

新烟碱类杀虫剂对白符跳虫毒性的研究

蔡鑫, 常菊花, 黄浩, 潘纤, 余博览, 冯渝 (长江大学生命科学学院, 湖北荆州 434025)

摘要 目前新烟碱类杀虫剂已经成为全球使用最广泛的一类杀虫剂。白符跳虫(*Folsomia candida*)是多年来国内外土壤生态安全评估中普遍使用物种之一。国内有关新烟碱类杀虫剂对白符跳虫毒性的研究报道甚少,国外已有部分关于新烟碱类杀虫剂对白符跳虫毒性的研究报道,从新烟碱类杀虫剂对白符跳虫的急性毒性、慢性毒性、繁殖毒性等方面进行阐述,为新烟碱类杀虫剂污染的生态风险评价提供理论依据。

关键词 新烟碱类杀虫剂;白符跳虫;急性毒性;慢性毒性;繁殖毒性

中图分类号 X174 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2020)09-0014-03

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2020.09.004



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Research on the Toxicity of Neonicotinoid Insecticides to *Folsomia candida*

CAI Xin, CHANG Ju-hua, HUANG Hao et al (College of Life Sciences, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434025)

Abstract Neonicotinoid insecticides have become the most widely used type of insecticides in the world. *Folsomia candida* is one of the most commonly used species in the assessment of soil ecological safety at home and abroad for many years. No research on the toxicity of neonicotinoid insecticides to *F. candida* had been reported in China. Some studies had been reported on the toxicity of neonicotinoid insecticides to *F. candida*. The acute toxicity, chronic toxicity and reproductive toxicity of neonicotinoid insecticides on population dynamics on *F. candida* were reviewed in this paper, which provided a theoretical basis for the evaluation of ecological risk of neonicotinoid insecticides.

Key words Neonicotinoid insecticides; *Folsomia candida*; Acute toxicity; Chronic toxicity; Reproductive toxicity

农药作为植物保护的一种最广泛的使用手段对农作物的增产增收发挥着不可替代的作用,但是随着农药的大量使用,施药后带来的土壤污染不可小觑。研究表明农药使用后,80%~90%的农药会最终进入到土壤中。土壤被农药污染后,其性能会发生改变,土壤中的节肢动物、原生动物、环节动物和微生物的生长发育都会受到影响。白符跳虫(*Folsomia candida*)是国内外土壤生态安全评估中普遍使用物种之一^[1]。白符跳虫经常被用于生态毒理试验,包括繁殖试验^[2]、重金属暴露试验^[3]和急性毒性试验^[4]。该研究拟调查新烟碱类杀虫剂对白符跳虫的急性毒性、慢性毒性、繁殖毒性,为新烟碱类杀虫剂污染的生态风险评价提供理论依据。

1 新烟碱类杀虫剂研究现状

新烟碱类杀虫剂目前已经成为全球使用最广泛的一类杀虫剂^[5]。新烟碱类杀虫剂是从1991年开始进入市场的,以吡虫啉为代表^[6]。新烟碱类杀虫剂的作用机理是其作为烟碱乙酰胆碱受体(nAChRs)激动剂与乙酰胆碱受体选择性结合,与昆虫乙酰胆碱(ACh)产生竞争,阻断中枢神经正常传导,进而导致昆虫麻痹、死亡^[7]。新烟碱类杀虫剂具有触杀、胃毒、拒食和驱避作用,受到农化市场的青睐^[8]。该类杀虫剂既可有效地防治蔬菜、水稻和果树等重要经济作物上的蚜虫、粉虱、叶蝉、飞虱、蓟马和蜡等刺吸式害虫,也可用于寄生虫和卫生害虫,如蜚蠊、苍蝇和白蚁的防治^[9]。所有的新烟碱类杀虫剂根据其化学结构可以分为3类:第一类是N-硝基胍[包括吡虫啉(imidacloprid)、噻虫啉(thiamethoxam)、噻虫胺 clothianidin)、呋虫胺(dinotefuran)];第2类是硝基甲

