

◆ 综述与专论 ◆

唑螨酯的毒性及研究进展

田莹^{1,2}, 谢德芳^{1,2,3*}, 阳辛凤^{2,3}, 王素茹^{2,3}

(1. 华中农业大学 食品科学技术学院, 武汉 430070; 2. 中国热带农业科学院分析测试中心, 海口 571101; 3. 海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室, 海口 571101)

摘要: 唑螨酯是一种高效、广谱、非内吸性的苯氧基吡唑类杀螨剂, 广泛用于果蔬害螨防治。但近年来因为不合理使用导致残留及安全性问题。笔者综述了唑螨酯的应用、残留、代谢降解及毒性研究进展, 以期对后续研究提供参考。

关键词: 唑螨酯; 残留; 代谢降解; 毒性

中图分类号: S 482.5+2 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2021.02.003

Toxicity and Research Progress of Fenpyroximate

TIAN Ying^{1,2}, XIE Defang^{1,2,3*}, YANG Xinfeng^{2,3}, WANG Suru^{2,3}

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. Analysis and Testing center, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China; 3. Hainan Provincial Key Laboratory of Quality and Safety for Tropical Fruits and Vegetables, haikou 571101, China)

Abstract: Fenpyroximate is an effective, broad-spectrum, non-systemic phenoxypyrazole acaricide. It is widely used in the control of harmful mite in fruits and vegetables. However, in recent years, people's unreasonable use of fenpyroximate has also led to residual and safety problems. In this paper, the application, residue, metabolic degradation and toxicity of fenpyroximate were reviewed in order to provide reference for the follow-up studies.

Key words: fenpyroximate; residue; metabolic degradation; toxicity

唑螨酯别名霸螨灵, 是1985年日本农药株式会社研发并投入使用的一种高效、广谱、非内吸的苯氧基吡唑类杀螨剂。作为触杀性农药, 唑螨酯可以选择性抑制螨虫体内细胞线粒体泛醌过氧化物酶的作用, 阻断线粒体氧化呼吸链, 减少ATP(腺苷三磷酸)生成, 迫使螨虫死亡^[1-3]。唑螨酯对幼螨致死率高于成螨, 且可以使雌性成螨绝育, 阻止叶螨大面积爆发。1995年农药残留联合专家会议(JMPR)评估报告中, 唑螨酯每日允许摄入量(ADI)值为0~0.01 mg/kg bw, 在2007年报告急性参考剂量(ARfD)值为0.02 mg/kg。

1 唑螨酯的应用

早期人类长期单一使用化学药剂对农林害虫

进行的粗犷防治办法使得害螨问题越来越突出。害螨的个体小、繁殖快、适应性强、突变率高, 易产生抗药性。截至目前, 我国登记的杀螨剂信息共计1 077条, 其中单剂755条, 混剂322条, 有效成分43种。现在农林防治害螨多使用混剂, 主要选择与生物源农药阿维菌素或者与乙螨唑、四螨嗪等螨类生长抑制剂进行复配使用, 又或者是与矿物油进行复配, 而这几种药剂之间也常进行交叉复配使用^[4]。在常用的几种杀螨/杀虫剂中, 唑螨酯登记信息共66条, 最新的有效期至2025年6月。

唑螨酯持效期长, 一次施药后药效可以达30 d以上, 且与其他药剂无交互抗性^[5-6], 常与其他杀螨剂混合使用。唑螨酯在我国通常用于柑橘、苹果、梨等果树上红叶螨、全爪叶螨和其他植食性螨类的防

收稿日期: 2020-12-03

基金项目: “一带一路”热带项目资金资助(BARTP-12-2020); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金(No.1630082017005)

作者简介: 田莹(1993—)女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 研究方向为农产品质量安全研究。E-mail: Tianxiaoying0915@163.com

通信作者: 谢德芳(1966—)男, 海南海口人, 学士, 副研究员, 主要从事农药残留分析研究。E-mail: xdefang1@163.com

治,对十字花科类蔬菜上常见的小菜蛾、斜纹夜蛾等害虫及白粉病、霜霉病等病害亦有良好的防治作用^[7-8]。陈海珍^[9]以5%唑螨酯悬浮液在柑橘落花期、柑橘红蜘蛛低龄若虫期进行施药,结果表明,在悬浮剂使用剂量1 500~1 000倍液20 d后杀螨效果能达到89.56%~93.80%,且使用安全性较好。刘万锋等^[10]通过综合几种杀螨剂对苹果叶螨的杀灭效果研究得出,唑螨酯用药2 d后的杀螨效果可以达到90.35%,对幼螨的杀灭效果尤其显著。

