

唐树怀,代雪芳,邓毅书,等. 戊唑醇在黄花菜上的残留行为及膳食风险评估[J]. 江苏农业科学,2022,50(16):196-203.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2022.16.029

戊唑醇在黄花菜上的残留行为及膳食风险评估

唐树怀¹, 代雪芳², 邓毅书³, 浦恩堂², 易永永³, 李佳妮³, 刘 祎³

(1. 云南农业大学资源与环境学院, 云南昆明 650201; 2. 云南省农业科学院农业环境资源研究所, 云南昆明 650205;

3. 云南农业大学建筑工程学院, 云南昆明 650201)

摘要:为研究戊唑醇在黄花菜上的残留行为,并进行膳食风险评估,建立戊唑醇在黄花菜上的检测方法,样品经乙腈提取, C_{18} 净化,利用超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪(UPLC-MS/MS)检测。在 0.001~1.000 mg/L 范围内,戊唑醇的线性关系良好,在鲜黄花菜基质中 $r^2=0.9998$,在干黄花菜基质中 $r^2=0.9991$ 。戊唑醇在鲜黄花菜中添加浓度为 0.01~5.00 mg/kg 时,平均回收率在 87%~96% 间,相对标准偏差在 1%~9% 之间;在干黄花菜中添加浓度为 0.01~50.00 mg/kg 时,平均回收率在 88%~98% 之间,相对标准偏差在 2%~8% 之间;定量限均为 0.01 mg/kg。戊唑醇在黄花菜中的半衰期为 2.0~2.3 d,属于在环境中易分解的农药;在采收间隔期 2 h、3 d、5 d、7 d、10 d 时,采收的鲜黄花菜中戊唑醇的残留量为 <0.01~3.60 mg/kg,干黄花菜中戊唑醇的残留量为 0.04~58.67 mg/kg。鲜黄花菜和干黄花菜中戊唑醇的国家估算每日摄入量分别为 0.696 2 mg 和 1.304 3 mg,风险商分别为 36.8% 和 69.0%,均 <100%,说明采用 430 g/L 戊唑醇悬浮剂,按照推荐剂量在黄花菜上施用,其残留量对消费者的慢性膳食摄入风险低,不会对一般人群的健康产生不可接受的风险。建议使用 430 g/L 戊唑醇悬浮剂防治黄花菜病害时,最高制剂用药量 0.03 mL/m² (129 g a.i./hm²),最多施药 4 次,安全间隔期 3 d。

关键词:戊唑醇;黄花菜;残留行为;膳食风险评估;UPLC-MS/MS 检测

中图分类号: TQ450.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2022)16-0196-08

黄花菜(*Heremacallis citrina* Baroni)为百合科萱草属多年生草本植物,是我国多地重要的经济特色作物^[1]。2018 年我国黄花菜种植面积约 60.34 万 hm²,产量约 58.48 万 t^[2]。由黄花菜萱草柄锈菌引起的黄花菜锈病,发生危害逐年加重,严重影响黄花菜的产量和品质,成为黄花菜最严重的锈病、叶枯病、叶斑病三大病害之一,严重时可导致绝收,极大地制约了黄花菜产业健康发展。戊唑醇是目前防治黄花菜锈病的特效药,其结构式见图 1,是一种高效、广谱、内吸性三唑类杀菌农药,主要通过抑制病原真菌体内麦角甾醇的脱甲基化,破坏真菌细胞膜的结构和功能,干扰细胞正常的新陈代谢,导致菌体生长停滞、繁殖率下降,甚至死亡^[3]。具有保护、

治疗、铲除三大功能,杀菌谱广、持效期长。由于其活性高、防治效果好、性价比高,在生产中相比同类产品优势明显,被大量使用。随着戊唑醇使用量的增加,其残留问题也越来越受到人们的重视。

目前,国内外已有对作物小麦、香蕉、玉米、苹果、水稻、黄瓜等关于戊唑醇的消解和残留行为的研究^[4-9]。鲜见戊唑醇在黄花菜上的残留方法、消减动态和最终残留研究的报道,因此开展戊唑醇在黄花菜上的检测方法、黄花菜中戊唑醇的消解动态及其残留规律、确定其半衰期的研究,提出合理的施药建议,旨在为戊唑醇在黄花菜上的安全使用提供依据,对在农业生产中安全合理使用戊唑醇,减少农药残留带来的危害具有一定的理论和应用价值。

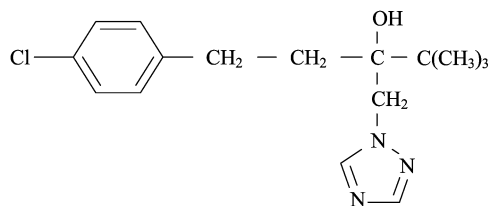


图1 戊唑醇化学结构式

收稿日期:2021-08-28

基金项目:云南省重大科技专项(编号:202002AE320005);农业农村部农产品质量安全监管局委托农药限量标准制定项目(编号:HZ2019N06)。

作者简介:唐树怀(1996—),女,云南保山人,硕士,助理农艺师,主要从事农药残留分析。E-mail:2546206952@qq.com。

通信作者:邓毅书,硕士,副教授,主要从事农业环境保护研究。

E-mail:2939946828@qq.com。

1 材料与方法

1.1 试验药剂、试剂与仪器

试验药剂:430 g/L 戊唑醇悬浮剂,购于拜耳作物科学(中国)有限公司;戊唑醇标准品(98.5%),购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司。