基[包括烯啶虫胺(nitenpyram)和硝虫噻嗪(nithiazine)];第3类是氰胺[包括啶虫脒(acetamiprid)和噻虫啉(thiacloprid)]^[10]。90%的新烟碱类杀虫剂可能会残留于土壤中,从而对非靶标生物产生潜在的风险^[11-12]。

新烟碱类杀虫剂虽为烟碱激动剂,但与烟碱型乙酰胆碱受体的作用方式与烟碱不同,造成了其对哺乳动物和昆虫之间的选择性。新烟碱类杀虫剂一般对鸟类、鱼类、哺乳动物毒性低,但是其对非靶标生物的毒性不尽相同。蚯蚓是土壤生态系统中一种重要的污染指示监测动物。王凯^[13]研究发现蚯蚓对噻虫胺、噻虫啉、啶虫脒和烯啶虫胺非常敏感,暴露14 d后半致死浓度LC₅₀分别为0.93、2.68、2.69、4.34 mg/kg。李二兰等^[14]研究发现家蚕添食不同浓度吡虫啉药液后的慢性中毒过程中,蚕体的生长发育、取食行为、对食物的利用和消化吸收等均发生了显著变化。邓丽等^[15]研究4种新烟碱类杀虫剂对大型蚤急性活动抑制的影响,结果表明噻虫啉、吡虫啉、噻虫胺和烯啶虫胺对大型蚤的急性毒性分别为剧毒、高毒、中毒和低毒。Saber^[16]研究发现吡虫啉对卷蛾赤眼蜂(*Trichogramma cacaoeciae*)成蜂具有较高毒性风险。新烟碱类杀虫剂虽然有非常良好的市场开发背景,但是又面临着其对蜜蜂等传粉昆虫的危害所引起世界范围内的极大关注^[17]。大量研究发现新烟碱类杀虫剂可导致蜜蜂取食、筑巢、回巢等行为发生改变,是诱发蜂群崩溃综合征(colony collapse disorder, CCD)的关键因素^[18]。吴迟等^[19]研究发现吡虫啉、烯啶虫胺、噻虫啉、呋虫胺对蜜蜂的急性接触毒性均为高毒。

2 白符跳虫研究进展

跳虫有很长的进化史,是土壤中分布最广泛的节肢动物之一。跳虫主要取食真菌、细菌以及动植物残体。在全球分布极广,种群密度很大,在雨林中尤其丰富,是土壤中最重要分解者之一^[20]。作为土壤生态系统中不可或缺的一部

基金项目 长江大学大学生创新训练项目(2018297)。

作者简介 蔡鑫(1998—),男,湖北咸宁人,从事毒理学研究。常菊花(1982—),女,陕西榆林人,讲师,博士,从事农药毒理学研究。常菊花和蔡鑫为共同第一作者。

收稿日期 2019-05-10; **修回日期** 2019-06-04

分,对各种土壤污染物敏感的跳虫,其丰度和多样性被广泛应用于评价土壤污染物的环境影响。生态毒理学研究推荐一种无脊椎动物——白符跳虫(*Folsomia candida*)为模式生物(图1)。白符跳虫世代周期短,具有很高的繁殖率,而且很容易饲养,所以它非常适合实验室测试^[21]。白符跳虫的基因组是二倍体,由7对染色体组成^[22]。白符跳虫属于弹尾纲,广泛分布于世界各地的土壤和落叶层中。白符跳虫对土壤生态系统的功能具有重要意义,它们有助于分解有机物质,通过微生物的作用加速有机物的降解,从而刺激营养素的循环^[23]。白符跳虫能在干旱、寒冷、缺氧等环境中,通过调节自身渗透压、脂肪酸和心脏收缩率等机能适应环境变化,但其是对化学物质最敏感的一种跳虫^[24]。白符跳虫在取食过程中,其体表、腹管以及肠道等部位都会接触到有毒物质,任何化学污染物以及外界的干扰都会对白符跳虫产生一定的影响,因而白符跳虫是多年来国内外土壤生态安全评估中普遍使用物种之一。



图1 白符跳虫成虫^[20]

