

◆ 残留与环境 ◆

灭蝇胺在莴笋和油麦菜中残留消解及膳食风险评估

冯义志¹, 潘金菊¹, 李瑞娟², 王晓玉¹, 齐晓雪¹, 刘同金², 于建垒^{2*}, 梁林^{1*}, 左伯军¹

(1. 山东省农药科学研究院山东省化学农药重点实验室, 济南 250033; 2. 山东省农业科学院植物保护研究所, 济南 250100)

摘要: 本文建立了以QuEChERS为前处理, 利用液质联用质谱检测莴笋和油麦菜中灭蝇胺残留的分析方法。在0.05~20 mg/kg添加水平下, 灭蝇胺在莴笋和油麦菜中的平均回收率为90%~104%, 相对标准偏差为1%~11%。应用该方法对莴笋和油麦菜中灭蝇胺的残留量进行了研究, 试验结果表明, 灭蝇胺在山东和浙江两地莴笋和油麦菜中半衰期为分别为6.9~7.7 d和6.1~9.6 d。按照有效成分168.75 g/hm²和253.125 g/hm²的用量, 喷雾施药2~3次, 施药间隔7 d, 距末次施药后间隔3 d采样, 测得莴笋叶、莴笋茎和油麦菜中灭蝇胺的残留中值分别为3.92、0.187、4.67 mg/kg。以此为基础对灭蝇胺进行长期膳食摄入风险评估。结果表明, 灭蝇胺在所有登记作物中的总膳食摄入风险商为0.162, 膳食风险在可接受范围。

关键词: 灭蝇胺; 莴笋; 油麦菜; 消解; 风险评估

中图分类号: S 481.8 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2020.03.000

Residue Dissipation and Dietary Risk Assessment of Cyromazine in Celtuce and Cos lettuce

FENG Yizhi¹, PAN Jinju¹, LI Ruijuan², WANG Xiaoyu¹, QI Xiaoxue¹, LIU Tongjin², YU Jianlei^{2*}, LIANG Lin^{1*}, ZUO Bojun¹

(1. Key Laboratory for Chemical Pesticide of Shandong Province, Shandong Academy of Pesticide Sciences, Jinan 250033, China; 2. Institute of Plant Protection, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China)

Abstract: An analytical method for the determination of cyromazine residues in celtuce and cos lettuce was established using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) after QuEChERS extraction. The recovery rates of cyromazine in celtuce and cos lettuce ranged from 90% to 104%. The relative standard deviations (RSDs) ranged from 1% to 11%. The method was applied to determine the residues of cyromazine in celtuce and cos lettuce. The half-lives of cyromazine in celtuce and cos lettuce were 6.9-7.7 d and 6.1-9.6 d. The ultimate residues of cyromazine in celtuce and cos lettuce were determined after the application at effective dosage of 168.75 g/hm² and 253.125 g/hm² for 2-3 times usage with application frequency of 7 d, in celtuce and cos lettuce 3 d after treatment. The median residue levels were 3.92 mg/kg, 0.187 mg/kg, 4.67 mg/kg, in celtuce, celtuce stem and cos lettuce, respectively. The total risk quotient (RQ) values for cyromazine in all registered crops were 0.162, which were lower than RQ=1. Based on this analysis, dietary risk of cyromazine is within acceptable levels.

Key words: cyromazine; celtuce; cos lettuce; dissipation; dietary risk assessment

灭蝇胺(cyromazine)(图1),又名环丙氨嗪,是一种选择性昆虫生长调节剂,具有内吸传导作用,对双翅目昆虫的卵及幼虫有特殊生物活性,可使幼虫在形态上发生畸变,不能正常化蛹。目前,主要用

收稿日期:2020-03-26

基金项目:农业农村部农业行业标准制定与修订项目(14192019);山东省农业科学院农业科技创新工程(CXGC2018E19)

