

露地条件下高效氟氯氰菊酯和噻虫胺在甘蓝中的 残留行为与膳食风险评估

黄永凯, 董必章, 胡继业*

(北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083)

摘要: 目的 探究新型复配制剂 42% 高效氟氯氰菊酯·噻虫胺悬浮剂在甘蓝上应用后的残留行为, 并评估其膳食摄入风险。**方法** 甘蓝样品中的高效氟氯氰菊酯和噻虫胺采用乙腈提取, N-丙基乙二胺和多壁碳纳米管净化, 经高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)分析, 采用基质匹配外标校准法定量。**结果** 高效氟氯氰菊酯和噻虫胺在甘蓝中的平均回收率在 80%~104% 之间, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)不大于 11.2%。两种化合物的定量限(limits of quantification, LOQs)均为 0.01 mg/kg。该制剂在中国 12 个地区以 94.5 g a.i./hm² 的剂量在甘蓝上施用两次, 间隔 10 d。在推荐的安全间隔期(pre-harvest interval, PHI, 7 d)采摘的甘蓝中高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的最终残留量分别小于等于 0.44 和 0.32 mg/kg。结合我国膳食结构可得这两个化合物在不同人群中的慢性和急性风险商介于 1.1%~52.7% 之间。**结论** 在推荐的良好农业规范(good agricultural practice, GAP)条件下使用该制剂不会对不同年龄段的消费者造成膳食摄入风险。

关键词: 膳食风险评估; 残留; 高效氟氯氰菊酯; 噻虫胺; 甘蓝

Residues behavior and dietary risk assessment of beta-cyfluthrin and clothianidin in cabbage under open-field conditions

HUANG Yong-Kai, DONG Bi-Zhang, HU Ji-Ye*

(School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Objective To explore the residue behavior of the new mixed formulation 42% beta-cyfluthrin-clothianidin suspension concentrate on cabbage, and assess the dietary intake risks. **Methods** Beta-cyfluthrin and clothianidin in cabbage samples were extracted by acetonitrile, purified by primary secondary amine and multi-walled carbon nanotube, and analyzed by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS), and quantified by matrix matching external standard calibration method. **Results** The average recoveries of these 2 kinds of compounds in cabbage were between 80% and 104%, and the relative standard deviations (RSDs) were no more than 11.2%. The limits of quantification (LOQs) were 0.01 mg/kg for the both compounds. The formulation was sprayed twice on the cabbage at a dose of 94.5 g a.i./hm² with an interval of 10 d in 12 typical areas of China. The terminal residues of beta-cyfluthrin and clothianidin in the cabbage picked at the recommended pre-harvest interval (PHI, 7 d) were less than or equal to 0.44 and 0.34 mg/kg, respectively. Combined with the China's dietary pattern, the chronic and acute risk quotients of these two compounds were ranged from 1.1% to 52.7% in different

*通信作者: 胡继业, 博士, 教授, 主要研究方向为农药残留分析与环境毒理研究。E-mail: jyhu@ustb.edu.cn

*Corresponding author: HU Ji-Ye, Ph.D, Professor, University of Science and Technology Beijing, No.30 Xueyuan Road, Haidian District, Beijing 100083, China. E-mail: jyhu@ustb.edu.cn

populations. **Conclusion** The application of the formulation under the recommended good agricultural practice (GAP) conditions can not cause dietary intake risks to consumers of different age groups.

KEY WORDS: dietary risk assessment; residues; beta-cyfluthrin; clothianidin; cabbage

0 引言

黄曲条跳甲(*Phyllotreta striolata* Fabricius)是一种以甘蓝为食的害虫,取食时会在叶片上形成小孔导致甘蓝光合作用丧失,并最终导致植株死亡^[1]。使用单一作用机制的杀虫剂防治黄曲条跳甲会导致害虫逐渐对其产生抗药性^[2-3]。将不同作用机制的杀虫剂混合使用不仅可以减缓害虫抗药性的发生速度,还可提高防治效率^[4-5]。最近,一种新型复配制剂 42%高效氟氯氰菊酯·噻虫胺悬浮剂在我国申请在甘蓝上登记,用于防治甘蓝上的黄曲条跳甲。为保证消费者健康和食品安全,根据我国农药登记政策,探究该配方在甘蓝上施用后的残留水平并评估其膳食摄入风险是必不可少的。

高效氟氯氰菊酯(beta-cyfluthrin, CAS: 68359-37-5)属于合成拟除虫菊酯类杀虫剂。其作用机制是干扰昆虫神经膜中的钠离子通道,扰乱神经系统,导致昆虫死亡^[6]。高效氟氯氰菊酯在施用于植物后发生异构化,所形成的异构体组分与氟氯氰菊酯相等^[7]。联合国粮食及农业组织/世界卫生组织农药残留联合会议(Food and Agriculture Organization/Joint Meeting of Experts on Pesticide Residues, FAO/JMPR)设立高效氟氯氰菊酯的每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)和急性参考剂量(acute reference dose, ARfD)均为 0.04 mg/(kg·bw)^[8]。噻虫胺(clothianidin, CAS: 210880-92-5)是一种新烟碱类杀虫剂。其机制是通过与烟碱型乙酰胆碱受体蛋白结合来抑制神经传导^[9]。已有研究表明噻虫胺的广泛使用会对非靶标生物造成风险,如影响大鼠的中枢神经系统并引起神经退行性疾病^[10]。FAO/JMPR 规定噻虫胺的 ADI 为 0.10 mg/(kg·bw)、ARfD 为 0.60 mg/(kg·bw)^[11]。