2 唑螨酯的残留问题

农业上施用的唑螨酯,直接或间接地进入土壤甚至地下水,造成环境污染。王素茹等^[11]利用高效液相色谱法对海南田间条件下的柑橘及土壤进行唑螨酯的消解动态与残留分析研究。结果表明,于收获期末在柑橘中检测到唑螨酯残留,土壤中距末次施药14、21 d有少量残留,残留量在0.08~0.43 mg/kg。作为非内吸性农药,唑螨酯施药后沉积于作物上的农药不会产生植株内吸传导,而是经雨水淋洗迁移、化学分解及生物稀释等途径,在作物当中残留量会逐渐减少。测定农药在作物中的残留半衰期,可以反映农药的降解速率。刘英^[12]通过固相萃取-液相色谱-串联质谱法对芹菜中唑螨酯进行残留分析,在1倍推荐剂量下唑螨酯在芹菜根、茎、叶、植株中的半衰期分别为10.05、4.15、4.81、4.42 d。段亚玲等^[13]通过对水稻土、石灰土、黄壤3种不同土壤中唑螨酯的降解进行分析研究,得出唑螨酯在3种土壤中降解周期均超过30 d,降解缓慢。

目前,我国规定柑橘和苹果中唑螨酯的最大残留限量分别为0.2 mg/kg和0.3 mg/kg。2020年6月,美国环保署修订了唑螨酯在除香蕉外的果皮光滑不可食用的热带及亚热带大中型水果中为0.6 mg/kg。2020年8月,加拿大卫生部发布通知,对唑螨酯在柑橘油中的最大残留限量从2016年的10 mg/kg调整为15 mg/kg,柑橘中的最大残留限量也从0.5 mg/kg调整为1.0 mg/kg,放宽了唑螨酯在柑橘上的残留标准。

化学农药尤其是有机合成农药的使用一直是我国农作物生产中的重要环节,农药对生物及环境的长期危害作用主要是由于部分农药难降解,残留周期过长,在环境中发生多种途径迁移,造成污染。

3 唑螨酯的降解

唑螨酯在环境中的降解主要是水解、光降解、生物降解。

3.1 唑螨酯的水解

唑螨酯在水中的降解速率受水的温度和pH等条件的影响。唐美珍^[14]通过在同等条件下改变温度、pH等条件探究唑螨酯的水解过程,温度设定为5、25、45℃,pH值选择4、7、10。结果发现相同pH条件下,唑螨酯的降解速度随温度的升高而加快;相同温度下,唑螨酯的降解速度随pH值的增大而减慢。尤其是在低温条件下,唑螨酯的降解速度受pH值的影响更大:当温度为5℃时,pH=4,半衰期为5.0 d;pH=7,半衰期为7.8 d;pH=10,半衰期为10.7 d。

3.2 唑螨酯的光降解

农药的光降解根据发生途径可以分为直接光解和间接光解。直接光解通常指农药直接吸收光子,光能量使农药自身某些结构发生改变,进而产生化学反应而降解;间接光解环境中的某些物质可以吸收光能,农药再借助这些物质通过能量转移发生光化学变化^[15],达到降解的目的。赵亚洲等^[16]利用人工氙灯模拟光源,在4 000 lx光照强度下唑螨酯的光解速度随初始浓度的增大而减缓,在完全避光的黑暗条件下为3.2%,几乎不降解;在同一条件下,8 000 lx光照条件下的唑螨酯比4 000 lx光照条件下降解速率快,证明光照强度大,光能量使唑螨酯的自身结构被破坏,发生降解。添加表面活性剂(SDBS)后,随着添加的质量浓度增大,对唑螨酯的降解影响逐渐减小,说明唑螨酯光解主要是采取直接光解,降解速率受光强的影响更大。

3.3 唑螨酯的生物降解

唑螨酯进入机体后会进行一系列的代谢降解,在粮农/世卫组织农药残留联合专家会议(JMPR)的评估中确定唑螨酯的代谢产物主要有25种。

3.3.1 唑螨酯在动物中的代谢

唑螨酯进入动物体内后参与动物机体活动,1995年JMPR报告中唑螨酯[吡唑-C14]动物标记实验,结果分析表明,以2 mg/kg bw剂量喂养的大鼠体内放射性物质很快就会排泄掉,7 d后70%~85%的唑螨酯通过粪便排出,12%~18%通过尿液排出。通过对大鼠组织进行测定,7 d后雄性大鼠和雌性大鼠脂肪中残留量分别为0.025 μ g/g和0.011 μ g/g,唑螨酯当量,肝脏中的残留量均为0.003 μ g/g,其他组织中则未检测到药物残留。通过多次给药未标记的化合物,然后以2 mg/kg的剂量给药的大鼠处理后也得到了类似的结果。一次给药400 mg/kg bw的大鼠在168 h后75%~77%的药物通过粪便排出,11%~12%通过尿液排出,其组织中残留量相对较低,胃肠

