

稻虾综合种养模式下吡虫啉的富集与残留消除

李司棋¹, 杨秋红^{2,3}, 何绪刚¹, 刘永涛^{2,3}, 董靖^{2,3},
杨移斌^{2,3}, 胥宁^{2,3}, 艾晓辉^{2,3}, 刘绍春⁴

1. 华中农业大学水产学院, 武汉 430070;

2. 中国水产科学研究院长江水产研究所/湖北省水产品质量安全工程技术研究中心/
农业农村部水产品质量安全控制重点实验室, 武汉 430223;

3. 中国水产科学研究院质量与标准研究中心/农业农村部水产品质量安全控制重点实验室, 北京 100141;

4. 岳阳渔美康生物科技有限公司, 岳阳 414000

摘要 为评价吡虫啉对克氏原螯虾的安全性, 采用吡虫啉 0.2 mg/L 的剂量, 对克氏原螯虾进行了室内暴露试验和田间残留消除试验, 分别采集克氏原螯虾、稻田底泥和田水样品, 研究稻虾综合种养模式下吡虫啉的富集和残留消除情况。结果发现, 室内暴露条件下吡虫啉在克氏原螯虾体内的累积量大小依次为鳃组织>肌肉>血淋巴>肠道>肝胰脏。田间残留试验中吡虫啉在克氏原螯虾体内的累积量表现为肌肉>肠道>鳃组织>血淋巴>肝胰脏, 同时发现, 田间试验下施药后 28 d, 吡虫啉在克氏原螯虾肌肉组织中的残留量为 20.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 吡虫啉在稻田水中降解率为 97.54%, 在底泥中的残留量为 10.94 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。为避免对非靶标生物克氏原螯虾产生危害, 建议适当延长吡虫啉在稻田中的施药间隔期, 在靠近养殖水体的稻田尤其是在稻虾综合种养模式下应谨慎施药或建议使用其他替代药物。

关键词 吡虫啉; 克氏原螯虾(小龙虾); 稻虾综合种养模式; 农药富集; 农药残留; 食品安全; 危害评价; 残留消除

中图分类号 X 592 文献标识码 A 文章编号 1000-2421(2021)01-0105-07

吡虫啉是国内近年发展最快的新烟碱类(neonicotinoid)杀虫剂, 可防治多种抗性害虫, 作用效果持久高效, 杀虫谱广, 毒性低, 残留少, 尤其对刺吸式口器害虫具有特殊作用, 并具有很大的发展潜力^[1]。新烟碱类杀虫剂是除拟除虫菊酯以外市场占有率增长最快的杀虫剂^[2]。研究表明, 只有约 1% 的农药作用于目标生物。其余的一部分残留在土壤中, 和土壤形成结合残留态, 结合残留量一般占使用量的 20%~70%^[3], 还有一部分间接进入水环境, 进而影响土壤生物和水生生物^[4]。

农药给水产养殖业带来危害的事件屡见不鲜。1962 年在日本北海道, 由于在稻田中使用五氯酚钠, 一次有超过 9 万 t 的鱼被毒死^[5]。在中国, 也发生过由于飞机喷药不当, 大量鱼虾类死亡事故。此外, 相关研究也证实了吡虫啉对水产动物生理生

化和抗氧化系统具有潜在的危害, 如热带鱼类条纹鲮脂鲤(*Prochilodus lineatus*) 在吡虫啉质量浓度为 1 250 $\mu\text{g}/\text{L}$ 暴露 120 h 抗氧化酶会产生反应, 出现血糖降低和 DNA 损伤^[6]; 稀有鮡鲫(*Gobiocypris rarus*) 暴露在 2.0 mg/L 吡虫啉中也出现了氧化应激和遗传损伤, 红细胞发生明显变化, 免疫应答降低^[7]。吡虫啉对沼虾 48 h $\text{LC}_{50} < 1.0 \text{ mg}/\text{L}$, 参照农药对鱼类的毒性等级划分标准, 吡虫啉对虾类属于高毒农药^[8]。随着克氏原螯虾产业的火热升温 and 稻渔综合种养模式的推广^[9], 农药在稻渔综合种养模式下使用频率的增加, 水-底泥-克氏原螯虾中的残留问题也越来越多地引起关注^[10]。笔者通过室内暴露试验以及室外田间残留消除试验, 研究吡虫啉在克氏原螯虾中的富集和残留消除情况, 以期评价吡虫啉对克氏原螯虾的安全性, 为制定合理的农药

