

二甲四氯异辛酯及其代谢物二甲四氯在玉米中的 残留量及风险评估

张嘉坤, 武 宪, 周旭东, 李丽梅, 陈勇达*

(河北省农林科学院农产品质量安全研究中心, 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(石家庄), 石家庄 050051)

摘要: **目的** 明确鲜食玉米和籽粒中二甲四氯异辛酯及其代谢物二甲四氯(methyl-4-chlorophenoxyacetic acid, MCPA)的残留水平, 评价其膳食摄入风险。**方法** 开展 75%二甲四氯异辛酯乳油在玉米的田间试验, 分别用气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法对玉米中的二甲四氯异辛酯和 MCPA 残留量进行测定。**结果** 二甲四氯异辛酯和 MCPA 在鲜食玉米和籽粒样品中的回收率为 74%~107%, 相对标准偏差(RSD)为 1.7%~7.2%; 二甲四氯异辛酯在鲜食玉米样品中的残留量为<0.005~0.032 mg/kg, 在籽粒样品中的残留量为<0.005~0.022 mg/kg; 代谢物 MCPA 在鲜食玉米和籽粒样品中的最终残留量均<0.005 mg/kg。**结论** 二甲四氯异辛酯和代谢物 MCPA 的风险概率分别为 0.41%和 0.49%, 二甲四氯异辛酯在玉米田中施药剂量为 225~450 gai/ha, 最多使用 1 次时, 对一般人群健康无风险。

关键词: 二甲四氯异辛酯; 二甲四氯; 玉米; 膳食风险

Residue and risk assessment of 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid-isooctyl and its metabolite 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid in corn

ZHANG Jia-Kun, WU Xian, ZHOU Xu-Dong, LI Li-Mei, CHEN Yong-Da*

(Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products (Shijiazhuang), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Research Center of Quality and Safety of Agro-products, Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Shijiazhuang 050051, China)

ABSTRACT: Objective To determine the residual levels of 2-methyl 4- chlorophenoxyacetic acid-isooctyl and its metabolite 2-methyl 4-chloride (MCPA) in fresh corn and grains, to evaluate the dietary intake risk. **Methods** Field trials of 75% 2-methyl-4-chlorisooctyl oil in maize were carried out. The residues of 2-methyl 4-chlorisooctyl and MCPA in corn were determined by gas chromatography-tandem mass spectrometry and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry respectively. **Results** The average recoveries of MCPA-isooctyl and MCPA ranged from 74% to 107%, and the RSD was 1.7%~7.2%. The final residue of MCPA-isooctyl in fresh corn and mature corn were <0.005–0.032 mg/kg and 0.005–0.022 mg/kg, respectively. The final residue of MCPA in fresh corn and mature corn was <0.005 mg/kg. **Conclusion** The risk probability of MCPA-isooctyl and the metabolite MCPA are 0.41% and 0.49% respectively. The MCPA-isooctyl is safe to the general population if it is used once at most and the dose was 225–450 gai/ha.

基金项目: 河北省农林科学院财政专项(2019-1-7)

Fund: Supported by the Finance Project of Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences (2019-1-7)

*通讯作者: 陈勇达, 助理研究员, 主要研究方向为农药残留分析和农产品质量安全。E-mail: yongdachen@126.com

*Corresponding author: CHEN Yong-Da, Assistant Professor, Research Centre of Quality and Safety of Agro-products and Pesticide Analysis, Shijiazhuang 050051, China. E-mail: yongdachen@126.com

KEY WORDS: 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid-isooctyl; 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid; corn; dietary risk

1 引言

玉米是我国的第一大粮食作物, 根据中国统计年鉴相关数据, 2017~2018 年玉米的总产量和种植面积均居粮食作物之首^[1]。玉米田杂草发生普遍, 且种类多, 数量大, 文献报道杂草危害可使玉米减产 20%~30%, 严重的高达 40%以上^[2]。而杂草防除需要花费大量人力, 近年来随着农村劳动力的流失, 施用化学除草剂成为玉米田防治杂草的主要手段^[3]。

二甲四氯异辛酯 (2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid-isooctyl, MCPA-isooctyl) 为苯氧羧酸类激素型除草剂, 具有选择性内吸传导性^[4]。二甲四氯异辛酯在植物体内易分解为二甲四氯 (2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid, MCPA), 其传输速率更快, 同时 MCPA 本身就是除草剂。二甲四氯异辛酯既不像 2,4-滴丁酯那样易飘移而出现药害问题, 也不像二甲四氯钠易受水硬度的影响、药效不稳定, 因此, 二甲四氯异辛酯除草效果优于 MCPA、二甲四氯钠和 2,4-滴丁酯等除草剂, 是近几年推广效果较好的玉米田除草剂^[5-8]。

王博等^[9]进行了二甲四氯异辛酯在玉米上的残留分析, 但中国幅员辽阔, 地理环境和气候信息等不尽相同, 不同环境条件对其降解行为和残留量的影响不同。本研究按照良好实验室规范 (good laboratory practice, GLP) 田间试验管理的相关要求^[10,11], 于 2018 年开展了 75%二甲四氯异辛酯乳油在河北、吉林等 12 地玉米上的田间试验, 研究了二甲四氯异辛酯在玉米上的残留量, 对二甲四氯异辛酯及其代谢物 (MCPA) 分别进行膳食摄入风险评估, 同时提出我国二甲四氯异辛酯在玉米上的最大残留限量 (maximum residue limit, MRL) 值建议值以及合理使用方法, 为其在玉米上的登记提供科学依据

2 材料与amp;方法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器

Ultimate 3000-TSQ 型高效液相色谱-串联质谱仪 (美国赛默飞世尔科技有限公司); 7890B-7010 型气相色谱质谱联用仪 (美国安捷伦公司); UMV-2 型多管漩涡混合器 (北京优晟联合科技有限公司); DT5-2 型台式低速离心机 (北京时代北利离心机有限公司); YP502N 型电子天平 (上海精密科学仪器有限公司)。

