

专论与综述

灭幼脲类农药对非靶生物的影响 及其在生物体内的代谢

刘国光

徐晓白

(河南师范大学化学系, 新乡 453002) (中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 综述国内外近年来有关灭幼脲类农药施用后对非靶生物可能造成的影响和其在生物体内吸收代谢方面的研究成果。分别阐述了施药区中, 蜜蜂、家蚕、鸟类等陆生生物, 鱼类、甲壳类和节肢类等水生生物可能受到的影响; 以及灭幼脲类农药对家禽、家畜的影响和在它们体内的吸收代谢情况。指出, 灭幼脲类农药的使用对陆生生物蜜蜂和鸟类, 以及家禽、家畜等不产生明显的毒害和污染, 对水生生物鱼类也没有什么影响, 但对家蚕, 以及水生甲壳类动物和节肢类动物(尤其是其幼体)的毒害较大。

关键词 灭幼脲类农药, 陆生生物, 水生生物, 家禽、家畜, 毒理作用。

环境中有毒有机物对生态系统的影响, 正越来越引起人们的重视^[1,2], 在靶生物和非靶生物并存的自然环境中, 使用化学农药难免对非靶生物的安全有一定威胁。灭幼脲系列农药属于卤代苯甲酰基、苯基脲类化合物, 是 70 年代以来, 国内外冲破“农药公害”的困扰而发展起来的一类新型害虫发育抑制剂, 继国外推出灭幼脲 I 号和 II 号后, 我国于 80 年代初自行研制开发了灭幼脲 III 号农药^[3], 目前灭幼脲系列农药已在农业、林业等方面有相当规模的应用。有关灭幼脲类农药进入环境后对非靶生物的影响情况, 已有不少人作了研究, 本文对这些研究成果作一综述, 为该类农药使用时提供参考。

1 灭幼脲类农药对陆生生物的影响

1.1 对蜜蜂和家蚕的影响

灭幼脲(I)对于工蜂(*Apis mellifera*)影响的研究已有报道^[4], 即使其食物中灭幼脲(I)的含量高达 1000ppm, 也未发现中毒症状。在实验室中, 分别以含灭幼脲(I)0.59、5.9 和 59 $\mu\text{g/g}$ 的

蔗糖糖浆喂养雌蜂 10d, 只有当浓度高达 59 $\mu\text{g/g}$ 时, 才会引起蜜蜂产卵量的减少^[5,6]。Barker 等^[7]以灭幼脲(I)浓度为 60 $\mu\text{g/g}$ 的蔗糖糖浆喂养被试蜂群 40d, 这些蜂群的产卵量有所减少, 这与实验室结果相一致。森林中喷洒灭幼脲(I)25d 后, 其中的两群蜂中有 1.5% 的蜂卵受到了影响。在联邦德国的巴伐利亚, 用灭幼脲(I)(40L 水中含 75g)喷洒云杉林, 在喷药地带以内和以外, 分别选了座蜂房作对照观察, 结果表明, 处于施药地带的蜂群, 没有受到明显的影响^[8]。采用含灭幼脲(III)的药蜜饲养蜜蜂, 或者直接用灭幼脲(III)的丙酮溶液对蜜蜂作局部点滴, 测得摄入法的 $\text{LC}_{50} = 38.9\text{g/kg}$ 药蜜, 接触法的 $\text{LD}_{50} = 17\mu\text{g/蜂}$ ^[9]。可以认为, 在田间常规用药的情况下, 灭幼脲类农药对蜜蜂是安全的。

龚瑞忠等人^[9]研究了灭幼脲(III)对家蚕的急性毒性, 试验方法包括: 食毒叶法、接触法、熏蒸法和口注法等, 结果表明, 灭幼脲(III)对家蚕的主要危害途径是摄入致毒, LD_{50} 为 0.16mg/kg

