

拟除虫菊酯在底泥中的归趋及其生物效应^①

秦文秀^{1,2}, 颜冬云^{1,2*}, 王春光¹, 徐绍辉¹

(1 青岛大学化学化工与环境学院, 山东青岛 266071; 2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要: 拟除虫菊酯是一类高疏水性仿生杀虫剂, 进入环境中易被颗粒物或油滴吸附, 最终聚积在底泥沉积物中; 同时它可以随水流或胶体等途径发生迁移, 已被研究证实在使用及未使用拟除虫菊酯地区的河流、湖泊底泥中均检测到其残留。本文介绍了底泥中拟除虫菊酯的来源、归趋、生物效应, 重点分析了拟除虫菊酯的吸附/解吸、降解作用及湿地生态系统对其归趋的影响; 讨论了拟除虫菊酯的水生生物毒性、生物富集作用等生物效应, 评述了其疏水性及生物可利用性对其毒性的影响, 可为拟除虫菊酯水生生态系统风险评价等研究提供重要参考信息。

关键词: 拟除虫菊酯; 底泥; 环境行为; 生物效应

中图分类号: X592

拟除虫菊酯杀虫剂因其高效低毒的特性被广泛应用于农业、卫生等领域, 由此引发的环境问题也日益突出。残留于土壤表层及作物表面的拟除虫菊酯若不能在短期内挥发降解, 部分将随地表径流及雨水冲刷等作用进入河流、湖泊和海洋等, 最终富集到底泥, 对水生生态系统构成威胁。

底泥作为农药的重要载体, 在一定条件下, 既可以富集水体中的农药, 又可以向水体缓慢释放, 因此底泥既是水体中农药的“源”又是“汇”, 是影响水生生态系统安全的关键因素之一。近年来有关底泥中拟除虫菊酯残留检测的报道很多^[1-3], 河流沉积物污染物含量分析表明, 66% 的沉积物含有农药残留, 其中以联苯菊酯最为突出^[4]。因此掌握拟除虫菊酯农药在底泥中的物理化学与生物行为具有重要的现实意义。本文对拟除虫菊酯在底泥中的环境行为及其生物效应进行了综述, 以为水生生态系统的保护及风险评价提供理论参考。

1 底泥中拟除虫菊酯的主要来源

拟除虫菊酯可通过喷雾漂移、降雨降尘、地表径流及农田排水等多种途径在水体中汇集, 最终附着于底泥^[5-6]。由于拟除虫菊酯疏水性强、蒸气压低的特性, 施用到环境中的大量拟除虫菊酯农药向大气中挥发的潜能很小, 大部分残留于农作物表面以及土壤中, 降

雨冲刷、地表径流是其物理迁移的主要机制。

Zhou 等^[7]通过¹⁴C 标记示踪法模拟降雨径流系统, 研究七氟菊酯的地表径流能力。结果发现土壤相浓度下降的同时 (30 ml 水相稀释到 3.5 L), 在水相将发生一个双相再平衡过程。在土壤与水的比率变化显著时新平衡体系迅速建立, 且温度对七氟菊酯的径流有明显影响。这对准确模拟七氟菊酯的环境行为有重要意义。Weston 等^[8]对萨克拉曼多和加利福尼亚居民区拟除虫菊酯的地表径流进行为期一年的追踪研究, 发现拟除虫菊酯农药的雨季降水径流量大于旱季灌溉径流。一次 3 h 强烈暴雨可以向城市河流排放联苯菊酯的量超过 6 个月灌溉径流量, 其中联苯菊酯在水中浓度高达 73 ng/L, 在悬浮物中高达 1211 ng/g。Brady 等^[9]通过研究发现在相同条件下顺式氰戊菊酯的径流量低于二嗪农, 这是顺式氰戊菊酯疏水性强导致场外迁移率降低的结果。底泥中污染物的含量时空变化很大, 这些差异反映了周边土地占用不同及污染物的季节性差异可能影响沉积物中污染物的迁移和释放^[10]。

2 影响底泥中拟除虫菊酯归趋的因素

一般条件下, 拟除虫菊酯类农药半衰期较短, 施用后很快就被降解代谢, 但附着于底泥的拟除虫菊酯, 因光照、缺氧、微生物种类、有机质含量等条件限制, 降解缓慢。有学者证实拟除虫菊酯的吸着系数对评价

①基金项目: 土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放基金项目 (Y052010023) 资助。

* 通讯作者 (yandongyun666@hotmail.com)

作者简介: 秦文秀 (1989—), 女, 山东潍坊人, 硕士研究生, 主要从事环境污染控制研究。E-mail: qinwenxiu19890110@163.com

它们的环境行为和对环境的潜在危害具有重要意义^[11]。Zhou 等^[12]研究表明,随着有机吸附剂极性的增加和芳香度的降低吸附能力显著下降,因此得出仅依据正辛醇/水分配系数(Kow)及溶解度不考虑环境有机质的结构和组成估算有机化合物的吸着系数(Koc)有失偏颇。因此,拟除虫菊酯本身的结构特征对其归趋的影响固然重要,但底泥中沉积物对其的吸附/解吸、降解等作用对其的归趋也起到了举足轻重的作用。