Fig. 1 Adult of *Folsomia candida*

国际标准化组织(ISO)于1999年出版了一套针对白符跳生态毒性测试的准则,对死亡率和繁殖毒性试验进行了具体规范^[25]。常用的研究方法是将这种跳虫暴露于污染土壤中,进行一系列成套测试来检测各种污染物在土壤中的生物累积、对其的行为影响等^[2]。这些测试评估一系列有机和无机污染物的毒性,并进行生物测定,来评价被土壤的污染及污染的修复情况。

3 新烟碱类杀虫剂对白符跳虫的急性毒性

Akeju^[26]研究了啶虫脒和噻虫啉对4种土壤无脊椎动物(白符跳虫、蚯蚓、捕食螨、白色蚯蚓)的毒性,结果发现相比其他3种无脊椎动物,白符跳虫对新烟碱类杀虫剂最为敏感。急性毒性试验观察指标是死亡率来计算 LC_{50} ,Alves等^[27]测定了一种噻虫啉制剂(有效成分含量是35%)对白符跳虫的急性毒性,结果表明 $LC_{50}>1\ 000\ \text{mg/kg}$ 干土,为低毒。比较存活率和生殖率,发现噻虫啉毒性(LC_{50} 是 $0.32\sim 0.35\ \text{mg/kg}$ 干土)与吡虫啉毒性(LC_{50} 是 $0.44\sim 0.47\ \text{mg/kg}$ 干土)相当^[28]。噻虫啉在昆虫乙酰胆碱受体nAChRs上的结合位点有些与吡虫啉的相同,这也部分解释了它们的毒性,但是噻虫啉也具有自己独特的结合位点^[29]。在植物或昆虫体内,噻虫啉可以代谢成噻虫胺^[30],但是噻虫啉和乙酰胆碱受体nAChRs亚基上的结合位点与噻虫胺的结合位点不相同^[31]。另外,实验室条件比如温度和光周期(光/暗)都可能影响白符跳虫的新陈代谢,导致不同报道中测定的吡虫啉的毒性不相

同^[4]。不能根据新烟碱类杀虫剂短期的实验室毒性测定结果来推测长期的田间防效^[32],原因目前还不清楚。

4 新烟碱类杀虫剂对白符跳虫的慢性毒性

化合物对白符跳虫的慢性毒性一般通过28d(从幼虫到成虫,到后代1~2周大小)毒性试验来测定^[2]。尽管28d慢性毒性试验包括重要阶段和敏感阶段,但是无法确定后代暴露在这种化合物下的潜在风险(比如亚致死效应)。实际上,农药污染土壤是一种长期暴露,所以短期毒性试验可能不足以评估农药的长期接触影响。吡虫啉和噻虫啉在田间的施药量分别是活性成分 $5\sim 400\ \text{g/hm}^2$ 和 $144\sim 216\ \text{g/hm}^2$,这主要取决于作物的不同^[33]。吡虫啉在实验室土壤中的降解半衰期是 $106\sim 293\ \text{d}$,在欧洲田间的降解半衰期是 $40\sim 288\ \text{d}$ ^[34],田间重复使用新烟碱类杀虫剂可能导致新烟碱类杀虫剂在土壤中的残留浓度逐渐增加,从而对土壤无脊椎动物产生潜在的长期影响。Tennekes等^[35]研究表明吡虫啉和噻虫啉具有延迟毒性,所以这些化合物的累积效应需要进行长时间的暴露试验来评估。慢性毒性观察指标一般用生殖率或者对生长发育的影响,或者NOEC(最大无作用浓度)和LOEC(最低观察效应浓度)。生殖的慢性毒性试验测的噻虫啉NOEC为 $1\ \text{mg/kg}$ ^[28]。