桑叶,其次为接触致毒,而对家蚕的熏蒸毒性却很小。比较灭幼脲(Ⅲ)对2龄蚕和5龄蚕的胃杀毒性,表明其对家蚕的胃毒作用在幼龄期更为明显。

1.2 对鸟类的影响

Martinat 等^[10]将灭幼脲(Ⅰ)以7.075mg/m²的剂量施于松林,然后测定鹌鹑科食虫鸟(*Myiarchus crinitus*)等8种在松林中生活的鸟体内灭幼脲(Ⅰ)含量的变化。结果表明,喷洒在树叶上的灭幼脲(Ⅰ)随着时间的推移而逐渐减少,而鸟类和节肢动物体内的灭幼脲(Ⅰ)含量经历了一个从无到有,迅速达到极大值,然后逐渐减小的过程。灭幼脲(Ⅰ)在鸟体内的含量与节肢动物体内的含量在一定的相关性,说明鸟体内的灭幼脲(Ⅰ)是由于捕食体内含有灭幼脲(Ⅰ)的节肢动物产生的。鸟类体内灭幼脲(Ⅰ)的含量低于节肢类动物,说明灭幼脲(Ⅰ)在鸟体内没有发生生物富集作用。

DeReede 研究了灭幼脲(Ⅰ)用于林业昆虫防治时,造成大山雀(*Parus major*)和麻雀(*Passer montanus*)中毒的可能性。结果发现,灭幼脲(Ⅰ)对于母雀的繁殖以及雏雀的生长都没有明显影响。最大日允许吸收量,对于大山雀雏鸟为15mg/kg 体重,对于麻雀雏鸟为10mg/kg 体重,对于红背伯劳雏鸟为4mg/kg 体重。由此可见,当灭幼脲类农药用于林业昆虫防治时,引起林中鸟类中毒的可能性很小。

2 灭幼脲类农药对水生生物的影响

2.1 对鱼类的影响

Metcalf 等^[11]采用以¹⁴C 或³H 标记的灭幼脲(Ⅰ),在含有浮游生物、藻类、蜗牛、蚊虫和鱼的水生生态系统中进行实验,研究了灭幼脲(Ⅰ)在该生态系统中的降解和富集情况。通过对生态系统中各个生物进行检测发现,位于该生态系统食物链顶端的鱼体内的灭幼脲(Ⅰ)含量比其它生物体内的含量低,灭幼脲(Ⅰ)在鱼体内和蚊虫体内的含量分别为水中含量的19倍和779倍,说明灭幼脲(Ⅰ)在该系统中随食物链的富集作用受到了破坏。

Schaefer 等^[12]研究了六棘刺盖太阳鱼和蓝鳃鱼对灭幼脲(Ⅰ)的富集作用,实验表明,当把5cm 长的鱼放入含灭幼脲(Ⅰ)10ppb 的水体中24h 后,鱼体内灭幼脲(Ⅰ)的含量大约为水体中的80倍;灭幼脲(Ⅰ)在鱼体内的富集倍数与水体中灭幼脲(Ⅰ)的浓度有关,浓度越高,富集倍数就越大。当把7cm 长的蓝鳃鱼放入含灭幼脲(Ⅰ)10ppb 的水体中,经过24、48和72h 后,鱼体中灭幼脲(Ⅰ)的含量分别为158、306和266ppb,说明鱼体内灭幼脲(Ⅰ)的含量经历了一个从小到大,然后又逐渐减小的过程。

Hamelink 等^[13]提出了鱼类对有机化合物的富集机制,认为鱼类是通过鳃的呼吸作用,或者在进食过程中将有机物带入体内的。农药在鱼体内的富集倍数与鱼体内的脂肪量成正比,与农药在水体中的溶解度成反比,农药极性越大,它在水中的溶解度就越大,在鱼体中的富集倍数就越小。水体与鱼体中的农药含量成动态平衡关系,开始时鱼体内农药含量逐渐增加,并达到一最大值,与水体中的农药含量形成平衡,其后,由于水体中农药的降解,平衡被打破,鱼体中部分农药被释放出来,使鱼体中农药含量减少。另外,农药在鱼体内的代谢是鱼体内农药含量减少的另一个因素。