作者简介:冯义志(1985—),男,山东潍坊人,硕士,工程师,主要从事农药残留分析研究。E-mail:1984fengyizhi@163.com

共同第一作者:潘金菊(1979—),女,山东济南人,硕士,高级工程师,主要从事农药残留分析研究。E-mail:panjinju2008@163.com

通信作者:梁林(1985—),男,山东淄博人,硕士,高级工程师,主要从事农药残留分析研究。E-mail:ll19851985@163.com

共同通信作者:于建垒(1964—),男,山东海阳人,本科,研究员,主要从事农药残留分析、农药安全使用研究。E-mail:jilyu2010@163.com

于防治黄瓜、菜豆、姜、韭菜、食用菌和花卉上的双翅目害虫,也可用于控制动物厩舍内的苍蝇^[1-2]。毒理学研究^[3-4]表明,灭蝇胺可导致老鼠乳腺癌的发生,进一步研究发现其与其他产生乳腺肿瘤的类似物在结构上有一些相似之处。因此,灭蝇胺被美国环境保护署(EPA)列为C类致癌物(潜在致癌物)。为保证食品安全,许多国家和组织已先后制定了灭蝇胺在农产品中的最大残留限量(MRL)标准^[5-7]。我国GB 2763—2019《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》^[8]已经制定了灭蝇胺在黄瓜、葱等农产品中20余项限量标准。

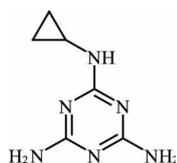


图1 灭蝇胺化学结构式

目前,有关灭蝇胺在农作物中的残留消解及其膳食风险评估研究较少。张锋锋等^[9]研究了灭蝇胺在菜豆上的残留及消解规律,结果表明灭蝇胺在菜豆中消解较快,半衰期为3.2~6.1 d,推荐剂量下使用,安全间隔期为7 d。陈丽萍^[9]研究表明灭蝇胺在菜用大豆上的半衰期为5.6~6.1 d,在末次施药后15 d,菜用大豆最终残留量低于我国规定的豆类的MRL值(0.5 mg/kg)要求。毛江胜等^[10]对灭蝇胺在韭菜中的残留量进行了检测并对灭蝇胺在韭菜中的膳食风险进行了评估。Zhao等^[11]采用液质联用测定了双孢菇中灭蝇胺的残留量并进行了膳食风险评估,结果表明虽然灭蝇胺在双孢菇培养基中降解较慢(半衰期为38.5~53.3 d),但膳食风险结果表明双孢菇中灭蝇胺残留量不会对人体健康产生影响。魏茂琼等^[12]研究了两种浓度的灭蝇胺在平菇培养料中的消解动态规律,结果表明灭蝇胺在培养料中的消解半衰期为22.5~24.2 d。蔡春平等^[13]研究表明灭蝇胺在银耳中的降解半衰期为5.6 d,银耳采收时灭蝇胺的残留量符合日本肯定列表制度要求。

目前,中国正在开展灭蝇胺在莴笋和油麦菜中的限量制定工作,而有关灭蝇胺在莴笋和油麦菜中的残留消解及对我国居民的膳食风险研究均未报道。本研究通过1年两地的田间试验,研究了灭蝇胺在莴笋和油麦菜中的残留消解及残留量,结合灭蝇胺在我国登记情况和我国居民的人均膳食结构,对普通人群的膳食风险进行了评估。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

99.2%灭蝇胺标准品,德国Dr. Ehrenstorfer公司;氯化钠(分析纯)、乙酸铵(分析纯)、甲酸(色谱纯),国药集团化学试剂有限公司;乙腈(色谱纯),美国赛默飞世尔科技公司;C₁₈填料(40~60 μm),天津博纳艾杰尔科技有限公司;有机滤器(0.22 μm),美瑞泰克科技有限公司;纯净水,广州屈臣氏食品饮料有限公司。

1.2 仪器

LCMS-8030高效液相色谱串联质谱仪,日本岛津公司;MTV-100多管漩涡混合仪,杭州奥盛仪器有限公司;Sorvall ST16台式通风型离心机,美国Thermo Fisher公司;艾柯Exceed-Cd-08实验室超纯水机,成都唐氏康宁科技发展有限公司;AL204电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.3 分析方法