5 新烟碱类杀虫剂对白符跳虫的繁殖毒性

目前,已经有很多关于吡虫啉和噻虫啉对白符跳虫的繁殖毒性效应的研究报道。对吡虫啉和噻虫啉对白符跳虫3代毒性效应进行研究,结果表明,吡虫啉对白符跳虫 F_0 代的毒性[$LC_{50}=0.44\ \text{mg/kg}$ (干土), $EC_{50}=0.29\ \text{mg/kg}$ (干土)]比噻虫啉[$LC_{50}=9.0\ \text{mg/kg}$ (干土), $EC_{50}=1.5\ \text{mg/kg}$ (干土)]的毒性更大;噻虫啉 LC_{50}/EC_{50} 比吡虫啉的更大,说明噻虫啉更容易影响白符跳虫的繁殖;试验一开始时在土壤中加入吡虫啉药剂,3代试验结果表明:白符跳虫持续暴露在吡虫啉中3代,吡虫啉对白符跳虫每代存活率和繁殖率的影响保持不变,这可能是因为吡虫啉在土壤中的残效期比较长;但是噻虫啉恢复了,这可能是因为噻虫啉在土壤中很快被降解^[36]。De等^[6]通过3代(P, F_1 和 F_2)白符跳虫来评估土壤中烟碱类杀虫剂噻虫啉原药和制剂Actara[®](25%的有效成分)对白符跳虫的毒性,结果表明,对于亲本(P)来说,噻虫啉原药对白符跳虫的毒性与制剂Actara[®]比较不存在显著性差异;对于 F_1 和 F_2 代来说,噻虫啉原药和制剂Actara[®]对白符跳虫的 $LC_{50}>0.37\ \text{mg/kg}$ 干土;对于 F_1 来说,噻虫啉制剂Actara[®]的繁殖毒性[$EC_{50}=0.16\ \text{mg/kg}$ (干土)]比原药[$EC_{50}=0.23\ \text{mg/kg}$ (干土)]的毒性更大;对于 F_2 来说,噻虫啉原药[$EC_{50}=0.30\ \text{mg/kg}$ (干土)]和制剂Actara[®][$EC_{50}>0.37\ \text{mg/kg}$ (干土)]对白符跳虫的繁殖毒性不存在显著性差异。多代试验结果表明,噻虫啉的毒性略有下降;噻虫啉原药和制剂Actara[®]的毒性类似,说明制剂Actara[®]中的添加成分不会增加其毒性。

多代试验更适合用来评估化合物的亚致死效应和种群恢复的潜能。根据研究目标不同,多代毒性试验的设计可以不相同:比如土壤中加入有毒污染物一次,然后每代更新有毒土壤以便继续暴露,或者暴露后转移到清洁土壤上面,以

便暴露后去污等^[11,37]。多代测试试验,只在试验开始时在土壤中加入污染物,中间不更换土壤,目的是研究测试化合物的降解性和测试生物种群的恢复情况。Van等^[11]研究表明白符跳虫暴露于噻虫啉,三代之后白符跳虫的种群具有恢复的潜能。新烟碱类杀虫剂不仅会导致昆虫死亡,还会改变昆虫的行为或者繁殖率下降,最终导致种群数量下降^[30]。Kreutzweiser等^[38]报道了亚致死剂量的吡虫啉可能对非靶标生物无脊椎动物产生不利影响。

6 展望

新烟碱类杀虫剂自问世以来,为农业作出了很大的贡献,新烟碱类杀虫剂能够防治对常规杀虫剂产生抗性的害虫,且持效性好,对刺吸式口器害虫防效好。但是,自从发现此类药剂对蜜蜂毒性影响之后,人们开始普遍关注,为此欧盟于2013年起暂停新烟碱类杀虫剂使用3年。所以,要积极开展科学研究,通过结构改造或修饰、剂型研究、施药时间选择、使用方法等方面的研究,尽可能地降低此类药剂对蜜蜂的不良影响。

农药的毒性效应与农药的吸收、分布、代谢、排泄等密切相关,所以测定农药的毒性需要考虑生物体的暴露途径,比如暴露在水中还是土中。OECD推荐的标准毒性试验中所使用的人工土壤和天然土壤还是有区别的,区别主要在于含有不同类型的有机质和黏土含量不同,OECD推荐的人工土壤中含有65%的黏土,比天然土壤中含量大,所以黏土对药剂的吸附性不能忽视。

