



氯噻啉在青菜上的残留特性及其膳食摄入风险评估

李晓贝, 赵晓燕, 李健英, 陈磊, 周昌艳, 何香伟

(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 201403)

摘要:【目的】明确氯噻啉在青菜上的残留特性, 为制定氯噻啉在青菜上的安全使用标准提供科学依据。【方法】于上海市松江区进行 10%氯噻啉可湿性粉剂在冬季与夏季不同生长季节及露地与大棚不同种植环境下的青菜上的残留试验, 其中残留消解动态试验以 $90 \text{ g (a.i.)} \cdot \text{hm}^{-2}$ (最高推荐剂量的 1.5 倍) 的剂量施用 1 次, 施药后 0 (2 h)、1、2、3、4、5、7、10、14、21 和 30 d 连续采集青菜样品检测氯噻啉残留量; 最终残留试验以 $60 \text{ g (a.i.)} \cdot \text{hm}^{-2}$ (最高推荐剂量) 和高剂量 $90 \text{ g (a.i.)} \cdot \text{hm}^{-2}$ (最高推荐剂量的 1.5 倍) 两个施药浓度, 间隔 7 d, 施药 2—3 次, 分别于最后一次施药后 3、5 和 7 d 采集青菜样品检测氯噻啉残留量。利用 QuEChERS 前处理方法对青菜中的氯噻啉残留进行提取净化, 通过超高效液相色谱-串联质谱法检测氯噻啉在青菜上的残留量。基于最终残留试验结果及青菜的膳食消费量, 应用风险商对青菜中氯噻啉残留量进行风险描述, 以氯噻啉每日允许摄入量作为标准对不同人群的膳食摄入风险进行评估, 涵盖未成年男女 (3—6 岁幼儿及 7—19 岁儿童青少年) 和成年男女 (20—59 成年人及 60—69 岁老年人) 8 类人群。【结果】在 $0.01\text{--}1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的添加浓度范围内, 氯噻啉在青菜中的添加回收率为 77.2%—87.9%, 相对标准偏差为 2.5%—3.0%, 检出限为 $0.0002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 定量限为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 可满足检测需求。残留试验结果显示: 10%氯噻啉可湿性粉剂以 $90 \text{ g (a.i.)} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的施药剂量在青菜上的降解趋势符合一级动力学方程, 在冬季大棚、夏季大棚及夏季露地青菜上的消解动态方程分别为 $C=0.8476e^{-0.158t}$ 、 $C=1.6558e^{-0.212t}$ 、 $C=4.3069e^{-1.197t}$, 半衰期分别为 4.39、3.27 和 0.58 d, 消解时间及种植条件均对氯噻啉在青菜上的消解效率有显著影响 ($P<0.05$); 以 $60 \text{ g (a.i.)} \cdot \text{hm}^{-2}$ 和 $90 \text{ g (a.i.)} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的施药剂量在青菜上间隔 7 d 喷雾 2—3 次, 最后一次施药 7 d 后冬季大棚内青菜上氯噻啉最终残留量低于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最后一次施药 3 d 后夏季露地及大棚青菜上氯噻啉最终残留量均低于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最终残留量与施药浓度基本成正相关, 与施药次数无显著相关性 ($P>0.05$)。膳食摄入风险评估结果显示: 各类人群通过青菜摄入氯噻啉的风险商最大值为 0.2196, 远低于 1。【结论】氯噻啉属易降解农药, 夏季青菜中氯噻啉消解速率高于冬季, 露地高于大棚。中国普通居民由青菜摄入氯噻啉的风险较低, 慢性摄入风险均可接受。因此, 在推荐使用浓度下 ($45\text{--}60 \text{ g (a.i.)} \cdot \text{hm}^{-2}$) 间隔 7 d 施用, 最多施用 3 次, 安全间隔期夏季 3 d、冬季 7 d, 氯噻啉可安全有效地用于青菜虫害防治。

关键词: 青菜; 氯噻啉; 残留; 大棚; 露地; 风险评估

Residue Behavior and Dietary Intake Risk Assessment of Imidaclothiz in Pakchoi (*Brassica chinensis* L.)

LI XiaoBei, ZHAO XiaoYan, LI JianYing, CHEN Lei, ZHOU ChangYan, HE XiangWei

(¹Institute for Agri-Food Standards and Testing Technology, Shanghai Academy of Agricultural Sciences, Shanghai 201403)

Abstract:【Objective】The objective of the experiment was to reveal the residue behavior of imidaclothiz in pakchoi (*Brassica chinensis* L.), so as to provide a scientific basis for its safety utilization.【Method】Field experiments of 10% imidaclothiz wettable

收稿日期: 2019-12-17; 接受日期: 2020-03-11

基金项目: 上海市农委科技兴农推广项目 (沪农科推字 (2017) 第 4-3 号)

联系方式: 李晓贝, Tel: 021-67131635; E-mail: lixiaobei212@sina.com. 通信作者赵晓燕, Tel: 021-67131635; E-mail: cindy8119@163.com

