叶菜中三种新烟碱类农药的残留吸附动力学和复合效应初探

卢阳阳[1,2]， 关舒会[1]， 李玉博[1]， 饶钦雄[1]， 王伟民[1]， 宋卫国[1*]

（1. 上海市农业科学院农产品质量标准与检测技术研究所，上海农产品质量安全工程技术研究中心，上海市农产品质量安全评价技术服务平台，上海 201403；2. 上海海洋大学食品学院，上海 201306）

摘要 采用乙腈提取，QuEChERS方法净化，超高压液相色谱仪检测的方法，动态监测3种新烟碱类农药单一及混合使用后青菜中吡虫啉、啶虫脒及噻虫嗪的残留量变化，并进行吸附动力学分析。结果表明，青菜中3种农药的残留量随时间延长增加，不同处理组分别在24～48 h达到残留量最高值，之后残留量缓慢降低并趋于稳定。经卡方检验分析，3种农药在青菜中的吸附行为更符合准一级动力学模型，且决定系数 R^2 大部分大于0.9。3种农药混合使用时存在相互作用，相较于农药的单独使用，混用能够提高各自在青菜中的吸附速率。吡虫啉与啶虫脒之间存在相互促进作用，混合使用后各自的残留量和峰值均提高。但两者与噻虫嗪存在抑制作用，混用后青菜中噻虫嗪的最高残留量降低。该研究为农药复合残留风险评估和田间混合施药提供了基础数据。

关键词 吡虫啉； 啶虫脒； 噻虫嗪； 残留吸附； 相互作用

中图分类号： S 481.8 **文献标识码**： A **DOI**： 10.16688/j.zwbh.2017373

A preliminary study on residue sorption kinetics and combined effects of three neonicotinoids in leafy vegetables

LU Yangyang[1,2]， GUAN Shuhui[1]， LI Yubo[1]， RAO Qinxiong[1]， WANG Weimin[1]， SONG Weiguo[1]

（1. *Institute of Agro-Product Standards and Testing Technology, Shanghai Academy of Agricultural Sciences, Shanghai Engineering Research Center of Agro-products Quality and Safety, Shanghai Service Platform of Agro-products Quality and Safety Evaluation Technology, Shanghai* 201403, *China*; 2. *College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai* 201306, *China*）

Abstract The residues in samples were extracted with acetonitrile, cleaned up by d-SPE column, and detected by ultra-performance liquid chromatography, and the pesticide adsorption kinetics were analyzed by dynamically monitoring single and mixed residues of imidacloprid, acetamiprid and thiamethoxam in *Brassica chinensis*. The results showed that the residues of the three pesticides adsorbed into *B. chinensis* increased to a maximum value at 24 －48 h, then slowly declined, and finally reached a stable state. On the basis of chi-square test, the residue adsorption of three neonicotinoids in leaves conformed to the pseudo-first order kinetic model, with a determination coefficient(R^2) of over 0.9. There existed interactions among the three neonicotinoids and the mixing could improve the adsorption rate of residues in *B. chinensis*; there was a mutual promotion between imidacloprid and acetamiprid by mixing and their residues and peak value were increased. However, imidacloprid or acetamiprid showed an inhibitory effect on thiamethoxam when mixing, and could reduce the maximum residues of thiamethoxam in *B. chinensis*. This study provided basic data for residue risk assessment and field application of pesticide mixtures.

Key words imidacloprid； acetamiprid； thiamethoxam； residue sorption； mutual effect

我国是农业生产大国，也是农药使用大国，在农产品生产过程中往往会混合施用多种农药防治病虫害，致使农产品中检出多种农药残留，形成复合污染。2009年，中国绿色和平组织在北京、上海等几

收稿日期： 2017-09-26 **修订日期**： 2017-12-01
基金项目： 国家重点研发计划(2016YFD0200204-3)；上海市科委技术标准专项(15DZ0504000)
* 通信作者 E-mail：sunvegous@hotmail.com

