

基础知识

Basic Knowledge

关于 JMPR 植物源产品残留定义中含有代谢产物的农药在进行膳食风险评估时残留数据计算的介绍

郭亚歌, 徐军*, 董丰收, 刘新刚, 吴小虎, 郑永权

(植物病虫害生物学国家重点实验室, 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193)

摘要 联合国粮农组织和世界卫生组织农药残留联席会议(JMPR)将农药残留定义分为2类,即植物源产品残留定义和动物源产品残留定义;同时根据使用目的不同,又将农药残留定义分为风险评估残留定义和监测残留定义。JMPR在植物源产品农药风险评估残留定义中包含的代谢产物类型主要分4种情况:一是残留定义包含母体和代谢产物,代谢产物是农药;二是残留定义包含母体和代谢产物,代谢产物不是农药;三是残留物定义只包括代谢产物,且代谢产物不是农药;四是二硫代氨基甲酸酯类农药。本文综述了JMPR关于植物源产品残留定义中含有代谢产物的农药进行农药残留膳食风险评估时残留数据的计算,旨在为我国制定农药最大残留限量标准进行农药残留膳食风险评估时提供借鉴和参考。

关键词 JMPR; 农药; 残留定义; 代谢产物

中图分类号: S 481.8 **文献标识码:** A **DOI:** 10.16688/j.zwbh.2020401

Conversion of residue data for pesticide residue definition containing metabolites in dietary risk assessment for plant commodities of JMPR

GUO Yage, XU Jun*, DONG Fengshou, LIU Xingang, WU Xiaohu, ZHENG Yongquan

(State Key Laboratory for Biology of Plant Diseases and Insect Pests, Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

Abstract Pesticide residue definition are categorized into two groups according to the Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (JMPR), namely, residue definition for plant and animal commodities, and pesticide residue definition with its different purposes of usage are classified for estimation of dietary intake and for compliance with maximum residue limit (MRL). Residue definition for estimation of dietary intake in the plant origin are mainly divided into four categories. Firstly, the residue definition includes parent compound and metabolites, and the metabolites are pesticides. Secondly, the residue definition includes parent compound and metabolites, and the metabolites are not pesticides. Thirdly, the residue definition only includes metabolites, and the metabolites are not pesticides. Fourthly, the residue definition includes dithiocarbamate (DTCs). This paper reviews the JMPR's conversion of residual data for pesticides containing metabolites in residue definition for estimation of dietary intake in plant commodities, which aims to provide references for pesticide residue dietary risk assessment when setting MRL in China.

Key words JMPR; pesticide; residue definition; metabolite

农药残留定义是指由于使用农药而在食品、农产品和动物饲料中出现的任何特定物质,包括农药母体及被认为具有毒理学意义的农药衍生物,如农

药转化物、代谢物、反应产物及杂质等。农药残留定义就是食品安全国家标准-食品中农药最大残留限量(GB 2763-2019)中的残留物。根据农药在动植物

收稿日期: 2020-07-28 修订日期: 2020-09-09

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1604500)

* 通信作者 E-mail: junxul@ippcaas.cn

体内代谢特性不同,联合国粮农组织和世界卫生组织农药残留联席会议(the Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues,简称 JMPR)将农药残留定义分为2类,即植物源产品残留定义和动物源产品残留定义;同时根据使用的目的不同,又将农药残留定义分为风险评估残留定义和监测残留定义。在进行农药登记残留试验和制定农药最大残留限量标准时需要进行农药残留膳食风险评估。我国在进行农药残留膳食风险评估时,对农药残留定义中包含代谢产物的农药,目前还没有统一的原则和做法,还有许多不清楚的地方需要研究。本文分析了 JMPR 对植物源产品中含有代谢产物的农药进行风险评估时残留数据的计算过程,旨在为我国农药最大残留限量标准制定和农药残留膳食风险评估提供借鉴和参考。

通过对2019年国际食品法典农药残留委员会农药最大残留限量标准数据库进行分析,植物源产品中农药风险评估残留定义中包含代谢产物的类型主要分4种:一是残留定义包含农药母体和代谢产物,代谢产物是农药;二是残留定义包含农药母体和代谢产物,代谢产物不是农药;三是残留定义只包括代谢产物,且代谢产物不是农药;四是二硫代氨基甲酸酯类农药。以下就这4类农药在进行农药残留膳食风险评估时农药母体与代谢产物残留数据的计算进行介绍。

1 农药残留定义包含农药母体和代谢产物,代谢产物是农药

这类农药有乐果和氧乐果,乙酰甲胺磷和甲胺磷,多菌灵、苯菌灵和甲基硫菌灵,硫双威和灭多威,三唑锡和三环锡,三唑酮和三唑醇,噻虫嗪和噻虫胺,双甲脒和单甲脒。

1.1 乐果(dimethoate)和氧乐果(omethoate)

乐果在植物体内的主要代谢产物是氧乐果,所以乐果在植物源产品中的风险评估残留定义为乐果和氧乐果,以乐果汁。氧乐果的毒性是乐果的10倍,在膳食风险评估时要考虑毒性的差异,残留数据需按毒性数据乘以10倍系数,即乐果总残留量=乐果残留量+10×氧乐果残留量×1.075,1.075是乐果和氧乐果的分子量之比。用乐果的总残留量推荐规范残留试验中值(supervised trials median residue, STMR)和最高残留值(highest residue, HR),基于乐果的毒理学数据进行评估^[1-2]。

1.2 乙酰甲胺磷(acephate)和甲胺磷(methamidophos)

乙酰甲胺磷在植物体内的代谢产物是甲胺磷,乙酰甲胺磷的风险评估残留定义为乙酰甲胺磷和甲胺磷之和。因为甲胺磷的毒性大于乙酰甲胺磷,因此进行膳食风险评估时需要根据毒性数据对甲胺磷的残留量进行计算。根据总残留量=乙酰甲胺磷残留量+7.5×甲胺磷残留量推荐 STMR,进行长期膳食摄入评估;根据总残留量=乙酰甲胺磷残留量+10×甲胺磷残留量推荐 HR,进行短期膳食摄入评估。乙酰甲胺磷的监测残留定义为乙酰甲胺磷。JMPR 分别评估推荐乙酰甲胺磷和甲胺磷的残留限量^[3-4]。

1.3 多菌灵(carbendazim)、苯菌灵(benomyl)和甲基硫菌灵(thiophanate-methyl)

苯菌灵和甲基硫菌灵在植物体内的代谢产物是多菌灵,1998年 JMPR 规定苯菌灵的残留定义为苯菌灵与多菌灵之和,以多菌灵表示;多菌灵的残留定义为多菌灵;甲基硫菌灵的残留定义为甲基硫菌灵与多菌灵之和,以多菌灵表示。在2002年国际食品法典农药残留委员会(CCPR)第34届年会上,决定把苯菌灵、多菌灵和甲基硫菌灵的残留定义和限量合并、并标明限量制定的数据来源,即风险评估和监测的残留定义都是多菌灵、苯菌灵和甲基硫菌灵之和,以多菌灵表示;苯菌灵和甲基硫菌灵的残留数据通过分子量比值换算成多菌灵的残留数据,用多菌灵的每日最大允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)进行风险评估。多菌灵总残留量=多菌灵残留量+0.558×甲基硫菌灵残留量+0.659×苯菌灵残留量。多菌灵 ADI 低于苯菌灵和甲基硫菌灵,这样能更好地保证不会低估膳食风险^[5-7]。

