酯作为全球第三大杀虫剂品种, 在农业生产中广泛使用, 同时也带来了一系列不利的环境影响。然而, 目前有关拟除虫菊酯在土壤环境中的残留行为和风险评估报道较少。以典型拟除虫菊酯类杀虫剂甲氧菊酯(FEN)为研究对象, 重点探究其不同性质土壤中的降解行为以及对典型土壤生物蚯蚓的毒性效应。结果表明, 甲氧菊酯在碱性土壤中的降解速度快于酸性土壤, 同时非灭菌土壤中的降解速度为灭菌土壤的4倍。因此, 土壤酸碱度和微生物是影响FEN在土壤中降解快慢的主要因素。此外, 在降解过程中检测到甲氧菊酯主要代谢物3-苯氧基苯甲酸(3-PBA)的生成。蚯蚓富集结果表明, FEN在蚯蚓体内的含量先升高后降低, 最大生物富集因子为0.3。亚急性毒性结果表明, 高剂量(5 mg·kg<sup>-1</sup>)甲氧菊酯暴露14 d后, 蚯蚓体内蛋白质含量显著降低( $P < 0.05$ ), 细胞色素P450(CYP450)、羧酸酯酶(CarE)、谷胱甘肽-S-转氨酶(GST)、超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)活性和丙二醛(MDA)含量均显著增加( $P < 0.05$ ), 同时存在剂量效应, 证实土壤中残留的FEN对蚯蚓具有毒性效应。本文对甲氧菊酯在土壤环境中的降解行为研究以及生态毒性风险评估具有重要的指导意义。

**关键词:** 甲氧菊酯; 3-苯氧基苯甲酸; 降解; 生物蓄积性; 亚急性毒性

中图分类号: X826 文献标志码: A

### Study on the Degradation of Fenpropathrin in Soil and Its Toxic Effect on Earthworms

YANG Furong, RAN Lulu, YANG Mu, LIU Chang, CHEN Min, CAI Yiyun, YANG Cancan, HE Lin, ZHANG Ping<sup>†</sup>

(College of Plant Protection, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** 【Objective】 The goal of this study was to evaluate the degradation of fenpropathrin in soil and its effects on earthworms, as well as to establish a foundation for a full environmental risk assessment of fenpropathrin. 【Method】 High performance liquid chromatography was used to identify the bioaccumulation of fenpropathrin and the major metabolite, 3-phenoxybenzoic acid, then soil exposure tests were used to assess the toxicity of fenpropathrin to earthworms. 【Result】 (1) Fenpropathrin decomposed four times more quickly in

\*国家自然科学基金项目(31801745)和中央高校基本科研业务费(SWU-KR22020)共同资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 31801745) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (No. SWU-KR22020)

<sup>†</sup>通讯作者 Corresponding author, E-mail: ping17028@163.com

作者简介: 杨馥荣(2000—), 女, 陕西汉中, 硕士研究生, 主要从事农药残留与环境毒理研究。E-mail: yfr200111@163.com

收稿日期: 2022-10-13; 收到修改稿日期: 2023-03-13; 网络首发日期(www.cnki.net):

unsterilized soil than in sterilized soil and more quickly in alkaline soil than in acidic soil, suggesting that microorganisms and pH were the main factors affecting the degradation rate of fenpropathrin in soil. Moreover, during the decomposition process, the synthesis of its primary metabolite, 3-phenoxybenzoic acid, was discovered. (2) Fenpropathrin content in earthworms increased, then dropped, with a maximum bioconcentration factor of 0.3. (3) The subacute toxicity data showed that after 14 d exposure to high doses ( $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) of fenpropathrin, the protein content in earthworms was significantly reduced ( $P<0.05$ ). Also, the cytochrome P450 (CYP450), carboxylesterase (CarE), glutathione-S-transferase (GST), superoxide dismutase (SOD) and catalase (CAT) activities and malondialdehyde (MDA) content were significantly increased ( $P<0.05$ ) after 14 d of fenpropathrin exposure, and there was a dosage effect. 【Conclusion】 The rate of fenpropathrin degradation in soil was strongly linked with soil characteristics, and fenpropathrin residues in soil could cause subacute toxic effects in earthworms. These findings help in a thorough evaluation of the ecotoxicity and environmental behavior of fenpropathrin in soil, as well as a more solid foundation for pyrethroid pesticide risk assessment.