个城市，对常见蔬果中农药残留进行检测，结果在随机选择的 45 个样品中，有 40 个测出了 50 种农药残留，其中有 30 个样品至少存在 5 种以上农药残留[1]。2009—2012 年对广东省中山市蔬菜中农药残留调查显示，在 1 种蔬菜中最多能检出 5 种农药残留[2]。不同农药具有不同的分子量、化学结构及官能团，它们的物理性质和化学性质有所不同，导致作物上农药的残留情况不同，因此复合污染引起的农产品质量与安全风险的不确定性值得关注[3]。某些农药混用比单剂具有更好的防治作用[4]，但混合农药如果施用不当，会对农作物产生药害[5]。阿维菌素和高效氯氰菊酯、毒死蜱联合使用对动物的毒性与各个单剂相比都有所增加[6-7]，甲基对硫磷和克百威混合使用对人角质形成细胞 HaCaT 产生协同作用[8]。相同作用机制的农药，可能产生相加、协同等复合效应，并造成累积性危害，风险可能超过单一农药残留。

有些国家已经开展机理相同的农药联合暴露的风险评估[9-13]。欧盟食品安全局植物保护产品和残留科学委员会评估认为复合残留的风险程度可能被低估，多种农药残留同时存在的农产品监管也缺乏相应的依据[14-16]。新烟碱类杀虫剂吡虫啉、啶虫脒及噻虫嗪内吸性较强，活性较高，目前被 120 多个国家登记使用，广泛用于蔬菜、水果虫害防治[17-18]。然而，我国现行的农产品中农药残留风险评估均只针对单一农药，并没有对多种农药同时存在的情形开展评估。本研究以常用的 3 种新烟碱类农药为靶标，通过研究其在青菜中的残留动态，分析 3 种农药混合污染的特征及其相互作用，为评估新烟碱类农药在食品中的累积性风险提供残留基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

供试对象：青菜 *Brassica chinensis*，购于上海市农业科学院庄行试验站叶菜基地。

供试农药：97%吡虫啉原药、97%啶虫脒原药、96%噻虫嗪原药，均来自山东中农联合生物科技有限公司。

农药标准品：99.5%吡虫啉、99%啶虫脒、99%噻虫嗪，均来自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司。

主要试剂：乙腈（色谱纯），上海安谱实验科技股份有限公司；氯化钠（分析纯），上海凌峰化学试剂有限公司；CNW dSPE 分散固相萃取纯化管（150 mg 无水硫酸镁，25 mg PSA，7.5 mg GCB，2mL），上海安谱实验科技股份有限公司；纯净水，上海娃哈哈饮用水有限公司；超纯水，由 Millipore 超纯水仪制备得到。

1.2 仪器与设备

Acquity (BSM/PDA) Waters 超高压液相色谱仪（UPLC），Waters 科技有限公司；JY3002 电子天平，上海舜宇恒平科学仪器有限公司；SK8210LHC 超声波清洗器，上海科导超声仪器有限公司；EPFO-945605 Talboys 基本型漩涡混合器、EOFO-945008 Talboys 基本型多管式漩涡混合器，美国 Troemner 公司；D-37520 冷冻离心机，德国 Thermo 公司；5424R 高速冷冻离心机，德国 Eppendorf 公司；超纯水仪，美国 Millipore 公司；JYL-C022E 料理机，九阳股份有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 浸泡液配制及青菜处理

提前 36 h 配制高、中、低 3 种浓度的吡虫啉、啶虫脒及噻虫嗪的浸泡液，高浓度为 500 mg/L（1.5 g 原药溶于 3 L 纯净水）、中浓度为 100 mg/L（300 mg 原药溶于 3 L 纯净水）及低浓度为 20 mg/L（60 mg 原药溶于 3 L 纯净水），分别设置 3 种农药单剂处理，二元及三元农药等浓度混合，即设置以下 7 个处理组：吡虫啉、啶虫脒、噻虫嗪、吡虫啉＋啶虫脒、吡虫啉＋噻虫嗪、啶虫脒＋噻虫嗪、吡虫啉＋啶虫脒＋噻虫嗪，各做 3 个平行。从不同浸泡液中每隔 2、6、10、14、24、36、48、60 h 取等量青菜，用水冲洗青菜表面游离态农药，擦干，匀浆待测。以不加蔬菜的浸泡液和不浸泡农药的蔬菜为空白组及对照组。

1.3.2 样品前处理

称取 5 g 样品于离心管中，加 10 mL 乙腈，涡旋 30 min，加 2 g NaCl，涡旋 1 min，4 500 r/min 离心 5 min，取 1 mL 溶液于 dSPE 纯化管中，涡旋 1 min，12 000 r/min 离心 3 min，取上清液过 0.22 μm 有机滤膜，乙腈稀释到线性范围，进小瓶待上机。