试验试剂:乙腈、甲醇,色谱纯,购自 Thermo Fisher Scientific 公司;甲酸,优级纯,购自上海麦克林生化科技有限公司;氯化钠,硫酸镁,分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;Cleanert C₁₈,40~60 μm,购自上海安谱实验科技股份有限公司;超纯水,购自广州屈臣氏食品饮料有限公司。

仪器:Blixer® 6V. V 7 L 样品切碎机(法国 Robot 公司);Waters I-Class ACOUITY 超高效液相色谱仪,Waters Xevo TQD 三重四级杆串联质谱,美国 Waters 公司;PL602-S 电子天平,精度为 0.01 g,

上海越平公司;50、100、200、1 000、10 000 μL 精密移液枪,Transferpette® S 公司;TARGIN® VX-III 多管涡旋振荡仪,北京踏锦科技有限公司;LXJ-IIIB 低速大容量多管离心机,上海飞鸽公司;ME104E 电子分析天平,精度 0.000 1 g,梅特勒-托利多公司;SIGMA 1-14 台式小型离心机,德国希格玛电子有限公司;KQ-700B 超声仪,广州越特科学仪器有限公司;不同规格的移液管、容量瓶。

1.2 田间试验设计

根据参考文献[10-11],2019 年消解动态田间试验分别在浙江、湖北 2 地进行;最终残留田间试验分别在吉林、山东、浙江、湖北、湖南、四川 6 地进行。430 g/L 戊唑醇悬浮剂用于防治黄花菜锈病按有效成分推荐用量 77.5~129.0 g a. i./hm² 进行,在黄花菜抽薹现蕾期,通过喷雾方式施药 3~4 次,施药间隔 7 d,安全间隔期 7~10 d,具体见表 1。

表 1 430 g/L 戊唑醇悬浮剂在黄花菜上的田间试验设计

试验项目	地点	小区面积 (m ²)	施药剂量 (g a. i./hm ²)	施药次数 (次)	施药间隔期 (d)	采样间隔时间	重复次数 (次)
消解动态试验	浙江、湖北	45	193.5	1	—	2 h、1 d、3 d、5 d、7 d、10 d、14 d	3
最终残留试验	吉林、山东、浙江、湖北、湖南、四川	15	129.0、193.5	3~4	7	2 h、3 d、5 d、7 d、10 d	3

1.3 样品采集、制备与保存

1.3.1 样品采集 按棋盘式分布取样,采集 12 点以上(不少于 2 kg)生长正常、无病害的含苞待放的黄花菜花蕾样本 2 份,分别用于制备鲜黄花菜和干黄花菜样品。所采集的样品分别装入样品袋中包扎妥当并标记,带回实验室处理。小区边行和每行距离两端 0.5 m 内不采样。

1.3.2 鲜黄花菜样品制备与保存 将田间采集的新鲜黄花菜样本中的 1 份在采后 8 h 内剪成 1 cm 以下的小段或切碎,混匀后,用四分法分别取 200 g 新鲜的黄花菜样品 2 份,正样和副样分别装入样品容器中,贴好标签后,低温(≤-18℃)保存。

1.3.3 干黄花菜样品制备与保存 将田间采集的鲜黄花菜花蕾样本中的另一份运到实验室后,称质量记录,按当地常规加工工序,制成黄花菜花蕾干样。[一般情况下,将刚采摘的新鲜黄花菜花蕾立即装筛,装筛时留适当空隙以使蒸气分布均匀,装筛后用蒸锅蒸,蒸至变色(蒸锅内蒸气温度上升到 70~80℃,维持 5~7 min)即可,黄花菜蒸变色出锅后,冷却晾晒至干],称质量记录干黄花菜质量,计

算并记录鲜干比,分别取 100 g 晒干的黄花菜样品 2 份,正样和副样分别装入样品容器中,贴好标签后,低温(≤-18℃)保存。

1.4 戊唑醇含量的分析

1.4.1 样品的前处理

1.4.1.1 提取 鲜黄花菜:称取 5 g 黄花菜(鲜)样品,置于 50 mL 带盖离心管中,准确加入 25 mL 乙腈,涡旋提取 10 min,加入 5 g NaCl 和 2 g MgSO₄ 再涡旋混匀 1 min,3 000 r/min 离心 5 min,取上清液待净化。

干黄花菜:称取 2 g 黄花菜(干)样品于 50 mL 带盖离心管中,先加 5 mL 水浸润 5 min,再准确加入 20 mL 乙腈,涡旋提取 10 min,加入 5 g NaCl 和 2 g MgSO₄ 再涡旋混匀 1 min,3 000 r/min 离心 5 min,取上清液待净化。

1.4.1.2 净化 取 1.5 mL“1.4.1.1”节的待净化液至称有 50 mg C₁₈填料的 2 mL 离心管中,涡旋振荡 1 min 10 000 r/min 离心 3 min,上清液过 0.22 μm 有机系滤膜后转移至进样瓶中,待 UPLC-MS/MS 测定。