2.1 吸附/解吸作用

沉积物是疏水性有机污染物的主要储集场所,它是由一些化学成分和结构不均匀的物质组成。而其表面以及内部的不同成分对农药的作用决定了这些有机物在环境中的迁移、转化和归宿。张晓群等^[13]通过试验得出氰戊菊酯在池水中消解较快,最重要的因素是农药向下层水体或底泥中的迅速迁移。有学者通过试验得出底泥的性质、种类及胶体含量对溴氰菊酯从水体到底泥中的迁移速率有很大影响^[14]。因此底泥对拟除虫菊酯的吸附/解吸作用是影响拟除虫菊酯迁移转化等环境行为的重要因素。

2.1.1 有机质含量

沉积物中有机质含量是控制其吸附有机污染物能力的重要因素。有研究发现,有机质能够促进矿物质对拟除虫菊酯的吸附作用,高岭石表面加上水中腐殖质后吸附能力大大增强^[15]。对于在有机质含量较高的沉积物中的吸附,氰戊菊酯的吸附等温线表现出了良好的线性关系, R^2 在 0.980 0 以上。随着有机质含量的升高、温度的降低、pH 的降低都会使吸附平衡向吸附方向偏移^[16]。溴氰菊酯施用后以乳化微粒形式存在于水体中,底泥中有很多有机胶体(腐殖质)和无机胶体(黏土矿物),而胶体对乳化微粒具有很强的吸附作用,从而加快了溴氰菊酯从水体到底泥的迁移速率^[14]。Domingues 等^[17]通过批量试验研究软木颗粒对联苯菊酯的吸附,所得到的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线均可获得线性关系良好的吸附等温方程。但吸附剂颗粒大小影响吸附结果。这表明,软木废料可作为去除联苯菊酯的天然廉价吸附剂。Boutron 等^[18]通过土工织物与天然基质(枯叶和沉积物)对农药的吸附数据进行了比较,结果表明土工织物纤维对农药的吸附能力比沉积物强,但比枯叶弱。

Cooke 等^[19]运用批处理吸附试验测定顺式氯菊酯的固液分配系数(Kd),并对吸附能力与土壤中有机碳含量的关系进行了讨论,得出的吸附等温线和 Kd 值表明顺式氯菊酯能够快速吸附于固相并表现出很高抗解吸附能力。孙扬等^[20]采用平衡吸附法和薄层层析法分

别测定了毒死蜱和氰戊菊酯在浙江宁波地区的东钱湖土(粉砂质壤土)、青岭土(粉砂质壤土)和象山土(粉砂质黏壤土)中的吸附常数(Kd)和迁移率(Rf)。结果表明,两种供试药剂在东钱湖土中的吸附等温线性化程度均较高,而在青岭土和象山土中的吸附等温线均近似于“L”型。对 Kd 和 Rf 值与土壤理化性质的多元线性回归分析表明:土壤有机质含量(或土壤阳离子交换量)和土壤黏粒含量是决定 Kd 和 Rf 值的关键因素且所起的作用相互重叠;而土壤 pH 值对于 Kd 和 Rf 值无决定性影响。有机涂层蒙脱石对高效氯氟氰菊酯的吸附等温线表现为线性,且吸附能力比未经处理的黏土颗粒更强。有机涂层的吸附能力随极性增加、有机吸附剂芳香性减少而减弱,这表明疏水性强弱是吸附机制的关键^[12]。

2.1.2 矿物组分

早在 1978—1979 年,龚荐^[21]用 ^{14}C 标记二氯苯醚菊酯,研究它在土壤中的吸附性能和移动性能,发现不同土壤对 ^{14}C -二氯苯醚菊酯的吸附性能存在差异性,这主要与土壤矿物组成、有机质含量有关。矿物表面吸附可用于保存和消解底泥蓄水层有机质中的拟除虫菊酯农药。土壤/沉积物中矿物组分对有机污染物的吸附多是以物理吸附为主,在动力学上符合线性等温吸附模式^[22]。Oudou 等^[23]用石英、刚玉、高岭石、蒙脱石吸附拟除虫菊酯,吸附等温线用 Freundlich 等温吸附方程拟合^[24],4 种矿物表面吸附拟除虫菊酯亲和选择性顺序为:高效氯氟氰菊酯>溴氰菊酯>氯氰菊酯>氰戊菊酯,而且,化合物疏水性越强吸附性就越强。