在开展新烟碱类杀虫剂毒性试验时,需要考虑以下几个问题:①什么浓度导致白符跳虫死亡;②什么浓度导致白符跳虫生殖力下降;③不同饲养方式或不同生命阶段,白符跳虫致死情况等;④长期毒性试验中浓度选择要考虑这种药剂在田间实际残留浓度,将来应该更加接近田间的实际情况来开展试验;⑤从生理化和分子生物学等方面来深入评价白符跳虫对新烟碱类杀虫剂的摄入、代谢和中毒机制;⑥研究新烟碱类杀虫剂和其他药剂联合使用时的毒性效应。

参考文献

[1] BAI Y Y, YAN R H, YE G Y, et al. Effects of transgenic rice expressing *Bacillus thuringiensis* Cry1Ab protein on ground-dwelling collembolan community in postharvest seasons[J]. *Environmental entomology*, 2010, 39(1): 243-251.

[2] OECD. Guidelines for the testing of chemicals No. 232. Collembolan reproduction test in soil[R]. Paris: Organisation for Economic Cooperation and Development, 2009.

[3] SILLAPAWATTANA P, GRUHLKE M C, SCHÄFFER A. Effect of silver nanoparticles on the standard soil arthropod *Folsomia candida* (Collembola) and the eukaryote model organism *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Environmental sciences europe*, 2016, 28: 1-12.

[4] ALVES P R L, CARDOSO E J B N, MARTINES A M, et al. Seed dressing pesticides on springtails in two ecotoxicological laboratory tests[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2014, 105: 65-71.

[5] 马亚杰, 胡红岩, 马小艳, 等. 9种烟碱类杀虫剂对棉蚜的防治效果研究[J]. *中国棉花*, 2019, 46(3): 25-27, 30.

[6] DE LIMA E SILVA C, MARIETTE J, VERWEIJ R A, et al. Assessing the toxicity of thiamethoxam, in natural LUFA 2.2 soil, through three generations of *Folsomia candida*[J]. *Ecotoxicology*, 2018, 27: 764-771.

[7] JESCHKE P, NAUEN R, SCHINDLER M, et al. Overview of the status and global strategy for neonicotinoids[J]. *Journal of agricultural & food chemistry*, 2011, 59(7): 2897-2908.

[8] 刘爱芝, 韩松, 郭小奇, 等. 3代新烟碱类杀虫剂对小麦蚜虫的防治效果

比较[J]. *河南农业科学*, 2017, 46(9): 83-87.

[9] CHAGNON M, KREUTZWEISER D, MITCHELL E A D, et al. Risks of large-scale use of systemic insecticides to ecosystem functioning and services[J]. *Environmental science and pollution research*, 2012, 22: 119-134.

[10] GOULSON D. An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides[J]. *Journal of applied ecology*, 2013, 50(4): 977-987.

[11] VAN GESTEL C A M, DE LIMA E SILVA C, LAM T, et al. Multigeneration toxicity of imidacloprid and thiacloprid to *Folsomia candida*[J]. *Ecotoxicology*, 2017, 26: 320-328.

[12] 何雪珠, 李洪博, 胡亚茹, 等. 2种新烟碱类杀虫剂对秀丽隐杆线虫神经毒性研究[J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(5): 235-241.

[13] 王凯. 新烟碱类杀虫剂对蚯蚓毒性及作用机制研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.

[14] 李二兰, 孙永亮, 郭红伟, 等. 新烟碱类杀虫剂吡虫啉对家蚕幼虫生长发育及食物利用的影响[J]. *蚕业科学*, 2016, 42(3): 473-482.

[15] 邓丽, 张兰, 张燕宁, 等. 4种新烟碱类杀虫剂对大型蚤的急性活动抑制[J]. *农药科学与管理*, 2013, 34(6): 23-25.

[16] SABER M. Acute and population level toxicity of imidacloprid and fenpyroximate on an important egg parasitoid, *Trichogramma cacoeciae* (Hymenoptera: Trichogrammatidae)[J]. *Ecotoxicology*, 2011, 20(6): 1476-1484.

[17] 袁锐, 李雨莉, 李超, 等. 六种新烟碱类杀虫剂对凹唇壁蜂的毒性及风险评估[J]. *昆虫学报*, 2018, 61(8): 950-956.