LCMS-8030液相色谱质谱联用仪;色谱柱:ACCL RSLCPA2色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 2.2 μm);样品室温度:15℃;进样体积:2 μL;流动相:0.1%甲酸水溶液+乙腈(体积比95:5);流速:0.4 mL/min;质谱条件:电喷雾离子源(ESD);加热块温度:400℃;干燥气温度:250℃;干燥气流量:15 L/min;雾化气流量:3 L/min;反应气(Ar)压力:230 kPa;采集方式:多反应监测模式;灭蝇胺母离子:167.10 m/z;子离子:125.10 m/z(定量)、108.10 m/z(定性),碰撞能量20 eV。

1.4 田间试验设计

按照NY/T 788—2004《农药残留试验准则》^[14]和《农药登记残留田间试验标准操作规程》^[15]要求设试验小区,小区面积30 m²,重复3次,随机排列,小区间设保护带,另设对照小区。50%灭蝇胺可溶性粉剂在莴笋和油麦菜上防治斑潜蝇的推荐使用剂量为112.50~168.75 g/hm²,在斑潜蝇发生初期使用,施药1~2次。

1.4.1 消解动态试验

在消解动态试验中,按有效成分253.125 g/hm²(推荐最高剂量的1.5倍)的用量施药于作物生长期,喷雾1次。分别于施药后当天,1、3、5、7、10、14、21 d采集莴笋和油麦菜样品。在试验小区内用随机的方式采样,每次在每小区选择10个以上采样点采集2 kg以上生长正常的莴笋和油麦菜样品(所有地上部分),去除明显腐坏、萎蔫、枯老部分的茎叶,装入样本容

器中包扎妥当。将田间采集的样本用不锈钢刀切成1~2 cm大小的碎块,并于不锈钢盆中充分混匀。用四分法缩分样品,分取两份150 g的样品,分别装入封口袋中,并贴好标签,放入-20℃低温冰柜中贮存。

1.4.2 最终残留试验

设2个施药剂量:低剂量按有效成分为168.75 g/hm²(推荐最高剂量)的用量,高剂量按有效成分为253.125 g/hm²(推荐最高剂量的1.5倍)的用量,各设2次和3次施药,施药间隔7 d。末次施药后间隔3、5、7 d采集莴笋(莴笋叶、莴笋茎)和油麦菜样品。样品采集及制备同动态样品。

1.5 样品处理

将样品用食品调理仪进行粉碎,准确称取样品10.0 g至50 mL具塞塑料离心管内,加入10 mL乙酸铵-乙腈(体积比1:4)混合溶液,2 500 r/min涡旋5 min,4 000 r/min离心5 min,取全部上清液转移至容量瓶中;再加入7 mL乙酸铵-乙腈(体积比1:4)混合溶液,重复上述操作,再次收集全部上清液至容量瓶中,并用乙酸铵-乙腈(体积比1:4)混合溶液定容至25 mL,摇匀;静置后,取上清液过0.22 μm有机系滤膜,待检测。

1.6 风险评估

膳食暴露和风险评估采用以下公式计算:

$$NEDI = \frac{\sum (STMR_i \times F_i)}{bw} \quad (1)$$

$$RQ = \frac{NEDI}{ADI} \times 100\% \quad (2)$$

式中:*NEDI*为国家估算每日摄入量,mg/(kg bw);*F_i*为食物摄入量,kg;*STMR_i*为第*i*类初级食用农产品的;*bw*为中国居民的平均体重,kg;*RQ*为风险商,%;*ADI*为每日允许摄入量,mg/(kg bw)。*RQ*值越高表示接触农药的风险越高;*RQ*>1表示对人类健康的风险不能接受。

1.7 方法验证

取适量灭蝇胺母液,用乙腈稀释配得100 mg/L标准混合溶液。分别用乙腈和莴笋叶、莴笋茎和油麦菜空白基质梯度稀释配得10、1、0.5、0.1、0.02 mg/L,在1.3节色谱条件下进行测定。在空白莴笋叶、莴笋茎中添加0.05、0.2、4、10 mg/kg灭蝇胺标准品;在空白油麦菜中添加0.05、0.2、4、20 mg/kg灭蝇胺标准品,每个质量分数5次平行试验。按1.5节方法进行提取、净化,按1.3节色谱条件进行检测,测定回收率及相对标准偏差。