收稿日期: 2020-04-12

基金项目: 湖北省技术创新专项重大项目(2019ABA077); 中国水产科学研究院基本科研业务费(2018HY-ZD0606); 中央级公益性科研院所基本科研业务费(2019ZD0901)

李司棋, E-mail: Lisiqi14102@163.com

通信作者: 艾晓辉, E-mail: aixh@yfi.ac.cn

控制技术提供科学的参考依据。

1 材料与方法

1.1 试剂

60%吡虫啉悬浮剂(有效成分为300 g/L,中国农科院植保所廊坊农药中试厂);吡虫啉标准品(纯度99.8%)(德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司);乙酸、乙腈、甲醇、二氯甲烷、乙酸乙酯(色谱纯;美国 CNW 公司);C18 粉、乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)、石墨化炭黑粉(GCB)(博纳艾杰尔科技公司);超纯水(电阻率为18.2 MΩ·cm,美国 Millipore 公司)。

1.2 试验动物

试验所用的克氏原螯虾(*Procambarus clarkii*)购于湖北省荆州市沙市农场洪塘分场,体质量(17.31±0.89) g,在试验前,将其置于玻璃水族箱中驯养一段时间,试验用水为充分曝气的自来水,并持续供氧,水温(19.7±0.24)℃,溶氧为(7.22±0.11) mg/L,每天换水并投喂饲料。选择健康完整的克氏原螯虾进行试验,试验前1 d 停止喂食,试验过程中不再喂食。

1.3 试验设计与采样

1)室内暴露试验。选取吡虫啉质量浓度0.2 mg/L(参考郑岚等^[11]施药的推荐剂量)为试验组,同时设置空白组。试验过程采用静水药浴的方法,吡虫啉质量浓度由60%吡虫啉悬浮剂(有效成分为300 g/L)稀释配制而成。空白组分别采集肌肉、血淋巴、鳃组织、肠道、肝胰脏等组织测定吡虫啉的含量,检测值均为空白,之后开始暴露试验。暴露试验在50 cm×35 cm×30 cm 水族箱中进行,每箱放10只克氏原螯虾,设置水温在(20±1)℃,测得水体 pH 6.68±0.18,溶氧为(7.32±0.21) mg/L。

暴露后的第2、4、6、8、12、24、48、72、96、120、144小时分别从试验组随机取18只克氏原螯虾,6只为1个平行,先用纯净水冲洗虾体表面残余药物,再用干净的纱布吸取虾体表面水分,采集肌肉、血淋巴、鳃组织、肠道、肝胰脏等组织测定吡虫啉的含量。肌肉、肝胰脏、血淋巴取样方法参考岳刚毅^[12]的方法,肠道从尾部抽出^[13],取出适量鳃组织,剔除附着物,用滤纸吸干表面水分。样品在正式处理之前都置于-20℃冰箱保存。同时在0、2、4、6、8、12、24、48、72、96、120、144 h 从试验组采集水样500 mL 进行前处理。

2)田间残留消除试验。试验地点在湖北省应城

市稻虾养殖示范基地,围取长宽高5 m×4 m×0.2 m种植水草的水田,四周垒埂作为试验区域。60%吡虫啉悬浮剂以0.2 mg/L(参考郑岚等^[11]施药的推荐剂量)用量均匀喷雾,分别于施药后0.083、0.5、1、2、3、4、5、6、7、14、21、28 d 采集样品,克氏原螯虾样品采集方法和采集组织同本文材料与方法“1.3”中“1)”。同时采集水样,每个时间点取3个平行,每个水样不少于500 mL,装入棕色样品瓶中,-4℃保存。底泥按照上述时间点采集,每个时间点取3个平行,每个样品不少于200 g,贮于-20℃低温冰柜内保存。试验期间水温在8~26℃,水体 pH 7.28±0.20,溶氧为(7.13±0.18) mg/L。

1.4 液相色谱-质谱条件

液相色谱柱:Symmetry C18 柱(100 mm×2.1 mm×3.5 μm,美国 Waters 公司);柱温:40℃;流速为300 μL/min;流动相 A:80%甲醇,B:20%水,进样量为10 μL。

质谱离子源:加热大气压电喷雾 HESI;离子化模式:正离子模式;扫描方式:选择离子反应监测模式(SRM);喷雾电压:3 500 V;蒸发气温度:200℃;鞘气和辅助气均为高纯氮气,压力均为500 kPa;碰撞气为高纯氩气,200 Pa;离子传输毛细管温度:350℃;一级质谱扫描(Q1)半峰宽:0.7 ku,三级质谱扫描(Q3)半峰宽:0.7 ku。

