

6种杀虫剂在上海青中的残留消解动态及膳食风险评估

史梦竹¹, 李建宇^{2,3}, 刘文静¹, 方灵¹, 谢春红^{2,3}, 韦航¹, 司瑞茹¹, 傅建炜^{1,3*}

(1. 福建省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所/福建省农产品质量安全重点实验室, 福州 350001; 2. 福建省农业科学院植物保护研究所/福建省作物有害生物监测与治理重点实验室/农业部福州作物有害生物科学观测实验站, 福州 350013; 3. 闽台作物有害生物防控国家重点实验室/福建农林大学应用生态研究所, 福州 350002)

摘要: **目的** 评价蔬菜生产中6种常用杀虫剂5%啉虫脒乳油、15%哒螨灵水乳剂、20%溴氰虫酰胺可分散油悬浮剂、30%唑虫酰胺悬浮剂、22%氟啶虫胺胍悬浮剂和60 g/L乙基多杀菌素悬浮剂在十字花科蔬菜上海青中的残留消解动态, 评估其膳食摄入风险。**方法** 于2018年4~10月在福州采用喷雾的施药方法进行了6种药剂在上海青上的残留试验, 通过超高效液相-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)检测6种药剂在上海青中的残留量, 并对6种药剂可能产生的膳食摄入风险进行评估。**结果** 6种杀虫剂在上海青中的回收率在90.8%~99.6%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在1.1%~3.7%; 啉虫脒、哒螨灵、溴氰虫酰胺、唑虫酰胺、氟啶虫胺胍、乙基多杀菌素在上海青中的降解半衰期为分别为3.6、6.2、3.6、4.6、1.7和2.9 d。用药后1~14 d, 啉虫脒、哒螨灵、溴氰虫酰胺和乙基多杀菌素在上海青中的残留量均分别低于其定量限; 唑虫酰胺和氟啶虫胺胍在上海青中的最高残留量分别为0.5136 mg/kg和1.4488 mg/kg; 6种药剂在上海青中残留的风险商值(risk quotient, RQ)均 <1 。**结论** 6种药剂在上海青中的最终残留均低于我国在《食品中农药最大残留限量》中规定的其在蔬菜(叶菜类)中最高残留限量(maximum residue limits, MRLs), 6种药剂的膳食暴露风险较低, 残留处于安全水平。

关键词: 杀虫剂; 上海青; 残留消解动态; 膳食风险评估

Residue dynamics and dietary intake risk assessment of 6 kinds of pesticides in *Brassica rapa* var. *chinensis*

SHI Meng-Zhu¹, LI Jian-Yu^{2,3}, LIU Wen-Jing¹, FANG Ling¹, XIE Chun-Hong^{2,3},
WEI Hang¹, SI Rui-Ru¹, FU Jian-Wei^{1,3*}

(1. Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-Products, Fujian Academy of Agricultural Sciences/Fujian Key Laboratory of Agro-Products Quality & Safety, Fuzhou, 350001, China; 2. Institute of Plant Protection, Fujian Academy of Agricultural Sciences/Fujian Key Laboratory for Monitoring and Integrated Management of Crop Pests/Fuzhou Scientific Observing and Experimental Station of Crop Pests, Ministry of Agriculture, Fuzhou, 350013, China; 3. State Key Laboratory of Ecological Pest Control for Fujian and Taiwan Crops/Institute of Applied Ecology, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

基金项目: 福建省农业科学院农产品质量安全创新团队(STIT2017-1-12)

Fund: Supported by the Agricultural Product Quality and Safety Innovation Team, Fujian Academy of Agricultural Sciences (STIT2017-1-12)

*通信作者: 傅建炜, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: ffw9238@163.com

*Corresponding author: FU Jian-Wei, Professor, Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-Products, Fujian Academy of Agricultural Science/Fujian Key Laboratory of Agro-products Quality & Safety, 247 Wusi Road, Fuzhou 350001, China. E-mail: ffw9238@163.com

