

红小豆中精喹禾灵及其代谢物残留测定和膳食风险评估

Residue and dietary risk assessment of quizalofop-p-ethyl and its metabolites in adzuki bean

屈江玲¹

汤华成¹

曹冬梅^{1,2,3}

QU Jiang-ling¹ TANG Hua-cheng¹ CAO Dong-mei^{1,2,3}

(1. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江 大庆 163319; 2. 黑龙江省农产品加工与质量安全重点实验室, 黑龙江 大庆 163319; 3. 国家杂粮工程技术研究中心, 黑龙江 大庆 163319)

(1. College of Food Sciences, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing, Heilongjiang 163319, China; 2. Key Laboratory of Agro-Products Processing and Quality Safety of Heilongjiang Province, Daqing, Heilongjiang 163319, China; 3. National Coarse Cereals Engineering Research Center, Daqing, Heilongjiang 163319, China)

摘要:对红小豆中精喹禾灵及其代谢物的最终残留进行测定,并评估其长期和短期膳食摄入的风险。结果表明:以0.3~0.6 mL/m²施药浓度施药2~3次,多种采摘间隔下,红小豆中精喹禾灵残留量为0.03~1.07 mg/kg,精喹禾灵酸残留量为0.05~1.20 mg/kg。红小豆中精喹禾灵及其代谢物的长期膳食摄入风险商和短期膳食摄入风险商分别为1.98%~19.70%,0.50%~1.30%,膳食摄入风险低。

关键词:红小豆;精喹禾灵;代谢物;风险评估

Abstract: In order to evaluate the long-term and short-term dietary intake risk of quizalofop-p-ethyl and quizalofop-p-acid in adzuki bean, the final residue of them was determined. Using the application concentration of 0.3~0.6 mL/m², the application frequency of 2~3 times with various picking intervals, the residue of quizalofop-p-ethyl in adzuki bean was 0.03~1.07 mg/kg, and that of quizalofop-p-acid was 0.05~1.20 mg/kg. The long-term dietary intake risk quotient (RQc) and short-term dietary intake risk quotient (RQa) were 1.98%~19.70% and 0.50%~1.30%, respectively.

Keywords: adzuki bean; quizalofop-p-ethyl; metabolite; risk assessment

基金项目:黑龙江省优势特色学科资助项目(编号:黑教联[2018]4号);黑龙江八一农垦大学“三横三纵”科研团队支持计划项目(编号:TDJH201806);国家重点研发计划项目(编号:2018YFE0206300)

作者简介:屈江玲,女,黑龙江八一农垦大学在读硕士研究生。

通信作者:汤华成(1972—),男,黑龙江八一农垦大学副教授,硕士生导师,博士。E-mail: byndthc@126.com

曹冬梅(1966—),女,黑龙江八一农垦大学教授,硕士生导师,博士。E-mail: caodong3018@sina.com

收稿日期:2020-03-17

精喹禾灵是一种选择性除草剂,精喹禾灵及其代谢物精喹禾灵酸均可抑制目标杂草脂肪酸的合成而使其生长恶化^[1-2]。二者均具有生殖毒性和肝脏毒性^[3],已被欧盟等国家禁用,但在中国仍被广泛应用于豆类等作物^[4]。目前已有关于精喹禾灵在洋葱^[5]、芥菜籽^[6]、黑豆^[7]、油菜籽^[8]残留的检测报道。Alba等^[9]测得玉米中精喹禾灵及其代谢物的最大残留限量(MRL)为0.02 mg/kg,残留中值<0.02 mg/kg,而关于红小豆中精喹禾灵及其代谢物的残留检测和膳食风险评估尚未见报道。

红小豆的蛋白质含量高(20%~50%),是其他禾谷粮食作物2~3倍^[10]。同时还具有良好的药用价值,能防结石、抗衰老等^[11-12]。试验拟通过测定黑龙江和湖南两地红小豆种植过程中的精喹禾灵及其代谢物残量,评估其膳食摄入风险,并对GB 2763—2019中规定的精喹禾灵在红小豆中的最大残留限量0.1 mg/kg对消费者的保护水平进行评估,为规范红小豆中精喹禾灵的使用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

