

食品中新烟碱类杀虫剂污染与控制研究进展

马 杰, 郝 莹, 郭礼强*, 李 凯, 张金玲, 许文娟, 宫小明

(潍坊海关, 潍坊 261041)

摘 要: 新烟碱类杀虫剂的问世给世界农业、畜牧业带来空前影响, 在全球杀虫剂市场占有率达 25%, 然而新烟碱类杀虫剂可以对人类健康产生不利影响, 其大量使用导致的食品污染引起了人们更多的关注与研究。目前国内外关于新烟碱类杀虫剂在食品中残留现状的研究调查报道较少, 对于新烟碱类杀虫剂在食品中的危害和防治没有系统研究, 本文查阅现有的研究文献, 从新烟碱类杀虫剂在蔬菜、水果、水产品、粮食、茶叶和肉制品中的残留危害等方面进行阐述, 针对存在的问题和不足提出了合理化建议, 同时详细总结了新烟碱类杀虫剂相关的物理、化学和微生物治理技术, 并对其发展前景进行了展望, 为新烟碱类杀虫剂在食品中污染的综合风险评价、科学管理和合理利用提供有效参考。

关键词: 新烟碱类杀虫剂; 污染; 控制

Research progress on pollution and control of neonicotinoid insecticides in food

MA Jie, HAO Ying, GUO Li-Qiang*, LI Kai, ZHANG Jin-Ling, XU Wen-Juan, GONG Xiao-Ming

(Weifang Customs, Weifang 261041, China)

ABSTRACT: The discovery of neonicotinoid insecticides has had an unprecedented impact on world agriculture and livestock production, with a 25% share in the global insecticide market. However, neonicotinoid insecticides can adversely affect human health, and the food contamination caused by their massive using attracted more attention and research. There are fewer reports on the status of neonicotinoid pesticide residues in food at domestic or international levels. There is no systematic research on the hazards and prevention of neonicotinoid pesticides in food. This paper reviewed the existing research literature and elaborates on the residual risks of neonicotinoid insecticides in vegetables, fruits, aquatic products, grains, tea, and meat products, and put forward rationalized suggestions for the existing problems and shortcomings. The paper also summarized the physical, chemical, and microbial treatment technologies related to neonicotinoids. It provided a prospect for their development, which will offer a practical reference for the comprehensive risk evaluation, scientific management, and rational utilization of neonicotinoid contamination in food.

KEY WORDS: neonicotinoid insecticides; pollution; control

基金项目: 海关总署科研项目(2020HK201、2019HK107)、潍坊市科学技术发展项目(2020ZJ1323)

Fund: Supported by the Scientific Research Project of General Administration of Customs (2020HK201, 2019HK107), and the Weifang Science and Technology Development Foundation (2020ZJ1323)

*通信作者: 郭礼强, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为农药、兽药残留检测。E-mail: glq1980@sina.com

*Corresponding author: GUO Li-Qiang, Master, Senior Engineer, Technical Center of Weifang Customs, No.1290, Siping Road, Kuiwen District, Weifang 261041, China. E-mail: glq1980@sina.com

0 引 言

新烟碱类杀虫剂对粮食、油料、蔬菜和水果等多种作物种植虫害有防治效果^[1-3], 据 PHILLIPS 预测其 2021 年的销售额预计达到 30.21 亿美元^[4], 占据全球杀虫剂市场的 25%^[5-7], 现在中国登记的主要有吡虫啉、烯啶虫胺、啉虫脒、噻虫啉、氯噻啉、环氧虫啉、噻虫嗪、噻虫胺、呋虫胺、氟啶虫酰胺和氟啶虫酰胺 11 种, 结构式见图 1。新烟碱类杀虫剂在食品中的检出率呈上升趋势, CRADDOCK 等^[8]报道美国农业部 1999—2015 年间抽检的食品和水中新烟碱类杀虫剂的检出率高达 4.5%, CHEN 等^[9]调查发现水果、蔬菜和蜂蜜中普遍存在低水平的新烟碱类杀虫剂。ZHOU 等^[10]评估西南地区 10 种新烟碱杀虫剂暴露的健康风险, 386 位青少年尿液样品中新烟碱的高检出率高达 79.9%~100.0%, XU 等^[11]同时调查了 196 位中国青年的尿液和血液样本中的 6 个新烟碱类杀虫剂和 3 个特征代谢物, 其在尿液(67%~91%)和血液(64%~97%)样本中被广泛检出。新烟碱类杀虫剂上市初期被认为对脊椎动物低毒^[12-14], 然而最新研究证明新烟碱类杀虫对人类健康有潜在风险^[15], 能导致人体中枢神经系统紊乱, 影响儿童青少年体

内的性激素水平^[16], 急性的会导致呼吸系统和心血管系统损伤, 甚至死亡^[17]。KEIL 等^[18]和 MESNAGE 等^[19]报道, 新烟碱类杀虫剂对健康人群的生殖、发育和生理有害, 女性妊娠率降低以及胎儿的患病率、死亡率、早产率等增加。鉴于新烟碱类杀虫剂危害, 欧盟 2018 年 4 月通过决议禁止户外施用吡虫啉、噻虫胺和噻虫嗪^[20-22]; 美国环境保护署 2019 年取消了 12 种含噻虫胺、噻虫嗪的农药产品登记^[23]; 法国 2018 年 9 月禁止噻虫胺、噻虫嗪、吡虫啉、噻虫啉和啉虫脒用于任何植物虫害防控^[24]。本文收集整理近年来相关领域的研究成果, 综述了新烟碱类杀虫剂在食品中的污染现状, 并分析了烟碱类杀虫剂现有的治理技术, 以期对新烟碱类杀虫剂的危害分析、合理施用和综合治理提供科学依据。

1 新烟碱类杀虫剂在食品中的残留现状

CHANG 等^[25]调查发现, 新烟碱杀虫剂在食品中普遍存在, 为减少对人类的危害, 有必要了解食品原材料中的污染情况, 以及动植源性产品使用或暴露于新烟碱类杀虫剂后的吸收代谢规律, 从而减少或严格控制食品中的新烟碱类杀虫剂残留。

