

啶虫脒和吡丙醚在柑橘上的残留行为及膳食风险评估

黄文源¹, 张盈¹, 魏进¹, 龙家寰¹, 张昌朋², 李明¹, 段婷婷^{1,*}

(1. 贵州省农业科学院植物保护研究所, 贵州 贵阳 550006;

2. 浙江省农业科学院农产品质量标准研究所, 浙江 杭州 310021)

摘要:目的: 为评价啶虫脒和吡丙醚在柑橘上的使用安全性, 在湖南、湖北等13地进行田间实验, 研究啶虫脒和吡丙醚在柑橘中的残留及消解动态, 并进行膳食风险评估。方法: 柑橘样品采用1%冰乙酸-乙腈提取, *N*-丙基乙二胺和石墨化碳净化, 超高效液相色谱-串联质谱检测。结果: 在0.001~0.5 mg/L范围内, 啶虫脒和吡丙醚的质量浓度与其响应峰面积呈良好的线性关系 ($R^2 > 0.99$)。在0.01、0.5、2.5 mg/kg添加水平时, 柑橘全果和果肉中啶虫脒的添加回收率为83.0%~104.3%, 相对标准偏差为3.8%~10.0%; 吡丙醚添加回收率为74.8%~98.7%, 相对标准偏差为2.0%~6.0%, 2种农药的方法定量限均为0.01 mg/kg。啶虫脒和吡丙醚在柑橘全果中的残留消解动态符合一级动力学模型, 降解半衰期为5.1~15.8 d和4.5~21.2 d。27%啶虫脒-吡丙醚可分散液剂在柑橘上的施药浓度为500 g/hm² (2 000倍液), 施药2次, 安全间隔期为7 d时, 柑橘中啶虫脒的最终残留量为0.01 (低于定量限)~0.45 mg/kg, 吡丙醚量为0.01 (低于定量限)~0.68 mg/kg; 安全间隔期为10 d时, 柑橘中啶虫脒的最终残留量为0.01 (低于定量限)~0.40 mg/kg, 吡丙醚量为0.01 (低于定量限)~0.56 mg/kg, 残留量均低于GB 2763—2021《食品中农药最大残留限量》中规定的安全限量标准 (啶虫脒和吡丙醚在柑橘中的最大残留限量分别为0.5、2.0 mg/kg)。风险评估结果表明, 啶虫脒和吡丙醚对不同年龄段人群的急性和慢性膳食暴露风险介于0.0%~53.0%之间, 远低于100%, 风险均处于可接受水平。结论: 本研究为啶虫脒和吡丙醚在柑橘上中的安全性评估和合理使用提供指导。

关键词: 柑橘; 啶虫脒; 吡丙醚; 残留; 膳食风险评估

Residue Behavior and Dietary Exposure Risk Assessment of Acetamiprid and Pyriproxyfen in Citrus Fruit

HUANG Wenyuan¹, ZHANG Ying¹, WEI Jin¹, LONG Jiahuan¹, ZHANG Changpeng², LI Ming¹, DUAN Tingting^{1,*}

(1. Guizhou Institute of Plant Protection, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China;

2. Institute of Agro-products Safety and Nutrition, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: Objective: Field trials were conducted in 13 citrus production regions including Hunan and Hubei provinces to evaluate the safety of the application of acetamiprid and pyriproxyfen on citrus. The residue, dissipation dynamics and dietary risk assessment of acetamiprid and pyriproxyfen in citrus fruit were investigated. Methods: The samples were extracted with 1% acetic acid in acetonitrile, purified using a mixture of primary secondary amine and graphitized carbon black, and detected by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). Results: Excellent linearity ($R^2 > 0.99$) was observed between the response peak area and the concentration of acetamiprid and pyriproxyfen in the range of 0.001–0.5 mg/L. In whole citrus fruit and flesh spiked at 0.01, 0.5 and 2.5 mg/kg, the recoveries of acetamiprid and pyriproxyfen ranged from 83.0% to 104.3% and from 74.8% to 98.7% with relative standard deviation (RSDs) of 3.8% to 10.0% and 2.0 to 6.0%, respectively. The limits of quantification (LOQs) for the analytes were both 0.01 mg/kg. The dissipation dynamics of acetamiprid and pyriproxyfen in whole citrus fruit was fitted to a first-order

收稿日期: 2022-10-19

基金项目: 全国名特优新产品全程质量控制技术贵阳中心建设项目 (黔科中引地[2022]4008号);

植物病虫害生物学国家重点实验室贵州研究中心创新能力提升项目 (黔科合服企[2020]4007号)

第一作者简介: 黄文源 (1993—) (ORCID: 0000-0003-4506-8052), 男, 助理研究员, 硕士研究生, 研究方向为农产品质量安全、农药残留与环境毒理。E-mail: wenyuanh@aliyun.com

*通信作者简介: 段婷婷 (1972—) (ORCID: 0000-0001-5545-0808), 女, 正高级实验师, 本科, 研究方向为农产品质量安全。E-mail: 137829681@qq.com

kinetics model. The degradation half-lives of acetamiprid and pyriproxyfen in whole citrus fruit were 5.1–15.8 days and 4.5–21.2 days, respectively. Twenty-seven percent acetamiprid-pyriproxyfen dispersible concentrate was sprayed twice on citrus at the recommended dosage of 500 g/hm² (2 000 × dilution). At a 7-day safety interval, the residues of acetamiprid and pyriproxyfen in citrus fruit ranged from less than 0.01 mg/kg to 0.45 mg/kg and to 0.68 mg/kg, respectively. At a 10-day safety interval, the residues of acetamiprid and pyriproxyfen in citrus fruit ranged from less than 0.01 mg/kg to 0.40 mg/kg and to 0.56 mg/kg, respectively and were both lower than the maximum residue limits (MRLs) for acetamiprid (0.5 mg/kg) and pyriproxyfen (2.0 mg/kg) according to the Chinese national standard. The risk assessment results showed that the acute and chronic dietary exposure risk of acetamiprid and pyriproxyfen ranged from 0.0% to 53.0% (much lower than 100%) for people in different age groups, which was at an acceptable level. Conclusion: This study can provide guidance for the safety evaluation and rational application of acetamiprid and pyriproxyfen in citrus.

