

毒死蜱及代谢产物对土壤过氧化氢酶活性的影响

李时银, 黄智, 倪利晓, 祝栋林, 孙成, 王连生

(污染控制与资源化研究国家重点实验室 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093)

摘要: 采用室内试验方法研究了毒死蜱及其代谢产物对土壤过氧化氢酶活性的影响。结果表明, 毒死蜱浓度不同对土壤过氧化氢酶活性影响也不同, 浓度越高, 影响越强烈。在毒死蜱浓度为 10、40、80 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其影响过程为先抑制—再激活—最后恢复稳定, 在试验初期低浓度表现激活作用, 高浓度表现抑制, 且浓度越高, 抑制越强。随着时间的推移, 各浓度均表现为激活作用, 且最大激活作用随毒死蜱浓度的增加而增加。毒死蜱的水解产物对供试土壤过氧化氢酶活性的影响均大于毒死蜱原药, 而光解产物对土壤过氧化氢酶活性的影响小于毒死蜱原药。随着光照时间的延长, 毒死蜱光解产物对土壤过氧化氢酶活性的影响减弱, 即对供试土壤生态环境影响减弱。

关键词: 毒死蜱; 过氧化氢酶; 土壤; 代谢产物

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 1000 - 0267(2002)06 - 0553 - 03

Influence of Insecticide Chlorpyrifos and Its Metabolites on Catalase Activity in Soil

LI Shi-yin, HUANG Zhi, NI Li-xiao, ZHU Dong-lin, SUN Cheng, WANG Lian-sheng

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Influence of chlorpyrifos and its metabolites on catalase activity in soil was investigated. The results showed that activity of catalase was influenced by concentration of chlorpyrifos used, with a steadily stronger influence at higher concentration. At the dosages of 10, 40, 80 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, the process of inhibition - stimulation - recover was displayed. The activity of catalase was strongly stimulated at the concentration of 80 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. The effect of chlorpyrifos through hydrolysis on catalase activity in soil was more than that of chlorpyrifos. However, the effect of chlorpyrifos through photolysis on catalase activity in soil was less than that of chlorpyrifos. The effect decreased with the prolonging time of photolysis. It may be suggested that the photo - degradation of chlorpyrifos decrease the influence on ecological environment of soil.

Keywords: chlorpyrifos; catalase; soil; metabolites

土壤中存在多种酶, 它们主要来自于土壤中的微生物。土壤酶在土壤碳、氮、磷循环过程中具有重要作用, 是土壤新陈代谢的催化剂。土壤酶活性受多种因素的影响, 而活性的改变将影响作物的生长。通过研究外来物质对土壤酶和微生物的影响, 来评价土壤生态环境, 或者将其作为一项生态毒理学指标, 来判断外来物质对土壤的污染程度以及可能对生态环境造成的影响, 是近年来很活跃的研究领域^[1-3]。

过氧化氢酶广泛存在于土壤和生物体内, 能有效防止土壤及生物体在新陈代谢过程中产生的过氧化

氢对生物体的毒害。此外, 过氧化氢酶活性还与土壤的呼吸作用和微生物活性有关。毒死蜱作为新近使用的广谱杀虫剂, 在苏南一带使用较普遍, 对于该农药, 文献中有许多毒性和毒理研究的报道^[4-7], 但毒死蜱以及代谢产物对土壤生态环境的影响的研究还很少见报道, 因此, 本文以土壤中过氧化氢酶为研究对象, 对毒死蜱及其代谢产物对土壤酶的影响以及可能对土壤环境生态造成的危害进行了研究。

1 实验部分

1.1 化学试剂

毒死蜱购自 Chem Service(纯度 99.2%); 其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器

收稿日期: 2001 - 12 - 15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29877010)

作者简介: 李时银(1972—), 男, 南京大学环境学院在读博士生。

联系人: 孙成

NDC-3 型光化学反应仪, 冷阱为 Pyrex 玻璃水套(南京大学环境学院研制); 500W 中压汞灯(南京特种灯泡厂); UV2201 型紫外-可见分光光度计(日本 SHIMADZU 公司); SHZ-82 型恒温振荡仪(常州国华电器有限公司)。