1.4.2 检测条件 色谱柱:Acquity UPLC® HSS C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×50 mm,1.7 μm);柱温:35℃;流速:0.4 mL/min;进样体积:1 μL;梯度洗脱条件见表 2。

离子源:电喷雾离子源 ESI;扫描方式:正离子源;毛细管电压:3.55 kV;锥孔电压:29 V;离子源温度:150℃;脱溶剂温度:350℃;脱溶剂气流量:800 L/h;锥孔气流量:50 L/h;检测方式:多重反应监测(MRM);质谱测定参数见表 3。

表 2 戊唑醇 UPLC 梯度洗脱条件

时间 (min)	0.1% 甲酸水	甲醇 (%)
0	45	55
1.50	45	55
1.51	20	80
3.00	20	80
3.01	45	55
5.00	45	55

表 3 戊唑醇质谱测定参数

名称	保留时间 (min)	定量离子对 (质荷比)	定性离子对 (质荷比)	滞留时间 (s)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)
戊唑醇	2.31	308/70.1	308/125	0.025	29	20

1.4.3 标准曲线 准确称取戊唑醇标准品 0.010 4 g,用乙腈溶解定容至 10 mL,配制成 1 024 μg/mL 的标准母液。使用时采用乙腈分别稀释配制成 100、10、1 μg/mL 标准液。之后用基质空白溶液将标准液逐级稀释配得 0.001、0.002、0.005、0.010、0.020、0.050、0.100、0.200、0.500、1.000 μg/mL 系列基质标准溶液,在“1.4.2”节条件下进行测定,以基质标准溶液浓度与监测离子峰面积作标准曲线。

1.4.4 添加回收率试验 分别在鲜黄花菜和干黄花菜空白对照样品中添加 0.01、0.10、1.00、5.00 mg/kg 和 0.01、0.10、1.00、5.00、50.00 mg/kg 浓度的戊唑醇标准溶液,每档重复 5 次,放置 1 h 让溶剂挥发,按“1.4.1”节和“1.4.2”节分析方法提取净化和检测。

1.5 膳食摄入风险评估

依据卫生部 2002 年发布的《中国不同人群消费膳食分組食谱》或权威参考资料中的膳食结构数据,结合残留化学评估推荐的规范残留试验中值和已制定的最大残留限量(MRLs),计算该农药的国家估算每日摄入量(NEDI)^[12],通过与毒理学评估推荐的每日允许摄入量(ADI)进行比较,计算风险概率(RQ),NEDI 和 RQ 的计算公式如下^[13-15]:

$$NEDI = \sum [STMR \times F_i]; \quad (1)$$

$$RQ = NEDI / (ADI \times b. w.) \times 100\%。 \quad (2)$$

其中:STMR 表示农药在某种作物中的残留中值,mg/kg;F_i 表示一般人群该作物的消费量,kg;b. w. 表示我国的人均体质量,kg;RQ 表示风险概率;ADI 表示我国人均体质量对农药的每日允许摄入量,mg/kg。

根据《食品中农药残留风险评估指南》,在计算

NEDI 时,如果无合适的 STMR 值,可直接采用相应的 MRL 值代替^[16]。当 RQ > 100% 时,认为该农药残留对一般人群健康存在不可接受的慢性风险,比值越大,风险越高。

2 结果与分析

2.1 前处理方法的优化

2.1.1 提取溶剂的优化 由于戊唑醇的分子结构存在极性较大的官能团(羟基、三唑环)。根据相似相溶原理,总体来说所用提取溶剂极性越大,提取效率越高,根据戊唑醇的此理化性质,选择甲醇、乙腈 2 种有机溶剂来比较不同的提取剂对戊唑醇回收率的影响。采用乙腈作为提取剂时,黄花菜中戊唑醇的回收率为 96%,采用甲醇提取时,回收率为 92%,乙腈的提取效果优于甲醇,因此本试验选择乙腈作为提取黄花菜中戊唑醇的溶剂。

2.1.2 提取时间的优化 提取时间的长短对戊唑醇的回收率会产生影响,提取时间不够,会导致回收率偏低,提取效果差,而提取时间过长,则对回收率的提高不明显。因此,提取时间对戊唑醇的回收率有很大的影响。本研究根据“2.1.1”节中确定的乙腈为提取剂,设定了 4 个(5、10、15、20 min)提取时间,在 4 个提取时间对黄花菜中戊唑醇的回收率进行测定,戊唑醇的回收率分别为 95%、97%、97%、97%。结果表明,涡旋提取 10 min 时,戊唑醇的总体回收率就达已经 97% 并趋于稳定,因此,选择 10 min 作为黄花菜中戊唑醇的提取时间。

2.1.3 提取体积的优化 提取剂体积会影响戊唑醇回收率,提取剂用量不足,会导致提取不完全,回

收率偏低,增大提取剂用量对戊唑醇回收率的增效不大且浪费溶剂,选取最适的提取剂体积对戊唑醇的回收率影响大。本研究根据“2.1.1”和“2.1.2”节的优化条件,筛选了4个(15、20、25、30 mL)提取剂用量,对黄花菜中戊唑醇的回收率进行研究,提取剂体积为15、20、25、30 mL时,戊唑醇的回收率分别为88%、90%、96%、92%。结果表明,鲜黄花菜提取剂体积为25 mL的时候回收率最好,为97%;使用15、20 mL溶剂时回收率不足,30 mL时增效不大且浪费溶剂;干黄花菜提取剂体积为20 mL时,回收率最好为96%,使用15 mL溶剂时回收率不足,25、30 mL时,增效不大且浪费溶剂。因此,选择25 mL作为鲜黄花菜中戊唑醇的提取剂体积,20 mL为干黄花菜中戊唑醇的提取剂体积。