1.4 硫双威(thiodicarb)和灭多威(methomyl)

硫双威极容易代谢生成灭多威,硫双威和灭多威的残留定义为硫双威和灭多威的和,用灭多威表示。1个硫双威分子(分子量为354.5)是由2个灭多威分子(分子量为162.23)缩合而成的,1个硫双威分子与2个灭多威分子的质量之比为1.1,灭多威转化为硫双威的转化因子为1.1;2个灭多威分子与1个硫双威分子的质量之比为0.92,硫双威转化为灭多威的转化因子为0.92^[8]。

1.5 三唑锡(azoxycytotin)和三环锡(cyhexatin)

三唑锡在植物体内的主要代谢产物为三环锡,

这 2 个农药的残留定义都是三唑锡与三环锡之和,以三环锡表示,2 个农药的限量分别列出,限量值相同^[9]。

1.6 三唑酮(triadimefon)和三唑醇(triadimenol)

三唑酮的代谢产物是三唑醇,三唑酮和三唑醇的 ADI 和急性参考剂量(acute reference dose, ARfD)相同,在进行评估时,总残留量=三唑酮残留量+三唑醇残留量。三唑酮和三唑醇限量同时评估推荐、分别列出^[10]。

1.7 噻虫嗪(thiamethoxam)和噻虫胺(clothianidin)

噻虫嗪的代谢产物是噻虫胺,噻虫嗪的风险评估残留定义是噻虫嗪和噻虫胺之和,监测残留定义是噻虫嗪;噻虫嗪的 ADI 是 0.08 mg/kg bw,噻虫胺的 ADI 是 0.1 mg/kg bw;噻虫胺的风险评估残留定义和监测残留定义是噻虫胺;JMPR 分别评估推荐噻虫嗪和噻虫胺的残留限量,在噻虫胺的限量中标出残留限量来自噻虫胺还是噻虫嗪^[11-12]。

1.8 双甲脒(amtiaz)和单甲脒(semiamtiaz)

双甲脒的代谢物为单甲脒,其毒性比双甲脒大,是残留物的主要成分,因此双甲脒监测残留定义和风险评估残留定义为双甲脒和单甲脒之和,以单甲脒计算。双甲脒的分子量是单甲脒的 1.8 倍^[13]。JMPR 没有评估推荐过单甲脒的残留限量。

2 农药残留定义包含农药母体和代谢产物,代谢产物不是农药

这类农药比较多,包括咪唑菌酮、二氯喹啉酸、甲基对硫磷、涕灭威、抗蚜威、环溴虫酰胺、呋虫胺、氟唑菌酰胺、胺苯吡菌酮、三氟苯嘧啶、咪鲜胺、腈菌唑、吡唑菌胺、肟菌酯、甲氧咪草烟、异噁唑草酮、联苯肼酯、丁氟螨酯、克百威、溴氰虫酰胺、咪唑乙烟酸、百菌清、草甘膦、草铵膦、倍硫磷、苯线磷、敌螨普、甲拌磷、甲硫威、氯氨吡啶酸、2 甲 4 氯、丙环唑、螺螨甲酯、乙草胺、吡虫啉、乙基多杀菌素、精吡氟禾草灵、唑螨酯、氟吡甲禾灵等。

2.1 咪唑菌酮(fenamidone)

咪唑菌酮监测残留定义为咪唑菌酮,风险评估残留定义为咪唑菌酮及其代谢物 RPA410193、RPA412636、RPA412708 的和,以咪唑菌酮表示。在残留分析时将 RPA412708 转化为 RPA412636,2 种化合物同时测定并以 RPA412636 表示,由于 RPA412636 和 RPA412708 的毒性均是母体化合物的

10 倍,所以总残留量=咪唑菌酮残留量+1.11×RPA410193 残留量+10×(RPA412636+RPA412708)残留量。1.11 是咪唑菌酮和 RPA410193 分子量之比^[14-15]。

2.2 二氯喹啉酸(quinclorac)

二氯喹啉酸监测残留定义为二氯喹啉酸及其共轭物之和。二氯喹啉酸的代谢产物包括 2-羟代二氯喹啉酸和二氯喹啉酸甲酯。二氯喹啉酸甲酯的毒性是母体化合物的 10 倍,应包括在风险评估残留定义中。二氯喹啉酸风险评估残留定义为二氯喹啉酸及其共轭物及二氯喹啉酸甲酯之和,以二氯喹啉酸计。总残留量=二氯喹啉酸残留量+二氯喹啉酸共轭物残留量+10×二氯喹啉酸甲酯残留量^[16-17]。

2.3 甲基对硫磷(parathion-methyl)

甲基对硫磷监测残留定义是甲基对硫磷,甲基对硫磷的膳食风险评估残留定义为甲基对硫磷及其代谢物甲基对氧磷之和,以甲基对硫磷计。由于甲基对硫磷分子量(263.21)是甲基对氧磷分子量(247.14)的 1.065 倍,将甲基对氧磷的分析结果乘以 1.065 换算为甲基对硫磷的量,总残留量=甲基对硫磷残留量+甲基对氧磷残留量×1.065^[18]。

2.4 涕灭威(aldicarb)

涕灭威在植物体中迅速氧化成相对稳定的亚砷,然后一小部分的亚砷缓慢地被氧化成砷,因此涕灭威的监测残留定义和风险评估残留定义是涕灭威及其氧类似物亚砷和砷的总和,以涕灭威表示。总残留量需要考虑各组分子量的差异,涕灭威亚砷的转换系数等于涕灭威分子量(190.3)与涕灭威亚砷(206.29)分子量的比值 0.92,涕灭威砷的转换系数等于涕灭威分子量(190.3)与涕灭威砷分子量(222.27)的比值 0.86,总残留量=涕灭威残留量+涕灭威亚砷残留量×0.92+涕灭威砷残留量×0.86^[19-20]。

2.5 抗蚜威(pirimicarb)

抗蚜威有毒理学意义的代谢物是脱甲基抗蚜威、脱甲基甲酰胺抗蚜威和 6-羟甲基代谢物(R238177)。脱甲基抗蚜威和脱甲基甲酰胺抗蚜威具有与抗蚜威相似的毒理学特征,所以它们应包括在抗蚜威的膳食风险评估残留定义内,由于抗蚜威的代谢物 R238177 的残留量总是低于定量限,因此不需要考虑。2006 年 JMPR 规定抗蚜威在植物源产品中的风险评估残留定义为抗蚜威、脱甲基抗蚜威和脱甲基甲酰胺抗蚜威的总和,以抗蚜威表

示。残留分析中将脱甲基甲酰胺抗蚜威转化为脱甲基抗蚜威进行定量分析,由于抗蚜威分子量(238.3)是脱甲基抗蚜威(225.1)的1.06倍,总残留量=抗蚜威残留量+1.06×(脱甲基抗蚜威+脱甲基甲酰胺抗蚜威)残留量^[21]。