Keywords: citrus; acetamiprid; pyriproxyfen; residue; dietary risk assessment

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221019-185

中图分类号: TS201.6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2023) 14-0384-07

引文格式:

黄文源, 张盈, 魏进, 等. 啶虫脒和吡丙醚在柑橘上的残留行为及膳食风险评估[J]. 食品科学, 2023, 44(14): 384-390.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221019-185. <http://www.spkx.net.cn>

HUANG Wen Yuan, ZHANG Ying, WEI Jin, et al. Residue behavior and dietary exposure risk assessment of acetamiprid and pyriproxyfen in citrus fruit[J]. Food Science, 2023, 44(14): 384-390. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221019-185. <http://www.spkx.net.cn>

柑橘 (*Citrus reticulata* Blanco.) 为芸香科柑橘属植物, 是我国种植面积与产量最大的栽培水果和重要的经济作物^[1-2]。柑橘种植过程中易受到多种虫害, 造成产量与品质的下降^[3], 使用杀虫剂是防治虫害最有效的手段^[4]。啶虫脒是第一代氯代烟碱型杀虫剂, 具有高效、广谱及良好的内吸性、触杀和胃毒作用, 对同翅目、鞘翅目、双翅目和鳞翅目等害虫防控效果理想^[5]; 吡丙醚是一种昆虫生长调节剂, 具有光稳定性好、高效、用药量少、对作物安全等特性, 对同翅目、缨翅目、双翅目、鳞翅目等害虫防控效果理想^[6]。啶虫脒与吡丙醚在柑橘上登记用于防治蚜虫、介壳虫、粉虱、木虱等虫害^[7], 二者作用机制不同, 不易产生交互抗性, 已有农药公司在开展啶虫脒与吡丙醚复配的可分散液剂登记工作, 它们在柑橘上的应用将更为广泛。

农副产品中的农药残留问题日渐成为危害公众安全与健康的重要问题之一^[8]。已有研究表明, 啶虫脒亚致死剂量对小鼠的肝脏和肾脏具有毒性风险^[9], 长期环境或偶然接触啶虫脒会改变大鼠肝脏组织的血液学、生化和结构轮廓, 导致小鼠神经、肝肾、免疫学、遗传毒性和生殖效应^[10], 过量摄入可导致心动过速、低血压、呼吸衰竭、低血钾、低钙血症、散瞳、昏迷等^[11]。吡丙醚暴露可导致斑马鱼DNA损伤、细胞凋亡、心肌变薄、心包水肿和充血^[12], 可诱导人外周血淋巴细胞发生改变表现出细胞毒性作用, 并具有遗传毒性和致突变性^[13]。因此, 啶虫脒与吡丙醚在柑橘上使用后的残留及膳食风险等食品质量安全问题值得关注。

近年来, 有关啶虫脒在农作物中的残留研究涉及芹菜、草莓、葡萄、甘蓝和水稻等^[14-18], 残留检测方法有液相色谱^[18]、液相色谱-串联质谱法^[14]、表面增强拉曼光谱技术^[19]和电化学法^[20]等; 吡丙醚涉及茶叶、番茄、辣椒和花椒等作物^[21-23], 残留检测方法有高效液相色谱法^[24]、超高效液相色谱-串联质谱法^[21]、气相色谱-串联质谱法^[6]和分光光度法^[25]等。目前, 仅有少量啶虫脒和吡丙醚在柑橘上残留的研究报道^[26-27], 而啶虫脒与吡丙醚复配使用在柑橘中的残留和消解动态还不明确。因此, 研究它们在柑橘中使用后的残留行为和残留情况, 评估膳食摄入风险, 对于保证柑橘的生产和食品安全意义重大。

本实验采用QuEChERS方法净化技术结合超高效液相色谱-串联质谱检测柑橘中的啶虫脒与吡丙醚, 在13个柑橘主产区开展规范残留实验, 获得柑橘样品中的啶虫脒与吡丙醚的残留消解动态和最终残留量, 以此为基础评估啶虫脒与吡丙醚的膳食暴露风险, 以期对啶虫脒与吡丙醚在柑橘上的科学合理使用提供技术支撑。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

啶虫脒 (纯度99.2%)、吡丙醚 (纯度99.4%) 标准品北京勤诚亦信科技开发有限公司; 27% (310 g/L) 啶虫脒-吡丙醚可分散液剂 安道麦 (北京) 农业技术有限公司; 乙腈 (分析纯) 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 冰乙酸 (分析纯) 天津市光复科技发展有

限公司；乙腈（色谱纯）德国默克股份两合公司；氯化钠、无水硫酸镁（分析纯）天津科密欧化学试剂有限公司；甲酸（色谱纯）赛默飞世尔科技（中国）有限公司；*N*-丙基乙二胺、石墨化碳、0.22 μm有机滤膜天津博纳艾杰尔科技有限公司；水为蒸馏水。

