

马拉硫磷在莴笋中的残留行为及膳食摄入风险评估

刘一平^{1,2}, 张亚¹, 刘双清¹, 石力¹, 吕运涛², 郑尊涛³,
朱光艳³, 简秋³, 秦冬梅³, 李晓刚^{1*}, 廖晓兰^{1*}

(1. 湖南农业大学植物保护学院, 长沙 410128; 2. 湖南省农药检定所, 长沙 410005;
3. 农业部农药检定所, 北京 100125)

摘要 2016年于湖南、山东等六地进行了马拉硫磷在莴笋中的规范性残留试验,建立了气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)测定马拉硫磷在莴笋样品中的残留分析方法,并对我国各类人群的膳食摄入风险进行了评估。样品采用乙腈提取,丙酮置换净化、GC-FPD检测,结果表明:当马拉硫磷在莴笋全株、茎和叶中的添加浓度为0.02~8.0 mg/kg时,其回收率在83%~108%之间,相对标准偏差(RSD)在1%~6%之间;马拉硫磷的最小检出量(LOD)为 1.0×10^{-11} g,定量限(LOQ)均为0.02 mg/kg。湖南和山东莴笋全株中马拉硫磷的消解动态试验结果显示,马拉硫磷的半衰期为1.75~2.27 d,属于易降解农药;六地的最终残留试验结果表明,最后一次施用马拉硫磷5、7、10 d后,莴笋茎中的最终残留量 ≤ 0.509 mg/kg,莴笋叶中的最终残留量 ≤ 5.670 mg/kg。莴笋的膳食风险评估结果显示,我国各类人群对马拉硫磷在莴笋茎和莴笋叶中的国家估计每日摄入量(NEDI)分别为0.115~0.445 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 和1.042~5.583 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,风险商值(RQ)分别为0.000 4~0.001 5和0.003 5~0.018 6,证明马拉硫磷在莴笋中的长期膳食摄入风险较低。推荐我国马拉硫磷在莴笋茎和莴笋叶上的最大残留限量值(MRL)分别为1 mg/kg和10 mg/kg。

关键词 马拉硫磷; 莴笋; 农药残留; 膳食摄入风险评估

中图分类号: S 481.8 文献标识码: A DOI: 10.16688/j.zwbh.2018013

Residues behavior and dietary intake risk assessment of malathion in asparagus lettuce

LIU Yiping^{1,2}, ZHANG Ya¹, LIU Shuangqing¹, SHI Li¹, LÜ Yuntao², ZHENG Zuntao³,
ZHU Guangyan³, JIAN Qiu³, QIN Dongmei³, LI Xiaogang¹, LIAO Xiaolan¹

(1. College of Plant Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;
2. Institute for the Control of Agrochemicals, Hunan Province, Changsha 410005, China;
3. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract The normative residual trials of malathion in asparagus lettuce were carried out in 6 provinces in 2016. A new method for the residue determination of malathion in asparagus lettuce was developed by using gas chromatography equipped with flame photometric detector (GC-FPD). The dietary intake risk assessment to different populations was investigated based on data for malathion residues in asparagus lettuce. The asparagus lettuce was extracted with acetonitrile, cleaned up by acetone displacement and determined by GC-FPD. Under the fortified level from 0.02 to 8.0 mg/kg for asparagus lettuce, the recovery ranged from 83% to 108% with the relative standard deviations (RSD) of 1%–6%. The limit of detection (LOD) of malathion was 1.0×10^{-11} g, and the limit of quantitation (LOQ) of the method was 0.02 mg/kg. The dissipation dynamic test of malathion in asparagus lettuce in Hunan and Shandong showed that malathion was easily degradable, and the half-life of malathion was 1.75–2.27 days. The final residues of asparagus lettuce stems were ≤ 0.509 mg/kg, and the final residues of

收稿日期: 2018-01-08 修订日期: 2018-03-03

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFD0201200); 湖南省自然科学基金青年基金(2017JJ3165); 湖南省研究生科研创新项目(CX2017B351)

* 通信作者 E-mail: lxxgang@aliyun.com; liaoxl88@126.com

asparagus lettuce leaves were ≤ 5.670 mg/kg 5, 7, 10 days after the last application, respectively. The national estimated daily intake (NEDI) of malathion were $0.115-0.445$ $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ (in stem) and $1.042-5.583$ $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ (in leaves), and the risk quotients (RQ) were $0.0004-0.0015$ and $0.0035-0.0186$ for different population in China, which indicated its low risk in asparagus lettuce for long-term dietary intake. The maximum residue limit (MRL) of malathion on asparagus lettuce stem and leaf are recommended to be 1 mg/kg and 10 mg/kg in China, respectively.

