

# 露地土壤-芹菜体系噻虫嗪及其代谢产物 噻虫胺残留与消长规律研究

李稼妤<sup>1,2</sup>, 李 安<sup>1\*</sup>, 陈 艳<sup>2\*</sup>, 潘立刚<sup>1</sup>, 宋 乐<sup>1</sup>, 杨旭升<sup>1</sup>

(1. 北京市农林科学院质量标准与检测技术研究所, 北京 100097; 2. 北京农学院生物与资源环境学院, 北京 102206)

**摘 要:** **目的** 探明露地土壤-芹菜体系噻虫嗪及其代谢产物噻虫胺的残留与消长规律。**方法** 在河北张家口开展露地芹菜噻虫嗪、噻虫胺的最终残留和消解动态试验, 样品通过 10 mL 乙腈提取, 提取溶液经 50 mg N-丙基乙二胺和 3 mg 多壁碳纳米管净化后, 采用气相色谱-串联三重四极杆质谱法在质谱多反应监测模式下检测噻虫嗪和噻虫胺的残留量。**结果** 噻虫嗪和噻虫胺在芹菜上的回收率范围分别为 80.7%~96.5%、76.1%~103.9%; 在土壤上分别为 74.0%~96.4%、84.9%~86.7%; 最终残留试验中, 用药后第 10 d 噻虫嗪在芹菜残留量为 0.188 mg/kg, 低于国家规定的最大残留限量(maximum residue limit, MRL), 噻虫胺为 0.112 mg/kg, 超出其 MRL 值。噻虫嗪在芹菜上的消解动力学方程为  $C=2.7244e^{-0.246t}$ ,  $r^2$  为 0.9094, 半衰期为 2.82 d。噻虫嗪在土壤中沉积量呈现先上升再下降趋势, 峰值为 0.330 mg/kg; 噻虫胺在土壤中未见明显趋势。**结论** 噻虫嗪在芹菜上施用后的残留风险较低, 但其代谢产物噻虫胺有残留风险。噻虫嗪与噻虫胺施用对土壤环境影响较小。

**关键词:** 噻虫嗪; 噻虫胺; 芹菜; 残留; 农产品安全

## Study on residues, growth and decline of thiamethoxam and its metabolite clothianidin in open field of soil-celery system

LI Jia-Yu<sup>1,2</sup>, LI An<sup>1\*</sup>, CHEN Yan<sup>2\*</sup>, PAN Li-Gang<sup>1</sup>, SONG Le<sup>1</sup>, YANG Xu-Sheng<sup>1</sup>

(1. Institute of Quality Standards and Testing Technology, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 2. College of Bioscience and Resources Environment, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China)

**ABSTRACT: Objective** To investigate the residues, growth and decline of thiamethoxam and its metabolite clothianidin in the open field soil-celery system. **Methods** The final residue and digestion dynamic test of thiamethoxam and clothianidin in open field celery was carried out in Zhangjiakou, Hebei Province. Samples were extracted with 10 mL of acetonitrile and then the extraction solution was purified by 50 mg of N-propyl ethylenediamine and 3 mg of multi-walled carbon nanotubes, and the residues of thiamethoxam and thiamethoxam were detected by gas chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry in mode of multi-reaction

**基金项目:** 国家重点研发计划项目(2019YFC1605600)、北京市农林科学院科技创新能力建设专项(KJCX20200302)

**Fund:** Supported by the National Key Research and Development Plan of China (2019YFC1605600), and the Science and Technology Innovation Ability Construction Project of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences (KJCX20200302)

\*通信作者: 李 安, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与溯源。E-mail: lionlian@126.com

陈 艳, 博士, 副教授, 主要研究方向为农药的开发与利用。E-mail: yychen326@126.com

\*Corresponding author: LI An, Ph.D, Associate Professor, Institute of Quality Standard and Testing Technology, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China. E-mail: lionlian@126.com

CHEN Yan, Ph.D, Associate Professor, College of Bioscience and Resources Environment, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China. E-mail: yychen326@126.com

monitoring. **Results** The recovery ranges of thiamethoxam and clothianidin in celery were 80.7%–96.5% and 76.1%–103.9%, respectively; and the values were among 74.0%–96.4% and 84.9%–86.7% in soil, respectively. In the final residue test, the residue level of thiamethoxam in celery was 0.188 mg/kg on the 10th day after dosing, which was lower than the national maximum residue limit (MRL), and that of clothianidin was 0.112 mg/kg, which exceeded its MRL value. The digestion kinetic equation of thiamethoxam on celery was  $C=2.7244e^{-0.246t}$ ,  $r^2$  was 0.9094, and the half-life was 2.82 d. The amount of thiamethoxam deposited in soil firstly increased and then decreased, with the peak value of 0.330 mg/kg. No significant trend of clothianidin was observed in soil. **Conclusion** The residual risk of thiamethoxam on celery is low, but its metabolite clothianidin exhibits the residual risk. The application of thiamethoxam and clothianidin has little impact on soil environment.