1.3.3 超高压液相色谱检测方法

仪器：UPLC，检测器为 PDA 检测器，流动相为色谱纯乙腈（A 相）和超纯水（B 相），色谱柱为 CORTECS C18（2.1 mm×100 mm，1.6 μm）。柱温 30℃，进样量 5 μL，吸附波长 256 nm，流速 0.4 mL/min。流动相梯度 0～6.0 min，A 相从 5%升到 30%，6.0～6.5 min，A 相降到 5%，6.5～8.0 min，A 相保持 5%。

1.3.4 标准曲线的制作及回收率的测定

用色谱纯乙腈配制 0.2、0.5、1.0、2.0、4.0、

6.0、8.0 mg/L 的吡虫啉、啶虫脒及噻虫嗪的混合标准溶液,分别进样,绘制定量标准曲线。

在对照样品中添加吡虫啉、啶虫脒及噻虫嗪标准溶液,添加的浓度分别为 0.1、10、100 mg/kg,每个添加浓度设置 5 个重复,完全混匀后静置 2 h 左右,按前述方法进行提取,并进行定量分析,计算回收率。

2　结果与分析

2.1　标准曲线

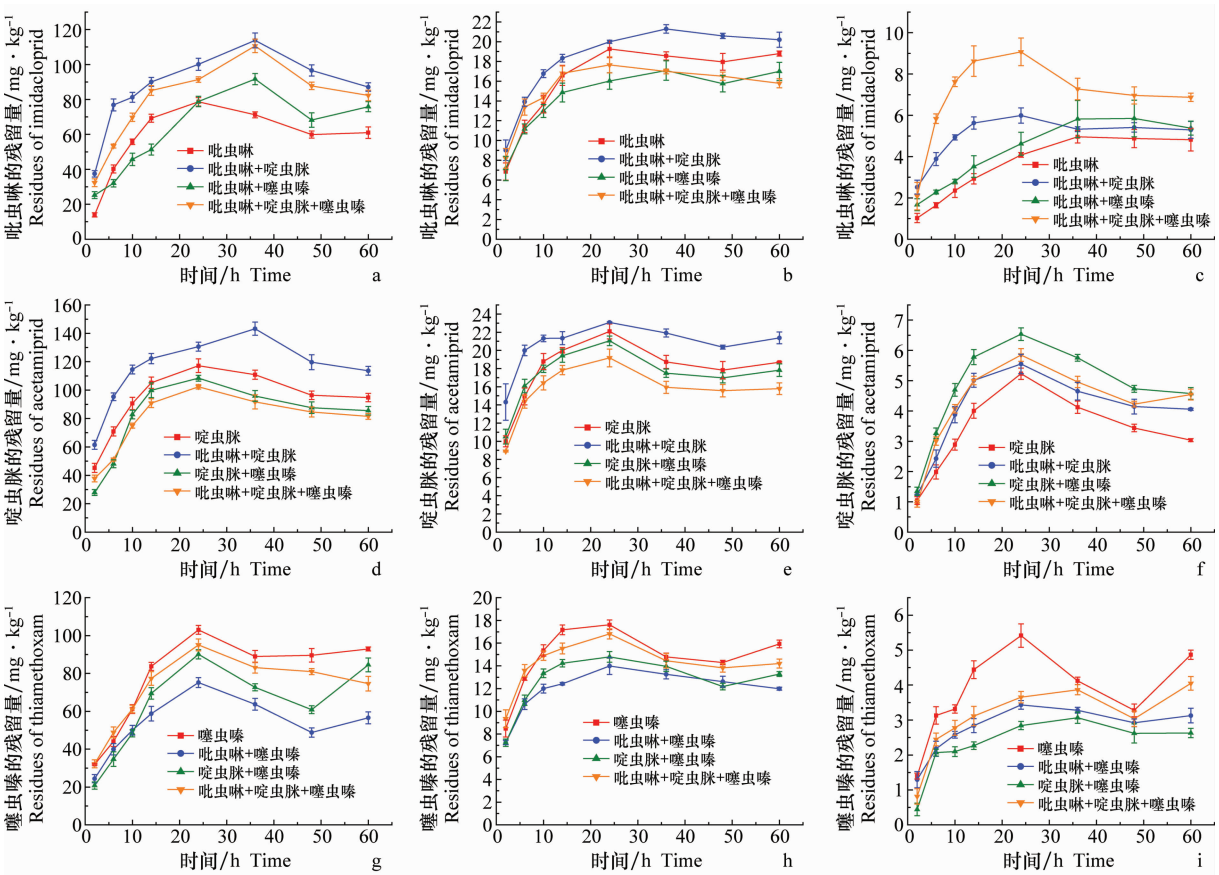
吡虫啉、啶虫脒及噻虫嗪的保留时间分别为 4.32、4.83 和 3.35 min,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,做线性回归曲线,测得吡虫啉在 0.2～8 mg/kg 范围内峰面积与浓度呈线性相关,标准曲线方程为 $y=14\ 300x+1\ 090$,决定系数 $R^2=0.998\ 1$;啶虫脒的标准曲线方程为 $y=21\ 700x+746$,决定系数 $R^2=0.997\ 6$;噻虫嗪的标准曲线方程为 $y=17\ 400x+1\ 580$,决定系数 $R^2=0.999\ 1$。

