

◆ 环境与残留 ◆

啶酰菌胺在马铃薯中残留量的膳食摄入风险评估

傅强^{1,2}, 黄颖婕³, 付启明^{1,2}, 梁骥^{1,2}, 马婧^{1,2}, 冯雪^{1,2}

(1. 湖南化工研究院 国家农药创制工程技术研究中心,长沙 410014 2. 湖南加法检测有限公司,长沙 410014 3. 湖南师范大学附属中学,长沙 410006)

摘要:建立了马铃薯样品中啶酰菌胺的LC-MS/MS检测方法,采用该检测方法研究了啶酰菌胺在马铃薯中的最终残留,并对其慢性摄入风险进行评估。结果表明:检测方法的平均回收率在89.0%~97.0%之间,相对标准偏差在1.9%~7.0%之间,最低检测浓度为0.01 mg/kg。马铃薯中啶酰菌胺的最终残留量不高于0.212 mg/kg。啶酰菌胺在普通人群中的国家估计每日摄入量为1.455 mg/(kg bw),慢性摄入风险在57.7%左右。其对一般人群健康不会产生不可接受的风险。

关键词:啶酰菌胺;马铃薯;残留;膳食摄入风险评估

中图分类号:TQ 450.2⁺63, TQ 450.2⁺64 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.01.012

Risk Assessment for Dietary Residue Intake for Boscalid in Potato

FU Qiang^{1,2}, HUANG Ying-jie³, FU Qi-ming^{1,2}, LIANG Ji^{1,2}, MA Jing^{1,2}, FENG Xue^{1,2}

(1. National Engineering Center for Agrochemicals, Hunan Research Institute of Chemical Industry, Changsha 410014, China; 2. Hunan J&F Testing Co., Ltd., Changsha 410014, China; 3. The High School Attached to Hunan Normal University, Changsha 410006, China)

Abstract: A method for determination of boscalid residues in potato was established. In 2015, the residues tests of potato were carried out in Hunan, Shandong, Jiangsu, Beijing, Heilongjiang, Yunnan. And then the risk assessment for dietary residue intake in potato was studied based on the residue data. The results showed that the recoveries spiked in blank potato were ranged from 89.0% to 97.0%, with the relative standard deviations (RSD) of 1.9%-7.0%. The limits of quantification (LOQ) were 0.01 mg/kg in potato. The final residues at harvest in potato were no more than 0.212 mg/kg. National estimates daily intake was 1.455 mg/(kg bw), which accounted for 57.7% of daily intake approximately, so the potential health risk induced by boscalid was not significant.

Key words: boscalid; potato; residue; dietary intake assessment

啶酰菌胺(boscalid)是琥珀酸脱氢酶抑制剂(SDHI)类杀菌剂重要品种,主要用于油菜、果树、蔬菜和谷物防治白粉病、灰霉病及各种腐烂病、褐腐病和根腐病等^[1]。目前,啶酰菌胺已在我国番茄、黄瓜、葡萄、草莓、花生、马铃薯、苹果、甜瓜、香蕉和油菜上登记使用,并已制定啶酰菌胺在黄瓜、苹果、葡萄、草莓、甜瓜中的最大残留限量^[2]。目前已有关于啶酰菌胺分析方法^[3-5]、毒性方面^[6-7]的研究,但未见啶酰菌胺在我国使用的膳食摄入风险评估。本试验通过1年6地的田间残留试验,研究了喷施方式下啶酰菌胺在马铃薯中的最终残留量,以期推荐啶酰菌

胺在马铃薯上最大残留限量值,为其安全使用提供科学依据。本研究还根据啶酰菌胺在马铃薯中的最终残留量进行膳食摄入评估,以期对啶酰菌胺在马铃薯生产上的科学、合理使用提供依据。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

50%啶酰菌胺水分散粒剂,巴斯夫欧洲公司;啶酰菌胺标准品(99%);乙腈、甲醇、甲酸,色谱纯;氯化钠,分析纯。

Agilent 1290-6460高效液相色谱-三重四级杆

收稿日期:2017-08-31

基金项目:农业部农业行业标准制定和修订项目(2015)

