

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250317008

引用格式: 高萨, 史冉冉, 滕玲, 等. 二氯异氰尿酸钠、咪鲜胺及其代谢物在杨梅贮藏保鲜中的消解动态及安全评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(12): 97-105.

GAO S, SHI RR, TENG L, *et al.* Degradation dynamics and safety evaluation of sodium dichloroisocyanurate, prochloraz and its metabolites in *Myrica rubra* Sieb. & Zucc storage and preservation [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(12): 97-105. (in Chinese with English abstract).

二氯异氰尿酸钠、咪鲜胺及其代谢物在杨梅 贮藏保鲜中的消解动态及安全评价

高 萨^{1,2}, 史冉冉², 滕 玲³, 王伟涛², 杜雨婷², 罗 婷²,
杨桂玲², 王新全², 丁 伟^{1*}, 王 豆^{2*}

(1. 东北农业大学植物保护学院, 哈尔滨 150000; 2. 浙江省农业科学院农产品质量安全与
营养研究所, 杭州 310021; 3. 杭州市乡村振兴服务中心, 杭州 310020)

摘 要: **目的** 评估二氯异氰尿酸钠(sodium dichloroisocyanurate, DCCNa)、咪鲜胺及其代谢物在杨梅中的残留消解动态及其膳食摄入风险。**方法** 采用液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)对常温和冷藏贮藏条件下杨梅中 DCCNa、咪鲜胺及其代谢物 2,4,6-三氯苯酚的残留动态进行定量分析, 并评估其膳食摄入风险。**结果** DCCNa、咪鲜胺浸果的浓度与残留量之间存在正相关, 即浸果浓度越高, 初始残留量越高。两种农药在杨梅中的消解动态均符合一级动力学方程, 其中 DCCNa 在常温与冷藏条件下的半衰期分别为 0.5~0.9 d 和 0.8~1.1 d, 而咪鲜胺分别为 1.1~1.3 d 和 1.5~2.1 d, 且咪鲜胺的代谢物 2,4,6-三氯苯酚的含量在贮藏期间呈现增加趋势。膳食风险评估结果显示, 用质量浓度为 15 mg/L、60 mg/L 的 DCCNa 和 45 mg/L、180 mg/L 的咪鲜胺溶液分别浸泡杨梅保鲜, 最高残留水平下杨梅中两种农药的急性膳食摄入风险均在可接受的范围内; 市售杨梅中 DCCNa 和咪鲜胺的残留水平低于实验处理组最终残留量, 且急性膳食摄入风险值小于 100%, 处于可控范围内。**结论** 本研究通过阐明 DCCNa、咪鲜胺及其代谢物在杨梅贮藏保鲜过程中的降解规律, 为杀菌保鲜剂的科学规范使用和质量安全监管提供理论依据。

关键词: 二氯异氰尿酸钠; 咪鲜胺; 2,4,6-三氯苯酚; 杨梅; 贮藏; 保鲜; 消解动态; 膳食风险评估

Degradation dynamics and safety evaluation of sodium dichloroisocyanurate, prochloraz and its metabolites in *Myrica rubra* Sieb. & Zucc storage and preservation

GAO Sa^{1,2}, SHI Ran-Ran², TENG Ling³, WANG Wei-Tao², DU Yu-Ting², LUO Ting²,
YANG Gui-Ling², WANG Xin-Quan², DING Wei^{1*}, WANG Dou^{2*}

收稿日期: 2025-03-17

基金项目: 农业农村部农产品质量安全风险评估项目(GJFP20230202)

第一作者: 高萨(2000—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为农药学。E-mail: gaos20001125@163.com

*通信作者: 丁伟(1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为农药生态安全。E-mail: dingwei@neau.edu.cn

王豆(1990—), 女, 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。E-mail: doudounankai@163.com

(1. College of Plant Protection, Northeast Agricultural University, Harbin 150000, China; 2. Institute of Agricultural Products Quality Safety and Nutrition, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China; 3. Hangzhou Rural Revitalization Service Center, Hangzhou 310020, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the residue dissipation dynamics and dietary intake risks of sodium dichloroisocyanurate (DCCNa), prochloraz and its metabolites in *Myrica rubra* Sieb. & Zucc. **Methods** The residue dynamics of DCCNa, prochloraz and its metabolite 2,4,6-trichlorophenol in *Myrica rubra* Sieb. & Zucc under room temperature and cold storage conditions were quantitatively analyzed using liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), dietary intake risks were further assessed. **Results** There was a positive correlation between the concentration and residual amount of DCCNa and prochloraz in fruit soaking, indicating that higher dipping concentrations resulted in greater initial residues. The dissipation dynamics of both pesticides in *Myrica rubra* Sieb. & Zucc followed the first-order kinetics. The half-lives of DCCNa were 0.5–0.9 days at room temperature and 0.8–1.1 days under refrigeration, while those of prochloraz were 1.1–1.3 days and 1.5–2.1 days respectively. Additionally, the content of 2,4,6-trichlorophenol, a metabolite of prochloraz, exhibited an increasing trend during storage. Dietary risk assessment demonstrated that when *Myrica rubra* Sieb. & Zucc were treated with DCCNa (15 mg/L and 60 mg/L) or prochloraz (45 mg/L and 180 mg/L) solutions for preservation respectively, the acute dietary exposure risks of both pesticides in at the highest residue levels remained within the acceptable limits. Moreover, acute dietary risk values of DCCNa and prochloraz in commercially available *Myrica rubra* Sieb. & Zucc were lower than those in the experimental treatment groups, with all acute dietary exposure risks below 100%, indicating controllable exposure levels. **Conclusion** This study clarifies the degradation patterns of sodium DCCNa, prochloraz and their metabolites during the storage and preservation process of *Myrica rubra* Sieb. & Zucc, providing a theoretical basis for the scientific and standardized use of fungicidal preservatives as well as quality and safety regulation.