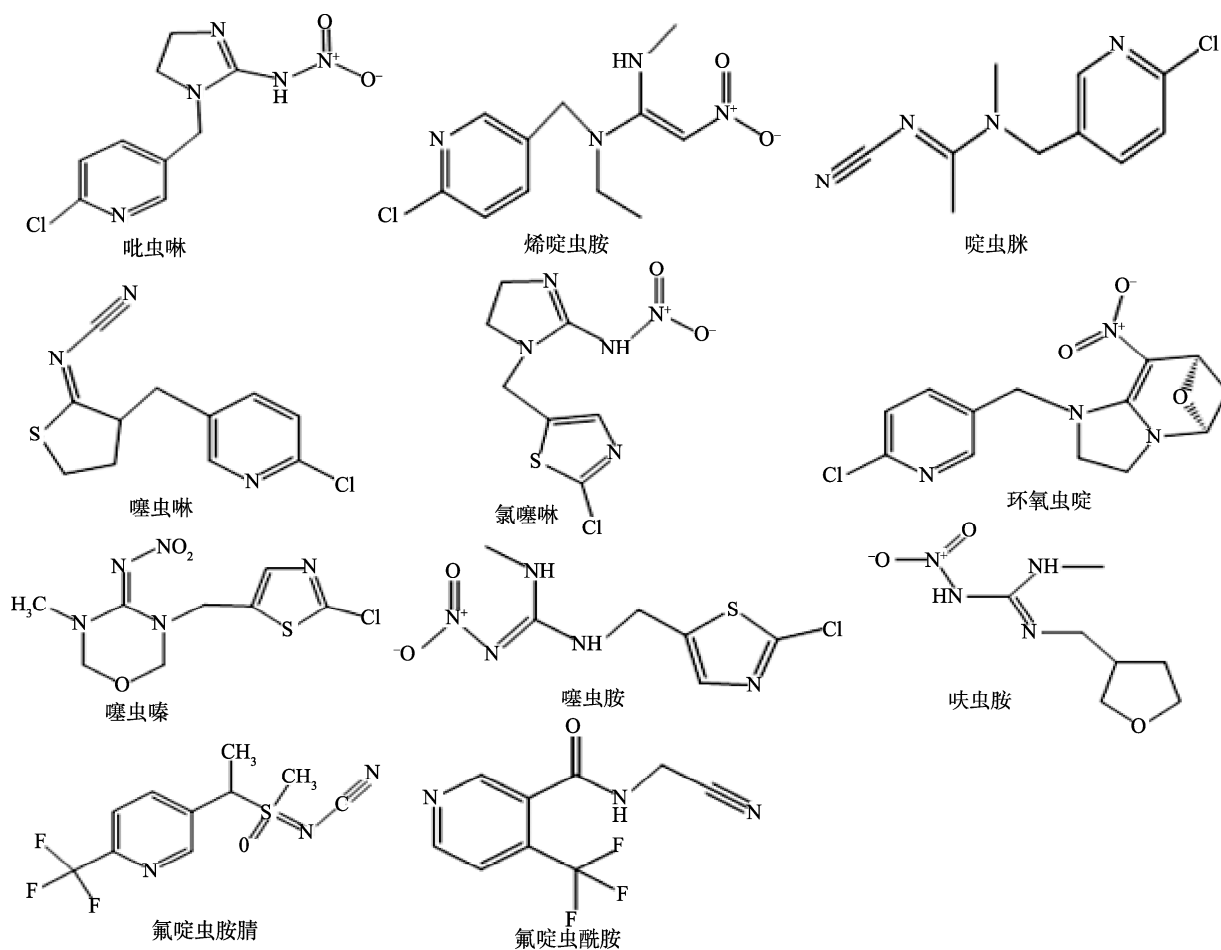


图 1 11 种新烟碱类杀虫剂结构式

Fig.1 Structural formulae of 11 kinds of neonicotinoid insecticides

1.1 新烟碱类杀虫剂在蔬菜中的残留现状

新烟碱类杀虫剂可以通过植物根系进入蔬菜茎叶内部,以原药或代谢物形式存在,若施用不当易造成蔬菜残留超标^[26-27]。我国 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定了多种蔬菜及其制品的新烟碱类杀虫剂最大残留限量,然而超标现象仍时有发生,例如安徽省市场监督管理局 2020 年第 13 期食品专项抽查中通报了山东省龙口市作强果业有限公司经销的老姜中吡虫啉残留量为 3.14 mg/kg, 超过国家限量标准 6 倍以上(限量 0.5 mg/kg)^[28]。刘佚玲等^[29]于 2018 年对遵义市播州区等 12 个县市区生产的莲花白、白菜抽检, 60 个样品中吡虫啉检出率为 11.7%, 均未超过国家标准, 平均残留量为 0.019 mg/kg。抽检结果仅能反应被通报的新烟碱类杀虫剂污染情况, 例如山东省市场监督管理局 2020—2021 年任务公告中蔬菜仅抽查啶虫脒^[30], 全面评估新烟碱类杀虫剂污染情况需要增加新烟碱类杀虫剂种类或进行专项调研。

1.2 新烟碱类杀虫剂在水果中的残留现状

新烟碱类杀虫剂的不同施药方式, 会造成其水果残留量的显著差异, 尤其对生长期短的水果风险更高。卢海博等^[31]研究发现, 套袋苹果果肉中新烟碱类杀虫剂残留量高于果皮, 说明其可通过枝叶运输经果柄进入果实并向果肉累积; 未套袋苹果果肉的残留量均高于套袋果实果肉 3 倍以上, 推测日光环境更有利于果树对新烟碱类杀虫剂的吸收。邱莉萍等^[32]检测发现在末次施药 28 d 时草莓中氟啶虫酰胺残留量仍为 0.033 mg/kg(草莓果实生长周期为 30 d), 若在草莓花期前后施用新烟碱类杀虫剂农药, 草莓果肉中的农药残留对消费者尤其是孕妇儿童带来食用风险。CRADDOCK 等^[8]调查报道, 美国农业部 1999—2015 年间抽查水果样品中 5% 以上的苹果、芹菜和樱桃样本中检测出 2 种或 2 种以上新烟碱类杀虫剂, 多种新烟碱类杀虫剂混合使用给政府监管部门和食品安全风险评估带来了难题。

1.3 新烟碱类杀虫剂在水产品中的残留现状

新烟碱类杀虫剂能较长时间在土壤或水中不被降解, ZHANG 等^[33]调查发现农村地区土壤、水和沉积物中近地物的污染程度高于城市地区, 在长期暴露的情况下水生生物和土壤生物面临重大风险, 导致水生生物代谢和蛋白水平异常, 改变其品质。STARA 等^[34]研究发现噻虫啉在短期亚致死浓度下, 导致地中海贻贝减弱或完全停止足丝纤维的产生, 血淋巴电解质离子(Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+})、乳酸脱氢酶(lactate dehydrogenase, LDH)酶活性和葡萄糖浓度均发生极显著变化($P < 0.01$)。GIBBONS 等^[35]发现新烟碱类杀虫剂对虹鳟鱼的鱼苗为中等毒性, 影响其摄食、运动和神经系统。PINER 等^[36]和 MA 等^[37]的研究分别发现, 新烟碱类杀虫剂扰乱了斑马鱼氨基酸(如亮氨酸、缬氨酸、丝氨酸、

甘氨酸、脯氨酸和丙氨酸)的代谢, 导致斑马鱼鳃氧化应激和 GSH 相关抗氧化剂的激活。水生生物污染吸收新烟碱类杀虫剂代谢机制比植物的更复杂, 目前对人体食用水产品间接产生的危害还未见研究报道, 其在水产品中的危害评估还需要开展更多的研究。

1.4 新烟碱类杀虫剂在粮食中的残留现状

粮食种植中有 2%~20% 的新烟碱类杀虫剂有效成分被植物吸收利用^[15,38-39], 其他存在于土壤环境中, 吡虫啉污染最严重^[40]。李喆^[41]于 2016—2017 年采集浙江、江苏、广东和江西 4 省水稻种植土壤, 调查显示新烟碱类杀虫剂普遍存在, 吡虫啉、噻虫啉、噻虫胺和呋虫胺检出率较高, 浙江省的土壤总平均联合暴露浓度为最高, 其次依次为广东省、江西省和江苏省。最突出的是吡虫啉, 在江苏省土壤样品中检出率为 100%, 其他 3 省均为 96%。新烟碱类杀虫剂在粮食作物中广泛使用会在其果实中积累, WATANABE 等^[42]在日本采集的 25 份商品糙米中呋虫胺检出率达到 40%, 人类长期食用残留有新烟碱类杀虫剂的粮食不可避免会带来健康风险。