2.1.2 试剂

二甲四氯异辛酯标准品 (纯度 98.3%)、MCPA 标准品

(纯度 98.9%) (国家农药检验中心); 环氧七氯 B 标准溶液 (100 μg/mL, 北京勤诚亦信科技开发有限公司); 甲醇、甲酸 (色谱纯, 美国 Fisher 公司); 乙腈 (分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 无水硫酸镁、氯化钠、N-丙基乙二胺 (primary secondary amine, PSA) (分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司)。

2.2 材料

农药: 75%二甲四氯异辛酯乳油。

试验地点和玉米品种: 河北省石家庄市鹿泉区大河镇, 试验品种为沈玉 26; 吉林省长春市吉林农业大学试验站, 试验品种为吉农大 302; 安徽省合肥市蜀山区小庙镇, 试验品种为金海 210; 黑龙江省绥化市肇东市五站镇, 试验品种为龙单 23; 宁夏银川市贺兰县洪广镇金鑫村 11 组, 试验品种为先玉 335; 山东省青岛市即墨市龙泉镇东塔介村, 试验品种为丹玉 86 号; 河南省新乡市平原新区王村, 试验品种为郑单 958; 湖南省浏阳市普迹镇普泰村, 试验品种为良玉 99; 贵州省贵阳市花溪区久安乡打通村, 试验品种为黔糯 768; 辽宁省沈阳市沈北新区兴隆台镇大营子村, 试验品种为郑单 958; 海南省澄迈县永发镇, 试验品种为库普拉; 北京市通州区漷县镇, 试验品种为郑单 958。上述地点均为全国玉米主产区, 品种选择当地主栽品种。

2.3 施药方法

施药方法为喷雾法, 喷雾器具为工农-16 型背负式电动喷雾器。

2.4 田间试验设计

本试验施药时期在玉米可食部位形成前, 根据 NY/T 788-2018 《农药残留试验准则》^[10] 的要求, 无需开展农药残留消解试验。

2.4.1 最终残留试验

2018 年在我国玉米主产区选取 12 地进行 75%二甲四氯异辛酯乳油在玉米的最终残留试验。于玉米苗后 3~5 叶期进行茎叶喷雾施药, 以 450 gai/ha 的剂量施药 1 次, 小区面积为 100 m²。分别于青玉米期和成熟期采集玉米样品和秸秆样品。随机采集 12 个玉米穗, 去除苞叶及花丝, 分别制成鲜食玉米 (包含玉米轴和籽粒) 和籽粒样品, 留样量 2 kg。

2.4.2 空白对照试验

在试验点附近选取一块未施药的玉米田, 分别于青玉米期和成熟期采集玉米样品作为空白对照。

2.5 实验室样品制备与采集方法

田间样本采集后 8 h 内运回实验室, 并立即按照下述方法制备成实验室样品。每个田间样本分别制备成 2 份实验品, 一份用于检测, 一份用于备检。

鲜食玉米样品(包含玉米轴和籽粒): 将玉米穗沿纵向均匀地切成 4 瓣(双数), 取不相邻的两瓣, 用捣碎机捣碎混匀后, 4 分法留取 250 g, 装入封口袋中, 贴上样品标签, -20 °C 保存。

籽粒样品: 玉米穗脱粒后, 用捣碎机打成粉末状, 过 40 目筛, 混匀后, 4 分法留取 250 g 样品, 装入封口袋中, 贴上样品标签, -20 °C 保存。

2.6 检测方法

2.6.1 样品前处理

称取 5 g 试样(精确至 0.01 g)分散于 10 mL 水中, 涡旋混匀后, 静置 30 min。依次加入乙腈-醋酸溶液 15 mL、醋酸钠 1.5 g、无水硫酸镁 6 g 和 1 颗陶瓷均质子, 拧紧离心管盖, 涡旋 1 min, 离心 5 min (4200 r/min)。取上清液 8 mL 转入 15 mL 离心管中, 依次加入硫酸镁 1200 mg、PSA 400 mg、

C₁₈ 400 mg, 涡旋 1 min, 离心 5 min (4200 r/min)。取上清液 1 mL 加入到 10 mL 试管中, 于 40 °C 水浴中、氮气吹干, 加入 1 mL 乙酸乙酯复溶后, 加入 20 μL 内标液, 待气相色谱质谱联用仪测定二甲四氯异辛酯; 同时取 1 mL 上清液, 过膜(0.22 μm), 待液相色谱-质谱联用仪测定 MCPA。

2.6.2 检测方法

采用气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS/MS)方法检测二甲四氯异辛酯^[12], 检测条件如下:

(1)色谱柱: Agilent J&W HP-5ms (UI 15 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度: 280 °C; 进样量: 1.0 μL; 分流比 10:1; 柱流量: 1.0 mL/min; 起始温度为 60 °C, 保持 1 min 后, 以 40 °C/min 升温至 170 °C, 然后以 10 °C/min 升温至 310 °C, 保持 3 min。

(2)质谱条件: 二甲四氯异辛酯和环氧七氯 B 的质谱条件如表 1 所示。离子源: EI 源; 离子源温度: 250 °C; 四级杆温度: 180 °C; 载气: He; 碰撞气: N₂, 流量: 1.5 mL/min; 淬灭气: He, 流量: 2.25 mL/min。

表 1 质谱条件
Table 1 Mass spectrometry conditions

化合物	保留时间/min	定量离子对	碰撞电压/V	定性离子对	碰撞电压/V
二甲四氯异辛酯	10.9	200/141	10	200/107	10
环氧七氯 B	10.4	354/264	15	353/262	15

采用 HPLC-MS/MS 方法检测 MCPA^[13], 检测条件如下:

(1)色谱柱: Atlantis® T₃(150 mm × 2.1 mm, 3 μm); 柱温: 30 °C; 进样量: 5 μL; 流动相: A: 0.1%甲酸水溶液, B: 甲醇, 梯度洗脱程序见表 2。

表 2 梯度洗脱程序
Table 2 Gradient elution procedure

时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%
0.0	0.2	90	10
2.5	0.2	70	30
5	0.2	0	100
7	0.2	0	100
7.1	0.2	90	10
13	0.2	90	10

