

◆ 残留与环境 ◆

噻虫啉防治松材线虫病在森林水源中的残留分析

刘超, 关政昊, 郭瑞, 吕春鹤, 冯智慧, 唐健, 程相称*

(国家林业和草原局生物灾害防控中心, 林草有害生物监测预警国家林业和草原局重点实验室, 沈阳 110034)

摘要:选取松材线虫病航空喷雾防治的森林水源为调查样本, 采用液相色谱质谱联用仪检测噻虫啉在森林水源中的残留情况。结果表明: 第1次航空喷雾防治后, 抚顺、辽阳、铁岭森林水源中噻虫啉残留量均低于0.05 $\mu\text{g/L}$; 第3次航空喷雾防治后, 辽阳、铁岭两地森林水源中噻虫啉残留量低于0.05 $\mu\text{g/L}$, 抚顺森林水源中噻虫啉残留量为0.32~0.35 $\mu\text{g/L}$ 。本研究中检测的森林水源中噻虫啉残留量均低于0.5 $\mu\text{g/L}$, 较滴滴涕、对硫磷、氯氟菊酯等残留标准, 残留风险较低。

关键词:噻虫啉; 松材线虫病; 森林水源; 农药残留

中图分类号: TQ 450.2⁺63 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2025.03.011

Residual analysis of thiacloprid in controlling pine wilt disease in forest water

LIU Chao, GUAN Zhenghao, GUO Rui, LV Chunhe, FENG Zhihui, TANG Jian, CHENG Xiangchen*

(Key Laboratory of National Forestry and Grassland Administration on Forest and Grassland Pest Monitoring and Warning, Center for Biological Disaster Prevention and Control, National Forestry and Grassland Administration, Shenyang 110034, China)

Abstract: In this study, the forest water source for pine wilt disease control by aerial spray was selected as the investigation sample. And the residues of thiacloprid in the forest water source were quantitatively detected by liquid chromatography-mass spectrometry. The results showed that after the first spraying, the residual levels of thiacloprid in forest water sources in Fushun, Liaoyang, Tieling were all below 0.05 $\mu\text{g/L}$. After the third spraying, the residues of thiacloprid in Liaoyang and Tieling were lower than 0.05 $\mu\text{g/L}$, the residues of thiacloprid in Fushun were 0.32-0.35 $\mu\text{g/L}$. The residual levels of thiacloprid in the forest water source tested in this study were all below 0.5 $\mu\text{g/L}$, compared to the residual standards such as DDT, parathion, and cypermethrin, the residual risk was low.

Key words: thiacloprid; pine wilt disease; forest water; pesticide residue

松材线虫病是我国危害最为严重的森林病害, 造成了巨大的经济损失和生态灾难, 严重威胁着我国生态安全^[1-2]。在松材线虫病防治中, 航空喷雾防治媒介昆虫作为重要的辅助手段, 在一定程度上阻止了松材线虫病的扩散蔓延^[3-5]。噻虫啉为新烟碱类杀虫剂, 具有良好的速效性、渗透性, 且对水生生物安全, 被广泛用于松材线虫病媒介昆虫的防治。近年来, 我国每年有2 000多吨药剂用于松材线虫病媒介昆虫防治, 其中噻虫啉年使用量超过1 000吨, 占松材线虫病防治用药的50%以上^[6]。近些年的多项研

究发现, 新烟碱类杀虫剂不仅引发了“蜂群崩溃综合症”, 对蜜蜂等授粉昆虫造成严重影响, 还对哺乳动物产生毒害作用, 影响了整个生态系统^[6-9]。

在松材线虫病媒介害虫药剂防治研究中, 多关注于防效, 对药剂使用的残留风险研究相对较少。Metcalf^[10]研究发现, 从施药器械喷施的农药只有25%~50%沉积到作物叶片上, 不足1%的药剂沉积到靶标害虫上, 真正发挥作用的药剂只占0.03%。噻虫啉作为新烟碱类杀虫剂中使用量较大的品种之一, 当喷施在作物上时, 药剂的80%~98.4%将残留

收稿日期: 2024-09-03

基金项目: 国家林业和草原局重大应急科技项目(ZD202001-06)