KEY WORDS: sodium dichloroisocyanurate; prochloraz; 2,4,6-trichlorophenol; *Myrica rubra* Sieb. & Zucc; storage; preservation; degradation dynamics; dietary risk assessment

0 引言

杨梅(*Myrica rubra* Sieb. & Zucc)作为我国南方特有的时令水果,主要分布在浙江、江苏等多个省,其中浙江是主产区^[1-2]。杨梅果实具有高含水量、丰富的纤维素及抗氧化类活性物质等特点,其色泽鲜艳,口感酸甜,深受消费者青睐^[3-8]。然而,由于杨梅皮薄且无外果皮包被,采后极易受微生物侵染而腐烂变质^[9-10]。经市场调研发现,存在部分商家通过浸泡或喷洒保鲜类杀菌剂以防止果实受到病毒和细菌侵害的现象。

二氯异氰尿酸钠是一种高效广谱杀菌剂、消毒剂,被广泛用于果蔬病害防治、饮用水及家庭用消毒,其溶于水后迅速水解生成氰尿酸,并以次氯酸形式释放游离有效氯,对病毒、细菌芽孢及真菌等致病微生物具有强效杀灭作用^[11-13]。咪鲜胺是一种广谱、高效、低毒的咪唑类杀菌剂,其通过抑制菌体内麦角甾醇的生物合成,破坏病菌细胞壁,从而发挥保鲜和杀菌防腐功效^[14-16]。目前,GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》尚未对杨梅中二氯异氰尿酸钠的最大残留限量作出明

确规定,咪鲜胺残留量则以其母体及代谢产物 2,4,6-三氯苯酚的总和计,最大残留限量为 7 mg/kg。咪鲜胺代谢产物 2,4,6-三氯苯酚具有潜在致癌性和致突变性,可能对人类神经系统和呼吸系统造成不良影响,如诱发慢性支气管炎、咳嗽及肺功能改变等^[17-18]。鉴于其危害性,2,4,6-三氯苯酚已被美国环境保护署列为优先管控污染物,我国《水体优先控制污染物名录》亦将其纳入重点监控名单^[19-20]。

二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺为杨梅生产登记用药,分别用于杨梅树白腐病和褐斑病的防治。然而,调研发现部分商贩在杨梅采后环节违规使用这两种农药,通过浸泡、喷洒等方式进行防腐保鲜,增加了杨梅果实的农药残留风险。2022 年,浙江省市场监督管理局联合浙江省农业农村厅印发了《浙江省杨梅、桑葚食品安全专项治理方案》(浙市监食检(2022)16 号)^[21],专项整治发现存在部分商户使用田间防治杀菌剂用于杨梅采后保鲜的现象。此类化学物质并未在杨梅采后保鲜中取得合法登记,其代谢产物可能通过杨梅无外果皮保护的果肉组织渗透至果肉,导致农药残留安全隐患。因此开展其农药残留动态及膳食暴露风险的系统研究具有重要意义。ZHAO 等^[22]研究了不同温度和

浓度下咪鲜胺在柑桔贮藏保鲜中的残留消解动态,结果表明,温度和咪鲜胺处理浓度对其在柑桔中的残留消解过程均产生显著影响,不同温度条件下咪鲜胺的消解速率存在差异;FANG 等^[23]则探讨了不同处理浓度下咪鲜胺及其代谢物 2,4,6-三氯苯酚在苹果贮藏过程中的消解动态及膳食风险,发现其消解符合一级动力学方程,半衰期为 57.8 d,且膳食风险处于可接受水平;吴静娜等^[24]研究了咪鲜胺及其代谢物在荔枝贮藏保鲜中的残留动态及安全性,发现咪鲜胺残留量与浸果浓度呈正相关,浸泡后第 7 d 达到峰值后逐渐消解,且慢性膳食摄入风险处于可接受范围。然而,关于二氯异氰尿酸钠在杨梅中的残留动态及其膳食风险评估的研究鲜见报道。

因此,本研究采用液相色谱-串联质谱(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)技术对贮藏期间杨梅中二氯异氰尿酸钠、咪鲜胺及其代谢产物的残留总量展开定量分析,通过系统探究两种杀菌保鲜剂在杨梅中的降解动力学特征并进行膳食暴露风险评估,旨在科学评价其安全性,进而为规范用药和杨梅质量安全监管提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

消解实验的杨梅试样采摘于浙江省余姚市杨梅园,选择果实形态完整、大小均匀、无机械损伤及病虫害侵染的果实作为供试材料;同时于 2023—2024 年 5—6 月期间对云南省、福建省、广东省、山东省、浙江省等 5 个省 9 个市的市售杨梅随机抽样,共采集农贸市场和超市杨梅样品 166 批次,用于评估实际市场残留水平的人群膳食风险。

二氯异氰尿酸钠可溶性粉剂(有效成分含量 50%,山东省曲阜市尔福农药厂);咪鲜胺水乳剂(有效成分含量 450 g/L,浙江天丰生物科学有限公司);甲醇、乙腈(色谱纯,德国 Merck 公司);氯化钠、无水硫酸镁、柠檬酸二钠盐倍半水合物、柠檬酸钠二水合物(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);甲酸(优级纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);石墨化碳黑(raphitized carbon black, GCB) (40~120 μm , 青云化学科技有限公司); C_{18} 、乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶吸附剂(primary secondary amine, PSA) (40~60 μm , 天津博纳艾杰尔科技有限公司);实验用水为娃哈哈水(一级水,购自京东超市)。

1.2 仪器与设备

LC-MS/MS-8050 液相色谱质谱联用仪(日本岛津公司);DXW-2500 涡旋振荡仪(齐威仪器厂家);2011F145-1 电子天平(精度 0.01~0.0001 g)(苏州丹斯特电子有限公司);KQ-250DE 数控超声波清洗器(杭州微米派科技有限公司);KH20R 高速冷冻高速离心机(湖南凯达科学仪器有限公

司);LB-12S/24S 水浴氮吹仪(青岛明成环保科技有限公司);色谱柱 ACQUITY UPLC® BEH HILIC (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)、色谱柱 ACQUITY UPLC® BEH C_{18} (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 杨梅中二氯异氰尿酸钠、咪鲜胺的残留降解实验

