

Study on Fipronil in the Ecological Protection

Feng Wang, Xianghe Meng, Han Wang*

Plant Protection College, Shenyang Agricultural University, Shenyang
Email: wangfeng0925@yeah.net, i_show4312@sina.com

Received: Sep. 12th, 2014; revised: Sep. 23rd, 2014; accepted: Sep. 29th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

This paper summarizes the fipronil application in the environment. Based on recent pesticide degradation research, the degradation behavior of fipronil and its metabolites in environment were discussed, and the toxicology mechanism was stated. Fipronil is given priority to photolysis and hydrolysis in water. There exist photolysis, hydrolysis and oxidation in soil. Research shows that fipronil and its metabolites to non-target species (bees, freshwater vertebrate animals, birds, etc.) are poisonous. But the impact on human health needs further research.

Keywords

Pesticides, Fipronil, Degradation, Environment, Ecological Protection

农药氟虫腈与生态保护的研究进展

王 峰, 孟祥鹤, 王 菡*

沈阳农业大学, 植物保护学院, 沈阳

Email: wangfeng0925@yeah.net, xianghe707@sina.com, i_show4312@sina.com

收稿日期: 2014年9月12日; 修回日期: 2014年9月23日; 录用日期: 2014年9月29日

摘 要

本文综述了农药氟虫腈在环境中的应用, 并结合国内外在农药降解领域的研究, 对氟虫腈及其代谢产物

*通讯作者。

在环境中的降解行为、氟虫腈的作用机制及其毒理学研究进展进行论述。氟虫腈在水体中以光解和水解为主，在土壤中除了光解和水解作用，还存在氧化作用。研究表明，氟虫腈及其代谢产物对非标靶类动物(蜜蜂、淡水脊椎动物、鸟类等)具有毒性，但对人类的健康影响还有待进一步研究。

关键词

农药，氟虫腈，降解，环境，生态保护

1. 引言

氟虫腈(fipronil, 商品名: 锐劲特)是由法国普朗克公司开发生产的一种苯基吡唑类杀虫剂, 杀虫机制为阻碍昆虫氨基丁酸酯酶控制的氯化物的代谢。该药剂中等毒性, 以胃毒作用为主, 兼有触杀和一定的内吸作用, 对蚜虫、叶蝉、飞虱、鳞翅目幼虫、蝇类和鞘翅目等主要害虫有很高的杀虫活性, 且杀虫谱广; 可叶面喷雾, 也可用作毒土防治地下害虫, 使用方便。目前, 已被广泛用在农业和兽医等多个领域, 成为一个重要的杀虫剂品种。随着农药氟虫腈的广泛应用, 关于氟虫腈的研究也逐步展开。文章对氟虫腈在环境中的化学行为, 包括氟虫腈的水解和光解; 以及氟虫腈及其代谢产物对生态系统及人类健康的危害等进行了综述。对氟虫腈及其代谢物残留的监测和环境毒理研究, 对合理开发和正确使用氟虫腈、保护生态环境和人类健康、避免和减少不必要的农业损失等具有重要的理论和实践意义。

2. 氟虫腈的应用

氟虫腈[5-氨基-3-氰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基)-4-三氟甲基亚磺酰基吡唑]是法国 Rhone-Poulenc 公司在 1985~1987 年间开发研制的具有胃毒作用、触杀作用和一定内吸作用的高效广谱杀虫剂。氟虫腈能与 γ -氨基丁酸受体结合, 有效阻塞昆虫中枢神经系统的 γ -氨基丁酸调节氯离子通道, 干扰昆虫中枢神经系统, 引起昆虫神经和肌肉极度兴奋而死亡[1]。农田、森林、牧场地区及城市环境中存在的大部分昆虫具有防治作用[2]。目前已经以不同的名称在 80 多个国家和地区注册登记, 广泛应用于 100 多种不同的作物上。氟虫腈在农业方面主要用于防治鳞翅类和直翅类害虫及鞘翅类的幼虫, 是总对体防治水稻多种害虫的理想药剂, 对水稻中期多种害虫的总体防效约达 95%, 比后期用药增产 5%, 经济效益及社会效益十分显著[3]。在美国, 氟虫腈还被用于大田玉米、高尔夫球场草坪的害虫控制[4]。也可用于非作物害虫的防治上, 如氟虫腈可用于蟑螂和蚁类的控制[5], 对红火蚁工蚁具有很好的瞬时接触毒杀活性[6]。在研究不同药剂德国小蠊的毒理研究中发现, 氟虫腈对德国小蠊的毒性最强[7][8]。氟虫腈也可用于蝗虫的控制及对有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类杀虫剂产生抗性的害虫的防治[9]。