目前,已有多篇文献报道了茄子^[12]、辣椒^[13]、茶叶^[14]中高效氟氯氰菊酯以及小麦籽粒^[15]、番茄^[16]和甘蓝^[17]中噻虫胺的分析方法。其中,液液萃取和固相萃取是常用的样品制备方法,但这些方法较为复杂、耗时且需要使用大量有机溶剂。自 2003 年 ANASTASSIADES 提出 QuEChERS 方法后,其结合质谱法已广泛用于分析多种基质中农药残留^[18-20]。其中,QuEChERS 结合 LC-MS/MS 因其简单、安全、分析效率高、有效避免假阳性、试剂用量少等优点,在农药残留分析中越来越受欢迎^[19,21-22]。然而尚未有通过 HPLC-MS/MS 和 QuEChERS 法同时测定甘蓝中高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的报道。对于消费者而言,通过膳食暴露于农药的风险远高于其他途径,且与单一农药相比,多种农药复配使用会带来更大风险^[23]。近年来许多研究更加注重农产

品的膳食风险评估^[24-25]。合理地评估膳食摄入风险需要具有代表性的作物监督残留试验数据,因为农药残留水平会受作物种类、季节和气候条件等多种因素的影响^[22,26]。因此,根据我国制定的《农药登记残留试验区指南》设计田间试验可确保残留试验数据具有科学性和代表性,并使膳食摄入风险评估更加精确。根据该指南,甘蓝的监督残留试验应在我国 12 个不同的试验点展开。目前,42%高效氟氯氰菊酯·噻虫胺悬浮剂在我国 12 个地区甘蓝上施用后的田间残留试验数据和膳食摄入风险评估结果仍未见报道。

综上,本研究拟建立一种改进的 QuEChERS 结合高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)同时测定甘蓝中高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的方法,并应用该方法测定来自 12 个典型地区的甘蓝样品中这两种杀虫剂的残留水平。并基于有代表性的田间数据评估高效氟氯氰菊酯和噻虫胺对消费者长期和短期膳食摄入风险,为高效氟氯氰菊酯和噻虫胺在甘蓝上的合理使用提供客观数据支持。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

甲酸(色谱纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 甲酸胺、乙腈(色谱纯,北京迈瑞达科技有限公司); 无水硫酸镁、氯化钠、乙腈(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)(天津博纳艾杰尔科技有限公司); 多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)(南京先丰纳米有限公司); 氟氯氰菊酯标准品(纯度 95.3%,北京百灵威科技有限公司); 噻虫胺标准品(纯度 98.2%,北京勤诚亦信科技开发有限公司); 42% 高效氟氯氰菊酯·噻虫胺悬浮剂(5% 高效氟氯氰菊酯+37% 噻虫胺,广东立威化工有限公司)。

混合标准工作溶液:称取 0.0200 g 高效氟氯氰菊酯标准品,用乙腈定容至 25 mL,得到质量浓度为 762 mg/L 的标准储备液;称取 0.0250 g 噻虫胺标准品,用乙腈定容至 25 mL,得到质量浓度为 982 mg/L 的标准储备液。取适量的高效氟氯氰菊酯和噻虫胺标准储备液用乙腈定容至 25 mL,得到 100 mg/L 混合标准工作溶液,梯度稀释至 50.0、5.0、和 0.1 mg/L 系列混合标准工作溶液,用于后续试验。

Agilent 1260 HPLC-6420 MS/MS 高效液相色谱质谱联用仪(美国 Agilent 公司); TG16B 离心机(湖南凯达科学仪器有限公司); FA2504 电子天平(0.0001 g)、MP2002 电子天平

(0.01 g)(上海恒平科学仪器有限公司); QL-861 涡旋振荡器(其林贝尔仪器制造有限公司); C022E 均浆机(九阳股份有限公司)。

1.2 田间试验设计

根据 NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》,田间试验在我国 12 个地区进行,其气候条件、作物种类、土壤类型、田间试验时间、平均温度和降水量见表 1。每个试验地设置试验小区和对照小区(均为 50 m²,且没有高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的使用历史),小区之间相隔 1 m 作为缓冲区避免交叉污染。

42%高效氟氯氰菊酯·噻虫胺悬浮剂按照推荐的良好农业规范(good agricultural practice, GAP)条件,即以施药剂量(有效成分)为 94.5 g a.i./ha 在甘蓝黄曲条跳甲发生初期喷雾施药 2 次,施药间隔 10 d,推荐的安全间隔期(pre-harvest interval, PHI)为 7 d。在最后一次施药后 7 和 10 d 于 12 个试验地随机采集代表性甘蓝样品。此外,在内蒙古、北京、山东和安徽 4 地,在最后一次施药后第 3、5 和 14 d 收集代表性甘蓝样品,用以观察两种化合物在推荐的 PHI 前后在甘蓝上的残留水平变化。样品采集后切碎、混匀后储存在-20 °C。所有样品在 313 d 内完成检测,均在两种化合物的储藏稳定期内。

1.3 仪器分析

色谱条件: Agilent ZORBAX Eclipseplus C₁₈ 色谱柱(100 mm×3.0 mm, 3.5 μm); 流动相为乙腈(A)和水(B)与 0.2% 甲酸-10 mmol/L 甲酸铵,梯度洗脱程序如下: 75% A (0~0.6 min), 0.2 min 内升至 95% A, 保持 0.8 min, 0.2 min 后恢复至 75% A。总运行时间 2.5 min; 流速 0.5 mL/min; 柱温

30 °C; 进样量 10 μL。

质谱条件: 多反应监测模式下工作,电喷雾离子源正离子模式; 干燥器温度 350 °C; 干燥气流速 10 L/min; 雾化器压力 35 psi; 毛细管电压 4.0 kV。氟氯氰菊酯的定量离子对 m/z 451→191, 碎裂电压 80 V, 碰撞能 10 eV; 定性离子对 m/z 451→127, 碎裂电压 80 V, 碰撞能 26 eV。噻虫胺的定量离子对 m/z 250→169, 碎裂电压 75 V, 碰撞能 8 eV; 定性离子对 m/z 250→132, 碎裂电压 75 V, 碰撞能 15 eV。