ABSTRACT: Objective To evaluate the residue and degradation dynamics of 6 commonly used insecticides in cruciferous vegetables, including 5% acetamiprid EC, 15% pyridaben EW, 20% cyantraniliprole OD, 30% tolfenpyrad SC, 22% sulfoxaflor SC and 60 g/L spinetoram SC on *Brassica chinensis*, and evaluate their dietary intake risk assessment. **Methods** Six pesticide residue tests was carried out and the degradation dynamics on April to October, 2018, and final residues of 6 pesticides in *Brassica chinensis* were detected by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The dietary intake risk assessment was conducted by using risk quotient method. **Results** The average recoveries of 6 pesticides in *B. chinensis* ranged from 90.8% to 99.6%, the relative standard deviations (RSD) were 1.1%–3.7%. The half-lives of 6 pesticides in *Brassica chinensis* were 3.6, 6.2, 3.6, 4.6, 1.7 and 2.9 days, respectively. The final residues of acetamiprid, pyridaben, cyantraniliprole and spinetoram in *Brassica chinensis* were all lower than their limit of quantification at 1 to 14 days after administration. The highest residues of tolfenpyrad and sulfoxaflor in *Brassica chinensis* were 0.5136 mg/kg and 1.4488 mg/kg, respectively. The residual risk quotient (*RQ*) of 6 pesticides in *Brassica chinensis* were all smaller than 1. **Conclusion** Compared with the recommended maximum residue limits (MRLs) in the “maximum residue limits of pesticides in food” for 6 pesticides in leafy vegetables, the final residue is lower than the MRLs. The dietary risk of 6 pesticides in *Brassica chinensis* is relatively low, which is not hazardous to people.

KEY WORDS: pesticide; *Brassica rapa* var. *chinensis*; residual dynamics; risk assessment

0 引言

上海青(*Brassica rapa* var. *chinensis*)是我国常见的十字花科绿叶蔬菜, 在南方地区大量种植。病虫害的发生是蔬菜生产中常见问题, 喷施农药是防治病虫害最直接、最有效、最快速的方法。杀虫剂乙基多杀菌素(spinetoram)、吡螨灵(pyridaben)、氟啶虫胺腈(sulfoxaflor)、溴氰虫酰胺(cyantraniliprole)、啉虫脒(acetamiprid)和啉虫酰胺(tolfenpyrad)是蔬菜生产中常用的杀虫剂, 主要用于防治美洲斑潜蝇、甜菜夜蛾、小菜蛾、蓟马、蚜虫、烟粉虱等(表 1)^[1]。农药残留不仅影响农产品质量安全, 更关系到人类的生活健康。国内外广泛关注农产品质量安全, 各国分别颁布实施了一系列的食品安全法规和标准以控制农药残留^[2-3]。我国规定了溴氰虫酰胺、氟啶虫胺腈、吡螨灵、啉虫脒、啉虫酰胺、乙基多杀菌素在蔬菜中的最大残留限量值(maximum residue limit, MRL)分别为 20 mg/kg(叶菜类)、6 mg/kg(叶菜类)、2 mg/kg(结球甘蓝)、1.5 mg/kg(叶菜类)、0.5 mg/kg(大白菜)和 0.5 mg/kg(结球甘蓝)^[2], 但是, 目前没有明确规定在上海青中的上述 6 种农药的最大残留限量标准。

蔬菜中农药残留量的检测方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)^[4]、气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[5]、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[6]、高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)^[7]和超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass

spectrometry, UPLC-MS/MS)^[8-9]等。针对蔬菜中上述 6 种杀虫剂的单一检测方法已有报道^[6,10-12], 而采用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)同时检测 6 种农药在十字花科蔬菜上海青中的残留研究鲜见报道。因此, 本研究采用 UPLC-MS/MS 的方法, 测定了上海青中 6 种农药的残留量, 对 6 种药剂在上海青中的残留消解动态规律进行了研究, 并对其膳食摄入风险进行评估, 旨在为制定 6 种药剂在蔬菜(尤其是上海青)上的最大残留限量标准检测方法和安全使用准则提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

Waters UPLC-TQS 超高效液相色谱-串联四级杆质谱(美国 Waters 公司); MILLI-Q 纯水机(美国 Millipore 公司); AUD220D 电子天平(十万分之一, 日本岛津公司); Eppendorf 5804R 离心机(德国艾本德 Eppendorf 股份公司); KQ5200DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); VORTEX-KB3 涡旋混匀器(江苏海门市其林贝尔仪器制造有限公司)。

5%啉虫脒乳油(江苏龙灯化学有限公司); 20%溴氰虫酰胺可分散油悬浮剂(美国杜邦公司); 30%啉虫酰胺悬浮剂(江西正邦生物化工有限责任公司); 60 g/L 乙基多杀菌素悬浮液、22%氟啶虫胺腈悬浮液(美国陶氏益农公司); 15%吡螨灵水乳剂(海南正业中农高科股份有限公司)。

