

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250212004

引用格式: 刘伟, 李曦, 陈敏, 等. 喹啉铜在桃中的残留行为及膳食风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(10): 179–185.

LIU W, LI X, CHEN M, *et al.* Residue behavior and dietary risk assessment of oxine-copper in *Prunus persica* [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(10): 179–185. (in Chinese with English abstract).

喹啉铜在桃中的残留行为及膳食风险评估

刘 伟¹, 李 曦¹, 陈 敏¹, 张义蓉¹, 张富丽¹, 刘 行^{2*}

(1. 四川省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 成都 610066;

2. 四川省农业科学院经济作物研究所, 成都 610300)

摘 要: **目的** 研究喹啉铜在桃中的残留及其膳食风险评估。**方法** 样品经 10%冰乙酸-乙腈匀浆提取, 盐析离心, 采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)分析检测, 外标法定量。**结果** 在 0.0025~0.2500 mg/L 范围内呈良好线性关系, 相关系数为 0.999; 添加浓度为 0.01~1.00 mg/kg 时, 喹啉铜的平均回收率范围为 86%~102%, 相对标准偏差为 1.4%~6.0%, 定量限为 0.01 mg/kg。喹啉铜在桃中的残留消解动态规律符合一级动力学反应模型, 宁夏、北京市、山东省、四川省三地喹啉铜在桃中的消解半衰期分别为 13.9、9.9、7.7、23.1 d, 决定系数为 0.635~0.948, 施药 14 d 后, 喹啉铜在桃样品中最大残留量为 0.920 mg/kg。膳食风险评估表明, 施药 14 d 后, 一般人群膳食风险概率均远小 100%。**结论** 该方法简便、准确、灵敏度高, 可用于桃中喹啉铜的残留检测。最终残留量试验显示, 喹啉铜残留量未超过已制定的最大残留限量, 对一般人群健康不会产生不可接受的风险。

关键词: 喹啉铜; 桃; 残留; 膳食风险评估

Residue behavior and dietary risk assessment of oxine-copper in *Prunus persica*

LIU Wei¹, LI Xi¹, CHEN Min¹, ZHANG Yi-Rong¹, ZHANG Fu-Li¹, LIU Xing^{2*}

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology Research, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066, China; 2. Industrial Crop Research Institute, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610300, China)

ABSTRACT: Objective To study the residual behavior and dietary risk assessment of oxine-copper in *Prunus persica*. **Methods** The samples were extracted by homogenate with acetonitrile-10% acetic solution, centrifuged after salting out, detected by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), and quantified by external standard method. **Results** There was a good linear relationship in the range of 0.0025 to 0.2500 mg/L, and the correlation coefficients was 0.999; in the range of 0.01 to 1.00 mg/kg; the average recoveries of oxine-copper in *Prunus persica* ranged from 86% to 102%, with the relative standard deviation was 1.4% to 6.0%, and the limit of quantification was 0.01 mg/kg. The dissipation process of oxine-copper in *Prunus persica* followed a

收稿日期: 2025-02-12

基金项目: 四川省财政自主创新专项(2024ZZCX)

第一作者: 刘伟(1988—), 女, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 735265755@qq.com

*通信作者: 刘行(1991—), 男, 助理研究员, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 18380382015@136.com

first-order kinetic model. The dissipation half-lives of oxine-copper in *Prunus persica* from Ningxia, Beijing, Shandong and Sichuan were 13.9, 9.9, 7.7 and 23.1 days, respectively, and the correlation coefficients ranged from 0.635 to 0.948, after 14 days of application, the maximum residual amount of oxine-copper in *Prunus persica* samples was 0.920 mg/kg. The dietary risk assessment showed that after 14 d of application, the probability of dietary intake risk in the general population was far less than 100%. **Conclusion** This method is simple, accurate, and highly sensitive, and is suitable for the residual detection oxine-copper in *Prunus persica*. The final residue tests show that the amount of copper quinoline residue does not exceed the established maximum residue limits, and does not pose an unacceptable risk to the health of the general population.

KEY WORDS: oxine-copper; *Prunus persica*; residues; dietary risk assessment

0 引言

桃树是蔷薇科李属落叶小乔木植物, 原产于中国西部^[1], 在我国有 4000 多年的种植史, 在中国落叶果树中, 其栽培面积仅次于苹果、梨, 居第 3 位, 目前, 我国桃树种种植面积稳定 78 万 hm^2 , 产量达 1500 万 t, 产出了全球 50% 以上的桃果^[2-5]。其果实肉质甜美, 富含糖类、有机酸、蛋白质、维生素、矿物质及 β -胡萝卜素等多种人体所需的大量元素^[6-8]。桃树细菌性穿孔病(*Prunus persica* bacterial shot hole)是常见的细菌性病害, 该病害分布广泛, 传播速度快, 危害较严重, 各地桃园均有发生, 防治不及时易造成叶片大量穿孔, 影响光合作用、蒸腾作用以及输导功能、早落, 削弱树势, 影响花芽形成, 降低产量, 制约产业发展^[9-11]。目前针对桃树细菌性穿孔病的防治主要以化学防治为主, 目前我国登记桃上的防治细菌性穿孔病的杀菌剂有噻菌铜、四霉素、春雷霉素、噻唑锌、春雷霉素、喹啉铜、戊唑醇等^[12], 而杀菌剂的过量频繁使用易导致病原菌抗药性的产生和发展, 增加防治难度和成本^[13-15]。