1.5 新烟碱类杀虫剂在茶叶中的残留现状

茶叶中残留有新烟碱类杀虫剂的问题比较突出, 不同的新烟碱类杀虫剂在茶树体内的转运和代谢能力也不同。欧盟为茶叶制定了 479 项农药最大残留限量^[43], 新烟碱类杀虫剂占比不超过 2.3%, 而 2016—2020 年我国输欧茶叶被欧盟委员会通报农药残留超标涉及 22 种农药, 新烟碱类杀虫剂占比 13.6%; 通报农药残留超标 86 次, 新烟碱类杀虫剂占 20.9%^[44-45]。葛国芹^[46]研究了噻虫啉、吡虫啉、啶虫脒和氯噻啉在水培茶苗中的吸收和代谢过程, 经 10 d 吸收后茶叶累积量分别为: 275.5 mg/kg(吡虫啉)、265.35 mg/kg(啶虫脒)、250.59 mg/kg(氯噻啉)和 109.78 mg/kg(噻虫啉)。政府监管部门应鼓励、支持科研人员深入开展新烟碱类杀虫剂在茶叶中的代谢研究和安全风险评估。

1.6 新烟碱类杀虫剂在肉制品中的残留现状

新烟碱类杀虫剂的持续低浓度扩散会造成不良环境的严重风险^[35,47-48], 并借助水源、农作物和野生植物等进入禽畜体内, 进而通过其肉制品或代谢物残留转嫁给食用者。SCHWARZBACHEROVÁ 等^[49]研究发现噻虫啉对牛外周血淋巴细胞有细胞毒性和遗传毒性效应, 同时还观察到氧化性 DNA 损伤和 DNA 损伤反应, GALDÍKOVÁ 等^[50]研究发现较高浓度的噻虫啉诱导染色体畸变。目前检索到我国涉及肉制品中新烟碱类杀虫剂的标准检测范围和涵盖领域较少, 如 GB 23200.39—2016《食品安全国家标准 食品中噻虫啉及其代谢物噻虫胺残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》适用于鸡肝、猪肉、牛奶等动物源性产品的测定; GB 23200.51—2016《食品安全国家标准 食品中呋虫胺残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》适用于猪肉的测定。归其原因, 新烟碱类杀虫剂侵入动物体内很快代谢降解, 部分转

换成代谢物形式存在^[2], 肉类基质复杂代谢物含量低造成检测监管困难。新烟碱类杀虫剂能对人的生殖和发育构成严重风险, 并造成长期后果^[16,51-52], 我国和欧美日等国正在制定完善肉制品中新烟碱类杀虫剂的最大残留限量标准, 本文对不同国家新烟碱类杀虫剂在肉制品中的同类限量进行了对比, 见表 1^[53-56]。

1.7 新烟碱类杀虫剂在其他食品中的残留现状

新烟碱类杀虫剂的残留危害正扩散到不同的食品领域, 其中蜂蜜类制品和特殊膳食应引起更多关注。蜂蜜类产品主要成分为植物花粉, 易受新烟碱类杀虫剂污染^[57-59], 侯建波等^[60]对市场采购的 22 批次蜂王浆样品中 1 份样品

中检出啉虫脒(43 mg/kg)。一项全球调查发现, 在蜂蜜 75% 的样本中至少检出 1 种新烟碱类杀虫剂, 北美、亚洲和欧洲问题最突出^[55], 同时一些代谢物如烯式吡虫啉或羟基吡虫啉也被检出^[53]。新烟碱类杀虫剂对婴幼儿危害更大, CARMICHAEL 等^[61]研究表明, 孕妇在怀孕早期暴露于新烟碱类杀虫剂与新生儿特定心脏缺陷表型有一定关联。高倩^[62]对采购的 10 份米粉样品和 10 份菜泥样品检测新烟碱类杀虫剂, 米粉样品检出率 90%, 而菜泥样品检出率 100%, 这给婴幼儿带来严重的健康安全风险, 呼吁国家加强对特殊食品和特殊膳食监管, 尽快发布综合性的婴幼儿食品中新烟碱类杀虫剂的最大限量标准。

表 1 中国和欧美日等国家中肉制品中新烟碱类杀虫剂的最大限量

Table 1 Maximum residue limits of neonicotinoids for meat products in China, European Union, the United States and Japan

杀虫剂	国家	类别	最大残留限量/(mg/kg)	每日允许摄入量/(mg/kg bw)
	中国	—	—	0.06
吡虫啉	美国	鱼、贝类和软体动物	0.05	
	日本	鸡及其他禽类的肝、肾、可食部分	0.05	
		哺乳动物肉类	0.5	
啉虫脒	中国	哺乳动物内脏	1	0.07
		禽类内脏	0.05	
	澳大利亚	食用内脏	0.5	
	新西兰	食用内脏	0.5	
噻虫嗪	中国	哺乳动物肉类	0.02	0.08
		哺乳动物内脏、禽肉、禽内脏	0.01	
		猪、牛、羊、马、哺乳动物的肉、可食内脏	0.02	
噻虫胺	欧盟	猪、牛、羊、马、陆生哺乳动物的脂肪、肾、肝	0.01	
		哺乳动物肉类	0.02	
	中国	猪肝、牛肝、绵羊肝、山羊肝	0.2	0.1
		禽肉类、禽类脂肪	0.01	
		禽类内脏	0.1	
	日本	其他家禽肉类、可食用下水、肾脏、肝脏	0.02	
氟啉虫胺腈	欧盟	哺乳动物肉类、可食用下水、肾脏、肝脏	0.02	
		猪、牛、羊、马、哺乳动物的肉、可食内脏	0.02	
		猪、牛、羊、马、哺乳动物脂肪、肾、肝	0.01	
	中国	—	—	0.07
	加拿大	牛肉、山羊肉、禽肉等	0.02	
	美国	牛肉、羊肉、马肉	0.4	
氟啉虫酰胺		猪肉	0.3	
		哺乳动物肉类、禽类内脏	0.3*	
	中国	哺乳动物内脏	0.6*	0.05
		禽肉类	0.1*	
		猪肌肉、猪肝、猪肾脏	0.03	
	欧盟	牛、羊的肌肉、牛肝、牛肾、禽肝	0.05	
氟啉虫酰胺		禽肉	0.04	
	美国	猪肉和副产品、家禽肉副产品	0.03	
		牛肉、山羊肉、马肉、绵羊肉	0.08	
		禽肉、可食用下水、肝脏、肾脏、	0.02	
	日本	山羊、马、绵羊、牛的可食下水、肾脏、肝脏	0.08	
	山羊、马、绵羊、牛肉	0.05		

注: —为没有限量; *为临时限量。

2 食品中新烟碱类杀虫剂的治理研究

80%以上农业使用的新烟碱类杀虫剂进入土壤和水环境中^[15,38-39],性质相对稳定^[24,47,63],原药或其代谢物能够在植物茎叶和果肉内积累^[46,64-65],通过食物链进入人体。许多研究者已开展了新烟碱类杀虫剂的治理研究,文献报道主要有物理、化学、生物降解和代谢规律研究 4 个方面。

2.1 物理方法研究

2.1.1 清洗

新烟碱类杀虫剂亲水性好,刘英等^[66]研究了自来水、食盐、食醋、小苏打和果蔬清洗剂对田间芹菜喷洒吡虫啉残留的去除效果,去除能力由高到低依次为食盐溶液=果蔬清洗剂溶液>食醋溶液>自来水>小苏打溶液,同时清洗时间、温度、质量分数和浸泡次数对去除率均有不同程度的影响。然而,清洗只适用于附着于食物表面的新烟碱类杀虫剂,若通过土壤或根部预埋处理,新烟碱类杀虫剂在植物茎叶或果实内积累,不破坏食物结构清洗效果不明显^[31],需要和其他方法联合使用。

