

◆ 残留与环境 ◆

山药中噻唑膦和阿维菌素的残留检测及膳食风险评估

王俊晓^{1,2}, 安莉¹, 马欢¹, 朱会丽^{1,2}, 贺素霞³, 郭鑫⁴, 吴绪金¹, 李萌^{1*}

(1. 河南省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所/河南省粮食质量安全与检测重点实验室, 郑州 450002; 2. 河南中医药大学药学院, 郑州 450046; 3. 黄河科技学院, 郑州 450063; 4. 河南省实验中学, 郑州 450002)

摘要:为评价噻唑膦和阿维菌素在山药上使用的安全性,采用超高效液相色谱-质谱联用仪检测,分析山药中噻唑膦和阿维菌素残留量,并运用膳食摄入风险评估模型进行长期膳食摄入风险评估。结果表明,在0.01~1 mg/kg添加水平下,噻唑膦和阿维菌素在山药上的平均回收率分别为87%~110%和80%~89%,相对标准偏差分别为0.6%~5.5%和1.0%~2.6%,山药中噻唑膦和阿维菌素最终残留量均小于0.01 mg/kg。噻唑膦施药有效剂量为3 000 g/hm²;阿维菌素施药有效剂量为375 g/hm²,于播种前施药1次并在收获期采收山药,噻唑膦和阿维菌素的普通人群国家估计每日摄入量分别是0.047、0.059 mg,风险商分别为18.7%、93.4%,说明其对一般消费人群是安全的。

关键词:山药;噻唑膦;阿维菌素;残留量检测;膳食风险评估

中图分类号:TQ 453 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2023.03.013

Residue Detection and Dietary Risk Assessment of Fosthiazate and Abamectin in Chinese Yam

WANG Junxiao^{1,2}, AN Li¹, MA Huan¹, ZHU Huili^{1,2}, HE Suxia³, GUO Xin⁴, WU Xujin¹, LI Meng^{1*}

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products, Henan Academy of Agricultural Sciences/Henan Key Laboratory of Grain Quality and Safety and Testing, Zhengzhou 450002, China; 2. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China; 3. Huanghe Science and Technology University, Zhengzhou 450063, China; 4. Henan Experimental High School, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: To investigate the residues of fosthiazate and abamectin in Chinese yam, the samples were extracted with acetonitrile and detected by ultra high performance liquid chromatography-mass spectrometry, and the residues of fosthiazate and abamectin in Chinese yam were analyzed. Meanwhile, the long-term dietary intake risk assessment model was used to assess the dietary intake risk. The experimental results showed that when the spiking levels were from 0.01-1 mg/kg, the average recoveries of fosthiazate and abamectin in Chinese yam were 87%-110% and 80%-89%. The relative standard deviation were 0.6%-5.5% and 1.0%-2.6%. The final residues of fosthiazate and abamectin in Chinese yam were <0.01 mg/kg. Fosthiazate and abamectin were applied once before sowing at the effective dosage of 3 000, 375 g/hm², respectively, and Chinese yam was collected at harvest period. The national estimated daily intake of fosthiazate and abamectin for the general population was 0.047 mg and 0.059 mg, and the risk quotient were 18.7% and 93.4%, indicating that the dietary risk caused by fosthiazate and abamectin were safe for general consumers.

Key words: Chinese yam; fosthiazate; abamectin; residue detection; dietary risk assessment

