

马铃薯中噻虫胺和啞菌酯的残留和膳食风险评估

李若同, 胡继业*

(北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083)

摘要: 该文建立了噻虫胺和啞菌酯在马铃薯中残留的分析方法, 马铃薯样品经乙腈-水混合溶液提取, 无水硫酸镁 $MgSO_4$ 和 PSA 净化后, 上清液过 $0.22\ \mu m$ 滤膜后, 采用高效液相色谱-串联质谱检测。噻虫胺和啞菌酯在 $0.005\sim 0.5\ mg/L$ 范围内呈良好的线性关系, $R^2\geq 0.997\ 2$ 。在不同添加水平下, 噻虫胺和啞菌酯在马铃薯中的平均回收率在 $91.47\%\sim 98.13\%$ 之间, 相对标准偏差 (RSD) 小于 7.63% , 定量限 (LOQs) 均为 $0.01\ mg/kg$ 。按照《农作物中农药残留试验准则》在全国 12 个地区开展规范残留试验, 2% 噻虫胺·啞菌酯颗粒剂于马铃薯播种或移栽前以施药剂量 $900\ g\ a.i./ha$ 施用 1 次, 施药方式为沟施。于收获期采集的马铃薯样本中, 噻虫胺的残留量 $\leq 0.17\ mg/kg$, 啞菌酯的残留量 $\leq 0.074\ mg/kg$ 。根据毒理学数据、膳食结构和田间残留试验结果进行了长期膳食风险评估, 结果表明: 普通人群噻虫胺和啞菌酯国家估算每日摄入量 (NEDI) 分别为 $0.271\ 8\ mg$ 和 $2.625\ 1\ mg$, 膳食风险商 (RQ) 分别为 4.31% 和 20.83% , 均小于 100% 。说明在推荐的良好农业规范 (GAP) 条件下在马铃薯田施用 2% 噻虫胺·啞菌酯颗粒剂不会对人体健康产生不可接受的风险。

关键词: 噻虫胺; 啞菌酯; 马铃薯; 残留; 膳食风险评估

文章编号: 1673-9078(2022)10-303-309

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.10.1375

Determination and Dietary Risk of Clothianidin and Azoxystrobin Residues in Potatoes

LI Ruotong, HU Jiye*

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

Abstract: A method for the simultaneous determination of clothianidin and azoxystrobin residues in potatoes was established. Samples were extracted with water and acetonitrile and then cleaned using anhydrous magnesium sulfate and primary secondary amine. The supernatants were filtered through $0.22\ \mu m$ filters, and the filtrate solutions were subjected to high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Linear regression showed that extraction curves for both clothianidin and azoxystrobin were reasonably close to the standard curves within a concentration range from 0.005 to $0.5\ mg/L$, with a correlation coefficient higher than $0.997\ 2$. Average recovery rate of clothianidin and azoxystrobin from potatoes spiked with different pesticide levels ranging from 91.47% to 98.13% , with relative standard deviations less than 7.63% . The limit of quantification was $0.01\ mg/kg$ for both analytes. Supervised residue trials were carried out in 12 areas in China according to the Ministry of Agriculture Guidelines for Testing of Pesticide Residues in Crops. Granules of 2% clothianidin + azoxystrobin were applied to the furrows beside the planting spots at the recommended dosage of $900\ g\ a.i./ha$ before sowing or transplanting of potatoes. Clothianidin and azoxystrobin residues in potato samples at harvest were below $0.17\ mg/kg$ and $0.074\ mg/kg$, respectively. Subsequently, dietary risk assessments were carried out based on the results of field residue trials, national dietary patterns, and toxicological data. The national estimated daily intakes of clothianidin and azoxystrobin were found to be $0.271\ 8\ mg$ and $2.625\ 1\ mg$, respectively. The dietary risk quotients of clothianidin and azoxystrobin in potatoes were calculated as 4.31% and 20.83% , respectively, both less than 100% . This indicates that the application of granules of 2% clothianidin + azoxystrobin under the recommended Good Agricultural Practice conditions would not pose an unacceptable risk to human health.