2.1.2 加工

加工可以清除食物内外部的新烟碱类杀虫剂残留,去皮可以清除食物表面的农药,烹饪加热可以加快其游离到水中,提高农药的降解速率^[42,67]。WATANABE 等^[42]将含有呋虫胺残留的糙米去皮、水洗和煮沸,呋虫胺残留水平依次降为原始浓度的 74.7%、60.8%和 39.6%,说明烹饪可以破坏降解 60%的呋虫胺。卢海博等^[68]研究验证了高温破坏新烟碱类杀虫剂的观点,实验发现高温制作的苹果罐头中啶虫脒、噻虫嗪、吡虫啉、噻虫胺、呋虫胺和啶虫脒的残留量均显著降低,中火煮制的果酱中降解不显著;常温用酵母发酵的果酒中除吡虫啉降解率超 10%外其余 5 种均小于 10%,醋酸菌发酵的果醋中除噻虫胺有少量残留外其余全部降解,说明醋酸菌对新烟碱类杀虫剂有降解作用。

2.1.3 吸附

吸附可以快速去除游离的新烟碱类杀虫剂,部分研究证明有较好的发展前景。金属-有机骨架材料(metal organic framework-based materials, MOFs)因其易于功能化、孔径可调、比表面积大、吸附效率高而成为去除新烟碱类杀虫剂的具有竞争力的吸附剂^[69]。NEGRO 等^[70]报道了一种新型多元的 MOFs 吸附剂,装饰有-CH₂SCH₃和-CH₂CH₂SCH₃硫代烷基链,可在 30 s 内捕获 100%的啶虫脒和噻虫啉,这种吸附剂亲水、在环境中稳定,能够以较低成本直接合成,成为清除新烟碱类杀虫剂的最有吸引力的吸附剂选项。LIU 等^[71]以 Fe₃O₄-氧化石墨烯-β-环糊精纳米复合材料为磁芯和载体,制备了一种新型磁性铜基金属有机框架(M-MOF),可以吸附去除水溶液中的新烟碱类杀虫剂污染物。新烟碱类污染物吸附剂的发展趋势是吸附效率高、成本地、对环境无污染、容易回收。YUAN 等^[72]以甲基丙烯酸为原料制备了活性炭基多孔颗粒,对啶虫脒的最大吸附量达到 142.36 mg/g,经过 5 次再生重复

利用,吸附效率仍在 95%以上,是一种有前景的吸附剂。

2.2 化学方法研究

2.2.1 化学方法处理

去除农药残留的化学方法主要有次氯酸盐^[73]、二氧化氯^[74]、高锰酸钾^[73-75]、过氧化氢^[75]和臭氧^[74-76]等,强氧化剂可攻击新烟碱类杀虫剂的不饱和官能团,有较高的反应活性,能破坏其结构,臭氧的强氧化能力和化学氧化剂类似,从而起到降解农药残留的作用。方倩因等^[73]研究发现次氯酸钠、高锰酸钾和高铁酸钾对烟碱类杀虫剂的氧化降解能力有明显差异,降解效果依次为次氯酸钠>高锰酸钾>高铁酸钾。李殷^[74]探究了臭氧、二氧化氯和高锰酸钾对吡虫啉的处理效果。吡虫啉在 1 mg/L 臭氧作用下降解率约 20%~40%,另外 2 种氧化剂对其无降解效果。ÖZEN 等^[76]研究发现沉浸在臭氧水(2 mg/kg)中显著降低了辣椒中的啶虫脒残留,而 2 mg/L 的臭氧气体处理的辣椒样品与对照相比没有明显变化。化学方法的优点是快速、高效,不足之处是只作用于果蔬表面,易引起二次污染,在新烟碱类杀虫剂的去除中使用较少。

2.2.2 物理方法处理

物理方法处理新烟碱类杀虫剂报道较多的是紫外光照法^[75,77-78],其原理是紫外线照射可以产生臭氧,ACERO 等^[77]研究了单色紫外光(254 nm)对噻虫嗪、吡虫啉、噻虫胺、噻虫啉和啶虫脒的光降解,光解速率遵循次一级动力学,速率常数与新烟碱类杀虫剂的性质、pH 等有关。LI 等^[78]研究发现自然光对噻虫嗪和噻虫胺的降解作用很小,紫外光照下噻虫胺和噻虫嗪的降解均符合一级动力学。等电化学氧化技术是在设备外加电场的作用下,污染物被直接或间接氧化而被去除的方法,徐毓谦等^[79]使用苹果为载体采用涂布方法和浸泡方法附着氟啶虫酰胺,用大气压低温等离子体技术处理后进行验证,苹果表面氟啶虫酰胺降解率分别为 72.1%和 80.3%。大气压低温等离子体法的优点是样品处理简单、快速、不引起二次污染,不改变样品的质地和口感,缺点是只作用食物表面,增加了成本和能耗,大规模推广应用受到限制。

2.3 微生物降解研究

微生物降解研究新烟碱类杀虫剂主要是微生物发酵法^[68,80],只限定在某些食品领域,如酿造果酒、发酵蜂粮等。许多微生物可以降解新烟碱类杀虫剂残留,目前主要在研究阶段。例如,YANG 等^[81]从啶虫脒降解菌株 *Pigmentiphaga* sp. strain D-2 中分离纯化并表征了一种新的酰胺酶,该酶水解啶虫脒的 C-N 键生成其代谢物 IM 1-4; GUO 等^[82]从土壤中分离出一株放线链霉菌 CGMCC13662,48 h 内可将初始浓度 200 mg/L 的啶虫脒溶液降解到 59.6 mg/L。本文调查了近期开展的微生物降解新烟碱类杀虫剂的代表性研究论文,主要涉及细菌、放线菌和霉菌,具体菌株信息见表 2。RODRÍGUEZ-CASTILLO 等^[94]利用预暴露吡虫啉的土壤获得吡虫啉降解菌群,富集产生了一个由 8 种细菌和 1 种酵母菌株组成的微生物菌群,将微生物菌群工艺放大至间歇搅拌

槽生物反应器, 可同时去除吡虫啉+噻虫嗪或吡虫啉+噻虫嗪+啉虫脒混合物, 其去除率分别达到 95.8%和 94.4%。综上所述, 微生物方法是去除食品中新烟碱类杀虫剂污染的一个有效

途径, 但对于微生物在去除过程中对环境是否安全, 是否产生其他对人有害的毒性代谢产物的研究很少, 因此在推向市场前需要对其生物安全性进行评估。

表 2 降解新烟碱类杀虫剂微生物信息
Table 2 Microbiological information for the degradation of neonicotinoid insecticides

分类	菌株	目标物	来源	出处	
细菌	<i>Pigmentiphaga</i> sp. Strain D-2	啉虫脒	蜂蜜	[81]	
	<i>Ensifer adhaerens</i> CGMCC 6315	啉虫脒	土壤	[83]	
	<i>Stenotrophomonas maltophilia</i> CGMCC 1.1788	吡虫啉、噻虫啉 啉虫脒、氯噻啉	土壤	[84]	
	<i>Ensifer meliloti</i> CGMCC 7333	氟啉虫胺脒、氟啉虫酰胺	土壤	[85]	
	<i>Alcaligenes faecalis</i> CGMCC 17553	氟啉虫酰胺	土壤	[86]	
	<i>Ensifer adhaerens</i> TMX-23	噻虫啉	土壤	[87]	
	<i>Pseudomonas</i>	噻虫嗪	土壤	[88]	
	放线菌	<i>Canus</i> CGMCC 13662	啉虫脒	土壤	[82]
		<i>Rhodococcus ruber</i> CGMCC 17550	烯啉虫胺	工厂废水	[89]
	酵母菌	<i>Rhodotorula mucilaginosa</i> strain IM-2	啉虫脒、噻虫啉	黏土	[90]
曲霉菌	<i>Aspergillus terreus</i> YESM3	吡虫啉	农业废水	[91]	
白腐菌	<i>Phanerochaete sordida</i> YK-624	烯啉虫胺 呋虫胺	树木	[92]	
	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	噻虫嗪		[93]	