2 结果和讨论

2.1 提取方法选择

灭蝇胺微溶于水,稍溶于甲醇,属于极性化合物,水溶液呈弱碱性,因此提取溶剂一般都选用极性较强的有机溶剂或缓冲溶液^[6]。本试验比较了甲醇-水、乙腈-水、乙酸-乙腈和乙酸铵-乙腈等不同种类和混合比例的提取溶剂的提取效果,最终选择乙酸铵-乙腈水溶液(体积比1:4)为提取溶剂,回收率和相对标准偏差均能得到预期的结果。

2.2 方法线性范围及基质效应

结果表明(表1),在0.02~10 mg/L范围内,灭蝇胺在乙腈和样品空白基质溶液中定量离子峰面积与进样质量浓度间均呈良好的线性关系,相关系数(*r*)都大于0.998 4。灭蝇胺在莴笋和油麦菜各基质中方法定量限均为0.05 mg/kg。

表1 灭蝇胺的线性方程、相关系数和斜率比

基质	线性方程	相关系数 (<i>r</i>)	斜率比 (<i>k</i>)	定量限/ (mg·kg ⁻¹)
乙腈	$y=241\ 235x+3\ 550$	0.999 2		
莴笋叶	$y=169\ 438x+35\ 416$	0.999 4	0.70	0.05
莴笋茎	$y=214\ 639x+9\ 546$	0.998 4	0.89	0.05
油麦菜	$y=229\ 496x+23\ 641$	0.999 7	0.95	0.05

采用基质标准曲线斜率和溶剂标准曲线斜率之比(*k*)来评价基质效应:当*k*>1.1时为基质增强效应;*k*<0.9为基质减弱效应,而当*k*在0.9~1.1之间时为基质效应不明显^[7]。由表1可知,灭蝇胺在在油麦菜中基质效应不明显,而在莴笋叶和莴笋茎基质中基质效应为基质减弱。为保证方法的通用性和适用性,莴笋叶和茎采用在基质匹配标准溶液校正消除基质效应影响。

2.3 添加回收试验

本试验通过在莴笋和油麦菜中添加灭蝇胺的回收率试验来评断方法的准确度和精密度(表2)。试验结果表明,灭蝇胺在各基质中平均回收率为90%~104%,相对标准偏差为1%~11%,符合SANTE/11813/2017欧盟指导方针要求平均回收率在70%~120%、相对标准偏差小于20%的要求^[8]。

2.4 灭蝇胺在莴笋和油麦菜中的消解试验

图2、图3显示了在田间条件下灭蝇胺在莴笋和油麦菜中的消解曲线。消解试验结果表明(表3),按照有效成分为253.125 g/hm²(推荐最高剂量的1.5

倍)剂量施药,灭蝇胺在山东保护地和浙江露地茼蒿笋中原始沉积量分别为3.89 mg/kg和8.51 mg/kg;在油麦菜中分别为5.57 mg/kg和9.73 mg/kg。两地茼蒿笋和油麦菜中灭蝇胺原始沉积量差异较大。分析原因,可能与施药时不同栽培品种的生长条件及各地

种植习惯有关。灭蝇胺在两地茼蒿笋和油麦菜中半衰期为分别为6.9~7.7 d和6.1~9.6 d,且差异不大。张锋锋等^[2]和陈丽萍等^[9]研究表明,灭蝇胺在菜豆和菜用大豆中半衰期分别为3.2~6.1 d和5.6~6.1 d,与本试验结果相近,说明灭蝇胺在蔬菜中降解较快。

表2 灭蝇胺在茼蒿笋和油麦菜中的添加回收率及相对标准偏差

基质	添加水平/ (mg·kg ⁻¹)	添加回收率/%					平均回收率/ %	RSD值/%
		1	2	3	4	5		
茼蒿笋叶	0.05	108	103	103	107	102	104	3
	0.2	98	111	101	99	95	101	6
	4	97	98	98	96	96	97	1
	10	93	96	96	100	96	96	3
茼蒿笋茎	0.05	102	96	80	106	106	98	11
	0.2	104	103	89	93	103	98	7
	4	99	100	105	103	106	102	3
	0.05	86	89	86	90	101	90	7
油麦菜	0.2	100	96	105	93	101	99	5
	4	100	99	101	102	93	99	4
	20	99	88	102	98	99	97	6