(2)质谱条件: 离子源: ESI+(electron spray ionization); 离子源温度: 350 °C; 毛细管温度: 350 °C; 电喷雾电压: 4000 V; 雾化气体: 氮气; 雾化气体压力: 鞘气 25 Arb, 辅助气: 15 Arb; 碰撞气体: 氩气; 碰撞气压力: 1.5 mTorr; 采集模式: 选择反应检测扫描模式(selective reaction

monitoring, SRM); MCPA 的定量离子为 199/141 *m/z*, 定性离子为 199/105 *m/z*。

2.6.3 标准曲线

配置 100 μg/mL 的标准储备液: 称取 0.01449 g 二甲四氯异辛酯标准品于 100 mL 容量瓶中, 用正己烷溶解并定容到刻度; 称取 0.01014 g MCPA 标准品于 100 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容到刻度。标准储备液密封冷藏于 4 °C 冰箱中。

用乙酸乙酯将二甲四氯异辛酯标准储备液稀释成 5 μg/mL 后, 分别配置 0.5、0.1、0.05、0.01、0.005、0.002 μg/mL 系列标样, 分别取 1 mL 标样加入 20 μL 内标物(5 μg/mL 环氧七氯 B); 用乙腈将 MCPA 标准储备液稀释成 1 μg/mL 后, 分别配置 0.1、0.05、0.01、0.005、0.001 μg/mL 系列标样。

用 GC-MS/MS 法测定二甲四氯异辛酯, 以二甲四氯异辛酯和内标物定量离子峰面积比值为纵坐标, 浓度比值为横坐标, 作标准曲线。用 HPLC-MS/MS 法测定 MCPA, 以峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标, 作标准曲线。

2.6.4 添加回收:

称取空白玉米籽粒和鲜食玉米样品, 添加二甲四氯异辛酯和 MCPA 标准液, 添加浓度为 0.005、0.050、0.500 μg/mL, 每个浓度设置 5 个重复, 用 2.6.2 所述分析方法测定回收率。

2.7 膳食摄入风险评估方法

二甲四氯异辛酯及其代谢物在玉米中的膳食摄入风险依据以下公式计算:

$$NEDI = \sum(STMR_i \times E_i \times P_i \times F_i)$$

$$RQ = [NEDI / (ADI \times bw)] \times 100\%$$

式中: RQ 为风险商, 评估化学组分对人类健康产生有害影响的潜在风险性。当 $RQ \leq 100\%$ 时, 表示风险可接受, 数值越小, 风险越小; 当 $RQ > 100\%$ 时, 表示有不可接受的风险, 数值越大, 风险越大^[10-12];

$NEDI$ 为国家估算每日摄入量(national estimated daily intake), kg;

$STMR_i$ 为农药在某一食品中的规范残留试验中值, mg/kg;

E_i 可食部分因子;

P_i 为食品加工因子, 在本次研究中不考虑区别, 均设为 1;

F_i 为一般人群某一食品的消费量, kg;

ADI 为每日允许摄入量(acceptable daily intake), 以每千克体重可摄入的量表示, mg/kg bw;

bw 为人群体重(body weight), kg。

3 结果与分析

3.1 方法的准确度和精密度

二甲四氯异辛酯的线性方程(见图 1)为: $Y = 2.377X - 0.1108$, 相关系数(r)为: 0.9997, 其中 Y 为二甲四氯异辛酯和内标物定量离子峰的峰面积比值, X 为 2 者的浓度比值。MCPA 的线性方程(见图 2)为: $Y = 7 \times 10^6 X + 13055$, 相关系数(r)为: 0.9976, 其中 Y 为 MCPA 的峰面积, X 为浓度。

按照 3 倍信噪比($S/N=3$)计算, 二甲四氯异辛酯的仪器最小检出量(limit of detection, LOD)为 2×10^{-12} g, 二甲四氯为 5×10^{-12} g。根据添加回收率试验, 2 个化合物在鲜食玉米、籽粒中的实测最低检出浓度(limit of quantification, LOQ)均为 0.005 mg/kg。

二甲四氯异辛酯和 MCPA 的回收率见表 3, 二甲四氯异辛酯在鲜食玉米、籽粒中的添加浓度分别为: 0.005、0.05、0.5 mg/kg, 回收率在 76%~107%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 1.9%~7.2%之间; MCPA 的添加浓度也分别为: 0.005、0.05、0.5 mg/kg, 回收率在 74%~90%之间, RSD 在 1.7%~6.1%之间, (详见表 3 及图 3~8), 准确度和精密度均符合 NY/T 788-2018 《农药残留试验准则》^[7]的要求。

表 3 鲜食玉米、籽粒中二甲四氯异辛酯、MCPA 的添加回收率($n=5$)
Table 3 Addition recoveries of MCPA-isooctyl and MCPA in fresh corn and grain ($n=5$)

化合物名称	作物名称	添加水平/(mg/kg)	回收率/%					平均值/%	RSD/%
			S1	S2	S3	S4	S5		
二甲四氯异辛酯	鲜食玉米	0.005	104	110	112	111	96	107	6.2
		0.05	91	85	80	87	81	85	5.3
		0.5	83	81	79	82	82	81	1.9
	籽粒	0.005	90	81	97	87	83	88	7.2
		0.05	74	77	78	81	75	77	3.6
		0.5	79	77	74	76	75	76	2.5
MCPA	鲜食玉米	0.005	72	71	72	77	79	74	4.3
		0.05	72	73	74	80	77	75	4.0
		0.5	84	86	86	82	85	85	1.8
	籽粒	0.005	75	84	86	82	90	83	6.1
		0.05	90	87	78	83	84	84	5.0
		0.5	88	89	91	91	91	90	1.7