**KEY WORDS:** thiamethoxam; clothianidin; celery; residue; agricultural product safety

## 0 引言

芹菜含有丰富的营养成分, 是对人们十分有益的蔬菜品种, 近年来在我国的产量与消费量也逐年增长。随着芹菜种植规模不断扩大, 芹菜病虫害也呈现高发趋势。芹菜常见的病害有斑枯病、软腐病、菌核病等<sup>[1]</sup>, 虫害有蚜虫、蝼蛄和根结线虫等<sup>[2]</sup>。目前因芹菜病虫害的化学防治导致的农药残留风险已经引起了人们的重视<sup>[3-4]</sup>。2019年在山西省长治市、运城市、临汾市的芹菜抽样中, 农药残留的检出率为 93.3%, 超标率为 23.3%<sup>[5]</sup>。2020年公布的山西省长治地区芹菜抽样中, 农药检出率为 73.3%, 超标率为 33.3%, 检出农药残留种类为 28 种<sup>[6]</sup>。从辽宁省 2013—2017 年农产品质量安全例行监测数据来看, 芹菜的农药残留整体合格率也较低, 在辽宁省各类蔬菜农药残留合格率中排在倒数第 3 位<sup>[7]</sup>。由此可见, 虽然我国已经明确规定了芹菜生产过程中病虫害防治所允许使用的农药品种, 但由于生产中存在农药违规使用情况, 导致芹菜农药残留存在较高的质量安全风险<sup>[8]</sup>。

噻虫嗪(thiamethoxam)(图 1A)是第二代烟碱类高效低毒杀虫剂, 对害虫具有胃毒、触杀及内吸活性, 用于叶面喷雾及土壤灌根处理, 其施药后迅速被内吸, 并传导到植株各部位, 对刺吸式害虫如蚜虫<sup>[9]</sup>、飞虱<sup>[10]</sup>、贮藏甲虫<sup>[11]</sup>等有良好的防治效果。但是, 噻虫嗪在施用后容易在植物体内代谢为噻虫胺<sup>[12]</sup>(clothianidin)(图 1B), 根据 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》, 噻虫嗪在芹菜中最大残留限量(maximum residue limit, MRL)为 1 mg/kg, 而噻虫胺在芹菜中最大残留限量仅为 0.04 mg/kg。欧盟已禁止在户外使用噻虫嗪和噻虫胺<sup>[13]</sup>, 而我国在芹菜上依然允许使用噻虫嗪, 因此对噻虫嗪的残留风险进行深入研究可对芹菜中噻虫嗪的合理使用提供数据支撑。

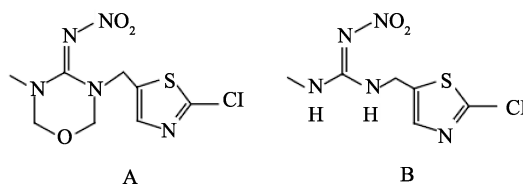


图 1 噻虫嗪(A)及噻虫胺(B)结构式<sup>[12]</sup>

Fig.1 Structural formula of thiamethoxam (A) and clothianidin (B)<sup>[12]</sup>

研究表明, 使用噻虫嗪与噻虫胺会对环境生物带来风险<sup>[14]</sup>, 如噻虫嗪对蜜蜂产生剧毒并影响其繁殖能力<sup>[15-16]</sup>, 对斑马鱼产生神经毒性<sup>[17]</sup>, 此外, 噻虫嗪对土壤微生物菌群也有一定影响<sup>[18-19]</sup>; 噻虫胺则极易污染地下水与地表水<sup>[20]</sup>, 且长期暴露对地下蚯蚓<sup>[21]</sup>、萤火虫<sup>[22]</sup>等环境生物有一定毒性, 甚至与人血清蛋白可产生蛋白互作效应<sup>[23]</sup>。因此围绕噻虫嗪施用后的残留风险问题有待重新进行评估, 尤其是噻虫嗪施用后造成有毒代谢产物噻虫胺残留的风险有待深入探究。目前研究中, 一般采用液相色谱-串联质谱技术研究噻虫嗪与噻虫胺残留量, 如 SUGANTHI 等<sup>[24]</sup>采用液相色谱-串联质谱法对香蕉果实和茎组织样品中噻虫嗪的残留量进行测定; RASOOL 等<sup>[25]</sup>使用液相色谱-串联质谱法检测小麦叶、谷物、秸秆和土壤中噻虫嗪及其代谢物; 该方法在小麦<sup>[26]</sup>、苦瓜<sup>[27]</sup>、双孢菇<sup>[28]</sup>、油菜籽<sup>[29]</sup>中残留分析也得到应用, 但目前尚未见有采用气相色谱-串联三重四级杆质谱法(gas chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry, GC-MS/MS)来测定噻虫嗪和噻虫胺的研究报道。GC-MS/MS 技术常用于各种农药残留的分析检测<sup>[30]</sup>, 相较于液相色谱法或液相色谱-串联质谱法来说, GC-MS/MS 技术操作更加简便, 且具有分辨率高、基质效应干扰小等优点, 而目前研究芹菜中农药残留多以使用液相色谱法或液相色谱-串联质谱法为主。此方法的开发为噻虫嗪与噻虫胺检测提供了新的选择。

本研究基于 GC-MS/MS 检测噻虫嗪与噻虫胺, 优化其离子对与碰撞能量; 通过田间试验, 明确露地土壤-芹菜

体系噻虫嗪沉积消解规律, 揭示露地土壤-芹菜体系噻虫嗪及其有毒代谢产物噻虫胺的消长规律以及最终残留量, 为相关农药检测提供新的选择以及为科学评价噻虫嗪施用风险提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