**Key words:** Fenpropathrin; 3-Phenoxybenzoic acid; Degradation; Bioaccumulation; Subacute toxicity

拟除虫菊酯类农药是人工合成的、类似天然除虫菊素化学结构的农药<sup>[1]</sup>。目前拟除虫菊酯已成为全球第三大杀虫剂品种<sup>[2]</sup>。然而,拟除虫菊酯的广泛使用可能引起害虫抗药性增加、农药残留、农产品安全风险以及微生物多样性变化等一系列问题,同时拟除虫菊酯及其代谢物也常在各种环境介质中检出<sup>[3]</sup>。最近几年,拟除虫菊酯的生殖毒性、神经毒性、遗传毒性、免疫毒性和内分泌干扰作用已被相关研究证实<sup>[4-5]</sup>。然而,有关拟除虫菊酯对土壤环境及土壤生物的风险评估研究较少。

甲氰菊酯(FEN)作为一种常用的拟除虫菊酯杀虫剂,广泛用于防治水果、蔬菜、棉花和大田作物上的多种害虫。3-苯氧基苯甲酸(3-PBA)是拟除虫菊酯类农药在土壤中降解的主要产物<sup>[6]</sup>,并且3-PBA较母体化合物流动性更强,容易在土壤中造成广泛污染<sup>[7]</sup>,因此,3-PBA可能对土壤环境构成潜在威胁。蚯蚓是土壤生态系统中重要的生物类群,在有机质转化、土壤养分矿化和污染物分解等过程中发挥着重要作用<sup>[8]</sup>。更为重要的是蚯蚓对环境污染胁迫较敏感,蚯蚓生物标志物能够有效地指示土壤污染水平<sup>[9]</sup>。据报道,蚯蚓体内很多酶可作为生物标志物<sup>[9]</sup>。例如,蚯蚓体内催化污染物代谢的代谢酶系:细胞色素P450(CYP450)、羧酸酯酶(CarE)、谷胱甘肽-S-转移酶(GST)等<sup>[10]</sup>,以及抗氧化酶如超氧化物歧化酶(SOD)和过氧化氢酶(CAT)<sup>[11]</sup>。同时反映氧化损伤程度的丙二醛(MDA)含量也是蚯蚓体内反映土壤环境污染的重要生物标志物<sup>[12]</sup>。因此测定菊酯类农药暴露后,蚯蚓体内相关酶活性变化可明确农药对土壤环境及土壤生物的环境风险。

本研究拟明确甲氰菊酯在几种不同理化性质土壤中的降解趋势及主要代谢物3-PBA的生成情况,同时探明甲氰菊酯在蚯蚓体内的富集行为,最后明确甲氰菊酯对蚯蚓的生态毒性效应。研究结果对甲氰菊酯在土壤环境中的降解行为研究具有重要的指导意义,同时也为更好地评估拟除虫菊酯类农药的环境风险提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料与仪器

甲氰菊酯(FEN)购自南京红太阳股份有限公司,代谢物3-PBA购自北京百灵威科技有限公司。无水硫酸钠、氯化钠、乙酸乙酯、乙腈均为分析纯,购自重庆悦翔化工有限公司。赤子爱胜蚓(*Eisenia fetida*),购于青岛瓦力生物科技有限公司。

高效液相色谱仪(Agilent 1260系列,安捷伦科技,美国),恒温培养振荡器(ZWY-240,智诚分析仪器制造有限公司,上海),高速组织捣碎机(齐欣科学仪器有限公司,上海),台式

低速离心机 (3-5N, 恒诺仪器设备有限公司, 湖南), 旋转蒸发器 (RE-52AA, 亚荣生化仪器公司, 上海)。

## 1.2 FEN 在土壤中的降解及 3-PBA 生成试验

不同理化性质的土壤样品分别采自广西南宁 (编号: 1)、四川广元 (编号: 2)、北京海淀 (编号: 3)、甘肃天水 (编号: 4) 四地 (深度为 0~10 cm), 同时采集的土壤中未检测到 FEN 残留, 土壤理化性质见表 1。土壤风干后过 2 mm 筛。并选择酸性最强的 1 号土壤和碱性最强的 4 号土壤做灭菌处理, 分别编号为 5 号土壤和 6 号土壤。FEN 的污染水平均设置为  $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。染毒土壤于  $(20\pm 1)^\circ\text{C}$  的培养室中避光培养, 分别于 0、3、5、7、14、21、28、35 和 42 d 后收集 5 g 土壤样本 (干物质量), 每个处理设置 3 个重复。

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical-chemical properties of tested soils

样点编号 Sample No.	地区 Area	位置 Location	土壤类型 Soil type	母质 Parent materials	pH	有机质 Organic matter $/(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	砂粒 Sand $/(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	粉粒 Silt $/(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	黏粒 Clay $/(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$
1	广西南宁 Nanning, Guangxi	108°22'12"E 22°49'12"N	赤红壤	石灰岩	5.38	2.3	34.2	45.9	19.9
2	四川广元 Guangyuan, Sichuan	105°49'48"E 32°25'48"N	黄壤	砂页岩	6.61	4.6	24.5	18.8	56.7
3	北京海淀 Haidian, Beijing	116°24'E 39°54'N	棕壤	钙质岩	7.56	2.4	58.3	9.4	32.3
4	甘肃天水 Tianshui, Gansu	105°43'12"E 34°34'48"N	棕壤	砂砾质	7.97	1.7	68.7	16.0	15.3