3 食品中新烟碱类杀虫剂的控制对策

3.1 开展代谢规律研究

大量施用新烟碱类杀虫剂不可避免地会向作物转移, GE 等^[95]通过对 2 个实验田区域(正常田间施药浓度和其 10 倍浓度)水稻采样检测, 叶片中吡虫啉和噻虫嗪浓度远高于根系。在 10 倍施药浓度下, 叶片中噻虫嗪代谢物噻虫胺浓度几乎是根部的 14 倍。由此推断, 增加新烟碱类杀虫剂用量在增加害虫防治效果的同时药物残留量也成倍积累, 在施药时要防止过度施用引起食品安全风险。研究新烟碱类杀虫剂在作物中的代谢规律是解决粮食农药残留或超标的一种有效手段。LI 等^[96]研究了水稻施药后呋虫胺及其代谢物的代谢规律, 建议水稻的安全施药间隔为 7 d。魏凤等^[97]按种植正常施药剂量和高剂量(1.5 倍剂量)施药后 7、14 和 21 d 采集水稻样品检测, 结果显示稻米中均检测不出烯啉虫胺, 稻壳上半衰期为 7.6 h, 推测其在稻米中内吸性转移慢, 在稻壳中消解迅速。总之, 研究总结新烟碱类杀虫剂作用于粮食作物的代谢规律, 可以从源头上控制新烟碱类杀虫剂在粮食中的残留。

3.2 加快标准的完善和推广

检测和限量标准是政府监管部门重要的技术支撑, 目前我国对食品中新烟碱类杀虫剂残留的检测和限量标准发布相对滞后, 以 GB 2763—2019 肉制品限量标准不足之处举例: 一是涵盖范围少, 比如吡虫啉、烯啉虫胺和氯噻啉等在肉制品中无限量, 啉虫脒只笼统制定了哺乳动物肉类和其内脏的最大残留限量, 缺少水产品限量。二是标准制定需要协同评价, 比如 GB 2763 中制定的噻虫胺每日允许摄入量是 0.1 mg/kg bw, 啉虫脒是 0.07 mg/kg bw, 以此推断啉虫脒的毒性大于噻虫胺, 因此制定肉制品残留最大限量要小于噻虫胺, 但 GB 2763 中

啉虫脒哺乳动物肉类的最大残留限量是 0.5 mg/kg, 远大于噻虫胺的最大残留限量 0.02 mg/kg。因此, 政府监管部门应根据新烟碱类杀虫剂的发展现状及时更新、完善检测标准和限量标准, 保护消费者的权益和健康。

3.3 农作物采后处理方面研究

对于残留有新烟碱类杀虫剂的食物可以通过一定的技术手段去除, 如去皮、高温处理、净化剂吸附和微生物降解, 以及开发新方法等。SHI 等^[98]研究探讨了不同食物基质(番茄、黄瓜和胡萝卜)及膳食成分添加剂(包括蛋白质和膳食纤维)之间的相互作用, 食物基质的存在对新烟碱类杀虫剂(吡虫啉、噻虫嗪、啉虫脒和噻虫啉)在胃肠环境中的生物活性有显著影响, 添加 2%的膳食纤维可以显著降低 18.38%~67.91%新烟碱类杀虫剂活性。该研究通过终端控制来弱化新烟碱类杀虫剂的毒性, 对减少和控制食品中新烟碱类杀虫剂的危害提供了新的思路。

4 展 望

近年来, 新烟碱类杀虫剂及其代谢物已在食品和人体尿液中检出^[99-101]。因此, 从源头进行治理, 开发高效、广谱、低毒、对环境和人类无害的新型杀虫剂农药, 依然是研究人员努力的方向。在无替代新型杀虫剂上市之前, 新烟碱类杀虫剂在食品中的残留危害会持续, 并有进一步扩大的风险, 需要更多的研究来确定新烟碱类杀虫剂的新转化产物和已知代谢产物的代谢机制, 提高对其毒理学和健康风险的评估。自然界中微生物资源丰富, 通过筛选高效的新烟碱类杀虫剂降解菌, 研究其降解特性, 构建基因工程菌, 在环境治理方面将有广阔的前景。新烟碱类杀虫剂在食品残留的治理比较欠缺, 研究其在农作物中的代谢规律、科学施药, 定期开展风险评

价和风险暴露评估,进一步完善相关检测标准和限量标准,可以有效地降低新烟碱类杀虫剂在食品中的残留。同时,开发益生菌类功能食品、合理搭配膳食纤维、借助益生菌降解食品中的新烟碱类杀虫剂残留,会成为今后研究的热点。