1.5 样品提取和净化

克氏原螯虾组织、水样、底泥样品的前处理方法参考笔者所在研究室已发表文献^[10]。

1.6 标准溶液的配制

准确称取适量吡虫啉标准品,用甲醇溶解制得质量浓度为100 mg/L 的标准储备液,避光贮存在4℃冰箱;根据需要用流动相稀释标准储备液,配制质量浓度为0.1、0.2、0.5、2.0、5.0、10.0 μg/L 的一系列标准工作液。

取空白克氏原螯虾样品按照本文“1.5”进行处理,定容得到空白样品溶液,然后用空白样品溶液稀释吡虫啉标准储备液,配制吡虫啉质量浓度为0.2~50.0 μg/L 一系列范围的空白基质匹配标准溶液。

2 结果与分析

2.1 线性范围和检出限

以色谱峰面积为纵坐标,对应的浓度为横坐标,绘制标准曲线。测定结果表明,吡虫啉在质量浓度

为 0.2~50.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数 ≥ 0.990 。以信噪比 $S/N = 10$ 确定方法的定量限具体结果见 表 1。

表 1 吡虫啉的检出限、定量限、线性范围和线性方程

Table 1 Linear range, regression equation, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of imidacloprid

样品 Sample	检出限 LOD	定量限 LOQ	线性范围/ $(\mu\text{g/L})$ Linear range	线性方程 Regression equation	相关系数(r) Correlation coefficient
肌肉 Muscle	0.1 $\mu\text{g/kg}$	0.3 $\mu\text{g/kg}$	0.2~10.0	$Y=0.3710X+0.6943$	0.998 0
血淋巴 Blood	0.1 $\mu\text{g/kg}$	0.3 $\mu\text{g/kg}$	0.2~10.0	$Y=0.9369X+0.395$	0.993 1
鳃组织 Gill	0.2 $\mu\text{g/kg}$	0.6 $\mu\text{g/kg}$	0.2~10.0	$Y=0.8817X+0.1091$	0.990 4
肠道 Intestine	0.1 $\mu\text{g/kg}$	0.3 $\mu\text{g/kg}$	0.2~10.0	$Y=0.9017X+0.2510$	0.993 7
肝胰脏 Liver	0.5 $\mu\text{g/kg}$	1.5 $\mu\text{g/kg}$	0.5~20.0	$Y=0.5893X+0.3771$	0.996 1
水样 Water	0.002 g/L	0.006 g/L	2.0~50.0	$Y=0.8735X+0.0788$	0.992 2
底泥 Paddy mud	0.2 $\mu\text{g/kg}$	0.6 $\mu\text{g/kg}$	0.2~10.0	$Y=1.062X+0.1041$	0.993 1

2.2 基质效应

通过比较基质匹配标准曲线与溶剂标准曲线斜率值来评价基质效应, 比值越接近 1, 基质效应越小, 比值越远离 1, 基质效应越大。基质效应小, 溶剂标准曲线可直接用于定量分析; 基质效应较大, 为了消除基质效应, 采用基质标准曲线进行定量。试验结果表明, 吡虫啉在克氏原螯虾肌肉、血淋巴、鳃组织、肠道、肝胰脏的基质比率分别为 0.42、1.07、1.01、1.03、0.67, 其中肌肉和肝胰脏基质效应较大。

2.3 回收率的测定

取已制备好的克氏原螯虾、水样和底泥的空白样品, 分别在样品中添加低、中、高浓度的吡虫啉标准品各 5 份, 按本文“1.5”方法进行样品提取和净化, 测定样品回收率。结果表明, 吡虫啉在克氏原螯虾样品中的平均添加回收率为 62.64%~104.79%, 变异系数为 1.15%~11.93%, 吡虫啉在水样中的平均添加回收率为 88.29%~110.42%, 变异系数为 2.16%~3.25%, 吡虫啉在底泥中的平均添加回收率为 89.38%~116.60%, 变异系数为 2.05%~7.51%, 表明该方法的准确度和精确度能满足农药