2.6 环溴虫酰胺(cyclaniliprole)

环溴虫酰胺在植物源产品中的监测残留定义为环溴虫酰胺,风险评估残留定义为环溴虫酰胺与代谢物NK-1375之和,以环溴虫酰胺表示。根据环溴虫酰胺的分子量(602.1)和NK-1375的分子量(565.9)之比,将NK-1375的分析结果乘以1.064换算为环溴虫酰胺的量,总残留量=环溴虫酰胺残留量+NK-1375残留量×1.064^[22]。

2.7 呋虫胺(dinotefuran)

呋虫胺在植物源产品中的监测残留定义为呋虫胺,风险评估残留定义为呋虫胺与代谢物UF、DN之和,以呋虫胺表示。UF和DN需要转换成与呋虫胺等价的残留量,UF的计算系数为1.3(202.21/158.20=1.28),DN的计算系数为1.3(202.21/157.22=1.29),总残留量=呋虫胺残留量+UF残留量×1.3+DN残留量×1.3^[23]。

2.8 氟唑菌酰胺(fluxapyroxad)

氟唑菌酰胺的监测残留定义为氟唑菌酰胺,风险评估残留定义为氟唑菌酰胺及其代谢物M700F008和M700F048之和,以氟唑菌酰胺表示。由于残留量是以每千克样品中特定分析物的毫克数来表示的,M700F008和M700F048需要分别乘以1.038和0.72,转化为与氟唑菌酰胺等价的残留量,总残留量=氟唑菌酰胺残留量+M700F008残留量×1.038+M700F048残留量×0.72,1.038和0.72分别是氟唑菌酰胺和M700F008及氟唑菌酰胺和M700F048分子量之比^[24-25]。

2.9 胺苯吡菌酮(fenpyrazamine)

胺苯吡菌酮监测残留定义为胺苯吡菌酮,风险评估残留定义为胺苯吡菌酮与其代谢物S-2188-DC之和,以胺苯吡菌酮表示。胺苯吡菌酮的分子量(331.4)与S-2188-DC的分子量(231.3)比值为1.433,总残留量=胺苯吡菌酮量+S-2188-DC残留量×1.433^[26]。

2.10 三氟苯嘧啶(triflumezopyrim)

三氟苯嘧啶监测残留定义为三氟苯嘧啶,风险评估残留定义为三氟苯嘧啶和其代谢物IN-Y2186的和,以三氟苯嘧啶表示。三氟苯嘧啶的分子量

(398.3)和IN-Y2186的分子量(190.1)之比为2.095,总残留量=三氟苯嘧啶残留量+IN-Y2186残留量×2.095^[27]。

2.11 咪鲜胺(prochloraz)

咪鲜胺的主要代谢产物是BTS-45186(2,4,6-三氯苯酚)、BTS-44596、BTS-4459和BTS-9608。2004年JMPR规定咪鲜胺监测残留定义和风险评估残留定义为咪鲜胺及其含有2,4,6-三氯苯酚的代谢物总和,以咪鲜胺表示。由于咪鲜胺分子量(376.7)是2,4,6-三氯苯酚分子量(196)的1.9倍,因此总残留量=咪鲜胺残留量+1.9×2,4,6-三氯苯酚残留量^[28-29]。

2.12 腈菌唑(myclobutanil)

腈菌唑在植物体内的主要代谢产物是RH-9090以及RH-9090的共轭物。腈菌唑的监测残留定义为腈菌唑,膳食风险评估残留定义为腈菌唑、RH-9090以及RH-9090的共轭物之和,以腈菌唑计。由于腈菌唑的分子量和RH-9090的分子量相近,不需要进行换算,用于膳食评估的总残留量=腈菌唑残留量+RH-9090及其共轭物的残留量^[30]。

2.13 吡噻菌胺(penthiopyrad)

吡噻菌胺在植物源产品中的监测残留定义为吡噻菌胺,风险评估残留定义为吡噻菌胺与其代谢物PAM之和,以吡噻菌胺表示。转换因子是吡噻菌胺分子量(359.42)与PAM分子量(193.13)的比值1.86,总残留量=吡噻菌胺残留量+1.86×PAM残留量^[31-32]。

2.14 肟菌酯(trifloxystrobin)

肟菌酯在植物源产品中监测残留定义为肟菌酯。肟菌酯主要通过甲酯基团的裂解形成CGA321113,风险评估残留定义为肟菌酯与CGA321113之和,以肟菌酯表示。总残留量=肟菌酯残留量+CGA321113残留量×1.036,1.036是肟菌酯与CGA321113的分子量之比^[33-34]。

2.15 甲氧咪草烟(imazamox)

甲氧咪草烟监测残留定义为甲氧咪草烟,风险评估残留定义为甲氧咪草烟与代谢物CL263284之和,以甲氧咪草烟表示。甲氧咪草烟的分子量(305.33)与CL263284的分子量(291)之比为1.048,所以用以膳食风险评估的总残留量=甲氧咪草烟残留量+CL263284残留量×1.048^[35-36]。

2.16 异噁唑草酮(isoxaflutole)

异噁唑草酮在植物源产品中的监测和风险评估

残留定义为异噁唑草酮与其代谢物 RPA202248 之和,以异噁唑草酮表示。在残留分析中,采用高效液相色谱串联质谱(high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)分别对异噁唑草酮、RPA202248 进行定量分析,由于 RPA202248 的分子量与异噁唑草酮的分子量相同,因此不需要进行分子量换算,用于膳食风险评估的总残留量=异噁唑草酮残留量+RPA202248 残留量^[37]。

2.17 联苯腈酯(bifenazate)

联苯腈酯在植物源产品中的代谢物有联苯腈酯-二氮烯,联苯腈酯与联苯腈酯-二氮烯间可以相互转化。JMPR 将联苯腈酯在植物源产品中的监测和风险评估残留定义为联苯腈酯与联苯腈酯-二氮烯之和,以联苯腈酯表示。可以同时测定联苯腈酯和联苯腈酯-二氮烯的残留量,也可以单独测定它们的残留量。由于联苯腈酯分子量(300.35)与联苯腈酯-二氮烯分子量(298.13)比值近似为 1,总残留量=联苯腈酯残留量+联苯腈酯-二氮烯残留量^[38-40]。

2.18 丁氟螨酯(cyflumetofen)

丁氟螨酯监测残留定义为丁氟螨酯。丁氟螨酯的代谢产物是 B-1(2-三氟甲基苯甲酸),其¹⁴C 残留量最大为 15%,JMPR 规定丁氟螨酯在植物源产品中的膳食风险评估残留定义为丁氟螨酯与 B-1 之和,以丁氟螨酯计。根据丁氟螨酯的分子量(447.45)和 B-1 的分子量(190.12)之比,将 B-1 的分析结果乘以 2.35 换算为丁氟螨酯的量,总残留量=丁氟螨酯残留量+B-1 残留量×2.35^[41]。

2.19 克百威(carbofuran)