1.4 样品提取及净化

称取 5.00 g(精确至 0.01 g)匀浆甘蓝样品于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈,涡旋振荡 3 min。将 NaCl (1 g) 和 MgSO₄ (4 g)加入后涡旋 1 min,以 4000 r/min 离心 3 min。取 1 mL 有机相转移到含有 100 mg MgSO₄、30 mg PSA 和 10 mg MWCNTs 的离心管中,涡旋 1 min 并以 10000 r/min 离心 3 min,上清液通过 0.22 μm 滤膜, HPLC-MS/MS 检测。

1.5 添加回收率、标准曲线及基质效应

称取 5.00 g 样品,分别添加 0.01、0.50 和 5.00 mg/kg 的高效氟氯氰菊酯和噻虫胺混合标准溶液,每个水平重复 5 次。按 1.3 和 1.4 节进行前处理和检测,计算添加回收率及相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)以表征方法的准确度和精密度。本研究以最低添加水平为方法定量限(limits of quantification, LOQs)。检出限(limits of detection, LODs)为信噪比为 3 的基质背景中可检测到目标化合物的有效最低检出量。配制质量浓度为 0.005、0.010、0.050、0.100、0.500、1.000 和 5.000 mg/L 的基质和溶剂匹配标准曲线溶液,并进行拟合且线性相关系数(r)应大于 0.99。

表 1 12 个代表试验地区的试验时间、温度、降水、气候、作物种类和土壤类型

Table 1 Field experiment times, temperatures, precipitations, climatic conditions, crop species and soil types of 12 representative areas

地区	试验时间(平均温度/°C)	平均降水量/mm	气候条件	作物种类	土壤类型(pH)	作物状态 (BBCH 编号)	
						第 1 次 施药	第 2 次 施药
北京昌平	2018.05.03—2018.05.27 (21)	25	半湿润半干旱季风气候	中甘 11 号	砂质棕壤 (6.7)	45	46
安徽宿州	2018.04.22—2018.05.16 (22)	67	半湿润季风气候	夏光甘蓝	沙壤土 (6.8)	43	45
内蒙古乌兰察布	2018.06.24—2018.07.18 (21)	106	半干旱大陆性季风气候	中甘 11 号	黏土 (8.2)	43	45
山东莱阳	2018.06.07—2018.07.01 (23)	55	大陆性半湿润季风气候	中甘 24 号	黏土 (7.3)	45	46
陕西咸阳	2018.06.12—2018.07.06 (25)	44	大陆季风气候	中甘 11 号	黏土 (7.0)	42	44
上海奉贤	2018.06.10—2018.07.01 (25)	218	亚热带季风气候	中甘 19 号	沙壤土 (6.8)	46	48
湖南长沙	2018.12.07—2018.12.31 (7)	71	亚热带季风气候	中甘 19 号	黏土 (5.8)	47	49
湖北武汉	2018.11.02—2018.11.26 (14)	63	亚热带季风湿润气候	京丰 3 号	黄棕壤 (5.5)	46	47
四川彭州	2018.09.14—2018.10.08 (22)	35	亚热带季风湿润气候	结球甘蓝	沙壤土 (6.1)	45	46
广西南宁	2018.12.02—2019.01.01 (12)	53	亚热带季风气候	铁头包菜	红土 (6.7)	43	45
云南曲靖	2018.07.23—2018.08.12 (21)	138	亚热带高原季风气候	秋喜 1 号	红土 (6.9)	45	47
广东肇庆	2018.11.19—2018.12.10 (21)	51	南亚热带季风气候	四季平头	赤红壤 (7.0)	46	48

注: BBCH (biologische, bundesanstalt, bundessortenamt and chemical industry)是植物各个生长阶段表现型编码系统。

1.6 数据处理

本研究中采用 Agilent Qualitative Navigator 软件对数据进行分析,采用 Microsoft Office 2010 进行图片和表格绘制。

1.6.1 基质效应

为确定基质效应(matrix effect, ME),将基质匹配标准曲线的斜率(k_m)与溶剂匹配标准曲线的斜率(k_s)进行比较。通过公式(1)计算每种农药的 ME^[27]。

$$ME/\% = \frac{(k_m - k_s)}{k_s} \times 100\% \quad (1)$$

1.6.2 膳食风险评估

通过计算估计每日摄入量[estimated daily intake, EDI, mg/(kg·bw)]和危险商(hazard quotient, HQ)评估从甘蓝中每日摄入高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的膳食风险,通过公式(2)、(3)计算^[28]:

$$EDI = \frac{HR \times F}{bw_1} \quad (2)$$

$$HQ/\% = \frac{EDI}{ADI} \times 100\% \quad (3)$$

式中,HR (highest residue)表示最高残留量, mg/kg; F 为甘蓝人均每日消费量, kg/d; bw_1 为不同年龄组的平均体重, kg^[28]。

为研究这两种化合物通过不同膳食途径对消费者的风险,评估长期膳食摄入风险并用慢性风险商(chronic risk quotient, RQ_c)表示,通过公式(4)、(5)计算^[19]:

$$NEDI = \sum (STMR_i \times F_i) \quad (4)$$

$$RQ_c/\% = \frac{NEDI}{ADI \times bw \times 100\%} \quad (5)$$

式中, NEDI (national estimated daily intake)是国家估计的每日摄入量, mg/(kg·bw); STMR_i (supervised trials median residue)是目标化合物在甘蓝和其他在我国已登记的作物中的规范残留试验中值, mg/kg。除甘蓝外,其他在我国注册的农作物上高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的残留也可能导致消费者通过膳食摄入。为保证风险最大化,当无法获得其

他作物的 STMR 值时,使用相应的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)值计算总 NEDI; F_i 是一般人群对某类食品的消费量, kg/d; bw 为我国一般人群体重,按 63 kg 计。