本研究参照 NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》开展。将杨梅果实进行预冷处理,用娃哈哈水浸泡 1 min 后捞出沥干,以消除杨梅自身带的热量。

实验采用双因素设计,共设置两个温度梯度:冷藏(4 $^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$)和常温(20 $^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$);同时设置 5 个处理组,包括空白对照组(清水浸泡)、15 mg/L 二氯异氰尿酸钠组、60 mg/L 二氯异氰尿酸钠组、45 mg/L 咪鲜胺组和 180 mg/L 咪鲜胺组,每个处理设 3 个重复。将预冷后的杨梅果实分别按照以上质量浓度处理 1 min,自然晾干后使用透气的专用杨梅包装盒分装。其中一组样品放入温度为 4 $^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 80%~90%的冰箱中贮藏;另一组样品放置于 20 $^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 45%~60%的常温环境中贮藏。

采样期设置为:2 h 和 1、2、3、4、5、6 d。每个间隔期取样,样品经去核匀浆后装入 50 mL 离心管中,于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 条件下冷冻贮藏,待后续分析检测。

1.3.2 杨梅中二氯异氰尿酸钠、咪鲜胺及其代谢产物的检测

(1) 样品预处理

二氯异氰尿酸钠前处理方法:准确称取 5 g 均质后的杨梅样品,置于 50 mL 离心管中,再加入 25 mL 0.35% 氨水乙腈溶液,涡旋 1 min,超声提取 20 min,在 6500 r/min 条件下离心 10 min。取 0.750 mL 提取液,加入到 2 mL 净化管中(C_{18} 50 mg, PSA 50 mg),再加入 0.750 mL 乙腈,涡旋 1 min,在 6500 r/min 条件下离心 5 min,吸取 1 mL 上清液过 0.22 μm 尼龙滤膜,上机检测残留量。

咪鲜胺前处理方法:准确称取 10 g 均质后的杨梅样品于 50 mL 离心管中,加入 5 颗陶瓷均质子,然后加入 20 mL 含 10% 乙酸的乙腈、6 g 氯化钠,摇匀后用涡旋仪涡旋 10 min,于常温 6500 r/min 离心 5 min;吸取上清液 10 mL 至另一离心管,加入 900 mg 无水硫酸镁、100 mg PSA 和 100 mg GCB,二次涡旋 10 min,离心 5 min;准确吸取 5 mL 上清液于 5 mL 离心管中,氮吹近干,加入 2 mL 乙腈复溶,超声 1 min,吸取 1 mL 上清液过 0.22 μm 尼龙滤膜,上机检测残留量。

(2) 仪器检测条件

二氯异氰尿酸钠液相条件:色谱柱 ACQUITY UPLC® BEH HILIC (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)。流动相为 10 mmol/L 乙酸铵水溶液(A)和乙腈(B),等度洗脱(A:B=50:50, V:V),总流速为 0.2 mL/min,柱温箱 30 $^{\circ}\text{C}$,进样体积为 10 μL 。

二氯异氰尿酸钠质谱条件如表 1 所示。

表 1 二氯异氰尿酸钠的质谱条件
Table 1 Mass spectrometry conditions of sodium dichloroisocyanurate

项目	参数
离子源类型	负 ESI (MRM)
毛细管电压/kV	-4.5
雾化气流速/(L/min)	2.9
干燥气流速/(L/min)	10
加热气流速/(L/min)	10
接口温度/℃	300
脱溶剂管线 DL 温度/℃	250
加热块温度/℃	400
碰撞电压/eV	17; 13
母离子(m/z)	128
子离子(m/z)	41.95; 84.95

注: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI)。

咪鲜胺液相色谱条件: 色谱柱 ACQUITY UPLC® BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)。流动相为一级水(A)和甲醇(B), 总流速为 0.4 mL/min, 柱温箱 40 °C, 进样体积为 10 μL。梯度洗脱程序见表 2。

表 2 梯度洗脱程序
Table 2 Program of gradient elution

梯度时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	70.0	30.0
1.0	70.0	30.0
2.0	0.0	100.0
5.0	0.0	100.0
5.1	70.0	30.0

咪鲜胺质谱条件: 电离方式为: ESI 正、负离子模式, 采用 MRM; 正负离子质谱条件见表 3。

表 3 咪鲜胺及 2,4,6-三氯苯酚的质谱参数
Table 3 Mass spectral parameters of prochloraz and 2,4,6-trichlorophenol

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压/V	碰撞电压/eV
咪鲜胺	376.1	308*	140	17
		266	140	23
2,4,6-三氯苯酚	196.8	160.9*	-75	-28
		94.9	-75	-45

注: *表示定量离子。

(3)质量控制和方法验证

本研究采用外标法对两种杀菌保鲜剂进行浓度分析

和质量控制。分别配制溶剂标准溶液和杨梅基质匹配标准溶液, 其浓度梯度设置为 0.01~0.50 mg/kg。基于溶剂标准溶液的仪器响应值, 以 3 倍信噪比(S/N)作为方法检出限(limit of detection, LOD)的判定标准。

为评估方法的准确度与精密度, 开展添加回收实验。选取无目标农药残留的杨梅样品作为空白基质, 准确称取 3 份平行样品(每份 5.00 g±0.01 g), 分别添加 0.1、0.2 和 0.5 mg/kg 3 个浓度梯度的二氯异氰尿酸钠标准溶液; 对于咪鲜胺的分析, 同样准确称取 3 份杨梅平行样品(每份 10.00 g±0.01 g), 分别添加 0.0250、0.0625 和 0.1250 mg/kg 3 个浓度水平的咪鲜胺标准溶液。以上实验均设置 5 个重复, 通过计算各浓度水平下的加标回收率及相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 以 RSD 值评估方法的精密度。