Key words malathion; asparagus lettuce; pesticide residue; dietary intake risk assessment

马拉硫磷(malathion),化学名称:O,O-二甲基-S-[1,2-二(乙氧基羰基)乙基]二硫代磷酸酯^[1-3](化学结构如图1所示)。马拉硫磷作为非内吸的广谱杀虫剂^[4],因毒性低、降解快、杀虫效果优异等特性而得到广泛使用。目前我国登记的马拉硫磷有近700个制剂产品,大部分为乳油和粉剂,广泛应用于防治水稻、小麦、大豆、花生、蔬菜、棉花、茶树、柑橘树、苹果树等作物害虫及仓储粮食害虫^[5]。莴笋,属于菊科莴苣属,原产于地中海沿岸,为我国常见蔬菜品种,易感染蚜虫等虫害。欧盟^[6]制定马拉硫磷在莴苣上的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)为0.5 mg/kg,澳大利亚^[7]制定马拉硫磷在结球莴苣和叶用莴苣上的MRL值为2 mg/kg,日本^[8]制定马拉硫磷在莴苣(包括直立莴苣和叶用莴苣)上的MRL值为2 mg/kg,韩国^[9]制定马拉硫磷在结球莴苣上的MRL值为2 mg/kg,我国暂未制定马拉硫磷在莴笋上的MRL值。

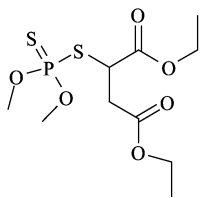


图1 马拉硫磷化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of malathion

关于马拉硫磷在粮食、蔬菜、水果、中药材、饮料、饲料和环境样品中的残留研究国内外已有诸多报道^[10-18],可采用GC、LC、GC-MS/MS、LC-MS/MS等色谱检测技术,但马拉硫磷在莴笋上的残留行为及其膳食风险评估方面的研究尚未见报道。本研究拟建立莴笋上马拉硫磷的气相色谱分析方法,对其残留降解动态以及在湖南和山东等六地莴笋上的最终残留进行分析,并用我国最新的膳食数据对其进行膳食风险评估,以期制定马拉硫磷在莴笋上的残留限量标准和安全合理使用准则以及安全性评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 药剂、试剂与仪器

45%马拉硫磷乳油(EC),购于德州绿霸精细化工有限公司;马拉硫磷标准品(99.0%),购于农业部环境保护科研检测所。

乙腈、丙酮,色谱纯,购于美国Tedia Company, Inc;氯化钠,分析纯,购于长沙有机试剂厂。

GC-7890A气相色谱仪,美国Agilent Technologies Co. Ltd.;T-25匀浆机,德国IKA-Werke GmbH & Co. KG;SHA-C水浴恒温振荡器,江苏省金坛市医疗仪器厂;VS-2500T多管涡旋混合器,无锡沃信仪器有限公司;CPA225D电子天平,德国Sartorius Company;YP-B电子天平(上海光正医疗仪器有限公司);微量移液器(20~200 μL , 100~1 000 μL),德国Eppendorf Company。

1.2 田间试验设计

2016年田间试验分别在湖南省长沙市(消解动态试验+最终残留试验)、山东省淄博市(消解动态试验+最终残留试验)、北京市大兴区(最终残留试验)、安徽省宿州市(最终残留试验)、山西省太原市(最终残留试验)、海南省海口市(最终残留试验)等地的露地进行。45%马拉硫磷乳油用于防治莴笋上蚜虫,按有效成分推荐用量为 $562.5-750.0$ g/hm²,喷雾施药2次,推荐的施药间隔期和采收安全间隔期均为7 d。按照农药残留试验准则^[19]的要求设计田间试验,包括最终残留试验和消解动态试验的小区划分、施药剂量、施药次数、施药时间以及采收间隔期等(表1),田间样本采集、实验室样品制备及冷冻存储等均参照农药登记残留田间试验标准操作规程^[20]执行。根据相关要求,消解动态试验采集莴笋全株(茎和叶)进行制备和测定,最终残留试验分别对莴笋茎和莴笋叶进行制备和测定。

表 1 45%马拉硫磷乳油在莴笋上残留田间试验设计
Table 1 Residue field trials design for malathion 45% EC in asparagus lettuce

试验项目 Field trial	小区编号 Plot number	小区面积/m ² Plot area	施药剂量/g·(hm ²) ⁻¹ Dosage	施药次数 Times	采样间隔/d Interval
最终残留试验 Final residue trial	1、2、3	15	750.0	2	5、7、10
	4、5、6	15	750.0	3	5、7、10
	7、8、9	15	1 125.0	2	5、7、10
	10、11、12	15	1 125.0	3	5、7、10
消解动态试验 Dissipation kinetic trial	13、14、15	50	1 125.0	1	2 h、1、3、5、7、14、21、28 d
空白对照 Blank control	16	30	0	0	施药前和收获期各采样 1 次

1.3 分析方法

1.3.1 前处理过程

1.3.1.1 样品提取

往 100 mL 刻度离心管中准确称取 25 g 莴笋样品,加入乙腈 50 mL,盖上离心管盖,于匀浆机上高速匀浆 2 min,过滤于装有 5~7 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中,收集滤液 40~50 mL,盖上玻璃盖,剧烈振荡 1 min,在室温下静置 30 min,使乙腈相和水相分层,取上层乙腈相 10 mL 于烧杯中,待净化。

1.3.1.2 净化过程

取上层乙腈相 10 mL 于烧杯中,在 80℃水浴锅上加热,杯中通入空气流,蒸至近干,加入 2 mL 丙酮,盖上铝箔备用。将烧杯中溶液全部转移至 15 mL 刻度离心管中,再用约 3 mL 丙酮冲洗烧杯,并转移至离心管,最后定容至 5 mL,在涡旋混合器上混匀,经 0.2 μm 微膜过滤,待测。