克百威监测残留定义和膳食风险评估残留定义为克百威与其代谢物 3-羟基克百威之和,以克百威表示。克百威在植物源产品中的膳食风险评估残留定义为克百威、游离 3-羟基克百威和共轭 3-羟基克百威之和,以克百威表示。残留分析包括酸水解释放共轭物,分别计算它们的残留量,其用以膳食评估的总残留量等于评估定义中各个化合物残留量之和^[42]。

2.20 溴氰虫酰胺(cyantraniliprole)

溴氰虫酰胺监测残留定义为溴氰虫酰胺。在食品处理过程中,代谢物 IN-J9Z38、IN-N5M09 和 IN-F6L99 在加热和/或水解条件下形成,但只有 IN-J9Z38 能在显著水平观察到,是主要的残留物,所以 JMPR 将溴氰虫酰胺在植物源产品风险评估中的残

留物分别进行了定义:即非加工处理的风险评估残留定义为溴氰虫酰胺;需要加工的植物源产品风险评估残留定义为溴氰虫酰胺与 IN-J9Z38 之和,以溴氰虫酰胺表示。在加工食品中用于膳食风险评估的总残留量等于定义中各化合物残留量的和^[43-44]。

2.21 咪唑乙烟酸(imazethapyr)

咪唑乙烟酸的代谢物主要包括羟基咪唑乙烟酸(OH-imazethapyr)和其葡萄糖苷衍生物葡萄糖苷-羟基咪唑乙烟酸(Glu-OH-imazethapyr)以及由此衍生的各种共轭化合物。咪唑乙烟酸监测残留定义为咪唑乙烟酸和羟基咪唑乙烟酸之和,风险评估残留定义为咪唑乙烟酸母体、羟基咪唑乙烟酸、葡萄糖苷-羟基咪唑乙烟酸之和,以咪唑乙烟酸表示。残留分析时分别测定植物样品中咪唑乙烟酸、羟基咪唑乙烟酸和葡萄糖苷-羟基咪唑乙烟酸残留量的分析方法,在计算残留总量以作残留量最大值评估时,总残留量=咪唑乙烟酸残留量+羟基咪唑乙烟酸残留量;在计算残留总量以作膳食风险评估时,考虑到咪唑乙烟酸对食物残留量的贡献很小,当母体咪唑乙烟酸小于 LOQ 时,可忽略不计,即总残留量=咪唑乙烟酸残留量+羟基咪唑乙烟酸残留量+葡萄糖苷-羟基咪唑乙烟酸残留量^[45]。

2.22 百菌清(chlorothalonil)

百菌清在植物体内的主要残留物是百菌清,因此监测残留定义是百菌清。SDS-3701 是目前唯一确定的其在植物体内的代谢产物,它的¹⁴C 残留量小于 3%,但是由于它的急性和慢性毒性比百菌清高,并且具有不同的毒性机理,因此风险评估残留定义是百菌清和 SDS-3701,每一种应单独考虑^[46]。百菌清的 ADI 为 0~0.02 mg/kg bw,ARfD 为 0.6 mg/kg bw; SDS-3701 的 ADI 为 0~0.008 mg/kg bw,ARfD 为 0.03 mg/kg bw。

2.23 草甘膦(glyphosate)

草甘膦在非转基因作物体内的代谢产物主要是氨基甲膦酸(AMPA),在转 5-烯醇式丙酮酰莽草酸-3-磷酸合酶(EPSPS)基因大豆和玉米体内产生的主要代谢产物和非转基因作物一样,也是氨基甲膦酸;在转草甘膦-N-乙酰基转移酶基因的大豆和玉米体内才产生 N-乙酰草甘膦、N-乙酰氨基甲膦酸。草甘膦在玉米、大豆和油菜中的监测残留定义为草甘膦、N-乙酰草甘膦,以草甘膦计;在其他作物中的监测残留定义是草甘膦。JMPR 规定草甘膦在植物源产

品的风险评估残留定义为草甘膦、*N*-乙酰草甘膦、*N*-乙酰氨基甲基膦酸和氨基甲基膦酸,以草甘膦计。在对非转基因作物和抗草甘膦作物(转 EPSPS 基因)进行膳食风险评估时,由于没有生成 *N*-乙酰草甘膦、*N*-乙酰氨基甲基膦酸,因此总残留量由草甘膦和氨基甲基膦酸组成,将氨基甲基膦酸残留量乘以 1.5(草甘膦分子量与氨基甲基膦酸分子量之比)换算为草甘膦的量,总残留量=草甘膦残留量+氨基甲基膦酸残留量 $\times 1.5$ ^[47-48]。

2.24 草铵膦(glufosinate-ammonium)

草铵膦在非转基因作物中的残留物包括草铵膦和代谢物 3-(甲基膦基)丙酸(MPP),当草铵膦用于耐草铵膦的转基因作物时,就产生了代谢物 *N*-乙酰草铵膦(NAG)。NAG 应该被包括在残留定义内,因为在一些情况下它是残留的主要成分,因此草铵膦的监测残留定义和膳食评估残留定义为草铵膦、MPP 和 NAG 的和,以草铵膦(游离酸)计。分析时应分别测定这 3 种成分的残留量,总残留残留量=草铵膦残留量+MPP 残留量+NAG 残留量^[49-50]。

2.25 倍硫磷(fenthion)

倍硫磷在植物体内经过氧化作用降解为倍硫磷亚砷和砷,它在植物源产品中的监测残留定义和风险评估残留定义为倍硫磷、其氧类似物亚砷和砷的总和,以倍硫磷计。残留分析中将残留物倍硫磷,倍硫磷亚砷氧化为倍硫磷砷,用于膳食风险评估^[51]。

2.26 苯线磷(fenamiphos)

苯线磷在植物中的主要代谢物为苯线磷亚砷和苯线磷砷,因此监测残留定义和风险评估残留定义为苯线磷及其氧类似物亚砷和砷的和,以苯线磷计。残留分析中将苯线磷、苯线磷亚砷和砷的总残留物氧化成单一的砷进行定量分析^[52]。

2.27 敌螨普(dinocap)

敌螨普是混合异构体,它的有效成分是含硝苯菌酯的单一异构体,敌螨普在植物中的代谢途径十分复杂,会产生许多低浓度的代谢物,对这些低浓度的代谢物进行逐一分离和鉴定是不可能的,敌螨普的异构体易水解为相应的酚类化合物敌螨普酚,因此残留定义为敌螨普异构体和敌螨普酚的和,以敌螨普表示。残留试验的分析方法是将对敌螨普和其酚类代谢产物的残留量转化为甲基化苯酚进行定量,并将结果以敌螨普表示^[53]。

2.28 甲拌磷(phorate)

植物吸收甲拌磷后,甲拌磷首先在硫醚上氧化

形成甲拌磷亚砷和砷,然后再继续氧化生成氧甲拌磷亚砷和砷,这些氧化产物都是类似于甲拌磷的胆碱酯酶抑制剂,在植物中存在时间较长。甲拌磷的监测和风险评估残留定义是甲拌磷,其氧类似物及其亚砷和砷的总和,以甲拌磷表示。采用的分析方法是将对甲拌磷及其他残留物氧化成它们共同的代谢物氧甲拌磷砷^[54]。

2.29 甲硫威(methiocarb)

