

◆ 残留与环境 ◆

22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对环境非靶标生物的急性毒性与风险评估

赵玲¹, 沈鹏¹, 叶剑¹, 吴艳¹, 曹沁芳¹, 吴静¹, 王洪雷^{2*}

(1. 江苏恒生检测有限公司, 南京 210046; 2. 江苏省农药研究所股份有限公司, 南京 210046)

摘要:建立了基于UPLC-MS/MS法测定曝气自来水和BG11培养基中噻虫嗪、高效氯氟氰菊酯的定性定量分析方法,测定了22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对环境5种非靶标生物的毒性并分级。结果表明,22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对斑马鱼、大型蚤和家蚕的毒性为剧毒;对蜜蜂的毒性为高毒;分别以生长率抑制率和生物量增长抑制率为毒性终点计时,对羊角月牙藻的毒性分别为低毒和中毒。22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对蜜蜂和家蚕均存在潜在风险。建议实际施用过程注意周围开花植物花期,蚕室及桑园附近禁用。

关键词:噻虫嗪;高效氯氟氰菊酯;非靶标生物;急性毒性;风险评估

中图分类号:TQ 450 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2023.05.012

Determination of Thiamethoxam·*Lambda*-cyhalothrin 22% SC by UPLC-MS/MS and Its Acute Toxicity and Risk Assessment to Environmental Non-target Organisms

ZHAO Ling¹, SHENG Peng¹, YE Jian¹, WU Yan¹, CAO Qinfang¹, WU Jing¹, WANG Honglei^{2*}

(1. Jiangsu Evertest Limited Company, Nanjing 210046, China; 2. Jiangsu Pesticide Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210046, China)

Abstract: A qualitative and quantitative method for the determination of thiamethoxam and *lambda*-cyhalothrin in erated tap water and BG11 medium by UPLC-MS/MS. The toxicity of thiamethoxam·*lambda*-cyhalothrin to five non-target organisms in the environment was determined and graded. The results showed that the toxicity of thiamethoxam·*lambda*-cyhalothrin 22% SC to *Danio rerio*, *Daphnia magna* and *Bombyx mori* were highly toxic. The toxicity to bees was high toxicity. Based on the inhibition rate of growth rate and the inhibition rate of biomass growth, the toxicity to *Pseudokirchneriella subcapitata* were low and medium toxicity, respectively. The results of risk assessment showed that the risk to bees and silkworms were unacceptable. During the actual application process, pay attention to the prohibition of the application on surrounding flowering plants and in the vicinity of the silkworm house and mulberry garden.

Key words: thiamethoxam; *lambda*-cyhalothrin; non-target organism; acute toxicity; risk assessment

噻虫嗪是由诺华公司开发的新烟碱类杀虫剂,具有杀虫活性高,杀虫谱广及与环境相容性好等特点,可以取代高毒性且残留期长的有机磷、有机氯

和氨基甲酸酯类杀虫剂^[1-3]。高效氯氟氰菊酯是一种拟除虫菊酯类杀虫、杀螨剂,以触杀和胃毒作用为主,具有高效、广谱、光稳定性好、低残留、对环境污

收稿日期:2022-12-02

作者简介:赵玲(1991—),女,河南邓州人,研究生,工程师,主要从事毒理分析检测研究。E-mail: zhaoheqiyun@163.com

共同第一作者:沈鹏(1985—),男,安徽亳州人,研究生,工程师,主要从事环境影响评价和分析测试研究。E-mail: shenpengslwp@163.com

通信作者:王洪雷(1962—),男,辽宁丹东人,本科,正高级工程师,主要从事化学分析、制剂加工、科研生产管理。

E-mail: wanghonglei@lucaschem.com

染小的特点,并逐渐取代有机氯农药,成为当前杀虫剂市场的主导产品之一^[4-8]。随着噻虫嗪和高效氯氟氰菊酯的使用越来越广泛,环境安全问题以及对非靶标生物的毒害效应开始引起人们的关注,目前关于两种农药对非靶标生物的单一毒性已有报道,但相应的联合毒性和风险评估仍有欠缺。吴若函等^[9]2016年研究发现,噻虫嗪对斑马鱼和大型溞毒性均为低毒,但对蜜蜂、家蚕均有较高毒性,不会对水生鱼类、溞类造成危害性的影响,但对陆生生物蜜蜂、家蚕的生存环境有巨大威胁。史梦竹等^[10]在2014年的研究显示,高效氯氟氰菊酯对水生生物的急性毒性较高。22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂作为两种农药的混配制剂,其作用快,持效期长,具有更高的活性、更好的安全性和更广的杀虫谱,其联合毒性和风险评估的研究对于新型制剂的开发研究和减轻环境污染具有重要意义。