噻虫嗪农药(25%水分散粒剂, 河北冠龙农化有限公司); 噻虫嗪标准品、噻虫胺标准品(1000 mg/L, 天津阿尔塔科技有限公司); 乙腈(色谱纯, 美国 Fisher Scientific 公司); 丙酮(色谱纯, 美国 J.T.Baker 公司); 氯化钠(分析纯, 北京化学试剂公司); 无水硫酸镁(分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司); N-丙基乙二胺(N-propyl ethylenediamine, PSA, 40  $\mu\text{m}$ , 美国 Varian 公司); 多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs, >95%, 江苏先丰纳米材料科技有限公司); 0.22  $\mu\text{m}$  有机系滤膜(江苏绿盟科学仪器有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

YP602N 电子天平(精度 0.01 g, 上海菁海仪器有限公司); BP211D 电子分析天平(精度 0.0001 g, 德国赛多利斯公司); 7890B-7000C 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪、HP-5MSUI 毛细管气相色谱柱(30 m $\times$ 250  $\mu\text{m}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ )(美国安捷伦公司); 超纯水系统(美国 Aquapro 艾科浦公司); QL-901 型涡旋仪(江苏海门市其林贝尔仪器制造有限公司); TDZ5-WS 低速多管架自动平衡离心机(湘仪离心机仪器有限公司); Centrifuge 5427R 高速冷冻离心机(德国艾本德股份公司); N-EVAP 氮吹仪(美国 Organomation 公司)。

### 1.3 田间试验设计

试验地点为张家口市尚义县尚义农场试验田(北纬 41°8'54", 东经 113°56'7", 海拔 1460 米), 试验时间为六月底至七月底, 参照农药残留试验准则要求设试验小区。消解试验小区面积 45 m<sup>2</sup>, 最终残留试验小区面积 45 m<sup>2</sup>, 均重复 3 次, 随机排列, 小区间设保护带。另设对照小区。根据该农药的登记资料, 25%水分散粒剂噻虫嗪推荐用剂量为 4~8 g/亩, 在芹菜上安全间隔期为 10 d, 每季最多使用次数为 3 次, 施药方法为喷雾。施药时期为芹菜生长至中期时第一次施药。

#### 1.3.1 最终残留量试验小区设计

最终残留试验小区面积 45 m<sup>2</sup>, 重复 3 次, 随机排列, 小区间设保护带。另设清水空白对照小区。最终残留量试验小区施药剂量为农药登记标签推荐的高剂量(8 g/亩)进行施药, 施药次数 3 次, 间隔 7 d, 第一次施药时间为 2021 年 6 月 28 日, 第二次施药时间为 2021 年 7 月 5 日, 第三次施药时间为 2021 年 7 月 12 日, 采集时间为最后一次施药后 10 和 14 d。

#### 1.3.2 消解试验小区设计

消解试验小区面积 45 m<sup>2</sup>, 重复 3 次, 随机排列, 小区间设保护带。另设清水空白对照对照小区。消解试验小区施药剂量为农药登记标签推荐的高剂量的 2 倍(16 g/亩)进行施药, 施药次数 1 次, 施药时间为 2021 年 6 月 28 日, 采集时间为施药后 2 h、1、3、5、7、10、14、21、28 d。

### 1.4 样品采集与保存运输方法

芹菜样品: 在试验小区内采用随机法采集生长正常、无病害、半成熟或成熟的芹菜, 切碎、混匀后采用四分法留样 500 g, 使用搅拌机将样品匀浆, 装入样本容器中, 均粘好标签, 贮存于-20°C冰柜中保存。土壤样品: 在试验小区内采用随机法采集芹菜下 0~10 cm 土样, 土壤样品为芹菜覆盖区域下土样, 混匀后采用四分法留样 500 g, 装入样品袋中, 均粘好标签, 贮存于-20°C冰柜中保存。小区边行和每行距离两端 0.5 m 内不采样。

### 1.5 色谱及质谱条件

色谱条件: HP-5MSUI 毛细管气相色谱柱(30 m $\times$ 250  $\mu\text{m}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ ); 分流方式: 不分流; 柱温 80°C 保持 1 min 后, 以 25°C/min 升温速率到 280°C, 保持 3 min; 进样口温度: 80°C; 氦气流速: 1 mL/min。

质谱条件: 离子源: 电轰击电离(electron impact ion source, EI); 离子源温度: 300°C; 接口温度: 280°C; 溶液延迟时间: 4 min。

### 1.6 前处理方法

称取样品 10.0 g 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋振荡 5 min, 振荡结束后取出, 加入 4 g 氯化钠, 涡旋 1 min, 3336 $\times$ g 条件下离心 5 min, 取上清液 1 mL, 放入 150 mg 无水硫酸镁、50 mg PSA、3 mg MWCNTs 的 2 mL 离心管中, 用高速涡旋仪涡旋 1 min, 15413 $\times$ g 高速离心 1 min, 过 0.22  $\mu\text{m}$  有机系滤膜, 取 800  $\mu\text{L}$  过滤膜后的溶液于 2 mL 试管中, 用氮吹仪吹至近干, 加入 800  $\mu\text{L}$  丙酮复溶, 振荡混匀后转移至色谱进样小瓶中待测。

