

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.05.003

刘娟, 张乃明. 噻虫嗪在农田土壤中环境行为的研究进展. 土壤, 2020, 52(5): 883–890.

噻虫嗪在农田土壤中环境行为的研究进展^①

刘娟^{1,3}, 张乃明^{2,3*}

(1 云南农业大学植物保护学院, 昆明 650201; 2 云南农业大学资源与环境学院, 昆明 650201; 3 云南省土壤培肥与污染修复工程实验室, 昆明 650201)

摘要: 噻虫嗪是当前全球销售量最大的新烟碱类农药之一。随着噻虫嗪在农业生产中的广泛使用, 噻虫嗪在土壤环境中的迁移转化和归宿问题开始成为研究热点。本文总结了噻虫嗪在农田土壤中的残留、降解、吸附以及迁移与淋溶等环境行为及主要影响因素, 系统综述了噻虫嗪对土壤微生物以及土壤动物(蚯蚓、蚂蚁等)的影响, 并针对噻虫嗪在农田土壤中环境行为相关研究存在的不足提出了未来研究应该关注的重点和方向, 以期对噻虫嗪的科学安全使用以及保障农田土壤生态系统健康提供科学依据。

关键词: 噻虫嗪; 生物毒性; 农田土壤; 残留; 环境行为

中图分类号: S154.1 **文献标志码:** A

A Review on Environmental Behavior of Thiamethoxam in Farmland Soils

LIU Juan^{1,3}, ZHANG Naiming^{2,3*}

(1 College of Plant Protection, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China; 2 College of Resource and Environmental Science, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China; 3 Yunnan Soil Fertility and Pollution Restoration Laboratory, Kunming 650201, China)

Abstract: Thiamethoxam is one of the most widely sold new nicotine pesticides in the world. With the widespread use of thiamethoxam in agricultural production, the problems of migration, transformation and the eventual fate of thiamethoxam in soil environment have become a research hotspot. In this paper, the environmental behavior of thiamethoxam in agricultural soils, such as residue, degradation, adsorption, migration and leaching, and the main influencing factors were summarized, the effects of thiamethoxam on soil microorganisms and soil animals (earthworms, ants, etc.) were systematically reviewed. In view of the deficiency of the study on the environmental behavior of thiamethoxam in agricultural soil, the key points and directions that should be concerned in the future research are proposed. This review can provide scientific basis for the safe use of thiamethoxam and the health of agricultural soil ecosystem.

Key words: Thiamethoxam; Biological toxicity; Agricultural soil; Residue; Adsorption; Leaching

土壤生态系统是自然生态环境的一个重要组成部分, 同时也是农药等污染物最终的归宿地。当农药施于土壤或植物表面时, 大约只有 5% 的活性成分可以被作物的各部位所吸收, 其余大部分通过喷雾漂移、雨水冲刷植物表面等方式进入土壤环境。土壤中累积的农药一部分被土壤吸附, 另一部分则是通过地表径流或淋溶等方式进入水环境, 从而引起地表水体甚至地下水体的污染。农药在土壤中的环境行为是一个复杂的过程, 而农药又是农业生产必不可少的生产

资料之一, 因此研究农药的环境行为非常重要。

噻虫嗪(thiamethoxam), 化学名称: 3-(2-氯-1,3-噻唑-5-基甲基)-5-甲基-1,3,5-恶二嗪-4-基叉(硝基)胺, 是由诺华公司研发的第二代新烟碱类农药。在竞争激烈的农药市场上, 噻虫嗪显示出极大的优势, 2000 年以噻虫嗪为有效成分的第一个商品制剂 25% 阿克泰水分散粒剂在我国取得临时登记, 用于防治水稻飞虱 *Nilaparvata lugens* 和 *Sogatella fercifera*^[1]。2016 年, 噻虫嗪折百用量 4 694 t, 全球销售额达 11.97

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0201208-2)资助。

* 通讯作者(zhangnaiming@sina.com)

作者简介: 刘娟(1990—), 女, 四川资中人, 博士研究生, 主要从事农用化学物质与环境研究。E-mail: 15587214232@163.com

亿美元, 占到新烟碱类杀虫剂市场容量的 39.90%, 是当前世界销售量最大的新烟碱类农药之一。噻虫嗪正辛醇/水分配系数低(0.74), 水溶性高(25 °C, 4.1 g/L), 蒸汽压低(20 °C, 6.6×10^{-9} Pa)^[2]。作为一种烟碱型乙酰胆碱受体激动剂, 噻虫嗪能够通过昆虫烟碱型乙酰胆碱受体结合, 导致生物死亡。噻虫嗪具有胃毒、触杀及内吸活性, 可用于茎叶处理和土壤处理, 也可用于种子处理, 适用作物包括水稻、小麦、棉花、苹果、梨等多种经济作物及蔬菜, 可有效防治烟蚜、白背飞虱、甘蔗蓟马、迟眼蕈蚊、烟粉虱、韭蛆、菸草谷网蚜以及黄蚜等害虫^[3-4]。噻虫嗪因具有杀虫活性高、杀虫谱广、与环境相容性好等特点且与第一代烟碱类杀虫剂无交互抗性, 是替代那些存在残留和环境问题、对哺乳动物高毒的有机磷、有机氯以及氨基甲酸酯类杀虫剂的最佳品种。随着噻虫嗪的使用越来越广泛, 用量越来越大, 噻虫嗪的环境安全问题以及对土壤非靶标生物的毒害效应开始引起人们的关注, 已有因长期大量使用噻虫嗪导致在土壤-桑叶中噻虫嗪累积进而严重影响家蚕生长发育的报道^[5]。噻虫嗪在土壤中的残留、降解、吸附和迁移是评价噻虫嗪对非靶标生物毒害和环境安全问题的一个重要环节。本文综述了噻虫嗪在土壤中的残留、降解、吸附以及迁移等环境行为, 以及噻虫嗪对土壤非靶标生物的影响, 并就噻虫嗪未来的研究重点和方向提出了建议。