1.2 仪器与设备

TSQ-VANTAGE型超高效液相色谱-串联质谱联用仪、Synchronis C₁₈色谱柱（100 mm×2.1 mm, 2.1 μm）美国ThermoFisher Scientific公司；KQ-800E型超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司；WBL2510A型搅拌机 广东美的生活电器制造有限公司；TG16型台式高速离心机 长沙迈佳森离仪器设备有限公司；TG16-11型台式高速离心机 湖南平凡科技有限公司；CK2000型高通量组织研磨器 北京托摩根生物科技有限公司；SK-1型漩涡混合器 江苏海门市其林贝尔仪器制造有限公司；HGC-24A型干式加热氮吹仪 天津市恒奥科技发展有限公司；BSA224S-CW型电子分析天平 德国Sartorius公司；TD5002C型电子天平 天津天马衡基仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 田间实验

根据NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》^[28]的要求进行，在湖南衡阳、湖南长沙、湖北宜昌、湖北武汉、云南玉溪、广西南宁、广东广州、重庆北碚区、福建永泰、浙江义乌、贵州都匀、贵州贵阳和海南琼中13个柑橘主产区进行消解动态实验和最终残留实验。在柑橘叶面均匀喷雾施用27%（310 g/L）啉虫脲-吡丙醚可分散液剂，首次施药为柑橘收获前21 d，施药2次；间隔7 d，施药剂量为500 g/hm²（2 000倍液）。另设清水空白对照区。于末次施药后第7、10天采集最终残留实验样品。选取贵州贵阳、贵州都匀、湖北武汉、重庆北碚和湖南长沙5地开展消解动态实验，分别于末次施药后2 h、5 d、7 d、10 d、14 d、21 d随机采集试验区消解动态实验样品。

样品采集、制备、贮存等均按照NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》^[28]的要求进行。采用随机的方法在试验区内从不少于4棵树上采集不少于2 kg（不少于12个柑橘）样品2份，带回实验室及时处理。样品预处理：柑橘果肉样品需除去果皮和果梗后，取不相邻果瓣充分混匀；柑橘全果样品需除去果梗后，切成1~2 cm碎块并混匀，四分法缩分保留300~400 g，于冰柜内-20℃低温保存，待用。

1.3.2 残留量检测分析

1.3.2.1 样品提取与净化

准确称取5.0 g粉碎匀质样品（柑橘果肉/全果）于50 mL离心管中，加入25 mL含有1%冰乙酸的乙腈

（*V/V*），1 000次/min振荡提取10 min，加入3 g氯化钠和4 g无水硫酸镁，1 000次/min振荡提取5 min，5 000 r/min离心5 min。取1.5 mL上清液于装有150 mg无水硫酸镁、100 mg *N*-丙基乙二胺和20 mg石墨化碳的2.5 mL离心管中，涡旋30 s，5 000 r/min离心5 min，取0.75 mL上清液加入0.75 mL蒸馏水，混匀后过0.22 μm滤膜，待测。

1.3.2.2 仪器条件

色谱条件：Synchronis C₁₈色谱柱（100 mm×2.1 mm, 2.1 μm）；柱温40℃；进样量5 μL；流动相为0.1%甲酸水（A）和乙腈（B），流速0.25 mL/min。梯度洗脱程序：0.0~0.8 min，75% A、25% B；0.8~1.0 min，75%~3% A、25%~97% B；1.0~4.0 min，3% A、97% B；4.0~4.5 min，3%~75% A、97%~25% B；4.5~6.0 min，75% A、25% B。

质谱条件：电喷雾离子源；正离子模式；雾化气为氮气；鞘气流速9.0 L/min，辅助气流速3.0 L/min；喷雾电压3 000 V；毛细管温度330℃；离子传输管温度330℃。啉虫脲定性离子对：*m/z* 222.6/89.7，碰撞能量31 eV；定量离子对：*m/z* 222.6/125.6，碰撞能量19 eV，透镜电压60 V。吡丙醚定性离子对：*m/z* 321.6/95.6，碰撞能量22 eV；定量离子对：*m/z* 321.6/184.5，碰撞能量15 eV，透镜电压58 V。

1.3.2.3 标准溶液配制、标准曲线绘制与基质效应

标准溶液配制：分别准确称取标准品啉虫脲（0.010 1±0.000 1）g和吡丙醚（0.010 1±0.000 1）g，用乙腈分别溶解并定容至10 mL得到2种农药的1 000 mg/L单标储备液；-18℃密封保存备用。分别移取一定量的上述标准储备液制成25 mg/L混合标准储备液，-18℃密封保存备用。实验中，临用前根据需要逐级稀释为不同质量浓度的混合标准工作液。

标准曲线绘制：取空白样品，经前处理得到柑橘全果、果肉空白基质，用柑橘全果、果肉空白基质稀释混合标准储备液分别配制0.001、0.005、0.01、0.1、0.25、0.5 mg/L系列基质标准溶液，溶剂标准曲线选用乙腈溶液稀释，其余步骤同空白基质标准曲线的配制。

基质效应：采用液相色谱-串联质谱分析测定时，样品中的内源或外源性物质会影响分析物的离子化或去溶剂化过程，使目标物的质谱响应增加或降低，从而产生基质效应^[29]，会对分析准确性产生影响。参考An Xiaokang等^[30]的方法进行基质效应评价，按下式计算：

$$\text{基质效应}/\% = \frac{S_m - S_s}{S_s} \times 100 \quad (1)$$

式中： S_m 为基质匹配标准曲线的斜率； S_s 为溶剂标准曲线的斜率。|基质效应|<20%为弱基质效应，可以忽略；20%≤|基质效应|≤50%为中等基质效应；|基质效应|>50%

是强基质效应。|基质效应|≥20%需采用基质标准曲线进行补偿^[31]。

1.3.2.4 添加回收实验

GB 2763—2021《食品中农药最大残留限量》^[32]规定柑橘中啶虫脒最大残留限量（maximum residue limit, MRL）为0.5 mg/kg、吡丙醚为2.0 mg/kg。设定0.01、0.5、2.5 mg/kg 3个添加浓度在柑橘全果、果肉空白样品中开展添加回收率实验，每个浓度重复5次，计算回收率和相对标准偏差（relative standard deviation, RSD）。