作者简介: 刘超(1989—), 男, 湖北当阳人, 硕士, 工程师, 主要从事林草有害生物防控试验示范及技术研究工作。E-mail: 545233833@qq.com

通信作者: 程相称(1986—), 男, 山东济宁人, 硕士, 高级工程师, 主要从事林草有害生物防治管理工作。E-mail: chengxiangchen1986@163.com

在环境中^[11-12]。航空喷雾方式为现阶段主要施药方式之一,具有作业效率高,不受森林地形因素限制等特点,但同时存在施药面广、安全风险大的突出问题。本研究通过选取松材线虫病航空喷雾防治的森林水源为调查样本,采用液相色谱-三重四级杆质谱联用仪,外标法定量测定噻虫啉在森林水源中的残留情况,并对照相关标准对噻虫啉残留量进行风险分析,以期对松材线虫病药剂防治、森林生物多样性保护和森林可持续发展提供基础理论依据。

1 材料与方 法

1.1 试剂与材料

噻虫啉标准品(质量分数>99.8%);乙腈、甲醇(色谱纯),上海星可高纯溶剂有限公司;NaCl(分析纯),重庆万盛川东化工有限公司。

1.2 仪器设备

液相色谱仪Shimadzu LC-30AD,配备自动进样器(型号为SIL-30AC)、控温箱(型号为CTO-30A),日本岛津公司;质谱仪AB SCIEXQTRAP 6500,配备ESI离子源,三重四级杆复合线性离子阱液质联用仪,美国AB公司;CL31/CL31R多用途离心机,美国Thermo Fisher公司;有机相针式过滤器(0.22 μm),上海安谱科学仪器有限公司。

1.3 样品前处理

准确吸取匀质化样品10 mL,加入10 mL乙腈,涡旋1 min,1 000 r/min垂直振荡提取15 min;再加入3 g NaCl,垂直振荡1 min,8 000 r/min离心5 min,取1 mL上清液过膜后上机。

1.4 仪器条件

色谱柱HSS T3(100 mm×2.1 mm,1.8 μm);柱

温:40℃;进样量:5 μL;流动相A:0.5%甲酸水溶液;流动相B:乙腈;流速:0.4 mL/min。梯度洗脱条件:甲酸水溶液、乙腈起始体积比为90:10;0~3.5 min,两者体积比为70:30;3.5~4.5 min,体积比为10:90;4.5~5.6 min,两者体积比恢复为90:10。

离子条件:ESI;扫描方式:MRM模式;气帘气(CUR):0.28 MPa;碰撞气(CAD):中等;离子化电压(IS):+5 500 V;离子源温度:550℃;喷雾气(GS1):0.28 MPa;辅助加热气(GS2):0.28 MPa。噻虫啉母离子为253.1,子离子为126.1和99.1,用子离子126.1进行定量。

1.5 结果计算

试样中噻虫啉残留物的质量分数 w (mg/kg)按公式(1)计算。

$$w = \frac{\rho \cdot V_0}{m} \quad (1)$$

式中: ρ —样液中噻虫啉残留物测得的质量浓度,mg/L; V_0 —样品提取体积,mL; m —试样质量,g。

1.6 航空喷雾防治情况

航空器:贝尔407;防治用药:2.0%噻虫啉微囊悬浮剂(江西天人生态股份有限公司、山东贵合生物科技有限公司);施药量:6 L/hm²。

1.7 取样时间及地点

航空喷雾防治松材线虫病媒介昆虫试验分别在抚顺市东洲区哈达镇、辽阳市灯塔市鸡冠乡、铁岭市白旗寨满族乡进行。取样时间分别为第1次施药后2周左右、第3次施药后2个月左右。在取样过程中,尽量选取航空喷雾防治林地边缘的水沟或水坑进行取样,每个取样地点取样数量不低于4个,取样时间及地点见表1。

表1 施药时间与取样时间

采样地点	施药时间			第1次采样		第2次采样	
	第1次	第2次	第3次	时间	数量/个	时间	数量/个
抚顺	5月15日	6月11日	7月14日	6月2日	5	9月1日	6
辽阳	5月15日	6月15日	7月15日	6月10日	4	9月15日	5
铁岭	5月20日	6月20日	7月20日	6月13日	4	9月15日	4