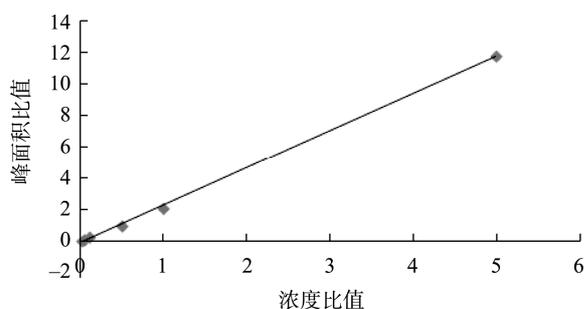


图 1 二甲四氯异辛酯标准曲线
Fig.1 Standard curve of MCPA-isooctyl

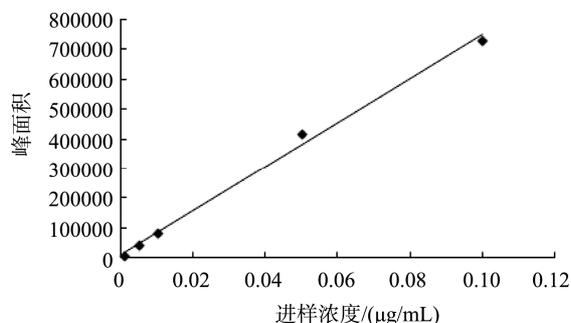


图 2 MCPA 标准曲线
Fig.2 Standard curve of MCPA

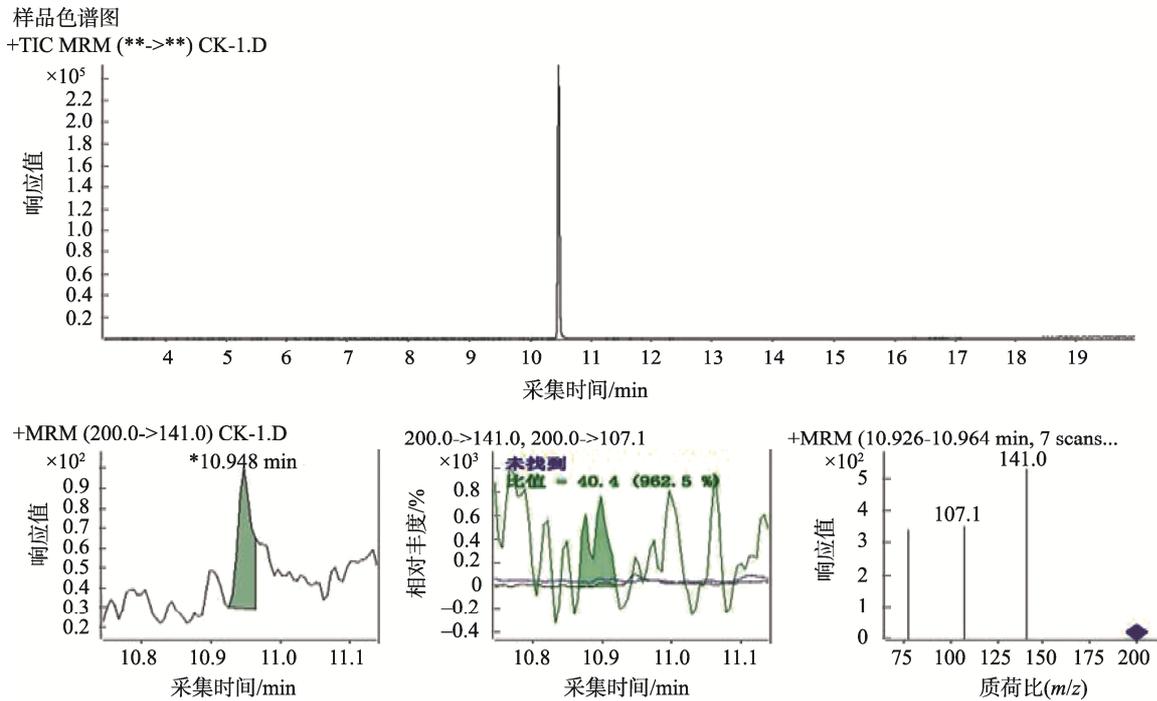


图 3 籽粒空白样品在气相色谱串联质谱上的谱图

Fig.3 Chromatogram of corn seed blank in GC-MS

