

· 研究简报 ·

黄瓜中醚菌酯的残留及风险评估

刘聪云^{1,2}, 王有成³, 万凯^{1,2}, 黄健祥^{1,2}, 王富华^{*1,2}

(1. 广东省农业科学院 农产品质量安全与标准研究中心, 广州 510640;

2. 农业部蔬菜水果质量监督检验测试中心(广州), 广州 510640;

3. 华中农业大学 资源与环境学院, 武汉 430000)

摘要:建立了醚菌酯在黄瓜中的残留分析方法,并在广州和天津进行了30%醚菌酯可湿性粉剂在黄瓜上残留的田间试验,研究了醚菌酯在黄瓜上的消解动态和最终残留,采用风险商值法对黄瓜中醚菌酯可能产生的膳食风险进行了评估。黄瓜样本用乙腈提取,高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)检测。在添加水平为0.01、0.05和0.5 mg/kg时,平均添加回收率在91%~95%之间,相对标准偏差为3.74%~9.99%,检出限(LOD)为0.001 mg/kg,定量限(LOQ)为0.01 mg/kg。田间试验结果表明,醚菌酯在广州和天津黄瓜中的半衰期分别为1.5 d和2.1 d,消解迅速,施药3 d后最终残留量为0.08~0.23 mg/kg,施药5 d后最终残留量均低于LOQ值。风险评估结果表明,施药后3 d时黄瓜中醚菌酯的残留风险商值均远远低于1。表明喷施30%醚菌酯可湿性粉剂防治黄瓜白粉病,按照推荐剂量使用对人体健康是安全的。

关键词:醚菌酯;黄瓜;残留;风险评估

DOI:10.3969/j.issn.1008-7303.2012.06.18

中图分类号:X839.2

文献标志码:A

文章编号:1008-7303(2012)06-0685-04

Residue and risk assessment of kresoxim-methyl in cucumber under field conditions

LIU Congyun^{1,2}, WANG Youcheng³, WAN Kai^{1,2},
HUANG Jianxiang^{1,2}, WANG Fuhua^{*1,2}

(1. Center for Quality Safety and Standard Research of Agricultural Products,
Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Supervision and Testing Center for Vegetable and Fruit Quality, Ministry of Agriculture, Guangzhou 510640, China;

3. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430000, China)

Abstract: A rapid and effective method was developed for determination of kresoxim-methyl residue in cucumber. Field trials were designed to evaluate the dissipation and residue of kresoxim-methyl in cucumber at Guangzhou and Tianjin. The dietary exposure and risk assessment were also conducted by using the calculation of risk quotient(RQ). The samples were extracted by acetonitrile and detected by HPLC-MS/MS. The results showed good average recoveries of 91% - 95% with relative standard

收稿日期:2012-08-28;修回日期:2012-10-10.

作者简介:刘聪云,女,博士,主要从事农药残留分析与风险评估研究,E-mail: feiyu61@163.com; *通信作者(Author for correspondence):

王富华,男,研究员,主要从事农产品质量安全与标准研究,E-mail: wfhwqs@163.com

基金项目:广东省农业科学院院长基金(201219).

deviations of 3.74% –9.99% at the spiked level of 0.01, 0.05 and 0.5 mg/kg. The limit of detection (LOD) was 0.001 mg/kg and the limit of quantification (LOQ) was 0.01 mg/kg. The results were found that the half lives of kresoxim-methyl in cucumber of Guangzhou and Tianjin were 1.5 and 2.1 days, respectively, and the terminal residue was 0.08 –0.23 mg/kg 3 days after application, and lower than LOQ value 5 days after application, the RQ of kresoxim-methyl were far below 1. It predicted that it was safe for human being when using this pesticide to control powdery mildew on cucumber.