1.4 急性膳食暴露风险

急性膳食暴露风险是基于三餐或 1 d 内食用杨梅的暴露量, 当其超过一定水平的农药残留量时可能导致的风险^[25]。本研究不考虑其他膳食摄入, 仅估算杨梅中二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺残留可能导致的人体急性膳食暴露风险, 用式(1)估计每日摄入量(estimated short-term intakes, ESTI):

$$ESTI = \frac{LP \times HR}{bw} \tag{1}$$

式中: ESTI 为短期摄入量估计值, mg/(kg bw · d); LP 为成人大份餐数据(large portion, LP), kg/d; HR 为杨梅残留消解实验中农药的最高残留值(maximum residue levels, HR), mg/kg; bw 为体重(body weight), kg。

急性摄入风险(%ARfD)用每日摄入量的估计值与急性参考剂量(acute reference dose, ARfD)的比值表示, 按式(2)计算:

$$\%ARfD = \frac{ESTI}{ARfD} \times 100\% \tag{2}$$

式中: ARfD 为急性参考剂量, mg/(kg bw · d)。当%ARfD ≤ 1 时, 表示风险可以接受; 当%ARfD ≥ 1 时, 表示有不可接受的风险。

1.5 数据处理

实验数据的统计分析与可视化处理分别采用 Origin 64 和 Microsoft Office Excel 2019 软件完成, 所有结果均以均值±标准偏差的形式呈现。

2 结果与分析

2.1 方法验证

二氯异氰尿酸钠、咪鲜胺及其代谢物在最优条件下的方法线性关系、LOD、定量限(limit of quantitation, LOQ)如表 4 所示, 回收率和精密度结果如表 5。分析物在 0.01~0.50 mg/kg 浓度范围内均呈现良好的线性关系, 其线

性相关性通过相关系数(r^2)进行评估。结果显示, 两种杀菌保鲜剂的 r^2 均大于 0.9, 其中二氯异氰尿酸钠的 LOD 和 LOQ 值分别为 0.0085 mg/kg 和 0.0280 mg/kg, 咪鲜胺及代谢物 2,4,6-三氯苯酚的 LOD 和 LOQ 值均分别为 0.0011 mg/kg 和 0.0036 mg/kg, 方法灵敏度较高。

在加标回收率实验中, 杨梅样品中二氯异氰尿酸钠在 0.1、0.2 和 0.5 mg/kg 3 个添加浓度水平下的回收率为 60.2%~70.6%; 咪鲜胺及 2,4,6-三氯苯酚在 0.0250、0.0625 和 0.1250 mg/kg 3 个添加浓度水平下的回收率为 86.6%~92.7%, 两种杀菌保鲜剂的 RSDs 均小于 9.9%, 表明方法具有较好的精密性。上述回收率和 RSDs 结果均满足 NY/T 788—2018 的技术要求, 表明所建立的方法满足目标分析物的精准定量检测。

表 4 杨梅中二氯异氰尿酸钠、咪鲜胺及 2,4,6-三氯苯酚的线性方程、相关系数、LODs 及 LOQs

Table 4 Linear equation, correlation coefficient, LODs and LOQs of sodium dichloroisocyanurate, prochloraz and 2,4,6-trichlorophenol in <i>Myrica rubra</i> Sieb. & Zucc				
农药名称	线性方程	相关、系数(r^2)	LODs /(mg/kg)	LOQs /(mg/kg)
二氯异氰尿酸钠	$Y=-3135.2+1025.9X$	0.9440	0.0085	0.0280
咪鲜胺	$Y=9886.4+3441.7X$	0.9987	0.0011	0.0036
2,4,6-三氯苯酚	$Y=1763.2+825.54X$	0.9988	0.0011	0.0036

表 5 杨梅中二氯异氰尿酸钠、咪鲜胺及 2,4,6-三氯苯酚的加标回收率及精密性

Table 5 Spiked recoveries and precision of sodium dichloroisocyanurate, prochloraz and 2,4,6-trichlorophenol in <i>Myrica rubra</i> Sieb. & Zucc			
农药名称	添加水平 /(mg/kg)	回收率/%	RSDs/%
二氯异氰尿酸钠	0.1	60.2±1.2	2.7
	0.2	65.3±2.3	3.1
	0.5	70.6±1.1	5.5
咪鲜胺	0.0250	86.6±1.2	3.7
	0.0625	89.2±0.6	4.3
	0.1250	92.7±1.1	3.2
	0.0250	87.4±0.5	5.6
2,4,6-三氯苯酚	0.0625	88.3±1.2	3.6
	0.1250	89.9±0.8	4.2

2.2 二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺及 2,4,6-三氯苯酚在杨梅中的消解动态

本研究系统考察了杨梅果实分别经 15 mg/L 和 60 mg/L 二氯异氰尿酸钠、45 mg/L 和 180 mg/L 咪鲜胺处理后, 在不同贮藏环境下的残留消解动力学特征。其中咪鲜胺的残留量为咪鲜胺及其代谢物 2,4,6-三氯苯酚的总和。实验结果表明, 根据公式 $C_t=C_0\times e^{-kt}$ 计算的二氯异氰尿酸钠和咪鲜

胺在杨梅中的降解动态均符合一级反应动力学方程, C_t 表示农药在 t 时刻的残留浓度(单位: mg/kg), C_0 表示农药的初始残留浓度(单位: mg/kg), k 表示降解速率常数, t 为降解时间(单位: d)(相关动力学参数及半衰期见表 6)。二氯异氰尿酸钠在常温 and 冷藏条件下的半衰期分别为 0.5~0.9 d、0.8~1.1 d, 低于咪鲜胺在相应贮藏条件下的半衰期(常温: 1.1~1.3 d; 冷藏: 1.5~2.1 d)。结果表明咪鲜胺在杨梅中具有更强的稳定性。此外, 对比不同贮藏温度下的降解速率发现, 两种杀菌保鲜剂在常温条件下的半衰期均短于冷藏条件, 这可能是由于低温环境抑制了杀菌保鲜剂的降解速率^[26-27]。上述研究结果为杨梅采后杀菌保鲜剂的安全使用及残留控制提供了重要的理论依据。

表 6 二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺在杨梅中的消解方程及半衰期
Table 6 Elimination equations and half-lives of sodium dichloroisocyanurate and prochloraz in *Myrica rubra* Sieb. & Zucc