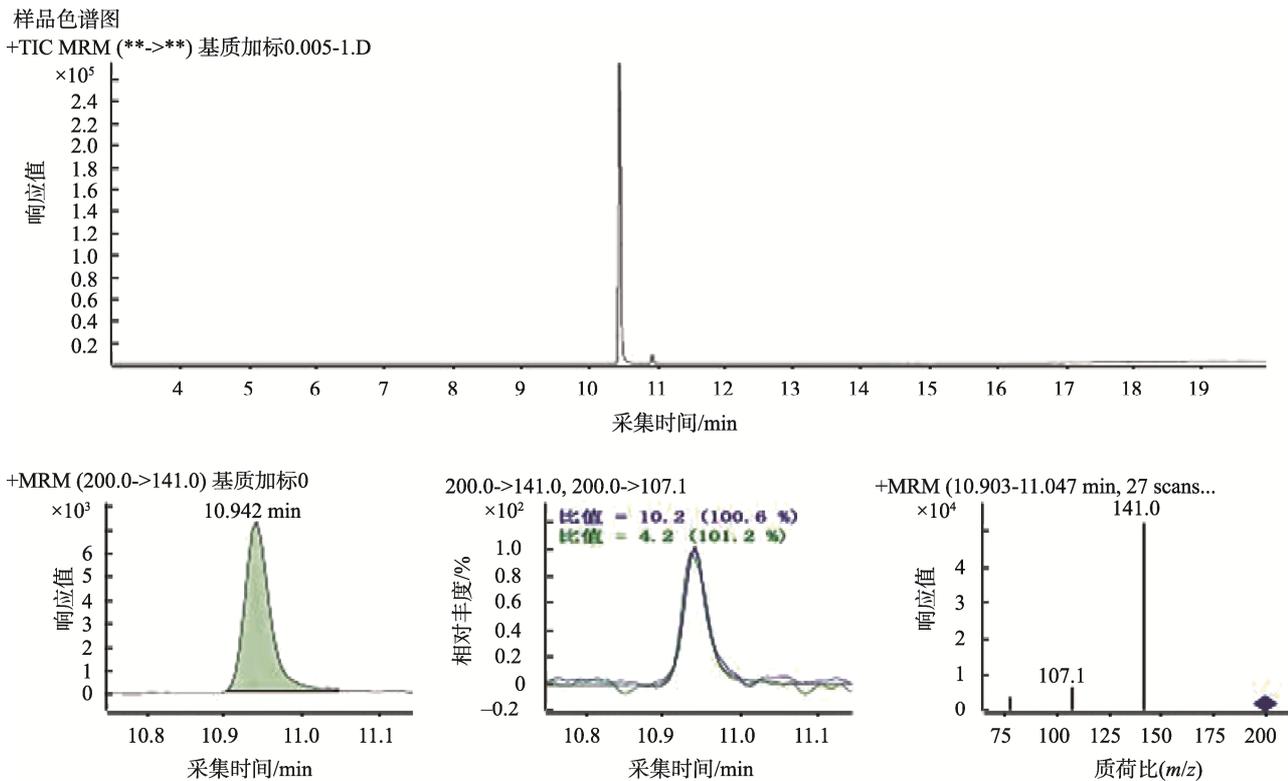
图 4 0.005 $\mu\text{g/mL}$ 二甲四氯异辛酯标样

Fig.4 Standard sample of dimethyltetrachloroisooctyl 0.005 g/mL

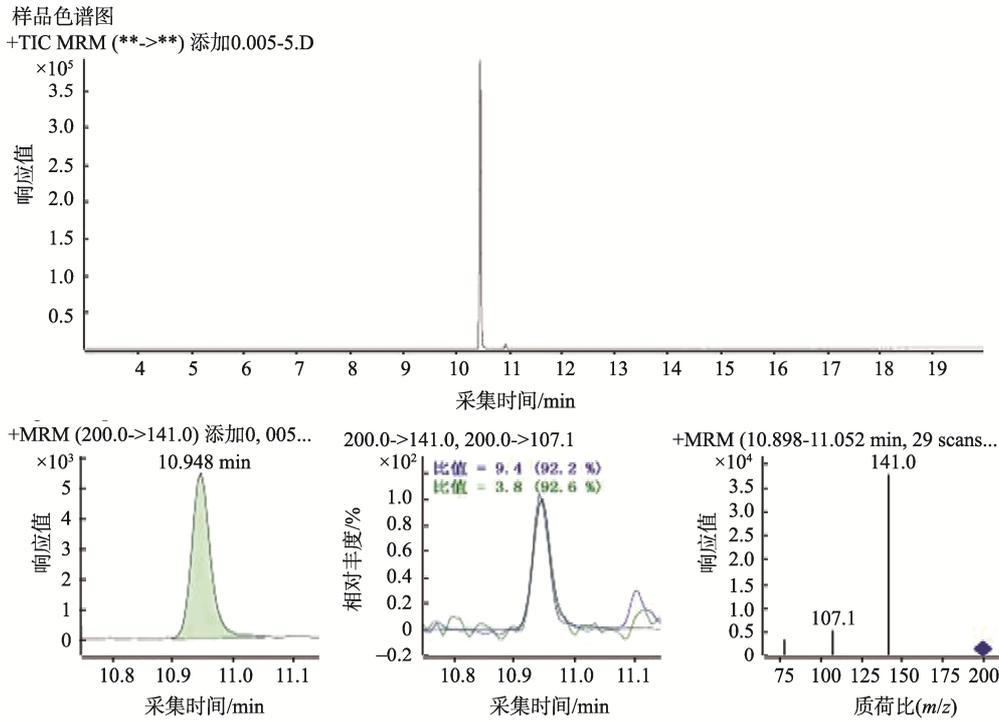


图 5 籽粒添加 0.005 mg/kg 二甲四氯异辛酯样品的图谱
 Fig.5 Chromatogram of 0.005 mg/kg MCPA-isooctyl ester grain samples