Key words: kresoxim-methyl; cucumber; residue; risk assessment

醚菌酯化学名称为(*E*)-2-甲氧亚氨基-[2-(邻甲基苯氧基甲基)苯基]乙酸甲酯,属于甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,具有高效、广谱、低毒等特点,已被广泛用于防治草莓白粉病、黄瓜白粉病和梨黑星病等病害^[1-2]。有关其残留分析方法常用的有气相色谱法(GC)^[3-6]、液相色谱法(LC)^[7]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[8-9]和高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[10]等。有关其消解方面,已有研究表明:醚菌酯在苹果及其土壤中的消解半衰期分别为7~10 d和12~13 d^[11];在草莓及其土壤中的半衰期分别为5~6 d和8~12 d^[12];而有关其在黄瓜中的消解情况尚未见报道。

笔者采用HPLC-MS/MS法建立了高效、快速、简便的检测黄瓜中醚菌酯残留的分析方法,并采用该方法研究了30%醚菌酯可湿性粉剂在田间的消解动态及最终残留,同时对其残留量进行了膳食暴露和风险评估。国际食品法典委员会规定醚菌酯在黄瓜上的最大残留限量值(MRL)为0.05 mg/kg^[13],而我国尚未制定该MRL值。本研究旨在为醚菌酯在黄瓜上的合理使用以及为我国相关MRL标准的制定提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 供试药剂和主要仪器

醚菌酯(kresoxim-methyl)标准品(纯度99.6%),由农业部环境保护科研监测所提供;30%醚菌酯可湿性粉剂(kresoxim-methyl 300 g/L WP),由浙江钱江生物化学股份有限公司提供。甲醇和乙腈为色谱纯,其余试剂为分析纯。

LC-20A 高效液相色谱仪(日本岛津公司); API4000 质谱仪(美国应用生物系统有限公司)。

1.2 田间试验

试验于2011年在广州和天津两地露天试验地进行,供试农药为30%醚菌酯WP。

1.2.1 消解动态试验 施药剂量为有效成分283.5 g/hm²(为最高推荐剂量的1.5倍),用水量为750 L/hm²。设置3个试验小区,每小区面积20 m²。分别于施药后2 h和1、3、5、7、10、14 d采集黄瓜样本,按本研究所建立的提取及检测方法测定醚菌酯的含量。

1.2.2 最终残留试验 以田间试验低剂量(最高推荐剂量,有效成分189.0 g/hm²)、高剂量(为低剂量的1.5倍,有效成分283.5 g/hm²)分别施药2次、3次,分别设3个重复小区,每小区20 m²。分别于施药后3 d和5 d采集黄瓜样本,测定醚菌酯的含量。

1.3 样品前处理

称取捣碎的黄瓜样本10 g(精确至0.01 g)于离心管中,加入10 mL乙腈,涡旋振荡1 min后加入1.0 g氯化钠和4 g无水硫酸镁,涡旋1 min,3 800 r/min下离心5 min,取上层清液1 mL,过0.22 μm滤膜到自动进样瓶中,待HPLC-MS/MS测定。

1.4 HPLC-MS/MS 条件

Agilent Zorbax SB-C₁₈ 色谱柱,100 mm × 1.8 mm, 2.1 μm; 流动相: V(乙腈): V(水) = 70: 30(流速0.3 mL/min); 离子化模式: ESI; 监测模式: MRM; 干燥气: N₂, 流速8 L/min, 温度600 °C。

其他质谱参数见表1。

表1 测定醚菌酯在黄瓜中残留时的质谱参数

Table 1 The parameters of kresoxim-methyl determined by MS/MS

保留时间 Retention time, t/min	定量离子 Quantitative ions <i>m/z</i>	定性离子 Qualitative ions <i>m/z</i>	去簇电压 DP/V	入口电压 EP/V	碰撞能量 CE/eV	碰撞室电压 CXP/V
3.6	280.1/220.1	280.1/192.1	35	10	21/9	12