## 1.3 土壤染毒与蚯蚓培养试验

实验用土为人工土, 由 70% (质量分数, 下同) 石英砂、20% 高岭土和 10% 泥炭藓组成, 用碳酸钙调整 pH 为  $6.0\pm 0.5$ 。在人工土中添加 FEN 使其暴露浓度为  $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 加入去离子水调节土壤水分含量为最大持水量的 40% (质量分数), 然后将蚯蚓放入含药土壤, 放置于  $(20\pm 1)^\circ\text{C}$ 、80%~85% 湿度和 600 lux 恒定光照的培养箱中, 每周补充蒸发水并提供 5 g 牛粪。分别于暴露 0、3、5、7、10、14、21 和 28 d 取样检测 FEN 在蚯蚓体内的富集情况, 每个处理设置三个重复。生态毒性样品准备与上述过程相似, 将 FEN 在人工土壤中的亚致死暴露浓度设定为  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在第 3、7、11、14 和 21 天随机收集蚯蚓以测定蛋白质含量和酶活性。

## 1.4 蚯蚓样品中 FEN 的提取方法

将染毒处理后的蚯蚓清肠 3 h, 称取 5 g 放入 50 mL 离心管, 匀浆处理。每管加入 20 mL 乙酸乙酯、5 g 无水硫酸钠和 1 g 氯化钠, 在  $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  下振动 30 min, 随后超声 15 min, 接着  $3500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心 5 min。取上清液, 通过 10 g 无水硫酸钠脱水后转移至旋转蒸发瓶。再向含沉淀的离心管中加入 20 mL 乙酸乙酯, 重复上述步骤一次。合并提取液, 土壤样品在  $35^\circ\text{C}$  旋转蒸发至近干; 对于蚯蚓样品, 旋转蒸发至 1 mL 时加入 2 mL 乙腈和 2 mL 正己烷, 进行液液萃取, 弃去正己烷层以去除脂肪, 重复 3 次, 将下层乙腈再次旋转蒸发至近干。最后用 1 mL 乙腈定容, 过  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜后, 待 HPLC 仪器检测。按下述公式计算生物-土壤富集因子 (BSAF)。

$$\text{BSAF} = \frac{C_e}{C_s} \quad (1)$$

式中, BSAF 为生物体从周围土壤中吸收污染物的能力;  $C_e$  为蚯蚓体内 FEN 的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;  $C_s$  为土壤中 FEN 的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

### 1.5 高效液相色谱 (HPLC) 分析

色谱柱选用 C<sub>18</sub> 色谱柱, 流动相为 V (甲醇): V (水) = 90:10, 柱流速为 0.8 mL·min<sup>-1</sup>, 进样量为 10 μL, 检测波长为 230 nm, 柱温为 20°C。土壤样品中 FEN 和 3-PBA 的平均回收率范围为 91.6%~98.57%, 在 0.05、0.5 和 5 mg·kg<sup>-1</sup> 的加标水平下, 相对标准偏差 (RSD) 低于 5.83%。对于蚯蚓样品, 在 0.1、0.5 和 5 mg·kg<sup>-1</sup> 的加标水平下, 平均回收率范围为 79.45%~88.89%, RSD 低于 5.12%。土壤和蚯蚓中 FEN 对映体的检出限 (LOD) 和最低检测浓度分别为 0.02 mg·L<sup>-1</sup> 和 0.05 mg·kg<sup>-1</sup>。检测方法满足土壤和蚯蚓中 FEN 及 3-PBA 的检测要求。

### 1.6 FEN 对蚯蚓酶活性的影响试验

将不同暴露时间点收集的已清肠蚯蚓在 50 mmol·L<sup>-1</sup> 磷酸缓冲盐溶液 (pH=7.8, w/v=1/10) 中匀浆, 然后在 4°C 下以 5 000 r·min<sup>-1</sup> 离心 15 min。随后将上清液转移至新管中进行蛋白质含量测定。蛋白质含量采用 Bradford 法<sup>[13]</sup>。根据 Shang 和 Soderlund<sup>[14]</sup>的方法测定细胞色素 P450 (CYP450)活性。使用 van Asperen<sup>[15]</sup>的方法测定羧酸酯酶 (CarE)活性。谷胱甘肽-S-转移酶 (GST) 活性参考 Habig 等<sup>[16]</sup>的方法进行测定。根据 Liu 等<sup>[17]</sup>所述的硝基蓝氯化四氮唑 (NBT) 法测定超氧化物歧化酶 (SOD) 活性。同样, 根据 Liu 等<sup>[17]</sup>报道的方法测定过氧化氢酶 (CAT) 活性。采用硫代巴比妥酸 (TBA) 法测定丙二醛 (MDA) 含量<sup>[18]</sup>。