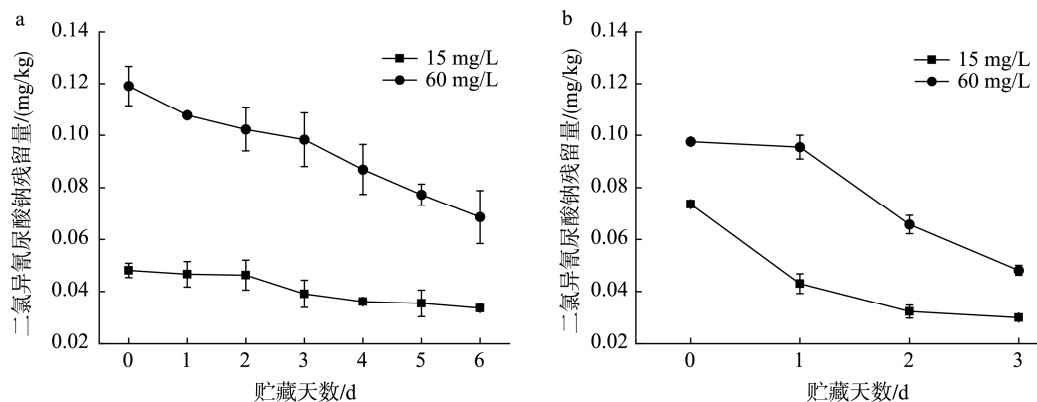
农药名称	贮藏条件	质量浓度 /(mg/L)	消解方程	相关系数 (r^2)	半衰期 /d
二氯异氰尿酸钠	冷藏	15	$C_t=0.086e^{-0.0059t}$	0.8065	0.8
		60	$C_t=0.125e^{-0.011t}$	0.9564	1.1
	常温	15	$C_t=0.052e^{-0.0044t}$	0.9754	0.5
		60	$C_t=0.112e^{-0.0128t}$	0.9774	0.9
咪鲜胺	冷藏	45	$C_t=2.96e^{-0.1167t}$	0.9289	1.5
		180	$C_t=4.21e^{-0.0722t}$	0.9351	2.1
	常温	45	$C_t=2.72e^{-0.2241t}$	0.9557	1.1
		180	$C_t=3.53e^{-0.2825t}$	0.9276	1.3

如图 1 所示, 在冷藏和常温贮藏条件下, 二氯异氰尿酸钠的残留量均随时间呈下降趋势。常温贮藏组在 3 d 时即出现果实腐烂变质现象, 导致无法继续进行残留量检测。杨梅中二氯异氰尿酸钠的初始沉积量在不同贮藏条件下存在显著差异。实验结果表明, 60 mg/L 高浓度处理的杨梅在冷藏条件下的初始沉积量高于常温条件; 在冷藏条件下的储藏后期, 二氯异氰尿酸钠的残留量持续维持较高水平, 表明低温能有效降低杨梅果实中农药的降解速率。实验结果体现出低温贮藏条件对杨梅品质维持和农药残留检测的重要性。

如图 2 所示, 杨梅中咪鲜胺的残留动态趋势与二氯异氰尿酸钠基本一致。结果显示, 45 mg/L 咪鲜胺处理组在冷藏和常温条件下的初始沉积量分别为 3.82 mg/kg 和 2.53 mg/kg; 而 180 mg/L 处理组在相应条件下的初始沉积量分别为 3.84 mg/kg 和 3.53 mg/kg。在贮藏过程中, 常温条件下贮藏至第 3 d 时, 咪鲜胺残留量降至 1.18 mg/kg; 相比之下, 冷藏条件下贮藏 6 d 后, 45 mg/L 和 180 mg/L 处理组的残留量分别为 1.31 mg/kg 和 2.64 mg/kg。结果同样表明, 贮藏温度对咪鲜胺的降解速率具有显著影响, 低温条件更有利于维持咪鲜胺的稳定性。

如图3所示,咪鲜胺代谢产物2,4,6-三氯苯酚在两种贮藏条件下的残留量均随着贮藏时间延长而增加。这一发现与杜文瑜等^[28]在对哈密瓜中2,4,6-三氯苯酚降解动态研究的结果相一致。通过对比不同浓度咪鲜胺处理组的代谢物累积特征发现,在相同贮藏时间节

点,常温条件下两个浓度处理组的2,4,6-三氯苯酚残留水平均显著高于冷藏条件,这一现象可能与温度对代谢过程的影响有关,即较高的环境温度可能促进了咪鲜胺向2,4,6-三氯苯酚的转化速率,从而导致代谢物积累量的增加。



注: a. 冷藏条件, b. 常温条件, 下同。

图1 二氯异氰尿酸钠在杨梅中的降解动态

Fig.1 Degradation dynamics of sodium dichloroisocyanurate in *Myrica rubra* Sieb. & Zucc