powder in pakchoi under open field and greenhouse conditions were carried out in winter (between November and December) of 2018 and summer (between July and August) of 2019 at Shanghai. In dissipation experiments, the dosage of imidaclothiz was 90 g (a.i.)·hm⁻² (1.5 times recommended dosage) with one-time spray, and the treated samples were collected randomly from several points of each plot at 2 h, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 14, 21, and 30 days after spraying of the pesticide to detect the residual concentration. For the study of final residue of imidaclothiz in pakchoi, imidaclothiz was sprayed for 2-3 times at an interval of 7 days at the recommended dosage (60 g (a.i.)·hm⁻²) and 1.5 times recommended dosage (90 g (a.i.)·hm⁻²), and the treated samples were collected randomly at 3, 5, and 7 days after the final processing to detect the residual concentration. The QuEChERS method coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrum (UPLC-MS/MS) was used to determine imidaclothiz in pakchoi. Dietary intake risk assessments were processed based on the maximal concentration, acceptable daily intake (ADI) of imidaclothiz, and daily consumption of pakchoi. The people involved in the experiment were divided into 8 classes, including underage male and female (subdivided into 3-6 years old infants and 7-19 years old teenagers), as well as adult male and female (subdivided into 20-59 years old adults and 60-69 years old elder crowd). **【Result】** The limit of detection (LOD) of imidaclothiz was 0.0002 mg·kg⁻¹, and the limit of quantitation (LOQ) was 0.01 mg·kg⁻¹. Recoveries of imidaclothiz in pakchoi ranged from 77.2% to 87.9% at 0.01, 0.10 and 1.0 mg·kg⁻¹ spiked levels, respectively, and the relative standard deviations (RSDs) were in the range of 2.5%-3.0%. The developed analytical method was suitable for the determination of imidaclothiz in pakchoi. Field experiments showed that the dissipation dynamics of imidaclothiz sprayed at the dosage of 90 g (a.i.)·hm⁻² in pakchoi exhibited a first-order kinetic decline. The regression equation of imidaclothiz in winter greenhouse, summer greenhouse and summer open fields were $C=0.8476e^{-0.158t}$, $C=1.6558e^{-0.212t}$ and $C=4.3069e^{-1.197t}$, and their half-lives were 4.39, 3.27 and 0.58 days, respectively. Both existing time and plant conditions had significant correlation with degradation efficiency of imidaclothiz in pakchoi ($P<0.05$). The maximal concentrations of imidaclothiz in pakchoi under winter greenhouse were all below 0.5 mg·kg⁻¹ at 7 days after the final processing, when it was sprayed for 2-3 times at an interval of 7 days at the dosage of 60 or 90 g (a.i.)·hm⁻² in pakchoi, while it just required 3 days to decline below 0.5 mg·kg⁻¹ for those treated in summer in the same place, regardless of greenhouse and open fields. The final residue concentrations had positive correlation with spraying dosage, but no relationship with spraying number ($P>0.05$). The risk assessments showed that hazard quotients (HQs) of imidaclothiz for different groups consuming pakchoi were far below 1, and the maximum HQ was 0.2196. **【Conclusion】** Imidaclothiz was a kind of easily degradable pesticide, and its degradation rate was significantly higher in summer than winter, as well as higher in open fields than greenhouse. The dietary exposure of imidaclothiz only by pakchoi's consumption was at a relatively low level to the ordinary resident of China. Generally, it's effective to use imidaclothiz as the pest control method for pakchoi, accompanied with recommended dosage (45-60 g (a.i.)·hm⁻²) and appropriate pre-harvest intervals (7 days in winter and 3 days in summer).

Key words: pakchoi; imidaclothiz; residue; greenhouse; open field; risk assessment

0 引言

【研究意义】以吡虫啉为代表的新烟碱类杀虫剂对蚜虫、粉虱、鳞翅目及部分鞘翅目等害虫有较强的触杀和内吸活性,因其高效、广谱、低毒、选择性强、环境相容性良好等优点,已广泛应用于水稻、瓜菜等作物种植过程中的虫害防治,以取代部分毒性较高的有机磷、有机氯、氨基甲酸酯等杀虫剂^[1-2]。但是随着吡虫啉使用范围的扩张及使用频率的逐步增强,抗性问题日益突出,新型药剂的研发生产与安全应用工作已于国际范围内开展。**【前人研究进展】**氯噻啉(Imidaclothiz)是我国自主研发并正式登记的3种新烟碱类杀虫剂之一(另两种为环氧虫啉及吡虫啉)^[3-5],具备新烟碱类农药广谱、低毒等共性的同时具有更强的内吸活性,其活性是啉虫脒、吡虫啉等

一般新烟碱类农药的20倍,并克服了在低温时防效差的缺点,而且由于尚未大范围使用,害虫抗药性较低^[6]。氯噻啉是一种硝基胍噻唑类杀虫剂,主要作用于烟酸乙酰胆碱酯酶受体(nicotinic acetylcholinereceptors, nAChRs),通过与昆虫神经系统中的相应受体竞争性结合对其选择性抑制,从而干扰害虫运动神经系统的信号传递,使其中枢神经正常传导受阻而麻痹死亡^[7-8]。氯噻啉原药对大鼠急性经口LD₅₀为雌性1 620 mg·kg⁻¹,雄性1 470 mg·kg⁻¹,对雌、雄大鼠急性经皮LD₅₀均大于2 000 mg·kg⁻¹,属低毒农药^[9]。江苏省南通江山农药化工股份有限公司已获得氯噻啉原药、10%可湿性粉剂及40%水分散粒剂在国内的登记,主要用于水稻烟飞虱、茶树小绿叶蝉、番茄白粉虱、甘蓝、柑橘树、小麦及烟草蚜虫的防治^[4]。上海市农业委员会蔬菜办公室统计显示,2017年上海市蔬菜总播

种面积 9.47 万 hm^2 , 总上市量 $2.816 \times 10^6 \text{ t}$, 其中绿叶类蔬菜 148.9 万 t, 占比达 52.8%^[10], 且 2019 年 5—7 月上海市郊区蔬菜播种面积排名前二的始终为青菜 (*Brassica chinensis* L.) 及鸡毛菜^[11]。青菜上主要虫害为蚜虫、叶蛾、跳甲、粉虱等^[12-13], 但是尚无直接登记在青菜上可用于防治粉虱的农药。前期药效试验显示 10%氯噻啉可湿性粉剂对青菜烟粉虱防效良好, 药后 7 d 防效为 82.9%—85.7%, 对作物安全。目前已开展氯噻啉残留特性研究的作物主要为烟叶、水稻、萝卜、小麦、柑橘、甘蓝等^[14-18], 其在青菜上的残留特性尚未见报道, 缺乏相应的使用准则 (good agricultural practices, GAP)。噻虫嗪、啉虫脒、氯氟菊酯等农药在大棚及露地青菜及吡蚜酮在大棚及露地芥蓝上的残留试验显示不同生产环境中农药的降解速率存在显著差异^[19-21]。【本研究切入点】由于国内外尚未制定氯噻啉在青菜上的最大残留限量值 (maximum residue limit, MRL), 青菜上氯噻啉残留的安全性研究亦属空白。【拟解决的关键问题】上海地区大棚及露地青菜均有种植, 且四季均可生产。本研究于 2018—2019 年在上海市松江区进行 10%氯噻啉可湿性粉剂在冬季与夏季不同生长季节及露地与大棚不同种植环境下青菜上的残留试验, 并对其膳食摄入风险进行评估, 为明确氯噻啉在青菜上的残留特性, 并为制定氯噻啉在青菜上的安全使用标准提供科学依据。