### 1.7 标准曲线绘制

将 10 mg/L 的噻虫嗪、噻虫胺标准溶液分别用空白基质稀释, 配得 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 mg/L 系列基质标准工作溶液进行 GC-MS/MS 测定, 以定量离子对峰面积为纵坐标(Y), 以基质匹配标准溶液质量浓度为横坐标(X, mg/L), 绘制基质匹配标准曲线。

### 1.8 添加回收率试验

分别在空白样品中按照 0.02、0.10、0.50 mg/kg 水平添加噻虫嗪和噻虫胺标准溶液, 每个浓度重复 5 次, 静置 30 min 后按上述前处理方法处理样品并经仪器测定后, 计算本方法的添加回收率及相对标准偏差。

## 1.9 数据分析

采用 Excel 2019 对所得数据进行统计学分析处理, 采用 Origin 8.0 和 Excel 2019 数据分析与绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 方法优化与评价

#### 2.1.1 质谱条件的优化

分别取 1 mg/L 噻虫嗪与噻虫胺标准溶液, 对这两种溶液进行 GC-MS/MS 全质谱扫描, 找到母离子, 并确定相对保留时间; 然后再用碎片离子扫描的方式, 将母离子打碎, 找到 2 个典型的碎片离子; 每种农药选择丰度比较高且杂峰较小的一对离子作为定量离子, 余下一个为定性离子。对两个典型碎片离子进行扫描, 选择响应值最高时的

碰撞能量。离子对及碰撞能量优化结果如表 1 所示, 具体出峰时间及总离子流色谱图详见图 2。

#### 2.1.2 检出限与线性范围

对配制的基质匹配标准工作溶液进行 GC-MS/MS 测定, 以噻虫嗪和噻虫胺色谱峰面积为纵坐标(Y), 基质溶液质量浓度为横坐标(X, mg/L), 绘制标准工作曲线。根据 3 倍信噪比确定检出限(limits of detections, LODs), 根据 10 倍信噪比确定定量限(limits of quantifications, LOQs)。结果表明, 在 0.01~0.50 mg/L, 噻虫嗪和噻虫胺质量浓度与峰面积间均呈现良好的线性关系。噻虫嗪和噻虫胺分别在两种基质上的线性方程、相关系数、检出限与定量限见表 2。由表 2 可知, 其线性方程相关系数均大于 0.99, 分析准确度满足测定要求, 方法检出限均符合测定要求。

表 1 离子对及碰撞能量优化结果  
Table 1 Results of ion pair and collision energy optimization

名称	保留时间/min	定性离子对(m/z)	定性离子碰撞能量/V	定量离子对(m/z)	定量离子碰撞能量/V
噻虫嗪	8.668	247.0/181.9	10	212/138.9	10
噻虫胺	5.263	139.0/78.9	10	174/79.0	20

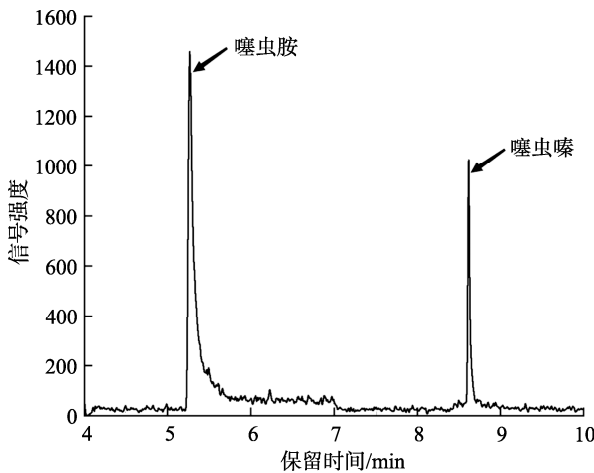


图 2 噻虫嗪与噻虫胺的总离子流色谱图

Fig.2 Total ion chromatogram of thiamethoxam and clothianidin

#### 2.1.3 加标回收率测定

在空白样品(芹菜和土壤)中按照 0.02、0.10、0.50 mg/kg

水平添加噻虫嗪和噻虫胺标准溶液, 每个浓度重复 5 次, 静置 30 min 后按上述前处理方法对样品仪器测定后, 得到高中低 3 个浓度点的加标回收率, 分析计算, 结果如表 3 所示。噻虫嗪和噻虫胺在芹菜上的回收率范围分别为 80.7%~96.5%、76.1%~103.9%; 在土壤上分别为 74.0%~96.4%、84.9%~86.7%, 依据 NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》可知, 以上结果均符合回收率与相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)范围, 表明该方法具有良好的准确度和精密度, 符合农药残留分析要求, 前处理方法合理可行。

### 2.2 地理条件与天气监测

河北省张家口市尚义县属东亚大陆性季风气候, 四季分明, 光照充足, 温差较大, 雨热同季。试验期间, 日平均最高温 26℃, 日平均最低温 15℃, 平均湿度 61%, 平均气压 861 hPa, 平均空气质量 36 优, 其中雨天 14 d, 晴天 3 d, 阴天 13 d。灌溉水为农业用水井(编号: 130725006380)的 -150 m 地下水。