2 结果与分析

2.1 方法验证评价

2.1.1 标准曲线

用甲醇配制质量浓度为100、50、25、10、5、1、0.5、0.1、0.05 μg/L的溶剂标样溶液,在上述色谱条

件下进行测定。以目标物标样溶液响应值(峰面积)为纵坐标,标样溶液质量浓度为横坐标,绘制标准工作曲线。噻虫啉的甲醇溶液标准曲线方程为 $y=242\ 259x+239\ 940$, $R^2=0.996$,线性关系良好,标准曲线方程见图1。50 μg/L噻虫啉水基质标准品离子色谱图见图2(EIC),样品检测图谱见图3(部分)。

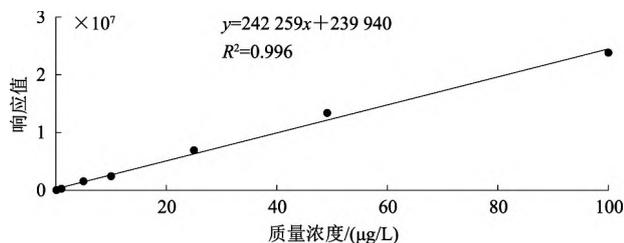


图1 标准工作曲线图

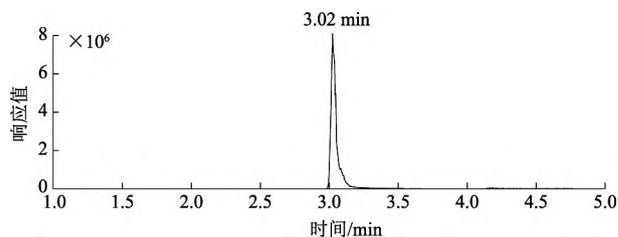


图2 50 μg/L 噻虫啉水基质标样溶液离子色谱图

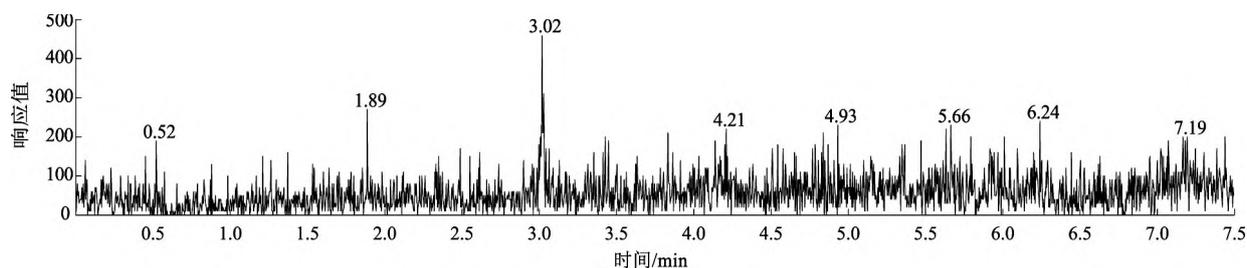


图3 样品检测图谱

2.1.2 准确度和精密度

在空白水基质中各添加5个水平(0.05~50 μg/L)的噻虫啉标样溶液,每个添加水平均重复5次,用上述分析方法测定回收率。在0.05 μg/L添加水平下,噻虫啉在空白水基质中的回收率为100.0%~108.3%,相对标准偏差(RSD)为2.9%;在0.1 μg/L添加水平下,噻虫啉在空白水基质中的回收率为119.6%~

125.9%,相对标准偏差为2.4%;在1 μg/L添加水平下,噻虫啉在空白水基质中的回收率为98.2%~105.9%,相对标准偏差为3.8%;在10 μg/L添加水平下,噻虫啉在空白水基质中的回收率为100.0%~108.4%,相对标准偏差为3.3%;在50 μg/L添加水平下,噻虫啉在空白水基质中的回收率为104.9%~107.7%,相对标准偏差为1.1%。结果见表2。

表2 添加回收率试验结果

化合物	添加水平/ (μg/L)	回收率/%					平均值/%	RSD/%
		1	2	3	4	5		
噻虫啉	0.05	103.4	108.3	102.3	100.0	102.9	103.4	2.9
	0.10	125.9	119.6	125.2	120.6	120.9	122.4	2.4
	1.00	98.2	105.1	105.8	98.8	105.9	102.8	3.8
	10.00	104.6	108.4	100.0	101.0	105.2	103.9	3.3
	50.00	106.3	104.9	107.7	105.0	105.5	105.9	1.1