喹啉铜(oxine-copper)是一种以铜为基础的有机杀菌剂, 属有机铜螯合物, 具有广谱、高效、低残留、安全等特点, 可以与环境协调缓慢释放铜离子, 限制病原菌中 DNA 合成酶和主要信号传递器的活性, 在植物表面形成保护膜, 有效抑制细菌入侵, 对真菌和细菌疾病有良好的预防和治疗作用^[16-17]。目前 45%春雷·喹啉铜悬浮剂已在我国取得登记, 主要用于防治桃的细菌性穿孔病, 但我国 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》及国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Committee, CAC)尚未制定桃上喹啉铜的最大残留限量值(maximum residue limits, MRL), 台湾制定喹啉铜在桃中的 MRL 为 2.0 mg/kg, 因而研究喹啉铜在桃上的消解、储藏稳定性及风险评估具有重要意义。

目前, 我国有关喹啉铜的残留检测分析方法主要有气相色谱法^[18]、高效液相色谱法^[19-23]、超高效液相色谱-串联质谱方法^[24-28]。结合以上相关文献, 气相色谱法因需衍生后测定, 步骤烦琐, 分析周期较长; 液相色谱法具有

有机溶剂用量很大等缺点。本研究针对桃基质, 采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)分析桃中喹啉铜的消解动态、最终残留及膳食风险评估, 以期对喹啉铜在桃中的最大残留限量制定和合理使用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

桃品种: 辽宁为寒蜜露、宁夏回族自治区为北京七号、北京为晚白凤、河北为酒保、河南为映霜红、山东为春雪桃、安徽为中秋红蜜、四川为皮球桃。

45%春雷·喹啉铜悬浮剂[春雷霉素 4.5%; 喹啉铜 40.5%, 兴农药业(中国)有限公司]; 喹啉铜标准品(纯度 $\geq 98.0\%$)、8-羟基喹啉标准品(纯度 $\geq 98.0\%$)(德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 甲醇、乙腈、乙酸铵(质谱纯)、甲酸(色谱纯)(上海安谱实验科技股份有限公司); 氯化钠(分析纯, 四川西陇化工有限公司), 用前在 450 $^{\circ}\text{C}$ 烘 5 h, 200 $^{\circ}\text{C}$ 时取出冷却备用; 超纯水: Milli-Q 型超纯水仪制备。

1.2 仪器与设备

Waters XEVO TQ-XS 超高效液相色谱-串联质谱仪[配电喷雾电离源(electron spray ionization, ESI)]、Waters ACQUITY UPLC HSS T3 Column (2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.8 μm)(美国 Waters 公司); AE224C 万分之一天平、FB323 千分之一天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司); Vortex3 涡旋混合仪、T18 ULTRA-TUR-RAX 高速匀浆机(德国 IKA 公司); Neofuge 18R 高速离心机(香港力康生物医疗科技控股集团); 0.22 μm 有机系滤膜(美国安捷伦公司)。

1.3 方法

1.3.1 田间试验

试验地点: 辽宁省大连市普兰店铁西街道农场社区、宁夏自治区银川市西夏区北堡镇、北京市大兴区采育镇、河北省保定市顺平县台鱼乡、河南省济源市轵城镇、山东

省潍坊市昌乐宝城街道、安徽省宿州市孙圩子乡、四川省成都市龙泉驿区山泉镇。按照 NY/T 788–2018《农作物中农药残留试验准则》的要求设置试验小区, 最终残留和消解动态试验混做试验小区设 2 个处理小区和 1 个对照小区, 小区面积≥4 株树, 小区间设保护带, 以防止交叉污染。采样方式为在果树的各部位(上、下、内、外、向阳和背阴面)等且不少于 4 株果树上至少采集 12 个生长正常、无病害、成熟果实, 处理小区采样≥2 kg, 对照小区采样≥2 kg, 装入样本容器中包扎妥当, 作好标记。匀浆后按四分法留样 200 g, 于-20 °C 保存, 备用。作物最终残留试验在桃树病害发病前或发病初期开始施药, 施药质量分数为 225 mg/kg(制剂用量为 2000 倍液), 采用喷雾施药, 施药 3 次, 施药间隔 7 d, 安全间隔期 14 d。于末次施药后分别于 14、21、28 d 采集桃样品; 作物残留消解试验施药剂量、次数、间隔和时期与最终残留试验一致。在最终残留试验小区末次施药后 10、14、21、28、35 d 分别采集桃样品。