对于农药的短期膳食风险评估,利用急性风险商(acute risk quotient, RQ_a, %)表示,由公式(6)、(7)计算^[29]:

$$IESTI = \frac{HR \times LP \times v}{bw} \quad (6)$$

$$RQ_a = \frac{IESTI}{ARfD \times 100\%} \quad (7)$$

式中, IESTI (international estimated short term intake)是国际估计的短期摄入量, mg/(kg·bw); v 是变异因子(一般为 3), LP (highest large portion provided)是居民甘蓝消费大份餐, g/d^[29]。

若 HQ 和 RQ 值小于 100%, 表示对人类的风险较小,反之则表示造成的风险不能接受。

2 结果与分析

2.1 净化剂优化

本研究采用分散固相萃取法去除甘蓝样品中的杂质。目标化合物和基质的不同性质会导致吸附剂的有效性差异。根据甘蓝的特性(主要含有机酸和色素),本研究比较了不同填充材料(PSA 和 MWCNTs)的净化效果^[26]。结果如图 1 所示。PSA 剂量从 15 增至 30 mg 时,高效氟氯氰菊酯的回收率从 86%增至 98%,噻虫胺的回收率从 86%增至 92%。但当 PSA 的用量继续增加,两种化合物的回收率分别下降至 96%和 90%。当 1 mL 提取液用 5 和 10 mg MWCNTs 进行净化时,高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的回收率在 94%~103% 之间。当 MWCNTs 用量继续增加时,两种化合物的回收率分别下降至 87%和 88%,表明 MWCNTs 与目标化合物之间存在一定程度的吸附作用。但 5 mg MWCNTs 不足以彻底去除色素。因此,净化剂被确定为 30 mg PSA 和 10 mg MWCNT,且两种化合物的 RSDs 均小于等于 8.7%,结果符合 NY/T 788—2018 要求。

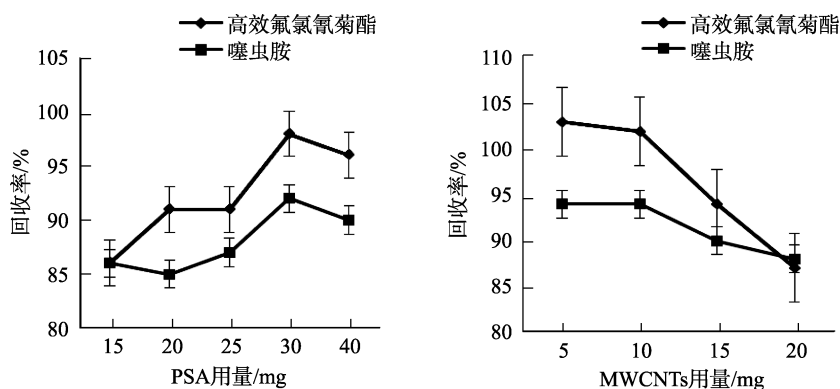


图1 不同用量的 PSA 和 MWCNTs 处理对加标回收率的影响($n=3$)

Fig.1 Effects of different amounts of PSA and MWCNTs on spiked recoveries ($n=3$)

2.2 方法学验证

在方法学验证中,通过回收率试验表征方法的准确度和精密度。回收率、线性关系和 ME 结果见表 2。高效氟氯氰菊酯在甘蓝中的平均回收率在 94%~104%之间, RSDs 小于等于 11.2%; 噻虫胺在甘蓝中的平均回收率在 80%~101%之间, RSDs 小于等于 9.1%。结果符合 NY/T 788—2018 要求。两种化合物的 LOQs 均为 0.01 mg/kg, 满足信噪比(S/N) ≥ 10 的要求, LODs 分别为 3.0×10^{-3} 和 4.8×10^{-3} ng。结果表明,该方法的准确度、精密度和灵

敏度均符合检测要求,典型色谱图见图 2。在 0.005~5.000 mg/L 的范围内,在不同基质中均拟合出较好的标准曲线,两种化合物的线性相关系数均大于 0.99。ME 取值在 $\pm 20\%$ 、-50%至-21%及+21%至+50%、低于-51%及高于+51%分别被视为弱、中和强基质效应^[30]。按 1.5 节方法计算 ME,结果表明噻虫胺为强基质效应(-73.16%),高效氟氯氰菊酯为中等基质效应(-34.01%)。故在本研究中使用基质匹配外标校准法对甘蓝中两种目标化合物的浓度进行定量。

表 2 两种杀虫剂在甘蓝中的线性关系和基质效应($n=5$)
Table 2 Linear relationships and matrix effects of the 2 kinds of insecticides in cabbage ($n=5$)

化合物	基质	线性方程	相关系数(r)	基质效应/%
高效氟氯氰菊酯	甘蓝	$Y=16095X+98.667$	1.0000	-34.01
	乙腈	$Y=24240X+253.26$	0.9999	
噻虫胺	甘蓝	$Y=34450X-241.45$	1.0000	-73.16
	乙腈	$Y=124276X+21969$	0.9925	

