

石凯威, 汤丛峰, 李薇, 等. 新型农药氟啶虫酰胺在苹果中的残留消解及膳食风险评估[J]. 农药, 2015, 54(9): 674-677.

新型农药氟啶虫酰胺在苹果中的残留消解 及膳食风险评估

石凯威^{1,2}, 汤丛峰¹, 李薇¹, 李莉¹

(1.中国科学院 动物研究所 农业虫害鼠害综合治理国家重点实验室 北京 100101 2.中国农业大学 理学院 北京 100193)

摘要 [目的]基于新型昆虫生长调节剂氟啶虫酰胺在苹果中的消解和残留,评价其对我国不同人群的膳食摄入风险。[方法]氟啶虫酰胺经乙腈提取,经Florisisil固相萃取柱净化,气相色谱-氮磷检测器(GC-NPD)检测,外标法定量。[结果]在0.02~2.0 mg/L范围内线性良好,3个添加水平的回收率为79.0%~97.9%,相对标准偏差(RSD)为3.3%~10%,定量限(LOQ)为0.02 mg/kg。在北京、安徽和山东3地,苹果中氟啶虫酰胺的半衰期在7.6~19 d之间。按推荐使用方法的高剂量和次数进行施药,间隔期14、21、28 d苹果上的氟啶虫酰胺残留量低于0.10 mg/kg。[结论]针对我国不同人群的膳食暴露风险进行评估,风险商值在0.000 5~0.004 3之间,表明氟啶虫酰胺在苹果中的膳食摄入风险较低。

关键词 氟啶虫酰胺;消解;残留;苹果;风险评估

中图分类号:TQ450.2 文献标志码:A 文章编号:1006-0413(2015)09-0674-04

Residue and Dietary Risk Assessment of Flonicamid in Apple

SHI Kai-wei^{1,2}, TANG Cong-feng¹, LI Wei¹, LI Li¹

(1.State Key Laboratory of Integrated Management of Pest Insects and Rodents, Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2.College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: [Aims] The dissipation and residues of insect growth regulator of flonicamid in apple were investigated and the dietary risk to different groups of people in China was evaluated. [Methods] The samples were extracted by ultrasonic-assisted extraction with acetonitrile purified, and determined by gas chromatography equipped with nitrogen phosphorus detector (GC-NPD). The quantitative results were obtained by external standard method. [Results] The linearity was acceptable in the range of 0.02-2.0 mg/L. At the spiked levels of 0.02-1.0 mg/kg, the average recoveries ranged from 79.0 to 97.9%, with relative standard deviations (RSDs) of 3.3-10%. The limit of quantification (LOQ) was 0.02 mg/kg. Based on the analytical method, the results showed that the half-lives ($t_{1/2}$) of flonicamid in apple were 7.6-19 d. The flonicamid residues in apple were below 0.10 mg/kg at 14, 21 and 28 d after the last application with the high level of recommend dose and times. [Conclusions] The risk quotients (RQs) were between 0.000 5 and 0.004 3 for different groups of people in China, which indicated the dietary risk of flonicamid in apple is low.

Key words: flonicamid; dissipation; residue; apple; risk assessment

氟啶虫酰胺(flonicamid)化学名称*N*-氟甲基-(三氟甲基)烟酰胺^[1-2],是由日本原产业公司(ISK)研制的一种吡啶酰胺类新型昆虫生长调节剂,主要用于棉花、梨果和核果类水果^[3],具有高效、低毒、内吸性强、持效期长等特点,对人、畜、环境有较高的安全性。氟啶虫酰胺对蚜虫等吮吸害虫有很好的神经作用和快速拒食活性,较低剂量就能有效控制蚜虫、粉虱等。用于苹果可有效防治苹果黄蚜的发生。

鞠光秀等^[4]综述了氟啶虫酰胺的分析方法,主要采

用液相色谱-质谱^[5-6]和气相色谱法^[7],Liu等^[8]研究了氟啶虫酰胺在黄瓜、苹果和土壤中的消解动态和残留,但是针对获得的残留值结合我国的膳食情况是否会造成风险的相关评估还未见相关报道。加拿大、欧盟和美国规定氟啶虫酰胺在苹果中的最大残留限量为0.2 mg/kg,我国在GB 2763—2014中为1 mg/kg,为临时限量。本研究所得到的数据为我国标准制定提供有效的数据支撑。

本文建立了氟啶虫酰胺的GC-NPD分析方法,基于此方法研究了该农药在苹果中的消解趋势、残留水平,

收稿日期 2015-06-13 修返日期 2015-07-27

作者简介 石凯威(1990—)男,北京人,硕士研究生。

通讯作者 李莉(1981—)女,山西人,副研究员,博士,主要研究方向为农药残留分析与环境毒理。Tel 010-64807261 E-mail lili2008@ioz.ac.cn.