残留测定的要求。

2.4 吡虫啉在室内试验下的富集情况

1) 吡虫啉在克氏原螯虾体内的富集情况。由表 2 可知, 吡虫啉在推荐使用的质量浓度下, 肌肉的富集曲线呈现先上升后下降的趋势, 在推荐使用质量浓度下暴露的前 6 h 中, 吡虫啉的累积含量上升速率较平缓, 然后呈现上升趋势, 并在 24 h 达到最大累积量 101.09 $\mu\text{g/kg}$ 。肝胰脏的富集曲线与肌肉相似, 推荐使用浓度下暴露 12 h 之前, 吡虫啉在肝胰脏的富集量都呈现平稳上升状态, 72 h 达到最大累积量 36.00 $\mu\text{g/kg}$, 然后下降。克氏原螯虾的鳃组织对吡虫啉的富集与其他组织相比要迅速很多, 最大累积时间较其他器官提前许多, 并且累积量也高出许多。这是因为鳃是克氏原螯虾的重要呼吸器官, 是与外界进行气体交换的重要器官。鳃组织在第 2 小时吡虫啉的含量为 37.20 $\mu\text{g/kg}$, 后面呈现阶梯式上升, 并在 48 h 达到最大值 110.97 $\mu\text{g/kg}$, 随后又下降稳定在一定浓度水平。肠道和血淋巴的富集曲线较简单, 暴露农药的前 24 h, 都呈现上升趋势, 肠道和血淋巴在 24 h 吡虫啉的累积量达到最

表 2 吡虫啉在克氏原螯虾体内各组织的富集情况

Table 2 Enrichment of imidacloprid in various tissues of *Procambarus clarkii*

时间/h Time	肌肉/ $(\mu\text{g/kg})$ Muscle	血淋巴/ $(\mu\text{g/L})$ Blood	鳃组织/ $(\mu\text{g/kg})$ Gill	肠道/ $(\mu\text{g/kg})$ Intestine	肝胰脏/ $(\mu\text{g/kg})$ Liver
2	3.94±0.38	6.17±2.01	37.20±3.17	9.72±1.37	6.41±0.46
4	1.98±0.12	1.14±0.34	55.95±4.06	23.09±2.80	2.60±0.16
6	3.32±0.42	1.69±0.07	39.59±3.51	19.66±2.63	2.54±0.91
8	16.96±1.04	3.02±0.27	65.13±4.75	37.15±4.39	8.14±1.25
12	30.77±2.74	37.57±4.39	61.45±5.82	45.09±5.06	6.60±0.36
24	101.09±8.16	80.73±8.13	86.52±8.36	80.72±6.37	24.65±2.37
48	84.72±6.85	59.59±3.06	110.97±10.04	48.40±4.75	19.34±1.29
72	80.90±7.97	70.27±7.56	97.61±7.81	48.19±3.20	36.00±4.57
96	79.96±7.01	81.43±6.27	76.94±4.95	39.19±3.74	26.42±2.05
120	77.23±6.59	70.77±5.80	101.69±9.02	31.06±2.02	28.19±2.15
144	60.35±5.21	68.02±4.52	95.02±5.31	28.41±1.59	24.80±2.79

大,分别是 80.72、81.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。但不同的是,24 h 之后,吡虫啉在肠道中吡虫啉的含量出现下降趋势,而考虑到血淋巴和肠道分别作为克氏原螯虾的循环和消化器官,肠道能将部分毒物排出,而血淋巴可将部分毒物随血液流动缓慢释放到机体其他组织。吡虫啉在克氏原螯虾中的累积量表现为鳃组织>肌肉>血淋巴>肠道>肝胰脏。

2) 吡虫啉在水体中的富集消除情况。在推荐使用浓度下,水体中吡虫啉的含量随着时间的推移,呈现缓慢下降的趋势,暴露 144 h,水体中吡虫啉的含量下降到 103.42 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

表 3 吡虫啉在水体中的富集消除情况

时间/h Time	吡虫啉/ $(\mu\text{g}/\text{L})$ Imidacloprid	时间/h Time	吡虫啉/ $(\mu\text{g}/\text{L})$ Imidacloprid
0	121.13 \pm 2.01	24	148.40 \pm 5.24
2	138.33 \pm 3.31	48	73.32 \pm 1.90
4	143.12 \pm 3.74	72	51.47 \pm 1.23
6	127.82 \pm 2.68	96	95.18 \pm 2.38
8	135.50 \pm 2.17	120	119.04 \pm 5.16
12	142.23 \pm 4.26	144	103.42 \pm 4.22