2.1.4 净化方法的优化 试验选取鲜黄花菜基质样本,做了3个戊唑醇标准溶剂(0.01、0.10、1.00 mg/kg)添加水平下不同净化方式的添加回收对比试验,每个浓度3次重复;选取干黄花菜基质样本(0.1、1.0、5.0 mg/kg)添加水平下不同净化的添加回收对比试验,每个浓度3次重复。由图2、图3

可知,固相萃取和分散固相萃取的分离和纯化效果,其中,分散固相萃取为A、B、C、D、E组(DSPE, A:50 mg C_{18} , B:50 mg PSA, C:50 mg GCD, D:50 mg PSA + 150 mg $MgSO_4$, E:50 mg PSA + 50 mg C_{18});固相萃取为F、G组(SPE, F: NH_2 柱, G:Florisisil柱)。

对比不同净化方式的添加回收率及响应值(峰面积)发现,鲜黄花菜和干黄花菜中均是分散固相萃取较固相萃取的净化效果更好,主要体现在更低的基质效应(基质标峰面积越接近溶剂标表示基质效应越低)。样品中存在的杂质会影响目标物在质谱检测中的电离效率,表现为信号增强或信号减弱,基质效应可间接反映样品中的干扰物情况。因此,基质效应越低表明净化效果越好。但戊唑醇在固相萃取柱上不易被洗脱,回收率不高,且该方法操作繁琐、耗材贵,需要使用更多的有机溶剂。DSPE方法中选用 C_{18} 作为吸附剂时,鲜黄花菜和干黄花菜中均取得了较为满意的回收率,且净化效果最好,基质效应不明显,保证了检测的准确度,因此选取50 mg C_{18} 作为净化剂,该方法操作简便、耗时少,有机溶剂用量少,在目标峰处无杂质干扰。

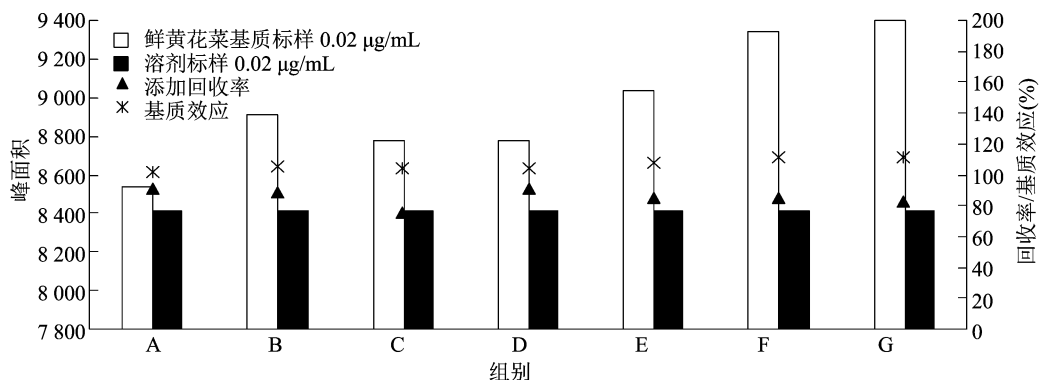


图2 鲜黄花菜不同净化方式的效果和响应值对比

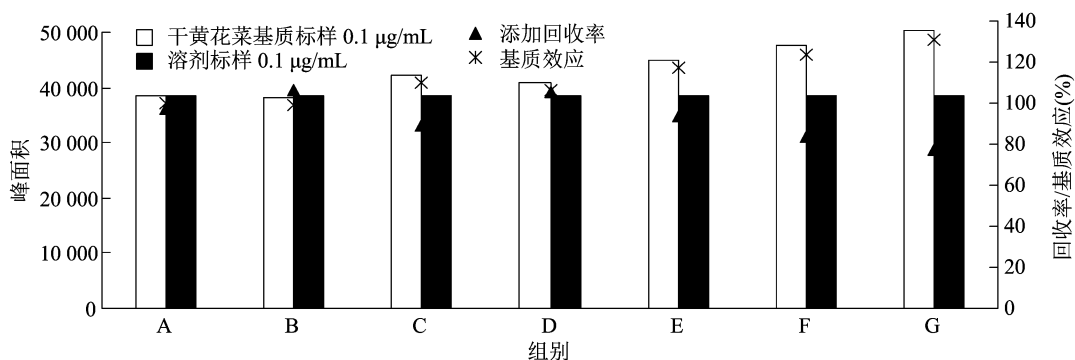


图3 干黄花菜不同净化方式的效果和响应值对比

2.2 标准曲线与灵敏度

由图4、图5可知,在供试质量浓度0.001~1.000 mg/kg范围内,戊唑醇在黄花菜基质中线性关

系良好,鲜黄花菜基质的线性方程为 $y = 571\ 827x - 930$, $r^2 = 0.999\ 8$;干黄花菜基质的线性方程为 $y = 552\ 885x - 2\ 235$, $r^2 = 0.999\ 1$ 。其中, y 为相应的峰