针对所得残留结果进行了风险评估分析,为我国制定限量提供数据基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验农药 20%氟啶虫酰胺水分散粒剂;试验作物:苹果;试验地点:北京市通州区、安徽省宿州市、山东省济南市;作物品种:北京、安徽和山东品种分别为富士、乔纳金和藤木1号。

1.2 施药方法

推荐使用剂量为22.2~40 mg a.i./kg (5 000~9 000倍制剂稀释)施药1~2次,施药间隔10 d,安全间隔期21 d。

1.3 田间试验设计

消解动态试验:选择未施用过氟啶虫酰胺的苹果树,以80 mg a.i./kg(2 500倍制剂稀释)于苹果生长至半大时喷雾施药1次。于施药后2 h、1、3、5、7、10、14、21、30、45 d采集地12个以上生长正常、无病害的苹果供试。切碎后混匀,于20℃冰箱中贮存待测。

最终残留试验:以40 mg a.i./kg(制剂5 000倍稀释)及60 mg a.i./kg(制剂3 333倍稀释)分别施药2、3次,施药间隔10 d,于末次施药后14、21、28 d随机采集苹果样品。切碎后混匀,于20℃冰箱中贮存待测。

1.4 分析方法

Agilent 7890A 气相色谱仪 配有氮磷检测器及自动进样器;Agilent HP-5气相色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),KQ-600型超声波清洗器,SC-3612台式低速离心机,EYELA OSB-2000旋转蒸发仪,AL204-IC d=0.0001 g天平,SPN202F d=0.01 g天平。

氟啶虫酰胺标准品(纯度99.0%),由Dr. Ehrenstorfer GmbH提供,氯化钠、乙腈、丙酮、石油醚,均为分析纯,石油醚经重蒸后使用;CNW-CA3755弗罗里硅土固相萃取柱(1 g/6mL)。

混合溶剂:丙酮-重蒸石油醚(体积比3:7)。

1.5 储备液配制

准确称取一定量的氟啶虫酰胺标准品于25 mL容量瓶中,混合溶剂溶解,配制成1 000 mg/L的储备液,于20℃保存。

用混合溶剂将储备液梯度稀释成2.0、1.0、0.50、0.20、0.10、0.05、0.02 mg/L的系列标准工作溶液。

1.6 提取与净化

称取苹果样品(10±0.05) g于50 mL离心管内,准确加入乙腈20 mL,摇匀,超声波超声15 min,加入氯化钠5 g,剧烈摇动1 min,3 000 r/min离心3 min,取上清液10 mL于茄形瓶内,旋转蒸发35℃近干,待净化。

取Florisil固相萃取柱,5 mL混合溶剂预淋,弃去,20 mL混合溶剂,分4次将样品全部洗入小柱,收集,35℃旋蒸近干,2.5 mL混合溶剂定容,GC-NPD测定。

1.7 色谱条件

进样口温度280℃,进样量2 μL,不分流进样,升温程序:120℃,保持1 min,以25℃/min的速度升温至280℃,保持5 min,载气:高纯氮气,流速3 mL/min,检测器温度340℃,氢气流量3 mL/min,空气流量60 mL/min。

氟啶虫酰胺的保留时间为5.79 min。

1.8 添加回收试验

在空白苹果中添加一定量的氟啶虫酰胺标准溶液,添加水平0.02、0.1、1 mg/kg,每个水平5次重复进行添加回收试验。

1.9 膳食摄入风险评估

膳食暴露和风险评估结果分别由公式(1)、(2)计算得出。

$$EED=(CRL \times F_i)/bw \quad (1)$$

$$RQ=EED/ADI \quad (2)$$

式中:EED为估计暴露量(mg/kg bw),CRL为理论残留量(mg/kg),F_i为食物摄入量(kg),bw为体质量(kg),RQ为风险商值,ADI为每日允许摄入量(mg/kg bw)。当RQ>1时,表示存在不可接受的较大风险,数值越大,风险越大;当RQ<1时,表示风险是接受的,数值越小,风险越小^[9]。

2 结果与讨论

2.1 方法的线性、检出限(LOD)及定量限(LOQ)