红小豆:珍珠红,黑龙江安达红小豆试验田;

红小豆:晋红一号,湖南张家界红小豆试验田;

精喹禾灵标准品: CAS 号为 100646-51-3,纯度>99%,德国 Ehrenstorfer 公司;

精喹禾灵酸标品: CAS 号为 76578-12-6,纯度>97.6%,德国 Ehrenstorfer 公司;

精喹禾灵乳油:精喹禾灵含量10%,郑州大农药业有

限公司;

乙腈:分析纯,天津富宇精细化工有限公司;

乙腈:色谱纯,上海安谱科技仪器公司;

色谱分离柱: Athena C₁₈ column (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 美国安捷伦公司。

1.1.2 仪器与设备

色谱仪: Agilent 1260 Infinity II 型, 美国安捷伦公司;

检测器: 光电二极管阵列检测器(DAD), 美国安捷伦公司;

电子天平: CP214 型, 上海奥豪斯仪器有限公司;

氮吹仪: MTN-2800D 型, 天津奥特塞恩斯仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 田间试验 2019 年 6 月分别在安达(黑龙江)和张家界(湖南)两地开始试验。安达试验田土壤属于暗棕土, 有机质含量为 1.93%, pH 8.44; 张家界土壤有机质含量为 2.44%, pH 7.86, 试验田土壤属于红土。按《农药残留试验准则和农药田间试验操作规程》设计试验, 试验小区面积 30 m², 每小区设置 3 个重复, 另设对照组小区。红小豆的最终残留试验分别以推荐低剂量(0.3 mL/m²)和高剂量(0.6 mL/m²)施药。设置施药 2 次和 3 次的不同试验组, 施药间隔 10 d。于末次喷洒农药后的第 14, 21, 28 天从样地中随机收取红小豆样品。分析前, 所有样品均储存于 -20 °C 冰箱中。

1.2.2 前处理 称取 5 g 红小豆样品放入 50 mL 离心管中, 加入 25 mL 乙腈—1% 乙酸溶液, 涡旋 2 min。分别加入 0.1 g NaCl, 2.5 g MgSO₄, 涡旋 1 min, 4 000 r/min 离心 5 min, 取 1/2 上清液氮气吹干。用 1 mL 色谱级乙腈复溶, 转入含 50 mg C₁₈ 的离心管中, 涡旋 1 min, 10 000 r/min 离心 1 min, 上清液过 0.22 μm 过滤器, 待 HPLC 检测。

1.2.3 HPLC 分析 柱温 30 °C, 流动相: 乙腈和水(1% 乙酸)体积比 70 : 30, 流速 1 mL/min, 检测波长 236 nm。吸取 20 μL 待检测物进行分析, 用外部标准峰面积定量检测精喹禾灵及其代谢物残留量。

表 1 10%精喹禾灵乳油的田间试验设计方案[†]

Table 1 Field experiment design scheme of 10% refined quinoline emulsion residue in adzuki bean

编号	施药剂量/ (mL · m ⁻²)	施药次数及时间		
1~3	0.3	▲		▲
4~6	0.3	▲	▲	▲
7~9	0.6	▲		▲
10~12	0.6	▲	▲	▲
13	0.0			

[†] ▲表示喷药, 个数表示喷药次数, 位置表示喷药时间。

1.2.4 膳食风险评估

(1) 慢性膳食摄入风险: 根据红小豆中农药监管残留中值(STMR)^[13]、每日摄入红小豆数、体重以及每日允许摄入量(ADI)^[14]等计算。膳食风险评估中残留是一个重要指标。精喹禾灵 ADI 为 0.009 mg/kg · BW, 其代谢物精喹禾灵酸未规定 ADI 值, 考虑其与精喹禾灵具有类似毒性, 采用精喹禾灵的 ADI 值^[15]。中国不同年龄人群杂豆类长期膳食建议摄入量参照中国居民膳食指南(2016 版)(表 2)。

