

引用格式:

刘财颖, 杨丽华, 吴君兰, 卿朝霞, 魏维科, 龚道新. 柑橘中除虫脒的残留及膳食安全风险评估[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2022, 48(3): 312–318.

LIU C Y, YANG L H, WU J L, QING Z X, WEI W K, GONG D X. Residue and dietary safety risk assessment of diflubenzuron in citrus[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2022, 48(3): 312–318.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



柑橘中除虫脒的残留及膳食安全风险评估

刘财颖^{1,2}, 杨丽华^{1*}, 吴君兰¹, 卿朝霞¹, 魏维科¹, 龚道新¹

(1.湖南农业大学资源环境学院,湖南长沙410128;2.武汉理工大学安全科学与应急管理学院,湖北武汉430070)

摘要: 2018年,在湖南的长沙和张家界、浙江兰溪等12个地点开展除虫脒的最终残留试验,并在湖南长沙、江西高安、广西南宁、福建漳州等4地进行除虫脒的残留消解动态试验,采用高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)测定除虫脒在柑橘全果和果肉中的残留量,并进行除虫脒的膳食安全风险评估。柑橘样品先采用乙腈超声提取,再经PSA和无水硫酸镁净化,最后用HPLC-MS/MS分析测定,外标法定量,柑橘全果和果肉中除虫脒的添加水平为0.01、0.10、1.00、5.00 mg/kg时,平均回收率分别为89%~102%和76%~99%,相对标准偏差分别为7%~11%和8%~9%;除虫脒在柑橘全果和果肉中的定量限均为0.01 mg/kg;除虫脒在柑橘全果和果肉中的残留量随着时间的推移呈波动性缓慢下降,其消解半衰期分别为13.0~18.0 d和9.6~34.0 d;质量分数25%除虫脒可湿性粉剂在柑橘上以125 mg/kg(制剂用量为2000倍液)施药3次,施药间隔7 d,于末次施药后第35天采样测定,除虫脒在柑橘全果和果肉中的残留量分别为<0.01~0.55 mg/kg和<0.01~0.93 mg/kg,除虫脒在柑橘中的残留量均小于中国规定的最大残留限量值(1 mg/kg);膳食安全风险评估结果显示,普通人群中除虫脒的国家估算每日摄入量为0.651 2 mg(柑橘全果)、0.644 4 mg(柑橘果肉),风险商为51.7%(柑橘全果)、51.1%(柑橘果肉),对一般人群健康产生的风险较低。

关键词: 柑橘; 除虫脒; 最终残留; 残留消解动态; HPLC-MS/MS; 膳食安全风险评估

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2022)03-0312-07

Residue and dietary safety risk assessment of diflubenzuron in citrus

LIU Caiying^{1,2}, YANG Lihua^{1*}, WU Junlan¹, QING Zhaoxia¹, WEI Weike¹, GONG Daoxin¹

(1.College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China; 2.School of Safety and Emergency Management, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract: The final residue experiment of diflubenzuron in citrus(*Citrus reticulata* Balanco) was carried out in twelve cities(Changsha, Zhangjiajie, Lanxi, etc) in China in 2018. And the residue dissipation dynamics experiment of diflubenzuron was studied in Changsha, Gaoan, Nanning and Zhangzhou. The residue of diflubenzuron in citrus whole fruit and pulp were investigated by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry(HPLC-MS/MS) method, and then the risk assessment for dietary safety risk of diflubenzuron in citrus was studied based on the residue data. The results showed that citrus samples were first extracted with acetonitrile ultrasonically, then purified by PSA and anhydrous magnesium sulfate, and finally detected by HPLC-MS/MS, the external standard method was used for quantification. The average recoveries of diflubenzuron in citrus whole fruit and pulp at the spiked level of 0.01, 0.10, 1.00 and 5.00 mg/kg were 89%-102% and 76%-99%, respectively; and the relative standard deviations were 7%-11% and

收稿日期: 2020-11-14

修回日期: 2021-01-17

基金项目: 农业部农药残留项目(18072); 湖南省教育厅项目(19C0919)