外标法定量分析结果表明:在质量浓度0.02~2.0 mg/L的范围内,氟啶虫酰胺在混合溶剂以及苹果空白基质的峰面积(y)与质量浓度(x mg/L)呈良好线性关系,回归方程分别为y=63.36x-2.02和y=82.39x-2.30,相关系数r=0.999 8、0.999 7。线性方程的斜率S苹果/S溶剂=1.300,可以得出:氟啶虫酰胺在苹果空白溶液中有显著的基质效应,因此,试验中使用基质匹配标样定量。

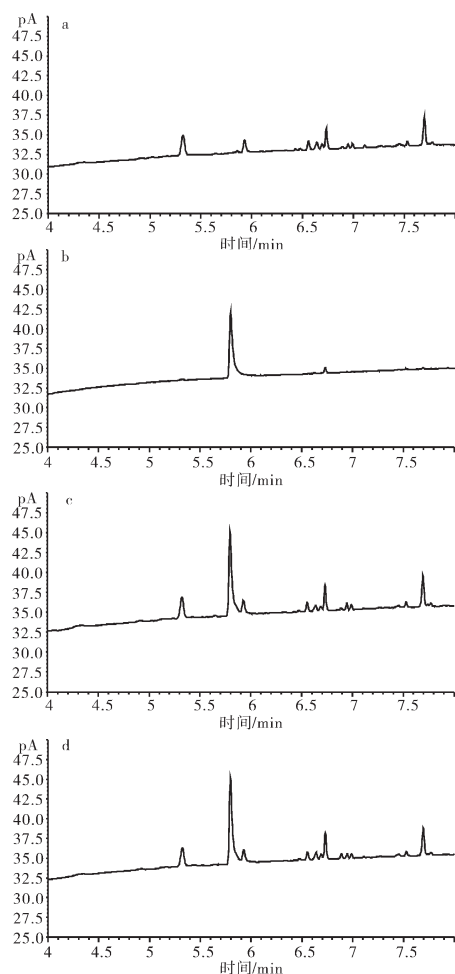
按照3倍信噪比计算,苹果中LOD为0.006 mg/kg,LOQ定义为添加回收的最低浓度0.02 mg/kg。

2.2 方法的准确度和精密度

添加回收率及相对标准偏差(RSD)结果(见表1)表明:在不同添加水平范围内,氟啶虫酰胺在苹果中的平均添加回收率在79.0%~97.9%之间,RSD在3.3%~10%之间。典型色谱图如图1所示,目标峰附近无杂质峰,净化效果较好。

谢建军等^[7]使用气相色谱电子捕获检测器测定了食品中的氟啶虫酰胺残留,前处理较为复杂,使用凝胶渗透色谱净化技术(GPC)和固相萃取小柱进行净化。本文采用常规的弗罗里硅土柱净化,目标峰附近无杂质峰,净

化效果较好,可保证结果的准确性。



注 a.苹果空白样品 b.氟啶虫酰胺溶剂标准品 0.2 mg/L; c.氟啶虫酰胺苹果基质标准品 0.2 mg/L d.氟啶虫酰胺苹果添加 0.1 mg/kg

图1 氟啶虫酰胺标准品及苹果样品色谱图

表1 氟啶虫酰胺在苹果样品中的平均添加回收率 (n=5)

样本	添加水平 / (mg·kg ⁻¹)	平均回收率 / %	相对标准偏差 / %
苹果	0.02	94.5	10.0
	0.10	97.9	3.3
	1.00	79.0	5.0

2.3 消解动态

如表2所示,氟啶虫酰胺在苹果中的消解动态符合一级动力学,在苹果中的半衰期在7.6~19 d之间,与2014年Liu等^[8]报道中的氟啶虫酰胺在苹果中的半衰期5.1~6.1 d差异较大,这不仅与北京、安徽和山东3地苹果的品种有所差异有关(分别为富士、乔纳金和藤木1号),还会受到当地气候(降雨,气温等)以及喷药时期和生长情况的影响。

表2 氟啶虫酰胺在苹果中的消解动态

样本	试验地	消解动态方程(C=)	相关系数(r)	半衰期 / d
苹果	北京	0.15e ^{-0.047t}	-0.907 0	15
	安徽	0.12e ^{-0.037t}	-0.867 1	19
	山东	0.057e ^{-0.091t}	-0.936 8	7.6