噻唑膦(Fosthiazate)属于有机磷类杀线虫剂,作用机制为对线虫体内乙酰胆碱酯酶的合成产

生抑制作用,可用于防治根结线虫等^[1-2];阿维菌素(Abamectin)属于抗生素类杀虫剂,作用方式为借助

收稿日期:2022-11-08

作者简介:王俊晓(1997—),女,山东青岛人,硕士研究生,研究方向为中药活性成分质量安全。E-mail:wjx07189@163.com

通信作者:李萌(1982—),女,河南郑州人,硕士,助理研究员,主要从事农产品质量安全研究。E-mail:29523844@qq.com

胃毒和触杀作用对昆虫进行杀灭,作用机制为对神经递质 γ -氨基丁酸产生抑制,进而激活氯化物通道,同样可用于防治根结线虫等^[3-4]。

目前文献主要报道了噻唑膦和阿维菌素对线虫的防治效果^[5-6]、剂型的制备^[7]、毒力测定^[8]、对植物活性成分的影响^[9],以及采用气相色谱或液相色谱与质谱联用等技术进行残留检测和膳食风险评估。例如,Lin等^[10]将番茄和樱桃番茄样本经乙腈提取,*N*-丙基乙二胺固相吸附剂(PSA)和十八烷基硅烷键合相吸附剂(C_{18})净化,采用高效液相色谱借助紫外检测器检测噻唑膦的残留量。Wu等^[11]将黄瓜样本用乙腈提取,经过石墨化碳黑吸附剂(GCB)和PSA净化,借助气相色谱串联质谱测定噻唑膦的残留量。张玉婷等^[12]采用乙腈-水(3:2, V/V)对西瓜样本进行提取,利用气相色谱借助电子捕获检测器对噻唑膦残留量进行检测。罗雪婷等^[13]将茶树菇样本经1%乙酸乙腈-水(8:1, V/V)提取,采用超高效液相色谱串联质谱对阿维菌素的残留量进行检测。陈晓兰等^[14]将罗汉果样本用乙腈提取,土壤样本用乙腈-水(2:1, V/V)提取,PSA和 C_{18} 净化,采用超高效液相色谱对阿维菌素残留量进行检测。然而,关于噻唑膦和阿维菌素在山药中的残留检测方法、最终残留量和长期膳食风险评估均未见报道。本研究旨在建立山药中噻唑膦和阿维菌素的检测方法,并对噻唑膦和阿维菌素的最终残留量进行长期膳食风险评估,为指导噻唑膦和阿维菌素在山药上的合理使用提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

供试试剂:10%噻唑膦微囊悬浮剂,鹤壁全丰生物科技有限公司;0.5%阿维菌素颗粒剂,汝阳自强生物科技有限公司;噻唑膦标准品(纯度98.8%)、阿维菌素标准品(纯度97.2%),德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司;甲酸(色谱纯),CNW Technologies;乙腈(色谱纯),默克股份两合公司;氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;*N*-丙基乙二胺固相吸附剂(PSA)、十八烷基硅烷键合相吸附剂(C_{18}),天津博纳艾杰尔科技有限公司。

供试仪器:LCMS-8050高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪,日本岛津仪器公司;TARGIN® VX-III多管涡旋振荡器,北京踏锦科技有限公司;L-550台式低速离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;Milli-Q超纯水,默克Millipore公司。

1.2 田间试验

按照NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》^[15]的要求,于河南焦作、河北邢台、山西忻州、辽宁辽阳、安徽亳州、福建福安6地进行田间试验。按照农药标签规定设置噻唑膦和阿维菌素试验有效剂量分别为3 000 g/hm²和375 g/hm²,于播种前施药1次,在收获期采集样本。随机采样,每个小区采集2个平行样品,每份样品采集12个块茎,用不锈钢刀切碎样品,并充分混匀,于-20℃储藏。

1.3 提取及净化

准确称取10.00 g山药样品置于50 mL离心管中,加入提取溶剂(乙腈:水=2:1, V/V) 30 mL,3 g氯化钠,振荡提取20 min后于4 000 r/min离心,取1.5 mL上清液装入含有0.02 g PSA和0.03 g C_{18} 的2 mL离心管中,涡旋混匀2 min,于4 000 r/min离心5 min,取上清液过0.22 μ m有机滤膜至进样小瓶,待分析。