[18] MIRANDA G R B, RAETANO C G, SILVA E, et al. Environmental fate of neonicotinoids and classification of their potential risks to hypogean, epigeal, and surface water ecosystems in Brazil[J]. *Hum Ecol Risk Assess*, 2011, 17(4): 981-995.

[19] 吴迟, 姜辉, 王长宾, 等. 四种新烟碱类杀虫剂对蜜蜂的急性毒性及初级风险评估[J]. *农药学报*, 2015, 17(4): 486-491.

[20] 杨玺, 袁一杨, 戈峰, 等. 转 Bt 基因水稻对白符跳虫取食选择行为的影响[J]. *应用昆虫学报*, 2014, 51(5): 1197-1203.

[21] FADDEEVA-VAKHRUSHEVA A, KRAAIJEVELD K, DERKS M F L, et al. Coping with living in the soil: The genome of the parthenogenetic springtail *Folsomia candida*[J]. *BMC Genomics*, 2017, 18: 1-14.

[22] KIAUTA B. Review of the germ cell chromosome cytology of Collembola, with a list of chromosome numbers and data on two species new to cytology[J]. *Genen en Phaenen*, 1970, 13: 89-99.

[23] THIMM T, HOFFMANN A, BORKOTT H, et al. The gut of the soil microarthropod *Folsomia candida* (Collembola) is a frequently changeable but selective habitat and a vector for microorganisms[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1998, 64: 2660-2669.

[24] 闫瑞红, 白耀宇, 程家安, 等. Bt 稻 Cry1Ab 蛋白的表达和降解及对采后季节土表灰楸榄长角跳虫发生的影响[J]. *植物保护学报*, 2009, 36(5): 431-436.

[25] ISO. Soil quality—effects of soil pollutants on Collembola (*Folsomia candida*): Method for determination of effects on reproduction. No. 11267[R]. Geneva: International Organisation for Standardisation, 1999.

[26] AKEJU T O. Assessment of the effects of the neonicotinoids thiacloprid and acetamiprid on soil fauna[D]. Coimbra: Faculdade de Ciências E Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2014.

[27] ALVES P R L, CARDOSO E J B N, MARTINES A M, et al. Seed dressing pesticides on springtails in two ecotoxicological laboratory tests[J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2014, 105: 65-71.

[28] DE LIMA E SILVA C, BRENNAN N, BROUWER J M, et al. Comparative toxicity of imidacloprid and thiacloprid to different species of soil invertebrates[J]. *Ecotoxicology*, 2017, 26: 555-564.

[29] THANY S H. Thiamethoxam, a poor agonist of nicotinic acetylcholine receptors expressed on isolated cell bodies, acts as a full agonist at cockroach cercal afferent/giant interneuron synapses[J]. *Neuropharmacology*, 2011, 60(4): 587-592.

[30] SIMON-DELSON N, AMARAL-ROGERS V, BELZUNCES L P, et al. Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): Trends, uses, mode of action and metabolites[J]. *Environmental science and pollution research*, 2015, 22: 5-34.

[31] KAGABU S, MURATA N, HIBINO R, et al. Insecticidal and neuroblocking activities of thiamethoxam-type compounds in the American cockroach (*Periplaneta americana* L.)[J]. *Journal of pesticide science*, 2005, 30: 111-115.

[32] PISA L W, AMARAL-ROGERS V, BELZUNCES L P, et al. Effects of neonicotinoids and fipronil on non-target invertebrates[J]. *Environmental science and pollution research*, 2015, 22: 68-102.

[33] LI R N, CHEN Z L, DONG F S, et al. Supercritical fluid chromatographic-tandem mass spectrometry method for monitoring dissipation of thiacloprid in greenhouse vegetables and soil under different application modes[J]. *Journal of chromatography B*, 2018, 1081/1082: 25-32.