2.4 最终残留

按照1.3中施药方法,综合14、21、28 d在苹果中的残留中值以及最大值见表3,可以看出,随着采收间隔的增长,在苹果中的残留中值和最大值都不同程度的减少。

Liu等^[8]使用10%氟啶虫酰胺水分散剂进行喷施,相同有效成分、施药次数情况下,14 d苹果残留最大值0.174 mg/kg,相对本试验结果高。

表3 氟啶虫酰胺在苹果中的残留中值及最大值

采收间隔期 / d	残留中值 STMR / (mg·kg ⁻¹)	残留最大值 HR / (mg·kg ⁻¹)
14	0.030	0.10
21	0.024	0.089
28	<0.02	0.053

2.5 膳食暴露和风险评估

GB 2763—2014中,氟啶虫酰胺的每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)为0.025 mg/kg bw,理论残留量CRL以3个采收间隔期中最大的残留中值0.030 mg/kg计,根据公式(1)和(2)计算估计暴露量和风险商值。膳食暴露结果表明,对于10个不同年龄段及性别人群,风险商值在0.000 5~0.004 3之间,远小于1(见表4),对于年龄较小的人群风险值相对较大,但膳食暴露风险均处于可接受的安全水平。然而,该评估方法只是针对氟啶虫酰胺在苹果中的风险进行了评估,我国居民的膳食结构较为复杂,针对整体膳食中该种农药的评估方法还有待于进一步研究。

表4 氟啶虫酰胺在苹果中的风险评估

年龄	性别	体质量 ⁽¹⁾ / kg	苹果平均摄入量 ⁽²⁾ / (g·d ⁻¹)	估计暴露量 EED / (μg·kg ⁻¹)	风险商值 RQ
2~3	男	13.2	43.7	0.099 3	0.004 0
	女	12.3	44.4	0.108 3	0.004 3
4~6	男	16.8	47.2	0.084 3	0.003 4
	女	16.2	51.4	0.095 2	0.003 8
7~10	男	22.9	47.1	0.061 7	0.002 5
	女	21.7	46.9	0.064 8	0.002 6
11~13	男	34.1	47.0	0.041 3	0.001 7
	女	34.0	45.6	0.040 2	0.001 6
14~17	男	46.7	48.5	0.031 2	0.001 2
	女	45.2	58.1	0.038 6	0.001 5
18~29	男	58.4	41.8	0.021 5	0.000 9
	女	52.1	52.9	0.030 5	0.001 2
30~44	男	64.9	35.9	0.016 6	0.000 7
	女	55.7	45.4	0.024 5	0.001 0
45~59	男	63.1	32.1	0.015 3	0.000 6
	女	57.0	37.3	0.019 6	0.000 8
60~69	男	61.5	33.8	0.016 5	0.000 7
	女	54.3	34.8	0.019 2	0.000 8
>70	男	58.5	27.0	0.013 8	0.000 6
	女	51.0	21.7	0.012 8	0.000 5

3 结论

本文建立了气谱法检测分析苹果中的氟啶虫酰胺的残留方法,该方法有良好的准确度和精密度,可满足

农药残留检测标准。研究了氟啶虫酰胺在苹果中的消解动态和最终残留,为该杀虫剂的安全摄入评估提供有效依据。氟啶虫酰胺苹果的半衰期为7.6~19 d。3个采收间隔期的最终残留结果均低于我国的最大残留临时限量。针对我国不同年龄及性别人群进行膳食暴露风险评估,风险商值在0.000 5~0.004 3之间,表明氟啶虫酰胺在苹果上的残留风险较低,处于可接受的安全水平。

参考文献:

- [1] 张亦冰. 新颖杀虫剂——氟啶虫酰胺[J]. 世界农药, 2010, 32(1): 54-56.
- [2] MORITA M, YONEDA T, AKIYOSHI N. Research and Development of a Novel Insecticide, Flonicamid [J]. Journal of Pesticide Science, 2014, 39(3): 179-180.
- [3] 刘秀春, 范业宏, 王宝申, 等. 氟啶虫酰胺防治苹果黄蚜药效试验[J]. 农药, 2008, 47(5): 370-374.
- [4] 鞠光秀, 孙克, 张敏恒. 氟啶虫酰胺分析方法述评 [J]. 农药, 2013, 52(8): 620-623.
- [5] 朱建华, 赵莉. 液相色谱串联质谱法测定果蔬中的啉虫酰胺、氟啶虫酰胺、氯虫苯甲酰胺及氟虫双酰胺残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(6): 646-650.