作者简介: 刘财颖(1998—), 男, 湖南衡山人, 硕士研究生, 主要从事环境安全研究, 3416906715@qq.com; *通信作者, 杨丽华, 博士, 讲师, 主要从事农药残留检测及有机污染物行为研究, 44067507@qq.com

8%-9%, respectively. The limits of quantitation of diflubenzuron in citrus whole fruit and pulp were both 0.01 mg/kg. The residues of diflubenzuron in citrus whole fruit and pulp decreased slowly over time. The dissipation half-lives of diflubenzuron in citrus whole fruit and pulp were 13.0-18.0 d and 9.6-34.0 d, respectively. The mass fraction 25% wettable powder of diflubenzuron was sprayed at doses of 125 mg/kg(2000 times of the liquid) for 3 times on citrus with an interval of 7 d. Then samples were collected and determined at 35 days after the last application. The residues of diflubenzuron were <0.01-0.55 mg/kg in citrus whole fruit and <0.01-0.93 mg/kg in citrus pulp, respectively, which were both lower than provisions of maximum residue limit(1 mg/kg). The result of dietary safety risk assessment revealed that the national estimated daily intake of diflubenzuron were 0.651 2 mg in citrus whole fruit and 0.644 4 mg in citrus pulp, accounting for 51.7% and 51.1% of the acceptable daily intake respectively, which indicates a low risk from long-term dietary intake in the general population.

Keywords: citrus; diflubenzuron; final residue; residue dissipation dynamic; HPLC-MS/MS; dietary safety risk assessment

柑橘(*Citrus reticulata* Blanco)属芸香科下属植物,在中国的种植面积居全球首位^[1]。潜叶蛾是柑橘生长过程中的主要害虫,主要引起叶片蜷缩、变形、脱落,影响树势和来年开花结果^[2],对柑橘的产量和品质构成巨大威胁。农药防治是柑橘生产过程中病虫害防控的重要措施。除虫脲化学名称为1-(4-氯苯基)-3-(2,6-二氟苯甲酰基)脲,是甲酰胺特异性低毒杀虫剂。除虫脲具有高效、广谱、低毒、低残留等优点,广泛应用于小麦、玉米、甘蓝、油菜、柑橘等^[3],可有效地防治小菜蛾、菜青虫、木虱、核桃黑、潜叶蛾、锈螨等害虫^[4-8]。

目前,关于除虫脲的残留检测方法主要有液相色谱-串联质谱法^[9]、气相色谱法^[10]、高效液相色谱法^[11]、气相色谱-质谱联用技术^[12]。已有对桃子^[13]、茶叶^[14]、钮菇^[15]、荔枝^[16]、棉叶^[17]、萝卜^[18]等中除虫脲的残留行为的研究,但有关除虫脲在柑橘中的残留及膳食安全风险评估却少见报道。本研究中,建立柑橘中除虫脲的高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)分析方法,探索质量分数25%(以下简称25%)除虫脲可湿性粉剂在柑橘上的最终残留量和残留消解动态,并依据残留试验结果开展膳食安全风险评估,以期除虫脲在柑橘上的安全、合理、科学使用提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

质量分数97.1%除虫脲标准品和25%除虫脲可湿性粉剂均由京博农化科技有限公司提供;色谱级

乙腈、甲醇,分析纯乙腈,天津博迪化工股份有限公司的产品;分析纯无水硫酸镁、甲酸,国药集团化学试剂有限公司的产品;分析纯氯化钠,天津市恒兴化学试剂有限公司的产品;PSA净化剂,上海安普设备有限公司的产品。

1290 II 超高效液相色谱-G6470A 三重四级杆质谱联用仪,美国安捷伦公司产品;TD-5A 高速离心机,长沙英泰仪器有限公司产品;恒温水浴锅,金坛区西城新瑞仪器厂产品;XH-C 漩涡混合器,金坛市白塔新宝仪器厂产品;TP-220A 电子天平,湘仪天平仪器设备有限公司产品;FA2004N 电子天平,上海民桥精密科学仪器有限公司产品。