参考文献

- [1] U.S. Environmental Protection Agency. Pollinator protection: Schedule for review of neonicotinoid pesticides [Z].
- [2] 陶燕. 基于代谢组学的新烟碱类杀虫剂吡虫啉的人体暴露特征研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019.
TAO Y. Exposure characteristics of neonicotinoid imidacloprid towards human body based on metabolomics [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2019.
- [3] 张琪, 赵成, 卢晓霞, 等. 新烟碱类杀虫剂对非靶标生物毒性效应的研究进展[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(1): 56–71.
ZHANG Q, ZHAO C, LU XX, *et al.* Advances in research on toxic effects of neonicotinoid insecticides on non-target organisms [J]. *Asian J Ecotox*, 2020, 15(1): 56–71.
- [4] 严明, 柏亚罗. 双酰胺类等五大类热点农药的市场概况及产品研发[J]. 现代农药, 2019, 18(1): 7–15.
YAN M, BAI YL. Market overview and product R&D on five hot pesticide sectors including diamide class [J]. *Mod Pest*, 2019, 18(1): 7–15.
- [5] GERWICK BC, SPARKS TC. Natural products for pest control: An analysis of their role, value and future [J]. *Pest Manage Sci*, 2014, 70: 1169–1185.
- [6] BASS C, DENHOLM I, WILLIAMSON MS, *et al.* The global status of insect resistance to neonicotinoid insecticides [J]. *Pest Biochem Physiol*, 2015, 121: 78–87.
- [7] ZHANG T, SONG S, BAI X, *et al.* A nationwide survey of urinary concentrations of neonicotinoid insecticides in China [J]. *Environ Int*, 2019, 132: 105114.
- [8] CRADDOCK HA, HUANG D, TURNER PC, *et al.* Trends in neonicotinoid pesticide residues in food and water in the United States, 1999–2015 [J]. *Environ Health*, 2019, 18(1): 7–10.
- [9] CHEN M, TAO L, MCLEAN J, *et al.* Quantitative analysis of neonicotinoid insecticide residues in foods: Implication for dietary exposures [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(26): 6082–6090.
- [10] ZHOU W, YUE M, LIU Q, *et al.* Measuring urinary concentrations of neonicotinoid insecticides by modified solid-phase extraction-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Application to human exposure and risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2021, 273: 129714.
- [11] XU M, ZHANG Z, LI Z, *et al.* Profiles of neonicotinoid insecticides and characteristic metabolites in paired urine and blood samples: Partitioning between urine and blood and implications for human exposure [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 773: 145582.
- [12] ZENG GM, CHEN M, ZENG ZT. Risks of neonicotinoid pesticides [J]. *Science*, 2013, 340(6139): 1403–1406.
- [13] TOOKER JF, PEARSONS KA. Newer characters, same story: Neonicotinoid insecticides disrupt food webs through direct and indirect effects [J]. *Curr Opin Insect Sci*, 2021, 46: 50–56.
- [14] LEWIS KA, TZILIVAKIS J, WARNER DJ, *et al.* An international database for pesticide risk assessments and management [J]. *Hum Ecol Risk Assess*, 2016, 22: 1050–1064.
- [15] ZHAO YY, YANG JW, REN JB, *et al.* Exposure level of neonicotinoid insecticides in the food chain and the evaluation of their human health impact and environmental risk: An overview [J]. *Sustainability*, 2020, 12(18): 7523–7523.
- [16] 余晋霞, 吕铖, 汪子夏, 等. 新烟碱类杀虫剂暴露对美国儿童青少年性激素水平的影响[J]. 环境与职业医学, 2021, 38(3): 223–230, 237.
YU JX, LV C, WANG ZX, *et al.* Exposure to neonicotinoid insecticides in relation to serum sex hormones among American children and adolescents [J]. *J Environ Occup Med*, 2021, 38(3): 223–230, 237.
- [17] LIN PC, LIN HJ, LIAO YY, *et al.* Acute poisoning with neonicotinoid insecticides: A case report and literature review [J]. *Basic Clin Pharmacol*, 2013, 112: 282–286.
- [18] KEIL AP, DANIELS JL, HERTZ-PICCIOTTO I. Autism spectrum disorder, flea and tick medication, and adjustments for exposure misclassification: the CHARGE (childhood autism risks from genetics and environment) case-control study [J]. *Environ Health*, 2014, 13(1): 3–5.
- [19] MESNAGE R, BISERNI M, GENKOVA D, *et al.* Evaluation of neonicotinoid insecticides for oestrogenic, thyroidogenic and adipogenic activity reveals imidacloprid causes lipid accumulation [J]. *J Appl Toxicol*, 2018, 38(12): 1483–1491.
- [20] 李瑞珍. 欧洲投票禁止新烟碱类杀虫剂[J]. 中国蜂业, 2018, 69(9): 14.
LI RZ. Europe voted to ban neonicotinoids [J]. *Apic Chin*, 2018, 69(9): 14.
- [21] Anonymous. EU court upholds ban on neonicotinoids [J]. *Chem Week*, 2021, 183(12): 5.
- [22] 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. A resolution has adopted by European Union to ban the outdoor use of the neonicotinoids of clothianidin, imidacloprid and thiamethoxam [J]. *Pest Sci Admin*, 2018, 39(5): 29.
- [23] THOMPSON DA, LEHMLER HJ, KOLPIN DW, *et al.* A critical review on the potential impacts of neonicotinoid insecticide use: Current knowledge of environmental fate, toxicity, and implications for human health [J]. *Environ Sci Process Imp*, 2020, 22(6): 1315–1346.
- [24] 思雨. 法国: 将全面禁止新烟碱类农药[J]. 中国食品, 2016, (8): 46.
SI Y. France: A ban of total neonicotinoid insecticides will be implemented [J]. *China Food*, 2016, (8): 46.
- [25] CHANG CH, MACINTOSH D, LEMOS B, *et al.* Characterization of daily dietary intake and the health risk of neonicotinoid insecticides for the U.S. population [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(38): 10097–10105.
- [26] HEPSAG OGF, KABAK B. Health risk assessment of selected pesticide residues in green pepper and cucumber [J]. *Food Chem Toxicol*, 2018, 121: 51–64.
- [27] LU C, CHANG CH, PALMER C, *et al.* Neonicotinoid residues in fruits and vegetables: An integrated dietary exposure assessment approach [J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 3175–3184.
- [28] 安徽省市场监督管理局. 安徽省市场监督管理局防疫期间重点食品专项抽检信息的通告(2020年第13期)[EB/OL]. [2020-04-08]. <http://amr.ah.gov.cn/public/5248926/117982011.html> [2021-05-18].
Anhui Market Supervision and Administration Bureau. Notice of circular of Anhui market supervision administration on information of crucial food special sampling during the epidemic prevention (No.13 of 2020) [EB/OL]. [2020-04-08]. <http://amr.ah.gov.cn/public/5248926/117982011.html> [2021-05-18].
- [29] 刘佚玲, 曹云. 遵义市蔬菜质量安全风险评估[J]. 农技服务, 2019, 36(10): 48–49.
LIU YL, CAO Y. Risk assessment of vegetable quality and safety in Zunyi city [J]. *Agric Technol Serv*, 2019, 36(10): 48–49.
- [30] 山东省市场监督管理局. 山东省市场监督管理局 2020—2021 年部分省级食品安全监督抽检任务响应公告[EB/OL]. [2020-11-19]. <http://amr.shandong.gov.cn/art/2020/11/19/art/102604/10030328.html> [2021-11-05].
Shandong Market Supervision and Administration Bureau. Notice of circular of Shandong market supervision administration on information of crucial food special sampling responses during the 2020—2021 years [EB/OL]. [2020-11-19]. <http://amr.shandong.gov.cn/art/2020/11/19/art/102604/10030328.html> [2021-11-05].
- [31] 卢海博, 魏东, 龚学臣, 等. 新烟碱类杀虫剂在苹果果实不同部位中的残留[J]. 农药学报, 2019, 21(4): 500–505.
LU HB, WEI D, GONG XC, *et al.* Residues of neonicotinoids insecticides in different parts of apple fruits Chinese [J]. *J Pest Sci*, 2019, 21(4): 500–505.
- [32] 邱莉萍, 陈盼盼, 刘秀群, 等. 草莓中氟啶虫脒胺残留消解动态及膳食风险评估[J]. 农产品质量与安全, 2019, 6: 53–56.
QIU LP, CHEN PP, LIU XQ, *et al.* Residue dissipation dynamics and dietary risk assessment on fluoroacetamide in strawberries [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2019, 6: 53–56.