由添加回收率试验结果可知,在上述分析条件下,噻虫啉在空白水基质中的定量限为0.05 μg/L,保留时间在3.02 min左右。

2.1.3 方法验证结论

采用乙腈振荡提取结合超高效液相色谱-串联质谱技术,建立了空白水基质中噻虫啉残留分析方法。样品经乙腈提取、离心后进样分析,正离子扫描、多反应监测模式下,基质匹配标样溶液定量分析。结果表明,噻虫啉在0.05~100 μg/L质量浓度范围内,以标样溶液检测峰面积为纵坐标,标样溶液质量浓度为横坐标,绘制标准工作曲线,其相关系数为0.996,线性关系良好。方法的平均回收率为

102.8%~122.4%,相对标准偏差为1.1%~3.8%,定量限为0.05 μg/L。方法满足《农作物中农药残留试验准则》(NY/T 788—2018)对残留检测方法的要求,适合农作物、林业作物及环境水样中噻虫啉残留的检测。

2.2 森林水源中噻虫啉残留量

在航空喷雾防治森林松材线虫病媒介害虫的区域内,水源中噻虫啉残留情况见表3。

在抚顺、辽阳、铁岭3个地点,第1次取样检测结果均低于0.05 μg/L;第2次取样结果显示,辽阳、铁岭水样中噻虫啉残留量低于0.05 μg/L,抚顺水样中噻虫啉残留量在0.32~0.35 μg/L。

表3 噻虫啉在不同地点森林水源中的残留量

采样地点	采样	样品残留量/($\mu\text{g/L}$)					
		1	2	3	4	5	6
抚顺	第1次	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
	第2次	0.35	0.33	0.32	0.34	0.33	0.33
辽阳	第1次	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
	第2次	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
铁岭	第1次	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
	第2次	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		

3 结论与讨论

航空喷雾防治森林松材线虫病时,部分药剂沉积在树叶、树干上被松树吸收,部分药剂直接接触媒介昆虫,得到有效利用,其他药剂则残留在土壤、水源、植物表面等环境中。噻虫啉等新烟碱类杀虫剂具有较高的水溶性及较低的挥发性,易进入地表水和地下水,对水体环境造成较大风险^[13]。取样地区航空喷雾噻虫啉的施药量为 6 L/hm^2 ,用药后,正值当地雨季,降雨频繁,环境中残留的噻虫啉受到雨水冲刷,在森林水源中检测出其残留的概率增加。铁岭、辽阳两地第2次采样检测结果显示,水源中噻虫啉残留量均低于 $0.05\text{ }\mu\text{g/L}$,但抚顺第3次防治后森林水源中噻虫啉残留量为 $0.32\sim 0.35\text{ }\mu\text{g/L}$,可能是噻虫啉在水中较稳定,不易降解所致。连续3次施药后,森林水源中噻虫啉不断累积,其残留量增加。在松材线虫病航空喷雾防治中,媒介昆虫由于羽化期较长,为保证防治效果,一般会在媒介昆虫羽化期内进行多次施药,这也导致了噻虫啉残留风险的增加。因此,在防治作业中还应控制施药量,做到精准施药、均匀施药、不过量施药,减少松材线虫病药剂防治中的农药残留及其风险。

由于新烟碱类杀虫剂在农业生产中的广泛应用,以及其对蜜蜂和哺乳动物带来的严重影响,目前对新烟碱类杀虫剂的残留研究正在逐步深入。有研究表明,81%地表水样品中新烟碱类杀虫剂的残留量超过 $0.2\text{ }\mu\text{g/L}$,74%地表水样品中新烟碱类杀虫剂的平均残留量超过 $0.035\text{ }\mu\text{g/L}$ ^[14]。我国将近90%的饮用水水样中检出新烟碱类杀虫剂代谢物,38个城市自来水中检出至少1种新烟碱类杀虫剂,其中噻虫啉质量浓度(中位数)为 0.38 ng/L ^[15-16]。本次研究的森林水源中噻虫啉残留量普遍低于 $0.5\text{ }\mu\text{g/L}$,仅抚顺地区残留量为 $0.32\sim 0.35\text{ }\mu\text{g/L}$,低于国家标准《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中滴滴涕 $1\text{ }\mu\text{g/L}$ 、对硫磷 $3\text{ }\mu\text{g/L}$ 、溴氰菊酯 $20\text{ }\mu\text{g/L}$ 、敌敌畏 $50\text{ }\mu\text{g/L}$ 、敌