引文格式:

李若同, 胡继业. 马铃薯中噻虫胺和啞菌酯的残留和膳食风险评估[J]. 现代食品科技, 2022, 38(10): 303-309

LI Ruotong, HU Jiye. Determination and dietary risk of clothianidin and azoxystrobin residues in potatoes [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(10): 303-309

收稿日期: 2021-12-06

基金项目: 农业农村部农药登记残留试验项目

作者简介: 李若同 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农药残留分析, E-mail: 729198725@qq.com

通讯作者: 胡继业 (1966-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 农药残留分析与环境毒理, E-mail: jyhu@ustb.edu.cn

Key words: clothianidin; azoxystrobin; potato; residue; dietary risk assessment

马铃薯 (*Solanum tuberosum*) 是我国一种重要的粮食作物, 和水稻、小麦、玉米并称我国四大粮食作物。我国的马铃薯种植面积广, 总产量位居世界前列, 但单位面积产量却显著低于世界平均水平, 主要原因之一就是病虫害的威胁, 尤其是黑痣病 *Rhizoctonia solani*、枯萎病 *Fusarium spp.* 等主要病害和马铃薯块茎蛾、马铃薯甲虫、蛴螬等主要害虫^[1]。由于施用单一农药品种的防治效果有限, 且易产生抗药性, 这使得多种农药的混合施用成为防治马铃薯病虫害的新选择^[2]。目前, 2%噻虫胺·啉菌酯颗粒剂 (噻虫胺 1%, 啉菌酯 1%) 正在我国申请登记, 用于防治马铃薯黑痣病和蛴螬, 亟需开展噻虫胺和啉菌酯在马铃薯上的残留试验, 为这种新型的农药制剂制定合理的使用准则, 保障马铃薯的生产和膳食安全。

噻虫胺 (Clothianidin, 结构式见图 1a) 是一种具有内吸性的新烟碱类杀虫剂, 具有胃毒和触杀活性, 通过作用于昆虫神经系统的烟碱乙酰胆碱受体, 使昆虫神经过度兴奋, 导致全身痉挛, 最终麻痹而死, 与传统烟碱类杀虫剂相比具有用量少、毒性低、内吸和渗透作用强的特点^[3]。啉菌酯 (Azoxystrobin, 结构式见图 1b) 是一种新型杀菌剂, 属甲氧基丙烯酸酯类, 作用机制是通过干扰线粒体呼吸作用, 抑制菌丝的形成和生长, 具有广谱, 持效期长、内吸性强、对非靶标生物安全等特性, 是近年来我国广泛应用的新品种杀菌剂, 有着较好的应用前景^[4]。《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2021) 中规定了啉菌酯在马铃薯中的最大残留限量为 0.1 mg/kg, 尚未制定噻虫胺在马铃薯中的最大残留限量^[5]。

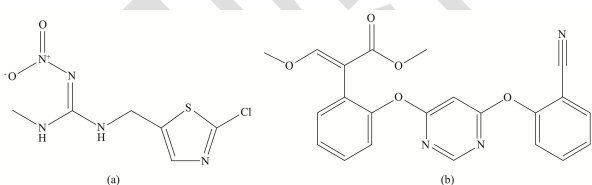


图 1 噻虫胺 (a) 和啉菌酯 (b) 化学结构式

Fig.1 The structural formula of clothianidin (a) and azoxystrobin (b)

由于噻虫胺的广泛使用, 已有对水果^[6,7]、蔬菜^[3,8-18]、粮食作物^[19,20]和茶叶^[21]等基质上噻虫胺的相关研究。针对以上多种基质的前处理方法主要包括乙腈匀浆提取-固相萃取柱净化和乙腈匀浆提取-基质分散萃取, 部分方法操作步骤复杂耗时, 使得样本通量小, 不适用于大量样本的检测。而且这些研究主要集

中于方法和残留行为, 对其膳食风险评估的研究较少, 未能全面的评估农药残留对人体健康的影响。目前啉菌酯的检测方法主要是 QuEChERS 结合高效液相色谱法 (HPLC) 或高效液相色谱-串联质谱法 (HPLC-MS/MS), 涉及基质有马铃薯^[22]、洋葱^[23]、大豆^[24]、草莓^[25]、花生^[26]、人参^[27]、香蕉^[28]等, 也有部分研究者对啉菌酯在金银花^[29]和甜菜根^[30]等作物中的膳食风险进行研究。关于噻虫胺和啉菌酯的同时检测, 仅有一篇研究报道了马晨等人建立了噻虫胺和啉菌酯在内的 45 种农药在芒果上同时检测的方法^[31]。综上所述, 目前适合于噻虫胺、啉菌酯的残留检测方法主要是 QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法, 其优势在于能够简便快速的对复杂基质中的痕量化合物进行准确地定性定量, 但目前尚未见利用 QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法对马铃薯中的噻虫胺和啉菌酯进行同时检测的报道, 且未见通过 12 地残留试验结果对噻虫胺和啉菌酯在马铃薯中的膳食风险进行评估的相关研究。