- [33] ZHANG C, YI X, CHEN C, *et al.* Contamination of neonicotinoid insecticides in soil-water-sediment systems of the urban and rural areas in a rapidly developing region: Guangzhou, South China [J]. *Environ Int*, 2020, 139: 105719.
- [34] STARA A, PAGANO M, CAPILLO G, *et al.* Acute effects of neonicotinoid insecticides on *Mytilus galloprovincialis*: A case study with the active compound thiacloprid and the commercial formulation calypso 480 SC [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2020, 203: 110980.
- [35] GIBBONS D, MORRISSEY C, MINEAU P. A review of the direct and indirect effects of neonicotinoids and fipronil on vertebrate wildlife [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2015, 22(1): 103–118.
- [36] PINER BP, ÇELİK M. Glutathione and its dependent enzymes' modulatory responses to neonicotinoid insecticide sulfoxaflor induced oxidative damage in zebrafish *in vivo* [J]. *Sci Prog*, 2021, 104(2): 368504211028361.
- [37] MA X, LI H, XIONG J, *et al.* Developmental toxicity of a neonicotinoid insecticide, acetamiprid to zebrafish embryos [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(9): 2429–2436.
- [38] 贺艳, 邓月华. 水环境中新烟碱类农药去除技术研究进展[J]. *环境化学*, 2020, 39(7): 1963–1976.
- HE Y, DENG YH. A review on the removal technologies of neonicotinoid pesticides from aquatic environment [J]. *Environ Chem*, 2020, 39(7): 1963–1976.
- [39] WANG F, LI X, YU S, *et al.* Chemical factors affecting uptake and translocation of six pesticides in soil by maize (*Zea mays* L) [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 405: 124269.
- [40] VOORHEES JP, ANDERSON BS, PHILLIPS BM, *et al.* Carbon treatment as a method to remove imidacloprid from agriculture runoff [J]. *Environ Contam Tox*, 2017, 99(2): 200–202.
- [41] 李喆. 新烟碱类杀虫剂的环境残留及风险评估研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.
- LI J. The environmental residue and risk assessment of neonicotinoid insecticides [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2017.
- [42] WATANABE M, UEYAMA J, UENO E, *et al.* Effects of processing and cooking on the reduction of dinotefuran concentration in Japanese rice samples [J]. *Food Addit Contam*, 2018, 35(7): 1316–1323.
- [43] 王建萍, 李建兵, 翟士星, 等. 中国茶叶农药残留标准化概况[J]. *中国标准化*, 2018, (11): 98–104.
- WANG JP, LI JB, ZHAI SX, *et al.* The status of Chinese standards for pesticide residue in tea [J]. *China Stand*, 2018, (11): 98–104.
- [44] 赵丽, 陈瑞, 岑铭松, 等. 我国出口欧盟茶叶农药残留状况与控制对策[J]. *中国植保导刊*, 2021, 41(5): 69–74.
- ZHAO L, CHEN R, CEN MS, *et al.* Status and control countermeasures of pesticide residue in tea exported from china to european union [J]. *China Plant Prot*, 2021, 41(5): 69–74.
- [45] 张秀玲. 中国农产品农药残留成因与影响研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- ZHANG XL. Studies on the causes and impact of China's agricultural pesticide residues [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.
- [46] 葛国芹. 新烟碱类杀虫剂在茶树中的吸收、分布、代谢及互作关系研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2019.
- GE GQ. Studies on the absorption, distribution, metabolism and interaction of neonicotinoid insecticides in tea plant [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2019.
- [47] SIMON-DELISO N, AMARAL-ROGERS V, BELZUNCES L P, *et al.* Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): Trends, uses, mode of action and metabolites [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2015, 22(1): 5–34.
- [48] BONMATIN JM, GIORIO C, GIROLAMI V, *et al.* Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2015, 22(1): 35–67.
- [49] SCHWARZBACHEROVÁ V, WNUK M, DEREGOWSKA A, *et al.* *In vitro* exposure to thiacloprid-based insecticide formulation promotes oxidative stress, apoptosis and genetic instability in bovine lymphocytes [J]. *Toxicol Vitro*, 2019, 61: 104654.
- [50] GALDÍKOVÁ M, ŠTIVIKOVÁ K, HOLEČKOVÁ B, *et al.* The effect of thiacloprid formulation on DNA/chromosome damage and changes in GST activity in bovine peripheral lymphocytes [J]. *J Environ Sci Health*, 2015, 50(10): 698–707.
- [51] World Health Organization. Inventory of evaluations performed by the Joint Meeting on Pesticide Residues (JMPPR) [Z].
- [52] MIKOLIĆ A, KARAČONJI IB. Imidacloprid as reproductive toxicant and endocrine disruptor: Investigations in laboratory animals [J]. *Arh Hig Rada Toksikol*, 2018, 69(2): 103–108.
- [53] United States Environmental Protection Agency. Regulation of pesticide residues on food [Z].
- [54] 食品伙伴网. 日本肯定列表查询[EB/OL]. [2021-06-15]. <http://db.foodmate.net/kending> [2021-11-11].
- Foodmate Net. Positive list system query of Japan [EB/OL]. [2021-06-15]. <http://db.foodmate.net/kending> [2021-11-11].
- [55] Australian government. Federal register of legislation: Maximum residue limits [Z].
- [56] Official Journal of the European Union. Commission Regulation (EU) [Z].
- [57] MITCHELL EAD, MULHAUSER B, MULOT M, *et al.* A worldwide survey of neonicotinoids in honey [J]. *Science*, 2017, 358: 109–111.
- [58] JONES A, TURNBULL G. Neonicotinoid concentrations in UK honey from 2013 [J]. *Pest Manage Sci*, 2016, 72: 1897–1900.
- [59] CODING G, NAGGAR YA, GIESY JP. Concentrations of neonicotinoid insecticides in honey, pollen and honey bees (*Apis mellifera* L.) in central Saskatchewan, Canada [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 2321–2328.
- [60] 侯建波, 谢文, 张文华, 等. 液相色谱-串联质谱法测定蜂王浆中新型烟碱类药物及其代谢物残留量[J]. *质谱学报*, 2019, 40(2): 139–150.
- HOU JB, XIE W, ZHANG WH, *et al.* Simultaneous determination of neonicotinoid insecticides and two metabolites in royal-jelly by LC-MS/MS [J]. *J Chin Mass*, 2019, 40(2): 139–150.
- [61] CARMICHAEL SL, YANG W, ROBERTS E, *et al.* Residential agricultural pesticide exposures and risk of selected congenital heart defects among offspring in the San Joaquin Valley of California [J]. *Environ Res*, 2014, 135: 133–138.
- [62] 高倩. LC-MS/MS 对食品中吩噻嗪类镇静剂、新烟碱类杀虫剂、酰胺类除草剂的检测研究[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2016.
- GAO Q. Determination of phenothiazine sedatives, neonicotinoid pesticides and acetanilide herbicides in food by liquid chromatography tandem mass spectrometry [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2016.
- [63] GOULSON D. Review: An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides [J]. *J Appl Ecol*, 2013, 50: 977–987.
- [64] SANCHEZ-BAYO F. The trouble with neonicotinoids [J]. *Science*, 2014, 346(6211): 806–807.
- [65] SCHMUCK R, LEWIS G. Review of field and monitoring studies investigating the role of nitro-substituted neonicotinoid insecticides in the reported losses of honey bee colonies (*Apis mellifera*) [J]. *Ecotoxicology*, 2016, 25(9): 1617–1629.
- [66] 刘英, 王新全, 汤涛, 等. 不同清洗方法对芹菜中吡虫啉残留的去除效果[J]. *农药学报*, 2019, 21(4): 492–499.
- LIU Y, WANG XQ, TANG T, *et al.* Removal effect of imidacloprid residue in celery by different washing method [J]. *Chin J Pest Sci*, 2019, 21(4): 492–499.
- [67] RAWN DF, QUADE SC, SUN WF, *et al.* Captan residue reduction in apples as a result of rinsing and peeling [J]. *Food Chem*, 2008, 109(4): 790–796.
- [68] 卢海博, 魏东, 高宝嘉. 六种新烟碱类杀虫剂残留在苹果实验室模拟加工中的变化[J]. *农药学报*, 2020, 22(1): 131–137.
- LU HB, WEI D, GAO BJ. Changes of residues of 6 neonicotinoids in apple process through the laboratory simulated experiments [J]. *Chin J Pest Sci*, 2020, 22(1): 131–137.
- [69] MONDOL MMH, JHUNG SH. Adsorptive removal of pesticides from water with metal-organic framework-based materials [J]. *Chem Eng J*, 2021, 421: 129688.
- [70] NEGRO C, MARTÍNEZ PCH, SIMÓ-ALFONSO EF, *et al.* Highly efficient removal of neonicotinoid insecticides by thioether-based (multivariate) metal-organic frameworks [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2021, 13(24): 28424–28432.
- [71] LIU G, LI L, XU D, *et al.* Metal-organic framework preparation using