2.2 降解作用

拟除虫菊酯类农药的降解包括各种生物、化学降解,其降解机理均为酯键的断裂,生成羧酸和醇,再经进一步氧化、脱氢。

2.2.1 微生物降解

生物降解是有机污染物分解代谢的最重要环境过程之一,拟除虫菊酯的生物降解中最主要的是微生物降解。虞龙飞等^[25]通过试验得出产碱菌属(*Alcaligenes sp.*)广谱性降解菌 YF11 对多种拟除虫菊酯农药均有降解作用。美国学者从受污染的沉积物中分离出 56 株拟除虫菊酯降解菌,其中 6 株能够在水相中降解联苯菊酯和氯菊酯及在沉积物中降解联苯菊酯。在水相中联苯菊酯被菌株 *Stenotrophomonas acidaminiphila* 迅速降解,半衰期由 700 h 以上降到 30 ~ 131 h。然而在沉积物存在条件下该菌株降解联苯菊酯受到显著抑制,可能是联苯菊酯被强烈吸附到固相中使降解菌无法接触到^[26]。张松柏等^[27]从农药厂污泥中分离到一株甲氧菊酯降解菌

PSB07-15 (沼泽红假单胞菌, *Rhodopseudomonas palustris*), 对甲氧菊酯的最高耐受浓度为 600 mg/L, 培养 15 天对 600 mg/L 甲氧菊酯降解率达 35.26%, 该菌以共代谢方式降解甲氧菊酯, 降解途径可能是作用于甲氧菊酯的酯键处。

丁海涛等^[28]从活性污泥的富集培养物中分离到菌株 qw₅, 初步鉴定 qw₅ 为地衣芽孢杆菌 (*Bacilluslicheniformis*)。培养 5 天, 菌株 qw₅ 对氰戊菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯的降解率分别为 53.8%、41.2% 和 61.7%。廖敏等^[29]从拟除虫菊酯类农药生产车间下水道驯化污泥中分离筛选出两株可同时降解联苯菊酯、甲氧菊酯、氯氰菊酯的高效菌株 M6R9 和 M5R14, 经鉴定为产气肠杆菌 (*Enterobacter aerogenes*) 和缺陷假单胞菌 (*Pseudomonas diminuta*)。结果发现单一菌及混合菌对联苯菊酯、甲氧菊酯、氯氰菊酯的降解率均与接菌量呈正相关关系, 且降解过程满足一级动力学方程。混合菌可提高这 3 种菊酯类农药残留的去除率。

2.2.2 化学降解 周明莹等^[30]通过试验得出, 溴氰菊酯农药在乳山湾沉积物中的化学降解符合一级动力学方程。化学降解速率常数与温度呈正相关关系, 溴氰菊酯在沙质沉积物中较在土质沉积物中的化学降解速率快。

农药的光化学降解是农药在环境中分解、转化的重要途径之一。农药分子吸收光能, 导致分子键断裂, 发生直接或者间接光解。甲氧菊酯和氰戊菊酯对丙溴磷的光解表现出协同光敏效应, 其中甲氧菊酯的光敏效应更为显著, 对丙溴磷光解的促进程度随菊酯添加浓度的增大而增大^[31]。

农药的水解作用与其在环境中的持久性密切相关, 是影响农药在环境中归趋机制的重要依据之一^[32]。S-生物烯丙菊酯在不同 pH 缓冲溶液中的水解均较好地符合一级动力学方程。其水解反应是亲核反应, 随着亲核试剂 OH⁻ 浓度加大, 反应速率加快。而在酸性条件下, H⁺ 使羰基质子化, H₂O 作为亲核试剂进攻羰基, 酸性增强, H⁺ 浓度增加, 从而亲核性减弱, 反应速度减慢^[33]。

重金属的存在亦会影响拟除虫菊酯的降解。Liu 等^[34]通过试验研究 Cu 对氯氟氰菊酯和氯氰菊酯降解的影响, 得出在土壤中拟除虫菊酯的降解与 Cu²⁺ 的浓度呈负相关, 而在水中 Cu²⁺ 可促进拟除虫菊酯的光解。Liang 等^[35]通过研究表明 Hg²⁺、Ag⁺ 强烈抑制拟除虫菊酯水解酶的活性。

2.2.3 湿地生态系统 构建湿地是减缓农药径流进入水生生态系统的有效措施, 同时湿地是高效降解

农药的场所^[36]。在湿地生态系统出口处沉积物的浓度明显降低, 表明湿地生态系统可大幅度降低农药径流, 农药径流引起的生态学效应促使了美国加州东部沿海湿地生态系统的建立^[37]。构建湿地生态系统还可通过植物稳定、植物挥发、植物提取和生物转化等作用改变拟除虫菊酯的归趋。Bouldin 等^[38]研究黄花水龙 (*Ludwigia peploides*) 和灯心草 (*Juncus effusus*) 对氯氟氰菊酯的吸附, 得出 8 天后 98.2% 的氯氟氰菊酯在黄花水龙根际封存。氯氟氰菊酯在灯心草中的易位导致 25.4% 的农药分配于上层植物生化悬浮物。这表明农药的季节性施用和水生植物的出现能够相互作用增强场地边缘运输结构的缓解能力。