1 材料与方法

田间试验于 2018 年 11—12 月 (大棚) 及 2019 年 7—8 月 (大棚和露地同时进行) 在上海松江区新浜镇 (37°56'2.29" N, 121°4'4.14" E) 进行, 分别研究冬季与夏季不同生长季节及露地与大棚不同生长环境下氯噻啉在青菜上的最终残留量和消解动态。上海属于典型的亚热带季风性湿润气候, 夏季高温多雨, 冬季低温少雨, 2018 年 11—12 月日气温为 0—23℃, 2019 年 7—8 月日气温为 20—37℃。试验地土壤类型为壤土, 有机质含量为 3.3%, 阳离子代换量为 $19.04 \text{ cmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。各小区栽培条件一致。

1.1 材料与试剂

10%氯噻啉可湿性粉剂购自江苏省南通江山农药化工股份有限公司; 氯噻啉标准品 (纯度 95.0%), 购自德国 Ehrenstorfer 公司 (Dr. Ehrenstorfer GmbH); 甲醇、乙腈 (均为色谱级) 购自上海安谱公司; 甲酸 (优级纯) 购自美国安捷伦公司; 提取盐包 (4 g

MgSO_4 、1 g NaCl、1 g TSCD、0.5 g DHS) 及 SinCHERS 固相萃取柱 (400 mg C18、100 mg GCB、200 mg BIPH、1 400 mg MgSO_4) 购自上海润葱珀; Waters 120 -C18 色谱柱 (美国 Waters 公司)。

1.2 仪器与设备

Triple Quad™ 5500 液相色谱-串联质谱仪 (Waters UPLC+AB 5500); Sorval ST 16R 高速离心机 (美国 Thermo Fisher 公司); EOFO-945205 涡旋仪 (美国 Talboys 公司); 超纯水仪 (英国 ELGA PureLab 公司); 前处理电动工具 (天津安邦键合科技有限公司); 998B 全营养破壁料理机 (欧斯麦电器集团 (香港) 实业有限公司)。

1.3 农药残留田间试验

所用农药为 10%氯噻啉可湿性粉剂 (推荐使用剂量为有效成分 45—60 g (a.i.)· hm^{-2}), 青菜品种均为‘华王’。参照农药残留试验准则要求设置试验小区, 每个处理小区面积为 15 m^2 , 设 3 次重复, 小区间设保护带, 另设 1 个空白对照小区^[22]。在同一生产基地, 于 2018 年冬季大棚及 2019 年夏季大棚和露地青菜上施用同种药剂, 在相同施药浓度、施药次数及同一采收间隔期等条件下进行比对试验。在各试验小区内随机采集正常生长的青菜, 每次每个小区采集 1 kg 以上样本, 并去除腐坏、萎蔫、枯老的茎叶, 采集后匀浆装瓶, 并置于 -20℃ 冰箱中贮存待测。

1.3.1 残留消解动态试验 10%氯噻啉可湿性粉剂以 90 g (a.i.)· hm^{-2} (最高推荐剂量的 1.5 倍) 的剂量施用 1 次, 施药后 0 (2 h)、1、2、3、4、5、7、10、14、21 和 30 d 连续采集青菜样品, 测定青菜中氯噻啉残留量。

1.3.2 最终残留试验 10%氯噻啉可湿性粉剂以低剂量 60 g (a.i.)· hm^{-2} (最高推荐剂量) 和高剂量 90 g (a.i.)· hm^{-2} (最高推荐剂量的 1.5 倍) 两个施药浓度, 分别施药 2 次、3 次, 施药间隔期 7 d。分别于最后一次施药 3、5 和 7 d 后采集青菜样品, 测定青菜中氯噻啉残留量。

1.4 农药残留检测方法

1.4.1 样品前处理提取: 称取 (10±0.05) g 匀浆后的样品置于 50 mL 离心管中, 放入 -20℃ 冰箱预冷 20—30 min。加入 10 mL 乙腈, 手摇快速振荡约 30 s 后加入提取盐包, 手摇快速振荡混匀约 1 min 后于室温下 4 000 r/min 离心 5 min。净化: 将 SinCHERS 固相萃取柱插入离心管中, 以 1 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右的速度缓慢下压使离心管内的上层有机提取液穿过阻水滤片接触到

净化填料，通过净化填料将有机提取液内溶解的杂质吸附后进入到储液槽内，继续下压 SinChERS 柱体至无法下行位置止，取柱内净化后的有机相根据实际情况适当稀释，涡旋混匀后过 0.22 μm 的滤膜，装入进样小瓶中进行 LC-MS/MS 分析。

1.4.2 分析测定条件 色谱条件：Waters 120-C18 色谱柱（100 mm×2.1 mm，1.7 μm）；柱温为 40℃；进样量为 3 μL；梯度洗脱条件如表 1 所示。

质谱条件：电喷雾离子源（electrospray ionization，ESI）；正离子模式；毛细管电压为 5 500 V；雾化气压为 38 psi；碰撞气为氩气；鞘气温度为 500℃；鞘气流速为 50 L·min⁻¹；检测方式为多重反应监测（multiple

reaction monitoring，MRM），氯噻啉的质谱参数如表 2 所示。

表 1 梯度洗脱程序
Table 1 Procedure of gradient elution

时间 Time (min)	流速 Flow velocity (mL·min ⁻¹)	流动相 Mobile phase	
		V 甲醇 Methyl alcohol (%)	V 0.1%甲酸水 0.1% Formic acid in water (%)
0.0	0.35	30	70
1.0	0.35	30	70
2.5	0.35	90	10
3.0	0.35	30	70
4.0	0.35	30	70

表 2 氯噻啉的质谱参数
Table 2 Mass spectrum parameters of imidaclothiz

农药名称 Pesticide	保留时间 Retention time (min)	定量离子对 Quantitative ions (m·z ⁻¹)	定性离子对 Qualitative ion (m·z ⁻¹)	碰撞电压 Collision pressure (V)	碰撞能量 Collision energy (eV)
氯噻啉 Imidaclothiz	2.12	262.2/181.1	262.2/181.1	100	20
			262.2/122.1	100	28