1.3.2 气相色谱条件

Agilent GC-7890A(FPD);载气:N₂(纯度≥99.999%),流速:10 mL/min;辅助气:H₂(纯度≥99.999%),流速:75 mL/min;空气(纯度≥99.999%),流速:100 mL/min;N₂(纯度≥99.999%),流速:50 mL/min;色谱柱:DB-17(30 m×0.530 mm×1 μm);预柱:1.0 m(0.530 mm 内径,脱活石英毛细管柱);柱温:以 150℃(2 min)为起始温度,以 8℃/min 的速度进行升温至 250℃(12 min);进样口温度:220℃;检测器温度:250℃;进样量:1 μL;不分流进样。

1.3.3 标准曲线与添加回收率

1.3.3.1 标准曲线

称取一定量的马拉硫磷标准品,用丙酮配制成 1 000 mg/L 的标准储备液,并依次稀释成 10.0、5.0、1.0、0.50、0.10、0.05 和 0.01 mg/L 的标准工

作溶液,按 1.3.2 的条件进行分析,在 Agilent GC-7890A Chemstation 上以马拉硫磷的峰面积(y)为纵坐标,质量浓度(x)为横坐标,外标法定量,绘制标准曲线。

1.3.3.2 添加回收率

参照马拉硫磷的 MRL 值及最低检测浓度进行添加回收试验,空白莴笋中马拉硫磷的添加浓度分别为 0.02、0.5 和 8.0 mg/kg(5 个重复),按 1.3.1 和 1.3.2 的前处理及气相色谱条件进行检测,计算回收率及相对标准偏差(RSD)。

1.4 膳食摄入风险评估

长期膳食摄入风险评估^[21-23]的原理主要依据各国政府发布的《不同人群消费膳食分组食谱》中的日膳食结构数据,结合残留化学评估推荐的规范残留试验中值(STMRs)或已制定的最大残留限量(MRLs),计算国家/国际估算每日摄入量(NEDI/IEDI),与毒理学评估推荐的每日允许摄入量(ADI)进行比较,根据结果向风险管理机构推荐最大残留限量值或风险管理建议。

马拉硫磷在莴笋中的膳食摄入风险评估参照参考文献^[24],长期膳食摄入风险评估将根据规范残留试验中值(STMR, supervised trials median residue)计算其国家估算每日摄入量(NEDI, national estimate daily intake),按公式(1)和(2)进行计算:

$$NEDI = (\sum STMR_i \times F_i) / bw \tag{1}$$

$$RQ = NEDI / ADI \tag{2}$$

其中,NEDI 为国家估计每日摄入量,μg/(kg·d);STMR_i 为农药在某一食品中的规范残留试验中值,mg/kg;F_i(food intake)为一般人群对某一食品的消费量,g。RQ(risk quotient)为风险商值;ADI(acceptable daily intake)为每日允许摄入量,mg/kg;bw(body weight)为人体体重,kg。

一般来说,仅当 *NEDI* 值小于 *ADI* 值的情况下(即 $RQ \leq 1$ 时),才认为因农药膳食摄入所带来的对特定人群的健康影响是在一个可接受的水平。

2 结果与分析

2.1 标准曲线和灵敏度

马拉硫磷的标准曲线方程为: $y=6\,996.5x-289.7$,相关系数为: $R^2=1.000$,证明马拉硫磷的峰面积(*y*)与质量浓度(*x*)的线性关系良好;仪器的灵敏度用马拉硫磷的最小检出量(*LOD*)表示,经计算得到最小检出量为 1.0×10^{-11} g。