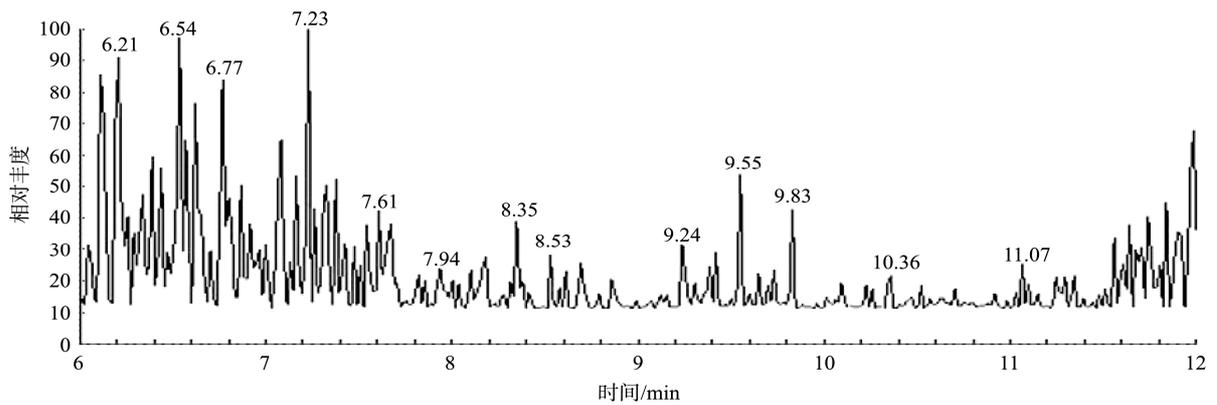


图 6 籽粒空白样品在液相色谱串联质谱上的图谱
 Fig.6 Ion Chromatogram of corn seed blank in HPLC-MS/MS

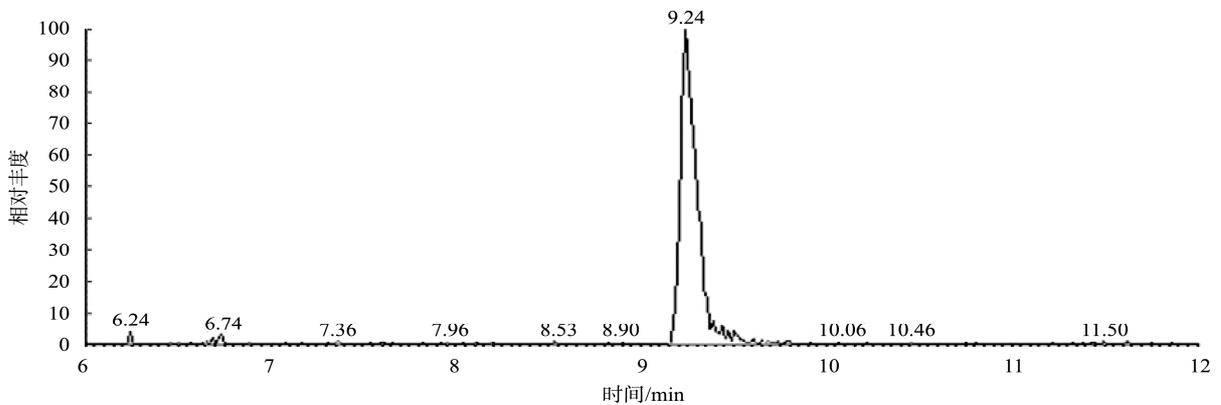


图 7 0.005 µg/mL 二甲四氯标样图谱
 Fig.7 Chromatogram of 0.005 µg/mL MCPA standard solution

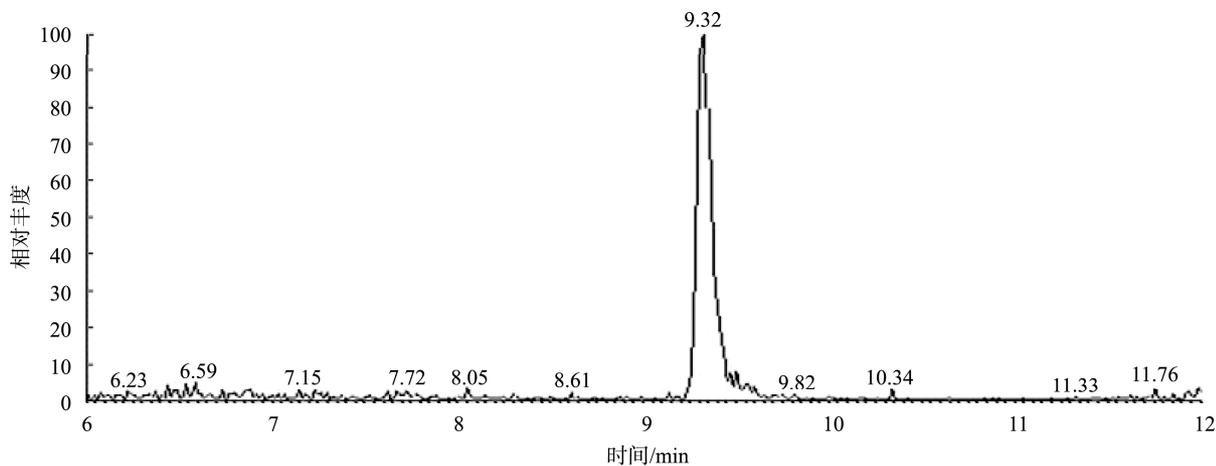


图 8 籽粒添加 0.005 mg/kg 二甲四氯样品的图谱

Fig.8 Chromatogram of corn seed spiked with MCPA at 0.005 mg/kg standard solution

3.2 最终残留试验结果

在河北、吉林、安徽等 12 地进行 75%二甲四氯异辛酯乳油在玉米上的最终残留试验,按照最高试验剂量(450 gai/ha) 施药 1 次,分别于青玉米期和成熟期采集鲜食玉米和籽粒样品测定最终农药残留量。如表 4 所示,河北、贵州和宁夏的鲜食玉米样品中平均最终农药残留量分别为 0.008、0.014、0.019 mg/kg,其中宁夏点残留量计算按照 0.005 与 0.032 加和取平均值来计,籽粒样品中的农药残留量均小于 0.005 mg/kg。辽宁试验点鲜食玉米样品中的平均农药残留量小于 0.005 mg/kg,籽粒样品中的农药残留量为 0.006 mg/kg。其余 8 个省份的鲜食玉米和籽粒样品中农药残留量均小于 0.005 mg/kg。从整体来看,鲜食玉米样品中的最终农药残留量高于籽粒样品,这符合农药残留降解规律,理论上施药时间越长,农药残留量越低。但在实际操作过程中,很难做到施药量均匀、采集样品的成熟度、样品大小等整齐划一,因此,对农药残留的影响较大,造成个别试验点鲜食玉米样品中的残留量较高。

对 12 个省份的农药残留值进行统计:二甲四氯异辛酯在鲜食玉米样品中残留量低于 0.032 mg/kg,统计残留中值为 0.005 mg/kg,最大残留值为 0.032 mg/kg;籽粒样品中残留量低于 0.022 mg/kg,统计残留中值为 0.005 mg/kg,残留最大值为 0.022 mg/kg。我国目前暂未制定二甲四氯异辛酯在玉米上的 MRL 值,根据《食品中农药最大残留限量制定指南》^[14]要求,据推荐二甲四氯异辛酯在玉米上的 MRL 值为 0.05 mg/kg。

如表 5 所示,二甲四氯异辛酯代谢物 MCPA 在鲜食玉米和成熟期籽粒中的最终残留量均 <0.005 mg/kg,STMR 为 0.005 mg/kg,最大残留值为 0.005 mg/kg。GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定,MCPA 在玉米中的 MRL 值为 0.05 mg/kg,符合农药残留要求,在玉米上是安全的。