1.5 膳食暴露评估

1.5.1 膳食暴露评估 膳食暴露量主要用来评估计算可能接触的暴露途径及剂量水平，明确实际与预期暴露的剂量水平及可能受危害的敏感人群。应用风险商（hazard quotient，HQ）对青菜中氯噻啉残留量进行风险描述，以氯噻啉每日允许摄入量（acceptable daily intake，ADI）为标准进行评价，通过接触人群的氯噻啉膳食暴露量与氯噻啉每日允许摄入量计算风险商 HQ^[23]，以表征经青菜途径摄入氯噻啉的风险大小，如公式（1）所示。当 HQ<1 时，表示没有风险；当 HQ>1 时，表明有风险，且数值越大，风险也越大。

$$HQ = \frac{EED}{ADI} = \frac{C \times FI}{BW \times ADI} \tag{1}$$

式中，EED（estimated exposure dose）为通过青菜摄入氯噻啉的日估计暴露量（mg·kg⁻¹·bw⁻¹·d⁻¹），ADI 为每日允许摄入量（mg·kg⁻¹·bw⁻¹·d⁻¹），C（residue concentration）为试验中获得的青菜中氯噻啉残留量（mg·kg⁻¹），FI（food intake）为人体每日食物摄入量（kg·d⁻¹），BW（body weight）为居民平均体重（kg）。

1.5.2 风险评估数据来源 （1）青菜中氯噻啉残留量（C）：采用最终残留试验测定数据，本研究中采用试验测得最大残留量。（2）居民体重 BW 及青菜膳

食消费数据（FI）：体重采用国家体育总局发布的《2014 年国民体质监测公报》中不同年龄及性别人群的体重数据^[24]，消费数据由上海地区居民膳食调查计算，采用小白菜的消费数据，详见表 3。膳食调研以整样随机抽样的方法进行抽样，并使用问卷调查进行个人膳食数据搜集，以 24 h 膳食回顾法作为食物摄入量调查方法。调研覆盖上海市徐汇、虹口、青浦、宝山及浦东新区 5 个区共 2 453 人，每人 1 次 1 季度调研 1 次，每个人次样本持续跟踪 4 个季度后，按照 4 个季度的平均值作为最终膳食数据。（3）氯噻啉每日允许摄入量（ADI）：采用 GB 2763-2019 的数据，氯噻啉的 ADI 值为 0.025 mg·kg⁻¹·bw⁻¹·d⁻¹^[25]。

1.6 数据分析

所得数据由 IBM SPSS Statistics 19 软件通过一般线性模型单变量多因素方差分析（General Linear Model-Univariate，GLM-Univariate）进行显著性分析，分析方法为邓肯氏多重范围检验（Duncan’s multiple range tests），显著性水平为 P<0.05。

2 结果

2.1 方法的线性范围、回收率、精密度、检出限及定量限

将 1 mg·L⁻¹ 的氯噻啉标准溶液用空白基质提取液

表 3 不同人群的体重和青菜摄入量

Table 3 Body weight of the subpopulation and dietary intake of pakchoi

人群类别	平均体重	调研人群数量	小白菜日均摄入量	蔬菜日均摄入量
Subpopulation	Body weight (kg)	Number of investigated groups	Daily intake of pakchoi (kg·d ⁻¹)	Daily intake of vegetable (kg·d ⁻¹)
3—6 岁男性 Male age 3-6	19.6	50	0.066	0.266
3—6 岁女性 Female age 3-6	18.7	43	0.061	0.213
7—19 岁男性 Male age 7-19	48.9	365	0.071	0.294
7—19 岁女性 Female age 7-19	43.5	360	0.074	0.299
20—59 岁男性 Male age 20-59	70.3	646	0.074	0.279
20—59 岁女性 Female age 20-59	57.8	722	0.069	0.263
60—69 岁男性 Male age 60-69	67.1	132	0.062	0.252
60—69 岁女性 Female age 60-69	59.5	135	0.063	0.247

稀释配制 1、2.5、10、25 和 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 系列标准溶液。以标准溶液的浓度为横坐标 (x)，相应峰面积的丰度值为纵坐标 (y) 绘制标准曲线，在 1—50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的线性范围内，标准曲线的回归方程为： $y=38196x+32161$ ，线性回归系数 R^2 为 0.9998。

在青菜空白样品中，添加 0.01、0.1 和 1.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 3 个浓度水平的氯噻啉标准溶液，进行添加回收率试验，每个添加浓度重复 5 次，考察方法的精密度。以 3 倍信噪比 (S/N=3) 计算方法的检出限 (limit of detection, LOD)，满足添加回收率范围及相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 的最低添加浓度为定量限 (limit of quantitation, LOQ) [26]，各化合物的添加回收率及定量限、检出限列于表 4。在 0.01—1.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的添加浓度范围内，氯噻啉在青菜中的

添加回收率为 77.2%—87.9%，RSD 为 2.5%—3.0%，可满足检测需求。

2.2 氯噻啉在青菜上的残留消解动态

图 1 显示，以 10%氯噻啉可湿性粉剂 90 $\text{g(a.i)}\cdot\text{hm}^{-2}$ 的施药剂量在青菜上喷雾 1 次，不同种植环境下氯噻啉在青菜上的残留量均随时间延长逐渐降低，且降解趋势符合一级动力学方程 $C_t=C_0e^{-kt}$ (表 5)，式中 C_t 为氯噻啉随时间变化的残留量， t 为施药后天数， k 为消解速率常数，消解半衰期 $T_{1/2}=\ln 2/k$ 。氯噻啉在冬季大棚、夏季大棚及夏季露地的原始沉积量 (药后 2 h 残留量) 平均值分别为 2.322、2.444 和 2.178 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，消解半衰期分别为 4.39、3.27 和 0.58 d，属于易降解农药。整体上，氯噻啉在不同种植季节及种植环境的青菜中原始沉积量无显著差异，冬季青菜