2.2　回收率的测定

吡虫啉、啶虫脒及噻虫嗪在青菜中的平均回收率分别为 97.02%～100.17%,98.39%～101.97%,94.32%～96.10%,变异系数分别为 1.35%～5.48%,1.51%～6.37%,1.68%～9.02%,均在允许范围内符合分析的标准。3 种农药在青菜中的定量限均为 0.1 mg/kg。

2.3　农药复合污染对吸附动力学的影响

不加蔬菜的浸泡液(空白组)中 3 种农药的浓度基本无变化,而不浸泡农药的蔬菜(对照组)未检出 3 种农药。浸泡液中吡虫啉、啶虫脒及噻虫嗪的最大浓度为 500 mg/L,3 种农药能完全溶解。所有处理中的 3 种农药在青菜中的残留均呈现先增加再减少的趋势。随着时间推移,青菜中的农药残留量增加,不同处理分别在 24～48 h 到达残留峰值,即到达吸附平衡,之后残留量缓慢降低并趋于稳定(图 1)。



a~c: 500、100、20 mg/L浸泡液中吡虫啉的残留量; d~f: 500、100、20 mg/L浸泡液中啶虫脒的残留量; g~i: 500、100、20 mg/L浸泡液中噻虫嗪的残留量

a–c: Residues of imidacloprid at 500 mg/L,100 mg/L and 20 mg/L, respectively; d–f: Residues of acetamiprid at 500 mg/L, 100 mg/L and 20 mg/L, respectively; g–i: Residues of thiamethoxam at 500 mg/L, 100 mg/L and 20 mg/L, respectively

图 1　青菜在不同浸泡液中吸附农药的残留量

Fig. 1　Adsorptive residues of neonicotinoids in different solutions in *Brassica chinensis*

用 Origin8.5 软件对残留峰值之前的数据进行准一级和准二级吸附动力学模型拟合，准一级动力学方程式：$q_t = q_{e1}(1-e^{-k_1 t})$；

准二级动力学方程式：$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t$；

式中，q_{e1} 与 q_{e2} 为吸附平衡时青菜中农药的含量(mg/kg)，q_t 为时间 t 时青菜中农药的含量(mg/kg)，k_1 为准一级动力学反应速率常数(1/h)，k_2 为准二级动力学反应速率常数(kg/(mg·h))。拟合所得的相关参数如表 2 所示。准一级动力学模型的决定系数 R^2 在 0.863 5～0.994 4 范围内，准二级动力学模型的决定系数 R^2 在 0.865 6～0.999 8 范围内。

采用卡方检验法对吸附残留量实际值 q_t 与理论预测值 q_{e1} 和 q_{e2} 进行分析比较，准一级动力学的卡方值为 18.115，准二级动力学的卡方值为 174.927，由于实际值与理论值之间的偏离程度决定卡方值的大小，且卡方值越小，预测值越符合实际值，说明青菜吸附 3 种农药的过程更符合准一级动力学模型。单独施药下准一级动力学的卡方值为 3.680，准二级动力学的卡方值为 64.164，混合施药下准一级动力学的卡方值为 14.435，准二级动力学的卡方值为 110.762，单独施药及混合施药下的准一级动力学的卡方值均比准二级动力学小。无论单独施药还是混合施药，青菜吸附农药的过程均更符合准一级动力学模型。

表 1 青菜吸附农药的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of neonicotinoid adsorption in *Brassica chinensis*