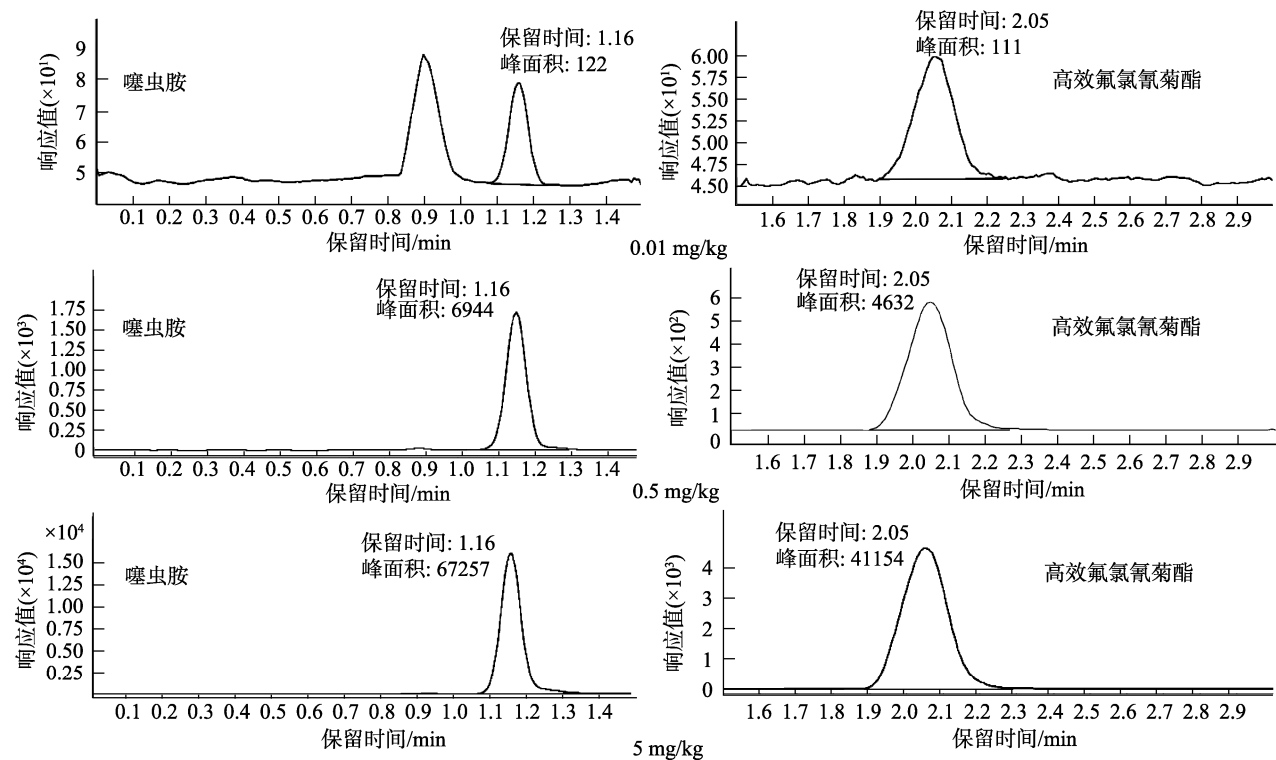


图 2 目标化合物在 0.01、0.50 和 5.00 mg/kg 添加水平的色谱图
Fig.2 Chromatograms of the target compounds at 0.01, 0.5 and 5 mg/kg spiked levels

2.3 不同采样间隔期的残留水平

采用质量控制用于确保在样品分析过程中获得可靠的结果。高效氟氯氰菊酯的平均回收率在 99%~109%之间, 噻虫胺的平均回收率在 83%~94%之间, RSDs 均小于等于 12.7%, 结果均符合 NY/T 788—2018 要求。将上述方法应用于测定在监督残留试验中收获的甘蓝样品中

两种杀虫剂的残留量,结果如表 3 所示。为观察目标农药在推荐的 PHI 前后在甘蓝上的残留水平,在北京、安徽、山东和内蒙古在施药后 3 d 采集样品,甘蓝中高效氟氯氰菊酯的含量均小于等于 0.0073 mg/kg, 噻虫胺的含量均小于等于 0.024 mg/kg。当采收间隔期为 5 d 时,这 4 地甘蓝样品中高效氟氯氰菊酯的含量均不高于 0.110 mg/kg, 噻

虫胺的含量均不高于 0.032 mg/kg。在采收间隔期为 7~14 d 时,在 4 地采集的所有样品中这两种杀虫剂的残留水平均低于 LOQ。结果表明,在试验期间这两种农药在推荐的 PHI 前后采摘的甘蓝中,其残留水平呈下降趋势。在这些地区施用该制剂时,甘蓝的 BBCH 在 43~46 之间,此时甘蓝的可食部分仅形成了预期大小的 30%~60%。随着甘蓝生长过程中生长稀释因子的增加,在一定程度上,目标农药的残留水平会随着采收间隔期的增加而逐渐降低^[31]。本研究结果与文献报道的结果一致,当高效氟氯氰菊酯以 60 和 120 g a.i./ha 的剂量施用于茄子时,初始残留量为 0.070 和 0.13 mg/kg,在 PHI 为 5 和 7 d 时高效氟氯氰菊酯的残留水平为小于 0.01 mg/kg^[12]。噻虫胺以有效剂量为 112.5 g a.i./ha 施用于草莓时,半衰期在 9.9~13.86 d 之间,在 PHI 为 14 d 时,噻虫胺的残留水平低于在草莓上规定的 MRL 值^[32]。

高效氟氯氰菊酯和噻虫胺在我国 1 年 12 地的最终残留

结果表明,在推荐的 PHI 采集的样品中高效氟氯氰菊酯的最终残留量小于等于 0.44 mg/kg,噻虫胺的最终残留量小于等于 0.32 mg/kg。在采样间隔期为 10 d 时,高效氟氯氰菊酯和噻虫胺在甘蓝上的残留水平分别小于等于 0.17 和 0.29 mg/kg。不同试验点间两种杀虫剂的残留量存在一定的差异。根据表 1 可知,在整体试验期间,广西、湖南和湖北的平均气温远低于其他地点,可能会导致目标农药在甘蓝上存在较长时间^[33]。在这 3 个地点中,湖北的降水量和气温偏高,可能导致甘蓝中高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的残留水平低于 LOQs。在四川采集样品时,降水量较少,这可能是甘蓝中残留量较高的原因^[26]。此外,农药的化学性质和作物种类等许多因素对其降解也有显著影响^[34]。我国将甘蓝中高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的 MRL 值均定为 0.5 mg/kg。在 GAP 条件下施用该制剂后,在推荐的 PHI (7 d) 采集的甘蓝样品中这两种农药的最大残留量均未超过 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定的 MRL 值(0.5 mg/kg)。

表 3 不同采样时间的甘蓝中高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的残留水平
Table 3 Residue levels of beta-cyfluthrin and clothianidin on different sampling times in cabbage