现有的高效氯氟氰菊酯的检测方法大都采用液相法^[11]、气相法^[12-14]、气质法^[15]为主,高效氯氟氰菊酯·噻虫嗪复配制剂的检测方法目前有高效液相色谱分析方法^[16]。本研究建立了用液质法测定曝气自来水和BG11培养基中高效氯氟氰菊酯和噻虫嗪的定性定量分析方法,测定了22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对鱼类、溞类、藻类、蜜蜂和家蚕5种非靶标生物的毒性并分级,结合相关数据进行风险评估,对指导产品的科学合理施用和保护生态环境安全具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 试剂和供试物

22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂,湖南长青润慷宝农化有限公司;噻虫嗪标样(纯度98.1%)、高效氯氟氰菊酯(纯度98.3%),上海市农药研究有限公司;乙腈(色谱纯)、二氯甲烷(色谱纯)、甲醇

(色谱纯),TEDIA公司;氯化钠(分析纯)、乙酸乙酯(分析纯),江苏强盛功能化学股份有限公司;甲酸(分析纯)、重铬酸钾(纯度99.8%)、乙酸铵(98.0%),国药集团化学试剂有限公司。

斑马鱼(*Danio rerio*),南京家云水族馆;大型溞(*Daphnia magna*),武汉科乐多生物科技有限公司;羊角月牙藻(*Pseudokirchneriella subcapitata*),中国科学院淡水藻种库;意大利蜜蜂(*Apis mellifera*),南京市溧水区柘塘镇蜜蜂养殖厂;家蚕‘菁松×皓月’(*Bombyx mori*),诸暨健宝农业开发有限公司;小型热带鱼专用饲料,山东贝森水产饲料有限公司。

1.2 仪器设备

ACQUITY Ultra Performance LC/TQD液相质谱联用仪,美国沃特世科技公司;XS105DU分析天平、S2-T Kit pH计,梅特勒托利多;纯水仪,默克化工技术(上海)有限公司;TG20M离心机,湖南平凡科技有限公司;HQ40D溶氧仪,哈希公司;HI96735总硬度浓度测定仪,哈纳公司;TES-1330A照度计,泰仕公司;MGC-250BP-2光照培养箱、LRH-250生化培养箱,上海一恒科学仪器有限公司;NV24A-II浓缩氮吹仪,天津博纳艾杰尔科技有限公司。

1.3 仪器条件

采用液相色谱-三重四极杆质谱法测定,液相条件为:色谱柱Eclipse Plus C₁₈(2.1 mm×50 mm, 1.8 μm),Agilent;柱温:30℃;进样体积:10 μL;噻虫嗪流动相为0.1%甲酸水:乙腈=10:90(V:V),流速0.3 mL/min;高效氯氟氰菊酯流动相为0.1%甲酸水(含5.0 mmol/L乙酸铵):乙腈=10:90(V:V),流速0.350 mL/min。质谱条件:采用多离子反应监测(MRM);正离子模式;电喷雾离子源(ESI);离子源温度:110℃;脱溶剂气温度:400℃;毛细管电压:3.00 kV;脱溶剂气类型:N₂;脱溶剂气流量:500 L/Hr;碰撞气体类型:Ar。具体质谱参数见表1。

表 1 多反应监测(MRM)的条件

化合物名称	保留时间/min	电离模式	定性离子对(m/z)	定量离子对(m/z)	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
噻虫嗪	0.79	ESI ⁺	292.00>181.00	292.00>211.00	0.050	18	36
					0.050		18
					0.050		40
高效氯氟氰菊酯	1.30	ESI ⁺	467.00>180.94	467.00>225.54	0.050	20	15
					0.050		15

1.4 样液前处理

鱼、溞和藻类试验药液中噻虫嗪前处理:取5 mL溶液至50 mL具塞离心管中,加入2 g氯化钠,加入5 mL乙腈溶液,振荡混匀,涡旋3 min,静置5 min,取

1 mL上清液,过0.22 μm有机滤膜至进样瓶,待测。

鱼和溞类试验药液中高效氯氟氰菊酯前处理:取50 mL溶液到分液漏斗中,加入25 mL二氯甲烷,振摇1 min,取出萃取液至圆底烧瓶中,再重复提取

2次,合并有机相,于旋转蒸发仪30℃浓缩近干,用5 mL乙腈超纯水混合溶液(V:V=1:1)溶解,取1 mL复溶后过0.22 μm有机滤膜至进样瓶,供测。

藻类试验药液中高效氯氟氰菊酯前处理:取1 mL配制好的溶液到5 mL离心管中,加入1 mL乙腈,涡旋3 min,混匀,取1 mL过0.22 μm有机滤膜至进样小瓶,供测。