些研究表明 NMR 技术应用于分析从天然原料提取并纯化的糖蛋白包括黏蛋白的 O-糖链的结构的可能性,这将为分析其他天然丰度的更复杂的黏蛋白提供指导。

3 Q-mucin 的开发前景

在水母黏蛋白应用方面,目前只有 Q-mucin 对关节炎修复能力的研究报道^[15]。研究表明,Q-mucin 和透明质酸(HA)在体内关节炎动物模型中具有协同作用,同时,关节内注射 Q-mucin,没有出现血细胞和 C 反应蛋白水平的升高及关节肿胀、滑膜的现象,而且从沙蚕(*S. nomurai*)和海月水母中提取的水母黏蛋白表现出基本相同的治疗效果;此研究被认为有希望开发为一种软骨退变治疗的新方法^[15]。考虑到从猪胃中提取的胃黏蛋白和牛颌下腺黏蛋白的商业应用,对 Q-mucin 的各种其他应用也被期待,如作为人体黏液的替代品、药物控释的载体、人工细胞外基质的成分、抗生素、化妆品保湿剂和食物添加剂等。另外,由于 Q-mucin 如人造聚合物一样简单、均匀的结构,虽然目前它的全合成还是不能实现,但它被期待开发为一种如几丁质和壳聚糖一样的单独的材料,如将其作为制造像从高级动物中提取的黏蛋白一样复杂的黏蛋白的起始材料^[20]。同时,Q-mucin 与从昆虫、鱼和植物中提取的抗冻蛋白(AFPs)的结构具有一定相似性。人工合成的结构最简单的一个 AFP 是具有串联重复 Thr(GalNAc-Gal)-Ala 的聚合物。因此,Q-mucin 被期待具有相似的抗冻功能^[14]。

Q-mucin 普遍发现于不同种类的水母中,而且具有引人注目的高产量,且水母资源量大,而在水母暴发的季节,很多水母被作为废物处理,这些因素使得 Q-mucin 的大量天然提取是可行的,并且有利于水母资源的开发利用。同时水母黏蛋白只有很少的肽序列不同于人体黏蛋白,只有轻微的生物反应会以过敏的形式产生。这种低的潜在的生物排斥,是水母黏蛋白应用的一个优势,也明显降低了工业规模生产的风险^[14]。

Q-mucin 的结构特点与那些以前发现的如哺乳动物中的黏蛋白明显不同,推测可能是由于它来源于一种更原始物种的原因。现今的生物信息学分析表明凝胶形成的黏蛋白早期出现在后生动物进化中,建立在它们的基因出现在一个星海葵中,而星海葵和水母属于同一类刺胞动物。所以 Q-mucin 的研究也可能为生物进化的研究提供一定的依据^[22]。对 Q-mucin 进一步的研究将有助于弄清楚水母中 Q-mucin 的化学生态学功能以及对 Q-mucin 的开发和应用。