表 2 噻虫嗪与噻虫胺在两种基质中线性方程、线性范围、相关系数、检出限与定量限

Table 2 Linear equations, linear ranges, correlation coefficients, LODs and LOQs of thiamethoxam and clothianidin in 2 kinds of matrices

基质	农药	标准曲线方程	相关系数( $r^2$ )	线性范围/(mg/L)	检出限/(mg/L)	定量限/(mg/L)
芹菜	噻虫嗪	$Y=101.4X+491.57$	0.9996	0.01~0.50	0.0001	0.0005
	噻虫胺	$Y=32.558X+368.23$	0.9995	0.01~0.50	0.0025	0.0090
土壤	噻虫嗪	$Y=80.718X+1305.5$	0.9956	0.01~0.50	0.0006	0.0013
	噻虫胺	$Y=22.161X+88.692$	0.9996	0.01~0.50	0.0028	0.0208

表 3 加标回收试验结果  
Table 3 Results of standard addition recovery test

基质	农药	添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	RSDs/%
芹菜	噻虫胺	0.02	76.1	8.0
		0.10	103.9	13.0
		0.50	88.9	8.0
	噻虫嗪	0.02	80.7	6.0
		0.10	90.8	3.0
		0.50	96.5	14.0
土壤	噻虫胺	0.02	86.7	9.0
		0.10	84.9	12.0
		0.50	86.1	4.0
	噻虫嗪	0.02	74.0	12.0
		0.10	83.7	11.0
		0.50	96.4	11.0

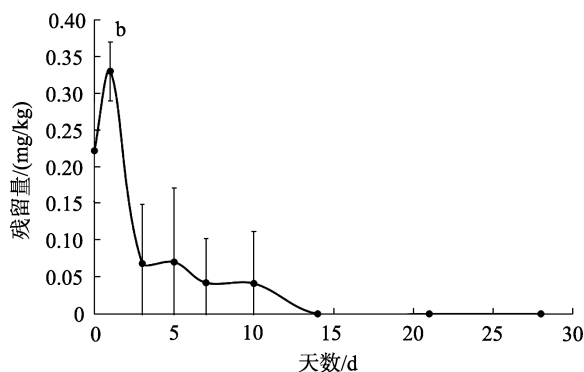
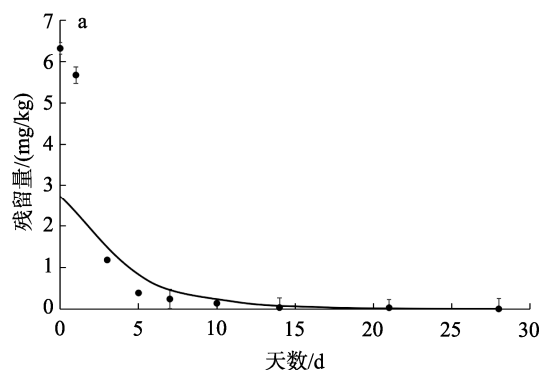
### 2.3 芹菜中噻虫嗪和噻虫胺的终残留水平

在大田试验条件下, 以推荐最高使用剂量与最多施用次数施药后, 在推荐安全间隔期 10 d 时采摘芹菜, 此时噻虫嗪残留量为 0.188 mg/kg, 低于 MRL (1 mg/kg), 但此时噻虫胺残留量为 0.112 mg/kg, 高于 MRL (0.04 mg/kg)。为更好评价农药残留风险, 在最后一次施药后 14 d 再次采摘芹菜, 此时噻虫胺残留量为 0.017 mg/kg, 低于 MRL。此研究结果与冯义志等<sup>[31]</sup>在韭菜上噻虫嗪与噻虫胺残留量相比稍低, 与刘艳萍等<sup>[12]</sup>在节瓜上噻虫嗪与噻虫胺残留量相比稍高, 这可能与作物种类、试验时的天气状况等因素有关。由本研究结果来看, 在芹菜上施用噻虫嗪后, 在推荐安全间隔期内采摘芹菜, 存在噻虫胺超标的风险, 建议在施用噻虫嗪后需要延长采收的安全间隔期, 以确保噻虫胺含量低于 MRL, 降低芹菜产品的安全风险。为进一步说明噻虫嗪施用导致噻虫胺超标风险, 本研究通过消解试验进行验证。

### 2.4 土壤-芹菜体系噻虫嗪的消解沉积规律

由图 3a 可以得出, 噻虫嗪在芹菜上的消解趋势基本符合  $C=C_0e^{-kt}$  的消解动力学方程。噻虫嗪原始沉积量在 6.321 mg/kg, 21 d 后噻虫嗪消解率均达到 99%, 消解动力学方程为  $C=2.7244e^{-0.246t}$ ,  $r^2$  为 0.9094, 半衰期为 2.82 d, 与 FAJUN 等<sup>[32]</sup>在桃上田间和贮藏噻虫嗪的半衰期相比, 时间更短。由本研究结果可知, 噻虫嗪在芹菜中降解速度较快, 属于易降解性农药( $t_{1/2}<30$  d)。由 3b 可知, 在芹菜上施用噻虫嗪当天土壤中沉积量未达到峰值, 施药后 1 d 时土壤中农药含量升高, 达到峰值, 为 0.330 mg/kg。推测为芹菜上农药向下沉积在土壤中, 致使残留量升高, 结合天

