

◆ 残留与环境 ◆

番茄中对氯苯氧乙酸残留分析及膳食风险评估

赵芳¹,王硕²,董崭¹,梁京芸¹,方丽萍¹,崔凯¹,丁蕊艳¹,王剑¹,李腾¹,官帅^{1*}

(1. 山东省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所,山东省食品质量与安全检测技术重点实验室,济南250100 2. 山东农业工程学院 济南 250100)

摘要:研究了番茄中对氯苯氧乙酸的检测方法,并对其长期膳食风险进行了评估。番茄中对氯苯氧乙酸经乙腈提取,QuEChERS方法净化,超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)检测。结果显示,对氯苯氧乙酸在0.002~0.50 mg/L范围内具有良好的线性相关性,其定量限为0.01 mg/kg。12个地区番茄中对氯苯氧乙酸的最终残留量均小于0.01 mg/kg。其NEDI为0.034 273 mg,风险商为5.7%,对氯苯氧乙酸对一般人群健康不会产生不可接受的风险。

关键词:残留;对氯苯氧乙酸;超高效液相色谱-串联质谱;长期膳食;风险评估

中图分类号:TQ 450.2⁺⁶ 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2025.06.011

Residue analysis and dietary risk assessment of 4-CPA in tomato

ZHAO Fang¹, WANG Shuo², DONG Zhan¹, LIAO Jingyun¹, FANG Liping¹, CUI Kai¹, DING Ruiyan¹, WANG Jian¹, LI Teng¹, GUAN Shuai^{1*}

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Test Technology on Food Quality and Safety, Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology Research, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China; 2. Shandong Agriculture and Engineering University, Jinan 250100, China)

Abstract: The detection method of 4-CPA residues in tomatoes was conducted, and its long-term dietary risks were evaluated. The samples were extracted using acetonitrile, purified by the QuEChERS method, and detected by UPLC-MS/MS. The results showed that 4-CPA exhibited good linearity within the range of 0.002 to 0.50 mg/L, with the limit of quantification (LOQ) of 0.01 mg/kg. The final residue levels of 4-CPA in tomatoes from 12 regions were all below 0.01 mg/kg. The national estimated daily intake (NEDI) was 0.034 273 mg, and the risk quotient (RQ) was 5.7%. The dietary exposure risk of 4-CPA was at an acceptable level.

Key words: residue; 4-CPA; UPLC-MS/MS; risk assessment

随着农业科技的快速发展和人民生活水平的不断提高,农产品质量安全问题越来越受到政府和消费者的高度重视。对氯苯氧乙酸是一种植物生长调节剂,化学结构式见图1。其可用于防止番茄、茄子、辣椒、黄瓜、西瓜等作物落花落果,并促进生长。此外,它还可以用来平衡植物体内的激素,触发子房膨大,弥补植物体内生长素的不足^[1-3]。目前,该农药在中国已登记用于番茄、柑橘、荔枝、杨梅树等^[4]。对氯苯氧乙酸可在人体内积累,长期摄入可能会导

致在人体内的积累损伤,具有致癌和致畸风险。虽然某些危害可能不会在短时间内显现,但长期积累不可避免地会对健康产生不利影响^[5-8]。

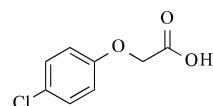


图1 对氯苯氧乙酸的化学结构式

目前,国标《食品中农药最大残留限量标准》

收稿日期:2025-03-08

基金项目:枣庄市科技型中小企业创新能力提升工程项目“番茄良种智能化繁育体系集成创新和标准化应用示范”(2023TSGC10)

作者简介:赵芳(1991—),女,山东泰安人,硕士,主要从事投入品农药残留检测技术研究。E-mail:2278957759@qq.com

通信作者:官帅(1985—),男,济南人,助理研究员,从事农业质量标准制定和农残、兽残检测技术研究。E-mail:13920993285@163.com

(GB 2763—2021)中未规定对氯苯氧乙酸的最大残留限量(MRL),有关对氯苯氧乙酸降解的研究也相对较少。随着对氯苯氧乙酸应用范围的扩大和使用频率的增加,其安全性已引起广泛关注。因此,开展对氯苯氧乙酸在番茄中的残留检测和膳食风险评估具有重要意义。