标准品: 溴氰虫酰胺(cyantraniliprole, 98.4%)、啉虫酰胺(tolfenpyrad, 99.0%)、乙基多杀菌素(spinetoram-L,

表1 6种农药在我国登记情况
Table 1 The registration of 6 kinds of pesticides in China

农药	防治对象	登记作物
啶虫脒	蚜虫、白粉虱、蓟马、黄曲条跳甲、茶小绿叶蝉、潜叶蛾等	甘蓝、黄瓜、棉花、小麦、茶树、柑橘树、苹果树
哒螨灵	黄曲条跳甲、红蜘蛛、叶螨、山楂叶螨等	甘蓝、萝卜、棉花、柑橘树、苹果树、棉花、樱桃
溴氰虫酰胺	小菜蛾、甜菜夜蛾、蚜虫、白粉虱、烟粉虱、棉铃虫、蓟马、美洲斑潜蝇、斜纹夜蛾、菜青虫、二化螟、三化螟、稻纵卷叶螟等	甘蓝、辣椒、大葱、番茄、黄瓜、棉花、水稻、西瓜、小白菜、豇豆
啉虫酰胺	小菜蛾	甘蓝
氟啶虫胺腈	蚜虫、矢尖蚱、烟粉虱、盲蝽蟊、稻飞虱、桃蚜	白菜、柑橘树、黄瓜、棉花、苹果树、水稻、桃树、葡萄、西瓜、小麦
乙基多杀菌素	甜菜夜蛾、小菜蛾、蚜虫、豆荚螟、美洲斑潜蝇、蓟马、稻纵卷叶螟、果蝇	甘蓝、黄瓜、豇豆、茄子、水稻、芒果、西瓜、杨梅树

100 $\mu\text{g/mL}$)、氟啶虫胺腈(sulfoxaflor, 99.7%)、哒螨灵(pyridaben, 98.5%)、啶虫脒(acetamiprid, 98.5%)(美国Sigma-Aldrich公司)。

其他试剂: 乙腈(色谱纯, 美国Fisher公司); 甲苯和N-丙基乙二胺固相吸附剂(美国Sigma-Aldrich公司); 无水硫酸镁、石墨化碳黑、DisQuETM(0.5 g NaSesquihydrate, 1 g NaCitrate, 1 g NaCl/4 g MgSO₄)(分析纯, 国药集团)。

1.2 试验方法

按照《农药登记残留田间试验标准操作规程》^[13]和《农作物中农药残留试验准则》^[14], 试验于2018年4~10月在福建福州进行6种药剂在上海青上的残留田间试验。试验田为未施用本研究所测试的6种药剂。试验小区统一采用滴灌方式浇水。上海青生长周期一般为40~50 d, 根据《农作物中农药残留试验准则》^[14], 结合上海青生长情况和药剂间隔期设置采样时间。

1.3 消解动态及残留试验

1.3.1 消解动态试验

施药剂量为药剂推荐最高剂量的2倍, 有效成分分别为5%啶虫脒乳油45 g/hm²、15%哒螨灵水乳剂180 g/hm²、20%溴氰虫酰胺可分散油悬浮剂30 g/hm²、30%啉虫酰胺悬浮剂540 g/hm²、22%氟啶虫胺腈悬浮剂198 g/hm²和60 g/L乙基多杀菌素悬浮剂108 g/hm², 以清水处理作为空白对照, 每处理3次重复, 每小区面积约30 m²。上海青出苗后7 d施药1次。分别于施药后1 h和1、3、5、7、14、21、28、35 d取样。在各试验小区内随机采集生长正常、无病虫害的样品1 kg, 样品切碎后混匀后四分法留样200 g, 放入-20 °C冰柜中保存, 待测。

1.3.2 最终残留试验

每个药剂分别设置低剂量(推荐高剂量)和高剂量(推荐高剂量的2倍)2个施药剂量, 有效成分分别为: 5%啶虫脒乳油(22.5、45 g/hm²)、15%哒螨灵水乳剂(90、180 g/hm²)、20%溴氰虫酰胺可分散油悬浮剂(15、30 g/hm²)、30%啉虫