本研究依据《农作物中农药残留试验准则》^[32]在中国 12 地开展了 2%噻虫胺·啉菌酯颗粒剂在马铃薯上施用的田间规范残留试验, 利用 QuEChERS 结合 HPLC-MS/MS 法对噻虫胺和啉菌酯在马铃薯上的残留量进行分析, 并结合田间残留试验结果、膳食结构和毒理学数据进行了噻虫胺和啉菌酯的膳食风险评估, 为 2%噻虫胺·啉菌酯颗粒剂在马铃薯生产中的科学使用和噻虫胺在马铃薯上的最大残留限量制定提供理论依据和数据支持。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

Agilent 1260HPLC-6420 MS/MS 液相色谱-三重四极杆串联质谱仪, 美国 Agilent 公司; FA2504 型电子天平 (0.0001 g)、MP2002 型电子天平 (0.01 g), 恒平科学仪器; QL-861 型涡旋振荡器, 其林贝尔仪器; TG16B 型离心机, 湖南凯达科学仪器。

w=2%噻虫胺·啉菌酯颗粒剂 (w=噻虫胺 1%, w=啉菌酯 1%) 由河南瀚斯作物保护有限公司提供; 纯度为 99.7%的噻虫胺购于上海源叶生物科技有限公司; 纯度 99.0%的啉菌酯标准品购于北京勤诚亦信科技开发有限公司; 分析纯乙腈购自天津市津科精细化工研究所; 色谱纯乙腈购自迈瑞达科技有限公司; 色

谱纯甲酸购自北京迪马科技有限公司; N-丙基乙二胺 (PSA) 购于天津博纳艾杰尔科技有限公司; 氯化钠和无水硫酸镁购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 田间试验

w=2%噻虫胺·啉菌酯颗粒剂在马铃薯上的残留试验于 2020 年在内蒙古乌兰察布、甘肃定西、山西晋中、宁夏银川、北京、山东莱阳、安徽宿州、湖南长沙、广西南宁、贵州贵阳、重庆万州和广东肇庆 12 地开展。依据 NY/T 788-2018《农作物中农药残留试验准则》在每个试验地设置两个小区, 分别作为试验小区和对照小区, 每个小区面积为 50 m², 两个小区间设置隔离区。w=2%噻虫胺·啉菌酯颗粒剂用于防治马铃薯黑痣病和蚜蟊, 施药剂量为 900 g a.i./ha, 在马铃薯播种或移栽前施药 1 次, 施药方法为沟施。施药时, 先在试验地边开沟, 将称取的制剂倒在小盆中, 戴上一次性手套, 将制剂均匀的撒在沟内, 覆土后再播种马铃薯。收获期采集马铃薯样品。随机在每个试验小区从不少于 6 株上至少采集 12 个大的块茎或 24 个小的块茎, 采集 2 份样本各 1 kg, 装入样本容器中包扎妥当。可在田间进行简单处理。距小区周边 0.5 m 范围内不采样。采用四分法缩分马铃薯样本, 去除块茎顶部, 然后将每份马铃薯样本切成 1 cm 以下的小块, 四分法分取 100 g 样本两份, 分别装入封口样本容器中, 贴

表 1 噻虫胺和啉菌酯质谱检测条件

Table 1 Mass spectrometry parameters for clothianidin and azoxystrobin

化合物	保留时间/min	定量离子	定性离子	碎裂电压/V	碰撞能量/eV
噻虫胺	0.48	250→169	250→132	72	169/10
			250→169		132/10
啉菌酯	1.06	404.2→372.2	404.2→344.2	130	372.2/15
			404.2→372.2		344.2/35

1.3.3 标准溶液配制及标准曲线绘制

称取 25.0 mg 噻虫胺标准品, 用乙腈溶解并定容至 25 mL, 配成质量浓度为 997.00 mg/L 的标准储备液; 称取 13.2 mg 啉菌酯标准品, 用乙腈溶解并定容至 50 mL, 配成质量浓度为 261.36 mg/L 的标准储备液。取适量的噻虫胺和啉菌酯标准储备液用乙腈配制混合标准溶液, 放置于 4 °C, 用于后续试验。

分别用提取的马铃薯空白基质溶液和乙腈配制浓度为 0.005、0.01、0.025、0.01 和 0.5 mg/L 的马铃薯基质匹配标准溶液和溶剂匹配标准溶液。于上述检测条件下进样测定, 分别以噻虫胺和啉菌酯的质量浓度为横坐标 (x), 对应的峰面积为纵坐标 (y), 绘制噻虫胺和啉菌酯基质匹配标准曲线和溶剂匹配标准曲线。