关于对氯苯氧乙酸在作物与土壤中的残留检测研究已见报道,但是对番茄中对氯苯氧乙酸残留的检测和膳食风险评估研究很少^[9-11]。本研究采用超高效液相色谱-串联质谱法测定了番茄中对氯苯氧乙酸残留,并根据12个地区田间试验最终残留量数据进行膳食风险评估。本研究为对氯苯氧乙酸的应用提供了重要参考。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

超高效液相色谱仪(岛津LC-20A),日本岛津公司;三重四极杆串联质谱仪(ESI源,AB SCIEX 3500),美国AB SCIEX公司;多管式漩涡混合器(BWT-2500S),英国Bioway公司;电子天平(YP5002),上海佑科仪器仪表有限公司;离心机(TDZ5-WS),湘仪离心机仪器有限公司;电子秤(TP-500),华智科学仪器公司。15 mL净化管(900 mg MgSO₄+150 mg PSA+150 mg GCB);有机相微孔过滤器(0.22 μm),美国Agilent公司。

乙腈(质谱纯)、甲酸(质谱纯),赛默飞世尔科技(中国)有限公司;氯化钠(分析纯)、盐酸,国药集团化学试剂有限公司;对氯苯氧乙酸标准品(1 000 μg/mL),天津阿尔塔科技有限公司;1%对氯苯氧乙酸钠可溶液剂,四川润尔科技有限公司。

1.2 田间试验

试验区覆盖我国主要番茄产区,试验地和品种见表1。基于NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》设置试验样地,样地面积≥50 m²^[12-13]。药剂制剂用量为1.9 g/hm²,在第1个花序至第4个花序的花期施用1次。成熟期采集番茄样品,采样时应戴一次性手套、口罩,先采集对照区的样品,再采集处理小区样品。采用随机取样的方法在试验区内多点取

样,不少于12个点,每小区采样2份,采集生长正常、无病害的番茄,不少于1 kg,装入样本容器中包扎妥当。对照样品不少于1 kg。

表1 试验地信息

地点	气候类型	供试品种	试验地类型
内蒙古呼和浩特市	温带大陆性季风气候	德尔6号	保护地
宁夏贺兰县	温带大陆性季风气候	美粉869	保护地
山东济南市	暖温带大陆性季风气候	中农5号	保护地
山东青岛市	温带海洋性季风气候	粉冠1号	大田
河南郑州市	暖温带大陆性季风气候	粉都23	保护地
上海市松江区	暖温带海洋性季风气候	浦粉7号	保护地
江苏南京市	暖温带海洋性季风气候	苏粉5号	保护地
北京昌平区	温带大陆性季风气候	美粉	大田
贵州贵阳市	亚热带季风气候	经典F1	大田
陕西咸阳市	暖温带大陆性季风气候	天宝326	大田
湖南长沙县	亚热带季风气候	三星903	大田
河北石家庄市	暖温带大陆性季风气候	博欧2号	大田

用干布擦去番茄表面泥土,采用四分法缩分,装入样品容器中,贴好标签,于-20℃保存备用。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理

称取样品10.0 g于100 mL塑料离心管中,加入10 mL盐酸水溶液(pH=2.5),剧烈振荡5 min,静置10 min;加入10 g氯化钠,振荡5 min;加入20 mL乙腈,涡旋振荡5 min后静置10 min,4 000 r/min离心5 min。取10 mL上层液至装有150 mg GCB、900 mg MgSO₄、150 mg PSA的15 mL净化管中,振荡、离心。取上清液2 mL过0.22 μm滤膜后待测^[14-15]。