甲硫威通过酯的裂解代谢生成酚类化合物,甲硫威和酚类化合物通过氧化生成甲硫威亚砷类和砷类化合物。甲硫威监测和风险评估残留定义为甲硫威、甲硫威亚砷和甲硫威砷的总和,以甲硫威计。残留分析时甲硫威及甲硫威亚砷经提取净化后可氧化为甲硫威砷,用气液色谱法测定,残留总量以甲硫威砷表示。采用高效液相色谱法分别测定甲硫威、甲硫威亚砷和甲硫威砷的残留量,总残留量=甲硫威残留量+甲硫威亚砷残留量+甲硫威砷残留量^[55-56]。

2.30 氯氨吡啶酸(aminopyralid)

葡萄糖甙合物是氯氨吡啶酸最主要的代谢物,且其可以通过酸水解重新释放出氯氨吡啶酸。JM-PR 在 2006 年将植物源产品中氯氨吡啶酸的监测残留定义和风险评估残留定义为氯氨吡啶酸和可以被水解的共甙物之和,以氯氨吡啶酸表示。在残留试验的分析方法中,基于 LC-MS/MS 方法测定氯氨吡啶酸及其任何由酸/碱水解氯氨吡啶酸得到丁酯衍生物的残留量,以进行残留监测和膳食风险评估^[57-58]。

2.31 2 甲 4 氯(MCPA)

2 甲 4 氯在植物源产品中的监测残留定义为 2 甲 4 氯,风险评估残留定义为 2 甲 4 氯、2 甲 4 氯的共甙物(HMCPA、CCPA)及酯类,以 2 甲 4 氯计。在残留分析时,样品通常使用初始提取和水解步骤,用酸、碱或者酶处理水解酯类,然后将 MCPA、HMCPA 和 CCPA 甲基化,进行气相色谱串联质谱(GC-MSD)分析或在 GC-MSD 分析前进一步净化,也可以与酸性甲醇反应生成甲酯和甲醚衍生物,用 GC-MSD 分析或水解成 MCPA 游离酸和 HMCPA 单甲醚,用 LC-MS 分析^[59]。

2.32 丙环唑(propiconazole)

丙环唑虽然能有效降解,但在施用后较长时间内仍是大多数作物可食用部分总残留物的主要组成部分,丙环唑监测残留定义为丙环唑,风险评估残留定义是将丙环唑和所有代谢物共同转化为 2,4-二氯苯甲酸进行定量分析,以丙环唑计。基于丙环唑的

分子量是 2,4-二氯苯甲酸分子量的 1.79 倍,所以总残留量 $=1.79 \times 2,4\text{-二氯苯甲酸残留量}^{[60-61]}$ 。

2.33 螺螨甲酯(spiromesifen)

螺螨甲酯监测残留定义为螺螨甲酯与其代谢物螺螨甲酯烯醇(spiromesifen-enol)之和,以螺螨甲酯表示;风险评估残留定义为螺螨甲酯与螺螨甲酯烯醇、4-羟甲基螺螨甲酯烯醇及其共轭物之和,以螺螨甲酯表示。在对后茬作物进行评估时,总残留量=螺螨甲酯残留量+螺螨甲酯烯醇残留量+4-羟甲基螺螨甲酯烯醇及其共轭物残留量。由于 4-羟甲基螺螨甲酯烯醇及其共轭物较难被定量分析,所以对于非后茬作物,总残留量=螺螨甲酯残留量+螺螨甲酯烯醇残留量,用于推荐 STMR 和 HR^[62]。

2.34 乙草胺(acetochlor)

乙草胺在植物中代谢产生复杂的混合物,大部分能够通过碱水解产生 EMA 和 HEMA,因此 JMPR 规定乙草胺监测残留定义和风险评估残留定义为 EMA 和 HEMA,以乙草胺表示。残留分析方法中将代谢物通过碱水解作用转化成 EMA、HEMA 进行定量分析,其总残留量=EMA 残留量+HEMA 残留量^[63]。

2.35 吡虫啉(imidacloprid)

吡虫啉在植物体内的监测残留定义和风险评估残留定义为吡虫啉及含有 6-氯吡啶代谢物的总和,以吡虫啉计。分析方法将吡虫啉和含有 6-氯吡啶的代谢物转化为 6-氯烟酸进行检测,结果以吡虫啉等价物表示^[64]。

2.36 乙基多杀菌素(spinetoram)

乙基多杀菌素的活性成分为 XDE-175-J 和 XDE-175-L,它们的比例约为 3:1。JMPR 规定乙基多杀菌素监测残留定义为乙基多杀菌素,总残留量=XDE-175-J 残留量+XDE-175-L 残留量,用于估计最大残留量。风险评估残留定义为乙基多杀菌素及其代谢物 N-脱甲基-175-J 和 N-甲酰-175-J 的总和,总残留量=XDE-175-J 残留量+XDE-175-L+N-脱甲基-175-J 残留量+N-甲酰-175-J 残留量,用于推荐 STMR 和 HR^[65-66]。

2.37 精吡氟禾草灵(fluzifop-p-butyl)

精吡氟禾草灵监测残留定义为精吡氟禾草灵,代谢物精吡氟禾草灵酸及其共轭物,以精吡氟禾草灵酸计;风险评估残留定义为精吡氟禾草灵、精吡氟禾草灵酸、CF3-pyridone (X)、hydroxyfluzifop acid (XL)以及它们的共轭物,以精吡氟禾草灵酸计。在

残留分析估计最大残留值时,在样品前处理步骤将精吡氟禾草灵及其共轭物转化为精吡氟禾草灵酸进行定量分析,在推荐 STMR 和 HR 时,由于 X、XL 及共轭物难以定量分析,因此建议分别计算出 ST-MR 和 HR 的调整因子,将监测残留总量乘以 ST-MR 和 HR 的调整因子得到用于膳食风险评估的总残留量,用于推荐 STMR 和 HR^[67]。

2.38 唑螨酯(fenpyroximate)

唑螨酯在植物中的监测残留定义为唑螨酯,风险评估残留定义为唑螨酯和 Z-异构体 M-1 的和,以唑螨酯计。分别测定唑螨酯和它的 Z-异构体 M-1 的含量,总残留量=唑螨酯残留量+Z-异构体 M-1 的残留量^[68]。

2.39 氟吡甲禾灵(haloxyfop)

氟吡甲禾灵是一种外消旋混合物,其 R 体具有除草活性,S 体无活性。它在植物体内的主要代谢产物是氟吡甲禾灵的共轭物,如配糖体(极性代谢产物)和三酸甘油酯(非极性代谢产物)。氟吡甲禾灵在植物体内的监测残留定义和风险评估残留定义是氟吡甲禾灵(包含高效氟吡甲禾灵)以及其酯类和共轭物的总和,以氟吡甲禾灵计。在残留分析中,前处理步骤通常用碱水解将植物样品中的非极性和极性代谢物释放出来转化为氟吡甲禾灵,然后氟吡甲禾灵被甲基化或丁基化,然后进行气相色谱分析^[69]。

3 农药残留定义只包括代谢产物且代谢产物不是农药

3.1 丙硫菌唑(prothioconazole)