1.3.3 膳食摄入风险评估

急性膳食暴露风险是基于三餐或1 d内的膳食暴露量，当其农药残留量超过一定水平时可能导致的健康风险^[33]。采用国际短期膳食摄入量（international estimation of short-term dietary intake, IESTI）和急性膳食暴露风险（用ARfD表示）按下式计算啶虫脒和吡丙醚在柑橘中的急性膳食摄入风险（acute risk quotient, RQ）值^[34]：

$$IESTI / (\text{mg} / (\text{kg} \cdot \text{d})) = \frac{LP \times HR}{bw} \quad (2)$$

$$RQ / \% = \frac{IESTI}{ARfD} \times 100 \quad (3)$$

式中：LP为大份餐（kg/d），即某类食品一餐的最大消费量，一般以日消费量的97.5百分位点值为准，数据来自世界卫生组织数据库^[35]；bw为消费者平均体重/kg，数据来自国家体育总局^[36]；HR为最高残留量/（mg/kg）；ARfD为急性毒性参考剂量，啶虫脒为0.025 mg/kg、吡丙醚为1.0 mg/kg^[37]。

慢性膳食暴露风险是基于整个生命周期的膳食暴露量，某种农药残留量超过一定水平而可能造成的健康风险^[33,38]。综合农药在食品中的含量水平、不同亚人群或个人的潜在暴露等因素，计算在居民膳食中目标化合物的暴露量，可得到精准的膳食暴露风险评估结果^[33]。以国家估算每日摄入量（national estimated daily intake, NEDI）和慢性膳食暴露风险（用ADI表示），按下式计算啶虫脒和吡丙醚在柑橘中的慢性膳食摄入风险（%ADI）值^[27]：

$$NEDI / (\text{mg} / (\text{kg} \cdot \text{d})) = \frac{STMR \times F}{bw} \quad (4)$$

$$\%ADI / \% = \frac{NEDI}{ADI} \times 100 \quad (5)$$

式中：STMR为农产品的规范实验残留均值/（mg/kg）；F为农产品的消费量/（kg/d），数据来自《中国居民营养和健康状况调查报告》^[39]；bw为消费者平均体重/kg；ADI为每日允许摄入量，啶虫脒为0.025 mg/kg、吡丙醚为0.5 mg/kg^[37]。

RQ和%ADI值越大表示风险越大，当RQ和%ADI>100%时，表示风险为不可接受水平；RQ和%ADI≤100%时，则表示风险为可接受水平。

1.4 数据处理与分析

残留检测数据的采集与处理采用Thermo LCQuan软件。绘图采用OriginPro 2021软件。参考世界卫生组织的数据处理指南^[40]，对于样品中残留量低于定量限（limit of quantitation, LOQ）的数值，以1/2 LOQ进行作图和计算风险。

2 结果与分析

2.1 方法的线性关系与基质效应

如表1所示，在0.001~0.5 mg/L质量浓度范围内，啶虫脒和吡丙醚在溶剂、柑橘全果、柑橘果肉中的质量浓度与峰面积呈良好的线性关系，决定系数（R²）大于0.99。吡丙醚在柑橘果肉中基质效应为-6.5%，表现为弱基质效应，可以忽略。啶虫脒在柑橘全果、柑橘果肉中的基质效应分别为-33.3%和-21.0%，吡丙醚在柑橘全果中的基质效应为-34.7%，均表现为中等基质效应，需采用基质标准曲线补偿基质效应带来的影响。因此，为最大程度保证分析的准确性，在样品检测分析中采用基质匹配标准溶液曲线定量分析。

表1 啶虫脒和吡丙醚在不同基质中的线性方程、R²及基质效应

Table 1 Calibration equations, correlation coefficients R² and matrix effects for acetamiprid and pyriproxyfen in different matrices

农药	线性范围/ (mg/L)	基质	线性方程	R ²	基质 效应/%
啶虫脒	0.001~0.5	溶剂	y=4 509 754.0x+16 073.9	0.999 9	—
		柑橘全果	y=3 006 428.4x+43 263.8	0.999 7	-33.3
		柑橘果肉	y=3 563 974.5x+79 537.3	0.999 0	-21.0
吡丙醚	0.001~0.5	溶剂	y=7 014 760.5x+101 246.1	0.999 4	—
		柑橘全果	y=4 580 530.3x+109 930.2	0.999 2	-34.7
		柑橘果肉	y=6 559 944.1x+126 240.4	0.999 1	-6.5

注：—仅有溶剂标基质效应。

2.2 方法的准确度与LOQ

在空白柑橘全果和果肉中添加啶虫脒和吡丙醚混合标准溶液，如表2所示，在0.01、0.5、2.5 mg/kg添加水平下，啶虫脒在柑橘全果和果肉中的添加回收率为83.0%~91.4%和96.2%~104.3%，RSD为5.1%~10.0%和3.8%~6.9%；吡丙醚添加回收率为74.8%~78.3%和90.5%~98.7%，RSD为2.0%~3.3%和2.2%~6.0%，均满足农药残留分析的要求。采用欧盟规定的以最低添加量作为LOQ^[41]，啶虫脒和吡丙醚在柑橘全果和果肉基质中的LOQ均为0.01 mg/kg。

表2 啶虫脒与吡丙醚在柑橘中的平均添加回收率和RSD（n=5）

Table 2 Average recoveries and RSDs of acetamiprid and pyriproxyfen in citrus (n=5)