### 1.7 数据分析

采用 Microsoft Excel 2010 和 SPSS 20.0 软件对数据进行分析, 并以平均值±标准偏差 (Mean±SD) 表示。采用单因素方差分析 (ANOVA) 和最小显著性差异 (LSD) 法进行差异显著性分析 ( $P<0.05$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FEN 在土壤中的降解

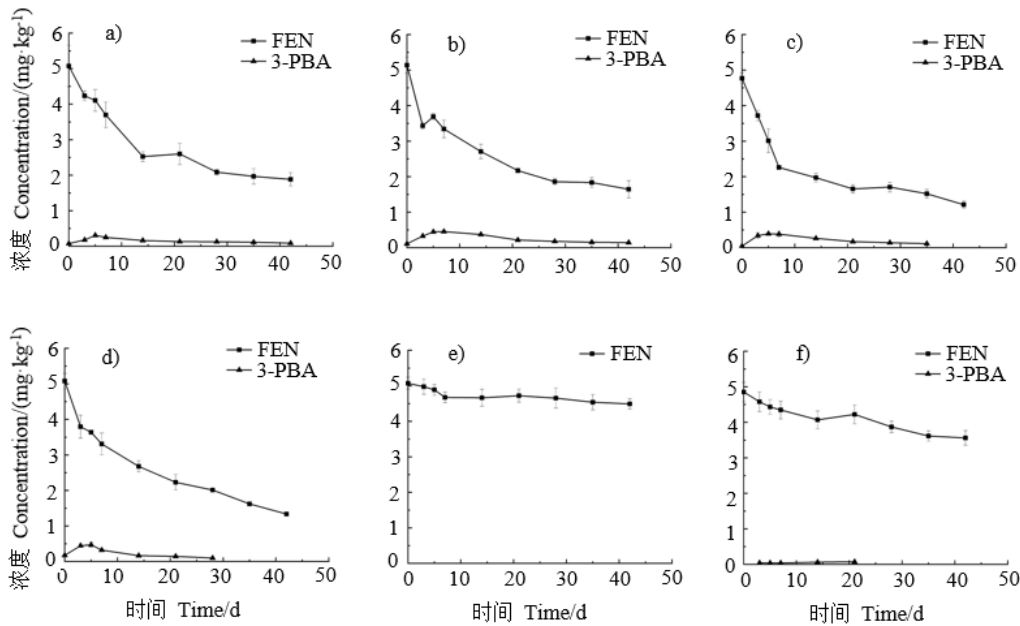
FEN 在非灭菌土壤中的半衰期为 24.40~29.49 d, 在 1 号、2 号土壤 (酸性) 中的半衰期大于 3 号、4 号土壤 (碱性), 而在 5 号土壤中为 103.1 d, 在 6 号土中降解小于 5% (表 2)。从图 1 可以看出, FEN 在非灭菌土壤中的浓度逐渐降低, 代谢物 3-PBA 的含量先升高后降低, 而 FEN 在灭菌土壤中降解较慢。表明 FEN 在不同土壤中的降解行为与土壤 pH 和土壤微生物密切相关。微生物的存在会促进 FEN 降解<sup>[19]</sup>, 同时代谢物 3-PBA 先升高后降低, 表明 3-PBA 自身在土壤中也存在降解<sup>[20]</sup>。

表 2 甲氰菊酯 (FEN) 在土壤中降解的一阶速率常数 ( $k$ )、半衰期 ( $t_{1/2}$ ) 和决定系数 ( $R^2$ )

Table 2 The first-order rate constant ( $k$ ), half-life ( $t_{1/2}$ ), and decision coefficient ( $R^2$ ) of fenprothrin (FEN) degradation in soil

样点编号 Sample No.	$k$ /d <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ /d	$R^2$
1	0.023 5	29.49	0.906 6
2	0.024 4	28.40	0.908 0
3	0.027 3	25.38	0.835 8
4	0.028 4	24.40	0.970 1
5	0.006 72	103.1	0.926 8

注：5号土壤为甘肃天水灭菌土壤，6号土壤为广西南宁灭菌土壤，FEN在6号土中降解小于5%。Note: Soil No. 5 was the sterilized soil of Tianshui, Gansu. Soil No. 6 was the sterilized soil of Nanning, Guangxi and FEN degraded less than 5% in soil No. 6.