1 噻虫嗪在土壤中的行为

1.1 噻虫嗪的残留及检测方法

在农业生产中, 噻虫嗪主要用于叶面喷雾、种子处理以及土壤灌根处理, 而噻虫嗪的活性成分大约只有 5% 可以被作物的各部位所吸收, 大部分则是分散到更广泛的环境介质中。在目前的研究中, 噻虫嗪药剂的残留分析主要集中在土壤及水稻、辣椒、韭菜、甘蔗、棉花、葡萄、小麦、黄瓜和茶叶等作物上, 关于水体环境中噻虫嗪的残留目前国内没有报道。表 1 归纳了近年来噻虫嗪在种植不同作物农业土壤中的残留量以及在土壤中的半衰期, 由表 1 可知, 种植不同作物农业土壤中噻虫嗪污染水平虽然有差异, 但是在土壤中均可不同程度地检测出噻虫嗪, 且最高含量达 2.78 mg/kg^[6]。同时, 通过研究发现, 噻虫嗪可能在土壤中长时间积蓄(从几天到几个月不等), JMPR^[7]发现在土壤中高剂量施用噻虫嗪 2 次以后, 即使采收间隔期高达 177 ~ 231 d, 土壤样品中检出的噻虫嗪残留量仍然较高^[8], 这说明噻虫嗪可以在土壤中随时间而累积, 从而增加对非靶标生物的毒害及对环境的污

染。同时, 进入土壤环境中的农药, 也可以通过食物链而发生生物富集作用, 而噻虫嗪对土壤生物的生态效应, 大多与它们在生物体内的累积和转运有关^[9-10]。农药进入土壤环境以后, 一部分被土壤吸附, 另一部分被植物吸收富集并沿食物链向上转移, 最后累积于动物或人体内, 影响动物生长发育或人体健康。

表 1 噻虫嗪在农田土壤中残留量及半衰期

Table 1 Residual concentration and half-life of thiamethoxam in farmland soils

序号	国家	作物品种	残留量(μg/kg)	半衰期(d)	参考文献
1	美国	-	2.3	-	[11]
2	英国	-	0.4	-	[12]
3	加拿大	玉米	0.9	-	[13]
4	英国	油菜和小麦	0.4 ~ 9.8	-	[14]
5	中国	茶叶	19 ~ 87	8.5 ~ 13.7	[15]
6	中国	小麦	50 ~ 138	3.7 ~ 5.3	[16]
7	中国	辣椒	2 780	11.9	[6]
8	中国	韭菜	174 ~ 3 400	8.8 ~ 11.4	[17]
9	中国	大葱	19 ~ 233	4.4 ~ 14.9	[18]
10	中国	甘蔗	146 ~ 153	17.3 ~ 22.4	[8]
11	中国	小麦	≤ 221	2.9 ~ 4.8	[19]
12	中国	茶叶	49 ~ 56	5.5	[20]
13	中国	番茄	10 ~ 29	3.2	[21]
14	中国	马铃薯	-	1.83 ~ 1.92	[22]
15	中国	棉花	44 ~ 70	2.9 ~ 4.8	[23]
16	中国	酿酒葡萄	< 200	10	[24]
17	中国	菠菜	24 ~ 550	2.3	[25]

农药残留分析是痕量或微量分析, 因此它对方法的准确度和精密度要求较高。气相色谱法(GC)分离度及灵敏度都很高, 但不能用于检测气化温度很高或热不稳定性的化合物。气相色谱串联质谱法(GC-MS)既可定性又可定量, 但不适用于热不稳定性太强或极性高的农药。噻虫嗪因为挥发性低且极性高的特点, 因此不适合采用 GC 或 GC-MS 进行测定。液相色谱法(LC)主要用于测定热稳定性较差、沸点较高且分子量较大的有机化合物, 而高效液相色谱法(HPLC)则是在经典液相色谱法基础上引入气相色谱理论发展起来的方法, HPLC 既可定性又可定量, 且具有分离速度快、选择性好、检测灵敏度高和结果可靠等特点, 是目前土壤中噻虫嗪残留检测主要用到的方法。HPLC 在振荡和微波等条件下, 采用强极性的丙酮、乙腈、甲醇等溶剂提取, 固相萃取(SPE)、液液萃取、基质固相分散萃取等净化, 高效液相色谱测定^[26], 其最低检出范围为 0.004 ~ 0.016 mg/kg, 土壤中平均回收率为 79.62% ~ 114.20%, 变异系数为 0.14% ~

8.60%。图 1 中归纳了近年来我国在噻虫嗪土壤残留检测中常用到的方法,噻虫嗪在土壤中残留的检测主要还是依靠高效液相色谱法、超高效液相色谱串联质谱法以及高效液相色谱串联紫外检测法等,这是由噻虫嗪本身的特性所决定的^[6,8,17,19,23,27-29]。