表 4 吡虫啉在克氏原螯虾中的残留消除情况

Table 4 Elimination of imidacloprid residues in *Procambarus clarki*

时间/d Time	肌肉/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ Muscle	血淋巴/ $(\mu\text{g}/\text{L})$ Blood	鳃组织/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ Gill	肠道/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ Intestine	肝胰脏/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ Liver
0.083	4.52 \pm 1.02	0.75 \pm 0.08	40.79 \pm 3.92	12.91 \pm 1.59	1.34 \pm 0.62
0.5	17.29 \pm 0.73	7.43 \pm 1.73	19.86 \pm 1.06	17.06 \pm 3.06	1.50 \pm 0.36
1	48.26 \pm 1.63	7.01 \pm 1.32	21.07 \pm 2.85	27.16 \pm 2.18	1.48 \pm 0.73
2	84.93 \pm 5.06	17.25 \pm 2.84	26.69 \pm 3.18	30.80 \pm 3.71	2.75 \pm 0.91
3	66.57 \pm 5.72	20.58 \pm 1.47	30.32 \pm 4.17	29.41 \pm 2.05	2.01 \pm 0.73
4	37.47 \pm 0.95	19.12 \pm 2.35	25.82 \pm 1.96	33.13 \pm 4.16	2.70 \pm 0.64
5	48.26 \pm 1.47	8.67 \pm 1.22	20.93 \pm 0.89	17.13 \pm 3.29	1.75 \pm 0.36
6	64.13 \pm 3.01	27.64 \pm 2.41	23.51 \pm 2.63	12.60 \pm 1.72	2.76 \pm 0.10
7	65.45 \pm 4.16	10.66 \pm 1.04	13.43 \pm 3.72	14.27 \pm 2.78	2.06 \pm 0.37
14	74.81 \pm 3.21	0.32 \pm 0.11	0.90 \pm 0.32	15.27 \pm 2.01	0.50 \pm 0.09
21	25.10 \pm 1.78	0.41 \pm 0.09	2.07 \pm 1.04	16.27 \pm 1.28	0.52 \pm 0.14
28	20.44 \pm 2.83	0.74 \pm 0.10	1.28 \pm 0.63	17.27 \pm 2.67	0.75 \pm 0.26

表 5 吡虫啉在稻田底泥和水中的残留消除情况

Table 5 Elimination of imidacloprid residues in paddy mud and water

时间/d Time	底泥/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ Paddy mud	田水/ $(\mu\text{g}/\text{L})$ Water
0.083	21.68 \pm 2.03	30.66 \pm 1.26
0.5	88.44 \pm 4.91	27.28 \pm 1.92
1	72.66 \pm 3.59	20.19 \pm 1.83
2	76.66 \pm 4.28	15.78 \pm 1.59
3	63.29 \pm 2.16	14.20 \pm 1.25
4	45.13 \pm 2.63	10.37 \pm 0.80
5	79.06 \pm 3.85	5.28 \pm 0.93
6	36.79 \pm 2.06	4.12 \pm 1.06
7	44.37 \pm 2.37	2.46 \pm 0.79
14	30.93 \pm 0.18	1.89 \pm 0.51
21	26.61 \pm 1.06	1.38 \pm 0.64
28	10.94 \pm 0.83	0.67 \pm 0.09

2.5 吡虫啉在稻虾综合种养模式下的残留消除情况

1) 吡虫啉在克氏原螯虾中的残留消除情况。如表 4 所示,按推荐使用浓度施药吡虫啉之后,吡虫啉在肌肉中的消解动态呈现波动式的下降趋势,施药后的 2、14 d,吡虫啉在肌肉中达到了较高的累积量(84.93、74.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。14 d 之后随着时间的增加呈现逐步下降的趋势,28 d 降至 20.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。吡虫啉在鳃组织的消解动态,整体呈现下降趋势,28 d 降至 1.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。吡虫啉在血淋巴和肠道中的消解动态相似,施药后都呈现波动式的上升趋势,分别在 6 d 和 4 d 达到最大累积量 27.64、33.13 $\mu\text{g}/\text{kg}$,之后逐步下降。而吡虫啉在肝胰脏中的累积含量一直不高,呈现波动式的轻微增长,施药 28 d 后肝脏中吡虫啉的含量仅为 0.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。吡虫啉在克氏原螯虾中的累积量表现为肌肉>肠道>鳃组织>血淋巴>肝胰脏。

2) 吡虫啉在稻田底泥和水中的残留消除情况。如表 5 所示,吡虫啉在稻田底泥中的降解呈现梯度

式的下降趋势,在施药后的第 28 天,降到 10.94 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。吡虫啉在稻田水中呈现逐步消解的趋势,吡虫啉在水中的降解速度较快,施药后 28 d,吡虫啉降解率为 97.54%。

3 讨论

室内暴露试验结果表明,克氏原螯虾暴露在推荐使用浓度下,吡虫啉的浓度在水溶液中缓慢下降,而吡虫啉在克氏原螯虾各组织的累积量表现为鳃组织>肌肉>血淋巴>肠道>肝胰脏,这与赵冬冬^[14]的研究不同,其试验结果显示氯氰菊酯在体内的生物富集系数为鳃>肝脏>肌肉,而有机磷农药毒