表 2 不同年龄人群体重及红小豆消费量

Table 2 Body weight and adzuki bean consumption of different crowds

人群	红小豆消费量/(kg · d ⁻¹)	体重/kg
2~3 岁幼儿	0.03	14
4~6 岁幼儿	0.03	21
7~10 岁儿童	0.03~0.07	35
11~13 岁儿童	0.03~0.07	40
14~17 岁儿童	0.05~0.10	46
18~64 岁成人	0.05~0.15	50~72
65 岁以上成人	0.05~0.15	50~70

按式(1)、(2)计算慢性膳食摄入风险。

$$RQ_c = \frac{NEDI}{ADI} \times 100\%, \quad (1)$$

$$NEDI = \frac{STMR \times F}{bw}, \quad (2)$$

式中:

RQ_c——慢性风险商, %;

NEDI——国家估计每日摄入量, mg/kg · BW;

ADI——每日允许摄入量, mg/kg · BW;

STMR——监管残留中值, mg/kg;

F——红小豆的居民日均消费量, kg;

bw——体重, kg。

若 RQ_c < 100%, 慢性膳食摄入风险是可接受的, RQ_c 值越小, 风险越低; 若 RQ_c ≥ 100%, 慢性膳食摄入风险是不可接受的, RQ_c 值越大, 风险越高^[16]。

(2) 最大残留限量(MRL)对消费者的保护水平: 用理论每日最大摄入量(TMDI)对消费者的长期农药摄入量进行评估, 并按式(3)计算。

$$TMDI = \frac{MRL \times F}{bw}, \quad (3)$$

式中:

TMDI——理论每日最大摄入量, mg/kg · BW;

MRL——红小豆中的最高残留限量, mg/kg。

评估 MRL 对长期膳食摄入风险的保护水平, 主要使用 ADI 值相比理论每日最大摄入量来表示, 并按式(4)进行计算。

$$CPLc = \frac{TMDI}{ADI} \times 100\%, \tag{4}$$

式中：

$CPLc$ ——长期风险的消费者保护水平，%。

当 $CPLc < 100\%$ 时，所建立的 MRL 对于居民长期膳食摄入风险的保护水平在可接受的范围内， $CPLc$ 值越小，对居民长期膳食摄入风险的保护水平越高；当 $CPLc \geq 100\%$ 时，所建立的 MRL 对于居民长期膳食摄入风险的保护水平在不可接受的范围内， $CPLc$ 值越大，对居民长期膳食摄入风险的保护水平越低^[17]。

(3) 急性膳食摄入风险：根据红小豆中农药最高残留量、红小豆消费的大份餐、急性参考剂量等计算。精喹禾灵的急性参考剂量 ($ArfD$) 为 1 mg/kg · BW，其代谢物精喹禾灵酸未有规定，采用精喹禾灵的 $ArfD$ 值。红小豆单果重量为 0.019 4 kg，各人群短期膳食摄入量来源于世界卫生组织(表 3)。

按式(5)、(6)计算急性膳食摄入风险^[18]。

$$RQa = \frac{NESTI}{ArfD} \times 100\%, \tag{5}$$

$$NESTI = \frac{(U \times v + LP - U) \times HR}{bw}, \tag{6}$$

式中：

RQa ——急性风险商，%；

表 3 红小豆短期摄入风险评估参数

Table 3 Short-term intake risk assessment parameters of adzuki bean

人群	体重/kg	大份餐/kg
4~6 岁儿童	16.5	0.140 5
孕期女性	52.6	0.213 7
一般人群	60.0	0.388 2

$ArfD$ ——急性参考剂量，mg/kg · BW；

$NESTI$ ——国家估计短期摄入量，mg/kg · BW；

U ——红小豆单果重量，kg；

LP ——大份餐(即红小豆的最大消费量)，kg；

HR ——最高残留值，mg/kg；

bw ——体重，kg；

v ——变异因子，取 3。

1.2.5 数据处理 使用 Excel 软件进行数据处理和计算。

2 结果与分析

2.1 精喹禾灵及其代谢物最终残留量

由表 4 可知，黑龙江红小豆中精喹禾灵残留量为 0.07~1.07 mg/kg，精喹禾灵酸残留量为 0.10~1.20 mg/kg；湖南红小豆中精喹禾灵残留量为 0.03~0.66 mg/kg，精喹禾灵酸残留量为 0.05~0.97 mg/kg。