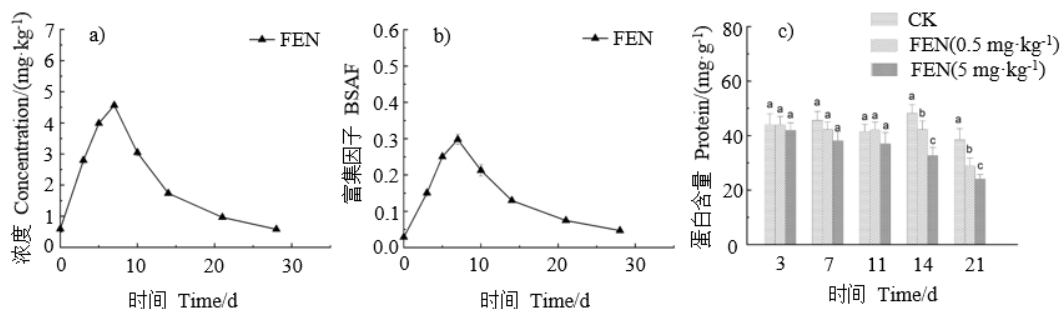
注：图 a 为 1 号（广西南宁）土壤，图 b 为 2 号（四川广元）土壤，图 c 为 3 号（北京海淀）土壤，图 d 为 4 号（甘肃天水）土壤，图 e 为 5 号（广西南宁灭菌）土壤，图 f 为 6 号（甘肃天水灭菌）土壤。Note: Figure a shows soil No. 1 (Nanning, Guangxi), figure b shows soil No. 2 (Guangyuan, Sichuan), figure c shows soil No. 3 (Haidian, Beijing), figure d shows soil No. 4 (Tianshui, Gansu), figure e shows soil No. 5 (Nanning, Guangxi sterilization) and figure f shows soil No. 6 (Tianshui, Gansu sterilization).

图 1 甲氧菊酯 (FEN) 的降解曲线及其代谢物 3-苯氧基苯甲酸 (3-PBA) 在土壤中的形成

Fig.1 Degradation curves of fenpropathrin (FEN) and formation of its metabolite 3-Phenoxybenzoic acid (3-PBA) in soils

## 2.2 FEN 在蚯蚓体内的富集以及对蚯蚓蛋白质含量的影响

如图 2 a、图 2 b 所示，在培养初期，FEN 在蚯蚓体内迅速增加，在第 7 天左右达到最大值，最大富集因子为 0.3，其中富集速率的降低可能是由于已累积的 FEN 对蚯蚓的毒性效应所致<sup>[21]</sup>。7 d 之后，FEN 在蚯蚓体内的浓度逐渐降低，这可能是由于蚯蚓对污染物代谢转化能力的增强所致<sup>[22]</sup>。因此，蚯蚓对 FEN 的富集呈现峰形富集曲线，这与报道的氰戊菊酯在蚯蚓中的富集曲线<sup>[23]</sup>类似。暴露期间蚯蚓蛋白质含量变化见图 2 c。在第 14 天和第 21 天，FEN 暴露组蛋白含量显著低于对照组 ( $P < 0.05$ )，且随暴露浓度增加这种差异加大。进一步说明 FEN 对蚯蚓具有生长抑制作用，且存在剂量效应。



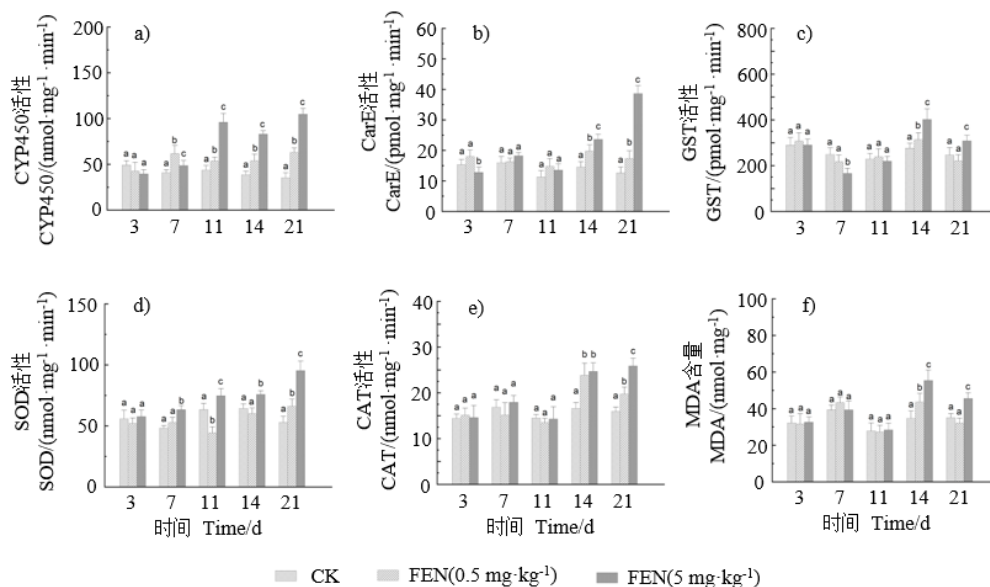
注: CK 为空白对照组, 土壤中未添加 FEN。Note: CK was a blank control group, in which the soil was not supplemented with FEN.