研究结果表明^[9],灭幼脲(Ⅲ)对鲤鱼的急性毒性LC₅₀(48h)为126.8mg/L,根据农药对鱼类毒性分级标准规定,LC₅₀大于10mg/L 的均属于低毒级农药,因此可以断言,灭幼脲(Ⅲ)对鱼类是低毒的。

2.2 对甲壳类和节肢类动物的影响

甲壳类动物和节肢类动物,由于其前期生长阶段的生化特性而决定了它们将成为灭幼脲类农药施用后的受害者。通过对蔓脚类甲壳动物(*Balanus eburneus*)的组织病理学研究发现,灭幼脲(Ⅰ)对于它们的影响在于破坏其外壳^[14]。一般情况下,灭幼脲(Ⅰ)在1μg/L 的低浓度下,就会使甲壳纲动物幼体外壳的内表皮和外表皮发生组织学变化^[15,16];甚至在0.5μg/L 的浓度下,也由于抑制蜕皮,以及导致生态学畸形而增加甲壳类动物幼体的死亡率^[17-19];即使浓度低至0.1

$\mu\text{g/L}$, 也能引起甲壳类动物幼体的行为异常^[20,21]。同样, 灭幼脲(I)在非常低的浓度($2.1 \mu\text{g/L}$, $1.24 \mu\text{g/L}$)下, 就可以对糖虾造成长期毒害^[22,23]。

甲壳类动物的成体与幼体相比, 对于灭幼脲类农药有较大的抵抗能力。然而当农药浓度很高($100-200 \mu\text{g/L}$)时, 将会使成体在蜕皮过程中不能从壳中完全分离出来, 并且常常发生表皮损伤而大量死亡^[23,24]。

灭幼脲类农药对于甲壳类动物成体的繁殖行为, 以及所生幼仔的生存能力的影响, 必须通过对甲壳类动物成体进行长期跟踪观察才能确定。Nimmo 等的研究表明, 当把拟糖虾(*Mysidopsis bahia*)暴露于含灭幼脲(I) $1.9 \mu\text{g/L}$ 的水体中 24h, 然后将其转移到洁净的水体中, 则每只母体所产生的幼仔数量有所减少, 并且所生幼仔的生存能力有所下降。Tester 等^[19]报道, 把纺锤水蚤(*Acartia tonsa*)成体暴露于含灭幼脲(I) 1.0 、 $10 \mu\text{g/L}$ 的水体中, 成体的生存能力和生殖能力都没有什么变化, 但母体所生幼仔的生存能力则明显下降。

3 灭幼脲类农药对家禽家畜的影响及在它们体内的代谢

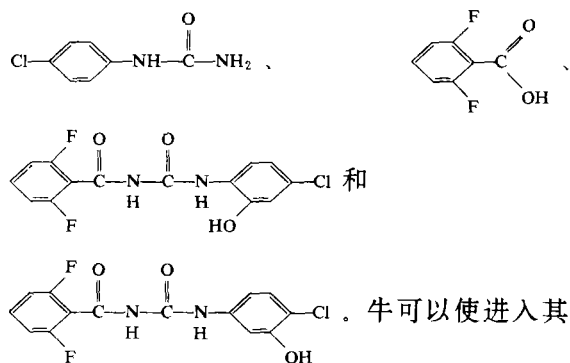
用含灭幼脲(I) 250ppm 的饲料喂食肉鸡和产蛋鸡, 鸡冠中的透明质酸含量没有显著变化, 以同样剂量的灭幼脲(I)喂食雏鸡时, 对鸡睾丸、鸡肝、鸡冠和鸡爪的正常发育均无影响^[25,26]。对 2 只正在下蛋的母鸡, 用灭幼脲(I) 含量为 10ppm 的饲料喂养 15 周, 并不影响它们的产蛋量、繁殖力, 以及所产蛋的孵化能力^[27], 即使鸡饲料中灭幼脲(I) 的含量高达 250ppm, 对鸡的产蛋量、蛋重、蛋壳重、繁殖力也不会产生明显影响; 所产蛋的孵化能力, 以及孵出的小鸡也很正常^[28]。