1.3.2 样品前处理

分别称取 10.0 g 解冻后匀浆的桃试样(精确至 0.001 g)于 50 mL 离心管中, 加入 20.0 mL 10%冰乙酸-乙腈, 于涡旋混匀器上充分涡旋混匀 2 min, 高速匀浆提取 2 min 后抽滤, 滤液全部过滤到装有 3~5 g 氯化钠的 50 mL 比色管中, 盖上塞子, 振荡 1 min, 吸取 1.0 mL 上清液, 甲醇:水(1:1, V/V)定容至 2.0 mL, 过 0.22 μm 有机相滤膜, 待 UPLC-MS/MS 检测。

1.3.3 仪器条件

色谱柱: Waters ACQUITY UPLC HSS T3 Column (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 流动相: A 相为 0.1%甲酸水, B 相为甲醇; 流速为 0.3 mL/min; 样品室温为 15 °C; 柱温为 40 °C; 进样量为 1.0 μL。梯度洗脱程序见表 1。

质谱条件: 采用 ESI+扫描, 多重反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式, 毛细管电压为 3.0 kV; 锥孔反吹气为氮气, 流速为 150 L/h; 碰撞气为氦气, 压力为 230 kPa; 脱溶剂气体流速为 800 L/h; 脱溶剂温度为 500 °C; 离子源温度为 150 °C。其他质谱条件见表 2。

表 1 梯度洗脱程序 Table 1 Gradient elution program			
时间/min	流量/(mL/min)	A/%	B/%
0.00	0.3	80.0	20.0
1.80	0.3	80.0	20.0
1.90	0.3	10.0	90.0
3.00	0.3	10.0	90.0
3.10	0.3	80.0	20.0
4.00	0.3	80.0	20.0

1.3.4 标准溶液配制

准确称取 10.00 mg 8-羟基喹啉(喹啉铜解络合后产物)

标准品, 用乙腈溶解并定容至 10 mL, 配制成质量浓度为 1000 mg/L 的标准储备液, 避光于-18 °C 保存。临用时, 根据试验需要, 用空白基质提取液稀释配制标准曲线溶液: 0.0025、0.0050、0.0125、0.0250、0.0500、0.1250、0.2500 mg/L 系列标准溶液, 以 8-羟基喹啉标准溶液质量浓度与监测离子峰面积作标准曲线。

表 2 8-羟基喹啉的保留时间、特征离子和扫描参数 Table 2 Retention time, characteristic ions and scanning parameters of 8-hydroxyquinoline					
化合物	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
8-羟基喹啉	1.62	146.0	117.9*	10	20
			101.0		26
			127.9		20

注: *定量离子。

1.3.5 添加回收试验

根据桃中喹啉铜的 MRL 值以及方法的灵敏度, 在空白桃样品中添加 0.01、1.00、2.00 mg/kg 质量分数水平的喹啉铜标准溶液, 每个质量分数重复 5 次, 按 1.3.2 所述方法进行提取, 按 1.3.3 方法测定喹啉铜解络合后产物 8-羟基喹啉, 外标-标准曲线法定量 8-羟基喹啉含量, 通过换算(换算系数: 喹啉铜的分子质量/[2×(8-羟基喹啉的分子质量)]=1.2 倍, 即 8-羟基喹啉残留量乘以 1.2, 即为喹啉铜残留量)计算喹啉铜残留量, 计算平均回收率及相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

1.3.6 储藏稳定性试验设计

按照 NY/T 3094—2017《植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则》, 进行喹啉铜在桃中的储藏稳定性试验, 取样分析时间为 0、30、90、180 d。称取 10.00 g 桃空白样品于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中, 往样品中准确加入 20.0 μL 100 mg/L 喹啉铜储备液, 添加浓度均为 0.20 mg/kg, 共 2 个试验样品, 于 2 h 内储藏于-20 °C 冷冻保存。每次取样测定储藏稳定性试验样品 2 个、空白对照样品 1 个、添加水平为 0.2 mg/kg 的质控样品 2 个, 通过 1.3.2 方法测定试验样品中的喹啉铜质量浓度。根据公式(1)计算样品储藏过程中喹啉铜残留的降解率。

$$D/\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

(1)

式中: C₀ 为试验样品喹啉铜的初始残留量, mg/kg; C_t 为样品保存后试验样品中喹啉铜的检测残留量, mg/kg; D 为样品保存后样品中喹啉铜降解率, %。当 D<30%, 表明农药在样品中储藏试验期间稳定, 反之, 则不稳定。

1.3.7 数据处理

(1)降解率

储藏稳定性试验中, 喹啉铜的降解率根据公式(1)