Moore 等^[39]通过构建湿地生态系统 (包含一个污泥沉淀池和两个处理室) 用以模拟高效氯氟氰菊酯和氟氯氰菊酯地表径流, 发现长 215 m 宽 30 m 的小的湿地系统可减少 14 hm² 用药地区 1% 的农药径流, 这一结论为有效解决农药径流提供了依据。Poissant 等^[36]通过试验测定了湿地及其集水处农药的代谢产物和农药中的活性成分, 结果农药残留量随湿地面积的大小变化。对于过大的集水区, 农药的降解与半衰期关系密切; 而对于小流域的湿地, 土壤有机碳/水分配系数 (Koc) 则是农药消解的重要因素, 半衰期不再是限制因素。

3 底泥中拟除虫菊酯的生物效应

水生生态系统中的水生生物对环境的微小改变非常灵敏, 表现出各种生物反应^[40]。拟除虫菊酯农药的亲脂性, 导致其容易在水生生物体内富集, 当拟除虫菊酯在环境中浓度达到一定程度时, 会对水生生物产生较大毒害作用, 甚至产生致死效应。因而拟除虫菊酯在水生生物体内的毒性作用及生物富集能力成为近年来本领域研究的热点。

3.1 对水生生物的毒性

残留于城市河流沉积物中的拟除虫菊酯类杀虫剂对敏感水生生物显示剧毒, 拟除虫菊酯对鱼类高毒的原因之一就是其对钠通道的影响扰乱了鱼体离子代谢, 干扰了离子平衡^[41]。为了更深入地研究这些杀虫剂的环境行为, Brady 等^[9]通过研究顺式氰戊菊酯基于径流模式对水质和对 3 种水生生物径流毒性的影响, 发现在相同条件下含顺式氰戊菊酯的径流对水蚤 (*Ceriodaphnia dubia*) 毒性很低, 但对呆鲮鱼 (*Pimephales promelas*) 和大鳞裂尾鱼 (*Pogonichthys macrolepidotus*) 毒性稍高。Conrad 等^[42]对摇蚊属昆虫 (*Chironomus riparius*) 进行沉积物毒性试验没有观察

到由附着在沉积物上氯菊酯产生的任何慢性毒性或亚致死效应, 这表明摇蚊暴露于氯菊酯的主要途径是池塘沉积物上覆水。

Lauridsen 等^[43]对丹麦没有拟除虫菊酯使用记录的共 189 个河流水样进行了检测, 结果 30% 的河流底泥中检测到拟除虫菊酯。当树叶中吸附的拟除虫菊酯浓度增加时, 以落叶为生的蚤状钩虾 (*Gammarus pulex*) 的数目明显减少。Jensen 等^[44]通过实验得出, 当氯氟菊酯的浓度 $\geq 0.13 \mu\text{g/L}$ 时, 对甲壳类动物显示急性毒性, 水生生态系统中的甲壳动物、轮虫、固着生物和浮游植物组成的群落发生了明显改变。

3.1.1 疏水性 拟除虫菊酯对水生无脊椎动物和很多鱼类均有很强的潜在毒性, 研究证实其疏水性强弱是主要限制因素^[45]。虞龙飞等^[25]实验结果进一步证实了疏水性对拟除虫菊酯杀虫剂归趋的重要影响。拟除虫菊酯作为一种重要的神经毒剂其主要作用方式是通过影响离子通道而达到毒害作用。Kobayashi 等^[46]研究了 28 种拟除虫菊酯对小龙虾巨轴突钠尾电流、钠剩余电流的发生速率及其理化性质的影响, 结果发现该速率常数与分子疏水性有关。

3.1.2 生物可利用性 拟除虫菊酯属于有机化合物, 很多水生生物可以利用其碳源生长, 从而加快其分解^[47]。Trimble 等^[48]通过试验研究溶解离子 (以基于该模型的氯化钾盐为例) 对底泥中联苯菊酯毒性的影响, 结果这些溶解离子或作为辅助毒物或通过改变沉积物基质和上覆水及孔隙水中联苯菊酯的分布和生物利用度来发挥作用。Åkerblom 等^[49]通过试验研究摇蚊属昆虫 (*Chironomus riparius*) 的暴露环境及沉积物特性如何对溴氟菊酯的毒性和生物利用度产生影响, 得出在人工沉积物中溴氟菊酯对其幼虫显示高毒性。相比之下, 在自然沉积物中无论是加标水样还是加标沉积物样品, 溴氟菊酯引起的死亡率均为 0。这归因于自然沉积物中有机物含量 ($125 \text{ g/kg} \pm 0.5 \text{ g/kg}$) 明显高于人工沉积物中的含量 ($41 \sim 48 \text{ g/kg}$), 沉积物中有机物含量高导致其吸附作用增强、生物可利用性降低。Hamer 等^[50]在实验室条件下测定沉积物-水系统中 ^{14}C -氯氟菊酯的生物利用度及摇蚊幼虫对其的生物富集作用。在所有的沉积物-水测试系统中, $>99\%$ 的 ^{14}C -氯氟菊酯吸附于沉积物, 而且沉积物富集比率越高其生物富集系数 (BCF) 就越低。这也进一步说明了前文所述的摇蚊暴露于拟除虫菊酯的主要途径是沉积物上覆水。