1.5 标准溶液配制

准确称取17.79 mg的噻虫嗪标准品和18.81 mg的高效氯氟氰菊酯标准品,分别用乙腈定容至20 mL容量瓶中,摇匀,配制成质量浓度为873 mg/L的高效氯氟氰菊酯和质量浓度为925 mg/L的噻虫嗪储备液备用。

1.6 非靶标生物的急性毒性试验

本试验遵循中华人民共和国农业农村部公告第2570号《农药登记试验质量管理规范》^[17]、OECD准则^[18]和GB/T 31270—2014《化学农药环境安全评价试验准则》^[19],对22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂进行了对5种非靶标生物的急性毒性试验。

(1) 鱼类急性毒性试验:选用斑马鱼作为供试生物,在试验条件下驯养7 d,采用半静态法进行染毒,正式试验设置有效成分质量浓度6.00、9.60、15.4、24.6、39.4 μg/L,同时设置一个空白对照组,浓度组不设重复,每组投放7尾鱼,每48 h更换一次试验溶液,暴露96 h,暴露开始后3、6、24、48、72、96 h观察鱼的死亡情况,分别在暴露0、48 h和96 h从浓度组和空白对照组取样上机测定浓度,确保试验期间试验药液中供试物浓度不低于理论浓度的80%。如果试验期间试验药液中供试物浓度发生超过20%的偏离,则应检测试验药液中供试物的实际浓度并以此计算结果。下述试验亦如此。

(2) 溞类急性活动抑制试验:选用大型溞作为供试生物,采用静态法进行染毒,正式试验设置4.00、7.20、13.0、23.4 μg/L和42.1 μg/L 5个有效成分质量浓度,同时设置1个空白对照组,浓度组设4个重复,每组放入5只幼溞,烧杯加盖培养皿后放入光照培养箱中暴露48 h,试验期间不曝气、不喂食,在第24 h和48 h观察并记录幼溞的受抑制情况。分别在暴露0 h和48 h,从各浓度组和空白对照组取样上机测定浓度,确保试验期间试验药液中供试物浓度不低于理论浓度的80%。

(3) 藻类生长抑制试验:选用羊角月牙藻作为供试生物,对数生长期的纯种藻,在试验条件下培

养,每隔3 d接种一次,反复接种2次,以此作为试验用藻。采用静态试验,正式试验共设置0.300、0.930、2.88、8.93 mg/L和27.7 mg/L 5个有效成分质量浓度组和一个空白对照组。浓度组设置3个重复,使用生物显微镜确定羊角月牙藻培养液细胞浓度,计算得到预培养的两瓶羊角月牙藻细胞浓度分别为 2.95×10^6 个/mL和 3.05×10^6 个/mL,选择浓度大的藻液作为接种液,用移液器向每个空白对照组和浓度组锥形瓶中接种278 μL藻液,使得羊角月牙藻初始浓度约为 1.00×10^4 个/mL。接种后将锥形瓶转移至恒温光照摇床中培养。锥形瓶随机放在摇床上,并每天更换其位置,试验周期为72 h,分别在暴露0、24、48、72 h,从各浓度组和空白对照组中取液上机测定浓度。

(4) 对蜜蜂的急性经口毒性试验:试验选用蜜蜂作为供试生物,采用饲喂染毒糖水法对蜜蜂进行染毒。根据预试验结果,正式试验设置0.015 0、0.030 0、0.060 0、0.120 μg/蜂和0.240 μg/蜂5个有效成分质量浓度组和一个空白对照组,空白对照组和浓度组各设3个重复,每个重复10只蜜蜂。使用二氧化碳麻醉系统对蜜蜂进行麻醉,并随机分配到贴标签的试验笼中,饥饿处理2 h。然后将试验溶液(空白对照组为50% w/v的蔗糖溶液)放入做有标记的塑料离心管(底部有一个孔,直径为2 mm)做成的喂食器中,每个重复的施药量为200 μL,放入黑暗环境中48 h。逐个称量测试前的空塑料离心管、加药后和喂食后的离心管,计算食物消耗量,把每个重复的平均食物消耗量作为该重复中每只蜜蜂的食物消耗量。记录给药后24 h和48 h蜜蜂的死亡数和异常行为。