酰胺悬浮剂(270、540 g/hm²)、22%氟啶虫胺腈悬浮剂(99、198 g/hm²)和60 g/L乙基多杀菌素悬浮剂(54、108 g/hm²), 另设清水处理作为对照。每处理3个平行, 每小区面积约30 m²。上海青出苗后7 d第1次施药, 施药间隔7 d, 共施药2次。分别于最后一次施药后1、3、5、7、10、14 d采样, 取样方法同1.3.1。

1.4 试验方法

1.4.1 样品前处理

称取10.0 g试样(已匀浆)于50 mL离心管中, 加入20 mL乙腈, 涡旋1 min, 加入1包DisQuETM, 涡旋30 s, 超声提取20 min, 5000 r/min离心10 min, 取1 mL上清液。

称取0.03 g石墨化碳黑(预先加入甲苯, 甲苯量与乙腈量为1:3, V:V), 加入0.30 g N-丙基乙二胺, 0.45 g无水硫酸镁(使用前经过425 °C烘烤), 再加上上述1 mL上清液, 涡旋1 min, 5000 r/min离心10 min, 取上清液过0.22 μm 滤膜, 待测。

1.4.2 仪器测定条件

色谱条件: 液相色谱的色谱柱为ACQUITY HSS C₁₈柱(100.0 mm×2.1 mm, 1.8 μm), 流速为400 $\mu\text{L/min}$, 柱温为35 °C, 进样体积为1 μL 。流动相A相为5 mmol/L乙酸铵加1%甲酸溶液, B相是乙腈, 按照A:B=80:20(V:V)混溶液。

质谱条件: 电离方式为电喷雾离子源正离子(electron spray ionization, ESI+), 采用多反应模式监测(multiple reaction monitoring, MRM)。毛细管电压1.0 kV, 雾化气流量3.0 L/min, 加热气流速10.0 L/min, 离子源温度150 °C, 去溶剂温度500 °C, 去溶剂气流量1000 L/hr。

1.5 膳食摄入风险评估

膳食摄入风险评估可以为提出农药最大残留限量建议值提供依据^[15]。采用定点法进行药剂的膳食摄入风险评估^[16], 以风险商值(risk quotient, RQ)作为评估值, 当RQ \leq 1时, 表示其风险可以接受, RQ越小, 风险越小; 当RQ>1

时, 表示有不可接受的慢性风险, RQ 越大, 风险越大。计算公式如(1)、(2):

$$EED=CRL \times FI/bw \quad (1)$$

$$RQ=EED/ADI \quad (2)$$

式(1)中 EED 为估计暴露量, $\text{mg}/(\text{kg bw})$; CRL 为农药残留量, mg/kg ; FI 为膳食摄入量, kg ; bw 为体重, kg ; 式(2)中 RQ 为风险商; ADI (acceptable daily intake)为每日允许摄入量, $\text{mg}/(\text{kg bw})$ 。

2 结果与分析

2.1 线性范围、准确度及精密度

分别将啶虫脒、哒螨灵、溴氰虫酰胺、啉虫酰胺、氟啉虫胺腈、乙基多杀菌素标准溶液用空白基质提取液稀释配制 5 个浓度梯度的系列标准溶液。以标准溶液的浓度为横坐标(X , mg/kg), 相应峰面积的丰度值为纵坐标(Y)绘制标准曲线, 线性方程见表 2, 决定系数 r^2 均大于 0.99。

添加回收率试验结果表明, 在 0.3、0.6 和 3.0 mg/kg 添加水平下, 啶虫脒、哒螨灵、溴氰虫酰胺和啉虫酰胺在上海青中的平均回收率为 90.8%~98.3%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.2%~3.3%; 在 0.15、0.3 和 1.5 mg/kg 添加水平下, 氟啉虫胺腈在上海青中的平均回收率为 92.6%~99.2%, 相对标准偏差 RSD 为 1.5%~2.6%; 在 1.5、3 和 15 mg/kg 添加水平下, 乙基多杀菌素在上海青中的平均回收率为 94.0%~99.6%, 相对标准偏差 RSD 为 1.1%~3.7%(表 3), 满足农药残留分析检测的要求。

由最低添加水平得到啶虫脒、哒螨灵、溴氰虫酰胺、啉虫酰胺在上海青中的定量限均为 0.3 mg/kg , 氟啉虫胺腈在上海青中的定量限(limits of quantification, LOQ)为 0.15 mg/kg , 乙基多杀菌素在上海青中的定量限为 1.5 mg/kg ; 啶虫脒、哒螨灵、溴氰虫酰胺、啉虫酰胺检出限(limits of detection, LOD)均为 0.1 mg/kg , 氟啉虫胺腈的检出限为 0.05 mg/kg , 乙基多杀菌素的检出限为 0.5 mg/kg 。