Thomas-Chandler 等^[51]通过实验证实, 附着在沉积物上氯氟菊酯残留浓度为 $25 \mu\text{g/kg}$ 时底栖水蚤 *M.*

littorale 和 *P. wilsoni* 产卵率 (减少 50% ~ 100%) 和平均窝卵数 (减少 40% ~ 100%) 均明显降低。You 等^[52]研究附着于底泥的拟除虫菊酯的生物利用度和生物转化能力, 得出由于化学性质、底泥状况及拟除虫菊酯的存在时间的不同, 生物利用度也不同。由于生物转化使得夹杂带丝蚓 (*Lumbriculus variegatus*) 对底泥中拟除虫菊酯的生物积累受到限制。Lutnicka 等^[53]在评估拟除虫菊酯在沉积物和水生生态系统生物效应中没有发现拟除虫菊酯的累积效应, 但却检测到对水生生物群落的负面影响。

3.2 食物链的富集作用

农药的生物富集是其对生物间接危害的严重形式, 附着于底泥中的拟除虫菊酯降解缓慢, 且容易重新释放到水体中, 危害水生生态系统的稳定, 同时也导致水产品质量下降, 并通过食物链和食物网的放大作用最终威胁人体健康^[54-55]。由于亲脂性和环境持续性, 顺式氯氟菊酯在水环境中很可能在沉积物、食物颗粒及底栖生物体内累积^[56]。

张文雅等^[57]以鲤鱼为研究对象, 对常用农药氯氟菊酯通过食物链 (蔬菜-黄粉虫幼虫-鲤鱼) 在鲤鱼肾脏和小肠内的富集效应进行了研究。结果显示, 氯氟菊酯在黄粉虫幼虫及鲤鱼体内的富集浓度与剂量呈正相关关系, 在食物链中的富集呈逐级递增, 且对黄粉虫幼虫及鲤鱼的摄食情况及活动能力有明显的影响, 随着处理时间的延长及剂量的增大, 氯氟菊酯对鲤鱼肾脏及小肠结构损伤程度也增大。因此, 杀虫剂氯氟菊酯的使用会通过食物链对环境生物乃至人类健康和生态平衡造成影响, 应慎重使用。

有研究表明, 水底生物摄取沉积物结合态污染物是其体内生物累积的主要过程, 特别是对低营养级生物而言, 其中底栖无脊椎动物 (通过摄取细小颗粒物) 对沉积物结合态污染物进入水生生物食物链起了关键性作用。基于此, 有机污染物在生物体内的生物富集作用及其生物放大作用更为研究人员关注^[58]。

特定生物对有机污染物的富集作用一般用生物-沉积物富集因子 (BSAF) 来表示。许多研究表明快速解吸池和底栖生物的生物利用度相关, 慢速解吸池与生物利用度的相关性仍知之甚少。Cui 等^[59]研究摇蚊 (*Chironomus tentans*) 暴露于菲或氯氟菊酯的生物-沉积物富集因子 (BSAFs), 发现 $\text{BSAF}_{\text{slow}}$ (慢速解吸池的生物-沉积物富集因子) 值为 $\text{BSAF}_{\text{rapid}}$ (快速解吸池的生物-沉积物富集因子) 的 25.3% ~ 73.9%。相比之下, $\text{BSAF}_{\text{vslow}}$ (极慢速解吸池的生物-沉积物富集因子) 为 $\text{BSAF}_{\text{rapid}}$ 的 0 ~ 5.9%, 这意味着慢解吸池的生物可

利用性不可忽视, 而极慢速解吸池缺乏生物可利用性。You 等^[51]研究底泥中夹杂带丝蚓 (*Lumbriculus variegatus*)对氯菊酯和联苯菊酯的生物富集潜力得出, 夹杂带丝蚓对这两种拟除虫菊酯的生物-沉积物富集因子值相对较低, 这与夹杂带丝蚓强生物转化能力有关。You 等^[51]进一步研究了夹杂带丝蚓仅在水中接触氯菊酯的生物转化能力, 发现 14 天后氯菊酯母体化合物下降到 36.0%。这表明附着于沉积物的拟除虫菊酯对夹杂带丝蚓为生物可利用型, 但由于其对拟除虫菊酯具有生物转化能力, 生物蓄积性有限。

4 结语

因光照、缺氧、微生物种类、有机质含量等条件限制, 聚积于底泥沉积物中的拟除虫菊酯农药降解缓慢。掌握底泥中拟除虫菊酯吸附/解吸、降解作用等影响归趋的因素及其产生的生物效应, 对拟除虫菊酯毒性研究和生态风险评价具有重要的理论和现实意义。至今, 人们在底泥中拟除虫菊酯的动力学行为及其生物效应方面开展了一些工作, 但全面的、系统性的研究工作仍存在空白, 今后还应在水生态系统领域加强以下方面: ①拟除虫菊酯农药在迁移、转化过程中对非靶标生物的影响。②拟除虫菊酯农药对非靶标生物毒性产生机理的研究。目前针对水体中原生动物这些非靶标生物的毒性机理报道甚少^[47], 可以借助分子生物学技术的新方法研究其致毒机理及途径, 如 PCR 技术、质粒基因片断分子克隆技术、原生质与细胞的膜融合技术以及印迹分子杂交技术等。③新型环境友好型拟除虫菊酯的开发与应用。其中以含氟拟除虫菊酯杀虫杀螨剂的研发为重点, 氟原子的介入能增加其疏水性、质子模拟性、极性、挥发性等特性, 可以提高其生物活性, 并且生物体对其较难产生抗性。