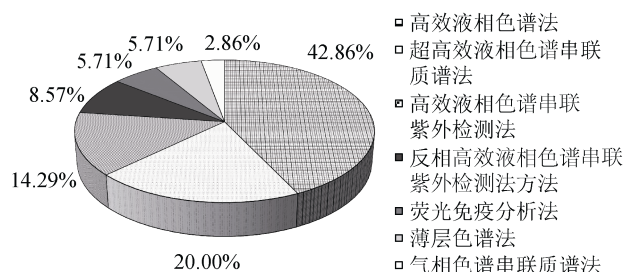


图 1 噻虫嗪在土壤中的检测方法分析

Fig. 1 Detection methods of thiamethoxam in soil

1.2 噻虫嗪在土壤中的降解

噻虫嗪在土壤环境中可以通过多种方式进行降解,包括光解、水解、微生物降解等。光解只可能发生在土壤表层(即表层 1 ~ 5 mm)暴露于阳光下的那部分化合物中,影响光解的因素有光源以及各种环境介质(pH、温度、有机溶剂、不同水体等),而噻虫嗪在土壤中的光解行为通常可以忽略不计^[30]。水解是许多农药在环境中降解的重要途径,噻虫嗪的水解机理为碱性水解,即氢氧根离子(OH⁻)作为亲核试剂进攻与-NO₂基团邻近的亲电基团 C = N 上的 C 原子^[31],温度、pH、水中的金属离子、氧化物及其他一些因素都可以对噻虫嗪的水解产生影响^[32]。而微生物降解是噻虫嗪在土壤中迁移转化的主要方式。具有降解噻虫嗪杀虫剂能力的微生物广泛存在于自然界,如枯草芽孢杆菌 *Bacillus subtilis* GB03、假单胞菌 *Pseudomonas* sp.1G、恶臭假单胞菌 *Pseudomonas putida* 等^[33-36]。影响微生物降解的因素很多,主要包括 pH、温度、微生物的菌属、土壤含水量、有机物含量以及土壤水中的有机碳浓度等。而目前关于噻虫嗪在土壤中的降解途径的研究还很少^[30]。

噻虫嗪在土壤中的半衰期一直以来都是一个备受争议的问题。噻虫嗪在我国不同土壤类型中的半衰期如图 2 所示。由图 2 可知,在红壤、潮土和水稻土等土壤类型中噻虫嗪的半衰期相对较长,而在黑土、棕壤和淡灰钙土中其半衰期相对较短。不同土壤间差异大,主要是由于土壤理化性质不同,噻虫嗪迁移转化过程不同,从而导致在土壤中的半衰期的差异^[36]。从作物类型来看,种植的作物类型不同,噻虫嗪在土壤中的半衰期差异也很大。通过研究噻虫嗪在种植茶

叶、西红柿、甘蔗、小麦、辣椒等作物的土壤中的降解半衰期发现,噻虫嗪在土壤半衰期从几天到几个月不等^[6,8,16,18,20,37]。从施药方式来看,种子处理、叶面喷雾和土壤灌根处理都是噻虫嗪常用到的施药方式,一般说来,采用灌根处理和种子处理的残留量和持续期要高于叶面喷雾。Schaafsma 等^[38]的研究发现,噻虫嗪作为种衣剂施用后在土壤中的半衰期高达 0.5 ~ 0.7 年之久。从试验环境来看,噻虫嗪在实验室条件下降解缓慢,而在野外降解速度更快。Goulson^[39]研究得出,在实验室条件下噻虫嗪土壤降解的 DT₅₀ 值为 34 ~ 353 d,在田间 DT₅₀ 值的范围为 7 ~ 109 d。JMPR^[7]发现噻虫嗪在需氧条件下半衰期为 80 ~ 300 d。

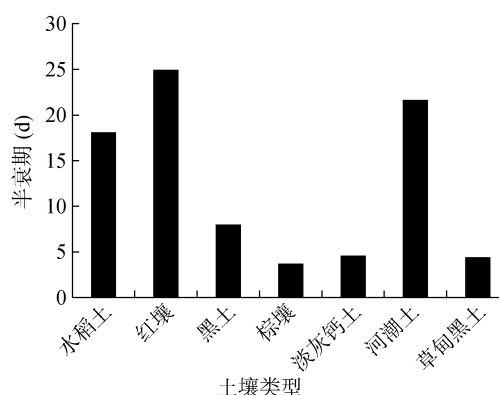


图 2 噻虫嗪在不同土壤类型中的半衰期

Fig 2 Half-lives of thiamethoxam in different soil types

噻虫嗪在土壤中的降解可能受到多种因素的影响,主要包括土壤微生物、土壤性质(土壤温度及湿度、有机质含量、土壤含水率)以及农药初始含量等^[49-41]。有研究表明,在非灭菌的土壤环境中,噻虫嗪的降解半衰期为 16.6 d,相反,在灭菌的土壤环境中,由于没有微生物发挥作用,农药降解慢,这说明微生物在噻虫嗪的降解过程中发挥了决定性作用。目前研究发现,可以降解噻虫嗪的微生物种类主要包括淀粉芽孢杆菌 *Bacillus amyloliquefaciens* IN937a、短小芽孢杆菌 *Bacillus pumilus* SEB24、枯草芽孢杆菌 *Bacillus subtilis* FZB24、假单胞菌 *Pseudomonas* sp.1G 以及粘着箭菌 *E.adhaerens* CGMCC6315 等^[33-36]。土壤温度及湿度可以通过影响微生物活性间接地影响土壤环境中噻虫嗪的降解速度。土壤温度的升高可以提高土壤微生物的活性,增强土壤中酶的活性,从而加快土壤中噻虫嗪的降解,同时,土壤温度的升高还有利于微生物对有机质的利用,提高土壤微生物的活性,间接加快土壤中噻虫嗪的降解。适宜的湿度对土壤中噻虫嗪的降解也有显著影响,一般说来,当土壤湿度为

土壤中最大持水量的 60%(接近土壤微生物的最适生长湿度)时,土壤中微生物活性最高,噻虫嗪的降解速率最快,而土壤湿度过低或过高都会导致土壤中微生物活性的减弱,噻虫嗪降解减弱。在淹水状态下,需氧微生物基本没有活性,噻虫嗪在土壤中的降解速率最慢。农药初始含量的增加会导致噻虫嗪在土壤中的降解速度减慢,宋超^[27]的研究发现,当噻虫嗪添加量为 1、2、10 mg/kg 时,噻虫嗪在土壤中的半衰期分别为 19.2、41.3、76.1 d。