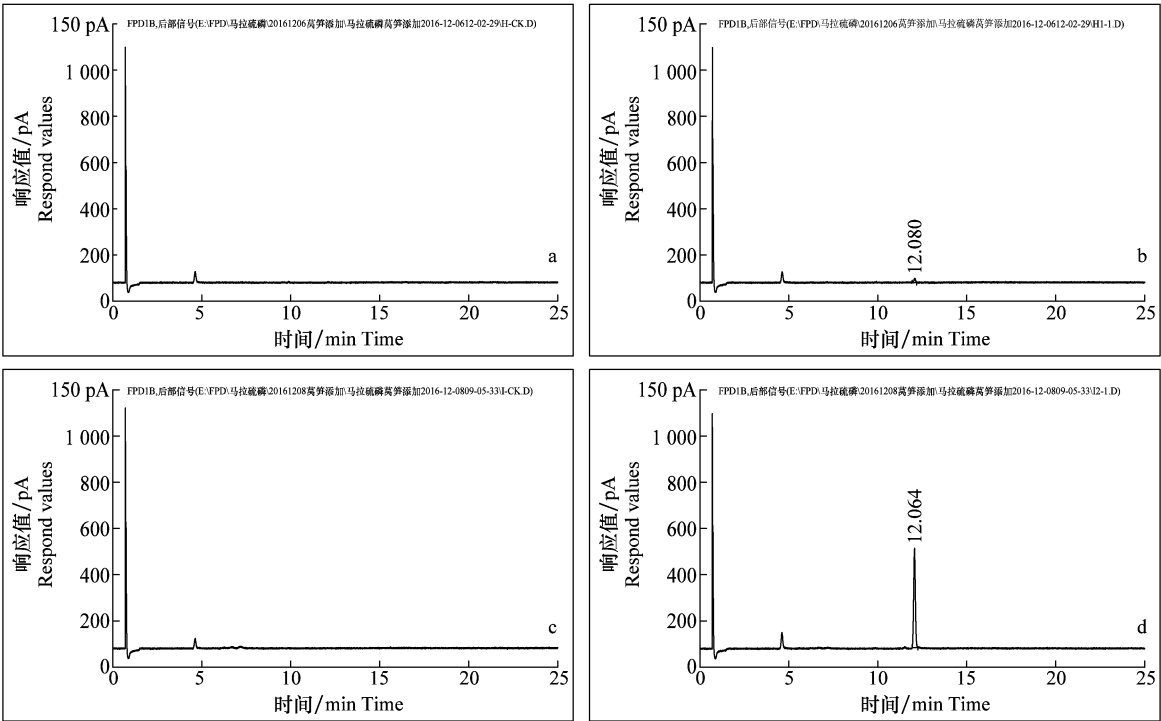
2.2 准确度和精密度

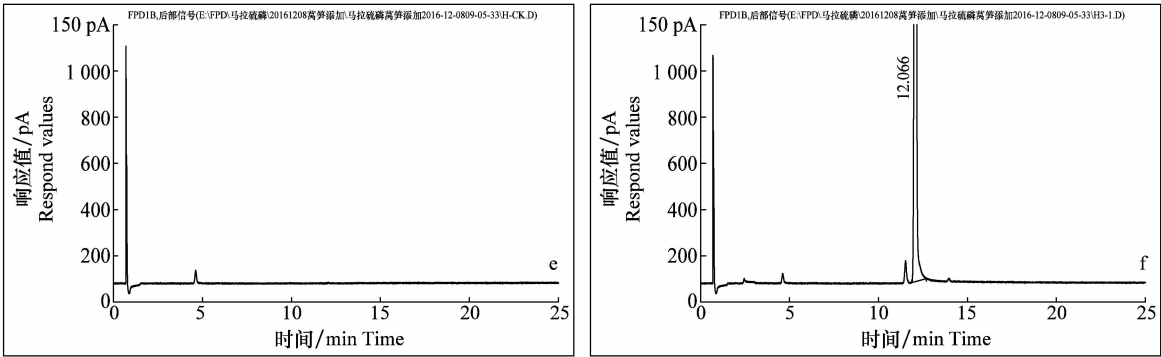
在 0.02~8.0 mg/kg 的添加浓度范围内,马拉硫磷在莴笋全株中的回收率和 *RSD* 分别为 83%~96%和 2%~5%,马拉硫磷在莴笋茎中的回收率和 *RSD* 分别为 95%~108%和 2%~5%,在莴笋叶中的回收率和 *RSD* 分别为 88%~107%和 1%~6%(表 2),证明该方法的准确度和灵敏度均满足农药残留试验准则的分析要求;根据最低添加浓度,该方法在各基质中的定量限(*LOQ*)均为 0.02 mg/kg。马拉硫磷的添加色谱图如图 2 所示。

表 2 马拉硫磷在莴笋样品中的添加回收率及相对标准偏差

Table 2 Recoveries and *RSDs* of malathion in asparagus lettuce samples at different fortified concentration

样品基质 Sample matrix	添加浓度/mg · kg ⁻¹ Fortified concentration	添加回收率/% Recovery					平均值 Average	<i>RSD</i> /%
		1	2	3	4	5		
莴笋全株 Asparagus lettuce	0.02	95	93	91	90	92	92	2
	0.50	89	91	90	96	96	92	4
	8.00	83	93	94	94	93	92	5
莴笋茎 Asparagus lettuce stem	0.02	96	103	95	107	103	101	5
	0.50	103	107	105	106	108	106	2
	8.00	100	104	102	103	105	103	2
莴笋叶 Asparagus lettuce leaf	0.02	88	93	92	89	95	92	3
	0.50	92	100	107	100	106	101	6
	8.00	107	106	105	104	104	105	1





a: 莴笋茎空白样品; b: 莴笋茎添加样品(0.02 mg/kg); c: 莴笋叶空白样品; d: 莴笋叶添加样品(0.5 mg/kg); e: 莴笋全株空白样品; f: 莴笋全株添加样品(8.0 mg/kg)
a: Blank of asparagus lettuce stem; b: Asparagus lettuce stem fortified with malathion (0.02 mg/kg); c: Blank of asparagus lettuce leaf; d: Asparagus lettuce leaf fortified with malathion (0.5 mg/kg); e: Blank of asparagus lettuce; f: Asparagus lettuce fortified with malathion (8.0 mg/kg)

图 2 马拉硫磷标样和莴笋添加样品色谱图

Fig. 2 Chromatogram of malathion standard and asparagus lettuce samples

2.3 消解动态试验

使用 45% 的马拉硫磷乳油对莴笋喷雾施药, 莴笋全株中马拉硫磷的原始沉积量在湖南和山东分别为 28.9 mg/kg 和 30.1 mg/kg, 残留量随着时间的推移而逐渐降低。通过对湖南和山东两地莴笋全株中的马拉硫磷残留量进行线性拟合, 证明其消解动态符合一级动力学方程: $y = 26.618e^{-0.305x}$ ($R^2 = 0.9715$) 和 $y = 22.338e^{-0.397x}$ ($R^2 = 0.9623$), 其降解半衰期为 2.27 d 和 1.75 d。残留消解动态结果表明, 马拉硫磷在莴笋中降解迅速, 属于易降解农药^[25-27]。