3. 氟虫腈在环境中的化学行为

实验室及田间实验表明, 在不同温度、不同土壤类型条件下, 氟虫腈的代谢产物共有五种: RPA200766(酰胺), MB46513(脱亚砷基氟虫腈), RPA104615(吡唑-4-磺酸), MB46136(砷), MB45950(硫醚)[10][11]。朱国念[12]等的研究表明, 水体中形成的产物之一 MB46513 为光解产物, 从氟虫腈光解和水解的研究结果上看, 即吡唑环上三氟甲基亚磺酰基经光氧化为砷化合物后, 进一步发生水解和分子重排, 生成三氟甲基吡唑基化合物; RPA200766 为氟虫腈的水解产物, 吡唑基上的氰基水解生成相应的酰胺衍生物; MB45950 则是三氟甲基亚磺酰基被还原成了三氟甲基硫醚化合物。水中氟虫腈的降解以光解和水解为主要途径。土壤中除上述 3 种降解产物以外, 还有 MB46136 检出, 该产物吡唑环上亚磺酰基被进一步氧化生成砷化合物。RPA200766 和 MB46136 是土壤中主要降解产物, 同时伴有光解(土表)和还原反应。

3.1. 氟虫腈的水解

氟虫腈在水溶液降解过程中,水环境的 pH 是引起降解的主要影响因子,水解动力学符合第一降解方程[13]。氟虫腈在水中挥发很慢,在酸性($\text{pH} = 5.5 \pm 0.1$)及中性($\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$)溶液中较稳定,在上述两种溶液中能保持 100 d 左右的稳定性[14]。但 Ramesh 等[15]的报道表明,在 $\text{pH} = 4.1$ 、温度在 $(32 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下,氟虫腈可以在水中稳定存在 60 d 后水解。温度相同, $\text{pH} = 9.1$ 时,98% 分散在水里的氟虫腈都能水解。在酸性($\text{pH} = 4.1$)及中性缓冲溶液中($\text{pH} = 7.1$),氟虫腈的完全分散发生在第 20 天左右。在 $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 9.1$ 条件下,氟虫腈可以在第 15 天实现完全分散。水溶液中氟虫腈的动力学研究表明,水解反应的机制为羟基离子亲核加成到氟虫腈的一个极性腈键上,产生了不稳定的羟基-亚胺,而羟基亚胺可以转化为酰胺类物质[10]。因此,离子物质的存在会改变氟虫腈水解的机制。土壤呈现的碱性越大,水解的速度越快。然而,对于中性土壤来说,氟虫腈残留时间会更长些,这可能会使地下水造成污染[15]。陆贻通等[16]研究表明,在菜地土壤生态系统中,氟虫腈的还原作用和水解作用极微,产物中 RPA200766 未检出。

3.2. 氟虫腈的光解

试验表明,氟虫腈在菜地、稻田及田水中主要发生光解反应和氧化反应,在产物的检测中,主要为 MB46513 和 MB46136 [16]。罗公树等[17]研究发现,在对施药区的土壤检测中,检出物主要是氟虫腈及其代谢产物 MB46513、MB46136,而 MB45950 未检出。可见土壤中氟虫腈主要是发生氧化反应生成 MB46136,光解反应生成 MB46513,且 MB46513 的量明显大于 MB46136 的量,表明氟虫腈在土壤中主要是光解反应。