1.2 田间试验

按照 NY/T788—2018《农作物中农药残留试验准则》^[19]的要求,于2018年在湖南长沙和张家界、浙江兰溪、江西高安、湖北武汉、云南玉溪、广西南宁和玉林、四川成都、广东湛江、福建福州和漳州等12地开展除虫脲的最终残留试验,并在湖南长沙、江西高安、广西南宁、福建漳州等4地进行除虫脲的残留消解动态试验。供试药剂为25%除虫脲可湿性粉剂。

于每个试验点选择未施用过除虫脲的柑橘田,设1个处理小区(小区1)和1个对照小区(小区2,不喷施试验药剂)。每个小区4棵树。残留消解动态试验在小区1中进行。在柑橘成熟期倒推49d,用25%除虫脲可湿性粉剂第1次施药,施药质量分数为125 mg/kg(制剂用量为2000倍液),共施药3次,施药间隔期为7d。残留消解动态试验,分别于距

离最后一次施药 2 h 和第 7、14、21、28、35 天时
 在每小区随机采集生长正常、无病害柑橘果实 2
 kg(24 个以上柑橘)。在其他只进行最终残留试验的
 8 地,分别于距离最后一次施药第 28、35 天时采样,
 方法同残留消解动态试验。每个样品中,取 12 个
 柑橘样品沿中轴均分切成 4 瓣,取不相邻的 2 瓣,
 作为柑橘全果样品;另取 12 个柑橘样品剥皮,剥
 开成均匀 4 份,取不相邻 2 瓣,作为柑橘果肉样品。
 柑橘全果样品和果肉样品分别混匀后装入封口样
 品容器中,保存于-20 °C 冰箱中待测。

1.3 残留分析方法

1.3.1 样品前处理

准确称取已经制备好的样品(柑橘果肉或全
 果)5.0 g 于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈,用
 高速匀浆机匀浆 2 min,超声提取 30 min;加入 3.0
 g 氯化钠,迅速摇匀,振荡提取 15 min,于 8000 r/min
 下高速离心 10 min,待 PSA 和无水硫酸镁分散固相
 萃取净化。取 5.0 mL 上层乙腈提取液转移至装有
 0.05 g PSA 和 0.15 g 无水硫酸镁的 10 mL 离心管中,
 涡旋振荡 1 min 后,于 8000 r/min 下高速离心 10
 min,再移取 4.0 mL 上清液至 50 mL 烧杯中,50 °C
 水浴蒸干后用 V(乙腈):V(水)=1:1 的溶液定容至
 2.0 mL,过 0.22 μm 有机系滤膜,待 HPLC-MS/MS
 检测。

1.3.2 HPLC-MS/MS 检测条件

色谱条件:Agilent E.C C₁₈ 柱(2.1 mm×100 mm,
 2.7 μm),柱温 40 °C,进样量 2 μL,流动相为 0.1%
 甲酸水溶液(A)和乙腈(B),梯度洗脱条件列于表 1。

表 1 除虫脲 HPLC 梯度洗脱条件

| 时间/min | 流速/(mL·min ⁻¹) | 体积分数/% | |
|--------|----------------------------|--------|-----------|
| | | 乙腈 | 0.1%甲酸水溶液 |
| 0.00 | 0.20 | 70 | 30 |
| 0.20 | 0.20 | 20 | 80 |
| 2.00 | 0.20 | 20 | 80 |
| 2.20 | 0.20 | 70 | 30 |
| 5.00 | 0.20 | 70 | 30 |

质谱条件:电喷雾离子源(AJS ESI),多反应监
 测(MRM)模式,正离子喷雾电压 3500 V,雾化气压

310 kPa,干燥气温度 350 °C,干燥气流量 11 L/min,
 鞘气温度 250 °C,鞘气流量 12 L/min。除虫脲定量
 离子对(m/z)为 309/126,碰撞气能 39 eV;定性离子
 对(m/z)为 309/93,碰撞气能 59 eV,锥孔电压 70 V。
 除虫脲保留时间约为 2.5 min。