Ivie^[29]的研究表明, 以 10mg/kg 体重的剂量, 将灭幼脲(I)通过胃管灌入奶牛体内, 7d 后, 绝大部分灭幼脲(I)以母体或代谢物的形式从奶牛的粪便和尿中排出, 只有 0.2% 的灭幼脲(I)以各种代谢物形式存在于牛奶中。测定奶牛

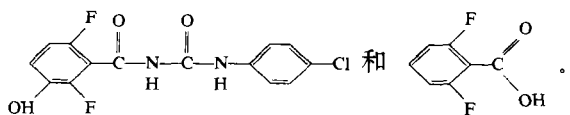
脑、肝、肾、肌肉和脂肪中的灭幼脲(I)或其代谢物, 除了肝脏中含有少量灭幼脲(I)外, 其它组织中的未检出灭幼脲(I)。将同样剂量的灭幼脲(I)灌入绵羊体内, 4d 后宰杀, 同样只在肝脏中检出少量的灭幼脲(I)。Opdycke^[30]以每 kg 体重 5mg 灭幼脲(I)的剂量让猪吞食, 11d 后将猪杀死, 取其肝、胆、肾、肺、心、脑、血、脂肪等组织用乙酸乙酯萃取后分析其中灭幼脲(I)的含量, 其胆囊中的含量为 0.43ppm, 脂肪中为 0.30ppm, 而其它组织中的灭幼脲(I)含量均小于 0.20 ppm。这说明灭幼脲(I)对奶牛、绵羊和猪等家畜均不会造成严重污染。

研究发现, 灭幼脲(I)在绵羊体内的代谢主要是靠绵羊体内胆汁的作用进行的, 绵羊消化系统流体以及肝微粒体对于灭幼脲(I)发生代谢所起的作用非常小^[10,29]。

灭幼脲(I)在老鼠、牛和绵羊体内的代谢作用比较强, 而在猪、鸡等体内的代谢作用较弱, 所有动物对灭幼脲(I)的代谢都是使其发生酰胺键断裂以及苯环的羟基化。大鼠可以代谢所有以口服形式进入其体内的灭幼脲(I)^[31,32], 其中 80% 的灭幼脲(I)发生羟基化或者新的键合, 20% 发生键断裂, 其代谢的主要产物为

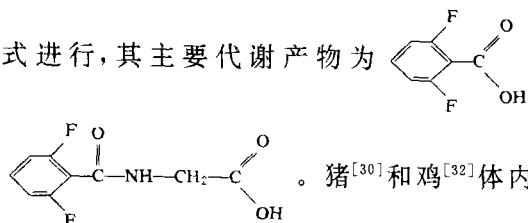


体内的灭幼脲(I) 30% 发生羟基化, 20% 发生键断裂, 而其余 50% 以母体形式通过其粪便排出^[29], 灭幼脲(I)在牛体中的主要代谢产物为



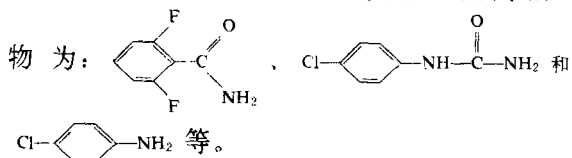
灭幼脲(I)在绵羊体内的代谢, 主要以键断裂方

式进行,其主要代谢产物为



和猪^[30]和鸡^[32]体内的

灭幼脉(I)大部分都未经代谢而直接被排出体外,少部分以键断裂形式发生代谢,主要代谢产



4 结论

综上所述,根据文献资料,灭幼脉类农药对陆生生物蜜蜂和鸟类,以及家禽,家畜等不产生明显的毒害和污染,对水生生物鱼类也没有什么影响,但对家蚕以及水生甲壳类和节肢类动物,尤其对其幼体的毒害比较大,应当引起重视。在农田使用时,要防止对邻近桑树的污染,以免造成对家蚕的危害;另外,应当谨慎在水域或靠近水域的农田施用灭幼脉类农药,预防其对水生甲壳类及节肢类动物的影响。