表 4 精喹禾灵及其代谢物在红小豆中最终残留试验结果

Table 4 Final residue test results of quizalofop-p-ethyl and its metabolites in adzuki bean

名称	剂量/(mL · m ⁻²)	施药次数	采样间隔/d	最终残留值/(mg · kg ⁻¹)	
				黑龙江	湖南
精喹禾灵	0.3	2	14	0.63±0.03	0.39±0.03
			21	0.22±0.02	0.11±0.02
			28	0.08±0.01	0.03±0.01
		3	14	0.94±0.03	0.58±0.03
			21	0.33±0.02	0.16±0.02
			28	0.12±0.01	0.05±0.01
	0.6	2	14	0.71±0.03	0.44±0.03
			21	0.22±0.02	0.11±0.02
			28	0.07±0.01	0.03±0.01
		3	14	1.07±0.03	0.66±0.03
			21	0.32±0.02	0.16±0.02
			28	0.10±0.01	0.04±0.01
精喹禾灵酸	0.3	2	14	0.80±0.03	0.65±0.03
			21	0.35±0.02	0.26±0.02
			28	0.15±0.01	0.11±0.01
		3	14	1.20±0.03	0.97±0.03
			21	0.52±0.02	0.39±0.02
			28	0.22±0.01	0.16±0.01
	0.6	2	14	0.79±0.03	0.56±0.03
			21	0.28±0.02	0.17±0.02
			28	0.10±0.01	0.05±0.01
		3	14	1.18±0.03	0.83±0.03
			21	0.41±0.02	0.25±0.02
			28	0.15±0.01	0.08±0.01

2.2 膳食风险评估

2.2.1 长期膳食风险 试验发现,末次施药 14 d 后的精喹禾灵和精喹禾灵酸最终残留值大于 21,28 d 的,根据最大风险原则,对末次施药 14 d 后的残留中值进行长期膳食风险评估,若风险在可接受范围内,则末次施药 21,28 d 的残留中值也均能满足要求。末次施药 14 d 后,精喹禾灵和精喹禾灵酸的 *STMR* 值分别为 0.645,0.815 mg/kg,代入式(1)、(2)中进行长期膳食摄入风险评估。

由表 5 可知,各年龄段人群的精喹禾灵 *NEDI* 值为 0.000 48~0.001 40 mg/kg,*RQc* 为 1.98%~15.40%;精喹禾灵酸的 *NEDI* 值为 0.000 61~0.001 77 mg/kg,*RQc* 为 6.80%~19.70%。精喹禾灵及其代谢物的 *RQc* < 100%,说明精喹禾灵及其代谢物在中国各年龄段中都是

安全的,且膳食风险很低。

2.2.2 参考 MRL 标准对消费者的膳食风险 由表 6 可知,红小豆中精喹禾灵及其代谢物在各年龄段人群的理论最大每日摄入量为 0.000 04~0.000 11 mg/kg,MRL 标准对消费者膳食风险的保护水平为 0.4%~1.2%。*CPLc* < 100%,说明中国建立的精喹禾灵的最大残留限定量的标准对各年龄段人群的消费者的保护在可接受范围内。

2.2.3 急性膳食风险 试验测得精喹禾灵和精喹禾灵酸的 *HR* 分别为 1.07,1.20 mg/kg。代入式(5)、(6)中进行急性膳食摄入风险评估,结果见表 7。由表 7 可知,儿童、孕妇、一般人群的精喹禾灵的 *NESTI* 为 0.005 14~0.011 63 mg/kg,*RQa* 为 0.5%~1.2%;精喹禾灵酸的

表 5 基于红小豆中精喹禾灵和精喹禾灵酸的最终残留试验的慢性风险评估

Table 5 Chronic risk assessment based on the final residual test of quizalofop-p-ethyl and quizalofop-p-acid in adzuki bean (14 d)