1.3.3 标准溶液的配制及标准曲线的绘制

准确称取除虫脲标准品 0.103 0 g,置于 100 mL
 的棕色容量瓶中,用色谱甲醇溶解,配制成 1000
 mg/L 的标准母液,然后采用梯度稀释法逐级稀释成
 质量浓度为 0.01、0.05、0.10、0.50、1.00、5.00 mg/L
 的系列标准工作溶液,并在选定的 HPLC-MS/MS
 检测条件下进行检测。以除虫脲的质量浓度(x,
 mg/L)为横坐标,相应的色谱峰面积(y)为纵坐标,
 绘制除虫脲的标准工作曲线。

1.3.4 基质效应

基质效应(M_E)会影响检出限、定量下限、线性、
 准确度和精密度^[20]。参照文献[21]的方法,计算除
 虫脲质量分数为 0.01~5.00 mg/kg 时柑橘全果和果
 肉基质的 M_E。当 M_E 为正时,表现为基质增强效应;
 反之,则表现为基质减弱效应^[21]。

1.3.5 添加回收试验

分别向柑橘全果和果肉的空白对照样品添加
 除虫脲的标准工作溶液,使除虫脲的质量分数分别
 为 0.01、0.10、1.00、5.00 mg/kg。重复 5 次。采用
 1.3.1 和 1.3.2 的分析与检测方法,计算回收率和相
 对标准偏差(RSD)。

1.4 膳食摄入风险评估

参照文献[22]的方法,计算除虫脲的国家估算
 每日摄入量(NEDI)和风险商值(RQ),进行膳食摄入
 风险评估。其中,除虫脲的每千克体质量的农药日
 允许摄入量(ADI 值)为 0.02 mg/kg,中国成年人的
 平均体质量按 63 kg 计算,普通人群的日允许摄入
 量为 1.26 mg。在中国除虫脲已在小麦、棉花、甘
 蓝、柑橘、苹果、荔枝、茶树等作物上获得登记,
 小麦、甘蓝、棉花、茶的中国参考限量分别为 0.2、
 2、0.2、20 mg/kg;中国城乡居民对面及其制品、
 浅色蔬菜、水果、植物油、饮料的每日摄入量分别
 为 0.138 5、0.183 7、0.045 7、0.032 7、0.012 0 kg/d^[23]。

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

2 结果与分析

2.1 方法的线性范围与基质效应

从表 2 可知, 在纯甲醇、柑橘全果和果肉基质

表 2 除虫脲在柑橘中的线性方程和定量限与基质效应
Table 2 The linear equations, quantitative limits and matrix effects of diflubenzuron in citrus

| 基质 | 线性回归方程 | R^2 | 定量限/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 基质效应/% |
|------|---------------------|---------|--|--------|
| 甲醇 | $y=12\ 055x+472.95$ | 0.999 7 | 0.01 | |
| 柑橘全果 | $y=6442x+695.3$ | 0.995 0 | 0.01 | -47 |
| 柑橘果肉 | $y=8057x-532.1$ | 0.994 7 | 0.01 | -33 |

中, 除虫脲具有良好的线性关系, 回归系数均大于 0.994 7; 除虫脲在柑橘全果和柑橘果肉 2 种基质中均表现出基质减弱效应, M_E 分别为 -47% 和 -33%。为了确保结果的准确性, 本研究中, 采用基质匹配标准溶液进行定量分析。