丙硫菌唑在植物体内的主要代谢产物是脱硫丙硫菌唑,脱硫丙硫菌唑的毒性大于丙硫菌唑,脱硫丙硫菌唑在植物体内代谢较慢,因此丙硫菌唑的风险评估和监测残留定义都是脱硫丙硫菌唑,按照脱硫丙硫菌唑的 ADI、ARfD 和残留数据进行膳食风险评估,推荐丙硫菌唑的残留限量^[70]。

3.2 氟菌唑(triflumizole)

氟菌唑在植物体内的主要代谢产物有很多,通过将氟菌唑及代谢产物转化成代谢产物 FA-1-1 的方法进行测定。风险评估残留定义和监测残留定义是 FA-1-1,以氟菌唑表示,用氟菌唑毒理学数据进行膳食暴露风险评估^[71]。

3.3 敌草腈(dichlobenil)

敌草腈在作物可食部分的主要代谢产物是 2,6-二氯苯甲酰胺,因此风险评估残留定义和监测残留定

义都是 2,6-二氯苯甲酰胺,用 2,6-二氯苯甲酰胺的残留数据和 ADI 进行评估制定和推荐残留限量^[72]。

3.4 唑啉草酯(pinoxaden)

唑啉草酯在作物体内的主要代谢产物是游离和共价结合的代谢产物 M4;因此风险评估残留定义和监测残留定义是游离和共价结合的代谢产物 M4,用唑啉草酯表示;用 M4 的残留数据和 ADI 进行评估制定和推荐残留限量^[73]。

4 二硫代氨基甲酸酯类农药

二硫代氨基甲酸酯类农药(DTCs)包括乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药[EBDCs,如代森锰锌(man-cozeb)、代森锰(maneb)、代森联(metiram)等]、二甲基二硫代氨基甲酸酯类农药[DMDCs,如福美双(thiram)、福美锌(ziram)等]和丙撑二硫代氨基甲酸酯类农药[PBDCs,如丙森锌(propineb)等]。该类农药不溶于大部分溶剂,但可用含 EDTA 的碱性溶剂溶解。由于分析方法的原因,JMPR 规定 DTCs 类农药的残留定义是二硫代氨基甲酸酯类农药总量,以 CS_2 计,并标明 MRL 来源于二硫代氨基甲酸酯类具体哪个农药。EBDCs 类农药的残留物定义包含农药母体和代谢产物乙撑硫脲(ETU),PBDCs 类农药的残留物定义包含农药母体和代谢产物丙撑硫脲(PTU),DMDCs 类农药的残留定义只包括母体化合物。检测方法是基于 Keppel 在 1969 年提出的二硫代氨基甲酸酯酸水解法。该法基于二硫代氨基甲酸酯在 SnCl_2 存在的酸性水溶液中水解释放 CS_2 ,继而用气相色谱检测。现分别就二硫代氨基甲酸酯类农药里的三类农药的残留数据评估举例如下。

4.1 乙撑二硫代氨基甲酸酯类农药^[74]

JMPR 为 EBDCs 类农药(包括代森锰锌、代森锰、代森联、代森锌),设定组 ADI 为 $0 \sim 0.03 \text{ mg/kg bw}$,ETU ADI 为 $0 \sim 0.004 \text{ mg/kg bw}$;目前,JMPR 还没制定 EBDCs 和 ETU 的 ARfD。在评估 EBDCs 类农药过程中,利用 EBDCs 母体残留数据与 ETU ADI 的比值进行计算。以代森锰锌为例,在进行膳食风险评估时,毒理学数据用 EBDCs 组 ADI,残留数据都计算成代森锰锌毒性相当的残留数据。 1 mol 的代森锰锌生成 2 mol 的 CS_2 , CS_2 的摩尔质量是 76.1 g/mol ,代森锰锌的摩尔质量是 271.2 g/mol , CS_2 的残留量换算成代森锰锌为: $271.1 / (2 \times 76.139) = 1.78 \times \text{CS}_2 \text{ mg/kg}$;EBDCs 类农药母体与 ETU ADI 比值为 7.5,ETU 的残留量计算成代森锰锌为: $7.5 \times \text{ETU mg/}$

kg ;所以代森锰锌的残留数据为: $1.78 \times \text{CS}_2 \text{ mg/kg} + 7.5 \times \text{ETU mg/kg}$ 。

4.2 丙撑二硫代氨基甲酸酯类农药^[75]

丙撑二硫代氨基甲酸酯类农药(PBDCs)代表品种是丙森锌,JMPR 为丙森锌设定的 ADI 为 $0 \sim 0.007 \text{ mg/kg bw}$,丙撑硫脲(PTU)的 ADI 为 $0 \sim 0.0003 \text{ mg/kg bw}$,PTU 的 ARfD 为 0.003 mg/kg bw 。 CS_2 的残留量计算成丙森锌为: $289.8 / (2 \times 76.139) = 1.9 \times \text{CS}_2 \text{ mg/kg}$ 。根据丙森锌与 PTU 的 ADI 和 ARfD 之间的倍数关系对残留数据进行计算,如同乐果和氧乐果、以及甲胺磷和乙酰甲胺磷。在进行慢性膳食风险评估时,评估 STMIR 时,丙森锌总残留量 = 丙森锌残留量 + $2.3 \times$ 丙撑硫脲残留量;在进行急性膳食风险评估时,评估 HR 时,丙森锌总残留量 = 丙森锌残留量 + $3.3 \times$ 丙撑硫脲残留量。

4.3 二甲基二硫代氨基甲酸酯类农药^[76]

二甲基二硫代氨基甲酸酯类农药(DMDCs)代表品种是福美双和福美锌。二甲基二硫代氨基甲酸酯类农药没有代谢产物, CS_2 和二甲基二硫代氨基甲酸酯类农药之间残留数据通过分子量进行计算。 CS_2 的残留量计算成福美双为: $240.44 / (2 \times 76.139) = 1.58 \times \text{CS}_2 \text{ mg/kg}$ 。

5 结语

JMPR 对农药残留进行风险评估的过程是一个随着时间和技术方法不断进步而不断优化的过程。通过对植物源产品中农药风险评估残留定义中的案例分析,共发现四类情形。其中,第一类和第二类农药在进行农药残留膳食风险评估时,母体和代谢产物残留数据的计算主要分以下几种情况:1)代谢物的毒性比农药母体高,总残留量 = 母体残留量 + 代谢物残留量 $\times$ 毒性倍数,例如:乐果、咪唑菌酮、二氯唑啉酸;2)农药母体与代谢物具有相似的毒性,总残留量 = 母体残留量 + 代谢物残留量 $\times$ 分子量折算系数(分子量折算系数 = 母体的分子量与代谢物分子量之比),例如甲基对硫磷、涕灭威、抗蚜威、环溴虫酰胺、呋虫胺、氟唑菌酰胺等;3)母体比代谢产物的急性毒性和慢性毒性高出很多,并且具有不同的毒性作用机理,这时母体和代谢产物应该单独评估,例如百菌清;4)转基因作物和非转基因作物对化合物的代谢机理不同,因此其农药残留物定义可能会有所不同,例如草甘膦、草铵膦;5)在残留分析中,若母体和代谢物可转化为母体或者代谢物的单一化合