地点	采收间隔期/d	高效氟氯氰菊酯/(mg/kg)			噻虫胺/(mg/kg)		
		1	2	平均	1	2	平均
北京昌平	3	<0.01	<0.01	<0.01	0.014	0.013	0.013
	5	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
云南曲靖	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
上海奉贤	7	0.077	0.096	0.087	0.041	0.052	0.047
	10	0.017	0.015	0.016	<0.01	<0.01	<0.01
安徽宿州	3	0.056	0.073	0.064	0.024	0.023	0.024
	5	0.11	0.11	0.11	0.032	0.031	0.031
	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
陕西咸阳	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	7	0.077	0.096	0.087	0.041	0.052	0.047
	10	0.017	0.015	0.016	<0.01	<0.01	<0.01
内蒙古 乌兰察布	3	<0.01	<0.01	<0.01	0.016	0.013	0.015
	5	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
湖南长沙	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	7	0.18	0.064	0.12	0.037	0.019	0.037
湖北武汉	10	<0.01	<0.01	<0.01	0.010	0.010	0.010
	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
四川彭州	10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	7	0.21	0.39	0.30	0.21	0.32	0.27
广西南宁	10	0.17	0.14	0.16	0.28	0.29	0.28
	7	0.33	0.44	0.39	<0.01	<0.01	<0.01
	10	0.25	0.34	0.30	0.032	0.029	0.030

表 3(续)

地点	采收间隔期/d	高效氟氯氰菊酯/(mg/kg)			噻虫胺/(mg/kg)		
		1	2	平均	1	2	平均
山东莱阳	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	5	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
广东肇庆	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

2.4 甘蓝中高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的膳食摄入风险

由于不同人群摄入甘蓝的含量和体重存在明显差异,因此对相同农药的膳食摄入风险差异很大^[35]。基于 4 个有代表性的年龄组计算了高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的 EDI。如表 4 所示,甘蓝中高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的 EDI 和 HQ 分别在 $2.53 \times 10^{-4} \sim 7.19 \times 10^{-4}$ mg/(kg·bw) 和 0.63%~1.80% 之间。所有评估人群的 HQ 远低于 100%,且随着年龄的增长,膳食摄入风险逐渐降低,综上,每日通过食用甘蓝摄入高效氟氯氰菊酯和噻虫胺所造成的膳食风险较低。

如 1.6 节所述,通过计算 RQ_c 来全面评估高效氟氯氰菊酯和噻虫胺对消费者的长期膳食摄入风险。为准确计算

NEDI,应考虑目标化合物在中国已登记作物上相应的 STMR 值,并结合我国的膳食结构进行长期膳食摄入风险的评估,结果如表 5 和 6 所示。对于甘蓝(浅色蔬菜),42% 高效氟氯氰菊酯·噻虫胺悬浮剂在推荐的 GAP 条件下施用于甘蓝后的 STMR_i 均为 0.01 mg/kg。除浅色蔬菜外,如其他分类作物无法获得 STMR_i 值的应使用已确立的 MRL 值计算 NEDI。对于尚未在我国建立 MRL 值的作物,其选择遵循以下顺序:食品法典委员会>美国>欧盟>澳大利亚>韩国>日本^[22]。评估结果表明,我国一般人群高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的 NEDI 分别占各自 ADI 的 16.9% 和 5.5%,表明该制剂按照推荐的 GAP 条件施用于甘蓝后对一般消费者所造成的长期膳食摄入风险在安全范围内。

表 4 4 个代表性年龄组在甘蓝摄入中高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的估计每日摄入量和危险商
Table 4 Estimated daily intakes and hazard quotients of beta-cyfluthrin and clothianidin in cabbage consumption for 4 representative age groups

化合物	年龄段/year	体重/kg	甘蓝消费量/(kg/d)	EDI/[mg/(kg·bw)]	HQ/%
高效氟氯氰菊酯	2~10	12.3~22.9	0.0201~0.0343	$6.59 \times 10^{-4} \sim 7.19 \times 10^{-4}$	1.65~1.80
	11~17	34.0~46.9	0.0381~0.0440	$4.13 \times 10^{-4} \sim 4.93 \times 10^{-4}$	1.03~1.23
	18~59	52.1~64.9	0.0448~0.0515	$3.49 \times 10^{-4} \sim 3.78 \times 10^{-4}$	0.87~0.95
	≥60	51.0~61.5	0.0380~0.0472	$3.28 \times 10^{-4} \sim 3.38 \times 10^{-4}$	0.82~0.84
噻虫胺	2~10	12.3~22.9	0.0201~0.0343	$5.09 \times 10^{-4} \sim 5.56 \times 10^{-4}$	1.27~1.39
	11~17	34.0~46.9	0.0381~0.0440	$3.19 \times 10^{-4} \sim 3.81 \times 10^{-4}$	0.80~0.95
	18~59	52.1~64.9	0.0448~0.0515	$2.70 \times 10^{-4} \sim 2.92 \times 10^{-4}$	0.67~0.73
	≥60	51.0~61.5	0.0380~0.0472	$2.53 \times 10^{-4} \sim 2.61 \times 10^{-4}$	0.63~0.65

表 5 高效氟氯氰菊酯长期膳食摄入风险评估
Table 5 Long-term dietary intake risk assessment of beta-cyfluthrin

食物种类	膳食量/kg	参考限量/(mg/kg)	限量来源	NEDI/mg	HQ/%
面及其制品	0.1385	0.5	中国	0.06925	
其他谷类	0.0233	2	日本	0.0466	
深色蔬菜	0.0915	3	中国	0.2745	
浅色蔬菜	0.1837	0.01	STMR	0.001837	
水果	0.0457	0.5	中国	0.02285	
植物油	0.0327	0.05	中国	0.001635	
其他食物*	0.5132				
合计	1.0286			0.416672	16.9

注:其他食物*:是指高效氟氯氰菊酯未在中国登记的食物种类的总和,下同。

表 6 噻虫胺长期膳食摄入风险评估
Table 6 Long-term dietary intake risk assessment of clothianidin