(5) 对家蚕的急性毒性试验:选用家蚕作为供试生物,在人工气候箱中培养,培育至2龄。采用浸叶法对家蚕进行染毒。基于预试验结果,正式试验设置0.015、0.030、0.060、0.120 mg/L和0.240 mg/L 5个有效成分质量浓度组和一个空白对照组,空白对照组和浓度组各3个重复,每个重复20头家蚕。将测试培养皿放置于人工气候箱内培养96 h,并且记录试验开始后24、48、72 h和96 h家蚕的死亡数和异常行为。

通过Bliss软件计算22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对非靶标生物的半致死浓度 LC_{50} 、半数效应浓度 EC_{50} 、半致死剂量 LD_{50} 及其95%置信限。

1.7 风险评估

1.7.1 蜜蜂风险评估

遵照NY/T 2882—2016《农药登记环境风险评

估指南》第4部分:蜜蜂^[20],对蜜蜂进行风险评估。喷施农药暴露场景的风险商值(RQ_{sp})按式(1)进行计算。

$$RQ_{sp} = \frac{AR}{LD_{50} \times 50} \quad (1)$$

式中:RQ_{sp}为喷施农药暴露场景的风险商值;AR为推荐的农药单次最高施用量,g/hm²;LD₅₀为经口和接触的蜜蜂半致死剂量,μg/蜂。

1.7.2 家蚕风险评估

遵照NY/T 2882—2016《农药登记环境风险评估指南》第5部分:家蚕^[20],本评估采用单次施药飘移场景来进行暴露分析。在飘移场景下进行评估并计算PEC,单次施药后计算最外围桑树上的预测暴露浓度(PEC_{sa-fr})和次外围桑树上的预测暴露浓度(PEC_{sa-sr})。采用试验得出的毒性终点(E_nP)和相应的不确定因子(UF),计算预测无效应浓度(PNEC)。根据PEC和PNEC计算RQ。计算公式见式(2)~(6)。

$$PEC_{sa-fr} = AR \times PDF_{fr} \times RUD_{95} \times DF_{phi} \quad (2)$$

$$PEC_{sa-sr} = AR \times PDF_{sr} \times RUD_{95} \times DF_{phi} \quad (3)$$

$$DF_{phi} = e \left(\frac{\ln 2}{DT_{50}} \times PHD \right) \quad (4)$$

$$PNEC = \frac{EnP}{UF} \quad (5)$$

$$RQ = \frac{PEC}{PNEC} \quad (6)$$

式中:PEC_{sa-fr}为单次施药后最外围一行桑树上的预测暴露浓度,mg/kg桑叶;PDF_{fr}为最外围一行桑树上的飘移因子;PEC_{sa-sr}为单次施药后次外围一行桑树上的预测暴露浓度,mg/kg桑叶;DF_{phi}为桑叶上农药的降解系数;DT₅₀为农药在桑叶上的降解半衰期,d;PHI为农药最后一次使用距离桑叶采收的间隔期,d;PNEC为预测无效应浓度,mg/kg桑叶;EnP为试验得出的毒性终点,mg/kg桑叶;UF为不确定因子。

按式(7)计算修正后的半致死浓度(LC₅₀-C),mg/kg桑叶。

$$LC_{50}-C = LC_{50-CB} \times F_c \quad (7)$$

式中:F_c为修正系数,默认为0.46 L/kg桑叶。

2 结果与分析

2.1 线性关系分析

在0.01~1 mg/L范围内,噻虫嗪标准溶液质量浓度与峰面积的线性方程为 $y=268\ 256x+375.681$,

$R^2=0.999\ 325$;高效氯氟氰菊酯标准溶液质量浓度与峰面积的线性方程为 $y=159\ 725x+869.932$, $R^2=0.997\ 748$, R^2 均>0.99,线性相关性良好,符合土壤和水中化学农药分析方法建立和验证指南^[17]中对相关系数的要求。

2.2 准确度和精密度分析

向空白曝气自来水和BG11培养基溶液加标进行添加回收试验,每档浓度设置5平行,噻虫嗪和高效氯氟氰菊酯在水中的平均回收率和相对标准偏差(RSD)见表2。噻虫嗪、高效氯氟氰菊酯平均回收率分别为90.4%~103.0%和78.2%~96.3%;RSD分别为1.86%~9.03%和0.593%~3.78%。噻虫嗪和高效氯氟氰菊酯在曝气自来水中的定量限分别为0.001 5 mg/L和0.001 mg/L;噻虫嗪和高效氯氟氰菊酯在BG11培养基中的定量限分别为0.05 mg/L和0.03 mg/L。均符合土壤和水中化学农药分析方法建立和验证指南(NY/T 3151—2017)^[21]中对回收率、精密度和定量限的要求。