道部分则显示出较高的放射性,达到剂量的1%~4%,根据实验推测400 mg/kg bw的剂量下胃肠道排泄药物的速度减慢可能是由于啉螨酯的毒性作用。

通过对代谢物进一步分析,尿液中重要代谢产物是H(1,3-二甲基-5-苯氧基吡唑-4-羧酸)和S(4-氰基-1-甲基-5-苯氧基吡唑-3-羧酸(M-21))。实验发现在粪便中存留很多未降解的啉螨酯,代谢物则主要是C((E)-(1,3-二甲基-5-苯氧基吡唑-4-亚甲基氨基氧基)-对甲苯酸)和T((E)-2-[4-(1,3-二甲基-5-苯氧基吡唑-4-基亚甲基-氨基氧基) 苯甲酰氧基]-2-甲基丙酸(M-22))。研究人员后来用[苜基-C14]啉螨酯进行类似的实验,观察到相似的排泄模式及组织分布情况,其主要代谢产物为对苯二甲酸(R),且粪便中存在大量母体化合物。啉螨酯在动物体内分解率较低,经动物体的代谢,啉螨酯会较快的排出体外,没有蓄积。

3.3.2 啉螨酯在植物中的代谢

啉螨酯是非内吸性农药,施药后主要残留在植物体表面,JMPR报告中探究其在植物中的代谢是通过将C14标记过的啉螨酯喷洒温州蜜柑。检测结果表明,所有果肉样本中放射性物质含量均小于0.01 mg啉螨酯当量(kg)。在果皮中,施药后第98 d的残留量为0.09 mg/kg;叶子上的残留量由9.75 mg/kg减少为0.21 mg/kg;对果皮中残留成分进行分析发现,残留物大部分为啉螨酯母体化合物,除此之外存在少量的代谢物A(叔丁基(Z)-A-(1,3-二甲基-5-苯氧基吡唑-4-基亚甲基氨基-氧基)-对甲苯酸(M-1))和L(叔丁基(E)-(3-甲基-5-苯氧基吡唑-4-亚甲基氨基-氧基)-对甲苯酸),其他代谢产物含量小于0.01 mg/kg。从中可以看出啉螨酯多数残留在植株表面,少部分通过一系列生化反应,如酯化亚甲基氨基醚键的水解、N-去甲基化、氧化和极性代谢物的结合进行代谢活动,大部分仍然以母体的形式存在。

4 啉螨酯的毒性

许多研究表明啉螨酯对哺乳动物的毒性较低,但对水生生物和鱼类的毒性较大。JMPR报告的动物试验表明啉螨酯具有轻微至中度的急性经口毒性(小鼠口服LD₅₀值等于440~520 mg/kg bw;大鼠口服LD₅₀值在245~480 mg/kg bw;大鼠皮肤毒性研究LD₅₀值大于2 000 mg/kg bw),遂将啉螨酯定义为中等毒性农药。

不同生物对啉螨酯的敏感性也不同。Na等^[17]利用比目鱼及其鳃细胞(FG)作为实验材料研究啉螨

酯对海水鱼类的体内外急性毒性作用。结果表明,在48 h的暴露试验中,16 nmol/L浓度的啉螨酯使暴露的鱼类开始死亡,浓度达到45 nmol/L时所有暴露的鱼死亡。通过观察局部组织发现,鳃和肝脏是啉螨酯的2个靶器官,推测鳃组织的损伤可能是导致高致死率的主要原因。武玉国等^[18]通过浸叶法探究啉螨酯对家蚕的毒性作用,结果表明家蚕对啉螨酯有明显的拒食反应,死亡家蚕呈“C”字形扭曲,LC₅₀值为171.4 mg/L。啉螨酯对鱼、贝类具有高毒性,对于哺乳动物及蜜蜂、鸟类等毒性作用较小。Motoba等^[19]在研究啉螨酯的代谢时发现,在大鼠肝脏和小鼠、兔、鲤鱼、鹌鹑肝和斜纹夜蛾肠中,均发现啉螨酯羟基化代谢产物A(1-羟甲基-1-甲基乙基(E)-A-(1,3-二甲基-5-苯氧基吡唑-4-基亚甲基氨基-氧基)-对甲苯酸);在啉螨酯敏感的二斑蜘蛛叶螨体内外并未检测到叔丁酯水解和代谢产物A的形成。Wang等^[20]发现啉螨酯在草莓中使用可能对蜜蜂产生毒害数据,以此得出蜜蜂口服啉螨酯48 h LD₅₀值大于118.5 μg/bee,说明啉螨酯对蜜蜂不具有强烈的急性毒性。在蜘蛛螨和非靶生物,尤其是哺乳动物之间,啉螨酯的选择性可归因于物种特异性解毒或通过微粒体羟基化水解酯以及分子内酯交换等途径进行代谢分解,从而减少其生物毒性。