人群	精喹禾灵		精喹禾灵酸	
	<i>NEDI</i> /(mg·kg ⁻¹)	<i>RQc</i> /%	<i>NEDI</i> /(mg·kg ⁻¹)	<i>RQc</i> /%
2~3 岁幼儿	0.001 38	15.40	0.001 75	19.40
4~6 岁幼儿	0.000 92	10.20	0.001 16	12.90
7~10 岁儿童	0.000 55~0.001 29	6.10~14.30	0.000 70~0.001 63	7.80~18.10
11~13 岁儿童	0.000 48~0.001 13	5.40~12.50	0.000 61~0.001 43	6.80~15.80
14~17 岁儿童	0.000 70~0.001 40	1.98~2.37	0.000 89~0.001 77	9.80~19.70
18~64 岁成人	0.000 65~0.001 34	7.20~14.90	0.000 82~0.001 70	9.10~18.90
65 岁以上成人	0.000 65~0.001 38	7.20~15.40	0.000 82~0.001 75	9.10~19.40

表 6 MRL 标准对消费者膳食风险的保护水平

Table 6 Protection level of MRL to dietary risk of consumers (14 d)

人群	精喹禾灵		精喹禾灵酸	
	<i>TMDI</i> /(mg·kg ⁻¹)	<i>CPLc</i> /%	<i>TMDI</i> /(mg·kg ⁻¹)	<i>CPLc</i> /%
2~3 岁幼儿	0.000 11	1.2	0.000 11	1.2
4~6 岁幼儿	0.000 07	0.8	0.000 07	0.8
7~10 岁儿童	0.000 04~0.000 10	0.5~1.1	0.000 04	0.5~1.1
11~13 岁儿童	0.000 04~0.000 09	0.4~1.0	0.000 04	0.4~1.0
14~17 岁儿童	0.000 05~0.000 11	0.6~1.2	0.000 05	0.6~1.2
18~64 岁成人	0.000 05~0.000 10	0.6~1.2	0.000 05	0.6~1.2
65 岁以上成人	0.000 05~0.000 11	0.6~1.2	0.000 05	0.6~1.2

表 7 基于红小豆中精喹禾灵和精喹禾灵酸的最终残留试验的急性风险评估

Table 7 Acute risk assessment based on the final residual test of quizalofop-p-ethyl and quizalofop-p-acid in adzuki bean (14 d)

人群	精喹禾灵		精喹禾灵酸	
	<i>NESTI</i> /(mg·kg ⁻¹)	<i>RQa</i> /%	<i>NESTI</i> /(mg·kg ⁻¹)	<i>RQa</i> /%
4~6 岁儿童	0.011 63	1.2	0.013 04	1.3
孕期女性	0.005 14	0.5	0.005 76	0.6
一般人群	0.007 61	0.8	0.008 54	0.9

NESTI 为 0.005 76~0.013 04 mg/kg, RQa 为 0.5%~1.3%, 精喹禾灵及其代谢物的 $RQa \ll 100\%$, 说明精喹禾灵及其代谢物在中国各年龄段中的急性膳食摄入风险都在可接受范围内, 且风险很低。因此, 只要合理使用精喹禾灵乳油, 施药短期内不收获红小豆, 精喹禾灵及其代谢物对中国居民短期膳食安全不会带来危害。

3 结论

10%精喹禾灵乳油分别按推荐剂量(0.3, 0.6 mL/m²)施药 2~3 次, 施药间隔 10 d, 末次施药后 14, 21, 28 d 采收, 红小豆中精喹禾灵残留量均 ≤ 1.07 mg/kg, 精喹禾灵酸残留量均 ≤ 1.20 mg/kg。膳食摄入风险评估表明, 红小豆中精喹禾灵及其代谢物精喹禾灵酸的长期和短期膳食摄入风险都较低。因此, 只要遵循农业规范施药, 末次施药后 14 d 内不收获红小豆, 精喹禾灵及其代谢物对中国居民膳食安全不会带来危害。此外, 中国建立的精喹禾灵在红小豆中最大残留限量对消费者的保护水平为 0.4%~1.2%, 其对中国各年龄段人群消费者的保护均达到可接受水平。试验仅对红小豆中精喹禾灵及其代谢物的最终残留进行了测定及膳食风险评估, 但在多次高浓度施药的红小豆中精喹禾灵及其代谢物的残留浓度还处于较高水平, 应进一步研究精喹禾灵及其代谢物的耗散曲线和降解方法。