百虫 $50\text{ }\mu\text{g/L}$ 等农药的标准限值,残留风险较低。新烟碱类杀虫剂及其代谢物检测尚未纳入我国现行的生活饮用水水质标准,鉴于噻虫啉易通过氧化或光解产生毒性更强的代谢产物,应对噻虫啉等新烟碱类杀虫剂的风险进行重新评估,尽快制定噻虫啉在水体中的检测方法和最大残留限量,进一步严格管控噻虫啉的残留风险^[9]。

致谢:感谢辽宁省林业有害生物防治检疫站屈年华科长对研究开展的帮助和支持!同时对协助完成取样工作的抚顺市哈达林场崔福军、铁岭县白旗寨满族乡林业站尹百柱、灯塔市自然资源事务服务中心李志表示感谢!

参考文献

- [1] 理永霞,王璇,刘振凯,等.松材线虫致病机理研究进展[J].中国森林病虫,2022,41(3):11-20.
- [2] 孙薇,周立峰,陈静,等.松材线虫基础生物学研究进展[J].中国森林病虫,2022,41(3):38-44.
- [3] 邓培雄.飞机喷洒噻虫啉防治松墨天牛效果评价[J].河北林业科技,2016(5):14-16.
- [4] 王辉,仇慧娟,徐俊,等.噻虫啉飞机喷雾防治松褐天牛现状与应用展望[J].世界林业研究,2019,32(5):34-40.
- [5] 冯智慧,吕春鹤,白鸿岩,等.我国松材线虫病防治用药情况分析[J].中国森林病虫,2022,41(4):24-29.
- [6] KIMURA-KURODA J, KOMUTA Y, KURODA Y, et al. Nicotine-like effects of the neonicotinoid insecticides acetamiprid and imidacloprid on cerebellar neurons from neonatal rats[J]. Plos One, 2012, 7(2): e32432.
- [7] COX-FOSTER D L, CONLAN S, HOLMES E C, et al. A metagenomic survey of microbes in honey bee colony collapse disorder[J]. Science, 2007, 318(5848): 283-287.
- [8] HALLMANN C A, FOPPEN R P B, TURNHOUT C A, et al. Declines in insectivorous birds are associated with high neonicotinoid concentrations[J]. Nature, 2014, 511(7509): 341-343.
- [9] 罗佳,周晓龙.新烟碱类农药在水环境系统中污染现状和检测技

(下转第87页)

3 结论与讨论

锈病是对谷子生产危害较为严重的真菌性病害,目前田间防治仍以化学药剂为主,筛选防治谷子锈病高效、安全的药剂是提高农药利用率、增强防效的有效措施。通过药剂药效对比试验与优选药剂剂量筛选试验相结合的方法,筛选出适宜黑龙江地区使用、对谷子锈病具有较好防效的杀菌剂产品及使用剂量。

6种供试杀菌剂在推荐剂量下均对谷子安全,且均对谷子锈病有一定的防治效果,其中25%啞菌酯悬浮剂和43%戊唑醇悬浮剂在推荐剂量下对谷子锈病具有较好的防效,均在80%以上,显著优于其他药剂。在针对这2种药剂进行的后续剂量试验发现,随着施用剂量增加,防治效果呈下降趋势。从2年试验结果可以看出,25%啞菌酯悬浮剂和43%戊唑醇悬浮剂在推荐剂量下对谷子锈病的防治效果有所差异,整体表现为2023年的防效低于2022年的防效,这可能是不同年份间气候条件不同,谷子锈病的病情指数不同造成的。