1.3.4 添加回收试验

好标签并分类标记和贮存, 储存于 -20 °C 冷库。

1.3 残留分析方法

1.3.1 样品前处理

将马铃薯样品混匀粉碎, 称取 5 g (精确至 0.01 g) 于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 5 mL 水和 10 mL 乙腈, 涡旋 1 min, 加入 1 g 氯化钠和 4 g 无水硫酸镁, 涡旋 30 s, 3 000 r/min 离心 3 min。取 1.5 mL 上清液转移至预先加有 150 mg MgSO₄ 和 50 mg PSA 的 3 mL 离心管中, 涡旋 30 s, 10 000 r/min 离心 3 min。上清液过 0.22 μm 滤膜后, 保存于进样小瓶中, 待 HPLC-MS/MS 检测。

1.3.2 HPLC-MS/MS 检测条件

色谱条件: 使用 Agilent Poroshell 120 SB-C18 色谱柱 (3.0×50 mm, 2.7 μm), 柱温保持在 30 °C, 进样量 5 μL; 洗脱方式为梯度洗脱, 流动相为乙腈 (A) 和含体积分数为 0.2% 的甲酸水溶液 (B), 梯度洗脱程序为: 0~0.80 min, 50%~90% (A); 0.80~1.00 min, 90% (A); 1.00~1.10 min, 90%~50% (A); 1.10~1.50 min, 50% (A), 流速 0.35 mL/min。

质谱条件: 选用电喷雾离子源 (ESI) 进行正离子扫描, 干燥气流速为 11 L/min, 温度 300 °C, 雾化气压力 45 psi, 毛细管电压 4 000 V。多反应监测模式 (MRM) 下的其他质谱条件见表 1。

在空白马铃薯样品中添加三档浓度的噻虫胺和啉菌酯混合标准溶液, 每个水平重复 5 次, 进行添加回收试验。对添加了标准溶液的样品按照 1.3.1 的方法进行前处理, 使用 HPLC-MS/MS 进行分析检测, 具体方法参照 1.3.2。根据检测结果计算添加回收率及相对标准偏差 (RSD) (n=5)。方法的定量限 (LOQ, mg/kg) 为最低添加浓度, 检出限 (LOD, μg/kg) 是信噪比为 3 时的基质匹配标准溶液浓度。

1.3.5 基质效应

基质效应 (Me) 的计算公式如下:

$$Me = \left(\frac{S_m}{S_s} - 1 \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中:

S_m——基质匹配标准溶液曲线斜率;

S_s ——溶剂标准溶液曲线斜率。

若 $Me > 0$, 说明存在基质增强效应, 反之则存在基质减弱效应^[33]。

1.3.6 样品检测

GB 2763-2021 规定噻虫胺监测定义为噻虫胺, 啮菌酯监测定义为啮菌酯^[5]。按照上述方法对田间收获期采集的马铃薯样品进行检测分析, 明确噻虫胺和啮菌酯在马铃薯上的残留量情况。每批检测样本都设置两个质控样本。马铃薯样本中噻虫胺和啮菌酯的添加浓度为 0.01 mg/kg。质控样品在每批实际样品之前进行检测。

1.4 膳食风险评估

对噻虫胺和啮菌酯进行风险评估, 首先应计算噻虫胺和啮菌酯的国家估算每日摄入量 (NEDI), 计算公式如下:

$$NEDI = \sum (STMR_i \times F_i) \quad (2)$$

式中:

NEDI——国家估算每日摄入量, mg;

STMR_i——噻虫胺和啮菌酯在马铃薯和中国已登记的其他作物中的规范残留试验中值, mg/kg; 对于没有残留试验中值的登记作物, 残留试验中值取相应的 MRL 值, 若中国没有相应的 MRL 值, 则取美国或欧盟等制定的 MRL 值;

F_i ——中国一般人群某类食品的人均消费量, kg。

用风险商 (RQ) 表示噻虫胺和啮菌酯的膳食摄入风险, 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^[34]。

表 3 噻虫胺和啮菌酯在马铃薯中的基质匹配标准曲线、溶剂匹配标准曲线、定量限、检出限及基质效应

Table 3 Matrix-matched linear equation, regression equation of standard solution, LOQ, LOD and matrix effects of clothianidin and azoxystrobin in potato

化合物	基质匹配标准曲线/ 溶剂匹配标准曲线	R ²	定量限 LOQ/(mg/kg)	检出限 LOD/(μg/kg)	基质效应 ME/%
噻虫胺	$y=12\ 123.11x+7.280\ 3/$	1.000 0	0.01	0.065	-19.21
	$y=15\ 005.80x+46.72$	0.999 8			
啮菌酯	$y=4\ 023\ 801.97x+29\ 535.13/$	0.997 2	0.008	0.008	8.69
	$y=3\ 701\ 989.29x+30\ 297.4$	0.998 7			