1.4 仪器条件

色谱条件。液相色谱柱:岛津Shim-pack GISS C_{18} (2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.9 μ m);柱温:40℃;流速:0.4 mL/min;进样量:5 μ L。洗脱程序:流动相A为0.2%甲酸水溶液,B为乙腈溶液。梯度洗脱程序为0~1 min,80% A;1~2 min,80%~20% A;2~5 min,20% A;5~6 min,20%~80% A;6~8 min,80% A。

质谱条件。扫描方式:电喷雾离子源ESI⁺;碰撞气(氩气):270 kPa;雾化气流速:3.0 L/min;加热气流速:10 L/min;接口温度:300℃;脱溶剂管温度:250℃;加热块温度:400℃;多反应监测模式(MRM)下监测离子和碰撞电压见表1。

表1 MRM模式下监测离子和碰撞电压

有效成分	定性离子对(<i>m/z</i>)	定量离子对(<i>m/z</i>)	碰撞电压/eV
噻唑膦	284.1/228.0	284.1/228.0	-10
	284.1/104.1		-21
阿维菌素	809.5/305.2	809.5/305.2	-25
	809.5/567.4		-14

1.5 标准溶液配制

分别称取噻唑膦标准品0.010 2 g和阿维菌素标准品0.010 2 g于10 mL容量瓶中,加入乙腈超声至完全溶解,冷却后定容成1 000 mg/L标准储备液。分别用乙腈和山药空白基质溶液进行稀释,稀释成0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 mg/L的标准溶液,在1.4条件下进行检测。

1.6 添加回收

分别在山药空白对照样品中添加噻唑膦和阿维菌素标准溶液,添加水平为0.01、0.1、1 mg/kg,混合均匀,静置2 h,按照1.3的提取和净化方法进行处理,在1.4条件下进行检测,计算山药中噻唑膦和阿维菌素的添加回收率和相对标准偏差。

1.7 数据处理

1.7.1 基质效应

基质效应。样品的基质效应(ME)按式(1)计算。

$$ME/\% = \frac{\text{溶剂标准曲线斜率} - \text{基质标准曲线斜率}}{\text{基质标准曲线斜率}} \times 100 \quad (1)$$

式中:当ME>0时,为基质增强效应,当ME<0时,为基质减弱效应;-20%≤ME≤20%为弱基质效应;-50%≤ME<-20%或20%<ME≤50%为中等基质效应;ME<-50%或ME>50%为强基质效应。

1.7.2 慢性膳食风险评估

膳食风险评估。按照我国膳食结构的组成,根据试验结果得到的残留试验中值与国家规定的最大残留限量,采用公式(2)计算噻唑膦和阿维菌素的国家估算每日摄入量(NEDI),再依据2种药剂的每日允许摄入量(ADD,按式(3)计算风险商(RQ)。

$$NEDI = \sum [STMR_i (STMR - P_i) \times F_i] \quad (2)$$

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

式中:STMR_i为农药在某种食品中的规范残留中值,mg/kg;STMR-P_i为加工因子核正的规范残留试验中值,mg/kg;F_i为一般人群对该食品的消费量,

kg;bw为中国人均体重,kg(一般以63 kg计);ADI为农药的每日允许摄入量mg/(kg bw)。

当RQ≤100%时,表示其风险可以接受,RQ值越小,风险越小;当RQ>100%时,表示有不可接受的慢性风险,RQ值越大,风险越大。

2 结果与分析

2.1 方法验证

2.1.1 标准曲线

以基质标准溶液的质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制供试试剂标准曲线。标准溶液范围为0.005~0.5 mg/L时,噻唑膦的标准曲线为y=17 200 560.3x-14 477.99,相关系数R²为1.000;阿维菌素的标准曲线为y=286 581x-147.28,相关系数R²为0.999 5。对比乙腈溶液和山药空白基质溶液配制的标准曲线,噻唑膦在山药中的基质效应为1.1%,为弱基质效应;而阿维菌素在山药中的基质效应为45.9%,在20%~50%范围内,为中等基质效应,因此采用山药空白基质溶液配制标准曲线。