添加量/ (mg/kg)	啶虫脒				吡丙醚			
	全果		果肉		全果		果肉	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
0.01	83.0	10.0	96.2	6.9	74.8	2.0	90.5	2.2
0.5	85.5	6.3	104.3	4.4	76.2	3.3	98.7	3.9
2.5	91.4	5.1	99.4	3.8	78.3	2.8	94.4	6.0

2.3 啶虫脒和吡丙醚在柑橘中的消解动态

由图1可知, 啶虫脒和吡丙醚在柑橘上的残留量随着时间的推移, 整体呈逐渐减少趋势。啶虫脒和吡丙醚在贵州贵阳、贵州都匀、湖北武汉、重庆北碚和湖南长沙5地柑橘全果中的消解动态符合一级动力学方程。柑橘中啶虫脒降解半衰期为5.1~15.8 d, 吡丙醚在柑橘全果中的残留降解半衰期为4.5~21.2 d, 与已有报道结果一致^[26-27]。啶虫脒和吡丙醚在柑橘上消解较快, 属于易降解农药(半衰期<30 d)。

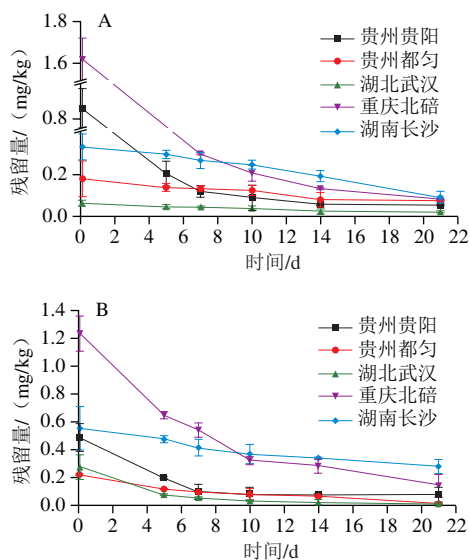


图1 啶虫脒(A)和吡丙醚(B)在柑橘中的消解动态

Fig. 1 Degradation curves of acetamiprid (A) and pyriproxyfen (B) in citrus fruit

2.4 啶虫脒与吡丙醚在柑橘中的最终残留

最终残留结果显示(图2), 27%啶虫脒-吡丙醚可分散液剂施药剂量为500 g/hm²(2 000倍液), 末次施药7 d后啶虫脒和吡丙醚在柑橘全果中残留量分别为0.02~0.45 mg/kg和0.03~0.68 mg/kg之间, 在果肉中分别为0.01(低于定量限)~0.20 mg/kg和0.01(低于定量限)~0.17 mg/kg。GB 2763—2021《食品中农药最大残留限量》^[32]规定啶虫脒在柑橘中的MRL值为0.5 mg/kg, 吡丙醚为2.0 mg/kg^[32], 末次施药7 d后, 全部样品中啶虫脒和吡丙醚残留量均低于我国MRL值。表明以上述方式施药, 安全间隔期为7 d, 收获的柑橘符合我国国家标准^[32]。

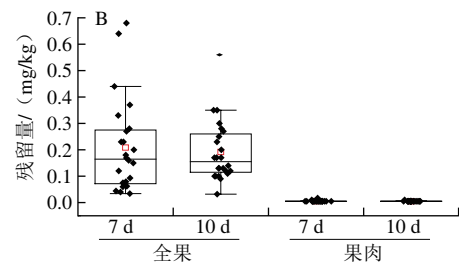
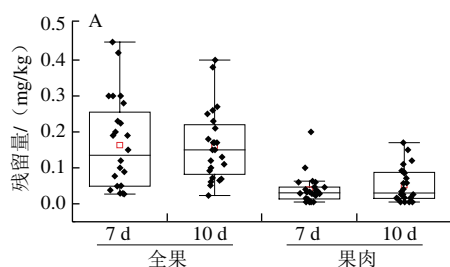


图2 啶虫脒(A)与吡丙醚(B)13个试验点柑橘样品中的最终残留量

Fig. 2 Terminal residues of acetamiprid (A) and pyriproxyfen (B) in citrus samples from 13 sampling sites

2.5 膳食摄入风险评估

2.5.1 急性膳食暴露风险评估

研究针对柑橘整个果实和去皮后果肉中农药残留状况, 分别评估不同人群的急性膳食暴露风险, 如表3所示。采收间隔为7 d和10 d时, 啶虫脒在柑橘全果中的RQ值为13.9%~53.0%和12.3%~47.1%, 果肉中的RQ值为6.2%~23.6%和5.2%~20.0%, 急性膳食暴露风险均为可接受水平; 采收间隔为7 d和10 d时吡丙醚在柑橘全果中的RQ值为0.5%~2.0%和0.4%~1.6%, 吡丙醚在果肉中的RQ值均不大于0.1%, 急性膳食暴露风险均为可接受水平。Li Yanjie等^[42]认为引入加工因子使得风险评估结果更切合实际, 从风险评估结果可看出, 柑橘去皮能够显著降低农药残留膳食风险^[43]。急性膳食暴露风险随着采样间隔时间的延长而降低, 不同年龄段、性别人群的膳食摄入风险存在差异, 儿童青少年人群的风险高于其他人群, 值得关注。啶虫脒和吡丙醚在柑橘中残留量相差不大, 而造成膳食摄入风险差距较大, 农产品中农药残留风险水平跟残留量与农药自身的毒理学特性都有密切关系^[44]。

表3 柑橘中啶虫脒与吡丙醚的急性膳食暴露评估结果

Table 3 Short-term dietary exposure risk assessment of acetamiprid and pyriproxyfen in citrus fruit