作者简介:傅强(1983—),男,湖南省湘乡市人,博士,主要从事农药残留方面研究。E-mail: fuqiang0410@163.com

质谱仪(LC-MS/MS)、Agilent SB-C₁₈色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.8 μm),美国Agilent公司;AL204型电子天平,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;Sartorius BL310型电子天平,德国赛多利斯公司;T25B型高速均质机,德国IKA公司。

1.2 田间试验设计

田间试验依据《农药残留试验准则》(NY/T 788—2004)^[8]和《农药登记残留田间试验标准操作规程》^[9]进行。田间试验在2015年开展,试验地设在湖南省平江县翁江镇杨潭村花屋组、江苏省仪征市朴席镇曹桥村西庄组、山东省济南市历城区大辛庄村、北京市昌平区兴寿镇东营村、黑龙江省哈尔滨市南岗区红旗乡、云南省昆明市五华区沙市街道办大村。田间试验方案及田间样品的采集、制备及贮存参考文献^[10]。啞酰菌胺在最终残留试验中有效成分用量分别为450 g/hm²和675 g/hm²,施药3次和4次,采收间隔期为5, 7, 10 d。

1.3 残留检测分析方法

1.3.1 样品前处理

称取马铃薯样品10 g于100 mL离心管中,加入40 mL乙腈,高速均质提取1 min,加入5 g氯化钠,再均质提取1 min,在3 800 r/min离心5 min,取上清液,过0.22 μm有机相滤膜,待LC-MS/MS检测。

1.3.2 仪器条件

流速:0.4 mL/min;梯度洗脱程序:乙腈+0.1%甲酸水溶液(体积比40:60)保持2 min,乙腈+0.1%甲酸水溶液(体积比80:20)保持1.5 min,乙腈+0.1%甲酸水溶液(体积比90:10)保持1.5 min,随后,乙腈+0.1%甲酸水溶液(体积比40:60)保持4 min,柱温:35℃,进样量:2 μL。

质谱条件:多离子反应监测(MRM)模式扫描,电喷雾正离子源(ESI⁺);离子喷雾电压:3 500 V;雾化气压力:103.4 kPa;干燥气温度:300℃;干燥气流速:6 L/min。具体质谱检测参数见表1。

表1 啞酰菌胺质谱检测参数

名称	保留时间/min	定量离子	定性离子	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
啞酰菌胺	2.75	343.1/307.1	343.1/307.1	130	20
			343.1/139.9	120	25

1.3.3 标样溶液的配制

称取0.025 3 g啞酰菌胺标准品,用色谱纯乙腈溶解,定容至50 mL,配制成500 mg/L的母液。再用色谱纯乙腈稀释母液,逐级配制0.001, 0.002, 0.01, 0.02, 0.1, 0.2 mg/L质量浓度的系列标样溶液。

1.4 长期膳食摄入风险评估方法

依据国家卫生计生委发布的《中国居民营养与慢性病状况报告(2015年)》^[11]结合良好农业规范条件下啞酰菌胺残留试验中值,计算啞酰菌胺的国家估计每日摄入量[NEDI, μg/(kg bw)],计算公式如下:

$$NEDI = \frac{\sum [STMR_i \times F_i]}{bw}$$

式中:STMR_i—第*i*类初级食用农产品的规范试验残留中值,mg/kg;F_i—第*i*类食用农产品的消费量,g;bw—人群平均体重,kg。

啞酰菌胺的慢性摄入风险(RQ_c)用国家估计每日摄入量占每日允许摄入量[ADI, μg/(kg bw)]的百分率表示,计算公式如下:

$$RQ_c / \% = \frac{NEDI}{ADI} \times 100$$

当RQ_c≤100%时,表示慢性风险可以接受,RQ_c越小,风险越小;当RQ_c>100%时,表示有不可接受的慢性风险,RQ_c越大,风险越大^[12-13]。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

在上述液相色谱条件下对啞酰菌胺系列标样溶液进行检测,并以啞酰菌胺质量浓度为横坐标,色谱峰面积为纵坐标绘制标准曲线。得啞酰菌胺线性方程为y=69 288 x+92.18,R²为0.999 7。