1.5 风险评估

按公式(1)和(2)进行农药的膳食暴露和风险评估^[14]。

$$EED(\text{mg/kg bw}) = CRL(\text{mg/kg}) \times FI(\text{kg}) \div bw(\text{kg}) \quad (1)$$

$$RQ = EED(\text{mg/kg bw}) \div ADI(\text{mg/kg bw}) \quad (2)$$

公式(1)中: EED —估计暴露量; CRL —理论残留量, FI —食物摄入量。由于醚菌酯主要应用于蔬菜及水果上,而我国尚未制定其在黄瓜及其他作物上的 MRL 值,考虑到国民日常水果蔬菜的摄入比例,同时鉴于黄瓜属浅色蔬菜,为保护绝大多数人膳食安全的需要,此处的食物摄入量采用浅色蔬菜摄入量。公式(2)中: bw —体重; RQ —风险商; ADI —日允许摄入量,采用 FAO/WHO 农药残留联席会议(JMPR)评估报告数据,其中醚菌酯的 ADI 为 0.4 mg/kg bw 。

当风险商 $RQ > 1$ 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,表示风险是可以接受的,数值越小,风险越小^[14]。

2 结果分析

2.1 线性范围和检出限

用空白黄瓜提取液,配成质量浓度为 0.001 、 0.01 、 0.05 、 0.1 、 0.5 、 1.0 mg/kg 的醚菌酯基质匹配标样溶液,分别取 $20 \mu\text{L}$ 在选定的色谱条件下进样测定。以峰面积对浓度作线性回归曲线。结果表明,醚菌酯的线性方程为 $y = 8 \times 10^6 x + 133\ 565$,相关系数为 0.999 。以 3 倍信噪比计算出仪器的检出限(LOD)为 0.001 mg/kg 。

2.2 方法的准确度和精密度

在空白黄瓜样品中添加 0.01 、 0.05 、 0.5 mg/kg 3 个水平的醚菌酯标准品,每个浓度重复 5 次,按所建方法分别进行添加回收试验。结果(表 2)表明,当添加水平在 $0.01 \sim 0.5 \text{ mg/kg}$ 之间时,醚菌酯的平均回收率为 $91\% \sim 95\%$,相对标准偏差(RSD)为 $3.74\% \sim 9.99\%$ 。以最小添加水平作为方法的定量限(LOQ),为 0.01 mg/kg 。

2.3 消解动态

消解趋势如图 1 所示。醚菌酯在广州和天津黄瓜上的消解方程分别为 $c_t = 0.304e^{-0.469t}$ 和 $c_t = 1.900e^{-0.331t}$,相关系数 r 分别为 0.987 和 0.736 ,半

表 2 醚菌酯在黄瓜中的添加回收率和相对标准偏差

Table 2 The average recoveries and RSD of kresoxim-methyl in cucumber ($n = 5$)

添加水平 Spiked level/(mg/kg)	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
0.01	91	8.2
0.05	91	10.0
0.5	95	3.7

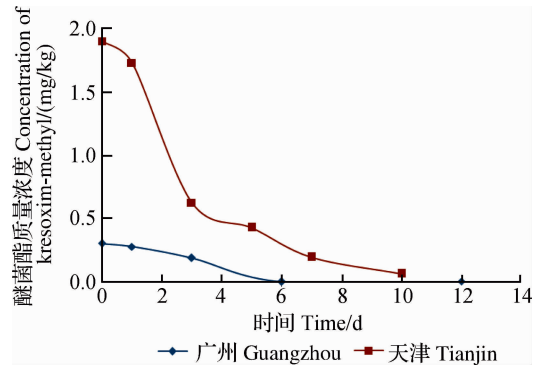


图 1 醚菌酯在广州和天津黄瓜上的消解趋势

Fig. 1 Dissipation of kresoxim-methyl in cucumber of Guangzhou and Tianjin

衰期分别为 1.5 和 2.1 d 。施药 7 d 后,醚菌酯在两地黄瓜中的残留量均降到 90% 以下,广州的消解速率稍快于天津。广州的原始沉积量较低,且降解速率较快,这可能与广州地区降雨量大且持续高温有关。醚菌酯在黄瓜中的消解半衰期比在其他果蔬中^[11-12]的短,说明影响醚菌酯降解的因素除温度、降水量等自然条件外,还与作物种类有关。