1.3 噻虫嗪在土壤中的吸附

农药吸附作用是指农药被吸附保持在土壤中的过程,是反映农药在土壤中移动性的一个重要参数,也是评价农药环境行为的一个重要指标^[42-43]。一般而言,土壤对农药吸附能力越强,农药在土壤环境中的移动扩散能力越弱,农药对周边环境造成的危害越小。农药在土壤中的吸附-解吸行为还会影响其他一些决定农药最终归宿的过程,比如植物吸收、降解、迁移和淋溶等。关于农药在土壤中吸附行为的分析模型多种多样,噻虫嗪在土壤中的吸附等温线常用 Langmuir 模型、Linear 模型以及 Freundlich 模型来表示,而噻虫嗪在土壤中的吸附行为可以用伪二级动力学方程、颗粒扩散方程以及 Elovich 方程来描述^[44]。

噻虫嗪在土壤中的吸附特性可以使用吸附自由能(ΔG)的变化来反映,根据噻虫嗪在土壤环境中吸附自由能的变化,可以判断土壤吸附机制的类型。一般而言,当 $\Delta G \geq 40$ kJ/mol 时为化学吸附,相反, $\Delta G < 40$ kJ/mol 时为物理吸附^[44]。已有的研究发现,就噻虫嗪本身性质而言,噻虫嗪是一种水溶性很好的农药,水溶性越大,土壤对农药的吸附能力就越弱^[45]。除了噻虫嗪本身的性质,土壤理化性质(土壤 pH、含水率、温度、有机质含量以及微生物含量等)对噻虫嗪在土壤中的吸附影响也十分显著。张鹏等^[46]通过分析土壤理化性质(pH、有机质含量、黏粒含量以及阳离子交换量)与吸附常数的相关性发现,理化性质与吸附常数的相关系数分别为 0.797 6、0.932 0、0.976 9 和 0.365 0,黏粒含量对噻虫嗪的吸附作用是最主要的。同时有研究发现,噻虫嗪在酸性及中性(pH \leq 7)条件下较稳定,而在碱性(pH $>$ 7)条件下容易水解。阳离子交换量对噻虫嗪在土壤中吸附行为影响较小,主要是因为噻虫嗪属于分子型农药,噻虫嗪的分子结构在溶液中不易形成离子状态。

1.4 噻虫嗪在土壤中的迁移及淋溶

当农药施于土壤或植物表面时,一部分被土壤吸

附,一部分会通过地表径流、淋溶等方式迁移到水环境中,从而引起地表径流或地下水的污染。农药在土壤环境中的迁移及淋溶是水体重要的污染来源之一。农药淋溶作用是指农药在土壤中随水垂直向下移动的现象,是评价农药对地下水污染影响的一个重要指标^[47]。表 2 归纳了近年来不同地区水环境中噻虫嗪的平均浓度,由表 2 可知,在北美及澳大利亚等国家的水环境中不同程度地检测出了噻虫嗪的残留,其平均浓度范围为 0.004 ~ 225 $\mu\text{g/L}$,而在我国地表及地下水还没有检测到噻虫嗪的数据,且目前已知的政策法规中也没有制定水环境中噻虫嗪的最大残留限量标准。

表 2 不同地区的水环境中噻虫嗪的平均浓度
Table 2 Average concentrations of thiamethoxam in different water environments

样品类型	样品来源	噻虫嗪浓度($\mu\text{g/L}$)	参考文献
地表水	美国, 湿地	225	[48]
	加拿大, 湿地	1.5	[49]
	加拿大	0.27 \pm 0.072	[50]
	加拿大, 农田	63.40	[51]
	加拿大, 农田	1.12	[52]
	匈牙利, 河流	0.0040 ~ 0.030	[53]
地下水	澳大利亚, 河流	1.37	[54]
	美国	0.20 ~ 8.93	[55]

噻虫嗪在土壤中的移动性可以通过土壤薄层层析法和土柱淋溶法测定^[56]。根据不同的试验方法,可以将噻虫嗪在土壤中的迁移性划分为以下几个等级,具体等级划分如表 3 和表 4 所示。噻虫嗪在土壤中的迁移及淋溶主要受到土壤理化性质(土壤类型、土壤质地等)、降雨条件、农药加工剂型等因素的影响,而目前国内关于噻虫嗪在土壤中迁移机理研究文献不多。段亚玲等^[57]通过土壤薄层层析法测定噻虫嗪在不同类型土壤中的迁移能力发现,噻虫嗪在水稻土、红壤、黑土及石灰土中属于中等移动,而在黄壤中属于不易移动。张鹏等^[46]通过土壤薄层层析法测定噻虫嗪在不同质地土壤中的移动性,发现噻虫嗪在土壤中的移动性大小为砂姜黑土 $<$ 粉砂壤土 $<$ 砂土,3 种不同质地土壤属于中等移动至可移动等级;同时,通过土柱淋溶法发现,加工剂型也对噻虫嗪在土壤中的淋溶量影响显著,4 种不同剂型噻虫嗪淋溶速率大小为颗粒剂 $<$ 水分散粒剂 $<$ 油悬浮剂 $<$ 水悬浮剂。此外,降雨条件也可以影响噻虫嗪在土壤中的淋溶,已有研究表明,在强降雨条件下,噻虫嗪有可能发生浸出。

表 3 噻虫嗪在土壤中的移动性等级划分
(土壤薄层层析法)

Table 3 Mobility classification of thiamethoxam in soil
(soil thin layer chromatography)

等级	R_f	移动性
I	$0.90 < R_f \leq 1.00$	极易移动
II	$0.65 < R_f \leq 0.90$	可移动
III	$0.35 < R_f \leq 0.65$	中等移动
IV	$0.10 < R_f \leq 0.35$	不易移动
V	$R_f \leq 0.10$	不移动

注： R_f 代表噻虫嗪在薄板上的比移值。

表 4 噻虫嗪在土壤中的淋溶性等级划分(土柱淋溶法)