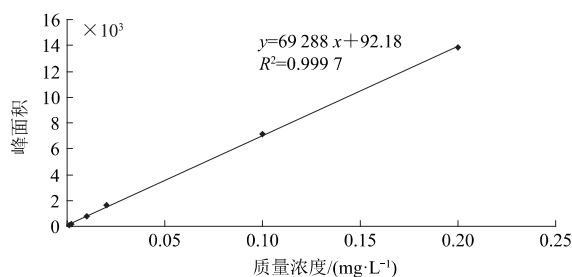


图1 啞酰菌胺标准曲线

2.2 添加回收率

将不同质量浓度的啞酰菌胺标样溶液分别加入马铃薯空白样品中,进行样品的提取和净化。当添加水平为0.01, 0.1, 1 mg/kg时,啞酰菌胺的平均回收率在89.0%~97.0%之间,相对标准偏差(RSD)在1.9%~7.0%之间(见表2)。啞酰菌胺的最低检测浓度为0.01 mg/kg,最小检出量为1.0×10⁻¹² g。

2.3 啞酰菌胺最终残留量

不同采收间隔期,啞酰菌胺在湖南、江苏、山东、北京、黑龙江、云南马铃薯中的最终残留量结果见

表3。采收间隔期为5 d时,啶酰菌胺残留量在<0.01~0.212 mg/kg之间;采收间隔期为7 d时,残留量在<0.01~0.052 1 mg/kg之间;采收间隔期为10 d时,残留量在<0.01~0.085 7 mg/kg之间。

表 2 添加回收率和相对标准偏差结果(n=5)

添加水平/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/%						RSD/ %
	1	2	3	4	5	平均值	
0.01	80.9	86.0	97.8	89.4	91.1	89.0	7.0
0.10	95.3	96.0	92.6	92.9	91.9	93.7	1.9
1.00	98.6	99.6	94.2	95.7	97.1	97.0	2.2

表 3 啶酰菌胺在马铃薯上的规范残留试验结果

采收间 隔期/d	残留量/(mg·kg ⁻¹)	残留中值/ (mg·kg ⁻¹)	最高残留值/ (mg·kg ⁻¹)
5	<0.010 0 (40), 0.010 1, 0.010 4, 0.010 8, 0.011 8, 0.012 0, 0.012 1, 0.013 0, 0.013 1, 0.013 3, 0.013 6, 0.015 3, 0.028 0, 0.028 3 (2), 0.029 3, 0.029 8, 0.029 9, 0.041 9, 0.042 4, 0.043 4, 0.067 6, 0.069 2, 0.069 6, 0.143 0, 0.144 0, 0.146 0, 0.151 0, 0.153 0, 0.155 0, 0.206 0, 0.207 0, 0.212 0	0.01	0.212 0
7	<0.010 0 (39), 0.012 3, 0.012 4, 0.013 3, 0.013 4, 0.013 9, 0.014 4, 0.014 8, 0.015 0, 0.015 8, 0.016 0 (2), 0.016 2, 0.016 3, 0.016 4, 0.016 6, 0.016 8, 0.017 0, 0.017 8, 0.018 0, 0.019 5, 0.020 3, 0.021 0, 0.026 7, 0.028 3, 0.029 9, 0.032 7, 0.034 0, 0.051 1 (2), 0.051 2 (2), 0.051 9, 0.052 1	0.01	0.052 1
10	<0.010 0 (42), 0.012 3, 0.012 6, 0.014 5, 0.015 4, 0.016 1, 0.016 3, 0.017 2, 0.017 4 (2), 0.032 4, 0.033 4, 0.035 0, 0.035 1 (2), 0.036 0, 0.036 7, 0.037 0, 0.038 7, 0.050 9, 0.052 7 (2), 0.052 8, 0.053 0, 0.053 8, 0.061 7, 0.062 1, 0.065 8, 0.083 4, 0.083 8, 0.085 7	0.01	0.085 7