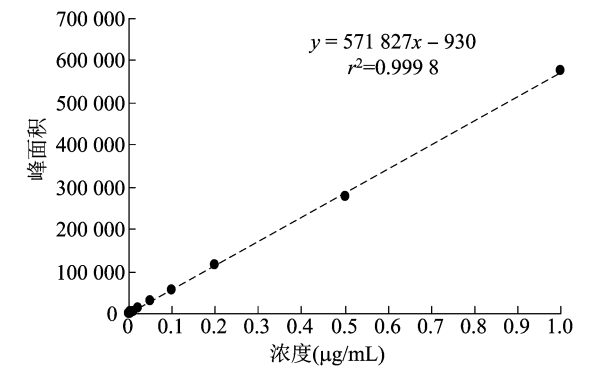


图4 戊唑醇在鲜黄花菜基质中的标准曲线

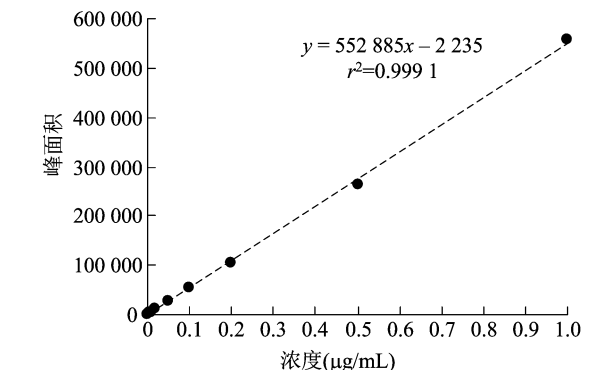


图5 戊唑醇在干黄花菜基质中的标准曲线

面积, x 为基质准溶液浓度。仪器灵敏度采用戊唑醇的最小检出量(LOD)为 1.0×10^{-3} ng。

2.3 方法的准确度与精密度

由表 4 可知,戊唑醇在鲜黄花菜中添加浓度为 0.01 ~ 5.00 mg/kg 时,平均回收率在 87% ~ 96% 之

间,相对标准偏差在 1% ~ 9% 之间;在干黄花菜中添加浓度为 0.01 ~ 50.00 mg/kg 时,平均回收率在 88% ~ 98% 之间,相对标准偏差在 2% ~ 8% 之间,表明戊唑醇在黄花菜中的添加回收率和相对标准偏差均符合残留试验的要求。

表 4 戊唑醇在黄花菜中的添加回收率相对标准偏差 ($n = 5$)

样品	添加水平 (mg/kg)	回收率(%)						相对标准偏差 (%)
		平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平均	
鲜黄花菜	0.01	82	96	91	99	104	94	9
	0.10	85	83	92	89	86	87	4
	1.00	88	89	88	91	92	90	2
	5.00	95	96	97	97	95	96	1
干黄花菜	0.01	104	97	86	86	93	93	8
	0.10	92	103	100	102	94	98	5
	1.00	94	89	96	102	96	95	5
	5.00	91	97	94	94	95	94	2
	50.00	93	93	81	86	86	88	6

2.4 消解动态试验

2019 年,在浙江和湖北 2 地进行黄花菜消解试验,430 g/L 戊唑醇悬浮剂以 193.5 g a.i./hm² 的剂量于黄花菜抽薹现蕾期喷雾施药 1 次,施药后定期采集黄花菜花蕾样本分析检测。由表 5 可知,戊唑醇在浙江试验点黄花菜样本中的原始沉积量为 2.91 mg/kg,3 d 降解 51.5%,10 d 降解 96.7%,降解方程为 $C = 3.458 8e^{-0.353t}$, $r^2 = 0.977 8$,半衰期为 2.0 d;戊唑醇在湖北试验点黄花菜样本中的原始沉积量为 2.01 mg/kg,3 d 降解 37.3%,10 d 降解 95.6%,降解方程为 $C = 2.561 7e^{-0.308t}$, $r^2 = 0.972 2$,半衰期为 2.3 d。结果表明,随着采收间隔期的延长,两地黄花菜中戊唑醇的残留量均逐渐降低,属易降解农药(图 6)。

2.5 最终残留试验

由表 6、表 7 可知,2019 年分别在吉林、山东、浙

表 5 戊唑醇在黄花菜中的消解动态

时间 (d)	浙江		湖北	
	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)	残留量 (mg/kg)	消解率 (%)
0	2.910		2.010	
1	1.810	37.8	1.550	22.9
3	1.410	51.5	1.260	37.3
5	0.980	66.3	0.700	65.2
7	0.300	89.7	0.420	79.1
10	0.095	96.7	0.089	95.6
14	0.021	99.3	0.031	98.5
方程	$C = 3.458 8e^{-0.353t}$		$C = 2.561 7e^{-0.308t}$	
r^2	0.977 8		0.972 2	
$T_{1/2}$	2.0		2.3	