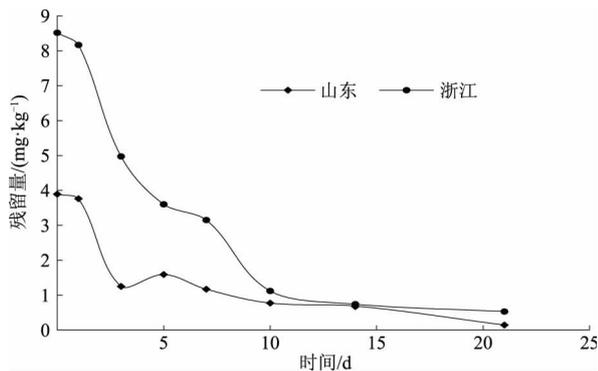


图2 灭蝇胺在山东和浙江两地茼蒿笋中消解曲线

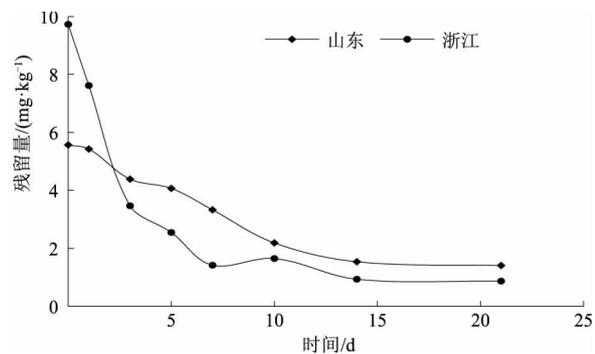


图3 灭蝇胺在山东和浙江两地油麦菜中消解曲线

表3 灭蝇胺在茼蒿笋和油麦菜中消解方程和半衰期

作物	地点	消解方程	相关系数 (r)	半衰期/ d
茼蒿笋	山东(保护地)	$C=2.75 e^{-0.0901t}$	0.873	7.7
	浙江(露地)	$C=6.87 e^{-0.1010t}$	0.955	6.9
油麦菜	山东(保护地)	$C=5.38 e^{-0.0722t}$	0.943	9.6
	浙江(露地)	$C=5.79 e^{-0.1130t}$	0.890	6.1

2.5 灭蝇胺在茼蒿笋和油麦菜中的最终残留量及膳食风险评估

灭蝇胺在茼蒿笋和油麦菜中最终残留量如表4所示,灭蝇胺在茼蒿笋叶和油麦菜菜种残留量较高,而在茼蒿笋茎中残留较少,这可能与叶类蔬菜表面积较大,着药量比较高有关。考虑到茼蒿笋和油麦菜等属于生长较快的蔬菜,本研究根据采收间隔3 d采样品中灭蝇胺残留数据来评估灭蝇胺的长期膳食风险。灭蝇胺在茼蒿笋叶、茼蒿笋茎和油麦菜3 d采收间隔的残留中值分别3.92、0.187、4.67 mg/kg。茼蒿笋和油麦菜同属深色蔬菜,本次评估选用最大的残留中值4.67 mg/kg进行评估。根据中国健康与营养调查总结报告,中国成年人每天所有深色蔬菜的摄入量为0.091 5 kg。参考我国GB2763—2019《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》^[8],灭蝇胺ADI值为0.06 mg/(kg bw)。中国居民的平均体重为63 kg。根据1.6中公式(1)计算普通人群灭蝇胺的国家估算ADI值为0.007 mg/(kg bw)。因此,灭蝇胺的RQ值为0.113,远低于1。基于风险评估最大化原则,本次评估不仅考虑茼蒿笋和油麦菜两种蔬菜,而且对灭蝇胺所有登记作物均进行膳食风险评估。查询中国农药信息网可知^[9],灭蝇胺在中国已登记韭菜、黄瓜、菜豆、姜等4种作物。将所有登记作物进行膳食分类和限量查询后,结果汇总于表5。灭蝇胺在所有登记作物中RQ值为0.162,低于1。因此,灭蝇胺在菜薹中的残留量对我国一般人群健康的影响是在一个可接受的风险水平。