计算。

(2)半衰期

采用 SigmaPlot version 12.0 一级动力学方程模型对残留消解试验中获得的桃中喹啉铜残留量进行分析拟合^[29]。一级动力学方程见公式(2):

$$C_t=C_0e^{-kt}$$
(2)

式中: C_0 为施用喹啉铜后 2 h 的初始浓度, mg/kg; C_t 为喹啉铜在时间 t 的残留浓度, mg/kg; k 为降解速率常数; t 为降解时间。

根据公式(3)计算农药的半衰期($T_{1/2}$)。

$$T_{1/2}=(\ln 2)/k$$
(3)

1.4 膳食风险评估

根据规范残留试验中值(standard test median residue, STMR)或最大残留限量(maximum residue limit, MRL), 喹啉铜的国家估算每日摄入量(national estimated daily intake, NEDI)按公式(4)计算^[30]:

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

式中: NEDI 为国家估计每日摄入量, mg/kg bw; $STMR_i$ 为第 i 级农产品中目标化合物已登记其他作物中的规范残留试验中值, mg/kg; F_i 为同人群对第 i 级农产品的膳食消费量, kg^[31]。

用风险商(risk quotient, RQ)评价农药长期膳食暴露风险, RQ 值越高表示风险越高。当 $RQ<100\%$, 表明膳食风险处于可接受范围; 反之则表示风险不可接受, 且数值越大风险越高, 按公式(5)计算:

$$RQ\%=\frac{NEDI}{ADI \times bw} \times 100\%$$
(5)

式中: 每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI), mg/kg bw; bw 为中国消费者的平均体重(63 kg)。

2 结果与分析

2.1 方法的线性范围、定量限、准确度及精密度

在质量浓度为 0.0025~0.2500 mg/L 时, 喹啉铜的峰面积与其质量浓度呈良好的线性关系, 标准曲线方程为

$Y=2 \times 10^7 X-19669$ ($r^2=0.999$)。在上述色谱-质谱检测条件下, 喹啉铜在桃基质中的定量限为 0.01 mg/kg。由表 3 可知, 在添加水平为 0.01、0.10、1.00 mg/kg 时, 喹啉铜在桃中的平均回收率在 86%~102%之间, RSDs 在 1.4%~6.0%之间, 表明方法的线性关系、回收率、准确度和精密度均符合农药残留试验要求。

表 3 喹啉铜在桃中的平均回收率和 RSDs ($n=5$)
Table 3 Average recoveries and RSDs of oxine-copper in *Prunus persica* ($n=5$)

添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	RSDs/%
0.01	102	6.0
0.10	90	1.4
1.00	86	1.5

2.2 喹啉铜在桃中的储藏稳定性

喹啉铜在桃中的储藏稳定性试验结果见表 4。由表 4 可以看出, 空白桃中 0.20 mg/kg 添加水平下, 喹啉铜初始残留量为 0.18 mg/kg, 于-20 °C 冷冻储藏 0、30、90 和 180 d 后喹啉铜平均降解率最大为 13.9%, 随着储藏时间的增加, 残留量变化不大。储藏样品的平均回收率为 88%~90%, 整个储藏试验期间喹啉铜的平均降解率为 2.8%~13.9%, 未超过植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则规定的 30%, 因此喹啉铜在上述条件下, 可以在桃中稳定存在 180 d 以上。

2.3 喹啉铜在桃中的消解动态

分别于宁夏回族自治区、北京市、山东省、四川省进行喹啉铜在桃上的残留消解试验, 喹啉铜在桃中消解动力学方程、半衰期及决定系数等, 见图 1 及表 5。随着采样时间的延长, 样品中的喹啉铜残留量逐渐降低, 施药 35 d 后, 宁夏回族自治区样品中喹啉铜残留量为 0.21 mg/kg, 降解率为 85.6%; 北京市样品中喹啉铜残留量为 0.065 mg/kg, 降解率为 85.0%; 山东省样品中喹啉铜残留量为 0.032 mg/kg, 降解率为 87.2%。试验结果表明: 喹啉铜在桃中降解动态均符合一级动力学方程(图 1): 宁夏回族自治区为 $C_t=1.911e^{-0.05t}$,

表 4 喹啉铜在桃样品中的储藏稳定性(0.20 mg/kg)
表 4 Storage stability of oxine-copper in *Prunus persica* (0.20 mg/kg)

储藏时间/d	储藏试验样品					质控样品		
	残留量/(mg/kg)		降解率/%		平均降解率/%	回收率/%		平均回收率/%
	1	2	1	2		1	2	
0	0.18	0.18	-	-	-	92	88	90
30	0.18	0.17	0	5.6	2.8	94	86	90
90	0.17	0.16	5.6	11.1	8.3	94	81	88
180	0.15	0.16	16.7	11.1	13.9	88	89	88