物,则其残留可用该单一化合物来表述,例如倍硫磷、苯线磷、敌螨普、甲拌磷等。第三类农药在进行农药残留膳食风险评估时,用代谢物的毒理学数据和残留数据进行膳食风险评估,推荐 STMR 和 HR;第四类是二硫代氨基甲酸酯类农药,监测残留定义是二硫代氨基甲酸酯类农药总量,以 CS_2 计;风险评估残留定义是代谢产物的残留量和,以代森锰锌为例,用以风险评估残留数据换算成代森锰锌毒性相当的残留数据。由于每种农药在代谢过程中的复杂性,在制定含有代谢产物的农药进行农药残留膳食风险评估时,残留数据的计算方法需要具体情况具体分析,以制定对于该农药最科学、最合理的计算方法。本文中总结归纳的各类农药与代谢产物之间残留数据的计算过程,可为我国农药最大残留限量标准制定和进行农药残留膳食风险评估提供参考。

参考文献

- [1] FAO/WHO. 4. 8 Dimethoate (207) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 1998, Rome, 1998; 89 - 99.
- [2] FAO/WHO. 5. 10 Dimethoate (027) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2008, Geneva, 2008; 209 - 211.
- [3] FAO/WHO. 4. 1 Acephate (095) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2003, Geneva, 2003; 23 - 26.
- [4] FAO/WHO. 5. 1 Acephate (095) and Methamidophos (100) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2005, Geneva, 2005; 19 - 29.
- [5] FAO/WHO. 4. 3 Benomyl [069] [R] / Carbendazim [072] Thiophanate-methyl (077) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 1998, Rome, 1998; 33 - 49.
- [6] FAO/WHO. 4. 2 Carbendazim (072) [R] / Thiophanate-methyl (077) // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2003, Geneva, 2003; 36 - 41.
- [7] FAO/WHO. Thiophanate-methyl (077) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2004, Rome, 2004; 1403 - 1416.
- [8] FAO/WHO. 4. 18 Methomyl (094) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2001, Geneva, 2001; 122 - 124.
- [9] FAO/WHO. 4. 2 Azocyclotin (067) and Cyhexatin (129) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2005, Geneva, 2005; 46 - 61.
- [10] FAO/WHO. 5. 22 Triadimefon/Triadimenol [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2007, Geneva, 2007; 249 - 270.
- [11] FAO/WHO. 5. 22 Thiamethoxam (245) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2010, Rome, 2010; 313 - 364.
- [12] FAO/WHO. 5. 7 Clothianidin (238) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2010, Rome, 2010; 107 - 148.
- [13] FAO/WHO. 4. 1 Amitraz (122) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 1991, Geneva, 1991; 17 - 18.
- [14] FAO/WHO. 5. 15 Fenamidone (264) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2013, Geneva, 2013; 185 - 192.
- [15] FAO/WHO. 5. 11 Fenamidone (264) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2014, Rome, 2014; 127 - 149.
- [16] FAO/WHO. 5. 26 Quinclorac (287) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2015, Geneva, 2015; 305 - 321.
- [17] FAO/WHO. Quinclorac (287) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2017, Geneva, 2017; 1997 - 2018.
- [18] FAO/WHO. 4. 18 Parathion-methyl (059) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2000, Geneva, 2000; 113 - 125.
- [19] FAO/WHO. 4. 3 Aldicarb (117) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 1994, Rome, 1994; 24 - 30.
- [20] FAO/WHO. 4. 2 Aldicarb (117) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2006, Rome, 2006; 36 - 37.
- [21] FAO/WHO. 4. 20 Pirimicarb (101) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2006, Rome, 2006; 153 - 160.
- [22] FAO/WHO. 5. 7 Cyclaniliprole (296) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2017, Geneva, 2017; 81 - 108.
- [23] FAO/WHO. 5. 13 Dinotefuran (255) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2012, Rome, 2012; 119 - 140.
- [24] FAO/WHO. 5. 20 Fluxapyroxad (256) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2012, Rome, 2012; 173 - 207.
- [25] FAO/WHO. 5. 20 Fluxapyroxad (256) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2015, Geneva, 2015; 237 - 250.
- [26] FAO/WHO. 5. 13 Fenpyrazamine (298) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2017, Geneva, 2017; 167 - 187.
- [27] FAO/WHO. 5. 38 Triflumzopyrim (303) [R] // Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2017, Geneva, 2017; 403 - 423.
- [28] FAO/WHO. 5. 19 Prochloraz (142) [R] // Report of joint

- FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2009, Geneva, 2009; 249–250.
- [29] FAO/WHO. 4. 23 Prochloraz (142) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2004, Rome, 2004; 163–166.
- [30] FAO/WHO. 5. 21 Myclobutanil (181) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2014, Rome, 2014; 280–282.
- [31] FAO/WHO. 5. 25 Penthiopyrad (253) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2012, Rome, 2012; 271–296.
- [32] FAO/WHO. 5. 28 Penthiopyrad (253) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2013, Geneva; 2013; 293–299.
- [33] FAO/WHO. 4. 30 Trifloxystrobin (213) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2004, Rome, 2004; 246–270.
- [34] FAO/WHO. 5. 29 Trifloxystrobin (213) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2015, Geneva, 2015; 331–334.
- [35] FAO/WHO. 5. 18 Imazamox (276) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2014, Rome, 2014; 209–227.
- [36] FAO/WHO. 5. 20 Imazamox (276) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2017, Geneva, 2017; 269–270.
- [37] FAO/WHO. 5. 25 Isoxaflutole (268) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2013, Geneva, 2013; 265–288.
- [38] FAO/WHO. 4. 4 Bifenazate (219) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2006, Rome, 2006; 50–68.
- [39] FAO/WHO. 5. 2 Bifenazate (219) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2008, Geneva, 2008; 97–98.
- [40] FAO/WHO. 5. 1 Bifenazate (219) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2010, Rome, 2010; 31–35.
- [41] FAO/WHO. 5. 6 Cyflumetofen (273) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2014, Rome, 2014; 71–76.
- [42] FAO/WHO. 4. 5 Carbofuran (096) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2002, Rome, 2002; 66–67.
- [43] FAO/WHO. 5. 8 Cyantraniliprole (263) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2013, Geneva, 2013; 97–127.
- [44] FAO/WHO. 5. 6 Cyantraniliprole (263) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2015, Geneva, 2015; 93–102.
- [45] FAO/WHO. 5. 13 Imazethapyr (289) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2016, Rome, 2016; 207–229.
- [46] FAO/WHO. 5. 6 Chlorothalonil (081) and metabolites R611965 and SDS-3701 [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2010, Rome, 2010; 77–86.
- [47] FAO/WHO. 4. 10 Glyphosate (158) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2005, Geneva, 2005; 123–125.
- [48] FAO/WHO. 5. 14 Glyphosate (158) and metabolites [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2011, Geneva, 2011; 150–153.
- [49] FAO/WHO. 4. 15 Glufosinate-ammonium (175) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 1998, Rome, 1998; 135–139.
- [50] FAO/WHO. 5. 21 Glufosinate-ammonium (175) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2012, Rome, 2012; 223–224.
- [51] FAO/WHO. 4. 18 Fenthion (059) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 1995, Geneva, 1995; 97–107.
- [52] FAO/WHO. 4. 15 Fenamiphos (085) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 1999, Rome, 1999; 87–91.
- [53] FAO/WHO. 4. 9 Dinocap (087) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 1998, Rome, 1998; 99–102.
- [54] FAO/WHO. 4. 17 Phorate (112) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2005, Geneva, 2005; 222–227.
- [55] FAO/WHO. 4. 21 Methiocarb (132) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 1999, Rome, 1999; 145–150.
- [56] FAO/WHO. 4. 14 Methiocarb (132) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2005, Geneva, 2005; 178–181.
- [57] FAO/WHO. 4. 3 Aminopyralid (220) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2006, Rome, 2006; 37–50.
- [58] FAO/WHO. 5. 1 Aminopyralid (220) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2007, Geneva, 2007; 37–43.
- [59] FAO/WHO. 5. 23 MCPA (257) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2012, Rome, 2012; 247–256.
- [60] FAO/WHO. 5. 29 Propiconazole (160) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2017, Geneva, 2017; 343–345.
- [61] FAO/WHO. Propiconazole (160) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2007, Geneva, 2007; 840–847.
- [62] FAO/WHO. 5. 22 Spiromesifen (294) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2016, Rome, 2016; 361–388.
- [63] FAO/WHO. 5. 3 Acetochlor (280) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2015, Geneva, 2015; 51–77.