死蝉在鱼、蟹组织器官中富集,富集量表现为肝脏>鳃>肌肉^[15]。鱼类富集有机氯农药的主要途径之一是通过鳃膜从水中吸收^[16],另一种是通过肠道摄食富集^[17]。本试验证实了鳃富集途径,克氏原螯虾的鳃组织直接暴露在水体,没有途径或方式对吡虫啉进行排泄和转化,而且密切接触农药,所以对吡虫啉的累积量最大。肝胰脏和肌肉组织表现出相似的累积趋势,是因为肝脏具有代谢功能,能够对体内外各种药物、毒物和体内某些代谢产物等非营养性物质进行生物转化。毒物经过生物转化和新陈代谢,可以转变为无毒或毒性较小易于排泄的物质排出体外。而肌肉里面含有一些种类的代谢相关酶,当吡虫啉刚刚进入肌肉组织时,就产生应激胁迫,会将吡虫啉分解为小分子物质或者低毒的其他代谢物。大量试验证明,当虾类暴露在毒液中一段时间后,对肝胰脏、鳃组织、肠道、肌肉等实质性器官都会产生毒性作用^[18]。肝脏通常是受影响最大、最严重的器官;鳃则因其表面积大且与外界直接接触,易受到有毒物质的侵入和攻击,损伤的鳃组织会破坏离子调节功能,从而降低气体交换效率。所以,本试验通过室内暴露试验研究吡虫啉在克氏原螯虾各组织的累积情况,为吡虫啉田间试验做了一定的铺垫。

而室外残留消除试验结果表明,吡虫啉在克氏原螯虾中的累积量表现为肌肉>肠道>鳃组织>血淋巴>肝胰脏。吡虫啉在肌肉中的总累积量最大,这与室内的暴露试验结果有一定差异,一方面田间试验处于室外的大环境下,受天气温度影响比较大,另外一方面室外试验与室内试验的模拟环境不同,室外有水草底泥作为克氏原螯虾的依附,室内试验克氏原螯虾完全暴露在吡虫啉毒液中。以推荐使用的质量浓度施洒吡虫啉后,第 28 天克氏原螯虾中肌肉的残留量为 20.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$,低于美国规定吡虫啉在鱼类等水产品中的最大残留限量(0.05 mg/kg)^[19]。日本规定吡虫啉在鸡、牛、猪等哺乳动物的最高残留限量为 0.02~0.3 mg/kg ,但是大量文献表明吡虫啉对哺乳动物低毒,而对水产品毒性较大^[20-21]。所以,应当制定吡虫啉在水产品中更加严格的最高残留限量。本试验施药后,第 28 天在稻田水中吡虫啉降解率为 97.54%,而郑岚等^[11]的试验结果表明稻田水中的降解速度较快,施药后 21 d,吡虫啉降解率为 93.66%。施药 28 d 后,吡虫啉在底泥中的残留量

为 10.94 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。但是吴声敢等^[22]的试验结果显示,10%吡虫啉可湿性粉剂在土壤中的半衰期高达 5.6~15.3 d。虽然吡虫啉在田水和底泥中降解较快,但是在克氏原螯虾组织中代谢较慢,尤其是在可食组织肌肉中。

稻虾综合种养模式是稻渔综合种养中的新兴模式。与传统的克氏原螯虾养殖模式相比,虾蟹套养效益不高、池塘精养模式高温季节起捕困难,而稻虾综合种养模式的成本投入很低,但养殖效益却与池塘精养模式不相上下^[23]。但值得注意的是,稻虾综合种养也比较容易受到农药污染影响,一是稻田施药过程中对水体的污染,二是稻田施药后残留的农药污染。但是在现行的评估体系中,农药对水产品的危害评价并没有明确。

根据以上研究结果,为了避免对非靶标生物水产品-克氏原螯虾产生危害,建议适当延长吡虫啉在稻田中的施药间隔期,在靠近养殖水体的稻田尤其是在稻虾综合种养模式下应谨慎施药或建议使用其他替代药物。