2.4 最终残留及风险评估

表 3 数据显示:按低剂量(有效成分 189.0 g/hm^2)和高剂量(283.5 g/hm^2)分别施药 2、3 次,3 d 后醚菌酯的残留量在 $0.08 \sim 0.23 \text{ mg/kg}$ 之间,5 d 后均低于其 LOQ 值(0.01 mg/kg)。

根据中国居民营养与健康状况调查报告,我国居民平均每人每日浅色蔬菜摄入量为 185.4 g ^[15],按照公式(1)和(2)计算出的醚菌酯的估计暴露量和风险商结果列于表 3。可以看出,按照试验所设剂量,施药后 3 d 时,黄瓜中醚菌酯的残留风险商值均远远低于 1,即 30% 醚菌酯可湿性粉剂按照试验用剂量防治黄瓜白粉病,其在黄瓜中的残留量对消费者的膳食风险极低。因此,按照推荐剂量使用该农药对人体健康是安全的。

表 3 醚菌酯在黄瓜中的最终残留及膳食风险评估结果

Table 3 The terminal residue and dietary risk assessment of kresoxim-methyl in cucumber

施药剂量 Dosage <i>a. i.</i> / (g/hm ²)	施药次数 Applied times	广州 Guangzhou			天津 Tianjin		
		平均残留量 Average residue/ (mg/kg)	估计暴露量 EED* / [mg/(kg bw·d)]	风险商 RQ	平均残留量 Average residue/ (mg/kg)	估计暴露量 EED* / [mg/(kg bw·d)]	风险商 RQ
189.0	2	0.11	0.000 3	0.000 8	0.08	0.000 2	0.000 6
	3	0.09	0.000 3	0.000 8	0.16	0.000 5	0.001 2
283.5	2	0.23	0.000 7	0.001 7	0.16	0.000 5	0.001 2
	3	0.15	0.000 5	0.001 2	0.21	0.000 6	0.001 4

* EED: Estimated exposure dose.

参考文献 (Reference):