在实验室中,氟虫腈在去离子水中迅速光解为 MB46513 ($t_{1/2} = 7.97\sim 9.42$ h)。对硅胶或玻璃中的氟虫腈在太阳光下辐射后,基本上形成 MB46513 及痕量的硫醚和砒[14]。

豌豆和梨树叶上的氟虫腈在 4 月太阳光下照射 12 h 后,检出的 MB46513 占总残留量的 45%,在 11 月太阳光下照射 93 h 后,作物叶上的 MB46513 的检出量占总残留量的 67% 左右[18]。

实验表明,水、土和植株中分别以光解、水解和氧化产物为主。水体中氟虫腈的降解以非生物降解为主,即光解和水解;土壤中的降解由于生物和非生物的作用,属多途径降解[12]。在 25°C 和 35°C 未消毒的土壤中,氟虫腈的半衰期分别为 9.72 d 和 8.78 d。而在消毒的土壤中则为 33.51 d 和 32.07 d。在未消毒的土壤中的降解产物是 MB45950,对微生物(细菌、真菌和放线菌)进行计数,结果表明微生物的数量和温度与氟虫腈的降解率成正相关[19]。

4. 氟虫腈及其代谢产物对生态系统及人类健康的危害

4.1. 氟虫腈及其代谢产物的毒性

在正常使用条件下,除了氟虫腈外,其代谢产物 MB46513 及 MB46136 等也都有毒性。实验结果表明,对脊椎动物来说,从平均值看,MB46136 的毒性是氟虫腈的 6 倍,MB46513 是氟虫腈原药的 9 倍[20]。在活体内,氟虫腈原药很快就转化成 MB46136,为毒性源。氟虫腈在昆虫和哺乳动物之间具有优秀的选择毒性,对昆虫 GABA 控制的氯离子通道阻断性更强。而 MB46513 化合物对哺乳动物氯离子通道的阻断作用约为氟虫腈的 10 倍[21]。在鼠类的大脑、肝脏、脂肪以及排泄物中主要存在的氟虫腈代谢产物为砒。鼠体内未明显观察到氟虫腈向 MB46513 转化[18]。Hainzl 等[22]采用鼠脑神经膜 EBOB 阻断实验研究也证实,氟虫腈砒化物的毒性比氟虫腈本身大 9 倍。亦有文献报道,口服 ^{14}C 标记的氟虫腈 168 h 后,动物的骨组织、胃肠道、肝脏、肾上腺、腹部脂肪等部位中仍有显著的放射性。胡国新等[23]在检测兔血浆中氟虫腈及其代谢物砒化物的浓度实验中,显示氟虫腈在兔体内的很快代谢,而以砒化物的形式长期

滞留体内, 氟虫腈砒化物的半衰期明显长于氟虫腈。王蕊等[24]研究了氟虫腈对大鼠的亚慢性毒性, 结果表明氟虫腈原药对大鼠具有肝毒性。在植物体内及土壤中测出光降解物 MB45950, 经小白鼠及家蝇脑神经膜 EBOB 法测定, 其毒性与氟虫腈相等或高于氟虫腈。氟虫腈对大鼠的甲状腺也有损害作用, 对 Wistar 雌性大鼠有生殖毒性, 在动情周期和怀孕期间急性经口给药可以改变血清孕酮和雌二醇水平[25]。但张芳芳等[26]对氟虫腈原药的亚慢性毒性进行了研究, 发现氟虫腈对生殖系统只有轻微的损伤, 并没有严重的组织病理学改变, 可能氟虫腈引起的不是组织结构损害, 而是一种功能性改变。

4.2. 氟虫腈对非靶标动物的毒性

氟虫腈对啮齿类动物具有致癌作用。在毛里塔尼亚, 氟虫腈在成功地控制沙漠蝗虫的同时, 也使得一些非靶标昆虫大量死亡。氟虫腈对犬、猫、羊没有不利的影响, 但是对水鸟低毒, 对鱼类、蜥蜴类以及鹌鸡类的鸟高毒[27] [28]。