参考文献:

- [1] 谢湘云, 沈爱斯, 叶江雷, 弓振斌. 固相萃取小柱净化-气相色谱法测定土壤和沉积物中有机氯和拟除虫菊酯农药残留. 环境化学, 2006, 25(3): 347-350
- [2] You J, Weston DP, Lydy MJ. A sonication extraction method for the analysis of pyrethroid, organophosphate, and organochlorine pesticides from sediment by gas chromatography with electron-capture detection. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, 47(2): 141-147
- [3] Mekebri A, Crane DB, Blondina GJ, Oros DR, Rocca JL. Extraction and analysis methods for the determination of pyrethroid insecticides in surface water, sediments and biological tissues at environmentally relevant concentrations. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 80(5): 455-460
- [4] Hintzen EP, Lydy MJ, Belden JB. Occurrence and potential toxicity of pyrethroids and other insecticides in bed sediments of urban streams in central Texas. Environmental Pollution, 2009, 157(1): 110-116
- [5] Nørum U, Friberg N, Jensen MR, Pedersen JM, Bjerregaard P. Behavioural changes in three species of freshwater macroinvertebrates exposed to the pyrethroid lambda-cyhalothrin: Laboratory and stream microcosm studies. Aquatic Toxicology, 2010, 98(4): 328-335
- [6] Katagi T. Bioconcentration, bioaccumulation, and metabolism of pesticides in aquatic organisms. Review of Environmental Contamination and Toxicology, 2010, 204: 1-132
- [7] Zhou JL, Rowland SJ, Fauzi R, Mantoura C, Lane MCG. Desorption of tefluthrin insecticide from soil in simulated rainfall runoff systems-Kinetic studies and modelling. Water Research, 1997, 31(1): 75-84
- [8] Weston DP, Holmes RW, Lydy MJ. Residential runoff as a source of pyrethroid pesticides to urban creeks. Environmental Pollution, 2009, 157(1): 287-294
- [9] Brady JA, Wallender WW, Werner I, Mostafazadeh-Fard B, Zalom FG, Oliver MN, Wilson BW, Mata MM, Henderson JD, Deanovic LA, Upadhaya S. Pesticide runoff from orchard floors in Davis, California, USA: A comparative analysis of diazinon and esfenvalerate. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2006, 115(1/4): 56-68
- [10] Long JLA, House WA, Parker A, Rae JE. Micro-organic compounds associated with sediments in the Humber Rivers. Science of The Total Environment, 1998, 210-211: 229-253
- [11] 朴海善, 陶澍, 胡海瑛, 卢晓霞. 根据水/辛醇分配系数(Kow)估算有机化合物的吸着系数(Koc). 环境科学与技术, 1999(4): 8-13
- [12] Zhou JL, Rowland S, Mantoura RFC. Partition of synthetic pyrethroid insecticides between dissolved and particulate phases. Water Research, 1995, 29(4): 1 023-1 031
- [13] 张晓群, 张大弟, 徐正泰. 氰戊菊酯在池塘生态系统中的消解. 上海农业学报, 1992, 8(4): 77-82
- [14] 迟恒, 李健, 王吉桥, 刘淇, 王群. 水环境中低浓度溴氰菊酯的降解规律及其动力学研究. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1 725-1 728
- [15] Zhou JL, Rowland SJ, Mantoura RFC, Harland BJ. Influence of the nature of particulate organic matter on the sorption of