表2 添加回收率和精密度(n=5)

基质	化合物	添加浓度/ (mg·L ⁻¹)	平均回 收率/%	相对标准 偏差/%
曝气自 来水	噻虫嗪	0.0015	99.8	9.03
		0.08	94.8	3.71
		0.3	101	3.68
	高效氯氟 氰菊酯	0.001	87.9	3.78
		0.025	78.2	1.18
		0.2	96.3	1.08
BG11培 养基	噻虫嗪	0.05	90.4	1.86
		0.3	103.0	5.42
		18	97.0	2.94
	高效氯氟 氰菊酯	0.03	86.7	3.02
		4	96.1	0.593
		18	85.3	0.769

2.3 毒性效应

2.3.1 对斑马鱼的急性毒性

在斑马鱼急性毒性试验的96 h暴露期间,空白对照组的死亡率为0%,斑马鱼无异常行为;药剂处理组出现躺在缸底、翻白、侧游等异常行为。根据试验终点数据进行统计分析及毒性等级划分,22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对斑马鱼的急性毒性96 h-LC₅₀值为5.12 μg/L(表3),根据GB/T 31270—2014《化学农药环境安全评价试验准则》^[19]中农药对鱼类的毒性等级划分标准,22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对斑马鱼的急性毒性为剧毒。

2.3.2 对大型蚤的急性毒性

在大型蚤急性活动抑制试验的48 h暴露期间,空白对照组大型蚤无异常行为,药剂处理组的大型蚤除死亡外也无异常行为。根据试验终点数据进行统计分析 & 毒性等级划分,22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对大型蚤的急性毒性为剧毒。

菊酯悬浮剂对大型蚤的急性毒性48 h-EC₅₀值为7.75 μg/L (表3),根据GB/T 31270—2014《化学农药环境安全评价试验准则》^[19]中农药对蚤类的毒性等级划分标准,22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对大型蚤的急性毒性为剧毒。

表 3 22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对非靶标生物的毒性数据分析

供试生物	毒性终点	毒性终点值	95%置信限	毒性等级
斑马鱼	96 h-LC ₅₀	5.12 μg/L	0.507~8.74 μg/L	剧毒
大型蚤	48 h-EC ₅₀	7.75 μg/L	6.25~9.44 μg/L	剧毒
羊角月牙藻	72 h-ErC ₅₀	4.37 mg/L	3.44~5.77 mg/L	低毒
	72 h-EyC ₅₀	0.591 mg/L	0.454~0.746 mg/L	中毒
蜜蜂经口	48 h-LC ₅₀	0.044 8 μg/蜂	0.030 2~0.062 6 μg/蜂	高毒
家蚕	96 h-LC ₅₀	0.037 mg/L	0.032~0.042 0 mg/L	剧毒

注: ErC₅₀以生长率抑制率为毒性终点, EyC₅₀以生物量增长抑制率为毒性终点。

2.3.3 对羊角月牙藻的毒性

在对羊角月牙藻的生长抑制的72 h暴露期间,用生物显微镜对24、48 h和72 h的羊角月牙藻进行细胞计数,并在结束暴露时用显微镜观察细胞形态。空白对照组藻细胞生长状况良好,外观正常,未出现中毒症状,药剂处理组藻细胞受到一定程度的生长抑制,并出现细胞碎片的中毒症状。根据试验终点数据进行统计分析 & 毒性等级划分,22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对羊角月牙藻的急性毒性72 h-ErC₅₀值为4.37 mg/L; 72 h-EyC₅₀值为0.591 mg/L (表3),根据GB/T 31270—2014《化学农药环境安全评价试验准则》^[19]中农药对藻类的毒性等级划分标准,以生长率抑制率为毒性终点计,22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对羊角月牙藻的急性毒性为低毒;以生物量增长抑制率为毒性终点计,22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对羊角月牙藻的急性毒性为中毒。