表4 灭蝇胺在莴笋和油麦菜中最终残留量

基质	残留量/(mg·kg ⁻¹)		
	采收间隔3 d	采收间隔5 d	采收间隔7 d
莴笋叶	1.15、1.26、1.33、1.57、2.39、2.76、3.15、3.41、3.41、3.62、3.74、3.85、3.98、4.44、4.8、5.06、5.11、5.17、5.28、6.39、6.43、7.31、7.68、8.59	1.2、1.44、1.63、1.82、2.47、2.59、3.19、3.24、3.5、3.75、4.41、4.6、4.74、4.85、4.89、5.18、5.74、5.92、5.94、6.28、6.33、6.35、6.87、8.06	1.18、1.29、1.76、1.85、1.91、1.94、1.96、2.56、2.76、3.01、3.29、3.38、3.62、3.94、4.06、4.11、4.61、4.62、4.68、5.1、5.44、5.46、6.37、6.87
莴笋茎	<0.05、<0.05、<0.05、<0.05、0.147、0.165、0.167、0.17、0.172、0.179、0.182、0.184、0.19、0.193、0.202、0.233、0.236、0.244、0.246、0.256、0.262、0.279、0.292、0.41	<0.05、<0.05、<0.05、0.055、8、0.151、0.158、0.163、0.173、0.173、0.173、0.202、0.205、0.207、0.207、0.219、0.231、0.233、0.233、0.24、0.269、0.27、0.288、0.311、0.314	<0.05、0.064、4、0.084、8、0.088、8、0.131、0.139、0.143、0.145、0.149、0.149、0.158、0.174、0.182、0.189、0.206、0.21、0.211、0.216、0.223、0.228、0.23、0.233、0.254、0.275
油麦菜	0.112、0.178、0.319、0.515、1.54、2.13、2.39、3.66、3.73、3.86、4.54、4.64、4.7、5.45、5.67、5.96、5.99、6.05、6.33、6.84、7.1、7.4、8.64、9.84	<0.05、0.088、0.355、0.376、1.8、2.63、2.89、3.28、3.31、3.63、3.97、4.06、4.24、4.44、4.47、4.47、4.48、5.13、5.27、5.31、5.8、6.43、7.42、11.8	<0.05、0.080、7、0.066、3、0.109、0.293、1.2、1.35、1.54、1.63、2.02、2.04、2.99、3.08、3.29、3.59、3.61、3.78、4.97、5.45、5.74、5.78、7.45、7.71、10.1

表5 灭蝇胺在所有登记作物中的长期膳食摄入评估

食物种类	膳食量/kg	参考限量或残留中值/(mg·kg ⁻¹)	限量来源	NEDI值/[mg·(kg bw) ⁻¹]	风险商
深色蔬菜	0.091 5	4.67	残留中值	0.007	0.113
浅色蔬菜	0.183 7	1	中国	0.003	0.049
酱油	0.009	0.1	澳大利亚	0.000 01	0.000 2
合计	0.341 9			0.010	0.162

3 结论与讨论

本文建立了灭蝇胺在莴笋和油麦菜中的残留分析方法。方法线性、准确度、精密度均满足残留检测要求。应用此方法对两地莴笋和油麦菜样品中灭蝇胺进行了检测,并对灭蝇胺的膳食风险进行了评估。膳食风险评估结果表明,莴笋和油麦菜中灭蝇胺的残留量不会对我国一般人群健康产生影响。目前,我国GB2763—2019《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》未制定莴笋和油麦菜中灭蝇胺的最大残留限量,其他国家或组织亦未制定灭蝇胺在莴笋和油麦菜中的最大残留限量。本试验结果为我国制定灭蝇胺在莴笋和油麦菜中最大残留限量提供了数据参考。