气分析, 虽然农药有一定的消解, 但是由于试验期间降雨频繁, 农药被雨水冲刷不断从芹菜中进入土壤, 所以导致在土壤中的沉积量呈缓慢下降的趋势; 14 d 后, 未检测出土壤中噻虫嗪, 由此看来, 14 d 后噻虫嗪对土壤环境的危害很小。LINGXI 等<sup>[33]</sup>报道不同土壤类型对噻虫嗪解吸能力可能不同, 偏碱性的土壤更容易使噻虫嗪分解。本试验区域土壤偏碱性, 这可能是导致试验中噻虫嗪残留较小的原因之一。同时噻虫嗪水溶性较好, 受雨水等天气因素影响较大, 因此本研究中噻虫嗪对土壤环境风险较低。



注: a: 芹菜; b: 土壤。

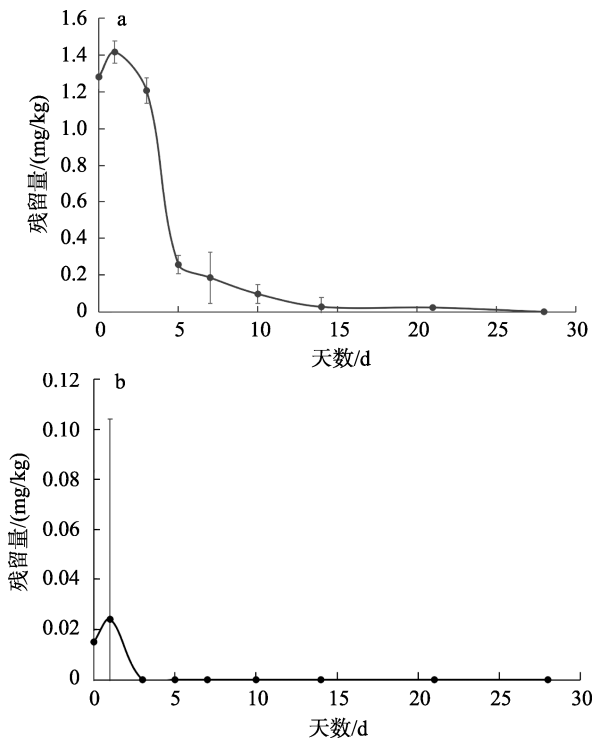
图 3 土壤-芹菜体系噻虫嗪的消长规律( $n=3$ )

Fig.3 Growth and decline of thiamethoxam in the soil-celery system ( $n=3$ )

### 2.5 土壤-芹菜体系噻虫胺的消长规律

噻虫胺在芹菜和土壤中的消长变化情况如图 4 所示, 图 4a 为噻虫胺在芹菜上的消长规律, 图 4b 为噻虫胺在土壤上的消长规律。由图 4 可知, 施用噻虫嗪 2 h 后芹菜和土壤中均检出噻虫胺, 沉积量分别为 1.281 和 0.015 mg/kg, 根据实验室测定原药中噻虫胺的杂质与噻虫嗪比值小于 1/10, 但本研究中噻虫胺与噻虫嗪初始沉积量比值约为 1/5, 推测其可能有部分来源于噻虫嗪农药中的噻虫胺杂质, 同时也有部分噻虫嗪转化为噻虫胺。但 1 d 后芹菜中噻虫胺的检出含量明显增加, 沉积量为 1.416 mg/kg, 与施药 2 h 后相比, 芹菜中的噻虫胺含量增加 10.5%, 由此更加说明, 在施药初期, 部分噻虫嗪在芹菜中代谢转化为噻虫胺。土

壤中噻虫胺含量在 1 d 后虽有增加, 但总体含量较低, 且从 3 d 后未检出噻虫胺, 其变化规律未见明显趋势。此研究结果与冯义志等<sup>[31]</sup>研究结果一致, 均出现噻虫胺含量先增加后降低的趋势, 且土壤中含量较低的现象。本研究证实, 噻虫嗪在芹菜上施用后会降解为噻虫胺, 因此在生产中施用噻虫嗪时应注意其代谢产物噻虫胺的残留风险。



注: a: 芹菜; b: 土壤。

图 4 土壤-芹菜体系噻虫胺的消长规律( $n=3$ )

Fig.4 Growth and decline of clothianidin in the soil-celery system ( $n=3$ )

### 3 结论

本研究优化了气相色谱-串联三重四极杆质谱法检测芹菜中噻虫嗪和噻虫胺残留量的分析方法, 该方法具有良好的准确度与精密度, 符合农药残留分析要求。通过农药终残留试验表明, 以最高推荐剂量及推荐次数施用噻虫嗪后, 在达到 10 d 的安全间隔期时, 噻虫嗪残留量在安全水平, 但其代谢产物噻虫胺残留量却高于 MRL 值, 因此在芹菜上施用噻虫嗪可能存在代谢产物噻虫胺的超标风险。通过消解动态试验发现, 芹菜施用噻虫嗪后初期, 检出了一定浓度的噻虫胺, 说明噻虫嗪原药可能含有噻虫胺杂质。但噻虫胺含量呈现先增加后降低的趋势, 则证实了噻虫嗪在芹菜中代谢转化为噻虫胺。噻虫嗪在芹菜上的消解动态符合一级化学反应动力学方程, 总体上噻虫嗪和噻虫胺在芹菜中降解趋势较快, 可能与农药的理化性质(水溶性)和当地的气候条件(施药期间雨水较多)相关。从本研究来看,