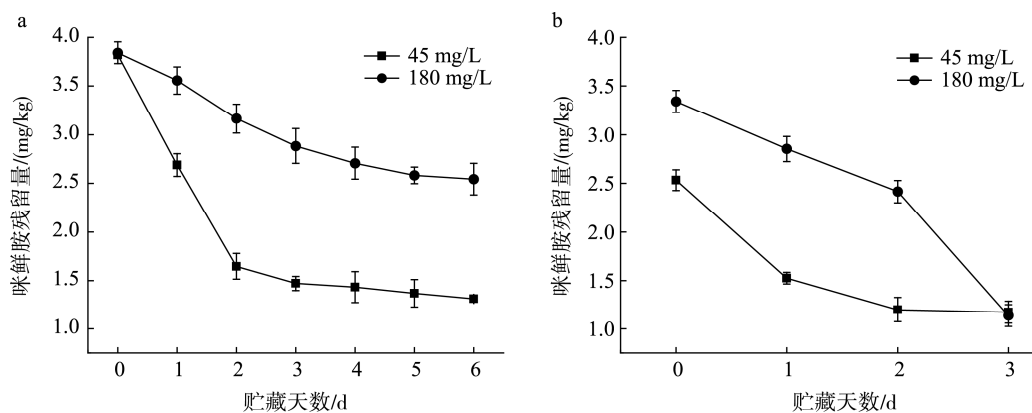


图2 咪鲜胺在杨梅中的降解动态

Fig.2 Degradation dynamics of prochloraz in *Myrica rubra* Sieb. & Zucc

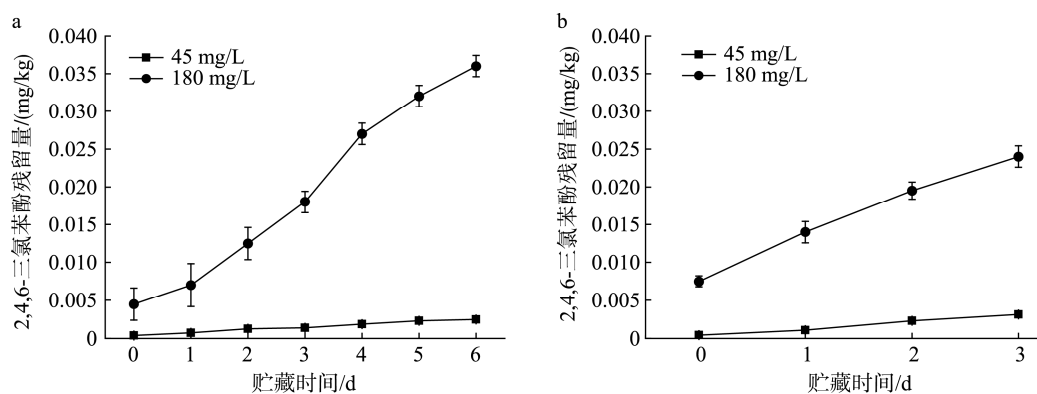


图3 2,4,6-三氯苯酚在杨梅中的降解动态

Fig.3 Degradation dynamics of 2,4,6-trichlorophenol in *Myrica rubra* Sieb. & Zucc

2.3 杨梅中二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺的急性膳食风险评估

2.3.1 贮藏消解过程中二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺的急性膳食风险评估

本研究参照粮世卫组织农药残留联席会议 (Joint Meeting on Pesticide Residues, JMPR) 最新农药残留数据, 确定咪鲜胺的 ARfD 为 0.2 mg/(kg bw · d)。其中二氯异氰尿酸钠的 ARfD 值尚未明确, 本次评估参照美国国家环境保护局 (Environmental Protection Agency, EPA) 农药毒理学评估规范^[29]及化学品安全技术说明书 (material safety data sheet, SDS)^[30], 采用传统毒理学评估方法, 将大鼠经口半数致死量 (median lethal dose, LD₅₀) 值 1420 mg/kg 作为

NOAEL (no observed adverse effect level) 值, 除以 100 倍不确定因子, 推导其理论 ARfD 值为 14.2 mg/(kg bw · d)。杨梅单次最大膳食摄入量参考赵慧宇等^[31]基于我国东南地区消费习惯的调研数据, 确定大份餐膳食暴露量为 1.144 kg/d。

表 7 是两个浓度处理下的咪鲜胺 (包括其代谢产物) 和二氯异氰尿酸钠在杨梅果实中的膳食暴露风险结果。研究结果表明: 整个贮藏期间, 咪鲜胺和二氯异氰尿酸钠对于普通人群的急性风险熵值分别为: 冷藏和常温条件下, 45 mg/L 和 180 mg/L 咪鲜胺处理组及 15 mg/L 和 60 mg/L 二氯异氰尿酸钠处理组的 %ARfD 值均小于 100%。这些结果表明, 不同温度下, 两种浓度的咪鲜胺和二氯异氰尿酸钠处理在杨梅中的残留量所导致的膳食风险较低, 均处于可接受的安全水平。

表 7 不同贮藏温度下二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺在杨梅上的膳食暴露评估结果
Table 7 Results of dietary exposure evaluation of sodium dichloroisocyanurate and prochloraz on *Myrica rubra* Sieb. & Zucc at different storage temperatures

贮藏温度	二氯异氰尿酸钠				咪鲜胺			
	15 mg/L		60 mg/L		45 mg/L		180 mg/L	
	最高残留值 /(mg/kg)	%ARfD/ %	最高残留值 /(mg/kg)	%ARfD/%	最高残留值 /(mg/kg)	%ARfD/%	最高残留值 /(mg/kg)	%ARfD/%
冷藏	0.048	6.19	0.119	15.3	3.81	34.6	3.84	34.9
常温	0.074	9.49	0.098	12.6	2.53	22.9	3.34	30.3

2.3.2 市售杨梅中二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺的急性膳食风险评估

基于前期抽检的 166 批次市售杨梅样品分析, 二氯异氰尿酸钠的检出率和检出浓度均值分别为 63.3% 和 0.3402 mg/kg, 咪鲜胺的检出率和检出浓度均值分别为 51.8% 和 0.2452 mg/kg。采用点评估法对市售杨梅果实中二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺 (包括其代谢产物) 进行急性膳食暴露风险评估 (表 8)。研究结果表明: 二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺对于普通人群的急性风险熵值分别为: 0.12% 和 7.83%, 二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺的残留水平低于实验处理组最终残留量, 且急性膳食摄入风险值 %ARfD 小于 100%, 处于可接受的安全水平。

表 8 市售杨梅中二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺的膳食暴露评估结果
Table 8 Results of dietary exposure evaluation of sodium dichloroisocyanurate and prochloraz in commercially available *Myrica rubra* Sieb. & Zucc

杀菌保鲜剂	最高残留值 /(mg/kg)	ARfD /(mg/kg)	%ARfD/%
二氯异氰尿酸钠	0.9274	14.2	0.12
咪鲜胺	0.8633	0.2	7.83