农药 Neonicotinoids	浓度/ mg·L^{-1} Concentration	药剂处理 Neonicotinoid treatment	q_t/ mg·kg^{-1}	准一级动力学 Pseudo-first order kinetic model			准二级动力学 Pseudo-second order kinetic model		
				q_{e1}/ mg·kg^{-1}	k_1/ h^{-1}	R^2	q_{e2}/ mg·kg^{-1}	k_2/ kg·mg^{-1}·h^{-1}	R^2
吡虫啉 imidacloprid	500	吡虫啉	78.643	87.159	0.103 6	0.992 9	131.926	0.000 5	0.938 6
		吡虫啉＋啶虫脒	113.780	104.077	0.190 0	0.903 9	126.263	0.001 6	0.992 5
		吡虫啉＋噻虫嗪	91.650	102.467	0.059 4	0.913 7	124.070	0.000 5	0.872 4
		吡虫啉＋啶虫脒＋噻虫嗪	110.625	105.048	0.118 2	0.930 1	129.702	0.001 0	0.981 0
	100	吡虫啉	19.266	19.014	0.153 7	0.920 5	23.702	0.007 0	0.984 5
		吡虫啉＋啶虫脒	21.293	20.058	0.214 8	0.908 5	23.337	0.011 4	0.999 0
		吡虫啉＋噻虫嗪	17.082	16.113	0.208 0	0.901 1	18.790	0.013 7	0.998 5
		吡虫啉＋啶虫脒＋噻虫嗪	17.647	16.791	0.281 6	0.903 3	19.877	0.016 5	0.995 5
	20	吡虫啉	4.962	5.670	0.054 9	0.974 9	7.127	0.008 0	0.918 4
		吡虫啉＋啶虫脒	5.992	5.884	0.206 8	0.926 4	7.037	0.034 8	0.994 2
		吡虫啉＋噻虫嗪	5.848	6.085	0.067 8	0.922 2	7.395	0.010 6	0.954 2
		吡虫啉＋啶虫脒＋噻虫嗪	9.072	9.514	0.154 9	0.987 3	12.560	0.010 2	0.948 1
啶虫脒 acetamiprid	500	啶虫脒	117.224	115.454	0.174 9	0.927 7	141.443	0.001 4	0.991 6
		吡虫啉＋啶虫脒	143.248	132.671	0.233 7	0.901 4	155.039	0.001 8	0.997 6
		啶虫脒＋噻虫嗪	108.443	120.468	0.108 5	0.954 4	160.772	0.000 6	0.914 3
		吡虫啉＋啶虫脒＋噻虫嗪	102.365	105.641	0.132 6	0.893 4	130.890	0.001 1	0.951 5
	100	啶虫脒	22.087	21.086	0.243 9	0.904 5	25.208	0.011 3	0.997 0
		吡虫啉＋啶虫脒	23.079	21.783	0.513 0	0.920 3	24.260	0.028 6	0.998 6
		啶虫脒＋噻虫嗪	21.055	19.755	0.324 2	0.906 6	23.250	0.016 2	0.999 2
		吡虫啉＋啶虫脒＋噻虫嗪	19.173	18.286	0.283 5	0.942 9	21.496	0.015 8	0.999 8
	20	啶虫脒	5.230	6.982	0.057 8	0.983 8	9.176	0.005 7	0.878 9
		吡虫啉＋啶虫脒	5.552	6.350	0.094 8	0.972 6	8.845	0.008 6	0.932 9
		啶虫脒＋噻虫嗪	6.536	7.201	0.106 0	0.994 4	10.167	0.008 0	0.976 7
		吡虫啉＋啶虫脒＋噻虫嗪	5.848	6.504	0.099 7	0.992 6	10.402	0.005 7	0.896 8
噻虫嗪 thiamethoxam	500	噻虫嗪	103.020	117.276	0.085 0	0.906 4	144.509	0.000 6	0.865 6
		吡虫啉＋噻虫嗪	75.203	76.149	0.120 8	0.910 0	95.694	0.001 4	0.961 1
		啶虫脒＋噻虫嗪	90.110	118.410	0.059 5	0.962 5	146.628	0.000 4	0.819 2
		吡虫啉＋啶虫脒＋噻虫嗪	95.066	98.042	0.115 9	0.892 2	122.100	0.001 0	0.945 8
	100	噻虫嗪	17.620	17.133	0.275 3	0.920 2	19.857	0.017 9	0.996 9
		吡虫啉＋噻虫嗪	13.988	12.866	0.355 9	0.863 5	15.277	0.025 2	0.996 7
		啶虫脒＋噻虫嗪	14.792	14.369	0.290 0	0.936 2	16.524	0.023 2	0.998 2
		吡虫啉＋啶虫脒＋噻虫嗪	16.813	15.724	0.408 4	0.900 2	18.113	0.027 0	0.999 3
	20	噻虫嗪	5.416	5.632	0.113 3	0.931 7	7.339	0.014 7	0.951 1
		吡虫啉＋噻虫嗪	3.434	3.252	0.186 0	0.901 7	4.064	0.047 9	0.988 5
		啶虫脒＋噻虫嗪	3.066	2.974	0.133 7	0.901 9	4.093	0.022 3	0.911 9
		吡虫啉＋啶虫脒＋噻虫嗪	3.866	3.796	0.141 3	0.972 3	4.732	0.028 4	0.986 3