食物种类	膳食量/kg	参考限量/(mg/kg)	限量来源	NEDI/mg	风险商/%
米及其制品	0.2399	0.5	中国	0.11995	
面及其制品	0.1385	0.02	中国	0.00277	
其他谷类	0.0233	0.02	中国	0.000466	
薯类	0.0495	0.2	中国	0.0099	
深色蔬菜	0.0915	2	中国	0.183	
浅色蔬菜	0.1837	0.01	STM	0.001837	
水果	0.0457	0.5	中国	0.02285	
植物油	0.0327	0.02	中国	0.000654	
糖、淀粉	0.0044	0.05	中国	0.00022	
酱油	0.0090	0.05	韩国	0.00045	
其他食物*	0.2104				
合计	1.0286			0.342097	5.5

本研究还评估了摄入甘蓝后高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的短期膳食风险。根据世界卫生组织官方数据,我国儿童和成人的甘蓝大份餐含量分别为 255.54 和 400.92 g/d^[29]。因为甘蓝的单份重量高于大份餐量,因此短期膳食摄入风险由公式(6)和(7)计算。儿童和成人的体重分别为 16 和 63 kg。甘蓝中高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的 HR 分别为 0.44 和 0.34 mg/kg (PHI, 7 d)。因此高效氟氯氰菊酯和噻虫胺对于儿童的 IESTI 分别为 0.021 和 0.016 mg/(kg·bw), 对于成人分别为 0.0084 和 0.0065 mg/(kg·bw)。两种化合物对于儿童和成人的 RQ_a 在 1.1%~52.7%之间,均未超过 100%。结果表明,儿童和成人食用甘蓝后由高效氟氯氰菊酯和噻虫胺引起的短期膳食摄入风险是可以接受的。

3 结论与讨论

本研究建立了一种稳定、灵敏的 QuEChERS 结合 HPLC-MS/MS 方法检测甘蓝中高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的残留水平。该方法的线性关系、准确度、灵敏度和精密度均满足 NY/T 788—2018 对于农药残留分析的要求。利用该方法对中国 12 个代表性地区的甘蓝样品进行测定,结果表明在推荐的 PHI (7 d)时采集的甘蓝样品中高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的最终残留量均低于我国规定的 MRL (0.5 mg/kg),且高效氟氯氰菊酯和噻虫胺的 HQ、RQ_c 和 RQ_a 均低于 100%。因此,按照推荐的 GAP 条件在甘蓝中施用 42%高效氟氯氰菊酯·噻虫胺悬浮剂,并于推荐的 PHI 采集的样品中,这两种杀虫剂的残留水平不会对中国不同年龄段的消费者造成膳食摄入风险。本结论与 PATRA 等^[25]、WANG 等^[28]和 LIN 等^[31]的结论相似,田间规范残留试验应严格按照推荐的 GAP 信息开展,防止在 PHI 时收获的样品中农药残留水平对消费者造成膳食摄入风险。为更准确评估膳食摄入风险,本研究中田间规范残留试验在我国 12 个甘蓝主产区进行,

所得田间数据更具代表性。根据最终残留水平、膳食摄入风险评估结果和已建立的 MRL 值,可以确认该制剂在甘蓝中的 PHI 为 7 d。本研究结果可为高效氟氯氰菊酯和噻虫胺在甘蓝中的安全使用提供科学和客观的数据支持。

参考文献

- [1] BOHINC T, MARKOVIC D, TRDAN S. Leaf epicuticular wax as a factor of antixenotic resistance of cabbage to cabbage flea beetles and cabbage stink bugs attack [J]. Acta Agric Scand B-Soil Plant Sci, 2014, 64(6): 493–500.
- [2] BAI L, LIU QC, CEN YJ, et al. A new sesquiterpene lactone glucoside and other constituents from *Inula salsoloides* with insecticidal activities on striped flea beetle (*Phyllotreta striolata* Fabricius) [J]. Nat Prod Res, 2018, 32(5): 552–557.
- [3] REDDY GVP, TANGTRAKULWANICH K, WU S, et al. Sustainable management tactics for control of *Phyllotreta cruciferae* (Coleoptera: Chrysomelidae) on Canola in Montana [J]. J Econ Entomol, 2014, 107(2): 661–666.
- [4] LEVINE SL, BORGERT CJ. Review and recommendations on criteria to evaluate the relevance of pesticide interaction data for ecological risk assessments [J]. Chemosphere, 2018, 209: 124–136.
- [5] NIAN XG, HE YR, LU LH, et al. Evaluation of alternative *Plutella xylostella* control by two *Isaria fumosorosea* conidial formulations oil-based formulation and wettable powder combined with *Bacillus thuringiensis* [J]. Pest Manage Sci, 2015, 71(12): 1675–1684.
- [6] VIJVERBERG HP, BERCKEN J. Action of pyrethroid insecticides on the vertebrate nervous system [J]. Neuropathol Appl Neurobiol, 1982, 8(6): 421–440.
- [7] ARENA M, AUTERI D, BRANCATO A, et al. Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance beta-cyfluthrin [J]. EFSA J, 2020, 18(4): 6058.
- [8] Joint meeting of experts on Pesticide Residues (2006). The 2006 joint FAO/WHO meeting of experts [EB/OL]. [2007-09-18]. https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report07/Cyfluthrin.pdf [2021-06-15].
- [9] MENG BH, YU YR, ZHANG QT, et al. Simultaneous determination of residues of thiamethoxam and its metabolite clothianidin in tobacco leaf and soil using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J].