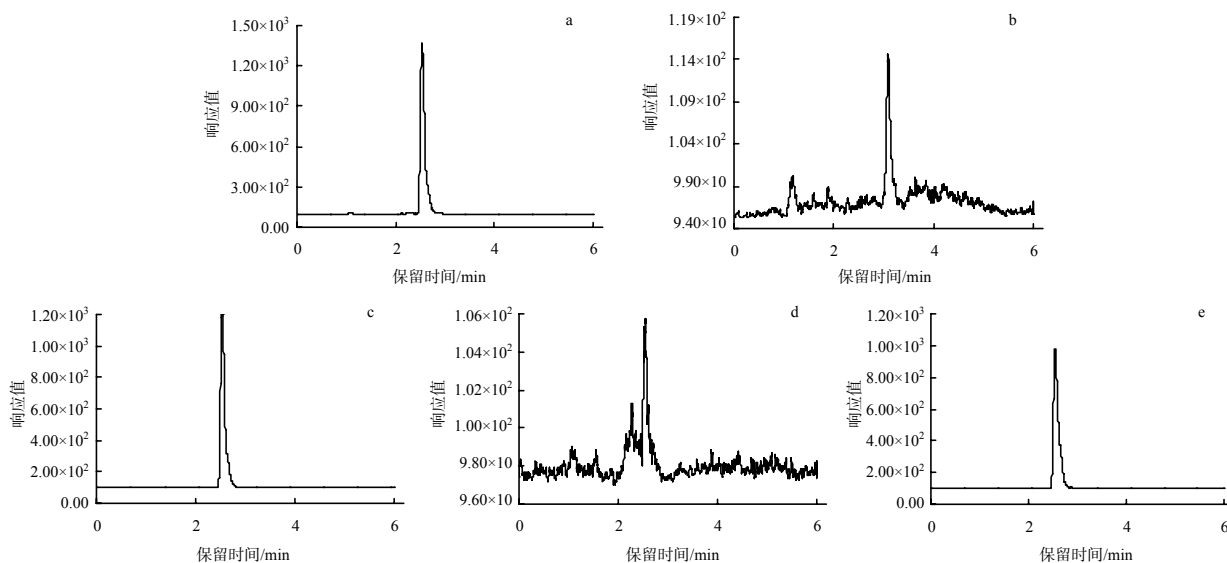
2.2 方法的准确度和精密度

从表 3 可知, 在 0.01、0.10、1.00、5.00 mg/kg 4 个添加水平下, 除虫脲在柑橘全果中的平均回收率为 89%~102%, RSD 为 7%~11%; 在柑橘果肉中的平均回收率为 76%~99%, RSD 为 8%~9%, 除虫脲在柑橘中的定量限(LOQ)均为 0.01 mg/kg 。该方法的准确度和精密度均符合农药残留试验要求。柑橘全果和果肉添加的典型色谱见图 1。

表 3 除虫脲在柑橘中的添加回收率和相对标准偏差

Table 3 Average recovery and relative standard deviation of diflubenzuron in citrus

| 基质 | 添加水平/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 回收率/% | | | | | 平均值 | 相对标准偏差 |
|----|---|-------|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | |
| 全果 | 0.01 | 86 | 89 | 105 | 95 | 84 | 92 | 9 |
| | 0.10 | 96 | 110 | 89 | 109 | 107 | 102 | 9 |
| | 1.00 | 89 | 99 | 85 | 92 | 101 | 93 | 7 |
| | 5.00 | 81 | 104 | 84 | 81 | 95 | 89 | 11 |
| 果肉 | 0.01 | 87 | 107 | 89 | 95 | 105 | 97 | 9 |
| | 0.10 | 91 | 102 | 85 | 101 | 99 | 96 | 8 |
| | 1.00 | 83 | 79 | 70 | 70 | 77 | 76 | 8 |
| | 5.00 | 88 | 102 | 110 | 91 | 102 | 99 | 9 |



a、b、c、d、e 分别示 1.00 mg/L 除虫脲的标准溶液、柑橘果肉空白、柑橘果肉添加 1.00 mg/kg 除虫脲、柑橘全果空白、柑橘全果添加 1.00 mg/kg 除虫脲的色谱。

图 1 添加除虫脲的色谱

Fig.1 Chromatographs of spiked diflubenzuron

2.3 除虫脲在柑橘中的残留消解动态

从表4可知,除虫脲在广西南宁,江西高安和福建漳州3地的柑橘果肉中的残留消解动态曲线符合一级反应动力学方程, $r \geq 0.7054$, 半衰期分别为9.6、9.6、15.4 d, 而除虫脲在湖南长沙的柑橘果肉中的相关性较小, r 仅为0.4872, 半衰期为34.0 d; 除虫脲在江西高安和福建漳州2地的柑橘全果中的残留消解动态曲线符合一级反应动力学方程, $r \geq 0.6668$, 半衰期分别为13.0、18.0 d, 而除虫脲在湖南长沙和广西南宁的柑橘果肉中的相关性较小, $r \leq 0.3912$, 没有计算半衰期。25%除虫脲可湿性粉剂按2000倍液剂量施用, 距末次施药2 h后, 4地中除虫脲在柑橘全果和果肉中的初始残留量分别为0.23~1.26 mg/kg和1.16~1.30 mg/kg, 而且残留量随着时间的推移呈波动性缓慢下降。在柑橘全果基质中, 35 d时除虫脲残留量降至<0.01~0.55 mg/kg; 在柑橘果肉基质中, 35 d时除虫脲的残留