5 展望

杀螨剂的使用对于农业防治害螨具有重要意义,但农药长期单一使用容易使害螨产生抗药性;非针对性的滥用杀虫剂造成部分害螨的天敌死亡,这也是如今害螨成灾的一个重要原因,部分杀螨剂不容易降解,最终残留在果蔬中,造成农产品安全隐患。这些都是如今杀螨剂发展的限制因素。

开发高效、低毒、易降解的新型农药仍然是农药发展的主流趋势。啉螨酯不具有内吸性,不与其他农药有交互抗性。作为一种中毒性农药,啉螨酯对多数哺乳动物毒性较弱,但对水生生物具有较大毒性,目前研究表明啉螨酯短期进入动植物体内几乎不发生代谢降解,大部分以母体化合物的形式排出,国内外对啉螨酯的毒性及安全性研究不多,风险评估报告数量也较少,对于不同的果蔬啉螨酯也可能存在不同的效应,因此在今后的研究中啉螨酯的安全性仍然是探讨关键话题。

参考文献

- [1] 那娜. 杀螨剂啉螨酯对牙鲆及其鳃细胞系的毒性研究[D]. 青岛: (C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- 中国海洋大学, 2008.
- [2] 张一宾. 全球杀螨剂市场的发展[J]. 世界农药, 2017, 39(1): 18-21.
- [3] 杨旭, 孙洪扬, 高一星, 等. 杀螨剂的现状及研究进展[J]. 现代农药, 2020, 19(3): 7-15.
- [4] 张正炜, 成玮, 王站付, 等. 我国植食性农业害螨化防药剂应用现状[J]. 世界农药, 2020, 42(9): 5-14.
- [5] 李丽. 蜂蜜和蜂王浆中唑螨酯残留检测方法研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- [6] 刘冬生, 林文明. 5%唑螨酯悬浮剂对柑橘红蜘蛛防治效果试验[J]. 上海农业科技, 2014(1): 127; 118.
- [7] 覃明丽, 李国烈, 苏旭, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定草莓中唑螨酯残留[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(2): 35-40.
- [8] 王玉健, 黄惠玲, 徐志伟, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中唑螨酯、三唑酮、鱼藤酮、除虫脲及萎锈灵残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(12): 1526-1529.
- [9] 陈海珍. 5%唑螨酯悬浮剂防治柑橘红蜘蛛试验简报[J]. 上海农业科技, 2015(1): 132.
- [10] 刘万锋, 张焕玲, 王铁锋, 等. 几种杀螨剂对苹果叶螨的控制作用研究[J]. 陕西农业科学, 2013, 59(5): 110-111.
- [11] 王素茹, 林靖凌, 汤建彪. 唑螨酯-炔螨特在热带地区柑橘上的残留及消解动态[J]. 热带农业科学, 2015, 35(6): 33-36; 42.
- [12] 刘英. 吡虫啉、唑螨酯在芹菜中的残留动态及去除技术研究[D]. 海口: 海南大学, 2018.
- [13] 段亚玲, 李景壮, 王睿, 等. 唑螨酯在土壤中的降解及淋溶特性[J]. 土壤, 2017, 49(3): 500-504.
- [14] 唐美珍. 唑螨酯的水解特性[J]. 农药, 2008, 47(12): 888-890.
- [15] 周一明, 赵鸿云, 刘珊, 等. 水体的农药污染及降解途径研究进展[J]. 中国农学通报, 2018, 34(9): 141-145.
- [16] 赵亚洲, 李景壮, 席培宇, 等. 唑螨酯的水中光解特性 [J]. 农药, 2014, 53(9): 642-646.
- [17] NA N, GUO H R, ZHANG S C, et al. *In vitro* and *in vivo* acute toxicity of fenpyroximate to flounder *paralichthys olivaceus* and its gill cell line FG[J]. *Aquatic toxicology* (Amsterdam, Netherlands), 2009, 92(2): 76-85.
- [18] 武玉国, 寿延伟, 姜莉莉. 9种杀螨剂对家蚕的急性毒性评价[J]. 世界农药, 2015, 37(1): 51-53.
- [19] MOTOBA K, NISHIZAWA H, SUZUKI T, et al. Species-specific detoxification metabolism of fenpyroximate, a potent acaricide[J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2000, 67(2): 73-84.
- [20] WANG Z W, CANG T, WU S G, et al. Screening for suitable chemical acaricides against two-spotted spider mites, *Tetranychus urticae*, on greenhouse strawberries in China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Ssfety*, 2018, 163: 63-68.