江、湖北、四川、湖南进行戊唑醇在黄花菜上的最终残留试验,430 g/L 戊唑醇悬浮剂分别以其推荐剂量

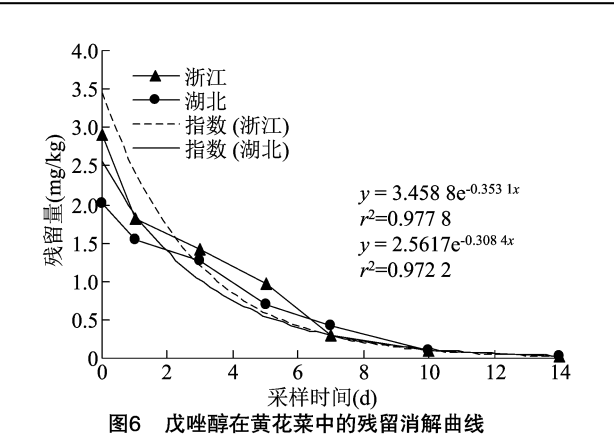


图6 戊唑醇在黄花菜中的残留消解曲线

129 g a. i./hm² 和 1.5 倍推荐剂量 193.5 g a. i./hm² 在黄花抽臺现蕾期喷雾施药 3~4 次,施药间隔为 7 d,于末次施药后 2 h、3 d、5 d、7 d、10 d 采集 2 份黄花菜花蕾样品,1 份用于制备鲜黄花菜终残样品,1 份用于制备干黄花菜终残样品,测定黄花菜中戊唑醇残留量。

由表 6 可知,鲜黄花菜样品中戊唑醇最终残留

量为<0.01~3.60 mg/kg,采收间隔期为 2 h、3 d、5 d、7 d、10 d 时,其最高残留量分别为 3.60、1.00、0.51、0.25、0.17 mg/kg,残留量中值分别为 1.93、0.31、0.12、0.07、0.05 mg/kg。随着采收间隔期的延长,戊唑醇在鲜黄花菜中的残留量有明显下降,戊唑醇在鲜黄花菜中的残留量随着施药剂量的增加而增加。

由表 7 可知,距末次施药后 2 h,戊唑醇在 6 个试验点干黄花菜中的残留量为 9.57~58.67 mg/kg,距末次施药后 3 d 为 0.10~8.10 mg/kg,5 d 为 0.10~4.57 mg/kg,7 d 为 0.10~2.00 mg/kg,10 d 为 0.04~1.10 mg/kg。采收间隔期为 2 h、3 d、5 d、7 d、10 d 时,其最高残留量分别为 58.67、8.10、4.57、2.00、1.10 mg/kg,残留量中值分别为 21.34、3.62、2.00、0.97、0.34 mg/kg。结果表明,随着采收间隔期的延长,戊唑醇在干黄花菜中的残留量明显下降,随着施药剂量的增加,戊唑醇在干黄花菜中的残留量增加。

表 6 戊唑醇在鲜黄花菜上的最终残留量

采收 间隔期	残留量 (mg/kg)	残留中值 (mg/kg)	最高残留值 (mg/kg)
2 h	0.26、0.30、0.36、0.42、0.43、0.52、0.55、1.00、1.20、1.50、1.90、1.96、2.20、2.20、2.20、2.39、2.50、2.64、2.70、2.70、2.93、3.10、3.60	1.93	3.60
3 d	0.05、0.06、0.08、0.08、0.09、0.11、0.16、0.21、0.24、0.27、0.28、0.28、0.33、0.37、0.42、0.43、0.50、0.52、0.53、0.56、0.78、0.84、0.86、1.00	0.31	1.00
5 d	0.03、0.04、0.04、0.04、0.04、0.05、0.06、0.06、0.08、0.09、0.09、0.11、0.13、0.23、0.24、0.25、0.28、0.30、0.32、0.35、0.41、0.46、0.48、0.51	0.12	0.51
7 d	0.04、0.04、0.04、0.04、0.04、0.04、0.04、0.04、0.04、0.06、0.06、0.06、0.07、0.08、0.10、0.11、0.12、0.13、0.15、0.16、0.18、0.18、0.25、0.25	0.07	0.25
10 d	<0.01、<0.01、<0.01、<0.01、0.02、0.02、0.03、0.03、0.03、0.04、0.05、0.05、0.05、0.05、0.05、0.05、0.06、0.07、0.08、0.08、0.09、0.09、0.11、0.17	0.05	0.17

注:表中残留量里的每个数据代表的是在采收间隔期 2 h、3 d、5 d、7 d、10 d 时,6 个省份施药剂量 129.0、193.5 g a. i./hm²,施药 3~4 次后采集的所有鲜黄花菜样品的残留量(每个采收间隔期有 24 个样,每个样做 3 个平行,表中取的是 3 个平行的平均数,并做了从小到大排序,便于取残留中值)。表 7 同。