2.4 最终残留试验

2016 年湖南、山东、北京、安徽、山西、海南六地的最终残留试验结果(表 3)显示, 最后一次施用

45% 的马拉硫磷乳油 5、7、10 d 后, 莴笋茎中的最终残留量 ≤ 0.509 mg/kg, 莴笋叶中的最终残留量 ≤ 5.670 mg/kg, 残留量基本上随施药剂量和施药次数的增加而增加, 随采样间隔期的延长而降低^[28]。从地区上看, 海南和山东的莴笋茎中马拉硫磷的残留量稍高, 安徽和山西的莴笋叶中马拉硫磷残留量更高, 这与各地区不同的种植习惯、温湿度等气候条件的差异性有关。经过计算, 采收间隔 5、7、10 d 时莴笋茎中马拉硫磷的残留中值(STMR)分别为 0.043、0.023 和 0.020 mg/kg, 残留最大值(HR)分别为 0.509、0.252 和 0.150 mg/kg; 莴笋叶中马拉硫磷的残留中值(STMR)分别为 0.539、0.362 和 0.182 mg/kg, 残留最大值(HR)分别为 5.670、3.390 和 1.580 mg/kg。

表 3 马拉硫磷在莴笋中的最终残留量

Table 3 Terminal residues of malathion in asparagus lettuce samples

试验地 Trial sites	施药剂量(有效成分)/ g · (hm ²) ⁻¹ Application dosage	施药次数 Times	莴笋茎最终残留量/mg · kg ⁻¹ Terminal residues of asparagus lettuce stem			莴笋叶最终残留量/mg · kg ⁻¹ Terminal residues of asparagus lettuce leaf		
			5 d	7 d	10 d	5 d	7 d	10 d
湖南 Hunan	750	2	<0.020	<0.020	<0.020	0.091	0.083	0.033
		3	0.021	0.022	<0.020	0.108	0.096	0.085
	1 125	2	0.031	0.025	0.022	0.273	0.185	0.126
		3	0.069	0.039	0.022	0.297	0.251	0.228
山东 Shandong	750	2	0.063	0.033	0.032	0.520	0.332	0.135
		3	0.137	0.115	0.078	2.170	0.505	0.387
	1 125	2	0.129	0.113	0.075	2.050	1.720	0.879
		3	0.365	0.252	0.150	2.250	1.930	1.220
北京 Beijing	750	2	<0.020	<0.020	<0.020	0.133	0.069	0.067
		3	<0.020	<0.020	<0.020	0.145	0.087	0.073
	1 125	2	<0.020	<0.020	<0.020	0.251	0.138	0.128
		3	<0.020	<0.020	<0.020	0.256	0.149	0.132

续表 3 Table 3(Continued)

试验地 Trial sites	施药剂量(有效成分)/ g·(hm ²) ⁻¹ Application dosage	施药次数 Times	莴笋茎最终残留量/mg·kg ⁻¹ Terminal residues of asparagus lettuce stem			莴笋叶最终残留量/mg·kg ⁻¹ Terminal residues of asparagus lettuce leaf		
			5 d	7 d	10 d	5 d	7 d	10 d
安徽 Anhui	750	2	<0.020	<0.020	<0.020	3.350	1.680	0.765
		3	<0.020	<0.020	<0.020	3.630	2.610	1.230
	1 125	2	<0.020	<0.020	<0.020	3.960	1.290	0.635
		3	0.033	<0.020	<0.020	5.670	3.390	1.320
山西 Shanxi	750	2	0.087	0.057	0.026	1.050	1.020	0.510
		3	0.051	0.020	<0.020	1.880	0.765	0.785
	1 125	2	0.035	0.030	0.025	2.960	2.230	0.718
		3	0.105	0.022	<0.020	3.300	2.980	1.580
海南 Hainan	750	2	0.183	0.163	<0.020	0.172	0.165	<0.020
		3	0.252	0.063	0.030	0.233	0.066	0.028
	1 125	2	0.349	0.160	0.072	0.306	0.126	0.069
		3	0.509	0.218	0.076	0.559	0.392	0.115

2.5 膳食摄入风险评估

采收间隔期为 5、7、10 d 时,马拉硫磷在莴笋茎中的残留中值(*STMR*)分别为 0.043、0.023 和 0.020 mg/kg,在莴笋叶中的残留中值(*STMR*)分别为 0.539、0.362 和 0.182 mg/kg,马拉硫磷的 *ADI* 值为 0.300 mg/kg,以我国不同人群的膳食结构为基础^[29],根据公式(1)和(2)计算估计暴露量和风险商值,并由此判断其膳食摄入风险水平。中国不同性别和年龄的人群体重(*bw*)、对莴笋的平均摄