Table 4 Classification of thiamethoxam leaching in soil (soil
column leaching method)

等级	$R_i(\%)$	淋溶性
I	$R_4 > 50$	极易移动
II	$R_3 + R_4 > 50$	可移动
III	$R_2 + R_3 + R_4 > 50$	中等移动
IV	$R_1 > 50$	不移动

注： R_i 代表各段土壤及淋出液中噻虫嗪含量的比例(%),
 $i=1,2,3,4$ 分别表示组分 0~10、10~20、20~30cm 土壤和淋出液。

2 噻虫嗪对土壤非靶标生物的影响

2.1 噻虫嗪对土壤微生物的影响

噻虫嗪作为一种烟碱型乙酰胆碱受体激动剂,它能够通过与昆虫烟碱型乙酰胆碱受体结合,使害虫异常兴奋,全身痉挛麻痹而死。噻虫嗪具有内吸、触杀和胃毒作用,主要用于双翅目、鳞翅目及鞘翅目害虫的防治,尤其对同翅目刺吸式害虫具有高活性,可以有效地防治烟蚜、白背飞虱、甘蔗蓟马、迟眼蕈蚊、烟粉虱、韭蛆、荻草谷网蚜以及黄蚜等昆虫^[3-4]。其既可用于茎叶处理,也可用于土壤、种子处理。由于噻虫嗪的广泛应用,土壤非靶标生物长期暴露于土壤污染物中,会对非靶标生物的生长和发育造成一定的影响。

土壤微生物是土壤生态系统具有生命力的主要成分,杀虫剂对微生物的影响主要表现为微生物数量减少、微生物群落数量和质量下降和微生物活性改变等。不同的杀虫剂对土壤微生物产生的影响是不一致的,杀虫剂对土壤中微生物群落的影响受生境及土壤结构、质地、pH、有机和无机成分、湿度和温度等多种因素的影响。而噻虫嗪对微生物的影响主要通过影响土壤的理化性质,尤其是土壤的生物性质,从而影响土壤微生物群落的数量和代谢活性。农业生产过程中散落到土壤中的噻虫嗪可以导致土壤微生物数量的减少, Marioara 等^[58]的研究就发现,经噻虫嗪处

理的样品氨化细菌、硝化细菌和反硝化细菌显著降低,其中,硝化细菌数量下降高达 58.10%。噻虫嗪对土壤代谢过程具有抑制作用,可导致过氧化氢酶、脲酶、脱氢酶和磷酸酶的酶活性显著降低。噻虫嗪及其光解产物还可以对土壤微生物呼吸作用产生一定的影响,通过不同含量噻虫嗪对土壤微生物呼吸作用的试验表明,噻虫嗪含量越高对土壤微生物呼吸强度抑制作用越明显,低含量的噻虫嗪抑制作用不显著。

2.2 噻虫嗪对土壤动物的影响

土壤动物是土壤的重要组成部分,它不仅可以直接或间接地改变土壤结构,它在促进土壤养分循环方面同样起着重要作用。噻虫嗪对土壤动物的影响主要集中在对大型土壤动物(蚯蚓、蚂蚁等)的急性、亚急性毒性上。蚯蚓是土壤中常见的无脊椎动物,蚯蚓在土壤中移动性很强,且对多种污染物敏感,利用蚯蚓指示土壤污染状况,已经成为土壤污染生态毒理诊断的一个重要指标。噻虫嗪对非靶标生物(蚯蚓)表现出一定程度的毒性。张鹏等^[59]通过人工土壤法,使用噻虫嗪对蚯蚓进行染毒,发现在噻虫嗪的含量范围内,蚯蚓身体在 7 d 时轻微发暗,14 d 时正常。王彦华等^[60]通过滤纸法和人工土壤法研究了噻虫嗪对蚯蚓的急性毒性,通过滤纸法发现噻虫嗪对蚯蚓的 LC_{50} 值在 24 h 和 48 h 均大于 $62.91 \mu\text{g}/\text{cm}^2$,通过人工土壤法发现噻虫嗪对蚯蚓的 LC_{50} 值在 7 d 和 14 d 均大于 $1200 \text{ mg}/\text{kg}$,表现为低毒。吴若函等^[61]发现噻虫嗪对赤子爱胜蚓 14 d 的 LC_{50} 值 $>100.00 \text{ mg}/\text{kg}$,表现为低毒。蚂蚁也是常见的大型土壤动物,蚂蚁可以通过取食植物与蜜或暴露于残留有噻虫嗪的土壤环境中接触农药。张松等^[62]通过研究亚致死剂量的噻虫嗪对日本弓背蚁一些社会行为的影响时发现,亚致死剂量噻虫嗪可以直接影响日本弓背蚁的觅食和亲系识别能力,而且通过个体间的信息交流,农药对社会行为的影响可以传递给其他未直接接触药剂的蚂蚁,从而影响日本弓背蚁的种群发展。

2.3 噻虫嗪对植物的影响

随着噻虫嗪在蔬菜、瓜果、茶叶和粮食作物上的广泛应用,噻虫嗪对生物和环境的毒性受到关注。一般而言,噻虫嗪在推荐剂量下使用对作物安全、无药害,而过量施用可能导致噻虫嗪在作物上的残留。目前已经有不少学者对噻虫嗪在作物上残留情况进行研究,其研究主要集中在噻虫嗪在粮食作物(水稻、小麦和玉米)、经济作物(茶叶、烟草和棉花)、水果(葡萄、芒果和甘蔗)以及蔬菜(菠菜、番茄、黄瓜、辣椒、韭菜、大葱和马铃薯等)的残留分析上。郁志博等^[8]