表 4 方法的添加回收率、检出限 (LOD) 及定量限 (LOQ) (n=5)

Table 4 Recovery, limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) (n=5) under different fortified concentrations

添加浓度 Fortified concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率 Recovery rate (%)						相对标准偏差 RSD (%)	检出限 LOD ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	定量限 LOQ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
	1	2	3	4	5	平均值 Mean			
0.01	84.0	86.8	80.0	86.8	82.0	83.9	3.0	0.0002	0.01
0.10	82.9	81.2	83.5	80.2	77.2	81.0	2.5		
1.00	87.9	86.0	82.2	82.3	82.8	84.2	2.6		

表 5 氯噻啉在青菜中残留消解动态回归方程及相关参数

Table 5 Regression equation and relevant parameters of degradation dynamics of imidaclothiz in pakchoi

试验条件	消解动态方程	相关系数	半衰期
Experimental condition	Linear equation of degradation dynamics	R^2	$T_{1/2}$ (d)
大棚/冬 Greenhouse in winter	$C=0.8476e^{-0.158t}$	0.8504	4.39
大棚/夏 Greenhouse in summer	$C=1.6558e^{-0.212t}$	0.9739	3.27
露地/夏 Open fields in summer	$C=4.3069e^{-1.197t}$	0.9553	0.58

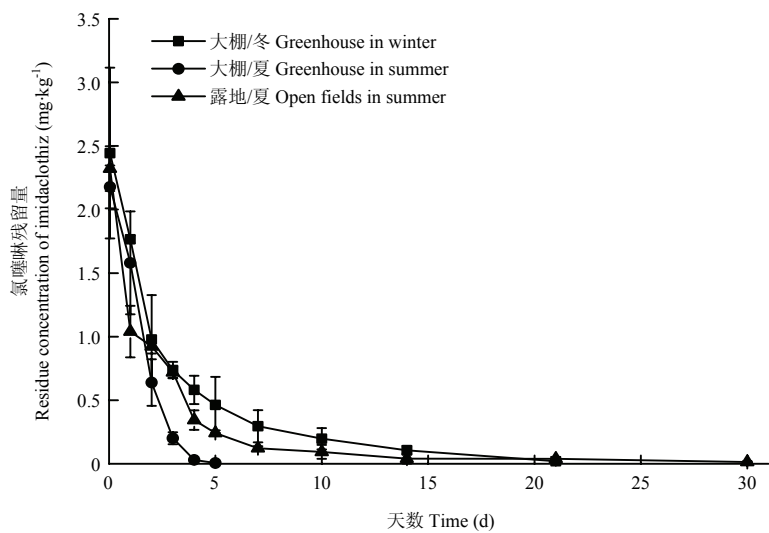


图 1 不同种植环境下氯噻啉在青菜中的残留消解动态曲线

Fig. 1 Residue dynamics of imidaclothiz in pakchoi under different planting environments

中氯噻啉半衰期长于夏季，大棚青菜中氯噻啉半衰期长于露地。通过 SPSS 软件对残留数据进行 GLM 多因素方差分析 ($P<0.05$)，主体间效应检验结果显示消解时间及种植条件的 P 值均小于 0.05，表明二者对氯噻啉在青菜上的消解残留均有显著影响。种植条件的两两比较结果也显示冬季、夏季氯噻啉的消解残留量有显著差异，露地氯噻啉消解速率显著高于大棚。但因采样及样品前处理允许误差，导致部分结果存在一定偏差 (表 6)。

2.3 氯噻啉在青菜中最终残留量

末次施药 3 d 后，冬季大棚、夏季大棚及夏季露地青菜中氯噻啉的最大残留量分别为 1.633、0.283 和 0.269 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (每个试验水平取 3 个平行小区的最大

值，下同)；末次施药 5 d 后，冬季大棚、夏季大棚及夏季露地青菜中氯噻啉的最大残留量分别为 1.110、0.214 和 0.120 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；末次施药 7 d 后，冬季大棚、夏季大棚及夏季露地青菜中氯噻啉的最大残留量分别为 0.739、0.153 和 0.035 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 7)。主体间效应 hb 检验结果显示种植条件、施药浓度及采收间隔期均对氯噻啉的最终残留量有显著影响，施药次数无显著影响 (表 8)。两年的残留试验数据表明，残留量与施药浓度基本成正相关，即随着氯噻啉施药浓度的增加残留量上升，而随采收间隔的延长而残留量逐渐降低，与施药次数无相关性。冬季氯噻啉的最终残留量显著高于夏季，大棚显著高于露地，与消解动态规律相符。

表 6 影响动态残留的主体间效应检验结果

源	III 型平方和	自由度	均方	F 检验	显著性
Source	Type III sum of square	df	Mean square	F	Significance
校正模型 Corrected model	49.36 ^a	12	4.113	95.21	0.000
截距 Intercept	29.83	1	29.83	690.4	0.000
种植条件 Plant conditions	1.196	2	0.5980	13.84	0.000
时间 Time	48.16	10	4.816	111.5	0.000
误差 Error	3.716	86	0.0430		
总计 Total	82.90	99			
校正的总计 Corrected total	53.08	98			

^a: $R^2=0.930$ (调整 $R^2=0.920$) ^a: $R^2=0.930$ (Adjusted $R^2=0.920$)

表 7 氯噻啉在青菜中的最终残留量

Table 7 Final residue of imidaclothiz in pakchoi

施药剂量 Application concentration (g (a.i.)·hm ⁻²)	施药次数 Application no.	采收距末次施药间隔时间 Days after the last treatment (d)	氯噻啉残留量 Residue (mg·kg ⁻¹)		
			大棚（冬季） Greenhouse in winter	大棚（夏季） Greenhouse in summer	露地（夏季） Open fields in summer
60	2	3	0.849±0.293	0.188±0.042	0.203±0.073
		5	0.416±0.101	0.082±0.028	0.050±0.016
		7	0.276±0.056	0.046±0.006	0.011±0.002
	3	3	0.621±0.188	0.166±0.039	0.199±0.064
		5	0.468±0.076	0.087±0.025	0.045±0.012
		7	0.206±0.040	0.046±0.002	0.026±0.009
	2	3	1.166±0.352	0.248±0.035	0.246±0.043
		5	0.893±0.439	0.147±0.060	0.084±0.013
		7	0.476±0.149	0.112±0.004	0.027±0.002
90	3	3	1.103±0.467	0.226±0.036	0.264±0.017
		5	0.824±0.254	0.128±0.034	0.084±0.032
		7	0.489±0.227	0.113±0.041	0.024±0.006