噻虫嗪和噻虫胺在土壤中的沉积量较小, 而据 YU 等<sup>[18]</sup>、CHANGCAI 等<sup>[19]</sup>、KIRSTEN 等<sup>[21]</sup>研究结果来看, 本研究中的残留量远远小于对土壤生物产生危害的浓度, 所以芹菜中施用噻虫嗪对土壤环境污染风险较低。本研究结论为噻虫嗪在芹菜上的安全使用提供了参考, 并为其田间施用后对芹菜的质量安全风险评估提供了指导。

### 参考文献

- 尤晓惠. 芹菜农残情况分析[J]. 食品安全导刊, 2021, (27): 97-98.  
YOU XH. Analysis of pesticide residues in celery [J]. Chin Food Saf Magaz, 2021, (27): 97-98.
- 郎朗, 孟庆良, 高国训, 等. 保护地芹菜主要病虫害为害症状及防治方法[J]. 长江蔬菜, 2017, (11): 58-59.  
LANG L, MENG QL, GAO GX, et al. Symptoms and control methods of main diseases and insect pests of celery in protected areas [J]. J Changjiang Veg, 2017, (11): 58-59.
- 魁妍, 田宁, 马晓琼. 供应链视角下固原市冷凉蔬菜流通渠道发展对策研究[J]. 山西农经, 2021, (20): 74-75.  
KUI Y, TIAN N, MA XQ. Research on the development countermeasures of cold vegetable circulation channels in Guyuan City from the perspective of supply chain [J]. Shanxi Agric Econ, 2021, (20): 74-75.
- 索亚林, 兰妮, 兰云峰. 中国北方冷凉气候生态经济带(区)发展分析与展望[J]. 农业展望, 2020, 16(12): 72-77.  
SUO YL, LAN N, LAN YF. Analysis and prospect of the development of eco-economic zones (regions) with cold climate in northern China [J]. Agric Outlook, 2020, 16(12): 72-77.
- 焦晓伟. 芹菜农药残留检测及膳食摄入风险评估[J]. 食品安全导刊, 2021, (25): 79-82.  
JIAO XW. Detection of pesticide residues in celery and risk assessment of dietary intake [J]. Chin Food Saf Magaz, 2021, (25): 79-82.
- 张琪, 李霞. 长治地区芹菜中农药残留状况分析[J]. 农业与技术, 2020, 40(11): 57-58.  
ZHANG Q, LI X. Analysis of pesticide residues in celery in Changzhi area [J]. Agric Technol, 2020, 40(11): 57-58.
- 刘航. 辽宁省蔬菜质量安全状况分析[J]. 农业科技与装备, 2017, (12): 48-52.  
LIU H. Analysis of vegetable safety control in Liaoning [J]. Agric Sci Technol Equip, 2017, (12): 48-52.
- 孙江, 温雅君, 高景红, 等. 芹菜农药残留监测结果分析[J]. 农业资源与环境学报, 2014, 31(2): 151-154.  
SUN J, WEN YJ, GAO JH, et al. Analysis for pesticide residue monitoring in celery [J]. J Agric Res Environ, 2014, 31(2): 151-154.
- AONAN Z, LIN Z, ZHENGHAO S, et al. Effects of imidacloprid and thiamethoxam on the development and reproduction of the soybean aphid *Aphis glycines* [J]. PLoS One, 2021, 16(9): e0250311.
- 王希, 胡珍婕, 石新月, 等. 纳米农药噻虫嗪在柑橘木虱飞防中的应用效果[J]. 中国植保导刊, 2021, 41(10): 80-82.  
WANG X, HU ZD, SHI XY, et al. Application effect of nano-thiamethoxam with UVA on citrus psyllid control [J]. Chin Plant Protect, 2021, 41(10): 80-82.
- FOTOULA KT, THOMAS NV, CHRISTOS GA. Insecticidal effect of thiamethoxam against seven stored-product beetle species [J]. J Stored Prod Res, 2021, 93: 101843.