通过研究噻虫嗪在甘蔗中的残留及消解动态发现,噻虫嗪在甘蔗植株中的半衰期为 8.4 ~ 18.2 d,甘蔗蔗梢和蔗茎中噻虫嗪的最终残留量低于定量限(LOQ)(0.05 mg/kg)。王博等^[18]通过研究噻虫嗪在大葱中的消解动态及最终残留量发现,收获期大葱植株中噻虫嗪及其代谢产物的残留量为 0.015 ~ 0.117 mg/kg。吴绪金等^[19]通过研究噻虫嗪在小麦中的消解动态和最终残留发现,噻虫嗪在小麦籽粒中最终残留量均为 \leq 0.038 mg/kg,按 75 g/hm² 施药不会对人群产生不可接受的风险。现有的数据表明,噻虫嗪可在植物及果实上残留,对人体健康产生潜在的危害。

随着生活水平的提高,人们对农药残留问题越来越重视,农药使用过程中及使用后,对农产品质量和环境健康均有可能带来潜在威胁^[41]。许多国家制定了噻虫嗪的最大残留限量,巴西规定噻虫嗪在棉花作物中最大残留限量(MRL)为 0.06 mg/kg; 欧盟规定噻虫嗪在草药和食用花卉中 MRL 值为 0.02 mg/kg,在啤酒花中 MRL 值为 0.07 mg/kg; 加拿大卫生部有害生物管理局(PMRA)拟定了噻虫嗪在马铃薯中 MRL 值为 0.03 mg/kg; 美国规定噻虫嗪在粮食和蔬菜中 MRL 值为 0.02 ~ 4.5 mg/kg。2011 年,我国卫生部和农业部联合发布的 GB26130—2010《食品中百草枯等 54 种农药最大残留限量》^[63]中规定噻虫嗪在黄瓜和糙米中的最大残留限量分别为 0.5 mg/kg 和 0.1 mg/kg。根据噻虫嗪的 MRL 值,制定噻虫嗪的安全间隔期,对于保障噻虫嗪的安全使用以及维护消费者健康及环境安全具有重要意义。

3 问题与展望

3.1 存在问题

噻虫嗪作为第二代烟碱类杀虫剂中的第一个品种,由于对非靶标生物安全性高并且对环境相对友好,拥有广阔的市场前景。由于噻虫嗪的大量广泛使用,噻虫嗪对土壤生物的毒性、环境行为及生态风险受到越来越多的关注。目前国内外关于噻虫嗪农药环境行为及潜在危害的研究十分有限,目前研究主要存在以下不足:

1)噻虫嗪被认为是低毒的农药,因此噻虫嗪对非靶标生物产生的负面影响还没有引起足够的重视。目前噻虫嗪对土壤非靶标生物的研究主要集中在急性和亚慢性毒性研究上,其作用机理均未展开深入的研究。同时,目前我国关于噻虫嗪对非靶标生物的生态风险评价还很薄弱。

2)进入土壤环境中的农药,可以通过食物链而发

生物富集作用,目前国内关于土壤非靶标生物对噻虫嗪生物富集效应的研究还很少。

3)噻虫嗪在土壤中的降解途径、降解速率的研究很少。不同土壤类型、不同作物类型、不同施药方式以及不同的试验条件,导致噻虫嗪在土壤中的半衰期都会存在很大差异,噻虫嗪在土壤中的半衰期问题很难评价。同时,土壤微生物在噻虫嗪的降解过程中起到了决定性的作用,但是,噻虫嗪微生物降解方面的研究还不足。

4)噻虫嗪淋溶性强,土壤降解慢,可在土壤中持久地残留,对地表和地下水造成潜在的风险。对于地表水而言,在我国地表水体中还没有噻虫嗪存在的监测数据,对于地下水而言,噻虫嗪在土壤中迁移淋溶的机理还不清楚。同时,噻虫嗪与其他农用化学品的混合污染造成的毒性研究也不够深入。

3.2 展望

针对未来噻虫嗪还将在农业生产中大量使用的实际,必须居安思危,尽早开展噻虫嗪环境行为及潜在风险的研究与修复技术储备,近期的研究重点建议关注以下 4 方面:

1)使用新的研究方法与技术,深入展开噻虫嗪对蚯蚓、蚂蚁等非靶标生物的作用机理研究,评估噻虫嗪对非靶标生物构成的潜在危害,评价农业土壤对非靶标生物的危害,促进噻虫嗪对非靶标生物的生态风险评价。

2)鉴于噻虫嗪是否存生物富集效应尚不明确的实际,建议深入开展土壤到作物的迁移转运规律及生物富集效应的研究,以减少噻虫嗪通过食物链危害人体健康。

3)针对噻虫嗪在农田土壤中环境行为相关研究存在的不足,加强噻虫嗪在土壤环境中的降解途径(微生物降解)的降解机制、降解速率的研究以及噻虫嗪在土壤环境中迁移与淋溶机制的研究,同时还应加强土壤和水环境中噻虫嗪残留的安全阈值和风险评价研究。

4)为了减轻噻虫嗪在土壤中残留给水环境和敏感生物带来的危害,加强对噻虫嗪污染土壤的修复与安全利用技术研究,比如将纳米材料应用于污染土壤,探索其修复效率、土壤环境中的作用效果和修复过程中的作用机理,以及利用微生物来降解环境中的农药,加强对噻虫嗪具有强降解能力菌株的分离、鉴定及其降解机理研究等。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国农业部农药检定所. 农药登记公告汇编: 2001 [M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2001: 65.