- cypermethrin: implications on KOC correlations. *Environment International*, 1995, 21(2): 187-195
- [16] 王晨宇, 王凌, 王庚. 氰戊菊酯在沉积物中的吸附规律. 第五届全国环境化学大会摘要集. 北京: 中国化学会, 2009
- [17] Domingues V, Alves A, Cabral M, Delerue-Matos C. Sorption behavior of bifenthrin on cork. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1069(1): 127-132
- [18] Boutron O, Gouy V, Touze-Foltz N, Benoit P, Chovelon JM, Margoum C. Geotextile fibres retention properties to prevent surface water nonpoint contamination by pesticides in agricultural areas. *Geotextiles and Geomembranes*, 2009, 27(4): 254-261
- [19] Cooke CM, Shaw G, Lester JN, Collins CD. Determination of solid-liquid partition coefficients(Kd) for diazinon, propetamphos and cis-permethrin: Implications for sheep dip disposal. *Science of the Total Environment*, 2004, 329(1/3): 197-213
- [20] 孙扬, 杨挺, 皇甫伟国, 李少南. 毒死蜱和氰戊菊酯在土壤中的吸附与迁移. *农药学报*, 2007, 9(4): 397-404
- [21] 龚荐. 14C-二氯苯醚菊酯在土壤中的残留研究 I. 吸附性和移动性. *江苏农学院学报*, 1980, 1(3): 48-52
- [22] 党志, 于虹, 黄伟林, 刘从强. 土壤/沉积物吸附有机污染物机理研究的进展. *化学通报*, 2001(2): 81-89
- [23] Oudou CH, Bruun-Hansen HC. Sorption of lambda-cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin and fenvalerate to quartz, corundum, kaolinite and montmorillonite. *Chemosphere*, 2002, 49(10): 1 285-1 294
- [24] 卞永荣, 蒋新, 王代长, 赵振华, 孙磊, 陈亮, 周道斌. 五氯酚在酸性土壤表面的吸附-解吸特征研究. *土壤*, 2004, 36(2): 181-186
- [25] 虞云龙, 陈鹤鑫, 樊德方. 农药微生物降解性与农药疏水性参数间的相关性. *环境科学学报*, 1998, 18(2): 208
- [26] 王兆守, 李顺鹏. 拟除虫菊酯类农药微生物降解研究进展. *土壤*, 2005, 37(6): 577-580
- [27] 张松柏, 张德咏, 罗香文, 尹乐斌, 程菊娥, 朱春晖, 刘勇. 降解甲氧菊酯光合细菌的分离鉴定及其降解特性研究. *农业环境科学学报*, 2009, 28(1): 140-144
- [28] 丁海涛, 李顺鹏, 沈标, 崔中利. 拟除虫菊酯类农药残留降解菌的筛选及其生理特性研究. *土壤学报*, 2003, 40(1): 123-129
- [29] 廖敏, 张海军, 马爱丽, 谢晓梅. 两株拟除虫菊酯类农药高效降解菌混合降解性能研究. *农药学报*, 2009, 11(4): 472-479
- [30] 周明莹, 孙耀, 刘霞, 乔向英. 溴氰菊酯在海水养殖区沉积物中的化学降解规律. *海洋环境科学*, 2010, 29(1): 96-98
- [31] 田毅峰. 丙溴磷在水溶液中的光化学转化研究 (硕士学位论文). 山东青岛: 中国海洋大学, 2007
- [32] 欧晓明. 农药在环境中的水解机理及其影响因子研究进展. *生态环境*, 2006, 15(6): 1 352-1 359
- [33] 石利利, 单正军, 金怡. S-生物烯丙菊酯水解特性与机制研究. 第十五次全国色谱学术报告会文集 (上册). 北京: 中国化学会, 2005: 210-211
- [34] Liu TF, Sun C, TA N, Hong J, Yang SG, Chen CX. Effect of copper on the degradation of pesticides cypermethrin and cyhalothrin. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(10): 1 235-1 238
- [35] Liang WQ, Wang ZY, Li H, Wu PC, Hu JM, Luo N, Cao LX, Liu YH. Purification and characterization of a novel pyrethroid hydrolase from *Aspergillus niger*Zd11. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(19): 7 415-7 420
- [36] Poissant L, Beauvais C, Lafrance P, Deblois C. Pesticides in fluvial wetlands catchments under intensive agricultural activities. *Science of The Total Environment*, 2008, 404(1): 182-195
- [37] Hunt J, Anderson B, Phillips B, Tjeerdema R, Largay B, Beretti M, Bern A. Use of toxicity identification evaluations to determine the pesticide mitigation effectiveness of on-farm vegetated treatment systems. *Environmental Pollution*, 2008, 156(2): 348-358
- [38] Bouldin JL, Farris JL, Moore MT, Smith Jr. S, Cooper CM. Hydroponic uptake of atrazine and lambda-cyhalothrin in *Juncus effusus* and *Ludwigia peploides*. *Chemosphere*, 2006, 65(6): 1 049-1 057
- [39] Moore MT, Cooper CM, Smith Jr. S, Cullum RF, Knight SS, Locke MA, Bennett ER. Mitigation of two pyrethroid insecticides in a Mississippi Delta constructed wetland. *Environmental Pollution*, 2009, 157(1): 250-256
- [40] 杨仁斌, 刘毅华, 邱建霞, 郑丽英, 彭娟莹. 农药在水中的环境化学行为及对水生生物的影响. *湖南农业大学学报 (自然科学版)*, 2007, 33(1): 96-100
- [41] 王朝晖, 尹伊伟, 林小涛, 骆育敏, 林秋奇, 许忠能. 拟除虫菊酯农药对水生生态系统的生态毒理学研究综述. *暨南大学学报 (自然科学版)*, 2000, 21(3): 123-127
- [42] Conrad AU, Fleming RJ, Crane M. Laboratory and field response of *Chironomus riparius* to a pyrethroid insecticide. *Water Research*, 1999, 33(7): 1 603-1 610
- [43] Lauridsen RB, Kronvang B, Friberg N. Occurrence of sediment-bound pyrethroids in Danish streams and their impact on ecosystem function. *The Interactions Between Sediments and Water*, 2006, 6: 59-68
- [44] Friberg-Jensen U, Wendt-Rasch L, Woin P, Christoffersen K. Effects of the pyrethroid insecticide, cypermethrin, on a freshwater community studied under field conditions. I. Direct