灭蝇胺在莴笋和油麦菜中的残留消解符合一级动力学方程,其在莴笋和油麦菜中的半衰期为分别为6.9~7.7 d和6.1~9.6 d。鉴于农药在作物中的降解趋势受多种因素影响,降雨、光、热、pH、湿度等物理化学因素都会对农药在植物体内的降解起着重要作用^[20-21],而本试验只进行一年两地的消解试验,结果有一定的局限性,后期需要做更深入研究。

参考文献

- [1] 吴海花,郭艳琼.杀虫剂毒理学[M].北京:中国农业科学技术出版社,2010:203.
- [2] 张锋锋,赵银宝,姜瑞,等.灭蝇胺在菜豆中的消解动态与残留测定[J].宁夏农林科技,2014,55(11):43-45;59.

- [3] HEIKAL T, MOSSA A, MAREI G, et al. Cyromazine and chlorpyrifos induced renal toxicity in rats: the ameliorating effects of green tea extract[J]. Journal of Environmental and Analytical Toxicology, 2012, 2(6): 146.
- [4] LIU J, ZHONG Y, LIU J, et al. An enzyme linked immunosorbent assay for the determination of cyromazine and melamine residues in animal muscle tissues[J]. Food Control, 2010, 21(11): 1482-1487.
- [5] Codex Alimentarius Commission. The Codex Alimentarius International Food Standard[DB/OL]. [2020-03-15]. http://www.fao.org/fao-who-codexa-limentarius/codex-texts/dbs/pestres/pesticide-detail/en/?p_id=169.
- [6] The United States. Electronic Code of Federal Regulations[DB/OL]. [2020-03-15]. https://www.ecfr.gov/cgi-bin/retrieveECFR?gp=1&SID=593ca6951230efcc64a59ea2da8f0e09&ty=HTML&h=L&mc=true&r=SECTION&n=se40.26.180_1414.
- [7] Japan. The Japan Food Chemical Research Foundation[DB/OL]. [2020-03-15]. http://db.ffcr.or.jp/front/pesticide_detail?id=33700.
- [8] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,中华人民共和国国家农业农村部,国家市场监督管理总局.GB 2763-2019国家食品安全标准 食品中农药最大残留限量[S].北京:中国农业出版社,2019.
- [9] 陈丽萍.灭蝇胺在菜用大豆上的残留消解动态及安全性评价[J].中国农学通报,2016,32(13):172-176.
- [10] 毛江胜,李慧冬,陈子雷,等.噻虫胺和灭蝇胺在韭菜中的消解动态及初步膳食风险评估[J].山东农业科学,2019,51(3):118-123.
- [11] ZHAO Z Y, CHEN L, BAI B, et al. Liquid chromatography-mass spectrometry method for evaluating the dissipation dynamics of cyromazine and its metabolite in Agaricus bisporus and dietary risk (下转第38页)

数据进行拟合,拟合曲线见图3。由图3可知,人工光源氙灯及黑暗对照处理中,大黄素甲醚的降解均符合一级动力学方程,其光解动态方程为 $C_t=2.8364e^{-0.0341t}$,相关系数 $R^2=0.9237$,由此得到土壤表面光照条件下降解半衰期为20.33 d。黑暗条件下,其动态方程为 $C_t=3.6645e^{-0.0249t}$,相关系数 $R^2=0.8824$,得到黑暗条件下降解半衰期为27.84 d。

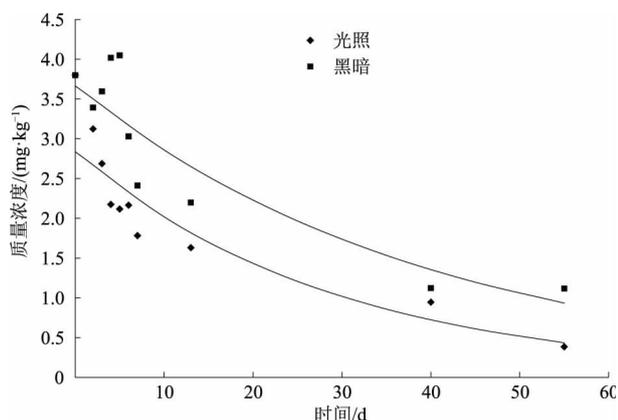


图3 大黄素甲醚土壤表面光解曲线

3 结论

试验中大黄素甲醚在水中光解半衰期为4.26 d,在土壤表面光解半衰期为20.33 d,根据GB/T 31270.3—2014《化学农药环境安全评价试验准则》^[5]中农药光解性评价标准,当光解半衰期不小于24 h时农药难光解,因此大黄素甲醚无论是在水中还是在土壤表面光解性等级均为难光解。