- [2] Gupta S, Gajbhiye V T, Gupta R K. Soil dissipation and leaching behavior of a neonicotinoid insecticide thiamethoxam[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, 80(5): 431–437.
- [3] 武海斌, 宫庆涛, 陈珍珍, 等. 昆虫病原线虫和噻虫嗪混用对韭蛆的杀虫效果及其体内保护酶和解毒酶活性的影响[J]. *昆虫学报*, 2018, 61(7): 851–859.
- [4] 刘佰明, 焦晓国, 杨鑫, 等. 噻虫嗪对B型烟粉虱抗性种群取食行为的影响[J]. *植物保护学报*, 2016, 43(1): 175–176.
- [5] 崔新倩, 张骞, 姜辉, 等. 新烟碱类杀虫剂对家蚕的急性毒性评价与中毒症状观察[J]. *蚕业科学*, 2012, 38(2): 288–291.
- [6] 蒋梦云, 巩文雯, 刘庆菊, 等. 噻虫嗪及其代谢产物在盆栽辣椒和土壤中的残留动态和膳食风险评估[J]. *农药*, 2018, 57(9): 662–665.
- [7] JMPR. Pesticide residues in food-2010: Report [R]. Rome, Italy, 2010.
- [8] 邹志博, 罗金辉, 谢德芳. 噻虫嗪在甘蔗和土壤中的残留行为及风险评估[J]. *南方农业学报*, 2018, 49(11): 2282–2291.
- [9] 武小净, 李德成, 胡锋, 等. 我国主产烟区烟田土壤有机农药残留状况研究[J]. *土壤*, 2015, 47(5): 979–983.
- [10] 刘雷, 戚特, 赵丰, 等. 不同种源延胡索及土壤中有机氯农药残留特征及安全评价[J]. *土壤*, 2019, 51(3): 549–556.
- [11] Stewart S D, Lorenz G M, Catchot A L, et al. Potential exposure of pollinators to neonicotinoid insecticides from the use of insecticide seed treatments in the mid-southern United States[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(16): 9762–9769.
- [12] Jones A, Harrington P, Turnbull G. Neonicotinoid concentrations in arable soils after seed treatment applications in preceding years[J]. *Pest Management Science*, 2014, 70(12): 1780–1784.
- [13] Limayrios V, Forero L G, Xue Y G, et al. Neonicotinoid insecticide residues in soil dust and associated parent soil in fields with a history of seed treatment use on crops in southwestern Ontario[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, 35(2): 303–310.
- [14] Botías C, David A, Horwood J, et al. Neonicotinoid residues in wildflowers, a potential route of chronic exposure for bees[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(21): 12731–12740.
- [15] 张芬, 张新忠, 罗逢健, 等. QuEChERS 净化 GC/ECD 测定茶叶与土壤中噻虫嗪、虫螨腈及高效氯氟氰菊酯残留[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(4): 393–400.
- [16] 陈国峰, 李雪茹, 刘峰, 等. 高效氯氟氰菊酯、噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在小麦中的残留及消解动态分析[J]. *麦类作物学报*, 2018, 38(1): 119–125.
- [17] 冯义志, 潘金菊, 齐晓雪, 等. 噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在韭菜和土壤中的残留消解动态及残留量[J]. *现代农药*, 2016, 15(5): 45–48.
- [18] 王博, 侯志广, 方楠, 等. 噻虫嗪及其代谢物在大葱中的消解动态及最终残留[J]. *农药*, 2018, 57(9): 671–674.
- [19] 吴绪金, 李萌, 张军锋, 等. 小麦和土壤中噻虫嗪残留及消解动态分析[J]. *麦类作物学报*, 2014, 34(7): 1010–1017.
- [20] 吴小毛, 袁圆, 王芳, 等. 噻虫嗪在茶叶和土壤中的消解规律研究[J]. *湖北农业科学*, 2013, 52(17): 4214–4217.
- [21] 李明立, 宋姝娥, 嵇俭, 等. 噻虫嗪在番茄上的残留消解动态[J]. *农药*, 2007, 46(7): 477–478.
- [22] 黄伟, 李建中, 王会利, 等. 噻虫嗪在马铃薯中的残留分析[J]. *环境化学*, 2010, 29(5): 970–973.
- [23] 梁旭阳, 刘新刚, 徐军, 等. 噻虫嗪在棉花和土壤中的残留动态研究[J]. *植物保护*, 2013, 39(2): 101–104.
- [24] 张怡, 赵亚楠, 姜彩鸽, 等. 噻虫嗪在酿酒葡萄果实和土壤中的残留动态和风险评估[J]. *现代农药*, 2015, 14(6): 35–37.
- [25] 刘宾, 郭栋梁, 毛江胜, 等. 菠菜中噻虫嗪的残留检测与消解动态[J]. *农药*, 2009, 48(9): 667–668, 674.
- [26] 张芬. 噻虫嗪和高效氯氟氰菊酯在茶园中的残留行为及风险评估研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2013.
- [27] 宋超. 新烟碱类杀虫剂在烟叶中的残留降解及环境行为研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015.
- [28] 李维, 刘国光, 郑立庆, 等. 土壤中噻虫嗪农药残留分析方法[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2): 739–742.
- [29] Campbell S, Chen L, Yu J, et al. Adsorption and analysis of the insecticides thiamethoxam and indoxacarb in Hawaiian soils[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(13): 5373–5376.
- [30] Hilton M J, Jarvis T D, Ricketts D C. The degradation rate of thiamethoxam in European field studies[J]. *Pest Management Science*, 2016, 72(2): 388–397.
- [31] 李田田, 郑珊珊, 王晶, 等. 新烟碱类农药的污染现状及转化行为研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(4): 9–21.
- [32] 郑立庆, 刘国光, 孙德智, 等. Cu^{2+} 对新农药噻虫嗪水解的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(4): 1001–1005.
- [33] Myresiotis C K, Vryzas Z, Papadopoulou-Mourkidou E. Biodegradation of soil-applied pesticides by selected strains of plant growth-promoting rhizobacteria (PGPR) and their effects on bacterial growth[J]. *Biodegradation*, 2012, 23(2): 297–310.
- [34] Pandey G, Dorrian S J, Russell R J, et al. Biotransformation of the neonicotinoid insecticides imidacloprid and thiamethoxam by *Pseudomonas* sp. 1G[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2009, 380(3): 710–714.
- [35] Zhou G C, Wang Y, Zhai S, et al. Biodegradation of the neonicotinoid insecticide thiamethoxam by the nitrogen-fixing and plant-growth-promoting rhizobacterium *Ensifer adhaerens* strain TMX-23[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(9): 4065–4074.
- [36] 范银君, 史雪岩, 高希武. 新烟碱类杀虫剂吡虫啉和噻虫嗪的代谢研究进展[J]. *农药学学报*, 2012, 14(6): 587–596.
- [37] Karmakar R, Kulshrestha G. Persistence, metabolism and safety evaluation of thiamethoxam in tomato crop[J]. *Pest Management Science*, 2009, 65(8): 931–937.