在 20 mg/L 处理浓度下,吡虫啉单独施药的反应速率常数为 0.054 9 h^{-1},混合施药吡虫啉+啶虫脒、吡虫啉+噻虫嗪、吡虫啉+啶虫脒+噻虫嗪的反应速率常数分别为 0.206 8、0.067 8、0.154 9 h^{-1},即吸附速率大小为吡虫啉+啶虫脒>吡虫啉+啶虫脒+噻虫嗪>吡虫啉+噻虫嗪>吡虫啉;啶虫脒单独施药的反应速率常数为 0.057 8 h^{-1},混合施药吡虫啉+啶虫脒、啶虫脒+噻虫嗪、吡虫啉+啶虫脒+噻虫嗪的反应速率常数分别为 0.094 8、0.106 0、0.099 7 h^{-1},即吸附速率大小为啶虫脒+噻虫嗪>吡虫啉+啶虫脒+噻虫嗪>吡虫啉+啶虫脒>啶虫脒;噻虫嗪单独施药的反应速率常数为 0.113 3 h^{-1},混合施药吡虫啉+噻虫嗪、啶虫脒+噻虫嗪、吡虫啉+啶虫脒+噻虫嗪的反应速率常数分别为 0.186 0、0.133 7、0.141 3 h^{-1},即吸附速率大小为吡虫啉+噻虫嗪>吡虫啉+啶虫脒+噻虫嗪>啶虫脒+噻虫嗪>噻虫嗪。吡虫啉、啶虫脒及噻虫嗪单独施药的吸附速率均比混合施药小,即二元及三元农药混合使用对单一农药吸附速率均具有促进作用。

2.4　青菜中 3 种农药残留的相互作用

采用 SPSS17.0 软件分别对高、中、低 3 个不同浓度的残留量数据进行多因素分析,结果表明,吡虫啉、啶虫脒及噻虫嗪的残留量差异显著($P<0.001$),表明在不同浓度浸泡液中青菜吸附单一农药残留量存在极显著差异;且在同一浓度下,单独施药与混合施药后的某一农药残留量也存在显著差异($P<0.001$),表明青菜在单独及混合农药中的吸附残留量存在极显著差异。

如图 1 所示,20 mg/L 低浓度药液处理后,青菜中吡虫啉实际残留峰值在吡虫啉、吡虫啉+啶虫脒、吡虫啉+噻虫嗪、吡虫啉+啶虫脒+噻虫嗪处理中分别为 4.962、5.992、5.848、9.072 mg/kg,青菜中啶虫脒残留峰值在啶虫脒、吡虫啉+啶虫脒、啶虫脒+噻虫嗪、吡虫啉+啶虫脒+噻虫嗪处理中分别为 5.230、5.552、6.536、5.848 mg/kg,青菜中噻虫嗪残留峰值在噻虫嗪、吡虫啉+噻虫嗪、啶虫脒+噻虫嗪、吡虫啉+啶虫脒+噻虫嗪处理中分别为 5.416、3.434、3.066、3.866 mg/kg;低浓度下,混合使用后吡虫啉与啶虫脒的残留峰值均比单独使用高,但噻虫嗪混合使用的残留峰值比单独使用低。100 mg/L 中浓度药液处理后,吡虫啉+啶虫脒混用处理中吡虫啉、啶虫脒的残留峰值 21.293 mg/kg、23.079 mg/kg 高于单独使用和其他混用处理;其他混用处理中,两者的最高残留量均受到噻虫嗪的抑制,青菜吡虫啉残留峰值在吡虫啉+噻虫嗪处理中为 17.082 mg/kg,在吡虫啉+啶虫脒+噻虫嗪处理中为 17.647 mg/kg,均低于吡虫啉单用中的 19.266 mg/kg,青菜中啶虫脒残留峰值在啶虫脒+噻虫嗪处理中为 21.055 mg/kg,在吡虫啉+啶虫脒+噻虫嗪处理中为 19.173 mg/kg,均低于啶虫脒单用中的 22.087 mg/kg,噻虫嗪的残留量也被吡虫啉、啶虫脒抑制,混用后青菜中噻虫嗪残留峰值(吡虫啉+噻虫嗪处理中 13.988 mg/kg、啶虫脒+噻虫嗪处理中 14.792 mg/kg、吡虫啉+啶虫脒+噻虫嗪处理中 16.813 mg/kg)低于噻虫嗪单用(17.620 mg/kg)。较高的 500 mg/L 浓度药液处理后,混用后吡虫啉、啶虫脒残留峰值与 20 mg/L 施药浓度的趋势基本一致,与噻虫嗪相互抑制。