表 2 6 种杀虫剂在上海青中的标准工作曲线、决定系数、检出限及定量限

Table 2 Linear equation, r^2 , LOD and LOQ of the 6 pesticides

农药名称	线性方程	决定系数 r^2	检出限 $/(mg/kg)$	定量限 $/(mg/kg)$
啶虫脒	$Y=53197X+12906$	0.9999	0.1	0.3
哒螨灵	$Y=88595X+154708$	0.9998	0.1	0.3
溴氰虫酰胺	$Y=5544.1X-572.2$	0.9995	0.1	0.3
啉虫酰胺	$Y=37727X+28763$	0.9996	0.1	0.3
氟啉虫胺腈	$Y=1158.2X+195.3$	0.9998	0.05	0.15
乙基多杀菌素	$Y=62256X-25215$	0.9994	0.5	1.5

表 3 6 种杀虫剂在上海青中的添加平均回收率及相对标准偏差 ($n=6$)

Table 3 Recoveries and RSDs of 6 pesticides in *B. rapa* var. *chinensis* ($n=6$)

农药名称	添加水平 $/(mg/kg)$	平均回收率 $\%$	相对标准偏差 RSD/ $\%$
啶虫脒	0.3	91.1	2.2
	0.6	94.6	2.8
	3.0	97.2	3.1
哒螨灵	0.3	90.8	1.2
	0.6	94.1	2.1
	3.0	98.3	2.3
溴氰虫酰胺	0.3	91.8	1.8
	0.6	93.4	3.2
	3.0	96.3	2.5
啉虫酰胺	0.3	91.6	1.5
	0.6	94.5	3.3
	3.0	97.9	3.3
氟啉虫胺腈	0.15	92.6	2.6
	0.3	95.1	1.8
	1.5	99.2	1.5
乙基多杀菌素	1.5	94.0	1.1
	3	94.5	2.7
	15	99.6	3.7

2.2 6 种杀虫剂在上海青中的消解动态

6 种杀虫剂上海青植株中的残留量均随着时间的延长而逐渐降低, 其消解动态曲线符合一级动力学方程。啶虫脒、哒螨灵、溴氰虫酰胺、啉虫酰胺、氟啉虫胺腈、乙基多杀菌素在上海青中的降解半衰期为分别为 3.6、6.2、3.6、4.6、1.7 和 2.9 d(表 4)。

表 4 6 种杀虫剂上海青中的残留消解动态参数
Table 4 Degradation kinetics parameters of six pesticides in *B. rapa* var. *chinensis*

农药名称	消解动态方程	决定系数 r^2	半衰期/d
啶虫脒	$C_t=0.2253e^{-0.192t}$	0.9629	3.6
哒螨灵	$C_t=0.2128e^{-0.111t}$	0.9667	6.2
溴氰虫酰胺	$C_t=0.0583e^{-0.19t}$	0.9430	3.6
啉虫酰胺	$C_t=0.814e^{-0.15t}$	0.9282	4.6
氟啉虫胺腈	$C_t=2.7963e^{-0.408t}$	0.9291	1.7
乙基多杀菌素	$C_t=0.2265e^{-0.237t}$	0.9849	2.9

2.3 6 种杀虫剂在上海青中的最终残留

按照推荐高剂量和推荐高剂量的 2 倍, 在上海青出苗后 7 d, 分别施药 2 次, 施药间隔期为 7 d, 6 种药剂在上海青中的最终残留量见表 5。其中啶虫脒、哒螨灵、溴氰虫酰胺和乙基多杀菌素在上海青中的残留量均分别低于其定量限; 啉虫酰胺在上海青中的最高残留量为 0.5136 mg/kg,

氟啶虫胺胍在上海青中的最高残留量为 1.4488 mg/kg。

根据药剂田间施用推荐剂量和 2 倍推荐剂量, 连续 2 次在上海青上施药, 最后一次施药后 3 d 开始, 6 种药剂的最终残留量均低于我国规定的药剂在蔬菜(叶菜类)中最高限量。但是, 目前我国对 6 种农药在上海青中的残留限量暂时未有具体规定。