对溃疡病接近免疫,如中国农业科学院特产研究所选育出的软枣猕猴桃雌性品种‘苹绿’和雄性品种‘绿王’等,作为溃疡病抗性品种选育的育种亲本有较大的利用潜力。

参考文献

[1] TAKIKAWA Y, SERIZAWA S, ICHIKAWA T, et al. *Pseudomonas syringae* pv. *actinidiae* pv. nov.: The causal bacterium of canker of kiwifruit in Japan [J]. Annals of the Phytopathological Society of Japan, 1989, 55(4): 437 - 444.

[2] 张国伟, 冯建海. 猕猴桃细菌性溃疡病现状及防治方法[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(16): 80 - 81.

[3] 方炎祖, 魏凯. 猕猴桃病虫害及其防治[M]. 第 2 版. 北京: 科学普及出版社, 1992.

[4] 陈炜, 刘宁娟, 张瑜萍, 等. 猕猴桃溃疡病综合防治[J]. 西北园艺, 2019(3): 56 - 57.

[5] 石志军, 张慧琴, 肖金平, 等. 不同猕猴桃品种对溃疡病抗性的评价[J]. 浙江农业学报, 2014, 26(3): 752 - 759.

[6] 王发明, 莫光辉, 叶开玉, 等. 猕猴桃溃疡病抗性育种研究进展[J]. 广西植物, 2019, 39(12): 1729 - 1738.

[7] 黄其玲, 高小宁, 赵志博, 等. GFPuv 标记猕猴桃溃疡病菌的生物学特性及其在土壤、根系中的定殖[J]. 中国农业科学, 2013, 46(2): 282 - 291.

[8] 黄其玲. 应用 GFPuv 标记技术研究猕猴桃溃疡病菌在组织中的侵染扩展动态[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2013.

[9] 严菊, 全刚, 刘志, 等. 猕猴桃细菌性溃疡病发生特点及防治

技术[J]. 耕作与栽培, 2017(3): 62 - 65.

[10] 易盼盼. 不同猕猴桃品种溃疡病抗性鉴定及抗性相关酶研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014.

[11] 张美鑫, 翟立峰, 胡红菊, 等. 梨种质资源对腐烂病抗性的室内评价[J]. 园艺学报, 2014, 41(7): 1297 - 1306.

[12] 崔丽红, 高小宁, 张迪, 等. 湘西地区猕猴桃细菌性溃疡病抗性资源筛选及其抗性机理研究[J]. 植物保护, 2019, 45(3): 158 - 164.

[13] 张慧琴, 毛雪琴, 肖金平, 等. 猕猴桃溃疡病病原菌分子鉴定与抗性材料初选[J]. 核农学报, 2014, 28(7): 1181 - 1187.

[14] CHALGIE M. Green fluorescent protein as a marker for gene expression [J]. Science, 1994, 263(5148): 802 - 805.

[15] 汪恒英, 周守标, 常志州, 等. 绿色荧光蛋白(GFP)研究进展[J]. 生物技术, 2004(3): 70 - 72.

[16] 周莉娟. GFP 在南方根结线虫(*Meloidogyne incognita*)拮抗菌 *Alcaligenes faecalis* 研究中的应用[D]. 福州: 福建农林大学, 2005.

[17] 孙洪宝, 吕桂云, 许勇, 等. 绿色荧光蛋白(GFP)标记的尖孢镰刀菌在西瓜抗、感寄主根系中侵染和定殖[J]. 中国瓜菜, 2019, 32(8): 200 - 201.

[18] 刘健伟, 王勤红, 方寒寒, 等. 猕猴桃溃疡病发生规律及综合防治方法[J]. 现代园艺, 2019(7): 178 - 180.

[19] 王振荣, 高同春, 顾江涛, 等. 猕猴桃溃疡病防治研究[J]. 安徽农业科学, 1998(4): 61 - 63.

[20] 张迪. 猕猴桃不同品种对溃疡病的抗性评价及其抗性机理研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2019.

(责任编辑: 杨明丽)

(上接 178 页)

[64] FAO/WHO. 4. 15 Imidacloprid (206) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2002, Rome, 2002: 150 - 155.

[65] FAO/WHO. 5. 34 Spinetoram (233) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2017, Geneva, 2017: 375 - 376.

[66] FAO/WHO. Spinetoram (233) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2017, Geneva, 2017: 2100 - 2110.

[67] FAO/WHO. 5. 10 Fluzifop-*p*-butyl (283) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2016, Rome, 2016: 103 - 120.

[68] FAO/WHO. 4. 17 Fenpyroximate (192) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 1995, Geneva, 1995: 83 - 86.

[69] FAO/WHO. 5. 13 Haloxifop (194) and Haloxifop-*p* [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2009, Geneva, 2009: 165 - 170.

[70] FAO/WHO. 5. 19 Prothioconazole (232) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2008, Geneva,

2008: 265 - 292.

[71] FAO/WHO. 5. 36 Triflumizole (270) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2013, Geneva, 2013: 343 - 363.

[72] FAO/WHO. 5. 7 Dichlobenil (274) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2005, Geneva, 2005: 96 - 98.

[73] FAO/WHO. 5. 20 Pinoxaden (293) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2016, Rome, 2016: 336 - 346.

[74] FAO/WHO. 5. 9 Dithiocarbamates (105)/Mancozeb (050) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2014, Rome, 2014: 117 - 120.

[75] FAO/WHO. 4. 25 Propineb (105) [R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 2004, Rome, 2004: 185 - 194.

[76] FAO/WHO. 4. 24 Thiram (dithiocarbamates) (105)[R]// Report of joint FAO/WHO meeting on pesticide residue in 1996, Rome, 1996: 83 - 84.

(责任编辑: 杨明丽)