刘金荣等^[11]研究表明,70%代森锰锌可湿性粉剂在1 800 g/hm²剂量下对谷子锈病的防治效果为77%,而本研究中80%代森锰锌可湿性粉剂在2 000 g/hm²剂量下对谷子锈病的防治效果为47.2%~54.5%。原因可能是年代相差较远,谷锈菌生理小种早已发生变化,亦或是参试谷子品种不同及气候条件造成的研究结果差异。

本研究中,25%啞菌酯悬浮剂和43%戊唑醇悬浮剂不同剂量处理间穗粒重和产量存在显著性差异,进一步分析可以发现,不同处理的病情指数不

同,穗粒数也不同。总体来看,25%啞菌酯悬浮剂800 g/hm²处理对谷子锈病的防治效果最好,且产量较高;25%啞菌酯悬浮剂1 200 g/hm²和43%戊唑醇悬浮剂200 g/hm²施用效果次之。研究结果对谷子锈病防治具有很好的科学参考价值。由于本研究中所选用的杀菌剂均未在谷子上获得登记,谷子施用后的农药残留等问题有待进一步研究。

参考文献

- [1] 李荫梅. 谷子育种学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997.
- [2] 李顺国, 刘斐, 刘猛, 等. 近期中国谷子高粱产业发展形势与未来趋势[J]. 农业展望, 2018, 14(10): 37-40.
- [3] 张婷, 师志刚, 王根平, 等. 华北夏谷区2001—2015年谷子育种变化[J]. 中国农业科学, 2017, 50(23): 4475-4489.
- [4] 袁宏安, 杨清华, 闫伟, 等. 施氮量与留苗密度对春谷农艺性状及产量的影响[J]. 作物杂志, 2015(4): 138-141.
- [5] 赵立强, 潘文嘉, 马继芳, 等. 一个谷子新抗锈基因的AFLP标记[J]. 中国农业科学, 2010, 43(21): 4349-4355.
- [6] 刘劲哲, 董亚南, 韩燕丽, 等. 谷子锈病和白发病防治研究[J]. 云南农业科技, 2018(3): 43-49.
- [7] 董立, 王新栋, 石爱丽, 等. 谷子主要生产品种抗锈性鉴定研究[J]. 河北农业科学, 2012, 16(8): 1-4.
- [8] 宋中强, 郭海芳, 张光. 安阳市谷子田主要病害的发生与防治[J]. 农业科技通讯, 2011(10): 144-145.
- [9] 农业部农药检定所. 农药田间药效试验准则(一)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [10] 河北省质量技术监督局. 谷子抗病虫性鉴定技术规程 第1部分 谷锈病: DB13/T 2338.1—2016[S/OL]. [2024-08-02]. <https://std.samr.gov.cn/db/search/stdDBDetailed?id=91D99E4D43A52E24E-05397BE0A0A3A10>.
- [11] 刘金荣, 胡素兰, 徐淑霞, 等. 谷子锈病发病规律及其防治[J]. 河南科技, 1992(7): 12.
- [12] MORRISSEY C A, MINEAU P, DEVRIES J H, et al. Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: a review[J]. Environment International, 2015, 74: 291-303.
- [13] ZHANG T, SONG S M, BAI X Y, et al. A pilot nationwide baseline survey on the concentrations of neonicotinoid insecticides in tap water from China: implication for human exposure[J]. Environmental Pollution, 2021, 291: 118117.
- [14] WAN Y J, WANG Y, XIA W, et al. Neonicotinoids in raw, finished, and tap water from Wuhan, Central China: assessment of human exposure potential[J]. Science of the Total Environment, 2019, 675: 513-519.

(编辑:顾林玲)

(编辑:顾林玲)

(上接第72页)

术的研究进展[J]. 职业与健康, 2023, 39(21): 3019-3024.

[10] METCALF P L. Changing role of insecticide in crop proteion[J]. Annual Review of Entomology, 1980, 25(1): 219-256.

[11] BEKETOV M A, LIESS M. Acute and delayed effects of the neonicotinoid insecticide thiacloprid on seven freshwater arthropods[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(2): 461-470.

[12] SUR R, STORK A. Uptake, translocation and metabolism of imidacloprid in plants[J]. Bulletin of Insectology, 2003, 56(1): 35-40.

[13] 陈凯颖. 噻虫啉在土壤和水环境中的降解研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.