1.3 供试土壤

采集南京紫金山附近 2—10 cm 耕作层土壤, 风干过 80 目筛备用。土壤颜色为棕黄, pH 值为 7.0, 有机质 1.64%, 粘土矿物为 18.2%。

1.4 实验方法

称取 1 000 g 供试土壤, 均分为 5 份, 分别加入不同剂量的毒死蜱农药, 使其在土壤中的浓度分别为 0、1、10、40、80 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 同时设置毒死蜱代谢产物的试样, 即将 40 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 80 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的毒死蜱水解产物, 40 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的毒死蜱光解 10、30 min 后的产物分别拌入土壤。调节试样的含水量至土壤最大持水量的 60%, 置于室温下培养。

1.5 分析方法

过氧化氢酶活性的测定方法参考文献 [8], 酶活性以单位干土重消耗高锰酸钾毫升数表示; 毒死蜱及其光解产物使用 UV2201 型紫外-可见分光光度计对其进行定性分析。

2 结果与讨论

2.1 毒死蜱浓度对过氧化氢酶活性的影响

毒死蜱农药对土壤过氧化氢酶活性的影响见图 1。由图 1 可见, 与对照试样相比, 施用 1 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的毒死蜱 1 d 后, 土壤酶表现一定的激活作用; 而施用 10、40、80 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的毒死蜱 1 d 后, 土壤过氧化氢酶活性表现出受到一定的抑制, 其中浓度越高抑制作用越明显, 但随后, 这 4 个浓度的毒死蜱对过氧化氢酶活性产生了一定的激活作用, 高浓度显示强的激活作用, 且随着浓度的增大, 最高激活作用时间向后推移。随着培养时间的延续, 毒死蜱对过氧化氢酶的激活作用

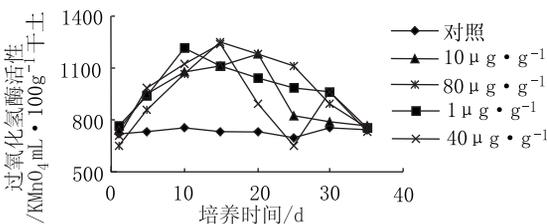


图 1 不同浓度的毒死蜱对土壤过氧化氢酶活性的影响

Figure 1 Influence of chlorpyrifos at different concentrations on catalase activity in soil

有所减弱, 过氧化氢酶活性有所回落, 同高浓度水平一样, 30 d 后可基本恢复到对照水平。因此, 毒死蜱的浓度越高, 对土壤过氧化氢酶活性的影响越大, 从对土壤生态环境的危害角度而言, 高浓度的毒死蜱会较大地改变土壤生态环境, 最终影响植物的生长。

2.2 毒死蜱水解产物对过氧化氢酶活性的影响

毒死蜱的水解主要是酯链的断裂^[9], 其水解产物的混合物对土壤过氧化氢酶活性的影响见图 2。与同浓度的毒死蜱和对照相比, 施药 1 d 后毒死蜱水解产物对土壤过氧化氢酶产生抑制, 浓度越高抑制越明显, 其抑制程度大于同浓度的毒死蜱原药; 随着时间的推移, 其水解产物对土壤过氧化氢酶产生一定的激活作用, 与原药相比, 有所增强, 这表明毒死蜱水解产物对过氧化氢酶活性的影响大于同浓度的毒死蜱。由此可推测水解产物对供试土壤生态环境影响也产生一定的危害。毒死蜱水解产生具有高毒性的氯代吡啶化合物, 这可能是造成毒死蜱的水解产物对供试土壤过氧化氢酶活性影响的原因。

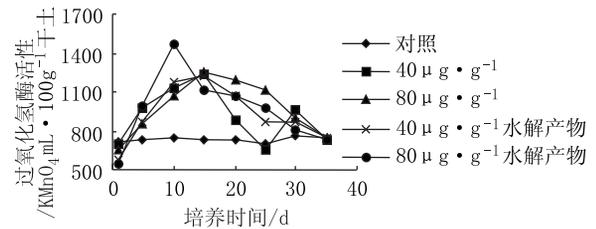


图 2 毒死蜱水解产物对土壤过氧化氢酶活性的影响

Figure 2 Influence of hydrolysis products of chlorpyrifos on catalase activity in soil

2.3 毒死蜱光解产物对过氧化氢酶活性的影响

将浓度为 40 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 毒死蜱农药置于 NDC-3 型光化学反应仪中进行光照, 原药及其光解产物的紫外可见吸收光谱分别如图 3、4。取两点不同光照时间 (10 min, 30 min) 的光解产物, 拌入土壤中培养, 其试验期间对过氧化氢酶活性的影响见图 5。由图 5 可知, 两个光照时间对过氧化氢酶活性的影响与毒死蜱原药有一定的差异, 即毒死蜱原药表现抑制作用, 而光照 10 min 后的光解产物对土壤过氧化氢酶产生激活作用, 这是由于局部光解, 产生了对土壤酶活性更具有影响的新化合物, 原药及其光解产物 (10 min) 的紫外可见光谱 (图 3 和图 4) 有很大差异, 也表明了光照过程中可能有新的化合物生成。与光照 30 min 后的光解产物相比, 光照 10 min 的光解产物对土壤酶活性的激活作用较强, 这是因为光照作用使毒死蜱发生光氧化反应, 从而逐步降解为低分子化合物, 直