2.3.4 对蜜蜂的毒性

在蜜蜂急性经口毒性试验的48 h给药期间,药剂处理组蜜蜂出现躺在笼内和垂死的异常行为,空白对照组蜜蜂无异常行为。根据试验终点数据进行统计分析 & 毒性等级划分,22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对蜜蜂的急性毒性48 h-LC₅₀值为0.044 8 μg/蜂 (表3),根据GB/T 31270—2014《化学农药环境安全评价试验准则》^[19]中农药对蜜蜂的毒性等级划分标准,22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对蜜蜂的急性毒性为高毒。

2.3.5 对家蚕急性毒性

在家蚕急性毒性试验的96 h给药期间,药剂处

理组家蚕出现甩头、晃头、扭曲挣扎、吐水、摄食减少或抗拒、全部死亡的异常行为,空白对照组蜜蜂无异常行为。根据各试验终点数据进行统计分析 & 毒性等级划分,22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对家蚕的急性毒性96 h-LC₅₀值为0.037 mg/L (表3),根据GB/T 31270—2014《化学农药环境安全评价试验准则》^[19]中农药对家蚕的毒性等级划分标准,22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对家蚕的急性毒性为剧毒。

2.4 初级风险评估

2.4.1 蜜蜂

根据表4的初级风险评估结果表明,22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对蜜蜂的风险商值RQ_{sp}为10.312 5,大于1,风险不可接受。另外22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂不属于昆虫生长调节剂,无需通过蜜蜂幼虫饲喂试验进行风险评估。

表4 22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对蜜蜂的风险商值

AR/(g·hm ⁻²)	LD ₅₀ /(μg·蜂 ⁻¹)	RQ _{sp}	结论
23.1	0.0448	10.312 5	风险不可接受

2.4.2 家蚕

家蚕在飘移场景下进行评估并计算单次施药条件下的预测暴露浓度(PEC),22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂单次喷雾施用0.023 1 kg/hm²,施药后计算供试最外围桑树上的预测暴露浓度(PECsa-fr)为2.01 mg/kg桑叶,次外围桑树上的预测暴露浓度(PECsa-sr)为0.12 mg a.i./kg桑叶 (表5)。最外围桑树场景下和次外围桑树场景下的风险商值RQ均大于1 (表6),风险不可接受。

表 5 22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂在飘移场景下对家蚕的初级暴露分析结果

AR/(kg·hm ⁻²)	施药次数	PDF _{tr} /%	PDF _{ss} /%	RUD _{ss} / (mg·kg ⁻¹ 或 kg·hm ⁻²)	DT ₅₀ /d	PHI/d	DF _{phi}	PEC _{ss-tr} / (mg·kg ⁻¹)	PEC _{ss-ss} / (mg·kg ⁻¹)
0.023 1	1	9.8*	0.6*	950*	10*	1*	0.933	2.01	0.12

注: *默认值,来源于NY/T 2882—2016《农药登记环境风险评估指南》第5部分: 家蚕^[20]。

表 6 对家蚕的风险商值

场景	PEC/(mg·kg ⁻¹)	LC ₅₀ /(mg·L ⁻¹)	LC ₅₀ -C/(mg·kg ⁻¹)	UF	PNEC/(mg·kg ⁻¹)	RQ
最外围桑叶(fr)	2.01	0.037	0.017	70	2.43 × 10 ⁻⁴	8 272
次外围桑叶(ss)	0.12					494

注: 初级效应分析中UF默认为70,来源于NY/T 2882—2016《农药登记环境风险评估指南》第5部分: 家蚕^[20]。

3 结果与讨论

本研究建立了基于液相色谱-串联质谱法测定曝气自来水和BG11培养基中高效氯氟氰菊酯和噻虫嗪的定性定量分析方法,本方法简单快捷、准确度和精密度好,能够满足对水生生物试验环境不同基质中此类农药同时测定的要求。在实验室环境条件下进行了22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对非靶标生物的急性毒性试验,并根据GB/T 31270—2014《化学农药环境安全评价试验准则》^[19]进行毒性等级划分。

22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对斑马鱼、大型蚤的急性毒性为“剧毒”,对水生生物鱼和蚤的危害比较大。据报道30%噻虫嗪悬浮剂对斑马鱼的毒性为微毒^[22],25%噻虫嗪水分散粒剂对斑马鱼和大型蚤的毒性均为低毒^[9],10%高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂、2.5%高效氯氟氰菊酯乳油和10%高效氯氟氰菊酯可湿性粉剂对斑马鱼的毒性均为剧毒^[23],8%高效氯氟氰菊酯微乳剂对斑马鱼、大型蚤的毒性分别为剧毒和中毒^[10],本研究22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对斑马鱼的毒性与报道的不同剂型和含量的高效氯氟氰菊酯的毒性效应一致。22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对大型蚤毒性效应为剧毒,远高于报道过的两类单剂的毒性,可能混配制剂的两个有效成分存在加和效应,或者制剂加工过程中使用了毒性较大的助剂所导致。毒性效应受到多种环境因子制约并与生物的种类有关,本研究仅是混配农药对非靶标生物毒性效应的初步研究,对于农药的多种有效成分联合使用后的效应机制,还有待进一步探讨。