- [6] KO A Y, ABD EL-ATY A M, RAHMAN M M, *et al.* A Modified QuEChERS Method for Simultaneous Determination of Flonicamid and Its Metabolites in Paprika Using Tandem Mass Spectrometry[J]. Food Chemistry, 2014, 157: 413-420.
- [7] 谢建军, 陈捷, 王岚, 等. 气相色谱检测植物性食品中氟啶虫酰胺残留量的方法[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2011, 39(3): 82-86.
- [8] LIU Xin-gang, ZHU Yu-long, DONG Feng-shou, *et al.* Dissipation and Residue of Flonicamid in Cucumber, Apple and Soil under Field Conditions [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2014, 94(7): 652-660.
- [9] 中国农业科学院农业产品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.
- [10] 张志恒, 袁玉伟, 郑蔚然, 等. 三唑磷残留的膳食摄入与风险评估[J]. 农药学报, 2011, 13(5): 485-495.
- [11] 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.

责任编辑: 李新

(上接第 666 页)

参考文献:

- [1] SINGH S K, SYAMAL M M. A Short Pre-culture Soak in Thidiazuron or Forchlorfenuron Improves Axillary Shoot Proliferation in Rose Micropropagation[J]. Scientia Horticulturae, 2001, 91: 169-177.
- [2] JAISWAL S, SAWHNEY S. Correlation of Epiphyllous Bud Differentiation with Foliar Senescence in Crassulacean Succulent Kalanchoe Pinnata as Revealed by Thidiazuron and Ethrel Application[J]. Journal of Plant Physiology, 2006, 163: 717-722.
- [3] CAMPOY J A, Ruiz D, EGEA J. Effects of Shading and Thidiazuron + Oil Treatment on Dormancy Breaking, Blooming and Fruit Set in Apricot in a Warm-winter Climate [J]. Scientia Horticulturae, 2010, 125: 203-210.
- [4] AKASAKA Y, DAIMON H, MII M. Improved Plant Regeneration from Cultured Leaf Segments in Peanu by Limited Exposure to Thidiazuron[J]. Plant Science, 2000, 156: 169-175.
- [5] TANG WEI, NEWTON R J. Peroxidase and Catalase Activities are Involved in Direct Adventitious Shoot Formation Induced by Thidiazuron in Eastern White Pine (*Pinus strobus* L.) Zygotic Embryos [J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2005, 43: 760-769.
- [6] FERREIRA W M, KERBAUY G B, KRAUS J E, *et al.* Thidiazuron Influences the Endogenous Levels of Cytokinins and IAA during the Flowering of Isolated Shoots of Dendrobium[J]. Journal of Plant Physiology, 2006, 163: 1126-1134.

- [7] LEDBETTER D I, PREECE J E. Thidiazuron Stimulates Adventitious Shoot Production from *Hydrangea quercifolia* Bartl Leaf Explants[J]. Scientia Horticulturae, 2004, 101: 121-126.
- [8] 杨博, 可爱春. 0.1%噻苯隆制剂在苹果上的应用研究[J]. 西北园艺, 2009(2): 44-46.
- [9] 刘承德, 陈继选, 徐志达, 等. 噻苯隆在河西走廊酿酒葡萄上应用效果的初步观察[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2007(2): 37-38.
- [10] 曾蓉, 孙近, 赵瑞芳, 等. 棉花中脱叶剂噻苯隆检测方法研究[J]. 标准科学, 2010(5): 22-25.
- [11] 陆道训. 黄瓜和甜瓜中噻苯隆残留量检测方法研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(36): 13070-13071, 13118.
- [12] 赵莉, 马青, 马琳, 等. 高效液相色谱法测定葡萄中噻苯隆残留量[J]. 农药, 2013, 52(9): 666-667.
- [13] 朱建华, 赵莉. 液相色谱串联质谱法测定果蔬中的啉虫酰胺、氟啶虫酰胺、氯虫苯甲酰胺及氟虫双酰胺残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(6): 646-650.
- [14] 王祖翔, 任连兵, 蒋俊, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定调味料中的痕量苯甲酸与山梨酸 [J]. 分析测试学报, 2011, 30(6): 665-669.
- [15] 刘英, 尹州, 邹晓筱, 等. 高效液相色谱法同时测定蜜饯中的 16 种食品添加剂[J]. 分析测试学报, 2011, 30(6): 651-655.
- [16] 赵孔祥, 苏毅, 陈旭艳, 等. 高效液相色谱法测定化妆品中 10 种限用物质[J]. 分析测试学报, 2011, 30(6): 701-704.
- [17] 侯如燕, 卞红正, 赵秀霞, 等. 固相萃取-液相色谱测定复杂基质蔬菜中 9 种烟碱类残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(1): 58-63.

责任编辑: 李新