参考文献 References

- [1] 王圣印,刘永杰,周仙红,等. 新烟碱类杀虫剂吡虫啉的研究进展[J]. 江西农业学报,2012,24(3):76-79. WANG S Y, LIU Y J, ZHOU X H, et al. Research progress in new neonicotinoid insecticide imidacloprid[J]. Acta agriculturae Jiangxi, 2012, 24(3):76-79(in Chinese with English abstract).
- [2] 唐振华,陶黎明,李忠. 害虫对新烟碱类杀虫剂的抗性及其治理策略[J]. 农药学报,2006,8(3):195-202. TANG Z H, TAO L M, LI Z. Resistance of insect pests to neonicotinoid insecticides and management strategies[J]. Chinese journal of pesticide science, 2006, 8(3):195-202(in Chinese with English abstract).
- [3] KEAMEG P C. Nitrosamines and pesticide: special report on occurrence of nitrosamines as terminal resulting from agricultural use of certain pesticides[J]. Pure and applied chemistry, 1980, 52:499-526.
- [4] 何志刚,王冬武,杨品红,等. 农药对稻田养殖克氏原螯虾毒性影响研究进展[J]. 湖南饲料,2017(3):41-45. HE Z G, WANG D W, YANG P H, et al. Research progress on the effects of pesticides on the toxicity of *Procambarus clarkii* in paddy field[J]. Hunan feed, 2017(3):41-45(in Chinese).
- [5] 黄婷. 氯氰菊酯和吡虫啉对克氏原螯虾的毒性作用[D]. 南昌:南昌大学,2008. HUANG T. Toxic effects of cypermethrin and imidacloprid on *Procambarus clarkii*[D]. Nanchang: Nanchang

- University, 2008(in Chinese with English abstract).
- [6] VIEIRA C E D, PEREZ M R, ACAYABA R D, et al. DNA damage and oxidative stress induced by imidacloprid exposure in different tissues of the Neotropical fish *Prochilodus lineatus* [J]. Chemosphere, 2017, 195: 125-134.
- [7] HONG X S, ZHAO X, TIAN X, et al. Changes of hematological and biochemical parameters revealed genotoxicity and immunotoxicity of neonicotinoids on Chinese rare minnows (*Gobiocypris rarus*) [J]. Environ Pollut, 2018, 233: 862-871.
- [8] 龚瑞忠, 陈锐, 陈良燕. 吡虫啉对环境生物的毒性与安全性评价[J]. 农药科学与管理, 1999, 20(3): 12-16. GONG R Z, CHEN R, CHEN L Y. Evaluation toxicity and safety of imidacloprid to environmental organisms [J]. Pesticide science and administration, 1999, 20(3): 12-16(in Chinese with English abstract).
- [9] 陈松文, 江洋, 汪金平, 等. 湖北省稻虾模式发展现状与对策分析[J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(2): 1-7. CHEN S W, JIANG Y, WANG J P, et al. Situation and countermeasures of integrated farming of rice and crayfish in Hubei Province [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2020, 39(2): 1-7 (in Chinese with English abstract).
- [10] 杨秋红, 刘欢, 李司棋, 等. 高效液相色谱-三重四级杆质谱联用法测定水体、底泥和克氏原螯虾中的吡虫啉残留[J]. 农药, 2018, 57(6): 427-430. YANG Q H, LIU H, LI S Q, et al. Determination of imidacloprid residues in water, sediment and *Procambarus clarkii* samples by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2018, 57(6): 427-430(in Chinese with English abstract).
- [11] 郑岚, 王梅, 段劲生, 等. 吡虫啉在稻田水环境中的残留动态[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(15): 186-200. ZHENG L, WANG M, DUAN J S, et al. Dynamics of imidacloprid residue in paddy-field water environment [J]. Journal of Anhui agricultural sciences, 2011, 39(15): 186-200 (in Chinese with English abstract).
- [12] 岳刚毅. 氟苯尼考在克氏原螯虾体内的药动学及残留研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010. YUE G Y. Study on pharmacokinetics and residues of florfenicol in red swamp crayfish (*Procambarus clarkii*) [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010(in Chinese with English abstract).
- [13] 方春林, 邓勇辉, 余智杰, 等. 克氏原螯虾生物学特性的研究[J]. 江西水产科技, 2010, 3: 20-22. FANG C L, DENG Y H, YU Z J, et al. Study on the biological characteristics of *Procambarus clarkii* [J]. Jiangxi fishery sciences and technology, 2010, 3: 20-22(in Chinese).
- [14] 赵冬冬. 氯氰菊酯在鲫鱼组织中的残留分布及对鱼体 CAT 活性的诱导研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011. ZHAO D D. Study on residues dispersion of cypermethrin and induction of CAT in *Carassius auratus* [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2011(in Chinese with English abstract).
- [15] 夏锦瑜. 毒死蜱稻田应用的环境生态安全评价研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2010. XIA J Y. Study on environmental and ecological safety assessment of chlorpyrifos in paddy field [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2010(in Chinese with English abstract).
- [16] WANG X H, WANG W X. Uptake, absorption efficiency and elimination of DDT in marine phytoplankton, copepods and fish [J]. Environ Pollut, 2005, 136(3): 453-464.
- [17] RANDALL D J, COMELLI D W, YANG R, et al. Concentrations of persistent lipophilic compounds in fish are determined by exchange across the gills, not through the food chain [J]. Chemosphere, 1998, 37(7): 1263-1270.
- [18] ALAZEMI B M, LEWIS J W, ANDREWS E B. Gill damage in the freshwater fish *Gnathonemus petersii* (Family: Mormyridae) exposed to selected pollutants; an ultrastructural study [J]. Environmental technology, 1996 17(3): 225-238.
- [19] 佚名. 美国拟订水产品等中吡虫啉残留限量[J]. 农产品质量与安全, 2013(5): 74. Nameless. U.S. sets limits for imidacloprid residues in aquatic products [J]. Quality and safety of agro-products, 2013(5): 74(in Chinese).
- [20] 周懿悦. 手性新烟碱化合物的合成方法研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2009. ZHOU Y Y. Study on synthesis methods of chiral neonicotinoids [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2009 (in Chinese with English abstract).
- [21] 陈爱梅. 吡虫啉和噻虫嗪对斑马鱼氧化胁迫及 DNA 损伤[D]. 泰安: 山东农业大学, 2013. CHEN A M. Imidacloprid and thiamethoxam on oxidative stress and DNA damage to zebrafish [D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2013 (in Chinese with English abstract).
- [22] 吴声敢, 吴俐勤, 徐浩, 等. 10% 吡虫啉在水稻中的残留动态研究[J]. 农药, 2005, 44(1): 25-27. WU S G, WU L Q, XU H, et al. Dynamics of imidacloprid residues in rice [J]. Chinese journal of pesticides, 2005, 44(1): 25-27 (in Chinese with English abstract).
- [23] 程辉辉, 刘子栋. 三种模式下小龙虾养殖效益对比和分析[J]. 科学养鱼, 2019, 355(3): 39. CHENG H H, LIU Z D. Comparison and analysis of crayfish breeding benefits under three models [J]. Scientific fish farming, 2019, 355(3): 39(in Chinese).