年龄/岁	LP/(kg/d)	性别	体质量/kg	啶虫脒RQ/%				吡丙醚RQ/%				
				全果		果肉		全果		果肉		
				7 d	10 d	7 d	10 d	7 d	10 d	7 d	10 d	
3~6	0.550	63	男	19.6	50.6	44.9	22.5	19.1	1.9	1.6	0.0	0.0
				18.7	53.0	47.1	23.6	20.0	2.0	1.6	0.1	0.0
7~10	0.550	63	男	31.8	31.2	27.7	13.9	11.8	1.2	1.0	0.0	0.0
				29.8	33.3	29.6	14.8	12.6	1.3	1.0	0.0	0.0
11~13	0.550	63	男	46.8	21.2	18.8	9.4	8.0	0.8	0.7	0.0	0.0
				44.4	22.3	19.8	9.9	8.4	0.8	0.7	0.0	0.0
14~17	0.550	63	男	60.1	16.5	14.7	7.3	6.2	0.6	0.5	0.0	0.0
				51.9	19.1	17.0	8.5	7.2	0.7	0.6	0.0	0.0
18~29	0.550	63	男	66.2	15.0	13.3	6.7	5.7	0.6	0.5	0.0	0.0
				53.5	18.5	16.5	8.2	7.0	0.7	0.6	0.0	0.0
30~44	0.550	63	男	71.4	13.9	12.3	6.2	5.2	0.5	0.4	0.0	0.0
				57.9	17.1	15.2	7.6	6.5	0.6	0.5	0.0	0.0
45~59	0.550	63	男	70.3	14.1	12.5	6.3	5.3	0.5	0.4	0.0	0.0
				59.9	16.5	14.7	7.4	6.3	0.6	0.5	0.0	0.0
60~69	0.550	63	男	67.1	14.8	13.1	6.6	5.6	0.6	0.5	0.0	0.0
				59.5	16.7	14.8	7.4	6.3	0.6	0.5	0.0	0.0

2.5.2 慢性膳食暴露风险评估

柑橘中啶虫脒和吡丙醚对不同年龄段人群的慢性膳食暴露风险评估结果如表4所示。距末次施药后7 d, 全果中啶虫脒和吡丙醚%ADI值为0.3%~1.7%和0.2%~1.1%, 10 d为0.3%~1.7%和0.2%~1.0%, 风险为可接受水平; 药后7 d和10 d啶虫脒果肉中的%ADI值为0.1%~0.4%和0.1%~0.5%, 吡丙醚在果肉中风险均不大于0.1%, 慢性膳食暴露风险均为可接受水平。对3~69岁人群, 啶虫脒和吡丙醚在柑橘中的慢性膳食暴露风险均为小于100%, 为可接受风险。与急性膳食暴露风险评估结果相似, 不同年龄段、性别人群通过膳食摄入的风险存在差异。

表4 不同年龄段人群慢性膳食暴露风险评估结果
Table 4 Long-term dietary exposure risk assessment of acetamiprid and pyriproxyfen in citrus fruit

年龄/岁	膳食量(水果) (kg/d) ⁽⁴⁾	性别	体质量/ kg	啶虫脒%ADI/%				吡丙醚%ADI/%			
				全果		果肉		全果		果肉	
				7 d	10 d	7 d	10 d	7 d	10 d	7 d	10 d
3~6	0.049 3	男	19.6	1.6	1.6	0.4	0.5	1.0	1.0	0.1	0.0
		女	18.7	1.7	1.7	0.4	0.5	1.1	1.0	0.1	0.0
7~10	0.047 0	男	31.8	1.0	1.0	0.2	0.3	0.6	0.6	0.0	0.0
		女	29.8	1.0	1.0	0.2	0.3	0.7	0.6	0.0	0.0
11~13	0.046 3	男	46.8	0.6	0.6	0.2	0.2	0.4	0.4	0.0	0.0
		女	44.4	0.7	0.7	0.2	0.2	0.4	0.4	0.0	0.0
14~17	0.053 3	男	60.1	0.6	0.6	0.1	0.2	0.4	0.3	0.0	0.0
		女	51.9	0.7	0.7	0.2	0.2	0.4	0.4	0.0	0.0
18~29	0.047 4	男	66.2	0.5	0.5	0.1	0.1	0.3	0.3	0.0	0.0
		女	53.5	0.6	0.6	0.1	0.2	0.4	0.3	0.0	0.0
30~44	0.040 7	男	71.4	0.4	0.4	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0	0.0
		女	57.9	0.5	0.5	0.1	0.1	0.3	0.3	0.0	0.0
45~59	0.034 7	男	70.3	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0	0.0
		女	59.9	0.4	0.4	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0	0.0
60~69	0.034 3	男	67.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0	0.0
		女	59.5	0.4	0.4	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0	0.0

3 结 论

研究利用超高效液相色谱-串联质谱方法测定了13个柑橘主产区柑橘中的啶虫脒和吡丙醚的消解动态及最终残留量。柑橘样品以1%冰乙酸-乙腈提取, N-丙基乙二胺和石墨化碳净化, 超高效液相色谱-串联质谱检测, 方法准确度、精密密度均符合残留检测分析的要求。27% (310 g/L) 啶虫脒-吡丙醚可分散液剂以500 g/hm² (2 000 倍液) 剂量在柑橘上施药2次, 间隔7 d, 啶虫脒在柑橘中的消解半衰期为5.1~15.8 d; 吡丙醚在柑橘中的消解半衰期为4.5~21.2 d。啶虫脒和吡丙醚在柑橘全果中的收获期残留量随间隔时间的延长而减少。末次施药7 d采集的柑橘中的啶虫脒和吡丙醚的残留量分别小于0.45 mg/kg和0.68 mg/kg, 均低于我国MRL值^[32]。

膳食风险评估结果显示, 收获期柑橘中啶虫脒和吡丙醚残留对我国不同年龄段人群的急性膳食暴露风险分别为5.2%~53.0%和0.0%~2.0%, 慢性膳食暴露风险评估结果为0.1%~1.7%和0.0%~1.1%, 风险均小于100%, 不会对我国人群健康产生不可接受的风险。