表 5 6 种杀虫剂在上海青中的最终残留量
Table 5 Terminal residues of six pesticides in *B. rapa* var. *chinensis*

农药名称	施药剂量/[a.i/(g/hm ²)]	最终残留量/(mg/kg)					
		1 d	3 d	5 d	7 d	10 d	14 d
啶虫脒	22.5	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	45	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
哒螨灵	90	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	180	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
溴氰虫酰胺	15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	30	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
啉虫酰胺	270	0.5080	0.4636	0.4800	0.4218	0.4007	< LOQ
	540	0.5136	0.4760	0.4798	0.4471	0.4277	< LOQ
氟啶虫胺胍	99	1.1962	0.2993	0.2640	0.2373	< LOQ	< LOQ
	198	1.4488	0.6220	0.5439	0.3511	0.1643	< LOQ
乙基多杀菌素	54	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	108	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

2.4 6 种杀虫剂在上海青中的膳食风险评估

6 种药剂的每日允许摄入量见表 6, 我国人均膳食结构中蔬菜的每日摄入量成人 300~500 g^[17], 按照我国人均体重 63 kg 计算^[18], 根据本研究测得上海青中 6 种药剂的最大残留量计算, 风险商值 *RQ* 均小于 1, 其中啉虫酰胺的风险商值 *RQ* 最大为 0.6794, 说明 6 种药剂的膳食暴露风险均较低, 属可接受水平, 残留处于安全水平。

表 6 6 种药剂在上海青中的膳食暴露和风险评估
Table 6 EED and RQ of six pesticides in *B. rapa* var. *chinensis*

农药名称	ADI (mg/kg bw) ^[2]	估计暴露量 EED (mg/kg bw)	风险商值 <i>RQ</i>
啶虫脒	0.07	0.0013	0.0185
哒螨灵	0.01	0.0010	0.0982
溴氰虫酰胺	0.03	0.0008	0.0271
啉虫酰胺	0.006	0.0041	0.6794
氟啶虫胺胍	0.05	0.0115	0.2300
乙基多杀菌素	0.05	0.0001	0.0021

3 结论与讨论

本研究建立了 UPLC-MS/MS 方法测定 6 种杀虫剂乙基多杀菌素、哒螨灵、氟啶虫胺胍、溴氰虫酰胺、啶虫脒和啉虫酰胺在上海青中残留量的分析方法, 检测方法的准确性和精确度均能满足农药残留分析检测的要求。消解动态结果表明, 6 种药剂的残留量随时间的延长而逐渐减少, 消解半衰期为 1.7~6.2 d, 表明 6 种药剂在上海青中均为易降解农药。最终残留试验结果显示, 啶虫脒、哒螨灵、溴氰虫酰胺和乙基多杀菌素在上海青中的残留量均低于其定量限; 啉虫酰胺和氟啶虫胺胍在上海青中的最高残留量分别为 0.5136 mg/kg 和 1.4488 mg/kg, 且最后一次施药后 3 d, 6 种杀虫剂在上海青中的残留量均低于其在蔬菜(叶菜类)中最高限量^[2]。本研究中, 药剂的消解和残留与其他报道^[19-20]存在差异, 分析其原因可能是由于农作物中农药残留动态及残留量除了与药剂自身的降解速率有关外, 还受作物种类、试验地的气候和土壤条件以及施药方式等因素影响。

乙基多杀菌素、哒螨灵、氟啶虫胺胍、溴氰虫酰胺、啶虫脒和啉虫酰胺在我国蔬菜生产中应用广泛, 一般来说

进行长期膳食摄入和慢性风险评估应将所有登记作物中 6 种药剂的摄入量进行分别累加^[21], 但由于目前这些农产品的残留试验数据无法获得, 故本研究仅参考蔬菜摄入量, 对来源于上海青的残留进行了膳食风险评估。慢性膳食摄入风险评价结果表明, 按本研究的使用量推荐剂量和推荐剂量的 2 倍剂量, 施药 2 次, 采收间隔期 14 d, 6 种药剂的风险商值 RQ 均小于 1, 说明 6 种药剂在上海青中的膳食摄入风险较低, 膳食暴露风险处于可接受的安全水平。研究结果可为我国制定乙基多杀菌素、哒螨灵、氟啶虫胺腈、溴氰虫酰胺、啉虫脲和啉虫酰胺 6 种农药在上海青中的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)标准提供依据。