表 7 戊唑醇在干黄花菜上的最终残留量

采收 间隔期	残留量 (mg/kg)	残留中值 (mg/kg)	最高残留值 (mg/kg)
2 h	9.57、10.67、11.67、12.67、14.33、15.33、16.33、16.33、17.00、17.67、19.67、21.00、21.67、22.67、24.00、25.33、31.00、32.00、32.33、35.67、37.33、40.67、47.33、58.67	21.34	58.67
3 d	0.10、0.19、0.57、0.82、1.43、1.57、2.00、2.50、3.50、3.57、3.63、3.73、3.87、4.27、4.50、4.87、4.90、5.00、5.23、5.67、5.83、6.00、6.37、8.10	3.62	8.10
5 d	0.10、0.19、0.20、0.50、1.33、1.40、1.40、1.50、1.77、1.83、1.90、2.00、2.00、2.13、2.13、2.27、2.27、2.27、2.43、2.43、2.67、2.70、4.10、4.57	2.00	4.57
7 d	0.10、0.13、0.17、0.30、0.53、0.60、0.60、0.66、0.70、0.81、0.88、0.96、0.97、0.99、1.17、1.27、1.30、1.40、1.57、1.60、1.73、1.77、1.80、2.00	0.97	2.00
10 d	0.04、0.08、0.09、0.16、0.24、0.24、0.25、0.26、0.28、0.30、0.32、0.33、0.35、0.35、0.44、0.47、0.50、0.51、0.53、0.54、0.61、0.68、0.88、1.10	0.34	1.10

与鲜黄花菜中戊唑醇残留量为(< 0. 01) ~ 3. 60 mg/kg 相比,干黄花菜中戊唑醇残留量为 0. 04 ~ 58. 67 mg/kg,高于鲜黄花菜,是由于含水量的减少使戊唑醇在黄花菜中的浓度发生了富集。

2.6 膳食风险评估结果

根据《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》,戊唑醇的 ADI 值为 0. 03 mg/kg^[17]。根据戊唑醇在中国的登记使用情况,以及居民人均膳食结构调查数据,结合本研究得到的残留试验中值进行风险评估,评估结果见表 8、表 9。遵循风险最大化的原则及生产实际,选用距采收期 3 d 的黄花菜中戊唑醇残留中值数据 0. 31 mg/kg(鲜黄花菜) 和 3. 62 mg/kg(干黄花菜),评估中各类作物的 MRL 值

来源于中华人民共和国国家标准 GB 2763—2019《食品安全国家标准: 食品中农药最大残留限量》^[17]。

由表 8、表 9 可知膳食风险评估结果,鲜黄花菜中戊唑醇的国家估算每日摄入量为 0. 696 2 mg,占戊唑醇每日允许摄入量 1. 89 mg 的 36. 8%,即风险商为 36. 8%,干黄花菜中戊唑醇的国家估算每日摄入量为 1. 3 043 mg,占戊唑醇每日允许摄入量 1. 89 mg 的 69. 0%,即风险商为 69. 0%,均低于 100%,说明采用 430 g/L 戊唑醇悬浮剂按照推荐剂量在黄花菜上施用,其在鲜黄花菜和干黄花菜中的残留量对消费者的慢性膳食摄入风险较低,不会对一般人群的健康产生不可接受的风险。

表 8 鲜黄花菜中戊唑醇膳食摄入风险评估结果

登记作物	食物种类	膳食量 (kg/d)	参考限量 (mg/kg)	限量来源	国家估算每日 摄入量(mg)	日允许摄入量 (mg)	风险商 (%)
稻谷	米及其制品	0. 239 9	0. 50	中国	0. 119 950	ADI × 63	
小麦	面及其制品	0. 138 5	0. 05	中国	0. 006 952		
高粱	其他谷类	0. 023 3	0. 05	中国	0. 001 165	ADI × 63	
马铃薯	薯类	0. 049 5	0. 10	日本	0. 004 950		
大豆	干豆类及其制品	0. 016 0	0. 05	中国	0. 000 800	ADI × 63	
番茄	深色蔬菜	0. 091 5	2. 00	中国	0. 183 000		
黄花菜	浅色蔬菜	0. 183 7	0. 31	残留中值	0. 056 947	ADI × 63	
香蕉	水果	0. 045 7	3. 00	中国	0. 137 100		
棉籽	植物油	0. 032 7	2. 00	中国	0. 065 400	ADI × 63	
枸杞	食盐	0. 012 0	10. 00	韩国	0. 120 000		
合计					0. 696 200	1. 89	36. 8

表 9 干黄花菜中戊唑醇膳食摄入风险评估结果

登记作物	食物种类	膳食量 (kg/d)	参考限量 (mg/kg)	限量来源	国家估算每日 摄入量(mg)	日允许摄入量 (mg)	风险商 (%)
稻谷	米及其制品	0. 239 9	0. 50	中国	0. 119 950 0	ADI × 63	
小麦	面及其制品	0. 138 5	0. 05	中国	0. 006 952 0		
高粱	其他谷类	0. 023 3	0. 05	中国	0. 001 165 0	ADI × 63	
马铃薯	薯类	0. 049 5	0. 10	日本	0. 004 950 0		
大豆	干豆类及其制品	0. 016 0	0. 05	中国	0. 000 800 0	ADI × 63	
番茄	深色蔬菜	0. 091 5	2. 00	中国	0. 183 000 0		
黄花菜	浅色蔬菜	0. 183 7	3. 62	残留中值	0. 664 994 0	ADI × 63	
香蕉	水果	0. 045 7	3. 00	中国	0. 137 100 0		
棉籽	植物油	0. 032 7	2. 00	中国	0. 065 400 0	ADI × 63	
枸杞	食盐	0. 012 0	10. 00	韩国	0. 120 000 0		
合计					1. 304 300 0	1. 89	69. 0