研究结果表明, 27% (310 g/L) 啶虫脒-吡丙醚可分散液剂在柑橘上以500 g/hm² (2 000 倍液) 施用2次, 间隔7 d, 收获期残留量符合我国标准, 从膳食摄入风险的角度安全。研究丰富了两种农药在果树上的消解动态和最终残留数据, 并提供了膳食暴露风险评估结果, 对啶虫脒和吡丙醚在柑橘树上的科学合理使用具有一定意义与参考价值。

参考文献:

- [1] SAINI R K, RANJIT A, SHARMA K, et al. Bioactive compounds of citrus fruits: a review of composition and health benefits of carotenoids, flavonoids, limonoids, and terpenes[J]. *Antioxidants*, 2022, 11(2): 239. DOI:10.3390/antiox11020239.
- [2] 国家统计局. 2021年中国统计年鉴[EB/OL]. (2022-01-12) [2022-12-01]. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2021/indexch.htm>.
- [3] 吴叶兰, 陈怡宇, 康小亲, 等. 高光谱成像的柑橘病虫害叶片识别方法[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(12): 3837-3843. DOI:10.3964/j.isn.1000-0593(2021)12-3837-07.
- [4] 石永芳, 华登科, 梁鹏, 等. 12种杀虫剂对柑橘大实蝇选择行为的影响及击倒作用[J]. *环境昆虫学报*, 2019, 41(1): 193-201. DOI:10.3969/j.issn.1674-0858.2019.01.25.
- [5] BLACQUIÈRE T, SMAGGHE G, VAN GESTEL C A, et al. Neonicotinoids in bees: a review on concentrations, side-effects and risk assessment[J]. *Ecotoxicology*, 2012, 21(4): 973-992. DOI:10.1007/s10646-012-0863-x.
- [6] 刘阳, 张少军, 陈勇达, 等. 吡丙醚在番茄果实中的残留及消解动态[J]. *农药*, 2020, 59(12): 911-914. DOI:10.16820/j.cnki.1006-0413.2020.12.012.
- [7] 农业农村部农药检定所. 中国农药信息网[EB/OL]. (2022-11-24) [2022-12-01]. <http://www.icama.org.cn/hysj/index.jhtml>.
- [8] LI Q H, ZHU K Y, LIU L, et al. Pollution-induced food safety problem in China: trends and policies[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2021, 8: 703832. DOI:10.3389/fnut.2021.703832.
- [9] EL-GENDY K S, ALY N M, MAHMOUD F H, et al. Toxicological assessment of sublethal dose of acetamiprid in male mice and the efficacy of quercetin[J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2022, 184: 105078. DOI:10.1016/j.pestbp.2022.105078.
- [10] PHOGAT A, SINGH J, KUMAR V, et al. Toxicity of the acetamiprid insecticide for mammals: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20: 1453-1478. DOI:10.1007/S10311-021-01353-1.
- [11] GULEN M, SATAR S, INCE C. A fatal case of acetamiprid poisoning with turquoise urine[J]. *Journal of Forensic and Legal Medicine*, 2022, 87: 102335. DOI:10.1016/j.jflm.2022.102335.
- [12] MAHARAJAN K, MUTHULAKSHMI S, NATARAJ B, et al. Toxicity assessment of pyriproxyfen in vertebrate model zebrafish embryos (*Danio rerio*): a multi biomarker study[J]. *Aquatic Toxicology*, 2018, 196: 132-145. DOI:10.1016/j.aquatox.2018.01.010.
- [13] BUGDA H, GUVEN EZER B, RENCUZOGULLARI E. *In vitro* screening of genotoxicity and mutagenicity of pyriproxyfen in human lymphocytes and *Salmonella typhimurium* TA98 and TA100 strains[J].