2.1.2 添加回收率

当添加水平在0.01、0.1、1 mg/kg时,噻唑膦和阿维菌素的平均回收率分别为87%~110%、80%~89%,相对标准偏差分别为0.6%~5.5%、1.0%~2.6%。2种药剂在山药中的最低检测浓度均为0.01 mg/kg,添加回收率、相对标准偏差、最低检测浓度均符合NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》^[15]规定。

表 2 山药中噻唑膦和阿维菌素的添加回收率及相对标准偏差 (n=5)

有效成分	添加水平/(mg·kg ⁻¹)	回收率/%					平均回收率/%	相对标准偏差/%
		1	2	3	4	5		
噻唑膦	0.01	110	113	109	111	109	110	1.5
	0.1	87	87	87	88	88	87	0.6
	1	85	86	86	85	96	88	5.5
阿维菌素	0.01	70	102	91	101	81	89	2.6
	0.1	78	78	80	83	79	80	1.5
	1	78	78	80	83	79	80	1.0

2.2 最终残留量

噻唑膦和阿维菌素施药剂量分别为3 000 g/hm²和375 g/hm²,于播种前施药1次,在收获期采收,山药中噻唑膦和阿维菌素的最终残留量均为<0.01 mg/kg。GB 2763—2021《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》^[16]规定山药中阿维菌素的最大残留限量为0.02 mg/kg,因此本试验山药中阿维菌素的最终残留量低于我国制定的限量标准。

2.3 慢性膳食摄入评估

我国规定阿维菌素的每日允许摄入量(ADD)为0.001 mg/kg bw,噻唑膦的ADI值为0.004 mg/kg bw,结合试验所得的残留试验中值(STMR)0.01 mg/kg,根据1.7.2中公式进行计算,得到普通人群的慢性膳食摄入风险评估结果(表3、表4)。结果表明,噻唑膦和阿维菌素膳食风险均小于100%,说明噻唑膦和阿维菌素对一般消费人群的危害是可以接受的。

表 3 噻唑膦膳食风险评估

食物种类	<i>F</i> /kg	参考限量/(mg·kg ⁻¹)	限量来源	NEDI/mg	日允许摄入量/mg	RQ/%
薯类	0.049 5	0.01	残留中值	0.000 495	ADI×63	
深色蔬菜	0.091 5	0.05	中国	0.004 575		
浅色蔬菜	0.183 7	0.2	中国	0.036 740		
水果	0.045 7	0.1	中国	0.004 570		
糖、淀粉	0.004 4	0.05	中国	0.000 220		
酱油	0.009 0	0.05	中国	0.000 450	0.252	18.7
合计	0.383 8			0.047 050		

表 4 阿维菌素膳食风险评估

食物种类	<i>F</i> /kg	参考限量/(mg·kg ⁻¹)	限量来源	NEDI/mg	日允许摄入量/mg	RQ/%
米及其制品	0.239 9	0.02	中国	0.004 798	ADI×63	
面及其制品	0.138 5	0.01	中国	0.001 385		
其他谷类	0.023 3	0.02	中国	0.000 466		
薯类	0.049 5	0.01	残留中值	0.000 495		
深色蔬菜	0.091 5	0.05	中国	0.004 575		
浅色蔬菜	0.183 7	0.2	中国	0.036 740	0.063	93.4
水果	0.045 7	0.1	中国	0.004 570		
植物油	0.0327	0.05	中国	0.001 635		
食盐	0.012 0	0.2	中国	0.002 400		
酱油	0.009 0	0.2	中国	0.001 800		
合计	0.825 8			0.058 864		

3 讨论与结论

在农药残留检测过程中,基质效应是影响定量准确性的关键因素^[17],基质中的干扰物会与待测物共同竞争色谱柱上的活性位点,影响待测物进入质谱检测器中,改变定量结果的准确度^[18]。本试验噻唑膦为弱基质效应,而阿维菌素的基质效应均在20%~50%范围内,属于中等基质效应,在使用高效液相色谱-质谱分析山药中噻唑膦和阿维菌素菌残留量时,建议使用空白基质配制标准品溶液进行定量。