2.4 长期膳食摄入和慢性风险评估

啶酰菌胺已在我国马铃薯上登记使用,且登记使用的安全间隔期为5 d。目前,我国尚未制定啶酰菌胺在马铃薯中的最大残留限量标准。根据表3中安全间隔期5 d的残留数据,推荐马铃薯中啶酰菌胺的最大残留限量(MRL)为0.5 mg/kg,并对推荐的限量标准进行长期膳食摄入和慢性风险评估。

我国制定啶酰菌胺的每日允许摄入量(ADI)为0.04 mg/(kg bw)^[2],我国居民的平均体重为63 kg^[11]。薯类取规范残留试验得出的马铃薯残留中值0.01 mg/kg,则NEDI为0.495 μg/(kg bw);深色蔬菜取番茄中啶酰菌胺MRL值3 mg/kg, NEDI则为0.274 5 mg/(kg bw);浅色蔬菜取黄瓜中啶酰菌胺MRL值

5 mg/kg, NEDI则为0.918 5 mg/(kg bw);水果取葡萄中啶酰菌胺MRL值5 mg/kg, NEDI则为0.228 5 mg/(kg bw);植物油取油菜中啶酰菌胺MRL值1 mg/kg, NEDI则为0.032 7 mg/(kg bw)。未在我国登记使用的没有列入统计。啶酰菌胺在普通人群中的国家估计每日摄入量是1.455 mg/(kg bw),慢性摄入风险在57.7%左右。因此,啶酰菌胺在马铃薯中的残留对一般人群健康的影响是在一个可接受的风险水平。

3 结论

啶酰菌胺国家估计每日摄入量为1.455 mg/(kg bw),而马铃薯中国家估计每日摄入量为0.495 μg/(kg bw),几乎可忽略不计。据此,按本试验的施药剂量、施药次数和采收间隔期在马铃薯上施用啶酰菌胺,对一般人群的健康不会产生风险。

参考文献

- [1] 张慧丽, 张文, 康永利, 等. 新型烟酰胺类杀菌剂啶酰菌胺的合成[J]. 农药, 2016, 55 (7): 491-492.
- [2] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部, 国家食品药品监督管理总局. GB 2763—2016 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国农业出版社, 2017.
- [3] 李晓红, 孙永涛, 李太衬, 等. 50%啶酰菌胺水分散粒剂的高效液相色谱分析[J]. 现代农药, 2014, 13 (4): 30-32; 41.
- [4] 张武, 李二虎, 张耕, 等. 气相色谱电子捕获法测定油菜和土壤中啶酰菌胺残留量[J]. 农药科学与管理, 2015, 36 (4): 36-39.
- [5] 杨莉莉, 金芬, 杜欣蔚, 等. 啶酰菌胺在草莓和土壤中的残留及降解动态[J]. 农药学报, 2015, 17 (4): 455-461.
- [6] 臧晓霞, 纪明山, 左平春, 等. 啶酰菌胺对斑马鱼胚胎及成鱼的毒性[J]. 农药, 2016, 55 (12): 918-921.
- [7] Vega B, Dewdney M M. Sensitivity of *Alternaria Alternata* from Citrus to Boscalid and Polymorphism in Iron-sulfur and in Anchored Membrane Subunits of Succinate Dehydrogenase [J]. Plant Disease, 2015, 99 (2): 231-239.
- [8] 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.
- [9] 农业部农药检定所. 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.
- [10] 钱训, 陈勇达, 张少军. 固相萃取-气相色谱测定马铃薯中脲菌酯残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7 (2): 535-538.
- [11] 国家卫生计生委疾病预防控制局. 中国居民营养与慢性病状况报告(2015年)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2015.
- [12] 张志恒, 汤涛, 徐浩, 等. 果蔬中氯吡啶残留的膳食摄入风险评估[J]. 中国农业科学, 2012, 45 (10): 1982-1991.
- [13] Wang L, Zhao P Y, Zhang F Z, et al. Dissipation and Residue Behavior of Emamectin Benzoate on Apple and Cabbage Field Application [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2012, 78 (2): 260-264.

(责任编辑: 顾林玲)