- [1] 徐波勇, 门振, 郭道, 等. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂-醚菌酯 [C] // 第五届新农药创制交流会议论文集, 北京: 中国化工学会, 2003: 286 - 287.
- XU Boyong, MEN Zhen, GUO Xiao, *et al.* Kresoxim-methyl, a kinds of strobilurin fungicide [C] // The Fifth Exchange Meeting of New Pesticide Discovery. Beijing: Chemical Industry and Engineering Society of China, 2003, 286 - 287. (in Chinese)
- [2] 吕国成. 60% 醚菌酯水分散粒剂防治黄瓜白粉病田间药效试验 [J]. 广西植保, 2011, 24(4): 20 - 22.
- LYU Guocheng. Field efficacy trials of kresoxim-methyl WDG (60%) against cucumber powdery mildew [J]. *Guangxi Plant Prot.*, 2011, 24(4): 20 - 22. (in Chinese)
- [3] 吴宪, 李建中, 胡继业, 等. GC 法检测醚菌酯在黄瓜中的残留 [J]. 环境化学, 2005, 25(4): 485 - 485.
- WU Xian, LI Jianzhong, HU Jiye, *et al.* Detection of kresoxim-methyl in cucumber by GC [J]. *Env Chem*, 2005, 25(4): 485 - 485 (in Chinese)
- [4] 陈长龙, 李建中, 吴宪, 等. 气相色谱法测定醚菌酯在黄瓜和土壤中的残留量 [J]. 农药学报, 2006, 8(2): 191 - 194.
- CHEN Changlong, LI Jianzhong, WU Xian, *et al.* Determination of kresoxim-methyl residues in cucumber and soil by capillary gas chromatography [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2006, 8(2): 191 - 194. (in Chinese)
- [5] 章虎, 叶蓓蓓, 王祥云, 等. 气相色谱法测定番茄、黄瓜中醚菌酯和腈菌酯残留 [J]. 化学通报, 2008(6): 465 - 468.
- ZHANG Hu, YE Beibei, WANG Xiangyun, *et al.* Determination of kresoxim-methyl and trifloxystrobin residues in tomato and cucumber by gas chromatography [J]. *Chemistry*, 2008(6): 465 - 468. (in Chinese)
- [6] 周凤霞, 陈存. 气相色谱法同时测定蔬菜中醚菌酯和腈菌酯残留量的方法研究 [J]. 农业环境与发展, 2009(4): 81 - 84.
- ZHOU Fengxia, CHEN Cun. Determination of kresoxim-methyl and trifloxystrobin residues in vegetables [J]. *Agro-Env Dev*, 2009(4): 81 - 84. (in Chinese)
- [7] DE MELO ABREU S, CABONI P, CABRAS P, *et al.* Validation and global uncertainty of a liquid chromatographic with diode array detection method for the screening of azoxystrobin, kresoxim-methyl, trifloxystrobin, famoxadone, pyraclostrobin and fenamidone in grapes and wine [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 573 - 574: 291 - 297.
- [8] NAVALÁ A, PRIETO A, ARAUJO L, *et al.* Determination of pyrimethanil and kresoxim-methyl in green groceries by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogra A*, 2002, 975(2): 355 - 360.
- [9] NAVALÓN A, PRIETO A, ARAUJO L, *et al.* Determination of pyrimethanil and kresoxim-methyl in soils by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 379(7-8): 1100 - 1105.
- [10] 王云凤, 葛宝坤, 高建会, 等. 液相色谱-质谱法测定果蔬中八种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留量 [J]. 食品研究与开发, 2009, 30(4): 130 - 132
- WANG Yunfeng, GE Baokun, GAO Jianhui, *et al.* Determination of 8 strobilurins in fruits and vegetables by liquid chromatography-mass spectrometer [J]. *Food Res Develop*, 2009, 30(4): 130 - 132 (in Chinese)
- [11] 张玉婷, 郭永泽, 邵辉, 等. 50% 醚菌酯水分散粒剂在苹果及土壤中的残留动态研究 [J]. 农药, 2008, 47(9): 668 - 669.
- ZHANG Yuting, GUO Yongze, SHAO Hui, *et al.* Residue dynamics of kresoxim-methyl in apple and soil [J]. *Agrochemicals*, 2008, 47(9): 668 - 669. (in Chinese)
- [12] 李辉, 张玉婷, 郭永泽, 等. 醚菌酯 50% 干悬浮剂在草莓及土壤中的残留动态研究 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37(20): 9596 - 9597.
- LI Hui, ZHANG Yuting, GUO Yongze, *et al.* Residual dynamics of dry 50% kresoxim-methyl suspending agent in strawberry and soil [J]. *Anhui Agric Sci*, 2009, 37(20): 9596 - 9597. (in Chinese)
- [13] FAO, WHO. Pesticide residues in food and feed [EB/OL]. (2010) [2012-08-28]. <http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/pesticides/details.html?id=199>
- [14] 张志恒, 李红叶, 吴珉, 等. 百菌清、腈菌唑和吡唑醚菌酯在草莓中的残留及其风险评估 [J]. 农药学报, 2009, 11(4): 449 - 455.
- ZHANG Zhiheng, LI Hongye, WU Min, *et al.* Residue and risk assessment of chlorothalonil, myclobutanil and pyraclostrobin in greenhouse strawberry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2009, 11(4): 449 - 455. (in Chinese)
- [15] 王陇德. 中国居民营养与健康状况调查报告之一: 综合报告 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2005.
- WANG Longde. Investigation Report on Nutrition and Health of Chinese People: Summary Report [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2005. (in Chinese)

(责任编辑: 金淑惠)