1.3.2 UPLC-MS/MS检测条件

色谱柱:Agilent Poroshell 120 C₁₈(100 mm×4.6 mm,2.7 μm)流动相为0.1%甲酸水溶液+乙腈(体积比20:80);柱温40℃,流速0.8 mL/min,进样体积2.0 μL。质谱分析条件:电喷雾离子源,负离子扫描(ESI);离子源温度(TEM)600℃;离子源喷雾电压(IS)-4 500 V;气帘气(CUR)0.207 MPa;雾化气(Gas1)0.379 MPa;辅助气(Gas2)0.414 MPa;碰撞气(CAD)0.048 MPa。扫描模式:多反应监测(MRM)。离子对及其条件参数如表2所示。

表2 质谱离子对及其条件参数

名称	定性			定量		
	离子对(<i>m/z</i>)	锥孔电压/V	碰撞能/eV	离子对(<i>m/z</i>)	锥孔电压/V	碰撞能/eV
对氯苯氧乙酸	184.9>141.1	-20	-14	184.9>127.2	-20	-19

1.3.3 溶液配制及标准曲线绘制

准确移取1.0 mL对氯苯氧乙酸标准品至10 mL容量瓶中,用甲醇稀释配制成100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 储备液。将此储备液依次稀释配制成不同质量浓度的标样溶液。将对氯苯氧乙酸标样溶液用番茄空白基质液稀释至0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L,作为不同质量浓度的基质工作溶液,并绘制标准曲线。质量浓度为0.01 mg/L的标准溶液的总离子流图见图2,番茄添加样品总离子流图见图3。

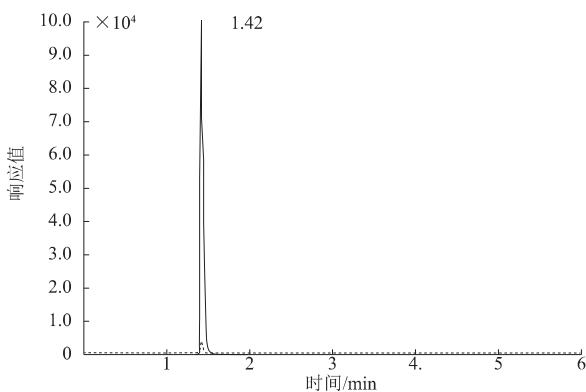


图2 对氯苯氧乙酸(0.01 mg/L)总离子流图

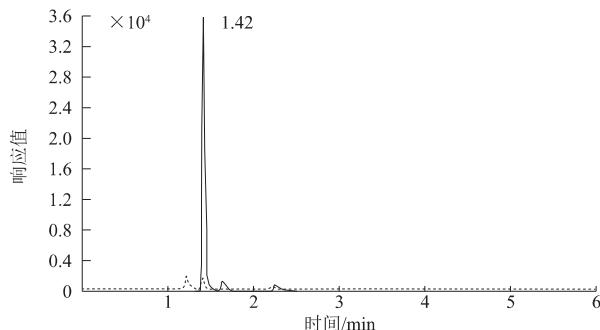


图3 添加样品总离子流图(0.01 mg/kg)

1.3.4 方法的准确度和精密度

分别在番茄空白基质样品中添加0.01、0.1和0.2 mg/kg 3个水平的对氯苯氧乙酸标样溶液,每个水平重复5次。在1.3.1和1.3.2条件下测定回收率。

1.3.5 长期膳食摄入和慢性风险评估

通过计算国家估计日摄入量(NEDI)和风险商(RQ),对番茄中对氯苯氧乙酸的膳食风险进行评估。计算公式见式(1)和式(2)。

$$\text{NEDI} = \sum [\text{STMR}(\text{STMR-P}) \times F] \quad (1)$$

$$\text{RQ}/\% = \frac{\text{NEDI}}{\text{ADI} \times b.w.} \times 100 \quad (2)$$