图 2 FEN 在蚯蚓组织中的富集曲线(a)和生物-土壤富集因子 (BSAF) 曲线(b)以及 FEN 暴露对蚯蚓蛋白质含量的影响(c)

Fig.2 Enrichment curves of FEN in earthworm tissues (a) and biota soil accumulation factor (BSAF) curves (b) and the effect of FEN exposure on the protein content of earthworms (c)

### 2.3 FEN 对蚯蚓酶活性的影响

酶活性研究表明, 蚯蚓暴露于 FEN 后, 体内 CYP450 活性从第 7 天开始显著增加 ( $P < 0.05$ ) (图 3 a)。对于 CarE 活性, 在第 14 天首次观察到显著增加 ( $P < 0.05$ ), 这种显著差异一直持续到暴露结束 (图 3 b)。GST 活性也在第 14 天显著增加 ( $P < 0.05$ ) (图 3 c)。这些解毒酶活性的增加可能是由于蚯蚓通过激活解毒机制来代谢污染物所致<sup>[24]</sup>。对于 SOD 活性, 5 mg·kg<sup>-1</sup> FEN 暴露组从第 7 天开始显著增加 ( $P < 0.05$ ) (图 3 d)。CAT 活性在暴露初期 (11 d) 未改变, 第 14 天显著增加 ( $P < 0.05$ ) (图 3 e)。在第 21 天 5 mg·kg<sup>-1</sup> FEN 暴露组 SOD、CAT 活性显著高于 0.5 mg·kg<sup>-1</sup> FEN 暴露组 ( $P < 0.05$ )。说明随着暴露时间和暴露剂量的增加, FEN 诱导了活性氧 (ROS) 的过量生成, 导致了蚯蚓体内的氧化应激反应。其中, SOD 先通过将多余的 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 转化为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 来清除多余的 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 积累的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 又在 CAT 的作用下分解为 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub><sup>[25]</sup>。图 3 f 反映了 MDA 含量的变化。在第 14 天, FEN 暴露组 MDA 含量显著增加, 且 5 mg·kg<sup>-1</sup> FEN 暴露组显著高于 0.5 mg·kg<sup>-1</sup> FEN 暴露组 ( $P < 0.05$ ), 而这种差异在第 21 天缩小。这是由于 ROS 会通过脂质过氧化增加 MDA 含量<sup>[26]</sup>, 表明在 FEN 暴露过程中, 蚯蚓体内的 ROS 含量超过了抗氧化酶的清除能力。而随着时间推移, ROS 被去除, MDA 含量最终降低。



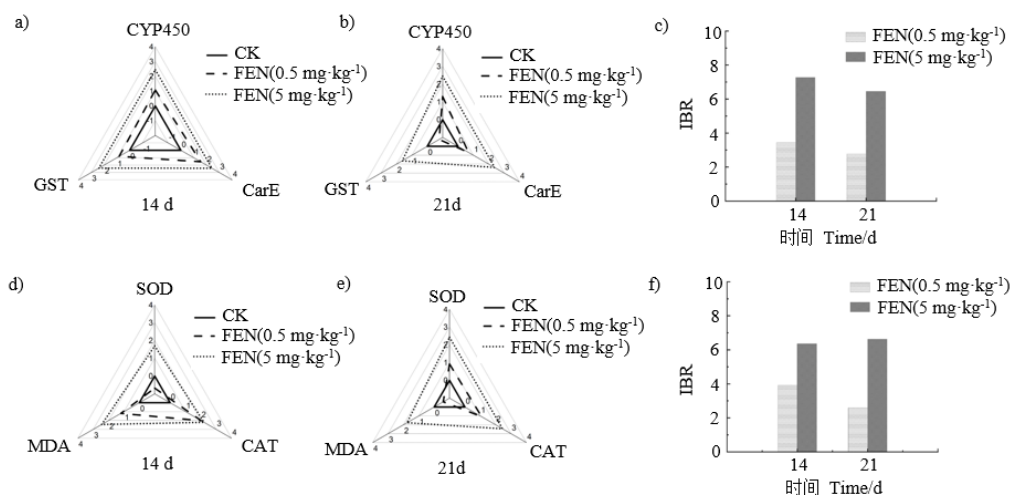
注: 数据为一式三份的平均值±标准偏差 (SD)。不同的小写字母表示相同时间的处理之间差异显著 ( $P < 0.05$ )。Note: Data are expressed as mean ± standard deviation (SD) in triplicate. Different letters indicate significant differences between treatments ( $P < 0.05$ ).