Peveling 等[29]报道, 在澳大利亚用于控制蝗虫的氟虫腈对蜥蜴也有很高的毒性。在较高浓度下对蜘蛛的杀伤力也很大。用氟虫腈处理稻苗后, 稻田水中含有的 MB46513 对小龙虾具有很高的毒性。单正军等[30]通过建立稻田-鱼塘模拟生态系统, 研究氟虫腈农药在稻田-鱼塘系统中的迁移、转化规律及其对蟹、虾等水生生物的影响。结果表明, 氟虫腈在水中极难降解, 它在鱼塘水体中的降解半衰期达 77.2 d。氟虫腈对虾、蟹极为敏感, 稻田水中极微量的氟虫腈农药流入水体也会对虾、蟹造成严重危害, 以罗氏沼虾的敏感性最强。丁彩霞等[31]通过对锯齿米虾的毒性试验, 表明氟虫腈对锯齿米虾的 96 h LC₅₀ 为 10.23 μg/L。在 96 h 内, 随着试验时间延长, 毒性作用明显增强。出现中毒症状的虾放入清水中养殖, 中毒症状不会消失, 虾逐渐死亡, 说明氟虫腈对虾的毒性作用是不可恢复的。

氟虫腈对蜜蜂高毒, 在使用过程中造成许多地方的蜜蜂量锐减。苍涛等[32]研究表明, 触杀法处理的氟虫腈 48 h 对意大利蜜蜂的 LD₅₀ 为 0.005546 μg。摄入法处理的氟虫腈对意大利蜜蜂的 LC₅₀ 为 0.1015 mg/L。参照毒性等级划分标准, 确定氟虫腈对意大利蜜蜂的触杀毒性为高毒级, 胃毒毒性为剧毒级。杨艳霞等[33]根据“小烧杯法”测定氟虫腈对蜜蜂经口毒性, 也认为氟虫腈对蜜蜂为剧毒。

氟虫腈对脊椎动物毒理学影响报道比较少, 在已有的资料中可见, 氟虫腈对不同种类的鸟类表现的毒性不同。氟虫腈对高地地区捕食性的鸟类高毒, 并且在环境中代谢缓慢, 在生物体脂肪内有富集作用[34], 但是对 Mallard 鸭无毒。在对澳洲东部蝗虫控制区存在的本地鸟类-斑雀进行氟虫腈毒性试验中, 氟虫腈对雀鸟类的经口毒性不明显。这种可变性使研究者无法预测氟虫腈对未研究的其他种类脊椎动物的毒性作用。

程忠方等[35]的研究表明, 5%氟虫腈对家蚕属较安全的农药品种之一。徐海娟等[36]对氟虫腈的急性毒性进行研究。研究表明, 原生动物群落对氟虫腈的 48 h LC₅₀ 为 35.83 mg/L。氟虫腈对原生动物群落属低毒。

4.3. 氟虫腈对人类健康的危害

氟虫腈对人类健康的直接影响, 很少见报道。Jennings 等[37]研究表明, 人类经常接触用氟虫腈进行除虫处理过的犬时, 健康风险会增大。浓度高的氟虫腈农药则可能对人有毒。国内曾有人报道 2 例氟虫腈急性中毒事件[38]。一例为喷洒农药氟虫腈后经皮肤、呼吸道吸收, 引起中毒, 产生四肢抽搐、精神异常、谵语、狂躁等中枢神经系统兴奋症状; 另外一例因食用被氟虫腈污染的菜叶后出现双手麻木、胸闷等轻度中毒症状, 经治疗后症状好转。有关氟虫腈对人类的影响还有待进一步研究。

5. 小结

氟虫腈是一种高效、低毒、低残留的广谱杀虫剂, 可用于多种作物害虫的防治, 通常较低的剂量就

能得到满意的防治效果。氟虫腈在环境中的降解主要以光解为主。在昆虫和哺乳动物之间具有优秀的选择毒性。但是氟虫腈在使用实施过程中降解产物的毒性高于母体，如果控制不当，就会对生态系统、某些动物及人类带来影响。因此，应严格控制氟虫腈的施用，结合周围的环境条件，科学合理地使用氟虫腈。