表 8 影响氯噻啉最终残留的主体间效应检验结果

Table 8 Tests of between- subject effects for degradation dynamics of imidaclothiz

源 Source	III 型平方和 Type III sum of square	自由度 df	均方 Mean square	F 检验 F	显著性 Significance
校正模型 Corrected model	12.19 ^a	6	2.031	87.23	0.000
截距 Intercept	11.69	1	11.69	502.2	0.000
种植条件 Plant conditions	9.566	2	4.783	205.4	0.000
施药浓度 Spraying dosage	0.480	1	0.480	20.60	0.000
施药次数 Spraying number	0.00001	1	0.00001	0.000	0.983
采收间隔期 Pre-harvest interval	2.141	2	1.070	45.98	0.000
误差 Error	2.352	101	0.023		
总计 Total	26.23	108			
校正的总计 Corrected total	14.54	107			

^a: $R^2=0.838$ （调整 $R^2=0.829$ ）^a: $R^2=0.838$ (Adjusted $R^2=0.829$)

2.4 膳食摄入风险评估

膳食评估结果显示青菜中氯噻啉残留对 8 类人群的风险商（HQ）均远小于 1，未成年人群风险相对高于成年人群，慢性摄入风险均可接受（表 9）。

3 讨论

3.1 不同种植条件下氯噻啉在青菜上的残留特性分析

影响农药在环境中降解行为的主导因素为光、热等物理化学因素及土壤中微生物、植物等生物因素，对于同种作物，在土壤环境相似的情况下，水解、光解等物化因素是引起农药在环境中消解效率差异的主要因素^[27]。氯噻啉光解的发生途径主要有两个，一是

在咪唑烷上发生光氧化生成羰基后脱去硝基，二是直接脱去硝基后将咪唑烷上所带的 C=N 氧化为 C=O，光解作用符合一级动力学反应规律，其在太阳光下纯净水中的光解半衰期为 6.71 h，具有中等的光降解特性^[17]。有研究显示温度的升高可促进氯噻啉的降解^[26]，可以推断夏季的高温及强光照是其降解速率高于冬季的主要原因。露地环境由于开阔无遮拦具有更强的直射光照，空气流动性更强，且夏季雨水较多，较易受天气状况干扰，因此，相对于封闭的大棚种植环境，氯噻啉在露地环境下降解速率更高，与青菜上噻虫嗪、啉虫脒等其他新烟碱类农药在大棚与露地环境中的降解趋势相符^[19]。

表 9 青菜生长期使用氯噻啉的膳食暴露量和风险商
Table 9 Dietary exposure and hazard quotient of imidaclothiz in pakchoi

人群类别 Subpopulation	估计暴露量 EED (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)			风险商 RQ		
	3 d	5 d	7 d	3 d	5 d	7 d
3—6 岁男性 Male age 3-6	0.0055	0.0037	0.0025	0.2196	0.1492	0.0994
3—6 岁女性 Female age 3-6	0.0053	0.0036	0.0024	0.2139	0.1454	0.0968
7—19 岁男性 Male age 7-19	0.0024	0.0016	0.0011	0.0944	0.0642	0.0427
7—19 岁女性 Female age 7-19	0.0028	0.0019	0.0013	0.1111	0.0755	0.0503
20—59 岁男性 Male age 20-59	0.0017	0.0012	0.0008	0.0683	0.0464	0.0309
20—59 岁女性 Female age 20-59	0.0019	0.0013	0.0009	0.0777	0.0528	0.0352
60—69 岁男性 Male age 60-69	0.0015	0.0010	0.0007	0.0603	0.0410	0.0273
60—69 岁女性 Female age 60-69	0.0017	0.0012	0.0008	0.0696	0.0473	0.0315

3.2 良好农业实践（GAP）选择

农药使用中的 GAP 包括农药的使用剂量、施药方法、施用次数及安全间隔期(pre-harvest interval, PHI), PHI 指作物采收距最后一次施药所需要的间隔时间, 是作物最后一次施药后到残留量降至最大残留限量值(maximum residue limit, MRL)以内所需要的最短间隔时间^[28-29]。GB2763-2019 尚未制定青菜上氯噻啉的 MRL, 较为相关的是氯噻啉在结球甘蓝上的临时 MRL 值为 0.5 mg·kg⁻¹^[25]。以 10%氯噻啉可湿性粉剂的最大推荐剂量或 1.5 倍推荐剂量为施药剂量在青菜上喷雾 2—3 次, 冬季大棚、夏季露地及大棚内青菜上氯噻啉最终残留量均低于 0.5 mg·kg⁻¹。前期药效试验显示 10%氯噻啉可湿性粉剂对青菜烟粉虱药后 7 d 防效为 82.9%—85.7%, 间隔 7 d 施药满足残效期需求。青菜生长周期较短, 夏季播种后 35 d 可采收, 冬季稍长, 烟粉虱具有较强的趋嫩性特征, 幼苗 2—3 片真叶时即可能发生虫害^[30-31]。

3.3 风险评估不确定性分析

风险评估具有一定不确定性, 在本研究中主要体现在 4 个方面: 一是未进行急性膳食摄入评估, 由于 FAO/WHO 农药残留联席会议(Joint Meeting of Pesticide Residues, JMPR)数据库尚未收录氯噻啉相关信息^[32], 目前未查询到氯噻啉的急性参考剂量(acute reference dose, ARfD)以及是否需要制定 ARfD, 尚无法进行急性膳食摄入风险评估; 二是氯噻啉残留量数据采用最大残留量, 远高于平均残留量, 且未考虑清洗、烹调等加工因子, 计算所得风险商偏高; 三是未考虑氯噻啉代谢物的安全性, 由于氯噻啉代谢产物较多, 标准品不易购得, 且代谢产物的毒性、结构等研究仍不够深入, 可能存在一定未知风险; 四是本研