图 3 FEN 对细胞色素 P450 (CYP450, a)、羧酸酯酶 (CarE, b)、谷胱甘肽-S-转移酶 (GST, c)、抗氧化酶如超氧化物歧化酶 (SOD, d)、过氧化氢酶 (CAT, e) 和丙二醛 (MDA, f) 含量的影响

Fig.3 Effects of FEN on the cytochrome P450 (CYP450, a), carboxylesterase (CarE, b), glutathione-S-transferase (GST, c), superoxide dismutase (SOD, d), catalase (CAT, e) activities and malondialdehyde (MDA, f) contents

## 2.4 用 IBR 评估 FEN 对蚯蚓的毒性作用

综合生物标志物响应指数 (IBR) 能将不同生物标志物进行综合分析, 反映环境污染物对生物体的影响, IBR 越大表明生物所受影响越大<sup>[27]</sup>。在 FEN 暴露第 14 天和第 21 天, 蚯蚓的 IBR 分析结果如图 4, 其中星状图中同一线型围成的三角形面积即为 IBR 值。结果表明, 高剂量 ( $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 暴露下, 由 CYP450、CarE、GST 和 SOD、CAT、MDA 分别计算得到的 IBR 显著高于低剂量 ( $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 处理组, 表明 FEN 对蚯蚓毒性效应存在剂量效应, 即高浓度的 FEN 对蚯蚓生态毒性更大。



注: 每个星图中的黑色实线是基线 (归一化值为 0), 而激活或抑制效应已在基线的外部或内部被引用。Note: The solid black line in each star chart is the baseline (normalized value = 0), while the activation or inhibition effects have been referenced outside or inside the baseline.

图 4 FEN 暴露的雷达图 (14 d 和 21 d,  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 和基于相应生物标志物的综合生物标志物反应指数 (IBR) (c 基于 CYP450、CarE、GST; f 基于 SOD、CAT、MDA)

Fig.4 Radar plots of FEN exposure (14 and 21 days,  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and  $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), and integrated biomarker response index (IBR) based on corresponding biomarkers (c based on CYP450, CarE, GST; f based on SOD, CAT, MDA)

## 3 结论

本研究明确了甲氰菊酯在土壤中的降解行为以及对蚯蚓的生态毒性效应。在 FEN 的降解过程中, 土壤 pH 和土壤微生物是重要的影响因素, FEN 在碱性土壤和非灭菌土壤中更容易降解。在 FEN 降解过程中, 检测到代谢物 3-PBA 的生成, 同时代谢物 3-PBA 含量先升高后降低, 因此在评估农药对土壤生物的影响时, 其代谢物也需要重点关注。通过评估 FEN 在蚯蚓体内的富集行为和对蚯蚓生物标志物的影响, 证实了 FEN 暴露后抑制蚯蚓生长, 并诱导氧化应激效应。本文结果有助于更好地评估甲氰菊酯的环境风险, 为全面评价拟除虫菊酯类农药提供数据支持。

## 参考文献 (References)

- [1] Casida J E, Quistad G B. Golden age of insecticide research: Past, present, or future?[J]. Annual Review of Entomology, 1998, 43: 1-16.
- [2] Zhu Q Y, Yang Y, Zhong Y Y, et al. Synthesis, insecticidal activity, resistance, photodegradation and toxicity of pyrethroids (a review)[J]. Chemosphere, 2020, 254: 126779.