参考文献 (References)

- [1] 张咏梅, 孙美玲 (2003) 氟虫腈的应用及其安全性研究进展. *医学动物防治*, **9**, 513-515.
- [2] Valerio, J.R., Stantos, A.V., Souza, A.P., et al. (1998) Chemical and mechanical control of mound-building termite species (Isoptera; Termitidae) in pastures. *Anais do Sociedade Entomologica do Brasil*, **27**, 125-131.
- [3] 张夕林, 张谷丰, 孙雪梅 (2002) 氟虫腈防治水稻主要害虫最佳适期的研究. *农药科学与管理*, **3**, 24-25.
- [4] (1996) US EPA, Office of Prevention. Pesticides and toxic substances (R). Washington DC, 20460, EPA-737-F-96-005.
- [5] Ulloa-Chacon, P. and Jaramillo, G.I. (2003) Effects of boric acid, fipronil, hydra-methylnon, and diflubenzuron baits on colonies of ghost ants. *Journal of Economic Entomology*, **96**, 856-862.
- [6] 黄田福, 熊忠华, 曾鑫年 (2007) 15 种杀虫剂对红火蚁工蚁的触杀活性研究. *华南农业大学学报*, **4**, 27-29.
- [7] 张咏梅, 李今越 (2008) 几种药剂对家蝇和德国小蠊毒力研究. *中华卫生杀虫药剂*, **2**, 95-97.
- [8] 陈焕瑜, 周小毛, 刘杰 (2008) 6 种灭蟑饵剂对蟑螂的药效测定试验. *广东农业科学*, **6**, 79-80.
- [9] Balanca, G. and Visscher, M. (1997) Impacts on nontarget insects of a new insecticide compound used against the desert locust [*Schistocerca gregaria* (Forskall1775)]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **32**, 58-62.
- [10] Bobe, A., Meallier, P., Cooper, J.F., et al. (1998) Kinetics and mechanisms of abiotic degradation of fipronil (hydrolysis and photolysis). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**, 2834-2839.
- [11] Rhone-Poulenc (1996) Fipronil: Technical Handbook.
- [12] 朱国念, 吴金涛, 刘乾开, 孙锦荷 (2000) 氟虫腈在模拟稻田生态系统中降解途径的研究. *农药学报*, **2**, 52-56.
- [13] 崔新仪, 储晓刚, 王大宁 (2008) 氟虫腈及其代谢物的研究进展. *农药*, **2**, 87-89.
- [14] Ngim, K.K. and Crosby, D.G. (2001) Abiotic processes influencing fipronil and desethiofipronil dissipation in California, USA, rice fields. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20**, 972-977.
- [15] Ramesh, A. and Balasubramanian, M. (1999) Kinetics and hydrolysis of fenamiphos, fipronil, and trifluralin in aqueous buffer solution. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**, 3367-3371.
- [16] 陆贻通, 周培, 吴银良, 林丽君 (2001) 氟虫腈在菜地生态系统中的残留动态研究. *环境污染与防治*, **5**, 219-221.
- [17] 罗公树, 李培征, 许静 (2005) 氟虫腈在菜地土壤中的残留动态研究. *西南农业学报*, **6**, 755-757.
- [18] Hainzl, D. and Casida, J.E. (1996) Fipronil insecticide: Novel photochemical desulfinylation with retention of neurotoxicity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **93**, 12764-12767.
- [19] Zhu, G.N., Wu, H., Guo, J. and Kimaro, F.M.E. (2004) Microbial degradation of fipronil in clay loam soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, **153**, 35-44.
- [20] 柏再苏 (2003) 氟虫腈及其代谢和光降解产物毒性综述. *现代农药*, **3**, 1-3.
- [21] Ozoe, Y., Yagi, K., Nakamura, M., Akamatsu, M., Miyake, T. and Matsumura, F. (2000) Fipronil-related heterocyclic compounds: Structure-activity relationships for interaction with γ -aminobutyric acid- and voltage-gated ion channels and insecticidal action. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **66**, 92-104.
- [22] Powles, P., Stewart, F.P., Totis, M., et al. (2000) Fipronil. *Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues*, Geneva, 20-29 September 2000, 194-201.
- [23] 胡国新, 陈晓宇, 周红宇, 邱相君, 陈冰冰, 卢中秋 (2006) 氟虫腈及其砷化物在兔体内的毒物代谢动力学. *中国药理学与毒理学杂志*, **4**, 356-360.
- [24] 王蕊, 陶玉珍, 张振玲, 李厚勇, 谢琳, 薄存香, 等 (2008) 氟虫腈对大鼠亚慢性毒性的研究. *环境与健康杂志*, **5**, 417-419.
- [25] Ohi, M., Dalsenter, P.R. and Andrade, J.M.A. (2004) Reproductive adverse effects of fipronil in Wistar rats. *Toxicology Letters*, **146**, 121-127.
- [26] 张芳芳, 孙建桥, 朱勇, 顾刘金, 杨校华, 黄雅丽, 等 (2008) 氟虫腈原药的亚慢性毒性研究. *浙江省医学科学*