在空白马铃薯样品中添加三档浓度的噻虫胺和啮菌酯混合标准溶液, 按上述条件分析检测, 添加回收试验结果 (表 2) 表明: 噻虫胺在马铃薯中的平均回收率在 91.76%~96.31%之间, $RSD \leq 7.42\%$; 啮菌酯在马铃薯中的平均回收率在 91.76%~98.13%之间, $RSD \leq 7.63\%$ 。基质标准匹配曲线的结果 (表 3) 表明: 噻虫胺和啮菌酯在 0.005~0.5 mg/L 范围内, 马铃薯基质匹配标准溶液的质量浓度与其响应值间均呈良好的

计算公式如下:

$$RQ = \frac{NEDI}{ADI \times bw} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

ADI——噻虫胺和啮菌酯的每日允许摄入量, mg/kg bw;

bw——中国消费者的平均体重 (63 kg)。

2 结果与讨论

2.1 方法验证

《农作物中农药残留试验准则》^[32]规定, 如果已制定相关 MRL, 添加水平应包括 MRL 值和检测方法定量限, 因此噻虫胺的添加水平为 0.01、0.2 和 1 mg/kg。如果未制定 MRL, 添加水平应包括定量限和高于 10 倍定量限的浓度, 因此啮菌酯的添加水平为 0.01、0.1 和 0.5 mg/kg。

表 2 噻虫胺和啮菌酯在马铃薯中的平均添加回收率和相对标准偏差 (n=5)

Table 2 The average recoveries and RSDs of clothianidin and azoxystrobin in potato (n=5)

化合物	添加水平 (mg/kg)	平均 回收率/%	相对标准 偏差 RSD/%
噻虫胺	0.01	96.31	5.11
	0.2	91.47	3.66
	1	94.04	7.42
啮菌酯	0.01	91.76	4.16
	0.1	98.13	6.62
	0.5	93.39	7.63

线性关系, 线性相关系数 $R^2 \geq 0.9972$ 。在上述仪器条件下, 噻虫胺和啮菌酯在马铃薯基质中的定量限均为 0.01 mg/kg, 检出限均低于 0.065 μg/kg。噻虫胺在马铃薯中表现为基质减弱效应, 啮菌酯在马铃薯中均表现为基质增强效应, 因此采用基质匹配标准曲线定量来消除基质效应造成的影响。综上所述, 所建立的检测方法在线性度、准确度、精密度和灵敏度上都能满足《农作物中农药残留试验准则》中的规定。对比前

人的研究,本文建立的检测方法前处理步骤简单,节省时间和成本,样本通量大,更适合大量样本的检测。较其他研究者建立的马铃薯中噻虫胺的检测方法(回收率 74.6%~90.6%)^[10],回收率有明显提高。并且增加了对基质效应的评价,通过基质匹配标准曲线定量来消除基质效应造成的影响。因此,本研究建立的方法适于噻虫胺和啞菌酯在马铃薯中的残留分析研究。

每批检测样本都设置两个质控样本。马铃薯样本中噻虫胺和啞菌酯的添加浓度为 0.01 mg/kg,质控样本添加回收率在 92.41%~97.08%之间, RSD≤0.74%,满足《农作物中农药残留试验准则》(NY/T 788-2018)中规定的添加回收率的要求,说明该检测方法稳定可靠,保证了田间试验样品检测的结果的可靠性。

2.2 最终残留量

表4 噻虫胺和啞菌酯在 12 地马铃薯样品中的最终残留量($n=2$)

试验点	采收间隔期/d	最终残留量/(mg/kg)			
		噻虫胺		啞菌酯	
		1	2	1	2
内蒙古	114	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
甘肃	148	0.057	0.047	<0.01	<0.01
山西	88	0.11	0.028	<0.01	<0.01
宁夏	106	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
北京	69	0.16	0.17	<0.01	<0.01
山东	58	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
安徽	77	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
湖南	119	0.036	0.063	<0.01	<0.01
广西	119	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
贵州	104	0.085	0.072	0.033	0.074
重庆	86	0.018	0.013	<0.01	<0.01
广东	102	0.044	0.061	<0.01	<0.01
残留中值 STMR/(mg/kg)		0.023		0.01	
最高残留值 HR/(mg/kg)		0.17		0.074	