入量(*F*)、国家估计每日摄入量(*NEDI*)和风险商值(*RQ*)如表 4 所示,由此可见,我国各类人群对马拉硫磷在莴笋茎和莴笋叶中的 *NEDI* 值分别为 0.115~0.445 μg/(kg·d)和 1.042~5.583 μg/(kg·d),*RQ* 值分别为 0.000 4~0.001 5 和 0.003 5~0.018 6,远小于 1,证明按照推荐剂量和施药次数在莴笋中使用 45%马拉硫磷乳油,食用成熟期的莴笋(茎和叶)其长期膳食摄入风险较低,为可接受的安全水平。

表 4 中国不同人群对莴笋的平均摄入量、估计暴露量和风险商值

Table 4 Average intake of asparagus lettuce, *NEDI* and *RQ* of malathion for different population in China

性别-年龄组 Sex-age group	体重/kg Body weight	蔬菜 摄入量/ g·d ⁻¹	国家估计每日摄入量/μg·(kg·d) ⁻¹ <i>NEDI</i>						风险商值 <i>RQ</i>					
			莴笋茎			莴笋叶			莴笋茎			莴笋叶		
			Asparagus lettuce stem			Asparagus lettuce leaf			Asparagus lettuce stem			Asparagus lettuce leaf		
			5 d	7 d	10 d	5 d	7 d	10 d	5 d	7 d	10 d	5 d	7 d	10 d
2~7 岁	17.9	185.4	0.445	0.238	0.207	5.583	3.749	1.885	0.001 5	0.000 8	0.000 7	0.018 6	0.012 5	0.006 3
2~7 years														
8~12 岁	33.1	272.4	0.354	0.189	0.165	4.436	2.979	1.498	0.001 2	0.000 6	0.000 5	0.014 8	0.009 9	0.005 0
8~12 years														
13~19 岁 男	56.4	328.1	0.250	0.134	0.116	3.136	2.106	1.059	0.000 8	0.000 4	0.000 4	0.010 5	0.007 0	0.003 5
13~19 years/male														
13~19 岁 女	50.0	336.5	0.289	0.155	0.135	3.627	2.436	1.225	0.001 0	0.000 5	0.000 4	0.012 1	0.008 1	0.004 1
13~19 years/female														
20~50 岁 男	63.0	379.8	0.259	0.139	0.121	3.249	2.182	1.097	0.000 9	0.000 5	0.000 4	0.010 8	0.007 3	0.003 7
20~50 years/male														
20~50 岁 女	56.0	356.2	0.274	0.146	0.127	3.428	2.303	1.158	0.000 9	0.000 5	0.000 4	0.011 4	0.007 7	0.003 9
20~50 years/female														
51~65 岁 男	65.0	390.3	0.258	0.138	0.120	3.236	2.174	1.093	0.000 9	0.000 5	0.000 4	0.010 8	0.007 2	0.003 6
51~65 years/male														
51~65 岁 女	58.0	352.9	0.262	0.140	0.122	3.280	2.203	1.107	0.000 9	0.000 5	0.000 4	0.010 9	0.007 3	0.003 7
51~65 years/female														
>65 岁 男	59.5	340.7	0.246	0.132	0.115	3.086	2.073	1.042	0.000 8	0.000 4	0.000 4	0.010 3	0.006 9	0.003 5
>65 years/male														
>65 岁 女	52.0	316.7	0.262	0.140	0.122	3.283	2.205	1.108	0.000 9	0.000 5	0.000 4	0.010 9	0.007 3	0.003 7
>65 years/female														

3 结论与讨论

本研究建立了莴笋全株、茎、叶中马拉硫磷的残留

分析方法,样品采用乙腈提取、丙酮置换净化、GC-SPD 定性定量检测。当添加浓度在 0.02~8.0 mg/kg 时,回收率在 83%~108%之间,*RSD* 为 1%~6%,

符合农药残留分析的技术要求。

2016 年湖南和山东两地马拉硫磷在莴笋全株中的消解动态结果显示,其残留量随时间的推移而逐渐减少,残留降解半衰期为 1.75~2.27 d,证明马拉硫磷为易降解农药。最终残留试验结果显示,最后一次施用 45% 马拉硫磷乳油 5、7、10 d 后,莴笋茎中的最终残留量 ≤ 0.509 mg/kg,莴笋叶中的最终残留量 ≤ 5.670 mg/kg,且残留量随施药剂量和施药次数的增加而增加,随采样间隔期的延长而降低。根据长期膳食风险评估结果,我国各类人群对马拉硫磷在莴笋茎和莴笋叶中的 *NEDI* 值分别为 0.115~0.445 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 和 1.042~5.583 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,*RQ* 值分别为 0.000 4~0.001 5 和 0.003 5~0.018 6,远小于 1,证明马拉硫磷在莴笋中的长期膳食摄入风险较低,为可接受水平。

根据中国的生产实际需要,以及不同人群的蔬菜摄入量和膳食风险评估结果,马拉硫磷在莴笋上的长期膳食摄入风险较低,不会产生不可接受的健康风险;因此,建议使用 45% 马拉硫磷乳油防治莴笋上的蚜虫,最高施药剂量按有效成分 750.0 g/hm²、最多施药 2 次、安全间隔期为 7 d;我国马拉硫磷在莴笋茎和莴笋叶上的 MRL 值分别暂定为 1 mg/kg 和 10 mg/kg,可确保我国莴笋的食用安全性。但欧盟、澳大利亚、日本和韩国等地莴苣中马拉硫磷中的 MRL 值为 0.5~2 mg/kg,参照其 MRL 值,我国莴笋上的最终残留试验的部分数据超过以上国家和地区的 MRL 值,因此,如出口到这些国家和地区,不建议使用马拉硫磷或有必要通过风险管理措施,对 GAP(如施药剂量、施药次数或安全间隔期等)进行调整以降低残留量,优化风险评估结果,保证食用安全。

参考文献

[1] KONG Zhiqiang, LI Minmin, CHEN Jieying, et al. Behavior of field-applied tradimefon, malathion, dichlorvos, and their main metabolites during barley storage and beer processing [J]. Food Chemistry, 2016, 211: 679 - 686.