参考文献

[1] BARCHI J J, JR. Mucin-type glycopeptide structure in solution; Past, pres-

- ent, and future[J]. Biopolymers, 2013, 99(10): 713-723.
- [2] TAYOR M E, DRICKAMER K. Introduction to Glycobiology[M]. Oxford: Oxford University Press, 2006.
- [3] GLENISTER D A, SALAMON K E, SMITH K, et al. Enhanced growth of complex communities of dental plaque bacteria in mucin-limited continuous culture[J]. Microb Ecol Health Dis, 1988, 1(1): 31-38.
- [4] WU A M, CSAKO G, HEPER A. Structure, biosynthesis and function of salivary mucin[J]. Mol Cell Biochem, 1994, 137(1): 39-55.
- [5] HASHIMOTO Y, HASHIMOTO S, PIGMAN W. Purification and properties of porcine submaxillary mucin[J]. Arch Biochem Biophys, 1964, 104(2): 282-291.
- [6] UZAWA J, URAI M, BABA T, et al. NMR study on a novel mucin from jellyfish in natural abundance, Qniumucin from *Aurelia aurita* [J]. J Nat Prod, 2009, 72(5): 818-823.
- [7] ADIKWU M U, ALOZIE B U. Application of snail mucin dispersed in detarium gum gel in wound healing[J]. Sci Res Essay, 2007, 2(6): 195-198.
- [8] GRUNDY M M, MCKENZIE J D, RICHARDSON N V, et al. Product from starfish; US 6991810[P]. 2000-07-08.
- [9] KIMURA S, GOHDA T, SAKURAI Y. Characterization of nidamental mucin from Japanese common squid *Todarodes pacificus* [J]. J Tokyo Univ Fish, 2003, 89: 7-13.
- [10] 洪惠馨. 水母和海蜇[J]. 生物学通报, 2002, 37(2): 13-16.
- [11] MANTLE M, ALLEN A. Isolation and characterization of the native glycoprotein from pig small-intestinal mucus[J]. Biochem J, 1981, 195(1): 267-275.
- [12] EBRAN N, JULIEN S, ORANGE N, et al. Isolation and characterization of novel glycoproteins from fish epidermal mucus: Correlation between their pore-forming properties and their antibacterial activities[J]. Biochimica et biophysica acta-biomembranes, 2000, 1467(2): 271-280.
- [13] DAVIES J R, CARLSTEDT I. Isolation of large gel-forming mucins[M]//CORFIELD A P. Methods and protocols: The mucins. Totowa; Humana Press Inc, 2000; 3-13.
- [14] MASUDA A, BABA T, DOHMAE N, et al. Mucin (Qniumucin), a glycoprotein from jellyfish, and determination of its main chain structure[J]. J Nat Prod, 2007, 70(7): 1089-1092.
- [15] OHTA N, SATO M, USHIDA K, et al. Jellyfish mucin may have potential disease-modifying effects on osteoarthritis[J]. BMC Biotechnol, 2009, 9: 1-11.
- [16] HOLDEN K G, YIM N C F, GRIGGS L J, et al. Gel electrophoresis of mucous glycoproteins. I. Effect of gel porosity [J]. Biochemistry, 1971, 10(16): 3105-3109.
- [17] HOLDEN K G, YIM N C F, GRIGGS L J, et al. Weisbach Gel electrophoresis of mucous glycoproteins. II. Effect of physical deaggregation and disulfide-bond cleavage[J]. Biochemistry, 1971, 10(16): 3110-3113.
- [18] PEREZ-VILAR J, HILL R L. The structure and assembly of secreted mucins[J]. Biol Chem, 1999, 274: 31751-31754.
- [19] CORZANA F, BUSTO J H, JIMÉNEZ-OSÉS G, et al. New insights into alpha-GalNAc-Ser motif; Influence of hydrogen bonding versus solvent interactions on the preferred conformation[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(45): 14640-14648.
- [20] URAI M, NAKAMURA T, UZAWA J, et al. Structural analysis of O-glycans of mucin from jellyfish (*Aurelia aurita*) containing 2-aminoethylphosphate[J]. Carbohydr Res, 2009, 344: 2182-2187.
- [21] COLTART D M, ROYURU A K, WILLIAMS L J, et al. Principles of mucin architecture; Structural studies on synthetic glycopeptides bearing clustered mono-, di-, tri-, and hexasaccharide glycodomains [J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(33): 9833-9844.
- [22] LANG T G, HANSSON G C, SAMUELSSON T. Gel-forming mucins appeared early in metazoan evolution[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2007, 104(41): 16209-16214.

(上接第 16 页)

- [34] EFSA. Conclusion on the peer review of imidacloprid[R]. EFSA Scientific Report, 2008; 1-120.
- [35] TENNEKES H A, SÁNCHEZ-BAYO F. The molecular basis of simple relationships between exposure concentration and toxic effects with time [J]. Toxicology, 2013, 309: 39-51.
- [36] VAN GESTEL C A M, DE LIMA E SILVA C, LAM T, et al. Multigeneration toxicity of imidacloprid and thiacloprid to *Folsomia candida* [J]. Eco-

toxicology, 2017, 26: 320-328.

- [37] ERNST G, KABOUW P, BARTH M, et al. Assessing the potential for intrinsic recovery in a Collembola two-generation study; Possible implementation in a tiered soil risk assessment approach for plant protection products[J]. Ecotoxicology, 2016, 25: 1-14.
- [38] KREUTZWEISER D P, THOMPSON D G, SCARR T A. Imidacloprid in leaves from systemically treated trees may inhibit litter breakdown by non-target invertebrates[J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2009, 72: 1053-1057.