根据GB/T 31270.3—2014《化学农药环境安全

评价试验准则》^[5]规定,光解试验周期最长为7 d,而根据前7 d的检测结果显示大黄素甲醚在水中光解半衰期为4.22 d,与降解率达到90%时得到的光解半衰期4.26 d基本一致。而前7 d的检测结果显示大黄素甲醚在土壤表面光解半衰期6.58 d,与降解率达到90%时得到的光解半衰期20.33 d差距较大,这说明当化学农药降解较慢时,7 d的试验周期已经能判定农药的光解特性等级,但是如果想要得到较为准确的半衰期仍需延长试验时间,得到更充分的数据。

近年来农药残留限量标准越来越严格,植物源农药的研发应用正好能有效解决这一瓶颈,植物源农药的广泛应用是必然趋势,而对其环境安全性评价意义重大。目前大黄素甲醚在农药方面的研究较少,国内对其环境安全性研究报道并不全面,本文对大黄素甲醚的光解行为进行研究,为其环境安全评价提供科学依据。

参考文献

- [1] 王定勇,陈铭祥,冯玉静.一种高效分离大黄酚和大黄素甲醚的简便方法[J].广东药学院学报,2007(5):496-497;503.
- [2] 西安绿海生物科技有限公司.一种从决明子中制备大黄素和大黄素甲醚的方法:CN,201811094955.2[P].2019-01-15.
- [3] 童妍,金钊.大黄素甲醚的药理作用研究进展[J].中华中医药学刊,2015,33(4):938-940.
- [4] 江西天祥通用航空股份有限公司,江西省植保植检局.一种提取大黄素甲醚的方法:CN,201710598788.4[P].2017-11-17.
- [5] 农业农村部农药检定所.GB/T 31270.3—2014 化学农药环境安全评价试验准则[S].北京:中国标准出版社,2014.

(责任编辑:范小燕)

(上接第34页)

assessment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 2285-2292.

- [12] 魏茂琼,王丽,林涛,等.多菌灵和灭蝇胺在平菇及培养料中的残留及消解动态[J].食品安全质量检测学报,2017,8(12):4723-4728.
- [13] 蔡春平,秦福龙,薛芝敏,等.灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺在银耳及银耳培养料中的消解和残留[J].环境化学2012,31(9):1417-1422.
- [14] 中华人民共和国农业部.NY/T 788—2004 农药残留试验准则[S].北京:中国农业出版社,2004.
- [15] 王运浩,季颖,龚勇,等.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,2007:43-47.
- [16] 李锋格,姚伟琴,田延河,等.固相萃取净化-微波辅助衍生-气相色谱-质谱法测定番茄酱中灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺[J].检验检疫学刊,2010,20(2):1-4,7.
- [17] LIU X G, XU J, LI Y B, et al. Rapid residue analysis of four triazolopyrimidine herbicides in soil, water, and wheat by ultra-perfor-

mance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 399 (7): 2539-2547.

- [18] European Commission Directorate General Health and Consumer Protection. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed[DB/OL]. (2017-09-19)[2020-03-15]. SANTE/11813/2017,19 November 2017.
- [19] 中国农药信息网.农药登记数据[DB/OL]. [2020-03-15]. <http://www.chinapesticide.org.cn/yxfctozw.jhtml>.
- [20] TEWARY D K, KUMAR V, RAVINDRANATH S D, et al. Dissipation behavior of bifenthrin residues in tea and its brew[J]. Food Control, 2005, 16: 231-237.
- [21] ANGIONI A, REAL A A D, RUSSO M, et al. Triazole fungicide degradation in peaches in the field and in model systems[J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20 (4): 368-374.

(责任编辑:高蕾)