Enrichment and residual elimination of imidacloprid in integrated rice and *Procambarus clarkii* breeding model

LI Siqu¹, YANG Qihong^{2,3}, HE Xugang¹, LIU Yongtao^{2,3}, DONG Jing^{2,3},
YANG Yibin^{2,3}, XU Ning^{2,3}, AI Xiaohui^{2,3}, LIU Shaochun⁴

1.College of Fisheries, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China ;

2.Yangtze River Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences/
Hubei Aquatic Product Quality Safety Engineering Technology Research Center/
Key Laboratory of Control of Quality and Safety for Aquatic Products, Ministry
of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430223, China ;

3.Research Center for Quality and Standards, Chinese Academy of Fishery Sciences/
Key Laboratory of Aquatic Product Quality and Safety Control, Ministry of Agriculture
and Rural Affairs, Beijing 100141, China ;

4.Yueyang Yumeikang Biotechnology Co. Ltd, Yueyang 414000, China

Abstract In order to evaluate the safety of imidacloprid to *Procambarus clarkii*, indoor exposure test and field residual elimination test were carried out, at the recommended mass concentration of 0.2 mg/L. Samples of *P. clarkii*, paddy mud and field water were collected separately to study the enrichment and residue elimination of imidacloprid in integrated rice and *P. clarkii* breeding model. The results showed that the order of imidacloprid accumulation in *P. clarkii* indoor exposure was gill > muscle > hemolymph > intestine > hepatopancreas. In the field residual test, the order of imidacloprid accumulation in *P. clarkii* was muscle > intestine > gill tissue > hemolymph > hepatopancreas. At the same time, it was found that 28 days after field application, the imidacloprid residue in the muscle tissue was 20.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the degradation rate of imidacloprid in paddy field water was 97.54%, and the residual amount in the sediment was 10.94 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Therefore, in order to avoid harm to the non-target biological aquatic product—*P. clarkii*, it is recommended that the application interval of imidacloprid in rice fields should be properly extend, and in rice fields close to the cultured water, especially in the integrated cultivation mode of rice and shrimp, drugs should be applied cautiously or use other alternative.

Keywords imidacloprid; *Procambarus clarkii* (crayfish); integrated rice and craysish breeding model; pesticide enrichment; pesticide residue; food safety; hazard evaluation; residual elimination

(责任编辑:边书京)