最终残留试验测定了山药块茎中噻唑膦和阿维菌素的残留量。结果表明,在山药块茎中噻唑膦和阿维菌素的最终残留量较低,均为<0.01 mg/kg。分析原因可能是噻唑膦和阿维菌素的半衰期均小于30 d^[19-20],属于易降解农药;山药的生长周期为210 d左右,噻唑膦和阿维菌素均是播种前施药,农药在山药生长过程中可能被环境中的微生物分解,因而不易在山药中富集。

为指导噻唑膦和阿维菌素在山药上的合理使用,对其进行膳食风险评估。当噻唑膦施药有效剂量为3 000 g/hm²,播种前药土法施药1次;阿维菌素施药有效剂量为375 g/hm²,播种前沟施施药1次,在收获期采收山药,噻唑膦和阿维菌素的普通人群国

家估计每日摄入量分别是0.047、0.059 mg,分别占日允许摄入量的18.7%、93.4%,因此对一般消费人群是安全的。

参考文献

[1] 陈品三. 杀线虫剂主要类型、特性及其作用机制[J]. 农药科学与管理, 2001, 22(2): 33-35.

[2] LI L S, XU J Y, LV B, et al. Chiral organophosphorous pesticide fothiazate: absolute configuration, stereoselective bioactivity, toxicity, and degradation in vegetable[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(29): 7609-7616.

[3] MOHAMED S. Abamectin and azadirachtin as eco-friendly promising biorational tools in integrated nematodes management programs[J]. Journal of Plant Pathology and Microbiology, 2012, 4 (4): 1-8.

[4] 王广成, 张忠明, 高立明, 等. 阿维菌素的作用机理及其应用现状 [J]. 植物医生, 2006, 19(1): 4-5.

[5] 扈进冬, 魏艳丽, 王贻莲, 等. 越南伯克霍尔德氏菌B418配合噻唑膦提高对黄瓜根结线虫的防控效果[J]. 中国蔬菜, 2022(3): 94-99.

[6] 范琳娟, 刘子荣, 徐雪亮, 等. 不同杀线剂对山药土壤线虫群落结构及其理化性质的影响[J]. 植物保护, 2021, 47(6): 93-101.

[7] 韦佩彪. 噻唑膦微胶囊的制备及性能研究[D]. 贵州: 贵州大学, 2020.

[8] 王泊理, 赵江克. 阿维菌素与噻唑膦混配对南方根结线虫的联合

- 毒力测定[J]. 植物医生, 2019, 32(6): 24-27.
- [9] 白天, 崔新仪, 李宁, 等. 阿维菌素对芹菜中酚类活性成分的影响[J]. 新疆环境保护, 2022, 44(3): 9-14.
- [10] LIN S K, ZHOU Y, WU J Y, et al. Dissipation and residue of fothiazate in tomato and cherry tomato and a risk assessment of dietary intake[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29(6): 9248-9256.
- [11] WU M, HU J Y. Residue analysis of fothiazate in cucumber and soil by QuEChERS and GC-MS[J]. Chemical Papers, 2014, 68(10): 12015.
- [12] 张玉婷, 郭永泽, 刘磊, 等. 噻唑膦在西瓜及土壤中的残留动态研究[J]. 天津农业科学, 2011, 17(4): 68-70.
- [13] 罗雪婷, 吴迪, 尹硕, 等. 阿维菌素和联苯肼酯在茶树菇上的残留降解及风险评估[J]. 农药, 2021, 60(5): 361-367.
- [14] 陈晓兰, 蔡翔宇, 冯良军, 等. 阿维菌素在罗汉果和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药, 2021, 60(2): 123-127.
- [15] 农业农村部农药检定所. NY/T 788—2018农作物中农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
- [16] 农业农村部农药检定所. GB 2763—2021食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [17] 黄宝勇, 肖志勇, 陈丹, 等. 农药残留检测方法中关于基质效应补偿的相关问题探讨[J]. 农药科学与管理, 2010, 31(3): 39-43.
- [18] 李婷婷, 任兴权, 周丽, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱法同时测定小麦胚中45种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(19): 6423-6430.
- [19] 宋国春, 于天行, 李瑞娟, 等. 阿维菌素在苹果和土壤中的残留动态及安全性评价[J]. 果树学报, 2011, 28(5): 880-882.
- [20] 魏芸霞, 江珍凤, 刘照清, 等. 噻唑膦在黄瓜和土壤中的残留及消解动态研究[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(11): 42-47.