- Biomed Chromatogr, 2018, 32(7): e4225.
- [10] CARTEREAU A, MARTIN C, THANY SH. Neonicotinoid insecticides differently modulate acetylcholine-induced currents on mammalian $\alpha 7$ nicotinic acetylcholine receptors [J]. *Brit J Pharmacol*, 2018, 175(11): 1987–1998.
- [11] Joint meeting of experts on Pesticide Residues (2010). The 2010 joint FAO/WHO meeting of experts [EB/OL]. [2010-09-21]. https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report10/Chlorothalonil.pdf [2021-06-15].
- [12] MANDAL K, CHAHIL GS, SAHOO SK, *et al.* Dissipation kinetics of β -cyfluthrin and imidacloprid in brinjal and soil under subtropical conditions of Punjab, India [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2010, 84(2): 225–229.
- [13] AHLAWAT S, CHAUHAN R, MALIK K, *et al.* Persistence and processing effects in reduction of residues of β -cyfluthrin+imidacloprid and its metabolite in hot pepper [J]. *Int J Environ*, 2019, 101(7): 1–11.
- [14] LIU L, ZHANG Q, WANG HY, *et al.* Determination of pyrethroid pesticides in tea by series two-solid phase extraction-columns cleanup and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2017, 35(8): 860–866.
- [15] ROY CL, COY PL, CHEN D, *et al.* Multi-scale availability of neonicotinoid-treated seed for wildlife in an agricultural landscape during spring planting [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 682: 271–281.
- [16] LI L, JIANG GQ, LIU CY, *et al.* Clothianidin dissipation in tomato and soil, and distribution in tomato peel and flesh [J]. *Food Control*, 2012, 25(1): 265–269.
- [17] ZHANG PW, WANG SY, HUANG CL, *et al.* Dissipation and residue of clothianidin in granules and pesticide fertilizers used in cabbage and soil under field conditions [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2018, 25(1): 27–33.
- [18] TIAN FJ, QIAO CK, LUO J, *et al.* Method development and validation of ten pyrethroid insecticides in edible mushrooms by modified QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Sci Rep*, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-64056-7
- [19] GUI T, JIA GF, XU J, *et al.* Determination of the residue dynamics and dietary risk of thiamethoxam and its metabolite clothianidin in citrus and soil by LC-MS/MS [J]. *J Environ Sci Health*, 2019, 54(4): 326–335.
- [20] ANASTASSIADES M, LEHOTAY SJ, STAJNBAHER D, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [J]. *J AOAC Int*, 2003, 86(2): 412–431.
- [21] HE LF, HE FL, YANG S, *et al.* Dissipation kinetics and safety evaluation of pyraclostrobin and its desmethoxy metabolite BF 500-3 in a cucumber greenhouse agroecosystem [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2021, 28(14): 17712–17723.
- [22] ZHAO HL, ZHAO Y, HU JY. Dissipation, residues and risk assessment of pyraclostrobin and picoxystrobin in cucumber under field conditions [J]. *J Sci Food Agric*, 2020, 100(14): 5145–5151.
- [23] 刘翠玲, 张冉, 杨桂玲, 等. 三唑类杀菌剂在蔬菜中的残留分布及对不同人群的累积性风险评估[J]. *农药学报*, 2021, 23(6): 1194–1204
- LIU CL, ZHANG R, YANG GL, *et al.* Residue distribution of triazole fungicides in vegetables and cumulative risk assessment for different populations [J]. *Chin J Pest Sci*, 2021, 23(6): 1194–1204.
- [24] KUMAR N, NARAYANAN N, BANERJEE T, *et al.* Quantification of field-incurred residues of cyantraniliprole and IN-J9Z38 in cabbage/soil using QuEChERS/HPLC-PDA and dietary risk assessment [J]. *Biomed Chromatogr*, 2021, 35(12): e5213.
- [25] PATRA S, GANGULY P, BARIK SR, *et al.* Persistence behaviour and safety risk evaluation of pyridalyl in tomato and cabbage [J]. *Food Chem*, 2020, 309: 125711.
- [26] CHEN GF, QIAO YX, LIU F, *et al.* Dissipation and dietary risk assessment of kasugamycin and saisentong in Chinese cabbage [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27: 35228–35238.
- [27] LI W, SHEN S, CHEN HY, *et al.* Dissipation study and dietary risk assessment of dinotefuran, DN, and UF in wolfberry [J]. *Int J Environ*, 2020, 100(13): 1524–1535.
- [28] WANG SS, JIN F, CAO XL, *et al.* Residue behaviors and risk assessment of flonicamid and its metabolites in the cabbage field ecosystem [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2018, 161: 420–429.
- [29] World Health Organization. Template for the evaluation of acute exposure (IESTI) [EB/OL]. [2014-10-29]. http://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemical_risks/gems-food/en/ [2020-11-23].
- [30] FERRER AC, UNTERLUGGAUER H, FISCHER RJ, *et al.* Development and validation of a LC-MS/MS method for the simultaneous determination of aflatoxins, dyes and pesticides in spices [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 397(1): 93–107.
- [31] LIN HF, LIU L, ZHANG YT, *et al.* Residue behavior and dietary risk assessment of spinetoram (XDE-175-J/L) and its two metabolites in cauliflower using QuEChERS method coupled with UPLC-MS/MS [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2020, 202: 110942.
- [32] XU F, REN WH, FANG XT, *et al.* Residues, dissipation, and safety evaluation of pymetrozine-clothianidin mixture in strawberry [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2021, 28(18): 22641–22650.
- [33] LI X, CHEN XX, HU JY. Dissipation behavior, residue distribution and dietary risk assessment of chlorfenapyr and clothianidin in leek using RRLC-QqQ-MS/MS technique [J]. *Chin Chem Lett*, 2019, 30(1): 107–110.
- [34] ABDEL GSB, ABDALLAH OI. Method validation and dissipation dynamics of chlorfenapyr in squash and okra [J]. *Food Chem*, 2016, 194: 516–521.
- [35] 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 Pest Sci*, 2011, 13(5): 485–495.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

作者简介

黄永凯, 硕士研究生, 主要研究方向为农药残留分析。

Email: 452637505@qq.com

胡继业, 博士, 教授, 主要研究方向为农药残留分析与环境毒理研究。

E-mail: jyhu@ustb.edu.cn