- Drug and Chemical Toxicology, 2022, 18: 1-7. DOI:10.1080/0148054.5.2022.2113096.
- [14] 陈武瑛, 李凯龙, 李宗云, 等. 3种烟碱类农药在露地芹菜中的沉积、分布和消解规律[J]. 农药, 2022, 61(5): 364-369. DOI:10.16820/j.cnki.1006-0413.2022.05.011.
- [15] 杜灵敏, 马成, 赵婷婷, 等. 啉虫脒和氟吡啶脒在草莓中的残留消解及风险评估[J]. 农药, 2021, 60(12): 904-908. DOI:10.16820/j.cnki.1006-0413.2021.12.011.
- [16] MAHDAVI V, ESLAMI Z, MOLAEI-AGHAEI E, et al. Evaluation of pesticide residues and risk assessment in apple and grape from western Azerbaijan province of Iran[J]. Environmental Research, 2022, 203: 111882. DOI:10.1016/j.envres.2021.111882.
- [17] AHMED B, ABU-DUKA, MUSHTAK T, et al. Study of the effectiveness of pesticides thiamethoxam and acetamiprid against cabbage aphid *Brevicoryne brassicae* and measure the residue of acetamiprid in leaves and soil of cabbage using HPLC[J]. Plant Cell Biotechnology and Molecular Biology, 2021, 22(19/20): 123-129.
- [18] MAJUMDER S, MANDAL S, MAJUMDER B, et al. A liquid chromatographic method for determination of acetamiprid and buprofezin residues and their dissipation kinetics in paddy matrices and soil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(1): 1401-1412. DOI:10.1007/s11356-021-15784-4.
- [19] 彭彦昆, 田文健, 郭庆辉, 等. 基于增强拉曼光谱的苹果中啉虫脒农药残留的无损定量分析[J]. 农业工程学报, 2021, 37(14): 310-316. DOI:10.11975/j.issn.1002-6819.2021.14.036.
- [20] 王金, 李在均. 天冬氨酸功能化石墨烯量子点-金复合物的制备及用于毒死蜱、多菌灵和啉虫脒电化学检测[J]. 分析试验室, 2022, 41(4): 378-384. DOI:10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2021.052104.
- [21] LI H X, ZHONG Q, WANG X R, et al. Simultaneous quantitative determination of residues of pyriproxyfen and its metabolites in tea and tea infusion using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Agronomy, 2022, 12(8): 1829. DOI:10.3390/AGRONOMY12081829.
- [22] QIN S P, HU J Y. Fate and dietary risk assessment of pyriproxyfen, dinotefuran, and its metabolites residues in tomato across different regions in China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 30(3): 7030-7039. DOI:10.1007/s11356-022-22129-2.
- [23] CHAUDHARY R, SINGH R, SINGH M, et al. LC-MS/MS method for the simultaneous quantification of pyriproxyfen and bifenthrin and their dissipation kinetics under field conditions in chili and brinjal[J]. Journal of Food Science, 2022, 87(3): 1331-1341. DOI:10.1111/1750-3841.16070.
- [24] DINALI L A F, DE OLIVEIRA H L, TEIXEIRA L S, et al. Mesoporous molecularly imprinted polymer core@shell hybrid silica nanoparticles as adsorbent in microextraction by packed sorbent for multiresidue determination of pesticides in apple juice[J]. Food Chemistry, 2021, 345: 128745. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.128745.
- [25] OMER S A, FAKHRE N A. Three different spectrophotometric methods for simultaneous determination of pyriproxyfen and chlorothalonil residues in cucumber and cabbage samples[J]. Journal of Spectroscopy, 2019, 2019: 1-11. DOI:10.1155/2019/8241625.
- [26] 杨金川, 胡德禹. 啉虫脒在柑橘及土壤中的残留动态研究[J]. 科技视界, 2012(19): 15-19.
- [27] DONG M F, WEN G Y, TANG H X, et al. Dissipation and safety evaluation of novaluron, pyriproxyfen, thiacloprid and tolfenpyrad residues in the citrus-field ecosystem[J]. Food Chemistry, 2018, 269: 136-141. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.07.005.
- [28] 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: 1-9.
- [29] 刘晓云, 陈笑艳, 钟大放. 液相色谱-串联质谱生物分析方法的基质效应和对策[J]. 质谱学报, 2017, 38(4): 388-399. DOI:10.7538/zpxb.2016.0214.
- [30] AN X K, PAN X L, LI R, et al. Enantioselective monitoring chiral fungicide mefenfluoconazole in tomato, cucumber, pepper and its pickled products by supercritical fluid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2021, 376: 131883. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131883.
- [31] WANG R, YANG Y, DENG Y, et al. Multiresidue analysis and dietary risk assessment of pesticides in eight minor vegetables from Guizhou, China[J]. Food Chemistry, 2022, 380: 131863. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131863.
- [32] 农业农村部. 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021: 35-87.
- [33] 王曦, 刘子琪, 康珊珊, 等. 农药残留膳食暴露评估模型研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(3): 269-277. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220210-055.
- [34] SUN D L, ZHU Y M, PANG J X, et al. Residue level, persistence and safety of spirodiclofen-pyridaben mixture in citrus fruits[J]. Food Chemistry, 2016, 194: 805-810. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.08.044.
- [35] World Health Organization. Nutrition and food safety. Global environment monitoring system (GEMS)/food contamination monitoring and assessment programme. (IESTI calculation data overview)[EB/OL]. (2019-11-10) [2022-12-01]. https://cdn.who.int/media/docs/default-source/food-safety/gems-food/iesti_calculation21_data-overview.xlsx?sfvrsn=ec9f2eb1_7.
- [36] 国家体育总局. 2014年国民体质监测公报[EB/OL]. (2015-11-25) [2022-12-01]. <http://www.sport.gov.cn/n16/n1077/n1422/7331093.html>.
- [37] European Commission Pesticides Database, Official Journal of the European Union. Commission implementing regulation(EU) 2018/113[EB/OL]. (2018-03-01) [2022-12-01]. https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/index.cfm?event=search.as&a_from=&a_to=&e_from=&e_to=&additionalfilter_class_p1=&additionalfilter_class_p2=.
- [38] 王微, 鄢人雨, 兰吉玉, 等. 黔东南州茶叶农药残留膳食摄入风险评估[J]. 茶叶科学, 2019, 39(5): 567-575. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2019.05.008.
- [39] 金水高. 中国居民营养与健康状况调查报告之十: 2002年营养与健康状况数据集[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008: 40-165.
- [40] World Health Organization. Consultations and workshops: dietary exposure assessment of chemicals in food: report of a joint FAO/WHO consultation[EB/OL]. (2005-05-02) [2022-12-01] <http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44027/1/9789241597470eng.pdf>.
- [41] European Commission. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed[EB/OL]. (2019-11-10) [2022-12-01]. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2019-12682.pdf.
- [42] LI Y J, XU J B, ZHAO X P, et al. The dissipation behavior, household processing factor and risk assessment for cyenopyrafen residues in strawberry and mandarin fruits[J]. Food Chemistry, 2021, 359: 129925. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.129925.
- [43] 李志霞, 董超, 周杰, 等. 沃柑中4种常用杀虫杀螨剂的残留分析及膳食风险评估[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(9): 216-222. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.030173.
- [44] SOLECKI R, DAVIES L, DELLARCO V, et al. Guidance on setting of acute reference dose (ARfD) for pesticides[J]. Food and Chemical Toxicology, 2005, 43(11): 1569-1593. DOI:10.1016/j.fct.2005.04.005.