基于生长率抑制率和生物量增长抑制率,22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对羊角月牙藻的毒

性分别为“低毒”和“中毒”,对藻类的危害相对较小。未见此类农药制剂对藻类的毒性报道,仅有原药的毒性数据报道,如96%高效氯氟氰菊酯原药对普通小球藻的毒性为低毒^[7],噻虫嗪原药对绿藻的毒性为低毒^[24],混配制剂与原药的毒性比较接近。

总体来说,除了对羊角月牙藻外,该混配制剂对其他水生生物的毒性都比较强,田间施用过程中应注意使用剂量、范围以及方法,还应尽量减少农药从施用区域迁移至邻近水体。

22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂对蜜蜂的急性毒性为高毒,对家蚕的急性毒性为剧毒,与其他研究报道一致^[9-10,25]。22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬浮剂用于小麦喷雾使用,其对蜜蜂和家蚕的风险均为不可接受。根据NY/T 2882—2016《农药登记环境风险评估指南》第4部分: 蜜蜂^[20]中的规定,由于对蜜蜂的风险不可接受,可选择在产品标签上标注在施药区域(周围)开花植物花期禁用以及施用农药三日前告知所在地及附近3 000 m以内的养蜂者。而根据NY/T 2882—2016《农药登记环境风险评估指南》第5部分: 家蚕^[24]中的规定,在飘移场景下,当初级风险评估显示不可接受时,首先考虑采用有效的风险降低措施,因此可选择在产品标签上标注在蚕室及桑园附近禁用,以及在桑田周围种植高大树木作为隔离带以减少飘移到桑田的农药量。

参考文献

[1] AUTERI D, ARENA M, BARMAZ S, et al. Neonicotinoids and bees: The case of the European regulatory risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2017, 579: 966-971.

[2] XU X, WANG X, YANG Y, et al. Neonicotinoids: mechanisms of systemic toxicity based on oxidative stress-mitochondrial damage [J]. Archives of Toxicology, 2022, 96(6): 1493-1520.

- [3] 潘莉璇,毛连纲,张兰,等.噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在土壤中的环境归趋及对非靶标生物的毒性效应研究进展[J].现代农药,2022,21(3):20-24.
- [4] EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance lambda-cyhalothrin[J/OL]. EFSA Journal, 2014, 12(5): 3677. DOI: 10.2903/j.efsa.2014.3677.
- [5] 王雅东,李彩霞,夏晓明,等.不同剂型高效氯氟氰菊酯对斑马鱼的急性毒性评价[J].安徽农业科学,2016,44(5):93-94;106.
- [6] 李华,李秀环,张大侠,等.不同剂型高效氯氟氰菊酯对大型溞的毒性效应[J].环境科学学报,2014,34(6):1615-1620.
- [7] 张宇,王萌,刘艳萍,等.高效氯氟氰菊酯对普通小球藻的毒性[J].农药,2011,50(2):125-127.
- [8] 顾宝根,王慧敏,陈隆智,等.高效氯氟氰菊酯在稻田使用后对水生生物的安全性研究[J].农药学报,2006,8(1):56-60.
- [9] 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.
- [10] 史梦竹,李建宇,傅建炜,等.8%高效氯氟氰菊酯微乳剂对环境生物的安全性评价[J].生物安全学报,2014,23(1):51-55.
- [11] 万宏剑,钱晓晓.2.5%高效氯氟氰菊酯微乳剂的高效液相色谱法测定[J].农药科学与管理,2007(4):9-10;8.
- [12] 陈玲珑,陈九星,马铭,等.气相色谱法测定茶叶及土壤中的高效氯氟氰菊酯残留量[J].色谱,2010,28(8):817-820.
- [13] 汝医,李慧冬,王文博,等.气相色谱法测定玉米中高效氯氟氰菊酯残留[J].农药,2008,47(12):893-895.
- [14] 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.
- [15] 陈国峰,刘峰,张晓波,等.气质联用法检测麦田中的噻虫嗪和高效氯氟氰菊酯残留[J].现代农药,2015,14(5):39-41.
- [16] 刘博静,范小振,王茜,等.22%噻虫嗪·高效氯氟氰菊酯悬乳剂气相色谱分析[J].农药,2017,56(2):116-118.
- [17] 农业农村部.《农药登记试验质量管理规范》[EB/OL]. (2022-02-16) [2022-10-12]. http://www.moa.gov.cn/xw/bmdt/202202/t20220216_6388835.htm
- [18] OECD. OECD guidelines for the testing of chemicals[S]. Paris: OECD, 1992.
- [19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 31270—2014 化学农药环境安全评价试验准则[S]. 北京:中国标准出版社,2014.
- [20] 中华人民共和国农业部. NY/T 2882—2016 农药登记环境风险评估指南[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [21] 中华人民共和国农业部. NY/T 3151—2017 农药登记 土壤和水中化学农药分析方法建立和验证指南[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [22] 杨莉莉. 六种不同剂型的噻虫嗪对斑马鱼急性毒性研究[J]. 科技资讯,2018,16(16):228-230;235.
- [23] 王雅东,李彩霞,夏晓明. 不同剂型高效氯氟氰菊酯对斑马鱼的急性毒性评价[J]. 安徽农业科学,2016,44(5):93-94;106.
- [24] 马克比恩. 农药手册(原著第16版)[M]. 北京:化学工业出版社,1996:308-319.
- [25] 王星懿,郭禧倩,王升飞,等. 拟除虫菊酯类化合物高效氯氟氰菊酯对家蚕的毒性评估[J]. 蚕桑通报,2021,52(3):18-21.