3 结 论

本研究通过 LC-MS/MS 技术测定杨梅中二氯异氰尿

酸钠、咪鲜胺及其代谢物 2,4,6-三氯苯酚的残留量, 方法验证结果表明: 二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺在 0.01~0.50 mg/kg 浓度范围内线性关系良好 ($r^2 > 0.9$), 其中二氯异氰尿酸钠的 LODs 和 LOQs 值分别为 0.0085 mg/kg 和 0.028 mg/kg; 咪鲜胺及代谢物 2,4,6-三氯苯酚的 LODs 和 LOQs 值均分别为 0.0011 mg/kg 和 0.0036 mg/kg。3 个添加浓度水平下的平均回收率为 60.2%~92.7%, RSDs 均小于 9.9%, 符合农药残留分析的技术要求。

动力学实验研究表明, 二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺在杨梅基质中的降解过程均遵循一级反应动力学规律。在贮藏期内, 60 mg/L 二氯异氰尿酸钠处理的杨梅在冷藏条件下的初始沉积分量高于常温条件, 且在常温和冷藏条件下的半衰期 (0.5~0.9 d、0.8~1.1 d) 低于咪鲜胺在相应贮藏条件下的半衰期 (常温: 1.1~1.3 d; 冷藏: 1.5~2.1 d), 结果表明低温能有效抑制杨梅果实中两种农药的降解速率, 且咪鲜胺在杨梅中具有更强的稳定性。2,4,6-三氯苯酚作为咪鲜胺的主要代谢产物, 其残留量呈现明显的累积趋势, 且常温贮藏条件下的累积量高于冷藏条件。通过急性膳食风险评估发现, 即使在最高浓度处理下, 杨梅在常温和冷藏过程中二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺的膳食暴露风险均处于可接受水平; 市售杨梅中二氯异氰尿酸钠和咪鲜胺的急性膳食风险值低于实验处理组, 且 %ARfD 小于 100%, 处于可控范围内。鉴于二氯异氰尿酸钠目前我国仅登记用于杨梅采前病虫害防治, 但仍存在采后违规使用的潜在风险, 因此建议监

管部门构建涵盖代谢产物毒理学评估的杨梅采后杀菌保鲜剂全链条安全评价体系,并基于残留动态数据制定科学的使用规范及限量标准,以规范杀菌保鲜剂应用并保障产品质量安全与消费者健康。

参考文献

- [1] 俞建忠,陈列忠,侯佳音,等.吡唑醚菌酯在杨梅和土壤中的残留及降解动态[J].农药学报,2020,22(5):857-863.
- YU JZ, CHEN LZ, HOU JY, *et al.* Residue and dissipation dynamics of pyraclostrobin in waxberry (*Myrica rubra*) and soil [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2020, 22(5): 857-863.
- [2] 杨桂玲,陆剑飞,寿林飞,等.浙江省杨梅质量安全现状与风险隐患及对策[J].农产品质量与安全,2013(1):20-22.
- YANG GL, LU JF, SHOU LF, *et al.* Current status, risk hazards and countermeasures of bayberry quality and safety in Zhejiang Province [J]. Agricultural Product Quality and Safety, 2013(1): 20-22.
- [3] YANG Z. Effect of high oxygen atmosphere storage on quality, antioxidant enzymes, and DPPH-radical scavenging activity of chinese bayberry fruit [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2009, 57(1): 176-81.
- [4] 王威,严丽,谢倩,等.预冷前后 1-MCP 处理对杨梅采后贮藏品质的影响[J].热带作物学报,2019,40(7):1406-1412.
- WANG W, YAN L, XIE Q, *et al.* Effects of pre-cooling timing and 1-MCP treatment on postharvest quality of *Myrica rubra* [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2019, 40(7): 1406-1412.
- [5] ZHANG WS, CHEN KS, ZHANG B, *et al.* Postharvest responses of Chinese bayberry fruit [J]. Postharvest Biology & Technology, 2005, 37(3): 241-251.
- [6] ZHOU SH, FANG ZX, LV Y, *et al.* Phenolics and antioxidant properties of bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) pomace [J]. Food Chemistry, 2009, 112(2): 394-399.
- [7] 黄钰萍,刘青娥. 1-MCP 处理对杨梅果实贮藏期间品质及活性氧代谢的影响[J].保鲜与加工,2021,21:13-20.
- HUNG YP, LIU QE. Effects of 1-MCP treatment on qualities and reactive oxygen metabolism of *Myrica rubra* fruits during storage [J]. Storage and Process, 2021, 21: 13-20.
- [8] 钱骅,杨曙光,陈斌,等.减压和 1-MCP 处理对杨梅保鲜效果的影响[J].中国酿造,2016,35:163-167.
- QIAN H, YANG SG, CHEN B, *et al.* Effect of hypobaric and 1-MCP treatments on fresh-keeping of Chinese bayberry [J]. China Brewing, 2016, 35: 163-167.
- [9] SU LY. *Myrica rubra* preharvest treatment with melatonin improves antioxidant and phenylpropanoid pathways during postharvest storage [J]. Foods, 2025, 14(1): 64.
- [10] 程晓建,王白坡,喻卫武,等.杨梅果实贮藏保鲜技术研究[J].江西农业大学学报,2009,31:226-230.
- CHENG XJ, WANG BP, YU WW, *et al.* A study on the technology for storing and preserving *Myrica rubra* fruit [J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2009, 31: 226-230.
- [11] KIM YH, AN YJ, JO S, *et al.* Study on the test of the inhalation exposure of sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) aerosols for the inhalation toxicity testing [J]. Toxicology Letters: An International Journal Providing a Forum for Original and Pertinent Contributions in Toxicology Research, 2019(314): 314.
- [12] XIN J, MENG Z, QIAO Y, *et al.* Molecularly imprinted 2D photonic crystal hydrogel sensor for sodium dichloroisocyanurate [J]. Analytical Methods: Advancing Methods and Applications, 2024(16): 7366-7371.
- [13] 戴振宇,李川,姜树林,等.二氯异氰尿酸钠的消毒特性及在养殖业中的应用[J].江西畜牧兽医杂志,2024(6):29-31.
- DAI ZY, LI C, JIANG SL, *et al.* Disinfection characteristics of sodium dichloroisocyanurate and its application in the breeding industry [J]. Jiangxi Animal Husbandry and Veterinary Journal, 2024(6): 29-31.
- [14] 陈平,柳训才.咪鲜胺的应用概况及其残留检测研究[J].湖北农业科学,2007,46:3.
- CHEN P, LIU XC. Overview of the application of prochloraz and research on its residue detection [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2007, 46: 3.
- [15] HAO W, ZHONG G, HU M, *et al.* Control of citrus postharvest green and blue mold and sour rot by tea saponin combined with imazalil and prochloraz [J]. Postharvest Biology & Technology, 2010, 56(1): 39-43.
- [16] 王妙,陈武瑛,熊浩,等.咪鲜胺及其代谢物三氯苯酚在百合植株中的残留检测方法及其动态研究[J].植物医学,2024,3:56-62.
- WANG M, CHEN WY, XIONG H, *et al.* Residue determination and dynamic research of prochloraz and its metabolite 2,4,6-trichlorophenol in lily plants [J]. Plant Health and Medicine, 2024, 3: 56-62.
- [17] 李萍,徐蓓蓓,郑钦月,等.气相色谱-负化学源质谱法测定辣椒中咪鲜胺及 2,4,6-三氯苯酚[J].保鲜与加工,2022,22(9):77-81.
- LI P, XU BB, ZHENG QY, *et al.* Detection of prochloraz and 2,4,6-trichlorophenol pesticide residues in pepper by GC-NCI MS/MS [J]. Storage and Process, 2022, 22(9): 77-81.
- [18] 胡文彬,魏琴芳,叶琼环,等.气相色谱-串联质谱法测定葱中咪鲜胺及其代谢物 2,4,6-三氯苯酚的含量[J].实验室检测,2023,1(8):20-25.
- HU WB, WEI QF, YE QH, *et al.* Determination of imidamine and its metabolite 2,4,6-trichlorophenol in green onion by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Laboratory Testing, 2023, 1(8): 20-25.
- [19] 冯馨,张衡,王传娅,等.负载型零价铁对水体中 2,4,6-三氯苯酚的去除[J].四川师范大学学报(自然科学版),2018,41(0):654-661.
- FENG X, ZHANG H, WANG CY, *et al.* Removal of 2,4,6-trichlorophenol in water by supported zero-valent iron [J]. Journal of Sichuan Normal University (Natural Science), 2018, 41(5): 654-661.
- [20] SUN S, LIU Z, LI Q, *et al.* Molecular design of environment-friendly chlorophenol (CP) derivatives based on 3D-QSAR assisted with a comprehensive evaluation method combining bioaccumulation and