式中 STMR 为特定食品中农药规范残留试验中值 mg/kg STMR-P 为用加工因子校正的规范残

留试验中值 mg/kg F 为一般人群对某些食品的消耗量 kg ;ADI 为每日允许摄入量 mg/kg ;b.w. 指人口平均体重 kg 。

当风险商 > 100% 时,风险不可接受,且风险商越大,风险越高;当风险商 < 100% 时,风险可接受,且风险商越小,风险越低。

2 结果和讨论

2.1 对氯苯氧乙酸标准曲线及线性相关性

以对氯苯氧乙酸的质量浓度为 x 轴,峰面积为 y 轴,绘制标准曲线,见图4。线性方程为 $y = 1781.606x + 444$,相关系数为 0.9999,表明对氯苯氧乙酸在 0.002~0.5 mg/L 的质量浓度范围内具有良好的线性关系,该方法能够满足检测要求。

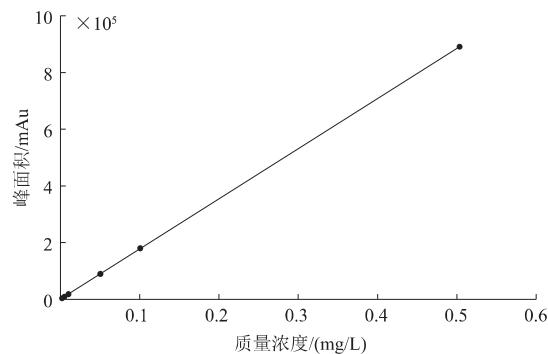


图4 对氯苯氧乙酸标准曲线

2.2 方法的准确度和精密度

对氯苯氧乙酸在番茄中的平均回收率为 89%~94%,相对标准偏差为 0.94%~3.05%,具体数据见表3。对氯苯氧乙酸在番茄中的定量限为 0.01 mg/kg。

综上所述,方法验证结果符合《农作物中农药残留试验准则》(NY/T 788—2018)要求。

表3 番茄中对氯苯氧乙酸回收率及相对标准偏差

添加质量分数/ (mg/kg)	回收率/%					RSD/ %
	1	2	3	4	5	
0.01	88	89	89	90	90	0.94
0.10	91	93	93	93	93	0.97
0.20	98	96	92	91	95	3.05

2.3 样品中最终残留量

对采集自内蒙古呼和浩特市等 12 个地区的番茄进行对氯苯氧乙酸最终残留量测定。结果显示,在 1% 对氯苯氧乙酸钠可溶液剂制剂用量为 1.9 g/hm²,施药次数为 1 次时,成熟期番茄中的对氯苯氧乙酸最终残留量均 < 0.01 mg/kg,规范残留试验中值 (STMR)、最高残留值 (HR) 也均 < 0.01 mg/kg。

2.4 对氯苯氧乙酸的膳食风险评估

对氯苯氧乙酸的ADI为0.009 6 mg/kg, 基于一般人群的饮食结构, 人群平均体重为63 kg。表4列出了中国普通人群膳食摄入对氯苯氧乙酸的NEDI和

风险商。对氯苯氧乙酸NEDI为0.034 273 mg, 风险商为5.7%, 远低于100%。结果表明, 对氯苯氧乙酸对一般人群健康不会产生不可接受的风险, 且处于低风险水平。

表4 膳食风险评估结果

食物类型	膳食摄入量/kg	参考限量/(mg/kg)	限量来源	NEDI/mg	每日摄入量/mg	风险商/%
米及其制品	0.239 9	0.02	大米(日本)	0.004 798		
面及其制品	0.138 5	0.02	小麦(日本)	0.002 770		
其他谷类	0.023 3	0.02	玉米(日本)	0.000 466		
薯类	0.049 5	0.02	土豆(日本)	0.000 990		
干豆类及其制品	0.016 0	0.02	干大豆(日本)	0.000 320		
深色蔬菜	0.091 5	0.01	番茄(残余中值)	0.000 915		
浅色蔬菜	0.183 7	0.10	西葫芦(日本)	0.018 370		
腌菜	0.010 3					
水果	0.045 7	0.10	日本(桃)	0.004 570		
坚果	0.003 9					
畜禽类	0.079 5					
奶及其制品	0.026 3					
蛋及其制品	0.023 6					
鱼虾类	0.030 1					
植物油	0.032 7	0.02	花生(日本)	0.000 654		
动物油	0.008 7					
糖、淀粉	0.004 4					
饮料类	0.012 0	0.02	茶叶(日本)	0.000 240		
酱油	0.009 0	0.02	大蒜(日本)	0.000 180		
合计	1.028 6			0.034 273	0.604 8	5.7