评估某种农药在特定作物上的残留消解动态和最终残留限量时, 通常需要在 2 个或以上的区域至少 2 年的数据, 而本研究仅为一年一地的研究结果, 可能会导致农药残留消解动态和最终残留量变化也会有所差异, 为增加数据的可靠性和准确性, 后期将增加试验点和试验次数。尽管 6 种药剂在上海青中的残留处于安全水平, 但是本研究仅估算了上海青中残留的药剂, 上海青的摄入量仅占日常摄入量的小部分, 通过稻米、水果、玉米等其他作物的摄入也可能摄入上述药剂, 因此, 6 种药剂在其他食物中的膳食摄入风险和对我国居民健康的影响需进一步评估, 为制定其残留限量标准 MRL 提供更完善的参考。

参考文献

- [1] 中国农药信息网. 农药登记信息 [EB/OL]. [2019-11-16]. <http://www.icama.org.cn/hysj/index.jhtml>.
- [2] CHINA PESTICIDE INFORMATION NETWORK. Information of pesticide registration [EB/OL]. [2019-11-16]. <http://www.icama.org.cn/hysj/index.jhtml>.
- [3] GB 2763—2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. GB 2763—2019 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [4] COMMISSION REGULATION. Commission Regulation (EU) 2017/671 of 7 April 2017 [Z].
- [5] 蒲继锋, 潘虎, 代艳娜, 等. 气相色谱法测定茄果类蔬菜中 12 种有机磷类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1192–1196. PU JF, PAN H, DAI YN, *et al.* Determination of 12 kinds of organophosphate pesticide residues in solanaceous vegetables by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(4): 1192–1196.
- [6] 白国涛, 刘来俊, 盛万里, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定黄瓜中 10 种农药残留[J]. 农药学报, 2019, 21(1): 94–101. BAI GT, LIU LJ, SHENG WL, *et al.* Determination of ten pesticide residues in cucumber using QuEChERS gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2019, 21(1): 94–101.
- [7] 钟莉萍. 液相色谱-串联质谱法同时测定瓜类蔬菜及粮谷中 8 种农药的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(22): 6002–6008. ZHONG LP. Simultaneous determination of 8 kinds of pesticide residues in melon vegetables and grains by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(22): 6002–6008.
- [8] 潘金菊, 齐晓雪, 冯义志, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定啉虫脲在甘蓝和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药, 2018, 57(2): 133–136. PAN JJ, QI XX, FENG YZ, *et al.* Residues and decline of nitenpyram in cabbage and soil by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2018, 57(2): 133–136.
- [9] 王纯强, 钱永忠, 章程辉, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-QDa 质谱法快速测定白菜与油菜中 15 种氨基甲酸酯类农药及代谢物残留[J]. 农药学报, 2018, 20(4): 459–467. WANG CQ, QIAN YZ, ZHANG CH, *et al.* Residue determination of 15 carbamates and their metabolites in Chinese cabbages and pakchoi by QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography-QDa mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2018, 20(4): 459–467.
- [10] 兰丰, 姚杰, 周先学, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中螺虫乙酯、丁醚脲及代谢物残留[J]. 农药学报, 2019, 21(2): 219–226. LAN F, YAO J, ZHOU XX, *et al.* Residue of spirotetramat, diafenthiuron and their metabolites in fruits and vegetables by QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2019, 21(2): 219–226.
- [11] 洪文英, 吴燕君, 尉吉乾, 等. 溴氰虫酰胺对小菜蛾的田间防效及其在花椰菜中的残留与消解动态[J]. 农药学报, 2017, 19(2): 211–216. HONG WY, WU YJ, WEI JQ, *et al.* Efficiency of cyantraniliprole on *Plutella xylostella* (L.) and its residual dissipation dynamics in *Brassica oleracea* [J]. Chin J Pestic Sci, 2017, 19(2): 211–216.
- [12] 崔淑华, 李正义, 程刚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中氟啶虫胺腈、Pyriproxyfen 和螺虫乙酯残留量[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 302–308. CUI SH, LI ZY, CHENG G, *et al.* Determination of sulfoxaflor, pyriproxyfen and spirotetramat residues in fruits and vegetables by UPLC-MS/MS [J]. Food Sci, 2018, 39(8): 302–308.
- [13] 李晓贝, 赵晓燕, 李健英, 等. 阿维菌素-虫螨脲在青菜上的残留特性及其膳食摄入风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(13): 4185–4190. LI XB, ZHAO XY, LI JY, *et al.* Residue behavior and dietary intake risk assessment of abamectin and chlorfenapyr in pakchoi (*Brassica chinensis* L.) [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(13): 4185–4190.
- [14] 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, Ministry of Agriculture. Standard operating procedures on pesticide registration residue field trials [M]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [15] NY/T 788—2018 农作物中农药残留试验准则[S]. NY/T 788—2018 Guideline for the testing of pesticide residues in crops [S].
- [16] 许振岚, 陈丽萍, 徐明飞, 等. 氯虫苯甲酰胺和吡啶啉啉酯在铁皮石斛中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2018, 20(2): 223–231. XU ZL, CHEN LP, XU MF, *et al.* Residues and dissipation dynamics of chlorantraniliprole and pyraclostrobin in *Dendrobium officinale* [J]. Chin J Pestic Sci, 2018, 20(2): 223–231.
- [17] 李一凡, 董兆克, 相玉苗, 等. 吡虫啉和噻虫嗪防治瓜蚜的最终残留及膳食风险评估[J]. 农药, 2015, 54(9): 667–670. LI YF, DONG ZK, XIANG YM, *et al.* Final residues and dietary risk assessment of imidacloprid and thiamethoxam for controlling *Aphis gossypii* Glover [J]. Agrochemicals, 2015, 54(9): 667–670.