(责任编辑: 徐娟)

2023 年全国早稻病虫害发生趋势预报

根据当前病虫害发生基数、水稻栽培情况和气候条件等因素综合分析, 预计今年早稻病虫害总体偏重发生, 全国发生面积2.53亿亩次。其中, 二化螟、纹枯病偏重发生, 局部地区大发生, 进一步重发趋势明显; 稻飞虱、稻纵卷叶螟、稻瘟病中等发生, 局部偏重发生, 发生重于2022年。

一、发生趋势

二化螟在江南、长江中下游稻区偏重发生, 局部地区大发生, 华南稻区中等发生, 为害继续加重, 全国发生面积6 000万亩次。

稻飞虱在华南中西部偏重发生, 华南南部和东部、西南南部、江南、长江中下游稻区中等发生, 发生面积6 000万亩次。

稻纵卷叶螟在华南中西部偏重发生, 其他稻区中等发生, 全国发生面积4 600万亩次。

纹枯病在华南中西部、江南、长江中下游稻区偏重发生, 华南南部和东部中等发生, 全国发生面积5 700万亩次。

稻瘟病在华南南部、江南、长江中游稻区中等发生, 丘陵山区、老病区和感病品种种植区局部偏重发生, 全国发生面积1 000万亩次。

其他病虫害在部分稻区有一定程度发生, 发生面积2 000万亩次, 其中南方水稻黑条矮缩病、水稻条纹叶枯病、三化螟、大螟轻发生至偏轻发生。

二、预测依据

(一) 多数病虫害具备中等至大发生基数

(二) 栽培条件适宜及抗药性上升等因素增加重发流行风险

今年早稻种植面积稳中有增, 早稻主栽品种以优质高产型为主, 抗病性普遍较弱, 病害流行风险大; 各地桥梁田、插花田普遍, 有利于害虫辗转为害; 农民偏施氮肥, 水稻生长量大、田间郁蔽, 易形成适温高湿的田间小气候, 有利于病虫害的发生流行。据2022年全国农业有害生物抗药性监测报告, 监测地区褐飞虱对吡虫啉、噻虫嗪、噻嗪酮、呋虫胺、吡蚜酮等为中等至高水平抗性; 白背飞虱对噻嗪酮、毒死蜱等为中等至高水平抗性; 稻纵卷叶螟对氯虫苯甲酰胺等为中等至高水平抗性; 二化螟对氯虫苯甲酰胺的高水平抗性区域已由江南和长江中游稻区扩展至华南中西部稻区, 江西环鄱阳湖地区、浙江东部沿海地区、湖南中南部和湖北武穴种群对阿维菌素为中等至高水平抗性, 科学合理用药要求更高、难度加大。

(三) 气候条件有利于病虫害发生流行

据国家气象中心预测, 6月, 我国早稻主产区大部气温较常年同期持平, 降水量较常年同期偏多2~5成; 此外, 登陆我国的台风个数接近常年, 北上可能性较常年大, 主要影响我国华南和华东沿海。以上气候条件总体有利于水稻“两迁”害虫迁飞为害, 以及稻瘟病和细菌性病害的发生流行。

(节选自《全国农技推广网》)