$w=2\%$ 噻虫胺·啞菌酯颗粒剂施药剂量为 900 g a.i./ha,在马铃薯播种或移栽前施药 1 次,施药方法为沟施。12 个试验点的噻虫胺和啞菌酯最终残留结果见表 4。在收获期采集的马铃薯样品中,噻虫胺的残留量均≤0.17 mg/kg,啞菌酯的残留量均≤0.074 mg/kg。由于噻虫胺和啞菌酯具有内吸性,施药后会被快速吸收至马铃薯植株之中,所以即使在播种或移栽时期进行沟施,收获期的马铃薯块茎中仍能检测到少量的噻虫胺和啞菌酯残留。对比其他研究者的研究结果,朱峰等^[15]研究了收获期时贵州和黑龙江的马铃薯中噻

虫胺的含量,最终残留试验结果显示,由于较强的内吸性,采用土壤施药后噻虫胺被吸收至马铃薯植株的其它部分,而马铃薯中累积的噻虫胺较少,含量均小于 0.076 mg/kg;杨阳等人^[22]对定西市马铃薯块茎和土壤中啞菌酯的残留进行了测定,结果表明,啞菌酯在马铃薯块茎中的残留量为 0.044 mg/kg。可以看出,与本研所得结果类似:由于噻虫胺和啞菌酯的内吸性,在马铃薯中均可检测到两种农药的残留。

我国尚未制定马铃薯中噻虫胺的最大残留限量,欧盟、美国、韩国和日本制定马铃薯中噻虫胺的最大残留限量分别为:0.03、1.5、0.1 和 0.3 mg/kg^[35]。与之比较可见,噻虫胺的残留量小于美国和日本制定的相应最大残留限量。中国制定马铃薯中啞菌酯的最大残留限量为 0.1 mg/kg^[5],啞菌酯的残留量小于中国制定的相应最大残留限量。

2.3 膳食风险评估

JMPR (2014) 规定噻虫胺评估定义为噻虫胺^[35], JMPR (2017) 报告规定啞菌酯评估定义为啞菌酯^[36],所以针对噻虫胺和啞菌酯分别进行了慢性膳食风险评估。噻虫胺和啞菌酯在我国使用范围广,在水稻、小麦、玉米等多种作物均有登记。将登记作物进行膳食分类,结合我国居民膳食消费量,利用公式(2)估算该农药的国家估算每日摄入量(NEDI)。其中,马铃薯所在的薯类的 STMR 分别采用收获期的马铃薯样品中噻虫胺和啞菌酯的残留中值 0.023 和 0.01 mg/kg。对于没有残留试验中值的登记作物,按风险最大化的原则取相应的 MRL 值代替残留试验中值,确保风险评估的可靠性。选择 MRL 遵循的优先顺序为:中国>食品法典委员会(CAC)>美国>欧盟>澳大利亚>韩国>日本^[34]。结果汇总于表 5。

GB 2763-2021 规定噻虫胺的 ADI 值为 0.1 mg/kg (以体质量计),啞菌酯的 ADI 值为 0.2 mg/kg (以体质量计)^[5]。利用公式(3)将 NEDI 与每日允许摄入量(ADI)进行比较。噻虫胺和啞菌酯的国家估算每日摄入量分别为 0.271 8 mg 和 2.625 6 mg,所有登记作物中的风险商 RQ 值分别为 4.31%和 20.83%,均低于 100%。结果表明,2%噻虫胺·啞菌酯颗粒剂以 900 g a.i./ha 的施药剂量,在马铃薯播种或移栽前沟施 1 次,收获期马铃薯中噻虫胺和啞菌酯的残留对我国一般人群的健康风险处于可接受的水平。

目前尚未见马铃薯中噻虫胺和啞菌酯的膳食风险评估,但有研究者对芦笋^[12]、苦瓜^[13]、甘蓝^[14,18]和小麦^[20]中的噻虫胺进行了膳食风险评估研究,也有研究者评估了小麦^[4]和金银花^[29]中啞菌酯的膳食风险,得出的