注: -表示初始残留量不计算降解率。

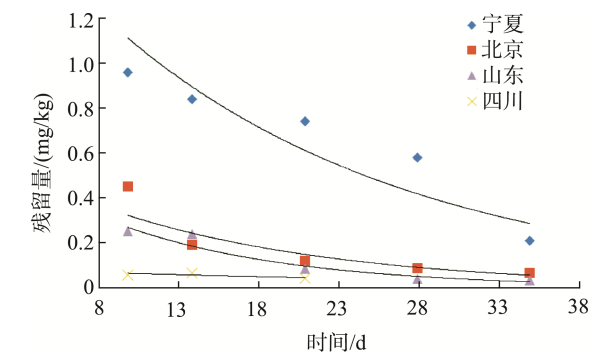


图 1 啉啉铜在桃样品中的残留消解动态
Fig.1 Residual degradation dynamics of oxine-copper in *Prunus persica* samples

北京市为 $C_t=0.651e^{-0.07t}$; 山东省为 $C_t=0.681e^{-0.09t}$; 四川省为 $C_t=0.090e^{-0.09t}$, 决定系数(r^2)分别为 0.821、0.893、0.948 和 0.635; 消解半衰期分别为 13.9、9.9、7.7、23.1 d, 属于易降解农药($T_{1/2}<30$ d), 说明啉啉铜在桃中消解半衰期短, 降解均较快。山东省试验地桃中啉啉铜的降解速率更快, 半衰期更短, 这可能主要因为农药的降解与农药的性质、农药的初始浓度、环境 pH、温湿度、作物栽培条件与生长状况等因素有关, 在不同条件下, 半衰期

有不同程度的变化。

2.4 啉啉铜在桃中的最终残留

四川等 8 地桃中啉啉铜最终残留数据见表 6。从表 6 可知, 随着时间的延长, 啉啉铜在桃中残留量逐渐降低。在末次施药后的 28 d 时, 桃中啉啉铜的残留总量为 $<0.010\sim0.220$ mg/kg (<0.01 为啉啉铜在桃样品中的残留量低于其定量限 0.01 mg/kg), STMR 为 0.027 mg/kg; 残留最大值(highest residue, HR)为 0.22 mg/kg; 在末次施药后的 21 d 时, 桃中啉啉铜的残留总量为 $<0.010\sim0.820$ mg/kg, STMR 为 0.061 mg/kg, HR 为 0.82 mg/kg; 在末次施药后的 14 d 时, 桃中啉啉铜的残留总量为 $<0.010\sim0.920$ mg/kg, STMR 为 0.140 mg/kg, HR 为 0.92 mg/kg。从最终残留数据可以看出, 即使在间隔期为 14 d 的条件下, 啉啉铜在桃中的最大残留量为 0.920 mg/kg。GB 2763—2021 规定及 CAC 均未制定啉啉铜的 MRL, 中国台湾规定桃中啉啉铜的 MRL 为 2.0 mg/kg。参考中国台湾的限量标准, 对比桃中啉啉铜最终残留试验结果, 啉啉铜按推荐剂量, 施药间隔 14~28 d, 施药 3 次, 安全间隔期 14 d, 啉啉铜在桃中残留量低于 MRL 值, 食用安全。

表 5 啉啉铜在桃中消解动态
Table 5 Degradation dynamics of oxine-copper in *Prunus persica*

采收间隔/d	试验地							
	宁夏回族自治区		北京市		山东省		四川省	
	残留量 /(mg/kg)	消解率 /%	残留量 /(mg/kg)	消解率 /%	残留量 /(mg/kg)	消解率 /%	残留量 /(mg/kg)	消解率 /%
10	0.96	-	0.45	-	0.25	-	0.058	-
14	0.84	12.5	0.19	57.8	0.24	4.0	0.066	-
21	0.74	22.9	0.12	73.3	0.084	66.4	0.042	27.6
28	0.58	39.6	0.087	80.7	0.039	84.4	<0.010	-
35	0.21	78.1	0.065	85.6	0.032	87.2	<0.010	-
消解方程	$C_t=1.911e^{-0.05t}$		$C_t=0.651e^{-0.07t}$		$C_t=0.681e^{-0.09t}$		$C_t=0.090e^{-0.09t}$	
决定系数(r^2)	0.821		0.893		0.948		0.635	
半衰期($T_{1/2}$)/d	13.9		9.9		7.7		23.1	

注: -表示无此项, 表 7 同。

表 6 桃中啉啉铜的残留总量
Table 6 Total amount of oxine-copper final residues in *Prunus persica*

采收间隔/d	残留量/(mg/kg)	STMR/(mg/kg)	HR/(mg/kg)
14	<0.010、0.012、0.012、0.014、0.017、0.047、0.060、0.061、0.220、0.250、0.250、0.250、0.340、0.900、0.920	0.140	0.92
21	<0.010、<0.010、<0.010、<0.010、<0.010、<0.010、0.041、0.052、0.070、0.086、0.088、0.096、0.110、0.140、0.820、0.820	0.061	0.82
28	<0.010、<0.010、<0.010、<0.010、<0.010、<0.010、<0.010、0.015、0.038、0.040、0.045、0.074、0.074、0.120、0.190、0.220	0.027	0.22