(责任编辑:高蕾)

未来 5 年专利届满的产品:环溴虫酰胺,可与之混配的有效成分有哪些?

环溴虫酰胺属于酰胺类杀虫剂,具有与氯虫苯甲酰胺相似的化学结构和相同的杀虫机理,但它并不作用于鱼尼丁受体,而是作用于鱼尼丁受体变构体。该有效成分具有广泛的杀虫谱,目前对蔬菜(番茄、辣椒、茄子等)、果树、马铃薯、茶树、大豆、棉花等多种作物的鳞翅目、鞘翅目、缨翅目、双翅目等害虫表现出了高杀虫活性,同时对哺乳动物、有益节肢动物和环境的影响较小。环溴虫酰胺具有杀虫谱广、用量低、不感温、持效期长等优点。关于环溴虫酰胺混配制剂目前已有许多研究。

(1)环溴虫酰胺可与三氟甲吡醚或虫螨腈进行组合,通过室内及室外试验表明,该杀虫组合对危害农作物生长的多种害虫,尤其是对鳞翅目、半翅目、鞘翅目以及缨翅目害虫具有显著的协同增效作用,可以替代中高毒杀虫剂,减少用药量,降低环境污染和农产品残留,延缓了害虫抗药性的产生,增加了农药使用寿命。

(2)环溴虫酰胺和丁醚脲的杀虫组合,两种活性成分的重量比为1:80~80:1,该组合中活性成分的总重量为1%~90%,其余是农药中允许使用和可以接受的辅助成分,可制备成悬浮剂、微乳剂、乳油、可湿性粉剂、水分散粒剂。该组合具有明显的增效作用,可降低农药使用成本,对环境友好、安全。

(3)茚虫威和环溴虫酰胺的杀虫组合,两种成分重量比为50:1~1:50。该组合可应用于耕地、山地、保护地等农业虫害防治。尤其用于小菜蛾、稻纵卷叶螟、小地老虎、棉铃虫、菜青虫、甜菜夜蛾、尺蠖等多种鳞翅目害虫的防治。适用范围广、效果好、成本低、残留低,对人、畜、环境等安全。

(4)环溴虫酰胺和甲氧虫酰胺的杀虫组合,其中,活性成分环溴虫酰胺和甲氧虫酰胺的重量比为1:30~30:1,环溴虫酰胺和甲氧虫酰胺重量和为杀虫组合总重量的1%~90%。该组合对小菜蛾、甜菜夜蛾、二化螟等鳞翅目害虫具有明显的协同增效作用,同时减少了农药使用量,降低了农药在农作物上的残留量,减轻了对环境的污染,延缓了害虫抗药性的产生,增加了农药使用寿命,值得在生产上推广应用。

(5)溴虫酰胺和苦参碱的农药组合,该农药组合中环溴虫酰胺和苦参碱的重量比为1:8~8:1,所述农药组合可配制成任意一种剂型,包括:悬浮剂、可湿性粉剂、水分散粒剂、水剂。环溴虫酰胺与苦参碱复配后能有效地防治甘蓝蚜虫,持效期长,对靶标作物没有药害,环溴虫酰胺与苦参碱按不同比例复配后,对农业虫害的防治效果明显提高,在防治效果相同的情况下,大大降低了有效成分的使用量,从而降低了对环境的危害以及延缓了害虫的抗性。

(6)环溴虫酰胺与阿维菌素、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、多杀霉素中的一种组合,可配制成:乳油、悬浮剂、可湿性粉剂、水分散粒剂、水乳剂、微乳剂、微胶囊剂、颗粒剂、可溶液剂等剂型。该杀虫组合对稻纵卷叶螟、小菜蛾、梨木虱、蓟马等鳞翅目、同翅目、缨翅目害虫效果好,且其杀虫效果不是各组分活性的简单叠加,与现有的单一制剂相比,除具有显著的杀虫效果外,而且有显著的增效作用,用药量减少,对作物安全性好。

(来源:北京辉胜编辑部)

(C)1994-2021, China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net