结论均表明噻虫胺和啉菌酯的残留,不会对一般人群健康产生不可接受的风险,与本研究所得结论一致。

表5 噻虫胺和啉菌酯的膳食风险评估

Table 5 Dietary risk assessment of clothianidin and azoxystrobin

化合物	登记作物	食物种类	膳食量/(kg/d)	参考限量或 残留中值/(mg/kg)	来源	国家估算每日 摄入量 NEDI/mg	风险商 RQ/%
噻虫胺	水稻	米及其制品	0.239 9	0.5	中国	0.2718	4.31
	小麦	面及其制品	0.138 5	0.02	中国		
	玉米	其它谷类	0.023 3	0.02	中国		
	马铃薯	薯类	0.049 5	0.023	残留中值		
	番茄	深色蔬菜	0.091 5	1	中国		
	甘蓝	浅色蔬菜	0.183 7	0.2	中国		
	梨	水果	0.045 7	0.4	中国		
	花生	植物油	0.032 7	0.02	中国		
	甘蔗	糖、淀粉	0.004 4	0.05	中国		
大蒜	酱油	0.009	0.01	欧盟			
啉菌酯	水稻	米及其制品	0.239 9	1	中国	2.6256	20.83
	小麦	面及其制品	0.138 5	0.5	中国		
	玉米	其它谷类	0.023 3	0.02	中国		
	马铃薯	薯类	0.049 5	0.01	残留中值		
	大豆	干豆类及其制品	0.016	0.5	中国		
	油菜	深色蔬菜	0.091 5	10	中国		
	甘蓝	浅色蔬菜	0.183 7	5	中国		
	草莓	水果	0.045 7	10	中国		
	花生	植物油	0.032 7	0.5	中国		
	甘蔗	糖、淀粉	0.004 4	0.05	CAC		
	姜	酱油	0.009	0.05	中国		

3 结论

运用 QuEChES 结合 HPLC-MS/MS 建立了同时检测马铃薯中噻虫胺和啉菌酯的残留量的方法。依照《农作物中农药残留试验准则》(NY/T 788-2018) 进行方法验证,该方法的线性度、准确度、精密度和灵敏度均能满足要求,适用于马铃薯中噻虫胺和啉菌酯的残留检测。

通过 2020 年在全国 12 个试验地进行马铃薯田间规范残留试验,在收获期采集的马铃薯样品中,噻虫胺的残留量均 ≤0.17 mg/kg,啉菌酯的残留量均 ≤0.074 mg/kg。我国尚未制定马铃薯中噻虫胺的 MRL 值,啉菌酯的残留量小于中国制定的相应 MRL 值。

对噻虫胺和啉菌酯分别进行了膳食风险评估,结果显示,噻虫胺和啉菌酯的国家估算每日摄入量分别为 0.271 8 mg 和 2.625 6 mg,其风险商分别为 4.31% 和 20.83%,说明对我国一般人群的健康产生的风险处于可接受的范围。参照以上数据,结合马铃薯的生长特点和消费习惯,推荐在马铃薯播种或移栽前使用 2%

噻虫胺·啉菌酯颗粒剂,施药剂量为 900 g a.i./ha,施药 1 次,施药方法为沟施。

本研究建立了噻虫胺和啉菌酯同时检测的方法,丰富了噻虫胺和啉菌酯在马铃薯中的最终残留量数据和膳食风险评估数据,为 2% 噻虫胺·啉菌酯颗粒剂在马铃薯田间的安全使用以及噻虫胺在马铃薯中 MRL 值的制定提供理论依据和数据支持。

参考文献

- [1] 徐进,朱杰华,杨艳丽,等.中国马铃薯病虫害发生情况与农药使用现状[J].中国农业科学,2019,52:2800-2808
- [2] 樊龙飞,李明,李荣玉,等.水稻和土壤中噻虫胺、啉菌酯残留量高效液相色谱分析[J].江苏农业科学,2015,43(1):287-288
- [3] 马新刚,张爱娟,梁林,等.超高效液相色谱质谱联用检测噻虫胺在甘蓝中的残留[J].山东化工,2020,49(5):110-112
- [4] 李瑞娟,刘同金,崔淑华,等.小麦中啉菌酯残留及膳食摄入风险评估[J].麦类作物学报,2017,37:978-984
- [5] GB 2763-2021,食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S]