2.5 喹啉铜在桃中的膳食风险评估

风险评估以中国居民的平均体重(63 kg)进行评估,喹啉铜在黄瓜、荔枝、番茄、柑橘、桃、芒果、西瓜、咖啡、苹果、葡萄、马铃薯、猕猴桃、山核桃、三七、辣椒、梨、杨梅、铁皮石斛 18 类可食用作物上获得登记。GB 2763—2021 中规定喹啉铜的 ADI 为 0.02 mg/kg bw。各类

登记作物的膳食量和参考限量见表 7。根据喹啉铜在不同作物中登记情况,居民的人均膳食结构,距末次施药间隔 14 d 的 STMR 为 0.14 mg/kg, 根据公式进行膳食风险计算,风险评估结果见表 7,可知一般人群中喹啉铜的 NEDI 为 0.61~0.83 mg/kg bw, RQ 为 48.23%~65.85%, 低于 100%, 对我国一般人群健康不会产生不可接受的风险。

表 7 喹啉铜的膳食风险评估
Table 7 Dietary risk assessment for oxine-copper

登记作物	食物种类	膳食量/kg	参考限量或 STMR /(mg/kg)	限量来源	NEDI /(mg/kg bw)	RQ/%
黄瓜	浅色蔬菜	0.1837	2	中国	0.3674	
番茄、辣椒	深色蔬菜	0.0915	2	中国	0.183	
马铃薯	薯类	0.0495	0.2	中国	0.0099	
柑橘、梨、荔枝、苹果桃、西瓜、 葡萄、芒果、杨梅、猕猴桃	水果	0.0457	0.14~5.00	中国 /STMR	0.006398~0.228500	
山核桃	坚果	0.0039	0.5	中国	0.00195	
三七、铁皮石斛	药用植物	0.0090	3	中国	0.027	
咖啡	饮料类	0.0120	1	中国	0.012	
合计	-	0.3953	-	-	0.61~0.83	48.23~65.85

3 结 论

样品经 10%冰乙酸-乙腈匀浆提取,盐析离心,采用 UPLC-MS/MS 分析检测,外标法定量,该方法简便、准确、灵敏度高,且线性关系、准确度和精密度均满足测定桃样品中喹啉铜的残留水平。通过定性、定量研究桃样品中喹啉铜的最终残留和消解动态。消解试验表明,喹啉铜在桃样品中的消解趋势符合一级动力学方程,宁夏回族自治区、北京市、山东省、四川省消解半衰期分别为 13.9、9.9、7.7、23.1 d,属易降解农药($T_{1/2}<30$ d)。最终残留试验显示,在末次施药后的 14 d 后,喹啉铜在桃样品中残留量均低于 0.92 mg/kg。

中国台湾规定喹啉铜在桃中的 MRL 为 2.0 mg/kg,最终残留量试验显示,桃中喹啉铜残留量未超过最大限量值。膳食风险评估结果得出一般人群中喹啉铜的国家估算每日摄入量为 0.61~0.83 mg/kg bw, RQ 为 48.23%~65.85%, 低于 100%, 在可接受范围内, 对我国一般人群健康不会产生不可接受的风险。

参考文献

[1] 颜少宾,郭瑞,周平,等.不同套袋处理对桃果实品质的影响[J].食品安全质量检测学报,2024,15(21):115-123.
YAN SB, GUO R, ZHOU P, *et al.* Effects of different bagging treatments on *Prunus persica* fruit quality [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(21): 115-123.

[2] 赵邯,项可心,刘春菊,等.不同种类桃化学组分、微观结构与质地的关系[J/OL].浙江农业学报,1-17.[2025-02-11].
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/33.1151.S.20241118.1711.006.html>
ZHAO H, XIANG KX, LIU CJ, *et al.* Relationship between chemical composition, microstructure and texture of different peach varieties [J/OL].

Acta Agriculturae Zhejiangensis, 1-17. [2025-02-11]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/33.1151.S.20241118.1711.006.html>

[3] 隋海涛,陈东杰,王凤丽,等.桃果实采后品质变化机制及调控技术研究进展[J].中国果菜,2024,44(12):1-8,19.
SUI HT, CHEN DJ, WANG FL, *et al.* Advances in quality change mechanisms and preservation techniques of postharvest peaches [J]. China Fruit & Vegetable, 2024, 44(12): 1-8, 19.