至矿化,光照时间越长,降解越完全,对土壤中过氧化氢酶活性的影响就越小。结果表明,光照不充分时,毒死蜱光解产物对供试土壤环境影响较大;随着光照时间延长,毒死蜱光解产物对供试土壤过氧化氢酶活性的影响减弱。



图 3 毒死蜱原药的紫外可见吸收光谱

Figure 3 UV - VIS absorption spectra of chlorpyrifos



图 4 毒死蜱光解产物紫外可见吸收光谱图

Figure 4 UV - VIS absorption spectra of photolysis products of chlorpyrifos

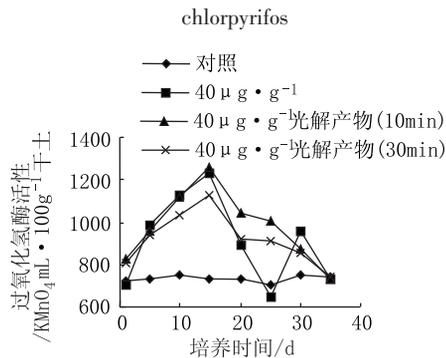


图 5 毒死蜱光解产物对过氧化氢酶活性的影响

Figure 5 Influence of photolysis products of chlorpyrifos on catalase activity in soil

3 结论

(1) 不同浓度毒死蜱对过氧化氢酶活性有不同影

响,在供试浓度范围和时间内,对供试土壤过氧化氢酶活性的影响表现是先抑制后激活、再恢复的过程;试验初期浓度越高,激活作用越明显;随着时间的推移,激活作用增强,且高浓度毒死蜱对供试土壤过氧化氢酶的激活作用最强。

(2) 毒死蜱水解产物对供试土壤过氧化氢酶活性的影响大于毒死蜱原药,即水解产物对供试土壤生态环境影响略大于同浓度的毒死蜱原药,这可能与分子结构的差异有关。

(3) 光照不充分时,毒死蜱光解产物对过氧化氢酶活性的影响要大于毒死蜱原药,随着光照时间的延长,对供试土壤过氧化氢酶活性的影响减弱。

参考文献:

- [1] Tu C M. Effect of four experimental insecticides on enzyme activities and levels of adenosine triphosphate in mineral and organic soils[J]. *Sci Health J Environ PartB*, 1991, **25**(6): 787 - 800.
- [2] 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[J]. *中国环境科学*, 2000, **20**(6): 524 - 527.
- [3] 郭 明,尹亚梅,何良荣. 农用化学物质对土壤脲酶活性的影响[J]. *农业环境保护*, 2000, **19**(2), 68 - 71.
- [4] Roast S D, Thompson R S, Donkin P, et al. Toxicity of the organophosphate pesticides chlorpyrifos and dimethoate to *Neomysis integer* (Crustacea: Mysidacea)[J]. *Water Research*, 1999, **33**(2): 319 - 326.
- [5] Naddy Rami B, Klaine Stephen J. Effect of pulse frequency and interval on the toxicity of chlorpyrifos to *Daphnia magna*[J]. *Chemosphere*, 2001, **45**(4 - 5): 497 - 506.
- [6] Bomser Joshua A, Casida John E. Diethylphosphorylation of rat cardiac M2 muscarinic receptor by chlorpyrifos oxon in vitro[J]. *Toxicology Letters*, 2001, **119**(1): 21 - 26.
- [7] Amitai Gabriel, Moorad Deborah, Adani Rachel, Doctor B P. Inhibition of Acetylcholinesterase and Butyrylcholinesterase by Chlorpyrifos - oxon [J]. *Biochemical Pharmacology*, 1998, **56**(3): 293 - 299.
- [8] 许光辉,郑洪元. 土壤微生物分析方法手册[M]. 北京:农业出版社, 1986. 255 - 258.
- [9] Liu B, McConnell L L, Torrents A. Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay[J]. *Chemosphere*, 2001, **44**(6): 1 315 - 1 323.