- [6] 陈玲,龚道新,王寒,等.吡蚜酮与噻虫胺在柑橘和土壤中的残留分析[J].农药,2019,58(6):448-450
- [7] 兰丰,柳璇,李晓亮,等.噻虫胺在梨中的残留及消解动态[J].农药学报,2018,20(6):814-818
- [8] CHEN Li, LI Fugeng, JIA Chunhong, et al. Determination of thiamethoxam and its metabolite clothianidin residue and dissipation in cowpea by QuEChERS combining with ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(7): 8844-8852
- [9] 贺敏,贾春虹,王东,等.25%噻虫嗪水分散粒剂在青葱和大葱上的残留与安全性评价[J].食品安全质量检测学报,2021,12(2):609-615
- [10] 杨晋青,俞所银,葛宇.QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定南瓜中噻虫胺和氟啶虫胺腈的残留量[J].现代食品科技,2021,37(9):319-324
- [11] 何宗哲,张旭,孟鸽,等.噻虫嗪在油菜田中的残留规律及风险评估[J].现代农药,2021,20(4):34-39
- [12] 张爱娟,卞艳丽,冯义志,等.虫螨腈和噻虫嗪在芦笋中的残留消解及膳食摄入风险评估[J].农药,2021,60(9):654-658
- [13] 朱富伟,叶倩,黄玉芬,等.噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在苦瓜上的残留及膳食风险评估[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2020,48(10):92-98
- [14] 陈曼乐,陈秋月,杨丽华,等.联苯菊酯·噻虫胺在甘蓝上的残留及膳食风险评估[J].湖南农业科学,2020,10:92-97
- [15] 朱峰,曾雪,陈明贵,等.噻虫胺在马铃薯上的残留及消解动态研究[J].现代农药,2019,18(4):45-47
- [16] 朱卫芳,马琳,陈建波,等.超高效液相色谱-质谱串联法测定双孢菇中噻虫嗪及其代谢物噻虫胺残留量[J].现代农药,2019,18(2):35-37
- [17] Kumar N, Srivastava A, Ss C, et al. Studies on dissipation of thiamethoxam insecticide; in two different soils and its residue in potato crop [J]. Plant, Soil and Environment, 2014, 60(7): 332-335
- [18] LI Kailong, CHEN Wuying, ZHANG Min, et al. Monitoring residue levels and dietary risk assessment of thiamethoxam and its metabolite clothianidin for Chinese consumption of Chinese kale [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102(1): 417-424
- [19] 刘佳悦,徐军,张云慧,等.噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在麦叶和麦穗中的痕量检测方法及其应用[J].农药学报,2022,24(1):133-141
- [20] 吕莹,齐艳丽,任鹏程,等.联苯菊酯、噻虫嗪及其代谢物噻虫胺在小麦上的残留及膳食风险评估[J].农药学报,2021,23(2):366-372
- [21] Zhang J, Zhao Z, Wang L, et al. Two-dimensional UV absorption correlation spectroscopy as a method for the detection of thiamethoxam residue in tea [J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2015, 82(2): 311-315
- [22] 杨阳,解钧,吴迟,等.定西市马铃薯块茎和土壤中3种农药的残留分析[J].甘肃农业科技,2020,10:40-44
- [23] 李春勇,金静,王霞,等.啞菌酯在洋葱中的残留量及消解动态分析[J].现代农药,2021,20:38-41
- [24] 周启圳,何翎,刘丰茂,等.啞菌酯和丙环唑在大豆上残留分布及降解动态研究[J/OL].农业资源与环境学报,2021:1-12. DOI: 10.13254/j.jare.2021.0614
- [25] Abdelsalam Shokr S, Malhat F, Saber E, et al. Dynamic distribution of azoxystrobin residues in strawberry (*Fragaria x ananassa* Duchesne) using liquid chromatography tandem mass spectrometry: Putative evaluation of dietary intake [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2021, 101(15): 2479-2490
- [26] HOU Fan, TENG Peipei, LIU Fengmao, et al. Tebuconazole and azoxystrobin residue behaviors and distribution in field and cooked peanut [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(22): 4484-4492
- [27] HOU Zhiguang, WANG Xiumei, ZHAO Xiaofeng, et al. Dissipation rates and residues of fungicide azoxystrobin in ginseng and soil at two different cultivated regions in China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, 188(7): 440
- [28] HUAN Zhibo, XU Zhi, LV Daizhu, et al. Dissipation and residues of difenoconazole and azoxystrobin in bananas and soil in two agro-climatic zones of China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2013, 91(6): 734-738
- [29] 杨志富,欧晓明,李建明,等.苯醚甲环唑和啞菌酯在金银花中的残留消解及安全性评价[J].农药,2021,60:601-605
- [30] 李春勇,王霞,金静,等.啞菌酯在甜菜根上的残留行为及膳食摄入风险评估[J].农产品质量与安全,2020,4:74-79
- [31] 马晨,张群,刘春华,等.海南芒果中农药多残留分析[J].农药学报,2021,23(3):552-560
- [32] NY/T 788-2018,中华人民共和国农业行业标准:农作物中农药残留试验准则[S]
- [33] 颜李秀,黎良菊.基质效应在农药残留检测中的影响[J].乡村科技,2020,11(26):108-111
- [34] 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所.农产品质量安全风险评估-原理、方法和应用[M].北京:中国标准出版社,2007
- [35] FAO. 2014 Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues in Food (JMPR) [R]. 2014

[36] FAO. 2017 Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues in

Food (JMPR) [R]. 2017

现代食品科技