[4] 杨丽娜,李家芸,施恒松,等.桃枝枯病研究进展[J/OL].植物病理学报,1-12.[2025-02-17].
<https://doi.org/10.13926/j.cnki.apps.001651>
YANG LN, LI JH, SHI HS, *et al.* Research progress on peach shoot blight [J/OL]. Acta Phytopathologica Sinica, 1-12. [2025-02-17]. <https://doi.org/10.13926/j.cnki.apps.001651>

[5] 陈鸿,杜金华,马瑞娟,等.外源赤霉素(GA3)对不同桃品种(系)果实品质的影响[J/OL].果树学报,1-18.[2025-02-17].
<https://doi.org/10.13925/j.cnki.gsxb.20240392>
CHEN H, DU JH, MA RJ, *et al.* The influence of exogenous gibberellin (GA3) on fruit quality of different peach varieties (strains) [J/OL]. Journal of Fruit Science, 1-18. [2025-02-17]. <https://doi.org/10.13925/j.cnki.gsxb.20240392>

[6] 寇单单,李东东,曹洪波,等.不同肉质类型桃果实贮藏期间品质指标与淀粉酶活性的变化[J/OL].山东农业科学,1-11.[2025-02-11].
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/37.1148.S.20241216.1733.009.html>
KOU DD, LI DD, CAO HB, *et al.* Changes of fruit quality indexes and AMS activity of different fleshy types of peaches during storage [J/OL]. Shandong Agricultural Sciences, 1-11. [2025-02-11]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/37.1148.S.20241216.1733.009.html>

[7] 陈爱强,彭港生,张浩彦,等.不同贮藏风速下冬桃果实品质变化规律研究[J].保鲜与加工,2025,25(1):55-61.
CHEN AIQ, PENG GS, ZHANG HY, *et al.* Change rule of winter peach fruit quality at various storage wind speeds [J]. Storage and Process, 2025, 25(1): 55-61.

[8] 鲁梦情,王云香,聂小宝,等.低压静电场对油桃保鲜效果的研究[J].保鲜与加工,2025,25(1):9-15.
LU MQ, WANG YX, NIE XB, *et al.* Study on preservation effects of nectarine by low voltage electrostatic field [J]. Storage and Process, 2025,