- degradation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 83643–83656.
- [21] 浙江省市场监督管理局, 浙江省农业农村厅. 浙江省杨梅、桑葚食品安全专项治理方案[Z]. 2022.
- Zhejiang Provincial Market Supervision Administration, Zhejiang Provincial Department of Agriculture and Rural Affairs. Special governance plan for food safety of waxberries and mulberries in Zhejiang Province [Z]. 2022.
- [22] ZHAO Y, KANG S, ZHOU LI, *et al.* Decay and residue dynamics of 25% prochlorazec in mandarin orange by simulating postharvest treatment at different storage temperatures [J]. *Journal of Food Processing & Preservation*, 2013, 37(5): 496–502.
- [23] FANG Q, YAO G, SHI Y, *et al.* Residue dynamics and risk assessment of prochloraz and its metabolite 2,4,6-trichlorophenol in apple [J]. *Molecules*, 2017, 22(10): 1780.
- [24] 吴静娜, 韦璐阳, 邓有展, 等. 抑霉唑、咪鲜胺及其代谢物在荔枝贮藏保鲜中的残留动态及安全评价[J]. *食品工业科技*, 2024, 45(10): 234–241.
- WU JN, WEI LY, DENG YZ, *et al.* Residual dynamics and safety assessment of imazalil, prochloraz and their metabolites during fresh-keeping storage of litchi [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(10): 234–241.
- [25] DENIS H, ARPÁD A, ROLAND D, *et al.* Pesticide residues in food—acute dietary exposure [J]. *Pest Management Science*, 2004, 60(4): 311–339.
- [26] 刘娜, 潘兴鲁, 张双, 等. 不同贮藏保鲜条件和加工过程对草莓及其加工产品中粉唑醇残留的影响[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(14): 219–222.
- LIU N, PAN XL, ZHANG S, *et al.* Effect of storage and preservation and processing on the flutriafol residues in strawberry and processed products [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(14): 219–222.
- [27] 汪显群. 戊唑醇在梨果贮藏保鲜过程中的消解动态[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2018.
- WANG XQ. Dissipation dynamics of tebuconazole in pear during storage process [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2018.
- [28] 杜文瑜, 赵新玉, 韩鑫峰, 等. 异菌脲、咪鲜胺及其代谢物在哈密瓜贮藏保鲜中的降解动态及安全评价[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(7): 62–67.
- DU WY, ZHAO XY, HAN XF, *et al.* Degradation dynamics and risk assessment of dietary exposure to iprodione, prochloraz and its metabolites during fresh-keeping storage of *Hami cantaloupe* [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(7): 62–67.
- [29] DANIELLE MP. Chlorinated isocyanurates: Dietary exposure scoping document [Z]. 2018.
- [30] Chemistry Book. Instructions for sodium dichloroisocyanurate (MSDS) [EB/OL]. (2025-03-15) [2017-08-11]. <https://www.lookchem.cn/dictionary/16849.html>
- [31] 赵慧宇, 刘银兰, 孙妍婕, 等. 杨梅中 4 种农药残留的膳食风险评估及家庭清洗去除效果[J]. *农药学报*, 2021, 23(1): 146–153.
- ZHAO HY, LIU YL, SUN YJ, *et al.* Dietary risk assessment of 4 pesticides residue in bayberries and effect of household washing method on residue removal [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2021, 23(1): 146–153.

(责任编辑: 于梦娇 安香玉)