3.3 膳食风险评估结果

参照《食品中农药残留风险评估指南》^[15],采用风险商进行膳食摄入风险评估。二甲四氯异辛酯和 MCPA 在我国的登记情况^[16]、MRL 制定情况^[17-20]如表 6 和表 7 所示,根据本试验中二甲四氯异辛酯和 MCPA 的残留情况以及中国居民的膳食数据,得出普通人群中二甲四氯异辛酯的 NEDI 为 0.0260 mg(见表 8),MCPA 的 NEDI 为 0.0308 mg(见表 9)。GB 2763-2019 中规定,二甲四氯异辛酯和 MCPA 的 ADI 均为 0.1 mg/kg,我国居民的平均体重为 63 kg,计算得到二甲四氯异辛酯和 MCPA 的风险概率分别为 0.41%和 0.49%,远小于 100%,因此,认为二甲四氯异辛酯在玉米中的残留对一般人群健康无风险。

4 结论与讨论

二甲四氯异辛酯在鲜食玉米和籽粒样品中的最大残留值为 0.032 mg/kg,推荐在玉米上的 MRL 值为 0.05 mg/kg。二甲四氯异辛酯的代谢物 MCPA 在鲜食玉米和籽粒样品的最终残留量均 <0.005 mg/kg,小于 MRL 值(0.05 mg/kg),因此,二甲四氯异辛酯在玉米上的使用符合农药残留要求。我国目前对二甲四氯异辛酯残留定义仅为二甲四氯异辛酯,但其在实际应用中分解为 MCPA,国外有关 MRL 制定、方法研究、风险评估等均围绕 MCPA^[21],因此二甲四氯异辛酯的最终残留物定义以及膳食风险评估是否需要全部转化为 MCPA 存在一定争议。但是从本研究来看,二甲四氯异辛酯及其代谢物 MCPA 对一般人群健康都无健康风险。

综上,推荐二甲四氯异辛酯用于玉米田防治一年生阔叶杂草,于玉米苗后 3~5 叶期茎叶喷雾,施药剂量 225~450 gai/ha(制剂 300~600 g/ha),最多使用 1 次,其在玉米中的残留对一般人群健康均不会产生不可接受的风险。

表 4 玉米样品中二甲四氯异辛酯的最终残留量
Table 4 Final residues of MCPA-isoctyl in corn samples

试验地点	采收时期/d	最终残留量/(mg/kg)		
		1	2	平均
辽宁	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	0.007	0.006
宁夏	青玉米期	< 0.005	0.032	0.019
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
贵州	青玉米期	0.012	0.015	0.014
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
山东	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
安徽	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
黑龙江	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
河南	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
海南	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
湖南	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
北京	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
河北	青玉米期	0.011	< 0.005	0.008
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
吉林	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005

表 5 玉米样品中 MCPA 的最终残留量
Table 5 Final residues of MCPA in corn samples

试验地点	采收时期/d	残留量/(mg/kg)		
		1	2	平均
辽宁	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
宁夏	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
贵州	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
山东	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005

续表 5

试验地点	采收时期/d	残留量/(mg/kg)		
		1	2	平均
安徽	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
黑龙江	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
河南	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
海南	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
湖南	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
北京	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
河北	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
吉林	青玉米期	< 0.005	< 0.005	< 0.005
	成熟期	< 0.005	< 0.005	< 0.005

表 6 各国及组织规定的二甲四氯异辛酯在不同作物中的最大残留限量值
Table 6 MRLs of MCPA-isooctyl registered by different countries and organizations

登记作物	食物种类	MRLs				
		中国	CAC	欧盟	美国	日本
水稻	米及其制品	0.05*(糙米)	0.05*(糙米)			
小麦	面及其制品	<u>0.1*</u>				
玉米	其他谷类					

备注: 下划线数据用于计算 NEDI, *为临时限量。

表 7 各国及组织规定的 MCPA 在不同作物中的最大残留限量值
Table 7 MRLs of MCPA registered by different countries and organizations

登记作物	食物种类	MRLs				
		中国	CAC	欧盟	美国	日本
水稻	米及其制品	0.05(糙米)	0.05(糙米)			
小麦	面及其制品	0.1	0.1		1.0	0.1
玉米	其他谷类	0.05	0.05			0.1
柑橘	水果	0.1	0.1	0.05*		1
苹果	水果	0.05	0.05	0.05*		0.1
甘蔗	糖、淀粉	0.05	0.05			

备注: 下划线数据用于计算 NEDI, *为临时限量。

表 8 二甲四氯异辛酯的慢性膳食摄入风险评估结果
Table 8 Chronic dietary intake risk probability of MCPA-isooctyl

食物种类	膳食量/(kg/d)	参考限量/(mg/kg)	限量来源	国家估算每日摄入量 <i>NEDI</i> /mg	每日每人允许摄入量总量 (<i>ADI</i> ×63)/mg	风险概率 <i>RQ</i> /%
米及其制品	0.2399	0.05	中国	0.011995		
面及其制品	0.1385	0.1	中国	0.01385		
其他谷类	0.0233	0.005	残留中值	0.000117		
合计				0.0260	6.30	0.41

表 9 MCPA 的慢性膳食摄入风险评估结果
Table 9 Chronic dietary intake risk probability of MCPA

食物种类	膳食量/(kg/d)	参考限量/(mg/kg)	限量来源	国家估算每日摄入量 <i>NEDI</i> /mg	每日每人允许摄入量总量(<i>ADI</i> ×63)/mg	风险概率 <i>RQ</i> /%
米及其制品	0.2399	0.05	中国	0.011995		
面及其制品	0.1385	0.1	中国	0.01385		
其他谷类	0.0233	0.005	残留中值	0.000117		
水果	0.0457	0.1	中国	0.00457		
糖、淀粉	0.0044	0.05		0.00022		
合计				0.0308	6.30	0.49

参考文献

[1] 中国统计年鉴 [DB/OL]. [http:// www. stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2019/indexch.htm](http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2019/indexch.htm).
China Statistical Yearboo [DB/OL]. <http:// www.stats.gov.cn /tjsj /ndsj/ 2019/indexch. htm>.