究仅以青菜为单一的氯噻啉暴露途径, 而居民日常还会通过摄入其他蔬果、谷物等多种途径接触氯噻啉, 对居民整体的氯噻啉暴露风险评估仍存在一定局限性。后续可深入研究加工因子、平均残留量、代谢物、全膳食摄入途径等不确定性因素, 制定更为精准的安全使用准则。

4 结论

不同种植环境下, 10%氯噻啉可湿性粉剂在青菜上的残留量均随时间延长逐渐降低, 且降解趋势符合一级动力学方程。整体上, 在其他种植条件相同的情况下, 夏季青菜中氯噻啉消解速率高于冬季, 露地青菜中氯噻啉消解速率高于大棚, 消解时间、种植条件及施药浓度均对氯噻啉在青菜上的消解残留有显著影响, 与施药次数(施药间隔 7 d)无显著相关性。

中国普通居民由青菜摄入氯噻啉的风险较低, 未成年人群风险相对高于成年人群, 慢性摄入风险均可接受。根据最终残留试验结果及参考 MRL 值, 使用 10%氯噻啉可湿性粉剂防治青菜上的烟粉虱, 用药剂量为 45—60 g(a.i)·hm⁻², 间隔 7 d 施药, 最多可施用 3 次, 冬季安全间隔期 7 d, 夏季安全间隔期 3 d。

References

[1] 李敏, 赵会君, 屈欢, 雷茜. 新烟碱类杀虫剂潜在环境风险及光降解行为研究进展. 农药, 2019, 58(3): 170-173.
LI M, ZHAO H J, QU H, LEI Q. Research progress on potential environmental risks and photodegradation of neonicotinoids insecticides. Agrochemicals, 2019, 58(3): 170-173. (in Chinese)
[2] DAI Y J, JI W W, CHEN T, ZHANG W J, LIU Z H, GE F, YUAN S D

- Metabolism of the neonicotinoid insecticides acetamiprid and thiacloprid by the yeast *rhodotorulamucilaginosa* strain IM-2. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(4): 2419-2425.
- [3] 陈燕玲. 中国自主创制的农药品种及登记情况. 现代农药, 2017, 16(3): 1-9.
- CHEN Y L. China's innovative pesticides and their registration. *Modern Agrochemicals*, 2017, 16(3): 1-9. (in Chinese)
- [4] 中国农药信息网. 行业数据. (2019.11.25) [2019.11.25] <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>.
- China Pesticides Information Network. Industry Data. (2019.11.25) [2019.11.25] <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>. (in Chinese)
- [5] LI J Y, ZHANG S F, WU C C, LI C, WANG H Y, WANG W, LI Z, YE Q F. Stereoselective degradation and transformation products of a novel chiral insecticide, paichongding, in flooded paddy soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(40): 7423-7430.
- [6] 肖昱. 茶树叶片农药残留代谢平台优化及氯噻啉降解的初步研究[D]. 合肥: 安徽农业科学院, 2015.
- XIAO Y. Optimize of the platform for pesticide residues on tea leaves and preliminary research on degradation of imidaclothiz [D]. Hefei: Anhui Academy of Agricultural Sciences, 2015. (in Chinese)
- [7] SIMON-DELSON N, AMARAL-ROGERS V, BELZUNCES L P, BONMATIN J M, CHAGNON M, DOWNS C, FURLAN L, GIBBONS D W, GIORIO C, GIROLAMI V, GOULSON D, KREUTZWEISER D P, KRUPKE C H, LIESS M, LONG E, MCFIELD M, MINEAU P, MITCHELL E, MORRISSEY C, NOOME D, PISA L, SETTELE J, STARK J, TAPPARO A, VAN DYCK H, VAN PRAAGH J, VAN DER SLUIJS J, WHITEHORN P, WIEMERS M. Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): Trends, uses, mode of action and metabolites. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(1): 5-34.
- [8] GIORIO C, SAFER A, SÁNCHEZ-BAYO F, TAPPARO A, LENTOLA A, GIROLAMI V, LEXMOND W B, BONMATIN J M. An update of the Worldwide Integrated Assessment (WIA) on systemic insecticides. Part 1: New molecules, metabolism, fate, and transport. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017. doi:10.1007/S11356-017-0394-3.
- [9] 戴宝江. 新颖杀虫剂—氯噻啉. 世界农药, 2005(6): 46-47.
- DAI B J. A new insecticide-imidaclothiz. *World Pesticides*, 2005(6): 46-47. (in Chinese)
- [10] 孙占刚. 上海新型蔬菜营销模式的调研与发展对策. 中国蔬菜, 2018(11): 12-17.
- SUN Z G. Investigation and development strategies of the novel marketing model for vegetables in Shanghai. *China Vegetables*, 2018(11): 12-17. (in Chinese)
- [11] 上海蔬菜食用菌协会. 上海地产蔬菜 2019 年 7 月产销月报. (2019.7.31) [2019.9.4] <https://www.shsjx.org/10622>.
- Vegetables and Edible Fungi Society of Shanghai. CBU-Autostats of local vegetables in shanghai in July 2019. (2019.7.31) [2019.9.4] <https://www.shsjx.org/10622>. (in Chinese)
- [12] 王敏权. 夏季青菜栽培与病虫害防治技术. 上海蔬菜, 2017(2): 23-24.
- WANG M Q. Techniques of cultivation and insect control for *Brassica chinensis* growing in summer. *Shanghai Vegetables*, 2017(2): 23-24. (in Chinese)
- [13] 杜颖. 叶菜类蔬菜主要病虫害防治技术. 现代农业科技, 2017(6): 140-142.
- DU Y. Techniques of pest control for leaf vegetable. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2017(6): 140-142. (in Chinese)
- [14] 李义强, 曹爱华, 任广伟, 孙惠青, 徐金丽, 郑晓, 徐光军, 周显升, 龚道新. 氯噻啉对烟蚜的防治效果和烟叶中农药残留规律研究. 中国烟草学报, 2010, 16(4): 63-66.
- LI Y Q, CAO A H, REN G W, SUN H Q, XU J L, ZHENG X, XU G J, ZHOU X S, GONG D X. The control effect of imidaclothiz against *Myzus persicae* and its residue in tobacco leaf. *Acta Tabacaria Sinica*, 2010, 16(4): 63-66. (in Chinese)
- [15] 贺敏, 贾春虹, 朱晓丹, 赵尔成, 陈莉, 余平中. 40%氯噻啉水分散粒剂在稻田环境中的残留动态. 农药, 2010, 49(1): 50-52.
- HE M, JIA C H, ZHU X D, ZHAO E C, CHEN L, YU P Z. Residue dynamics of imidaclothiz 40% WG in rice. *Agrochemicals*, 2010, 49(1): 50-52. (in Chinese)
- [16] 徐燕, 徐茜, 余鸿燕. 10%氯噻啉可湿性粉剂防治萝卜蚜虫田间药效试验. 广西农业科学, 2007(3): 282-284.
- XU Y, XU Q, YU H Y. Effect of 10% imidaclothiz WP on controlling radish aphid in field trial. *Guangxi Agricultural Sciences*, 2007(3): 282-284. (in Chinese)
- [17] 吴明. 新烟碱类杀虫剂氯噻啉环境行为研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- WU M. Study on nicotinoid imidaclothiz's behaviors in environments [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2010. (in Chinese)
- [18] WU M, CAI J G, YAO J Y, DAI B J, LU Y T. Study of imidaclothiz residues in cabbage and soil by HPLC with UV detection. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2010, 84(3): 289-293.
- [19] 黄兰淇, 马琳, 占绣萍, 陈建波, 赵莉. 露地和大棚条件下噻虫嗪和啉虫脒在青菜中的残留及消解动态. 农药, 2018, 57(1): 42-45.
- HUANG L Q, MA L, ZHAN X P, CHEN J B, ZHAO L. Residue and