(责任编辑:金兰)

(上接第48页)

挡板上,顺挡板下流,造成交界处药量过大产生的药害。

3.4 加强复合种植安全使用技术指导与培训

各地要把大豆玉米复合种植杂草防治技术作为培训内容的重点,特别是除草剂安全使用注意事项,制作成防治技术短视频进行宣传指导,稳步提高药剂防效,减少可能产生的药害。通过广播、电视、报纸、微信以及明白纸等多种形式,积极宣传大豆玉米带状复合种植田杂草防治最新成果,提高关键技术到位率和覆盖面。

参考文献

- [1] 中华人民共和国农业农村部. 农业农村部关于印发《“十四五”全国种植业发展规划》的通知[EB/OL]. (2021-12-29) [2023-09-01]. https://www.moa.gov.cn/govpublic/ZZYGLS/202201/t20220113_6386808.htm.
- [2] 赵建华,孙建好,陈亮之,等. 玉/豆间作产量优势中补偿效应和选择效应的角色[J]. 作物学报,2022,48(10):2588-2596.
- [3] 胡吕良,汤灏军,鄢亮哲,等. 湖北省大豆玉米带状复合种植模式

玉米品种筛选[J]. 中国农技推广,2023,39(6):35-37.

- [4] 吴欣,李相涛,张冬菊,等. 大豆-玉米间作种植模式效应分析[J]. 陕西农业科学,2022,68(3):85-88.
- [5] 罗艳,赵健,段晓红,等. 玉米-大豆带状复合种植模式研究初报[J]. 宁夏农林科技,2020,61(12):1-3.
- [6] 全国农业技术推广网. 全国农技中心关于印发大豆玉米带状复合种植病虫害防治技术指导意见的通知[EB/OL]. (2022-02-15) [2023-09-03]. <https://www.natesc.org.cn/News/des?id=55d7326d-5428-4479-b2b5-0c5e015d20c0&kind=TZGG&Category=%E9%80%9A%E7%9F%A5%E5%85%AC%E5%91%8A&CategoryId=7685b99e-45ee-4f73-9b02-2752fe83ab65>.
- [7] 全国农业技术推广网. 全国农技中心关于印发《2023年大豆玉米带状复合种植除草剂使用技术指导意见》的通知[EB/OL]. (2023-03-24) [2023-09-03]. <https://www.natesc.org.cn/News/des?id=98981465-4e09-456b-aaf1-d6181e10e122&kind=TZGG&Category=%E9%80%9A%E7%9F%A5%E5%85%AC%E5%91%8A&CategoryId=1a798d4b-52c1-43fa-9936-03caebdf9b11>.
- [8] 中华人民共和国农业农村部农药检定所. 农药登记数据[EB/OL]. (2022-02-15) [2023-09-04]. <http://www.chinapesticide.org.cn/zw/bdata-Center>.

(责任编辑:高蕾)