[2] 李健, 李美, 高兴祥, 等. 杂草抗药性及其机理研究进展[J]. 山东农业科学, 2016, 48(12): 165–170.
Li J, Li M, Gao XX, *et al.* Herbicide resistance and its mechanism od weed [J]. Shandong Agric Sci, 2016, 48(12): 165–170.

[3] 党晶晶, 张越, 霍静倩, 等. 间作豆类作物对玉米田中杂草防控作用的研究[J]. 玉米科学, 2017, 25(5): 136–140.
Dang JJ, Zhang Y, Huo JJ, *et al.* Weeds control effect of intercropping leguminous plant in corn field [J]. J Maize Sci, 2017, 25(5): 136–140.

[4] 宋敏, 田枫, 路兴涛, 等. 48%双氟磺草胺·氯氟吡氧乙酸·二甲四氯异辛酯悬浮剂对冬小麦田阔叶杂草的防除效果及安全性[J]. 农药, 2015, 54(9): 697–699.
Song M, Tian F, Lu XT, *et al.* Effects and safety evaluation of florasulam·starane·MCPA–isooctyl 48% SC on broadleaf weeds control in winter wheat field [J]. Agrochemicals, 2015, 54(9): 697–699.

[5] 候珍. 双氟磺草胺防除小麦田杂草的应用研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2012.
Hou Z. Study on the application of florasulam controlling weeds in wheat field [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2012.

[6] 赖开平, 廖沛峰, 莫友彬, 等. 55%二甲四氯异辛酯·莠灭净乳油的研制及其田间药效[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(16): 8491–8494.
Lai KP, Liao PF, Mo YB, *et al.* Preparation of 55% MCPA–isooctyl·ametryn EC and its field efficacy [J]. Anhui Agric Sci, 2010, 38(16): 8491–8494.

[7] 高新菊, 王恒亮, 陈威, 等. 双氟磺草胺与二甲四氯异辛酯的联合作用及药效评价 [J]. 河南农业科学, 2015, 44(2): 77–81.
Gao XJ, Wang HL, Chen W, *et al.* Evaluation on drug effect of joint action of florasulam and MCPA–isooctyl [J]. Henan Agric Sci, 2015, 44(2): 77–81.

[8] Jacobsen CS, Vand KP, Iversen BV, *et al.* Variation of MCPA, metribuzine, methyltriazine–amine and glyphosate degradation, sorption, mineralization and leaching in different soil horizons [J]. Environ Pollut, 2008, 156(3): 794–802.

[9] 王博, 侯志广, 刘良月, 等. 烟嘧磺隆、莠去津、二甲四氯异辛酯及其代谢物在玉米和土壤中的残留分析[J]. 现代农药, 2018, 17(6): 40–44.
Wang B, Hou ZG, Liu LY, *et al.* Residual analysis of nicosulfuron, atrazine, MCPA–isooctyl and its metabolite in corn and soil [J]. Mod Agrochem, 2018, 17(6): 40–44.

[10] NY/T 788–2018 农药残留试验准则[S].
NY/T 788–2018 Guideline for the testing of pesticide in crops [S].

[11] 农业部农药检定所. 农药登记残留田间试验标准操作规程[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Institute for the Control of Agrochemicals. Standard operating procedures on pesticide registration residue field trial [M]. Beijing: Standards Press of China, 2007.

[12] 吴长付, 王冬兰, 沈燕, 等. 小麦和土壤中二甲四氯异辛酯残留的气相色谱–质谱分析[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(3): 275–277.
Wu CF, Wang DL, Shen Y, *et al.* Determination of MCPA–isooctyl in wheat and soil by GC–MS [J]. Jiangsu Agric Sci, 2012, 40(3): 275–277.

[13] SN/T 2228–2008 进出口食品中 31 种酸性除草剂残留量的检测方法 气相色谱–质谱法[S].

- SN/T 2228-2008 Determination of 31 acid pesticide residues in food for import and export-GC-MS method [S].
- [14] 食品中农药最大残留限量制定指南, 中华人民共和国农业部公告第 2308 号 [EB/OL]. [2015-12-08]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2015/shiqi/201712/t20171219_6103890.htm.
Guidelines on setting pesticide MRLs in food, Announcement No. 2308 of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China [EB/OL]. [2015-12-08]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2015/shiqi/201712/t20171219_6103890.htm.
- [15] 食品中农药残留风险评估指南, 中华人民共和国农业部公告第 2308 号 [EB/OL]. [2015-12-08]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2015/shiqi/201712/t20171219_6103890.htm.
Guidelines for risk assessment of pesticide residues in food, Announcement No. 2308 of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China [EB/OL]. [2015-12-08]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2015/shiqi/201712/t20171219_6103890.htm.
- [16] 中国农药信息网: 农药登记数据[DB/OL].
National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. National data [DB/OL].
- [17] 国际食品法典委员会 (CAC). 最大残留限量查询 [DB/OL]. (2016-01-06). <http://www.fao.org/fao-who-codex-alimentarius/codex-texts/dbs/pestres/pesticides/en/>.
Codex Alimentarius Commission. International food standards [DB/OL]. (2016-01-06). <http://www.fao.org/fao-who-codex-alimentarius/standards/pestres/en/>.
- [18] European Commission. EU-Pesticides database [EB/OL]. [2018-08-08]. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&lang=en>.
- [19] Electronic code of federal regulations. §180. 596 Fosthiazate tolerances for residues [DB/OL]. [2018-08-07]. https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=668ec05c5f6afda81ad3ceb061134ec6&mctrue&node=40.26.180_1596&rgndiv=8.
- [20] The Japan Food Chemical Research Foundation. Maximum residue limits (MRLs) list of agricultural chemicals in foods [DB/OL]. [2018-08-07]. <http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html>.
- [21] JMPR-MCPA(257): 247-262 [EB/OL]. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report12/MCPA.pdf.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



张嘉坤, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全风险评估工作。

E-mail: zhangjiakun@126.com



陈勇达, 助理研究员, 主要研究方向为农药残留实验及农产品质量安全。

E-mail: yongdachen@126.com