- decline study of thiamethoxam and acetamiprid in pakchoi under open field and greenhouse conditions. *Agrochemicals*, 2018, 57(1): 42-45. (in Chinese)
- [20] 刘腾飞, 杨代凤, 钱辉, 陆皓茜, 董明辉. 氯氰菊酯在露地和大棚小白菜上的残留动态研究. *中国农学通报*, 2015, 31(11): 200-204.
- LIU T F, YANG D F, QIAN H, LU H Q, DONG M H. Residue dynamics of cypermethrin in pakchoi under open field and greenhouse conditions. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2015, 31(11): 200-204. (in Chinese)
- [21] 郑坤明, 陈劲星, 陈冬花, 林瑶, 张钰萍, 苏建峰, 胡德禹. 吡蚜酮在大棚和露地芥蓝上的残留消解动态. *农药*, 2019, 58(8): 598-600.
- ZHENG K M, CHEN J X, CHEN D H, LIN Y, ZHANG Y P, SU J F, HU D Y. Residue and dissipation of pymetrozine in Chinese kale under open field and greenhouse conditions. *Agrochemicals*, 2019, 58(8): 598-600. (in Chinese)
- [22] NY/T 788-2004: 农药残留试验准则. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- NY/T 788- 2004: Guideline on pesticide residue trials. Beijing: China Standards Press, 2004. (in Chinese)
- [23] 钱永忠, 李耘. 农产品质量安全风险评估-原理、方法和应用. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- QIAN Y Z, LI Y. *Risk Assessment for Quality And safety of Agro-Foods: Principles, Methodologies and Applications*. Beijing: Standards Press of China, 2007. (in Chinese)
- [24] 国家体育总局. 2014 年国民体质监测公报. (2015.11.25) [2019.9.4] <http://www.sport.gov.cn/n315/n329/c216784/content.html>.
- General Administration of Sport of China. Bulletin of fitness and health monitoring of Chinese citizen in 2014. (2015.11.25) [2019.9.4] <http://www.sport.gov.cn/n315/n329/c216784/content.html>. (in Chinese)
- [25] GB2763-2019: 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量. 北京: 中国农业出版社, 2019.
- GB2763-2019. National food safety standard- Maximum residue limits for pesticides in food. Beijing: China Standards Press, 2019. (in Chinese)
- [26] EU SANTE/11945/2015. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. Directorate- General for Health and Food Safety, European Union, 2015.
- [27] 马畅. 土壤和水环境中氯噻啉的降解行为和降解产物研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019.
- MA C. The degradation behaviors and products of imidaclothiz in soil and water [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2019. (in Chinese)
- [28] 宋稳成, 龚勇. 农药安全间隔期及其管理研究. *农产品质量与安全*, 2013(5): 5-8.
- SONG W C, GONG Y. Research and management of pre-harvest interval of pesticides. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2013(5): 5-8. (in Chinese)
- [29] 韩丽君, 潘灿平, 钱传范. 最高残留限量和安全间隔期的计算方法(欧盟). *世界农药*, 2005(3): 37-41, 36.
- HAN L J, PAN C P, QIAN C F. Calculation method of maximum residue limit and pre-harvest interval (European Union). *World Pesticides*, 2005(3): 37-41, 36. (in Chinese)
- [30] 孔令娟, 张峻, 陈珏, 周晓晨, 张瑞明, 李恒松. 上海地区耐热青菜的生产和优势品种推荐. *长江蔬菜*, 2017(23): 15-17.
- KONG L J, ZHANG J, CHEN Y, ZHOU X C, ZHANG R M, LI H S. Production and recommendation of dominant variety for heat resistant pakchoi in Shanghai. *Changjiang Vegetables*, 2017(23): 15-17. (in Chinese)
- [31] 冯正娣, 林付根, 蔡长庚. Q 型烟粉虱在叶类蔬菜上的发生特点与防治技术. *安徽农学通报*, 2008, 14(19): 179-181.
- FENG Z D, LIN F G, CAI C G. Occurrence characters and control technology of bemisia tabaci (Q) in leaf vegetables. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2008, 14(19): 179-181. (in Chinese)
- [32] Joint Meeting of Pesticide Residues. Inventory of evaluations performed by the Joint Meeting on Pesticide Residues (JMPR). (2019.11.25) [2019.11.25] <http://apps.who.int/pesticide-residues-jmpr-database/Home/Range/G-I>.

(责任编辑 赵伶俐)