[2] KARMAKAR S, PATRA K, JANA S, et al. Exposure to environmentally relevant concentrations of malathion induces significant cellular, biochemical and histological alterations in *La-beo rohita* [J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2016, 126: 49 - 57.

[3] GEED S R, KUREEL M K, SHUKLA A K, et al. Biodegradation of malathion and evaluation of kinetic parameters using

three bacterial species [J]. Resource-Efficient Technologies, 2016, 2(S1): S3 - S11.

[4] 张敏恒. 农药品种手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 29 - 30.

[5] 杨华铮, 邹小毛, 朱有全. 现代农药化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 108 - 110.

[6] EU Pesticide Database [EB/OL]. (2016 - 04 - 07)[2017 - 12 - 03]. http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide_residue&language=EN.

[7] Agricultural and veterinary chemicals code instrument No. 4 (MRL Standard) 2012 [EB/OL]. (2017 - 09 - 06). [2017 - 12 - 03]. <https://www.legislation.gov.au/Details/F2017C00728>.

[8] Maximum residue limits (MRLs) list of agricultural chemicals in foods. Table of MRLs for agricultural chemicals; MALATHION [EB/OL]. (2016 - 09 - 16)[2017 - 12 - 03]. http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/agrdtl.php?_inq=73200.

[9] Pesticides and veterinary drugs information. MRLs in pesticide [EB/OL]. [2017 - 12 - 03]. <http://www.foodnara.go.kr/residue/prd/mrls/list.do?currentPageNo=1&searchCode=P00335&searchFoodCode=&menuKey=1&subMenuKey=161&subChildMenuKey=&searchConsonantFlag=en&searchConsonantFlag2=en&searchValue2=M&searchFlag=prd&searchClassLCCode=&searchClassMCode=&searchClassSCode=&searchValue=M>.

[10] LOFTY H M, EI-ALEEME A A A, MONIR H H. Determination of insecticides malathion and lambda-cyhalothrin residues in zucchini by gas chromatography [J]. Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University, 2013, 51(2): 255 - 260.

[11] 胡美华, 朱惠芳, 马丽芳. 液下单液滴微萃取/快速气相色谱-质谱联用法测定蔬菜中多种有机磷农药残留[J]. 分析测试学报, 2016, 35(5): 569 - 573.

[12] 赵文婷, 杨中华, 赵建庄, 等. 分散液相微萃取测定苹果中灭线磷马拉硫磷和毒死蜱残留[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(9): 1840 - 1844.

[13] 傅强, 杨仁斌, 王钟, 等. 马拉硫磷在柑桔和土壤中的残留消解动态[J]. 农药学报, 2008, 10(4): 487 - 490.

[14] 鲍会梅. 储粮中马拉硫磷气相色谱工作条件的优化[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(8): 80 - 84.

[15] 吴蔚苗, 李汉成. UPLC-MS/MS 法同时测定花类药材中 10 种农药残留[J]. 今日药学, 2017, 27(4): 232 - 236.

[16] 朱春逸, 徐梦蕾, 刘静波. 气相色谱-质谱联用法测定玉米汁中敌敌畏和马拉硫磷的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(9): 3746 - 3751.

[17] 李世俊, 邓斌, 毛华明, 等. 不同奶牛饲料中农药残留现状研究[J]. 中国饲料, 2012(17): 41 - 42.

[18] 山梅, 李静, 闫超, 等. 固相萃取-加压毛细管电色谱法测定水体中 8 种农药残留[J]. 分析科学学报, 2015, 31(4): 445 - 449.

[19] 农药残留试验准则: NY/T 788 - 2004[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.

社,2002.

- [15] ABO-ELYOUSR K A M, ABDEL-HAFEZ S I I, ABDEL-RAHIM I R. Isolation of *Trichoderma* and evaluation of their antagonistic potential against *Alternaria porri* [J]. Journal of Phytopathology, 2014, 162(9):567-574.
- [16] 朱萍萍,凌健,席亚东,等. 蔬菜土传病害生防木霉菌株资源的筛选及其防治效果评价[J]. 中国蔬菜,2015(8):28-33.
- [17] 谢红辉,韦继光,周颖,等. 1株桑根腐病拮抗细菌的分离鉴定及田间防治效果[J]. 华南农业大学学报,2016,37(2):59-64.
- [18] 陈芳,郑宇,张艳春,等. 生防芽孢杆菌 B579 的定殖及其对土壤微生态的影响[M]//何晨阳,王琦,郭坚华. 植物细菌病害与植物病害生物防治研究进展. 北京:中国农业科学技术出版社,2010.
- [19] 李书强,李林会,沈江洁,等. 生防菌对黄瓜枯萎病防效及其对黄瓜诱导抗性测定[J]. 河北科技师范学院学报,2017,31(1):53-58.
- [20] 谷祖敏,毕卉,张兵,等. 不同木霉菌株对黄瓜枯萎病菌的拮抗作用[J]. 西北农业学报,2018,27(3):426-431.
- [21] HERMOSA R, VITERBO A, CHET I, et al. Plant-beneficial effects of *Trichoderma* and of its genes [J]. Microbiology,

2012,158:17-25.