参考文献

- [1] YADAV R, BHULLAR M S, KAUR S, et al. Weed control in conventional soybean with pendimethalin followed by imazethapyr + imazamox/quizalofop-p-ethyl [J]. Canadian Journal of Plant Science, 2017, 97(4): 654-664.
- [2] 曾得意, 王鸣华, 施海燕, 等. 精喹禾灵酶联免疫吸附分析 (ELISA) 研究[J]. 中国农业科学, 2008, 41(2): 443-449.
- [3] MANTZOS N, KARAKITSOU A, NIKOLAKI S, et al. Dissipation and transport of quizalofop-p-ethyl herbicide in sunflower cultivation under field conditions [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2016, 23(4): 3 481-3 490.
- [4] HAMILL A S, WEAVER S E, SIKKEMA P H, et al. Benefits and risks of economic vs. efficacious approaches to weed management in corn and soybean[J]. Weed Technology, 2004, 18(3): 723-732.
- [5] SAHOO S K, MANDAL K, SINGH G, et al. Residual behavior of quizalofop ethyl on onion (*Allium cepa* L.)[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185(2): 1 711-1 718.
- [6] NIKOLAOS M, ANASTASIA K, SOFIA N, et al. Modification of the existing maximum residue levels for propanil in various crops[J]. EFSA Journal, 2016, 14(2): 4 402.
- [7] MANDAL K, SAHOO S K, BATTU R S, et al. Estimation of quizalofop-p-ethyl residues in black gram (*Vigna mungo* L.) by gas liquid chromatography[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2013, 92(1): 115-118.
- [8] GUAN Wen-bi, ZHANG Hong-yan. Determination and study on residue and dissipation of benazolin-ethyl and quizalofop-p-ethyl in rape and soil [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2013, 93(6): 679-691.
- [9] ALBA B, DANIELA B, LUIS C, et al. Setting of import tolerance for quizalofop-p-ethyl in genetically modified maize[J]. EFSA Journal, 2018, 16(4): 5 250.
- [10] 李家磊, 姚鑫森, 卢淑雯, 等. 红小豆保健价值研究进展[J]. 粮食与油脂, 2014, 27(2): 12-15.
- [11] 成楠, 秦礼康, 解春芝. 红小豆沙加工工艺及其营养成分流向研究[J]. 食品与机械, 2018, 34(1): 187-191.
- [12] 张雪梅, 张玲, 李雪, 等. 红小豆加工利用研究进展[J]. 南方农业, 2019, 13(7): 53-56.
- [13] 韦凯丽, 周晓龙, 闫巧俐, 等. 新疆甜瓜农药残留膳食风险评估[J]. 食品与机械, 2019, 35(8): 90-95.
- [14] WANG Shan-shan, JIN Fen, CAO Xiao-lin, et al. Residue behaviors and risk assessment of flonicamid and its metabolites in the cabbage field ecosystem[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 161: 420-429.
- [15] MENG Zhi-yuan, CHEN Xiao-jun, GUAN Ling-jun, et al. Dissipation kinetics and risk assessments of tricyclazole during *Oryza sativa* L. growing, processing and storage[J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2018, 25(35): 35 249-35 256.
- [16] 陈玉玲. 叶菌唑在葡萄和土壤中的残留分析及消解动态研究[D]. 贵州: 贵州大学, 2018: 37-38.
- [17] 张福金, 侯德坤, 张欣昕, 等. 内蒙古马铃薯农药残留及膳食风险评估[J]. 农产品质量与安全, 2017(5): 31-37.
- [18] 班思凡, 李春梅, 贺青华, 等. 设施栽培草莓中农药残留膳食风险评估[J]. 食品工业科技, 2020, 41(3): 212-220.