院学报, **1**, 9-12.

- [27] Gürtler, R.E., Ceballos, L.A., Stariolo, R., Kitron, U. and Reithinger, R. (2009) Effects of topical application of fipronil spot-on on dogs against the Chagas disease vector *Triatoma infestans*. *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, **103**, 298-304.
- [28] Tingle, C.C., Rother, J.A., Dewhurst, C.F., Lauer, S. and King, W.J. (2003) Fipronil: Environmental fate, ecotoxicology, and human health concerns. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **176**, 1-66.
- [29] Peveling, R. and Demba, S.A. (2003) Toxicity and pathogenicity of *Metarhizium anisopliae* var *acridum* (Deuteromycotina, Hyphomycetes) and fipronil to the fring-toed Lizard *Acanthodactylus dumerili* (Squamata: Lacertidae). *Environmental Toxicology and Chemistry*, **22**, 1437-1447.
- [30] 单正军, 王连生, 蔡道基, 龚瑞忠, 朱忠林, 俞飞 (2002) 新型杀虫剂锐劲特农药对甲壳类水生生物影响研究. *中国农业科学*, **8**, 949-952.
- [31] 丁彩霞, 沈霞, 方苹, 郭闯, 马国芳 (2007) 农药锐劲特对锯齿米虾的毒性试验. *水产养殖*, **4**, 8-10.
- [32] 苍涛, 吴长兴, 王新全, 吴声敢, 俞瑞鲜, 陈丽萍 (2008) 氟虫腈与敌百虫对意大利蜜蜂的联合毒性评价. *浙江农业科学*, **4**, 473-475.
- [33] 杨艳霞, 金绍强, 李少南, 魏方林, 朱国念 (2008) 五种杀虫剂对蜜蜂的经口毒性及风险评价. *农药学学报*, **2**, 226-231.
- [34] Hamon, N., Shaw, R. and Yang, H. (1996) Worldwide development of fipronil insecticide. *Proceedings of the Beltwide Cotton Conference, Cotton Insect Research and Control Conference*, Nashville.
- [35] 程忠方, 沈卫新, 陆琪琪 (1999) 5%锐劲特在粮桑地区应用价值的探讨. *农药*, **2**, 19-21.
- [36] 徐海娟, 赵联朝, 刘国光, 王莉霞, 郑立庆 (2004) 锐劲特对原生动物的急性毒性试验. *环境化学*, **4**, 427-430.
- [37] Jennings, K.A., Canerdy, T.D., Keller, R.J., Atieh, B.H., Doss, R.B. and Gupta, R.C. (2002) Human exposure to fipronil from dogs treated with frontline. *Veterinary and Human Toxicology*, **44**, 301-303.
- [38] 何国鑫, 卢中秋 (2006) 锐劲特急性中毒的诊断与治疗. *医学综述*, **19**, 1185-1186.