- [17] 中国营养学会. 中国居民膳食营养指南(2016)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2016.
Chinese Nutrition Society. The Chinese dietary guidelines (2016) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2016.
- [18] 张志恒, 袁玉伟, 郑蔚然, 等. 三唑磷残留的膳食摄入与风险评估[J]. 农药学报, 2011, 13(5): 485-495.
ZHANG ZH, YUAN YW, ZHENG WR, *et al.* Dietary intake and its risk assessment of triazophos residue [J]. Chin J Pestic Sci, 2011, 13(5): 485-495.
- [19] 丁金凤, 徐春梅, 张薇, 等. QuEchers-超高效液相色谱-串联质谱法测定玉米植株和土壤中溴氰虫酰胺及其代谢物残留[J]. 农药学报, 2018, 20(1): 83-89.
DING JF, XU CM, ZHANG W, *et al.* Determination of cyantraniliprole and its metabolite in maize plant and soil by QuEChERS and ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2018, 20(1): 83-89.
- [20] 李雅, 何燕, 韩丙军, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定豇豆和土壤中噻虫酰胺和多杀霉素残留[J]. 农药, 2018, 57(4): 286-289.
LI Y, HE Y, HAN BJ, *et al.* Determination of tolfenpxrad and spinosad residues in cowpea and soil using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2018,

57(4): 286-289.

- [21] 马俊岭, 杨宝东, 张志勇, 等. 啮虫脒防治草莓蚜虫的残留动态及膳食风险评估[J]. 农药, 2014, 53(5): 346-349.
MA JL, YANG BD, ZHANG ZY, *et al.* Residue and dietary risk assessment of acetamiprid for aphid control in strawberry [J]. Agrochemicals, 2014, 53(5): 346-349.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



史梦竹, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与生物安全。
E-mail: mengzhu611@163.com



傅建伟, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。
E-mail: fjw9238@163.com

“粮油加工与质量安全”专题征稿函

民以食为天, 食以安为先。食品安全的源头在农业, 粮油产品是基础。我国作为粮食生产大国和人口大国, 粮油质量安全受到政府、产业和消费者的高度关注。与此同时, 随着乡村振兴战略和农业高质量发展, 发掘不同产地、不同品种粮油产品特异品质, 促进优质粮油产品开发, 是推动粮油产业高质量发展、满足人民日益增长的消费需要的重要举措。

鉴于此, 本刊特别策划了“粮油加工与质量安全”专题, 主要围绕粮油加工工艺、质量安全检测技术研究、粮油产品特异品质挖掘与评价、粮油产品质量安全风险评估、真实性与产地溯源、检测方法的标准化和分析质量控制技术以及粮油质量安全管理技术等方面展开论述和研究, 本专题计划在 2021 年 4 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 本刊主编吴永宁技术总师特别邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可, 请在 2021 年 1 月 20 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

同时, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsq@126.com(注明专题)

《食品安全质量检测学报》编辑部