- 25(1): 9–15.
- [9] 邓俊丽, 董丹, 张涛涛, 等. 桃树细菌性穿孔病生防菌的筛选鉴定及防治[J]. 科学技术与工程, 2024, 24(33): 14164–14169.
- DENG JL, DONG D, ZHANG TT, *et al.* Screening identification of biocontrol bacteria and control of peach bacterial shot hole [J]. Science Technology and Engineering, 2024, 24(33): 14164–14169.
- [10] 陆彦, 张怡, 沈迎春, 等. 几种药剂对桃树细菌性穿孔病的防效和残留分析初探[J]. 农药, 2016, 55(4): 287–289.
- LU Y, ZHANG Y, SHEN YC, *et al.* Several pesticides control effect on peach bacterial shot hole and their residue analysis [J]. Agrochemicals, 2016, 55(4): 287–289.
- [11] 秦亮, 奚家智, 徐胜. 2 组农药组合对桃细菌性穿孔病的田间防效试验[J]. 安徽农学通报, 2025, 31(3): 95–98.
- QING L, XI JZ, XU S. Control efficacy in field of 2 sets of pesticides combinations against peach bacterial shot hole [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2025, 31(3): 95–98.
- [12] 中华人民共和国农业农村部农药检定所. 中国农药信息网[EB/OL]. (2024-02-26) [2025-02-12]. <http://202.127.42.126/zwb/dataCenter> Ministry of Agriculture and Rural Pesticide Inspection. China pesticide information network [EB/OL]. (2024-02-26) [2025-02-12]. <http://202.127.42.126/zwb/dataCenter>
- [13] 王桂珍, 赵涛. 郾城县桃主要病虫害及其防治措施[J]. 南方农业, 2024, 18(24): 16–18.
- WANG GZ, ZHAO T. Juancheng County peach main diseases and insect pests and their control measures [J]. South China Agriculture, 2024, 18(24): 16–18.
- [14] 刘婉晴, 徐冉冉, 周家华, 等. 四氢嘧啶处理对常温油桃生理品质的影响[J]. 保鲜与加工, 2025, 25(1): 16–24.
- LIU WQ, XU RR, ZHOU JH, *et al.* Effects of ectoine treatment on the physiological quality of nectarines at room temperature [J]. Storage and Process, 2025, 25(1): 16–24.
- [15] 张霞, 王琳琳, 江曾杰, 等. 氟菌唑及其代谢物在葡萄中的动态残留分析及膳食风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(17): 74–82.
- ZHANG X, WANG LL, JIANG ZJ, *et al.* Dynamic residue analysis and dietary risk assessment of fluconazole and its metabolites in *Vitis vinifera* [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(17): 74–82.
- [16] LIU XW, YANG Y, CHEN Y, *et al.* Dissipation, residues and risk assessment of oxine-copper and pyraclostrobin in citrus [J]. Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2019, 36(10): 1538–1550.
- [17] WANG HL, ZHOU LQ, LIAO XJ, *et al.* Toxic effects of oxine-copper on development and behavior in the embryo-larval stages of zebrafish [J]. Aquatic Toxicology, 2019, 210: 242–250.
- [18] KOBAYASHI H, MATANO O, GOTO S. Determination of oxine-copper in orange by gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1989, 474(2): 381–387.
- [19] LI ZM, DENG LG, ZHANG SQ, *et al.* Dynamics of oxine-copper in pears and soil by high-performance liquid chromatography [J]. Analytical Letters, 2016, 49(6): 737–743.
- [20] 陈显柳, 谢德芳, 陈博钰, 等. 高效液相色谱法测定柑橘中啞啞銅的殘留量[J]. 理化檢驗-化學分冊, 2022, 58(5): 594–598.
- CHEN XL, XIE DF, CHEN BY, *et al.* Determination of residues oxine-copper in citrus by HPLC [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(5): 594–598.
- [21] 常培培, 张自坤, 王静静, 等. 啞啞銅在西瓜和土壤中殘留及消解动态[J]. 农药, 2020, 59(4): 270–275.
- CHANG PP, ZHANG ZK, WANG JJ, *et al.* Residue and dissipation dynamics of oxine-copper in watermelon and soil [J]. Agrochemicals, 2020, 59(4): 270–275.
- [22] 徐小军, 付岩, 王全胜, 等. 啞啞銅在枇杷上的消解、儲藏穩定性及風險評估[J]. 食品安全質量檢測學報, 2020, 11(12): 3893–3897.
- XU XJ, FU Y, WANG QS, *et al.* Evaluation of residual digestion, storage stability and chronic dietary risk of oxine-copper in loquat [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(12): 3893–3897.
- [23] 包娜, 何钰, 廖朝选, 等. HPLC 法分析 38%啞啞銅·噻霉酮懸浮劑[J]. 农药, 2023, 62(1): 28–30.
- BAO N, HE Y, LAIO CX, *et al.* Analysis of oxine-copper and benzisothiazolinone 38% SC by HPLC [J]. Agrochemicals, 2023, 62(1): 28–30.
- [24] 胡晨雷, 王全胜, 张亮, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定梨中多抗·啞啞銅多殘留[J]. 食品安全質量檢測學報, 2021, 12(2): 660–666.
- HU CL, WANG QS, ZHANG L, *et al.* Determination of polyoxin B and oxine-copper in pear by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(2): 660–666.
- [25] 郑振山, 陈勇达, 赵旭东, 等. 啞啞銅在馬鈴薯中的殘留及消解动态[J]. 农药, 2020, 59(1): 46–48.
- ZHENG ZS, CHEN YD, ZHAO XD, *et al.* Residues and decline dynamics of fungicide oxine-copper in potatoes [J]. Agrochemicals, 2020, 59(1): 46–48.
- [26] 徐娟, 李敏青, 邵琳智, 等. 液相色谱-串联质谱法测定果蔬中啞啞銅的殘留量[J]. 分析科學學報, 2019, 35(6): 847–852.
- XU J, LI MQ, SHAO LZ, *et al.* Determination of oxine copper in fruits and vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2019, 35(6): 847–852.
- [27] 尹绍静, 柳亚男, 于遵功, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定啞啞銅在葡萄和土壤中殘留及消解动态[J]. 农药, 2021, 60(5): 357–360.
- YIN SJ, LIU YL, YU DG, *et al.* Residues and dissipation of oxine-copper in grape and soil using HPLC-MS/MS methodology [J]. Agrochemicals, 2021, 60(5): 357–360.
- [28] 王建田, 谭显修, 刘喜伟, 等. UPLC-MS/MS 法测定柑橘中啞啞銅殘留量[J]. 湖南农业科学, 2022, 6: 62–66.
- WANG JT, TAN XX, LIU XW, *et al.* Determination of oxine-copper residue in citrus by UPLC-MS/MS [J]. Hunan Agricultural Sciences, 2022, 6: 62–66.
- [29] CHEN ZL, DONG FS, REN X, *et al.* Enantioselective fate of dinotefuran from tomato cultivation to home canning for refining dietary exposure [J]. J Hazard Mater, 2021, 405: 124254.
- [30] 李若同, 胡继. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法检测吡啶啞啞、呋菌酯及代谢物在番茄中的殘留及長期膳食風險評估[J]. 农藥學學報, 2022, 24(3): 572–580.
- LI RT, HU J. Residue and chronic dietary risk assessment of penthiopyrad, trifloxystrobin and their metabolites in tomato by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2022, 24(3): 572–580.
- [31] LIU CY, LU DH, WANG YC, *et al.* Residue and risk assessment of pyridaben in cabbage [J]. Food Chemistry, 2014, 149: 233–236.

(責任編輯: 于夢嬌 韓曉紅)