- [22] YEDIDIA I, SRIVASTVA A K, KAPULNIK Y C. Effect of *Trichoderma harzianum* on microelement concentrations and increased growth of cucumber plants [J]. Plant and Soil, 2001, 23(5):235-242.
- [23] VINALE F, SIVASITHAMPARAM K, GHISALBERTI E L, et al. *Trichoderma*-plant-pathogen interactions [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2008, 40(1):1-10.
- [24] 景芳. 生防菌长枝木霉 T6 发酵条件优化、剂型研制及促生防病作用研究[D]. 兰州:甘肃农业大学,2016.
- [25] 袁扬,王胤晨,曾兵,等. 5株木霉菌株对鸭茅生理生化指标的影响[J]. 黑龙江畜牧兽医,2017(10):4-7.
- [26] 刘小刚,张富仓,杨启良,等. 玉米叶绿素、脯氨酸、根系活力对调亏灌溉和氮肥处理的响应[J]. 华北农学报,2009,24(4):106-111.
- [27] 张良,刘好宝,顾金刚,等. 长柄木霉和泾阳链霉菌复配对烟苗生长及其抗病性的影响[J]. 应用生态学报,2013,24(10):2961-2969.

(责任编辑:杨明丽)

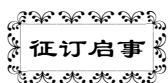
(上接 237 页)

- [20] 王运浩,季颖,龚勇,等. 农药登记残留田间试验标准操作规程 [M]. 北京:中国标准出版社,2007:93-97,275-279.
- [21] 单炜力,简秋,叶纪明,等. 农药最大残留限量和膳食摄入风险评估 [M]. 北京:中国农业出版社,2012:190-193.
- [22] 单炜力,简秋,叶纪明,等. 联合国粮食及农业组织用于推荐视频和饲料中最大残留限量的农药残留数据提交和评估手册 [M]. 北京:中国农业出版社,2012:98-101.
- [23] 中华人民共和国农业部第 2308 号公告. 食品中农药残留风险评估指南 [EB/OL]. 2015-10-08.
- [24] 孙明娜,段劲生,高同春,等. 呋虫胺在水稻中的残留消解及膳食风险评估[J]. 农药学学报,2016,18(1):86-92.
- [25] 段劲生,王梅,孙明娜,等. 氯虫苯甲酰胺在水稻及稻田环境中

的残留动态[J]. 植物保护,2016,42(1):93-98.

- [26] 路彩虹,张盈,段婷婷,等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测水稻和土壤中氟唑菌酰胺的残留及消解动态[J]. 植物保护,2016,42(4):132-136.
- [27] 田发军,吴艳兵,郑永权,等. 甲草胺在水稻上的残留及消解动态[J]. 植物保护,2016,42(6):105-109.
- [28] 兰丰,刘传德,周先学,等. 二氰蒽醌和吡唑醚菌酯在枣中的残留行为及膳食摄入风险评估[J]. 农药学学报,2015,17(6):706-714.
- [29] 吴永宁,李筱薇. 第四次中国总膳食研究 [M]. 北京:化学工业出版社,2015:63.

(责任编辑:杨明丽)



欢迎订阅 2019 年 *Journal of Integrative Agriculture* (JIA)

《农业科学学报》(*Journal of Integrative Agriculture*, JIA)由农业部主管、中国农业科学院与中国农学会共同主办,是综合性英文学术期刊,月刊。JIA 前身为 2002 年创刊的《中国农业科学》英文版(*Agricultural Sciences in China*, ASC),2012 年更名为 JIA。JIA 2006 年起与 Elsevier 合作,全文数据在 ScienceDirect 平台面向世界发行;2009 年被 SCI 收录,最新影响因子为 1.042,位于 JCR 农业综合类 Q2 区前列位次。JIA 是中国科技核心期刊;连续 5 年获得“中国最具国际影响力学术期刊”称号;2016 年入选中国科协“中国科技期刊国际影响力提升计划”及“中国科技期刊登峰行动计划”项目,是我国农业领域领学术期刊,并具有较高国际影响力。

JIA 大 16 开,每月 20 日出版,国内外公开发行人。每期 180 页,国内订价 80.00 元,全年 960.00 元。国内统一连续出版物号:CN 10-1039/S,国际标准连续出版物号:ISSN 2095-3119,邮发代号:2-851,国外代号:1591M。

全国各地邮局均可订阅,也可直接向编辑部订购。

邮 编:100081

地 址:北京中关村南大街 12 号《中国农业科学》编辑部

电 话:010-82109808

传 真:010-82106247

网 址:www.ChinaAgriSci.com

E-mail:zgnykx@caas.cn

联 系 人:林鉴非