参考文献

- 蔡道基. 农村生态环境. 1987, (2): 12
- Connell Des W. *AMBIO*. 1987, 16(1): 47
- 仇序佳. 昆虫知识. 1986, 23(4): 190
- Yu S J, Robinson F A, Nation J L. *Pestic. Biochem. Physiol.*. 1984, 22: 360
- Marx J L. *Science*. 1977, 197: 1170
- Barker J R, Taber S. *Environ. Entomol.*. 1977, 6(1): 167
- Barker J R, Waller G D. *Environ. Entomol.*. 1978, 7: 534
- Muzzarelli R. *CRC Critical Reviews in Environmental Control*. 1986, 16(2): 14
- 龚瑞忠, 陈瑞, 蔡道基. 农业环境保护. 1988, 7(3): 22
- Martinat P J. et al. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*. 1987, 39 (1): 142
- Metcalf R L, Lu P Y, Bowlus S. *J. Agric. Food Chem.*. 1975, 23(3): 359
- Schaefer C H. et al. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*. 1979, 21: 249
- Hamelink J L, Waybrant R C, Ball R C. *Trans. Amer. Fish Soc.*. 1971, 100(2): 207
- Gulka G, Gulka C M, Watabe N. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*. 1982, 11: 11
- Tester P A, Costlow J D. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*. 1981, 5: 297
- Christiansen M E, Costlow J D. *Mar. Biol.*. 1982, 66: 217
- Christiansen M E, Costlow J D, Monroe R J. *Mar. Biol.*. 1978, 50: 29
- Costlow J D. *Marine Pollution: Functional Responses*. New York: Academic Press, 1979: 355—364
- Tester P A, Costlow J D. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*. 1981, 5: 297
- Forward R B, Costlow J D. *Water, Air and Soil Pollut.*. 1978, 9: 227
- Wilson J E, Forward R B, Costlow J D. *Marine Pollution and Physiology: Recent Advances*. New York: Academic Press, 1984: 377—396
- Nimmo D R et al. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*. 1979, 22 (6): 767
- Gulka G, Doscher C M, Watabe N. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*. 1980, 25: 477
- Cunningham P A. *Environ. Ent.*. 1976, 5: 701
- Crookshank H R et al. *Poultry Sci.*. 1978, 57: 804
- Kubena L F. *Poultry Sci.*. 1981, 60: 1175
- Miller R W, Corley C, Shufelt S R. *J. Econ. Entomol.*. 1976, 69(6): 741
- Kubena L F. *Poultry Sci.*. 1982, 61: 268
- Ivie G W. *J. Agric. Food Chem.*. 1978, 26(1): 81
- Opdycke J C, Miller R W, Menzer R E. *J. Agric. Food Chem.*. 1982, 30: 1223
- Willems A G M et al. *Xenobiotica*. 1980, 10(2): 103
- Verloop A, Ferrell C D. *ACS Symp. Ser.*. 1977, 37: 237
- Opdycke J C, Miller R W, Menzer R E. *J. Agric. Food Chem.*. 1982, 30(6): 1227

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

maximum number (MPN) of *Thiobacillus denitrificans*, the maximum denitrification rate, the maximum concentration of oxidizing Na_2S , and sludge loading rate of S^{2-} were $1.1 \times 10^8/\text{g VSS}$, $3.6\text{mg NO}_3^-/\text{g VSS} \cdot \text{h}$, 1750mg/L and $25\text{mg S}^{2-}/\text{gVSS} \cdot \text{d}$, respectively.