量为<0.01~0.93 mg/kg, 表明除虫脲属于易降解农药, 且除虫脲在柑橘果肉样品中的消解速率高于全果的。

表4 除虫脲在柑橘上的残留消解动态方程及半衰期

| 基质 | 地点 | 消解动态方程 | 相关系数 | 半衰期/d |
|----|------|--------------------------|--------|-------|
| 全果 | 湖南长沙 | $C_t=0.5746e^{-0.005t}$ | 0.2105 | |
| | 广西南宁 | $C_t=0.2577e^{-0.0116t}$ | 0.3912 | |
| | 江西高安 | $C_t=0.3335e^{-0.053t}$ | 0.6668 | 13.0 |
| | 福建漳州 | $C_t=0.9836e^{-0.037t}$ | 0.8278 | 18.0 |
| 果肉 | 湖南长沙 | $C_t=0.7179e^{-0.02t}$ | 0.4872 | 34.0 |
| | 广西南宁 | $C_t=0.8607e^{-0.072t}$ | 0.7109 | 9.6 |
| | 江西高安 | $C_t=0.8613e^{-0.072t}$ | 0.7054 | 9.6 |
| | 福建漳州 | $C_t=0.8289e^{-0.045t}$ | 0.7712 | 15.4 |

2.4 除虫脲在柑橘中的最终残留量

从表5可知, 在末次施药后第28天时, 柑橘全果和果肉中除虫脲的残留量分别为<0.01~0.85、

表5 除虫脲在柑橘中的最终残留量

Table 5 Final residues of diflubenzuron in citrus

| 基质 | 采收 间隔期/d | 残留量/(mg·kg ⁻¹) | 残留试验中值/ (mg·kg ⁻¹) | 最大残留量/ (mg·kg ⁻¹) |
|------|-------------|---|-----------------------------------|----------------------------------|
| 柑橘全果 | 28 | <0.01(8), 0.10, 0.15, 0.18, 0.19(2), 0.24, 0.28, 0.34, 0.41, 0.45, 0.47, 0.62, 0.64, 0.68, 0.79, 0.85 | 0.19 | 0.85 |
| | 35 | <0.01(10), 0.13, 0.14, 0.27, 0.31, 0.40, 0.44, 0.46, 0.47(3), 0.53(2), 0.54, 0.55 | 0.21 | 0.55 |
| 柑橘果肉 | 28 | <0.01(17), 0.11, 0.25, 0.77(2), 0.35, 0.43, 1.11 | 0.01 | 1.11 |
| | 35 | <0.01(12), 0.11, 0.12, 0.26(2), 0.28, 0.31, 0.47, 0.51, 0.58(2), 0.59, 0.93 | 0.06 | 0.93 |

括号中的数为出现该残留量结果的个数。

<0.01~1.11 mg/kg, 残留试验中值分别为0.19、0.01 mg/kg; 在末次施药后第35天时, 除虫脲在柑橘全果和果肉中的残留量分别为<0.01~0.55、<0.01~0.93 mg/kg, 残留试验中值分别为0.21、0.06 mg/kg。GB 2763—2019^[24]规定, 除虫脲在柑橘中的最大残

留限量(MRL)值为1 mg/kg, 除虫脲在柑橘中的残留量均小于国标规定的最大残留限量值。

2.5 除虫脲的膳食安全风险

由表6和表7可知, 普通人群对除虫脲的NEDI

表6 除虫脲在柑橘全果中的膳食安全风险评估结果

Table 6 The result of dietary safety risk assessment results of diflubenzuron in citrus whole fruit