- [3] Li H Z, Wei Y L, Lydy M J, et al. Inter-compartmental transport of organophosphate and pyrethroid pesticides in South China: Implications for a regional risk assessment[J]. Environmental Pollution, 2014, 190: 19-26.
- [4] Ma X C, Zhang W, Song J Y, et al. Lifelong exposure to pyrethroid insecticide cypermethrin at environmentally relevant doses causes primary ovarian insufficiency in female mice[J]. Environmental Pollution, 2022, 298: 118839.
- [5] Jurewicz J, Radwan P, Wielgomas B, et al. Exposure to pyrethroid pesticides and ovarian reserve[J]. Environment International, 2020, 144: 106028.
- [6] Miyamoto J, Beynon K I, Roberts T R, et al. ChemInform abstract: The chemistry, metabolism and residue analysis of synthetic pyrethroids (107 literaturzitate)[J]. Chemischer Informationsdienst, 1981, 53(10): 1967-2022.
- [7] Zhao T Y, Hu K D, Li J L, et al. Current insights into the microbial degradation for pyrethroids: Strain safety, biochemical pathway, and genetic engineering[J]. Chemosphere, 2021, 279: 130542.
- [8] Datta S, Singh J, Singh S, et al. Earthworms, pesticides and sustainable agriculture: A review[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2016, 23(9): 8227-8243.
- [9] Guo J W, Zhou S P, Liu S Q, et al. Advances in application of earthworm biomarkers in monitoring soil ecosystem[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(5): 69-81. [郭佳葳, 周世萍, 刘守庆, 等. 蚯蚓生物标志物在土壤生态系统监测中的应用研究进展[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(5): 69-81.]
- [10] Jiang L L, Ling S Y, Fu M R, et al. Bioaccumulation, elimination and metabolism in earthworms and microbial indices responses after exposure to decabromodiphenyl ethane in a soil-earthworm-microbe system[J]. Environmental Pollution, 2021, 289: 117965.
- [11] Cheng Y L, Zhu L S, Song W H, et al. Combined effects of mulch film-derived microplastics and atrazine on oxidative stress and gene expression in earthworm (*Eisenia fetida*)[J]. Science of the Total Environment, 2020, 746: 141280.
- [12] Liu T, Chen D, Li Y Q, et al. Enantioselective bioaccumulation and toxicity of the neonicotinoid insecticide dinotefuran in earthworms (*Eisenia fetida*)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(17): 4531-4540.
- [13] Bradford M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding[J]. Analytical Biochemistry, 1976, 72: 248-254.
- [14] Shang C C, Soderlund D M. Monooxygenase activity of tobacco budworm (*Heliothis virescens* F.) larvae: Tissue distribution and optimal assay conditions for the gut activity[J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry, 1984, 79(3): 407-411.
- [15] van Asperen K. A study of housefly esterases by means of a sensitive colorimetric method[J]. Journal of Insect Physiology, 1962, 8(4): 401-416.
- [16] Habig W H, Pabst M J, Jakoby W B. Glutathione S-transferases. The first enzymatic step in mercapturic acid formation[J]. Journal of Biological Chemistry, 1974, 249(22): 7130-7139.
- [17] Liu Y L, Fang K, Zhang X L, et al. Enantioselective toxicity and oxidative stress effects of acetochlor on earthworms (*Eisenia fetida*) by mediating the signaling pathway[J]. Science of the Total Environment, 2021, 766: 142630.
- [18] Zhang S S, Ding J N, Razanajatovo R M, et al. Interactive effects of polystyrene microplastics and roxithromycin on bioaccumulation and biochemical status in the freshwater fish red tilapia (*Oreochromis niloticus*)[J]. Science of the Total Environment, 2019, 648: 1431-1439.
- [19] Tan X P, He J H, Guo Z M, et al. Progress of soil enzyme response to heavy metal pollution and its indication [J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(1): 50-62. [谭向平, 何金红, 郭志明, 等. 土壤酶对重金属污染的响应及指示研究进展[J]. 土壤学报, 2023, 60(1): 50-62.]
- [20] Xu Y X, Li X H, Teng Q H, et al. Microbial remediation of cypermethrin-contaminated soil and effect on soil microbial communities[J]. Acta Pedologica Sinica, 2008, 45(4): 693-698. [许育新, 李晓慧, 滕齐辉, 等. 氯氰菊酯污染土壤的微生物修复及对土著微生物的影响[J]. 土壤学报, 2008, 45(4): 693-698.]
- [21] Yang G B, Zhou S P, Xiong Z P, et al. Bioaccumulation of chlorpyrifos in earthworm and its growth under different soil pollution conditions[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2021, 52(4): 920-926. [杨广斌, 周世萍, 熊张平, 等. 不同污染



- 条件下毒死蜱在蚯蚓体内的蓄积特征及其生长影响[J]. 土壤通报, 2021, 52(4): 920-926.]
- [22] Zhao S Y, Zhu L Y. Uptake and metabolism of 10: 2 fluorotelomer alcohol in soil-earthworm (*Eisenia fetida*) and soil-wheat (*Triticum aestivum* L.) systems[J]. Environmental Pollution, 2017, 220: 124-131.
- [23] 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.
- [24] Fang K, Han L X, Liu Y L, et al. Enantioselective bioaccumulation and detoxification mechanisms of earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to mandipropamid[J]. Science of the Total Environment, 2021, 796: 149051.
- [25] Liu T, Wang X G, Xu J L, et al. Biochemical and genetic toxicity of dinotefuran on earthworms (*Eisenia fetida*)[J]. Chemosphere, 2017, 176: 156-164.
- [26] Li X, Zhu L, Du Z, et al. Mesotrione-induced oxidative stress and DNA damage in earthworms (*Eisenia fetida*) [J]. Ecological Indicators, 2018, 95: 436-443.
- [27] Xu Q X, Pan Y Y, Yang T T, et al. Oxidative stress effect of razor clams (*Sinonovacula constricta*) on intertidal crude oil pollution and its IBR evaluation [J]. Chinese Environmental Science, 2023, 43(1): 328-340. [徐青霞, 潘玉英, 杨婷婷, 等. 缢蛏 (*Sinonovacula constricta*) 对潮间带原油污染的氧化应激效应及其 IBR 评价[J]. 中国环境科学, 2023, 43(1): 328-340.]

(责任编辑: 陈荣府)