- magnetic graphene oxide- β -cyclodextrin for neonicotinoid pesticide adsorption and removal [J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 175: 584–591.
- [72] YUAN M, LIU X, LI C, *et al.* A higher efficiency removal of neonicotinoid insecticides by modified cellulose-based complex particle [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 126: 857–866.
- [73] 方倩因, 宋德安, 孙惠青, 等. 多种农药与次氯酸钠、高锰酸钾和高铁酸钾的反应活性[J]. *基因组学与应用生物学*, 2020, 39(02): 706–712.
- FANG QN, SONG DAN, SUN HQ, *et al.* Reactivity of various pesticides with sodium hypochlorite, potassium permanganate and potassium ferrate [J]. *Genom Appl Biol*, 2020, 39(2): 706–712.
- [74] 李殷. 农药的氧化降解动力学及其机理的研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.
- LI Y. Kinetic and mechanism for the oxidation degradation of pesticides [D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.
- [75] 秦昊. 不同氧化技术去除水中典型有机农药的效率与机理研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2021.
- QIN H. Degradation efficiency and mechanism of typical organic pesticides in water by different oxidation techniques [J]. *Yantai: Yantai University*, 2021.
- [76] ÖZEN T, KOYUNCU MA, ERBAS D. Effect of ozone treatments on the removal of pesticide residues and postharvest quality in green pepper [J]. *J Food Sci Technol*, 2021, 58(6): 2186–2196.
- [77] ACERO JL, REAL FJ, BENITEZ FJ, *et al.* Degradation of neonicotinoids by UV irradiation: Kinetics and effect of real water constituents [J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 211: 218–226.
- [78] LI Y, LI YD, LIU YM, *et al.* Photodegradation of clothianidin and thiamethoxam in agricultural soils [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2018, 25(31): 31318–31325.
- [79] 徐毓谦, 马东硕, 孙少忆, 等. 大气压低温等离子体降解苹果表面氟啶虫酰胺残留的研究[J]. *河南农业大学学报*, 2021, 2(55): 321–327.
- XU YQ, MA DS, SUN SY, *et al.* Study of fonicamid pesticide residues on apple surface degraded by atmospheric low temperature plasma [J]. *J Henan Agric Univ*, 2021, 2(55): 321–327.
- [80] 胡钊银. 噻虫嗪、多菌灵在蜂粮和蜂蜜形成过程中的残留行为及其对意蜂幼虫的暴露评估[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2020.
- HU ZY. Residual behavior of thiamethoxam and carbendazim during the formation of bee bread and honey and exposure assessment for *apis mellifera ligustica spin larvae* [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2020.
- [81] YANG HX, HU SL, WANG X, *et al.* *Pigmentiphaga* sp. strain D-2 uses a novel amidase to initiate the catabolism of the neonicotinoid insecticide acetamiprid [J]. *Appl Environ Microb*, 2020, 86(6): 2425–2444.
- [82] GUO L, FANG WW, GUO LL, *et al.* Biodegradation of the neonicotinoid insecticide acetamiprid by actinomycetes *Streptomyces camus* CGMCC 13662 and characterization of the novel nitrile hydratase involved [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(21): 5922–5931.
- [83] SUN SL, FAN ZX, ZHAO YX, *et al.* A novel nutrient deprivation-induced neonicotinoid insecticide acetamiprid degradation by *Ensifer adhaerens* CGMCC 6315 [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(1): 63–71.
- [84] DAI YJ, ZHAO YJ, ZHANG WJ, *et al.* Biotransformation of thianicotinyl neonicotinoid insecticides: Diverse molecular substituents response to metabolism by bacterium *Stenotrophomonas maltophilia* CGMCC 1.1788 [J]. *Biores Technol*, 2010, 101(11): 3838–3843.
- [85] YANG WL, FAN ZX, JIANG HY, *et al.* Biotransformation of fonicamid and sulfoxaflor by multifunctional bacterium *Ensifer meliloti* CGMCC 7333 [J]. *Food Contam Agric Waste*, 2021, 56(2): 122–131.
- [86] YANG WL, GUO LL, DAI ZL, *et al.* Biodegradation of the insecticide fonicamid by *Alcaligenes faecalis* CGMCC 17553 via hydrolysis and hydration pathways mediated by nitrilase [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(36): 10032–10041.
- [87] SUN S, FAN Z, ZHAO J, *et al.* Copper stimulates neonicotinoid insecticide thiacloprid degradation by *Ensifer adhaerens* TMX-23 [J]. *J Appl Microbiol*, 2021. DOI: 10.1111/jam.15172
- [88] ZAMULE SM, DUPRE CE, MENDOLA ML, *et al.* Bioremediation potential of select bacterial species for the neonicotinoid insecticides, thiamethoxam and imidacloprid [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2021, 209: 111814.
- [89] DAI ZL, YANG WL, FAN ZX, *et al.* Actinomycetes *rhodococcus ruber* CGMCC degrades neonicotinoid insecticide nitenpyram via a novel hydroxylation pathway and remediates nitenpyram in surface water [J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 128670.
- [90] DAI YJ, JI WW, CHEN T, *et al.* Metabolism of the neonicotinoid insecticides acetamiprid and thiacloprid by the yeast *Rhodotorula mucilaginosa* strain IM-2 [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(4): 2419–2425.
- [91] MOHAMMED YMM, BADAWEY MEI. Biodegradation of imidacloprid in liquid media by an isolated wastewater fungus *Aspergillus terreus* YESM3 [J]. *J Environ Sci Health*, 2017, 52(10): 752–761.
- [92] WANG JQ, TANAKA Y, OHNO H, *et al.* Biotransformation and detoxification of the neonicotinoid insecticides nitenpyram and dinotefuran by *Phanerochaete sordida* YK-624 [J]. *Environ Pollut*, 2019, 252: 856–862.
- [93] CHEN A, LI W, ZHANG X, *et al.* Biodegradation and detoxification of neonicotinoid insecticide thiamethoxam by white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 417: 126017.
- [94] RODRÍGUEZ-CASTILLO G, MOLINA-RODRÍGUEZ M, CAMBRO NERO-HEINRICHS JC, *et al.* Simultaneous removal of neonicotinoid insecticides by a microbial degrading consortium: Detoxification at reactor scale [J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 1097–1106.
- [95] GE J, CUI K, YAN HQ, *et al.* Uptake and translocation of imidacloprid, thiamethoxam and difenoconazole in rice plants [J]. *Environ Pollut*, 2017, 226: 479–485.
- [96] LI R J, LIU TJ, CUI SH, *et al.* Residue behaviors and dietary risk assessment of dinotefuran and its metabolites in *Oryza sativa* by a new HPLC-MS/MS method [J]. *Food Chem*, 2017, 235: 188–193.
- [97] 魏凤. 三种剂型烯啶虫胺在不同生态区稻田环境中的消解动态及残留规律研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2015.
- WEI F. Degradation dynamic and residual law of three nitenpyram in the paddy environment of different ecological zones [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2015.
- [98] SHI YH, XIAO JJ, LIU YY, *et al.* Interactions of food matrix and dietary components on neonicotinoid bioaccessibility in raw fruit and vegetables [J]. *Food Funct*, 2019, 10(1): 289–295.
- [99] HAN W, TIAN Y, SHEN X. Human exposure to neonicotinoid insecticides and the evaluation of their potential toxicity: An overview [J]. *Chemosphere*, 2018, 192: 59–65.
- [100] HOUCAT JN, CARTEREAU A, LE MA, *et al.* An overview on the effect of neonicotinoid insecticides on mammalian cholinergic functions through the activation of neuronal nicotinic acetylcholine receptors [J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2020, 17(9): 3222.
- [101] IKENAKA Y, FUJIOKA K, KAWAKAMI T, *et al.* Contamination by neonicotinoid insecticides and their metabolites in Sri Lankan black tea leaves and Japanese green tea leaves [J]. *Toxicol Rep*, 2018, 5: 744–749.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



马杰, 助理工程师, 主要研究方向为食品检测。

E-mail: 945084793@qq.com



郭礼强, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为农药、兽药残留检测。

E-mail: glq1980@sina.com