结果显示,高、中、低 3 种浓度下,吡虫啉与啶虫脒可相互提升彼此的最高残留量,但两者均可降低噻虫嗪的最高残留量。低浓度下噻虫嗪促进吡虫啉、啶虫脒最高残留量的提升,当处理浓度提高至 100 mg/L 后,噻虫嗪则表现出对另两种农药残留峰值的抑制作用。将残留峰值与吸附速率结合进行综合分析,3 种农药二元或三元混用后吸附速率均增加,吡虫啉与啶虫脒之间相互促进,致使残留峰值也随之增加。但噻虫嗪的残留峰值却因受到吡虫啉、啶虫脒的抑制,导致吸附峰值会有所下降。

3　讨论

本文以吡虫啉、啶虫脒及噻虫嗪 3 种农药单独及混合浸泡的方式,对青菜中农药的残留量进行动态分析,QuEChERS 法前处理,UPLC-PDA 检测,方法可靠。随时间延长,青菜吸附浸泡液中 3 种农药的量逐渐增加,于 24～48 h 不同时间点分别到达残留峰值,即到达吸附平衡,最后残留量缓慢降低并趋于稳定。卡方检验法分析得到青菜吸附 3 种农药的过程更符合准一级动力学模型。分析该模型拟合得到的平衡时吸附量及表征吸附速率的速率常数,3 种农药二元或三元混合使用后吸附速率均增加,混用对单个农药吸附速率均具有促进作用。吡虫啉与啶虫脒之间的相互促进作用致使残留峰值也随之增加,但噻虫嗪的残留峰值却因受到吡虫啉、啶虫脒的抑制而有所降低。本研究针对 3 种新烟碱类农药的复合污染进行了初步探索,证明了相互之间存在的促进、抑制等作用。从另一方面表明,农药混用要讲究方式方法,综合考虑防治效果和安全两方面因素,

如吡虫啉和啶虫脒之间具有相互促进作用，则尽量避免两者混用和轮换使用，但可选择与噻虫嗪混用。

在病虫害防治过程中，为了减少抗药性，增加防治谱，人们往往会采用混剂和轮换使用农药的方式。目前，我国指定的农药限量只考虑单一农药的风险，对产品的监管和监测也以单项指标为判定依据，并没有考虑到多种农药同时存在的相互作用问题，也没有考虑到农药同时或先后作用所产生的效应。本研究证明了3种作用机制相同农药互相之间存在促进或抑制作用，初步揭示了农药之间存在复合污染效应，并依据农药品种和剂量的不同而有所变化。COT[19]通过研究证明，人同时或先后暴露多种农药残留相对于一种农药残留来说，会引起更高或更低的联合效应；KIM等[20]报道20种化学物质可能有190多种二元联合毒性作用。李耘等[21]研究发现农药的联合毒性会随着混合物之间的浓度比例、存在的先后顺序及暴露时间等条件的不同而不同。但复合污染的机理，仍需开展更进一步的试验来揭示。李昕馨等[22]指出低剂量混合化学物更有利于建立完整、统一的混合污染毒理及风险评价体系，应从更低水平出发，依靠生物学的理论与技术，在生物组织、细胞、分子、基因水平上确定混合物之间的相互作用及剂量范围等。所以，今后的方向需要侧重的不仅仅是同类农药、同一浓度配比以及同一暴露时间，还需对多种药的多种配比及不同暴露时间等进行研究，并在细胞分子水平上进行低剂量研究，以期在未来能够确定所有农药的相互作用及相应的安全剂量，并预测联合毒性效应。

参考文献

[1] 陈晨. 农药残留混合污染联合毒性效应研究[D]. 北京：中国农业科学院，2014.