3 讨论

试验中出现戊唑醇在浙江和湖北 2 地黄花菜中的原始沉积量存在较大差异的情况,在浙江试验点的原始沉积量为 2.91 mg/kg,而湖北的原始沉积量为 2.01 mg/kg,当天浙江绍兴的最高气温为 26 ℃,湖北天门的最高气温为 30 ℃,因此,出现浙江黄花菜中戊唑醇原始沉积量大于湖北的原因可能是湖北当天的高温加速了黄花菜中戊唑醇的降解。

浙江试验点黄花菜中戊唑醇 3 d 降解 51.5%,而湖北试验点降解 37.3%,浙江的降解速度明显高于湖北,根据田间试验记录,浙江绍兴在施药后 3 d 有中雨,而湖北没有降雨。因此,黄花菜中戊唑醇前 3 d 降解率浙江大于湖北的原因是否有可能是由于降雨导致的。Liu 等的研究也提出了农药的消解过程取决于当地的气候环境和作物种类等多种因素^[18],但导致戊唑醇在浙江和湖北 2 地黄花菜中的沉积量和施药 3 d 后的降解率存在较大差异的具体原因还需进一步研究。

4 结论

本研究建立了戊唑醇在黄花菜上的超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱分析检测方法,方法的灵敏度、准确度和精密度均符合农药残留分析的要求。开展了 430 g/L 戊唑醇悬浮剂在黄花菜上的消解动态和最终残留试验,结果表明,戊唑醇在黄花菜上消解速度很快,消减半衰期为 2.0~2.3 d。低剂量(129.0 g a. i./hm²)和高剂量(193.5 g a. i./hm²)施药 3~4 次,施药间隔 7 d,采收间隔期 2 h、3 d、5 d、7 d、10 d 时,采收的鲜黄花菜中戊唑醇的残留量为 <0.01~3.60 mg/kg,干黄花菜中戊唑醇的残留量为 0.04~58.67 mg/kg。

膳食风险评估结果表明,鲜黄花菜和干黄花菜中戊唑醇的 *NEDI* 分别为 0.696 2、1.304 3 mg,风险商分别为 36.8% 和 69.0%,均 <100.0%,对一般人群健康不会产生不可接受的风险。建议在使用 430 g/L 戊唑醇悬浮剂防治黄花菜锈病时,最高制剂用量 0.03 mL/m² (129 g a. i./hm²),最多施药 4 次,安全间隔期 3 d。

参考文献:

[1] 张运晖,赵 瑛,欧巧明. 黄花菜采后加工及药用机理研究进展

[J]. 安徽农业科学,2020,48(20):6-8.

[2] 智研咨询. 2018 年中国黄花菜产量与种植面积实现双增长[EB/OL]. (2019-09-27)[2020-7-15]. https://www.sohu.com/a/343725212_775892.

[3] Othmène Y B, Hamdi H, Salem I B, et al. Oxidative stress, DNA damage and apoptosis induced by tebuconazole in the kidney of male Wistar rat[J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2020, 330: 109114.

[4] 陈 燕,蔡 灵,杨丽华,等. 嘧菌酯和戊唑醇在水稻上的残留行为及膳食安全风险评估[J]. *农药*,2020,59(3):209-214,222.

[5] 董见南,滕 瑶,廖 辉,等. 18% 井冈·戊唑醇悬浮剂在小麦中的残留行为研究[J]. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, 2020,36(1):3-7,29.

[6] 毛江胜,邵其霞,郭长英,等. 40% 吡唑醚菌酯·戊唑醇悬浮剂在玉米及土壤中的残留与降解[J]. *农药*,2017,56(11):832-835.

[7] 吴 琼,罗金辉,谢德芳,等. 戊唑醇在香蕉中的残留动态研究及风险评估[J]. *陕西农业科学*,2015,61(11):22-25.

[8] 李 洪,周 游,李伟声,等. 戊唑醇在黄瓜和土壤中的检测方法及其残留动态研究[J]. *西南农业学报*,2014,27(3):1159-1164.

[9] 刘智卓. 戊唑醇和丙森锌在苹果上的残留污染行为特征研究[D]. 天津:天津理工大学,2012.

[10] 中华人民共和国农业部. 农药残留试验准则:NY/T 788—2004[S]. 北京:中国农业出版社,2004.

[11] 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.

[12] 虞 冰,吴声敢,赵学平,等. 食品中农药最大残留限量标准(GB 2763—2016)特点分析[J]. *农产品质量与安全*,2017(3):74-77.

[13] 简 秋,单炜力,段丽芳,等. 我国农产品及食品中农药最大残留限量制定指导原则[J]. *农药科学与管理*,2012,33(6):24-27.

[14] 中华人民共和国农业部. 食品中农药残留风险评估指南[Z]. 北京:中华人民共和国农业部,2015.

[15] 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,2007:20-57.

[16] 中华人民共和国农业部公告第 2308 号[J]. *农产品质量与安全*,2015(6):69-72.

[17] 中华人民共和国农业农村部. 食品安全国家标准:食品中农药最大残留限量:GB 2763—2019[S]. 北京:中国农业出版社,2019:244-255.

[18] Liu J, Rashid M, Qi J W, et al. Dissipation and metabolism of tebufenozide in cabbage and soil under open field conditions in South China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 134:204-212.