- [12] 刘艳萍, 王思威, 孙海滨, 等. 噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在节瓜中的消解动态及初步膳食风险评估[J]. 农药学报, 2018, 20(2): 211–216.  
LIU YP, WANG SW, SUN HB, *et al.* Dissipation dynamics and preliminary dietary risk assessment of thiamethoxam and clothianidin in *Benincasa hispida* [J]. Chin J Pest Sci, 2018, 20(2): 211–216.
- [13] 段丽芳. 欧盟通过决议禁止新烟碱类农药噻虫胺、吡虫啉及噻虫嗪的户外使用[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(5): 29.  
DUAN LF. EU passes resolution to ban outdoor use of neonicotinoid pesticides clothianidin, imidacloprid and thiamethoxam [J]. Pestic Sci Admin, 2018, 39(5): 29.
- [14] AJERMOUN N, LOUDI KI A, FARAH I A, *et al.* Review-sensor evaluation for thiamethoxam detection in different matrices [J]. J Electrochem Soc, 2021, 168(11): 116508.
- [15] AMIT C, BHARATHI M, ASHOK-KUMAR K, *et al.* Sub-lethal effects of thiamethoxam on *Apis mellifera* Linnaeus [J]. Toxin Rev, 2021, 2021: 1–14.
- [16] VERENA S, MATTHIAS A, LAURA VB, *et al.* The neonicotinoid thiamethoxam impairs male fertility in solitary bees, *Osmia cornuta* [J]. Environ Pollut, 2021, 284: 117106.
- [17] JGZA B, DDMA B, QIAN X, *et al.* Imidacloprid and thiamethoxam affect synaptic transmission in zebrafish [J]. Ecotox Environ Saf, 2021, 227: 112917.
- [18] YU B, CHEN ZY, LU XX, *et al.* Effects on soil microbial community after exposure to neonicotinoid insecticides thiamethoxam and dinotefuran [J]. Sci Total Environ, 2020, 725: 138328.
- [19] CHANGCAI W, ZHINAN W, YAN M, *et al.* Influence of the neonicotinoid insecticide thiamethoxam on soil bacterial community composition and metabolic function [J]. J Hazard Mater, 2020, 405: 124275.
- [20] CHELSEY JB, KEITH WG, ROBERT NL, *et al.* Clothianidin decomposition in Missouri wetland soils [J]. J Environ Qual, 2021, 50(1): 241–251.
- [21] KIRSTEN ANNP, SARAH EL, JOHN FT. Toxicity of clothianidin to common Eastern North American fireflies [J]. Peer J, 2021, 9: e12495.
- [22] KATE B, DAVE G. Effects of chronic exposure to clothianidin on the earthworm *Lumbricus terrestris* [J]. Peer J, 2017, 5: e3177.
- [23] KUN W, ZHONG W, YANHUA X, *et al.* Molecular mechanism investigation on the interaction of clothianidin with human serum albumin [J]. Spectrosc Lett, 2019, 52(5): 246–452.
- [24] SUGANTHI A, NIKITA SA, KOUSIKA J, *et al.* Determination of thiamethoxam residues in banana stem and fruit through LC-MS/MS [J]. Environ Monit Assess, 2018, 190(5): 1–8.
- [25] RASOOL R, KANG B, MANDAL K. Validation of QuEChERS method coupled with LC-MS/MS for determination of thiamethoxam and its metabolites in wheat and soil [J]. J AOAC Int, 2021, 104(5): 1282–1288.
- [26] 吕莹, 齐艳丽, 任鹏程, 等. 联苯菊酯、噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在小麦上的残留及膳食风险评估[J]. 农药学报, 2021, 23(2): 366–372.  
LV Y, QI YL, REN PC, *et al.* Residue behavior and dietary risk assessment of bifenthrin, thiamethoxam and clothianidin in wheat [J]. Chin J Pest Sci, 2021, 23(2): 366–372.
- [27] 朱富伟, 叶倩, 黄玉芬, 等. 噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在苦瓜上的残留及膳食风险评估[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2020, 48(10): 92–98.  
ZHU FW, YE Q, HUANG YF, *et al.* Residue dynamics and dietary risk assessment of thiamethoxam and its metabolite clothianidin in balsam pear (*Momordica charantia* L.) [J]. J Northwest Agric For Univ (Nat Sci Ed), 2020, 48(10): 92–98.
- [28] 朱卫芳, 马琳, 陈建波, 等. 超高效液相色谱-质谱串联法测定双孢菇中噻虫嗪及其代谢物噻虫胺残留量[J]. 现代农药, 2019, 18(2): 35–37.  
ZHU WF, MA L, CHEN JB, *et al.* Determination of thiamethoxam and its metabolite clothianidin residues in *Agaricus bisporus* by UPLC-MS/MS [J]. Mod Agrochem, 2019, 18(2): 35–37.
- [29] 何宗哲, 张旭, 孟鸽, 等. 噻虫嗪在油菜田中的残留规律及风险评估[J]. 现代农药, 2021, 20(4): 34–39.  
HE ZZ, ZHANG X, MENG G, *et al.* Residue and risk assessment of thiamethoxam in oilseed rape field [J]. Mod Agrochem, 2021, 20(4): 34–39.
- [30] MELTON LM, TAYLOR MJ. Use of a deactivated PTV injector liner and GCMS/MS for the quantitative determination of multiple pesticide residues in fruit and vegetables [J]. MethodsX, 2021, 8: 101180.
- [31] 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.  
FENG YZ, PAN JJ, QI XX, *et al.* Residues and decline dynamics of thiamethoxam and its metabolite clothianidin in chinese chives and soil [J]. Mod Agrochem, 2016, 15(5): 45–48.
- [32] FAJUN T, CHENGKUI Q, CAIXIA W, *et al.* The fate of thiamethoxam and its main metabolite clothianidin in peaches and the wine-making process [J]. Food Chem, 2022, 382: 132291.
- [33] LINGXI H, QIQING G, JIAJIA M, *et al.* Adsorption and desorption of carbendazim and thiamethoxam in five different agricultural soils [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2019, 102(4): 550–554.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

## 作者简介



李稼好, 硕士, 主要研究方向为农药残留与农产品安全。  
E-mail: 892905757@qq.com



李安, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与溯源。  
E-mail: lionlian@126.com



陈艳, 博士, 副教授, 主要研究方向为农药的开发与利用。  
E-mail: yychen326@126.com