[2] 高洁，李拥军，范淑娇，等. 2009－2012年中山市蔬菜农药残留现状调查研究[J]. 现代农业科技，2013(13)：137－138.

[3] 施海萍，叶建人，蔡娟娟，等. 农药不同使用方法影响作物上农药残留量的试验研究[J]. 中国植保导刊，2004，24(5)：32－33.

[4] 刘长令. 世界农药大全：杀虫剂卷[M]. 北京：化学工业出版社，2012.

[5] 蒋新宇. 镉毒死蜱复合污染对土壤酶活性和青菜生长的影响[D]. 江苏：南京农业大学，2009.

[6] 冯小雨，安连杰，焦冬，等. 阿维菌素与高效氯氰菊酯联合对大鼠脂质过氧化影响[J]. 中国公共卫生，2014，30(3)：308－311.

[7] 安连杰，冯小雨，巴婧，等. 阿维菌素与毒死蜱联合作用对大鼠脂质过氧化的影响[J]. 工业卫生与职业病，2013，39(6)：343－347.

[8] ABHISHEK A，ANSARI N G，SHANKHWAR S N，et al. *In vitro* toxicity evaluation of low doses of pesticides in individual and mixed condition on human keratinocyte cell line[J]. Bioinformation，2014，10(12)：716.

[9] EPA (U. S. Environmental Protection Agency). Organophosphorus cumulative risk assessment (2006 update)[EB/OL]. (2006－07－31)[2017－06－01]. https：//www. regulations. gov/document? D＝EPA-HQ-OPP-2006-0618-0002.

[10] EPA(U. S. Environmental Protection Agency). Revised N-methyl carbamate cumulative risk assessment[EB/OL]. (2007－09－24)[2017－06－01]. https：//www. regulations. gov/document? D＝EPA-HQ-OPP-2008-0347-0029.

[11] EPA (U. S. Environmental Protection Agency). Triazine cumulative risk assessment[EB/OL]. (2006－03－28)[2017－06－01]. https：//www. regulations. gov/document? D＝EPA-HQ-OPP-2005-0481-0003.

[12] EPA(U. S. Environmental Protection Agency). Cumulative risk from chloroacetanilide pesticides[EB/OL]. (2006－03－28)[2017－06－01]. https：//www. regulations. gov/document? D＝EPA-HQ-OPP-2006-0202-0002.

[13] EPA(U. S. Environmental Protection Agency). Pyrethrins/pyrethroid cumulative risk assessment[EB/OL]. (2007－10－04)[2017－06－01]. https：//www. regulations. gov/document? D＝EPA-HQ-OPP-2011-0746-0003.

[14] EFSA. Scientific opinion on risk assessment for a selected group of pesticides from the triazole group to test possible methodologies to assess cumulative effects from exposure through food from these pesticides on human health on request of EFSA [J]. The EFSA Journal，2009，7(9)：1167.

[15] 杨桂玲，陈晨，王强，等. 农药多残留联合暴露风险评估研究进展[J]. 农药学学报，2015，17(2)：119－127.

[16] 陈晨，钱永忠. 农药残留混合污染联合效应风险评估研究进展[J]. 农产品质量与安全，2015(5)：49－53.

[17] 胡笑形. 农药手册[M]. 北京：化学工业出版社，2014：7，574，990.

[18] 张梅凤，范金勇，张宏伟，等. 新烟碱类杀虫剂的研究进展[J]. 世界农药，2009，31(1)：22－25.

[19] COT (UK Committee on Toxicity of Chemicals in Food，Consumer Products and the Environment). Risk assessment of mixtures of pesticides and similar substances[EB/OL]. (2002－09－01)[2017－06－01]. https：//www. food. gov. uk/sites/default/files/cot/reportindexed. pdf.

[20] KIM J，KIM S，SCHAUMANN G E. Reliable predictive computational toxicology methods for mixture toxicity：toward the development of innovative integrated models for environmental risk assessment[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology，2013，12(3)：235－256.

[21] 李耘，钱永忠，陈晨，等. 混合化学物风险评估技术及研究进展[J]. 农产品质量与安全，2013(6)：42－48.

[22] 李昕馨，宋玉芳，张薇，等. 低剂量混合污染生态毒理与风险评价研究进展[J]. 应用生态学报，2006，17(7)：1326－1330.

(责任编辑：田 喆)