| 登记作物 | 食物种类 | 膳食量/ (kg·d ⁻¹) | 参考限量 ^[24] 或残留中值/(mg·kg ⁻¹) | 限量来源 | 国家估算 每日摄入量/mg | 日允许 摄入量/mg | 风险商/% |
|------|-------|-------------------------------|--|------|------------------|---------------|-------|
| 小麦 | 面及其制品 | 0.1385 | 0.20 | 中国 | 0.0277 | | |
| 甘蓝 | 浅色蔬菜 | 0.1837 | 2 | 中国 | 0.3674 | | |
| 柑橘 | 水果 | 0.0457 | 0.21 | 残留中值 | 0.009597 | | |
| 棉花 | 植物油 | 0.0327 | 0.2 | 中国 | 0.006540 | | |
| 茶 | 饮料 | 0.0120 | 20 | 中国 | 0.2400 | | |
| | 合计 | 0.4126 | | | 0.6512 | 1.26 | 51.7 |

表 7 除虫脲在柑橘果肉中的膳食安全风险评估结果

| Table 7 The result of dietary safety risk assessment results of diflubenzuron in citrus pulp | | | | | | | |
|--|-------|-------------------------------|--|------|------------------|---------------|-----------|
| 登记作物 | 食物种类 | 膳食量/ (kg·d ⁻¹) | 参考限量 ^[24] 或残留中值/(mg·kg ⁻¹) | 限量来源 | 国家估算 每日摄入量/mg | 日允许 摄入量/mg | 风险商/ % |
| 小麦 | 面及其制品 | 0.138 5 | 0.2 | 中国 | 0.027 7 | | |
| 甘蓝 | 浅色蔬菜 | 0.183 7 | 2 | 中国 | 0.367 4 | | |
| 柑橘 | 水果 | 0.045 7 | 0.06 | 残留中值 | 0.002 742 | | |
| 棉花 | 植物油 | 0.032 7 | 0.2 | 中国 | 0.006 54 | | |
| 茶 | 饮料 | 0.012 0 | 20 | 中国 | 0.240 0 | | |
| | 合计 | 0.412 6 | | | 0.644 4 | 1.26 | 51.1 |

值分别为 0.651 2 mg(柑橘全果)和 0.644 4 mg(柑橘果肉), RQ 值分别为 51.7%(柑橘全果)和 51.1%(柑橘果肉), RQ 均小于 100%。可见,按照推荐的剂量和施药次数,在柑橘中使用 25%除虫脲可湿性粉剂,对一般人群健康产生的风险较低。

3 结论

本研究中,建立了柑橘全果和果肉中除虫脲的超高效液相色谱-串联质谱分析方法,柑橘样品用乙腈超声提取,然后经 PSA 和无水硫酸镁净化,最后用 HPLC-MS/MS 定量检测。在 0.01~5.00 mg/kg 添加水平下,柑橘全果和果肉中除虫脲添加平均回收率分别为 89%~102%和 76%~99%,相对标准偏差分别为 7%~11%和 8%~9%。除虫脲在柑橘全果和果肉中的定量限均为 0.01 mg/kg。该方法的精密度、灵敏度、准确度均满足农药残留检测要求。

2018 年在湖南长沙、江西高安、广西南宁、福建漳州的残留消解动态试验结果表明,除虫脲在柑橘全果和果肉中的残留量随着时间的推移呈波动性缓慢下降,其消解半衰期分别为 13.0~18.0 d 和 9.6~34.0 d。可见,除虫脲属于易降解农药。除虫脲在供试 4 地柑橘中的消解速率有较大的差异,这可能与各试验地的土壤 pH 值、光照、温度、相对湿度和生长稀释等因素的不同有关。

最终残留试验结果显示,25%除虫脲可湿性粉剂以 125 mg/kg(制剂用量为 2000 倍溶液)的剂量喷施 3 次,距末次施药后第 35 天,除虫脲在柑橘全果和果肉中的残留量分别为 <0.01~0.55 mg/kg 和 <0.01~0.93 mg/kg,除虫脲在柑橘中的残留量均小

于中国规定的 MRL 值(1 mg/kg)。

结合除虫脲在中国不同作物中的登记情况和中国居民的人均膳食结构,对在柑橘上登记使用的除虫脲进行长期膳食摄入风险评估,结果显示,普通人群除虫脲的国家估算每日摄入量为 0.651 2 mg(柑橘全果)、0.644 4 mg(柑橘果肉),占日允许摄入量的 51.7%(柑橘全果)、51.1%(柑橘果肉),可见,对一般人群健康产生的风险较低,为可接受水平。