- [38] Schaafsma A, Limay-Rios V, Xue Y G, et al. Field-scale examination of neonicotinoid insecticide persistence in soil as a result of seed treatment use in commercial maize (corn) fields in southwestern Ontario[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, 35(2): 295–302.
- [39] Goulson D. REVIEW: An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides[J]. *Journal of Applied Ecology*, 2013, 50(4): 977–987.
- [40] 宋超, 周杨全, 李义强, 等. 三种新烟碱类杀虫剂在土壤中的残留降解及影响因子[J]. *农药学学报*, 2016, 18(6): 738–744.
- [41] 姚加加, 陈姣姣, 康頔, 等. 噻虫嗪在土壤中降解因素探究[J]. *辽宁化工*, 2016, 45(5): 568–570, 602.
- [42] 谢慧, 王军, 杜晓敏, 等. 新农药啶虫脒在三种典型土壤中的吸附与淋溶研究[J]. *土壤学报*, 2017, 54(1): 118–127.
- [43] 谢慧, 朱鲁生, 谭梅英. 啶虫脒在土壤中的降解动态及对土壤微生物的影响[J]. *土壤学报*, 2016, 53(1): 232–240.
- [44] 施文. 噻虫嗪和噻虫胺在农田土壤和黏土矿物中的吸附研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2017.
- [45] 孔德洋, 葛峰, 许静, 等. 3 种烟碱类杀虫剂在土壤中的降解吸附特性及对地下水的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(11): 2237–2241.
- [46] 张鹏, 慕卫, 刘峰, 等. 噻虫嗪在土壤中的吸附和淋溶特性[J]. *环境化学*, 2015, 34(4): 705–711.
- [47] 何利文, 石利利, 孔德洋, 等. 呋喃丹和阿特拉津在土柱中的淋溶及其影响因素[J]. *生态与农村环境学报*, 2006, 22(2): 71–74.
- [48] Anderson T A, Salice C J, Erickson R A, et al. Effects of landuse and precipitation on pesticides and water quality in playa lakes of the southern high Plains [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(1): 84–90.
- [49] Main A R, Headley J V, Peru K M, et al. Widespread use and frequent detection of neonicotinoid insecticides in wetlands of Canada's Prairie Pothole Region [J]. *PLoS One*, 2014, 9(3): e92821.
- [50] Main A R, Michel N L, Cavallaro M C, et al. Snowmelt transport of neonicotinoid insecticides to Canadian Prairie wetlands[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2016, 215: 76–84.
- [51] Samsonrobert O, Labrie G, Chagnon M, et al. Neonicotinoid-contaminated puddles of water represent a risk of intoxication for honey bees[J]. *PLoS One*, 2014, 9(12): e108443. DOI: 10.1371/journal.pone.0108443.
- [52] Schaafsma A, Limay-Rios V, Baute T, et al. Neonicotinoid insecticide residues in surface water and soil associated with commercial maize (corn) fields in southwestern Ontario [J]. *PLoS One*, 2015, 10(2): e0118139.
- [53] Székács A, Mörtl M, Darvas B. Monitoring pesticide residues in surface and ground water in Hungary: surveys in 1990–2015[J]. *Journal of Chemistry*, 2015, 2015: 1–15.
- [54] Sánchezbayo F, Hyne R V. Detection and analysis of neonicotinoids in river waters - Development of a passive sampler for three commonly used insecticides[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 143–151.
- [55] Huseth A S, Groves R L. Environmental fate of soil applied neonicotinoid insecticides in an irrigated potato agroecosystem[J]. *PLoS One*, 2014, 9(5): e97081.
- [56] 国家环境保护总局. 化学农药环境安全评价试验准则[M]. 北京: 国家环境保护总局, 2003.
- [57] 段亚玲, 陈恺, 李景壮, 等. 噻虫嗪在 5 种土壤中淋溶特性[J]. *农药*, 2014, 53(7): 512–514, 519.
- [58] Marioara N F, Sorin O V, Roxana P, et al. The effect of some insecticides on soil microorganisms based on enzymatic and bacteriological analyses[J]. *Romanian Biotechnological Letters*, 2015, 20(3): 10439–10447.
- [59] 张鹏, 陈澄宇, 李慧, 等. 七种新烟碱类杀虫剂对韭菜迟眼蕈蚊幼虫及蚯蚓的选择毒力[J]. *植物保护学报*, 2014, 41(1): 79–86.
- [60] 王彦华, 陈丽萍, 赵学平, 等. 新烟碱类和阿维菌素类药剂对蚯蚓的急性毒性效应[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(12): 2299–2304.
- [61] 吴若函, 丁悦, 严海娟, 等. 新烟碱类杀虫剂对几种环境生物的安全性评价[J]. *江苏农业科学*, 2016, 44(1): 295–297.
- [62] 张松, 鲍海波, 张建华, 等. 亚致死剂量噻虫嗪对日本弓背蚊觅食和亲系识别能力的影响[J]. *南京农业大学学报*, 2019, 42(2): 270–275.
- [63] 中华人民共和国卫生部, 中华人民共和国农业部. 食品中百草枯等 54 种农药最大残留限量: GB26130—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.