3 结论

本试验建立了番茄中对氯苯氧乙酸残留的检测方法, 其灵敏度、精密度高, 重复性好, 能够满足残留检测的要求。试验根据12个地区番茄中对氯苯氧乙酸最终残留量的数据, 对其进行膳食评估。对氯苯氧乙酸的风险商远低于100%, 表明长期膳食中摄入对氯苯氧乙酸不会对普通人群的健康造成不可接受的风险。

参考文献

- [1] 冯家望, 吴洁珊, 曹桂云, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食品中对氯苯氧乙酸的残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(10): 1219-1221.
- [2] 杨梦乾, 王正平, 何雨伦, 等. 8%对氯苯氧乙酸钠SP调控杨梅生长及安全性评价[J]. 现代农药, 2024, 23(6): 73-76.
- [3] 刘红, 曾志杰, 李传勇, 等. 4-氯苯氧乙酸钠对小鼠的亚急性毒性及残留检测分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(20): 6829-6836.
- [4] 中国农药信息网. 农药登记数据[DB/OL]. [2025-02-28]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/hysj/index.jhtml>.
- [5] 张玉娟, 张志强, 刘静. 豆芽中4-氯苯氧乙酸钠检测现状综述[J].

- 科技风, 2014(15): 177; 195.
- [6] 杨婕, 黄少文, 孙远明, 等. 4-氯苯氧乙酸钠对绿豆芽生长的影响及其残留分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(15): 104-108.
- [7] 李玥颖. 高效液相色谱-质谱测定豆芽中4-氯苯氧乙酸钠和6-苄基腺嘌呤残留[J]. 现代食品, 2018(15): 101-103; 108.
- [8] 胡志国, 钟彩丽, 何林才, 等. 超高效液相色谱串联四极杆质谱测定豆芽中的4-氯苯氧乙酸[J]. 山东化工, 2019, 48(8): 83-84.
- [9] 谢艳丽, 赵振东, 冯玉红, 等. 离子色谱法测定豇豆和苦瓜中对氯苯氧乙酸的残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(5): 594-597.
- [10] 钟莉萍, 徐敦明, 方恩华. 高效液相色谱法和高效液相色谱-质谱/质谱法测定荔枝中对氯苯氧乙酸(钠)[J]. 检验检疫学刊, 2010, 20(2): 24-27.
- [11] 李长凤, 王沙沙, 崔小利, 等. 4-氯苯氧乙酸钠对大豆芽品质的影响及其安全风险性分析[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(10): 80-86.
- [12] 王思威, 刘艳萍, 孙海滨. 对氯苯氧乙酸钠在荔枝和土壤中的残留行为[J]. 农药学学报, 2017, 19(5): 654-658.
- [13] 中华人民共和国农业农村部. 农作物中农药残留试验准则: NY/T 788—2018[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
- [14] 马雪丰. 高效液相色谱法测定豆芽中4-氯苯氧乙酸钠残留量[J]. 南方农业, 2016, 10(16): 27-30.
- [15] 张婧雯, 郭春海, 葛世辉, 等. 固相萃取-高效液相色谱串联质谱法同时测定豆芽中6-苄基腺嘌呤、赤霉素和4-氯苯氧乙酸的残留量[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(5): 441-444.

(编辑:顾林玲)