Key words: anaerobic- anoxic- aerobic process, municipal wastewater, nitrogen and phosphorus removal, *Thiobacillus denitrificans*.

Study on the Catalytic Oxidation of Na Alkylbenzenesulphonate in Aqueous Solution. Wang Xiaocheng et al. (Department of Environmental Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 43—46

A catalytic oxidation and degradation process of Na alkylbenzenesulphonate (NABS) in aqueous solution was experimentally studied by using NaClO as an oxidant, the type "TU" catalyst selected from a set of experiments, and the IR analysis to monitor the process. The factors affecting the removal of NABS from water were also studied. The results show that the type "TU" catalyst has a better ability to catalytically oxidize NABS in water, generally with a removal of about 80%, and almost all of the NABS in water can be degraded by the catalytic oxidation into simple inorganics and less carbonyl compounds.

Key words: Na, alkylbenzene sulphonate, catalytic oxidation, wastewater treatment.

Effect of Benzoylphenyl Ureas on Non- target Organisms and Their Metabolism in the Organisms.

Liu Guoguang et al. (Department of Chemistry, Henan Normal University, Xinxiang 453002); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 47—50

The reported research results concerning the probable effect of benzoylphenyl ureas on non- target organisms and their absorption, and metabolism in organisms have been reviewed in this paper, which include the effect of the insecticides on terrestrial life (including bees, silkworms and birds) and aquatic life (including fishes, crustaceans and arthropods), and their absorption, and metabolism in animal. It was suggested that the insecticides would not cause evident poisoning and pollution to bees, birds, poultry, cattle and fishes, but they are toxicants to silkworms, crustaceans and arthropods, especially to their larvae.

Key words: benzoylphenyl ureas, ecosystem, terrestrial, aquatic, poultry, cattle, toxicity, absorption, metabolism.

Theories, Methods and Applications about Environmental Carrying Capacity of Reservoir-

induced Resettlement. Xun Houping et al. (Centre of Reservoir- Induced Resettlement Research, Nanjing 210024); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 51—54

Environmental carrying Capacity of reservoir-induced resettlement is an important theory in reservoir-induced resettlement. Its basic theories are that living conditions of human being are restricted by the environment, environmental carrying capacity of reservoir-induced resettlement has a variability depending on the quality and quantity of the affecting factors. Its analysis methods are based on combining macroscopic qualitative analysis with microcosmic quantitative analysis as well as dynamic, primary and secondary, reliability analysis etc. Its theories and methods have been applied successfully in resettlement planning, with good results achieved.

Key words: reservoir-induced resettlement, environmental carrying capacity, resettlement planning.

Application of Bacteria to Monitoring of Environmental Contaminant Toxicity.

Cheng Jingquan et al. (Shenzhen Public Health and Anti-Epidemic Station 518020); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 55—59

This paper deals with a sort of monitoring methods in which germs are used as indicators for biochemical toxicity screening, bacteria growth inhibition, respirometric techniques, bioluminescence microtox, microcalorimetric and mutation test etc.

Key words: toxicity assay, biochemical toxicity screening, bacteria growth inhibition, microtox, microcalorimetric.

A Survey on the Levels of Total Organic Compounds

in Indoor air. Chen Guifu et al. (Wannan Medical College, Wuhu 241001); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 60—62

The total organic compounds in air of the living rooms of 82 households in both rural and urban areas were determined by monitoring AOD which serves as a synthetic index to show the level of air pollution by total organic compounds. The results showed that the concentration of air borne total organic compounds was $4.87 - 5.05\text{mg/m}^3$ in the rural living rooms, and $3.69 - 4.71\text{mg/m}^3$ in the urban living rooms, and the level of concentration depends on the degree of air pollution. It is also revealed that the increased human activity, smoking, residential volume $< 25\text{m}^3$, room temperature $> 5.0^\circ\text{C}$, wind velocity $< 0.07\text{m/s}$, and ACH < 1.0 are among the factors which raise the concentration of air borne total organic