- and indirect effects on abundance measures of organisms at different trophic levels. *Aquatic Toxicology*, 2003, 63(4): 357-371
- [45] Wheelock CE, Miller JL, Miller MJ, Phillips BM, Gee SJ, Tjeerdema RS, Hammock BD. Influence of container adsorption upon observed pyrethroid toxicity to *Ceriodaphnia dubia* and *Hyalella azteca*. *Aquatic Toxicology*, 2005, 74(1): 47-52
- [46] Kobayashi T, Nishimura K, Fujita T. Quantitative structure-activity studies of pyrethroids: Physicochemical properties and the rate of development of the residual and tail sodium currents in crayfish giant axon. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 1988, 30(3): 251-261
- [47] 齐红莉, 张树林, 戴伟. 农药对水产动物毒理的研究现状. *水利渔业*, 2005, 25(1): 73-75
- [48] Trimble AJ, Belden JB, Muetting SA, Lydy MJ. Determining modifications to bifenthrin toxicity and sediment binding affinity from varying potassium chloride concentrations in overlying water. *Chemosphere*, 2010, 80(1): 53-59
- [49] Åkerblom N, Arbjörk C, Hedlund M, Goedkoop W. Deltamethrin toxicity to the midge *Chironomus riparius* Meigen-Effects of exposure scenario and sediment quality. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, 70(1): 53-60
- [50] Hamer MJ, Goggin UM, Muller K, Maund SJ. Bioavailability of lambda-cyhalothrin to *Chironomus riparius* in sediment-water and water-only systems. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 1999, 2(4): 403-412
- [51] Thomas-Chandler G. Effects of sediment-bound residues of the pyrethroid insecticide fenvalerate on survival and reproduction of meiobenthic copepods. *Marine Environmental Research*, 1990, 29(1): 65-76
- [52] You J, Brennan A, Lydy MJ. Bioavailability and biotransformation of sediment-associated pyrethroid insecticides in *Lumbriculus variegatus*. *Chemosphere*, 2009, 75(11): 1 477-1 482
- [53] Lutnicka H, Bogacka T, Wolska L. Degradation of pyrethroids in an aquatic ecosystem model. *Water Research*, 1999, 33(16): 3 441-3 446
- [54] 周明莹, 刘霞, 孙耀, 乔向英. 渔业水域沉积物中拟除虫菊酯类农药气相色谱分析. *海洋水产研究*, 2008, 29(4): 74-77
- [55] 张征, 李今, 梁威, 吴振斌. 拟除虫菊酯杀虫剂对水生生态系统的毒性作用. *长江流域资源与环境*, 2006, 15(1): 125-129
- [56] Werner I, Geist J, Okihira M, Rosenkranz P, Hinton DE. Effects of dietary exposure to the pyrethroid pesticide esfenvalerate on medaka (*Oryzias latipes*). *Marine Environmental Research*, 2002, 54(3/5): 609-614
- [57] 张文雅, 张迎梅. 氯氰菊酯通过食物链在鲤鱼肾脏和小肠中的生物积累效应. *农业环境科学学报*, 2009, 28(8): 1 640-1 644
- [58] 李天云, 黄圣彪, 孙凡, 查金苗, 乔敏, 王子健. 河蚬对太湖梅梁湾沉积物多环芳烃的生物富集. *环境科学学报*, 2008, 28(11): 2 354-2 360
- [59] Cui XY, Hunter W, Yang Y, Chen YX, Gan J. Bioavailability of sorbed phenanthrene and permethrin in sediments to *Chironomus tentans*. *Aquatic Toxicology*, 2010, 98(1): 83-90

Research on the Fate and Biological Effects of Pyrethroids in Sediment

QIN Wen-xiu^{1,2}, YAN Dong-yun^{1,2}, WANG Chun-guang¹, XU Shao-hui¹

(1 College of Chemical Engineering and Environmental Sciences, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China;

2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China)

Abstract: Pyrethroids are a kind of biomimetic insecticides with high hydrophobicity. When they are applied in the environment, they will be easily adsorbed by particulate matters or oil droplets, and finally accumulated to sediment. They have been, unfortunately, detected in sediment in areas where pyrethroids have been used or not. This paper introduced the sources, fate and biological effects of pyrethroids. It also provided a key review concerning the impact of pyrethroids' adsorption/desorption, degradation and wetland ecosystems on their fate. At the same time, it introduced pyrethroids' aquatic toxicity, bioaccumulation and other biological effects; and it also commented on the effects of the biological availability of pyrethroids' toxicity. The paper can provide useful reference in aquatic ecological risk assessment.

Key words: Pyrethroids, Sediment, Environmental behaviors, Biological effect