参考文献:

- [1] 周霞,胡继连,宋霞. 中国柑橘供求弹性与生产波动影响因素实证研究[J]. 中国农业资源与区划, 2014, 35(3): 52-58.
- [2] 洪和平. 柑橘潜叶蛾的发生与防治[J]. 浙江柑橘, 2013, 30(4): 29-30.
- [3] 查玉兵,岳永德,陈美,等. 高效液相色谱法测定小麦中残留除虫脲[J]. 理化检验(化学分册), 2007, 43(9): 726-728.
- [4] 公维松,安传信. 低毒药剂对小菜蛾的防治效果[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(34): 11132-11133.
- [5] 王东升,郑王义,屈会选,等. 25%除虫脲可湿性粉剂防治菜青虫试验[J]. 农药, 1992, 31(4): 45.
- [6] 陈红,魏盛禄,陈伟,等. 30%噻虫胺除虫脲悬浮剂防治柑橘木虱的田间药效试验[J]. 农业与技术, 2017, 37(10): 48.
- [7] 张维忠,孙洗,高占林,等. 除虫脲防治核桃举肢蛾的研究[J]. 生物防治通报, 1992, 8(3): 129-130.
- [8] 莫禹诗,黄汉杰,黄媛云,等. 敌灭灵防治柑桔潜叶蛾和锈螨试验[J]. 广东农业科学, 1992, 19(3): 33-36.
- [9] 蔡亚萍. HPLC-MS/MS 法测定茶叶中灭多威、除虫脲和杀螟丹的残留量[J]. 台湾农业探索, 2012(4): 70-72.
- [10] 黄雅俊,陈宗懋. 气相色谱法直接检测茶叶中除虫脲残留量[J]. 农药, 1993, 32(5): 33.
- [11] RUAN C Q, ZHAO X, LIU C L, et al. Determination of

- diflubenzuron and chlorbenzuron in fruits by combining acetonitrile-based extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 38(17): 2931–2937.
- [12] 唐淑军, 赖勇, 梁幸, 等. SPE-GC/MS 同时测定蔬菜中除虫脲和灭幼脲残留[J]. *农药*, 2010, 49(3): 201–203.
- [13] DONG M F, MA L, ZHAN X P, et al. Dissipation rates and residue levels of diflubenzuron and difenoconazole on peaches and dietary risk assessment[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2019, 108: 104447.
- [14] 胡文. 高效液相色谱法测定茶叶中除虫脲的残留量[J]. *广东茶业*, 2018(3): 13–15.
- [15] DU P Q, WU X H, HE H R, et al. Evaluation of the safe use and dietary risk of beta-cypermethrin, pyriproxyfen, avermectin, diflubenzuron and chlorothalonil in button mushroom[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 8694.
- [16] 刘艳萍, 王思威, 孙海滨. 除虫脲在荔枝上残留及安全评价[J]. *南方农业学报*, 2016, 47(11): 1880–1884.
- [17] 吴绪金, 马婧玮, 刘丹黎, 等. 除虫脲在棉叶和土壤中消解动态分析及棉子中残留量膳食摄入评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(3): 790–795.
- [18] 王丹丹, 陈娇娇, 陈冷竹, 等. 萝卜中除虫脲的消解动态及慢性摄入风险评估[J]. *农药*, 2018, 57(6): 431–434.
- [19] NY/T 788—2018 农作物中农药残留试验准则[S].
- [20] 向平, 沈敏, 卓先义. 液相色谱-质谱分析中的基质效应[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(6): 753–756.
- [21] KMELLÁR B, FODOR P, PAREJA L, et al. Validation and uncertainty study of a comprehensive list of 160 pesticide residues in multi-class vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1215(1/2): 37–50.
- [22] 陈燕, 蔡灵, 杨丽华, 等. 啞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.
- [23] 吴永宁, 赵云峰, 李敬光. 第五次中国总膳食研究[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- [24] GB 2763—2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].

责任编辑: 邹慧玲

英文编辑: 柳正