

玉米中莠灭净的残留特征、储藏稳定性及膳食暴露风险评估

郭靖立^{1,2}, 刘子琪^{1,2}, 张明浩², 廖先骏³, 李薇¹, 程有普², 陈增龙^{1*}

(¹中国科学院动物研究所 农业虫害鼠害综合治理研究国家重点实验室 北京 100101

²天津农学院园艺园林学院 天津 300384

³农业农村部农药检定所 北京 100125)

摘要 为阐明莠灭净在玉米生长周期内的残留特征,并全面评估其对我国居民的长期膳食风险,建立了莠灭净在玉米、玉米秆、鲜食玉米和鲜食玉米秆基质中的痕量分析方法。样本经乙腈提取,分散固相萃取净化,气相色谱-质谱检测,平均回收率及相对标准偏差分别为 82.0%~108.0%和 1.3%~14.4%,定量限达 0.001 mg/kg。在-20℃避光条件下,莠灭净在玉米、玉米秆、鲜食玉米和鲜食玉米秆基质中稳定储藏 280 d,平均降解率为-1.3%~18.9%。莠灭净在玉米秸秆和鲜食玉米秸秆中的残留水平显著高于玉米和鲜食玉米($P<0.05$),4种玉米产品中莠灭净的残留中值(STMRs)和残留最大值(HRs)分别为 0.003~0.066 mg/kg 和 0.009~0.254 mg/kg。莠灭净在登记作物(玉米、甘蔗和菠萝)中的慢性膳食风险(ADI%)为 0.09%~1.18%,其中城镇地区显著高于乡村地区,女性居民显著高于男性居民,2~6岁儿童群体的暴露风险最大(ADI%,0.83%~1.18%)。虽然莠灭净对我国膳食消费者风险可接受,但是考虑其在生态环境介质中的持久特征,需关注生物累积导致的风险放大,特别是儿童群体。同时,警惕玉米秸秆在饲用或农用时的高潜在暴露风险。

关键词 莠灭净; 玉米产品; 环境行为; 风险评估; 储藏稳定性

文章编号 1009-7848(2023)03-0318-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.03.033

“十四五”时期,我国首次把实施粮食安全战略纳入五年规划,将以保障粮食安全为底线,推进优质粮食工程,其中,玉米作为三大主粮作物之一,备受关注。国家统计局发布,2021年我国玉米播种面积 43 324.24 km²,总产量 27 255.06 万 t,是全球第二大玉米生产国^[1]。我国玉米主要种植在山西、山东、河南、浙江等地,是食品饲料、医疗卫生、轻工化工等领域不可或缺的原材料,富含维生素、钙、谷胱甘肽等营养成分,其副产品秸秆也是全球农牧、水产、养殖业等的重要饲料来源。玉米栽培周期中,一年生杂草(如稗草、狗尾草等)危害严重,可使玉米减产 16.4%^[2],对其防、除仍离不开化学农药,特别是三氮苯类除草剂。其中,莠灭净(ametryn,图 1)作为该类除草剂的代表品种,国际理论与应用化学联合会(IUPAC)将其命名为 *N*-2-乙氨基-*N*-4-异丙氨基-6-甲硫基-1,3,5-三嗪。它被作物吸收后向上传导至顶端分生组织,抑

制光合作用的电子传递,进而发挥除草作用。莠灭净的熔点 86.7℃,沸点 337℃,水中溶解度 200 mg/L,正辛醇-水分配系数 2.63 (pH7,20℃)^[3]。在标准大气压下的饱和蒸气压 0.365 mPa,挥发性较低。莠灭净对藻类高毒,72 h 致死中质量浓度(EC₅₀)为 0.0036 mg/L;对哺乳动物、蚯蚓、鱼类及水生甲壳类生物具有中等毒性^[3]。莠灭净在水体和土壤中降解半衰期(DT₅₀)高达 37~60 d,伴随使用量增加,靶标杂草的抗药性亦随之产生^[4]。这一系列负面效应导致其在部分国家被重新登记,要求完善风险规避措施;我国也明确要求 A 级绿色食品生产中禁止使用莠灭净^[5]。基于莠灭净在我国玉米产品中的残留情况,开展对膳食消费者的暴露风险评估十分必要,有利于实际农业生产过程中莠灭净的合理使用,为我国人民健康风险管理提供科学依据。

目前,莠灭净在我国的登记作物包括玉米、甘蔗、菠萝和苹果,登记剂型有可湿性粉剂(WP)、水分散粒剂(WG)和悬浮剂(SC),同时可与 2 甲 4 氯钠、乙氧氟草醚和溴苯腈等进行复配^[6]。美国和日本规定莠灭净在玉米、甘蔗、菠萝中的最大残留限量(MRL)均为 0.05 mg/kg;澳大利亚制定了在甘

收稿日期: 2022-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(31801771)

第一作者: 郭靖立,女,硕士生

通信作者: 陈增龙 E-mail: chenzenlong@ioz.ac.cn

蔗、菠萝和苹果中的 MRLs 为 0.05~0.1 mg/kg;我国也分别实施了在甘蔗和菠萝上的 MRL 为 0.05 mg/kg 和 0.2 mg/kg,然而,尚未制定玉米上的限量标准。国内外对于莠灭净的研究集中在分析方法^[7-12]和环境行为^[13-14]等方面。有研究通过液相色谱法^[7]、气相色谱法^[8-10]、液相色谱-串联质谱法^[11]和气相色谱-质谱法^[12]建立了多种基质中莠灭净的分析方法,而在不同玉米产品中的分析方法尚未开展。还有研究指出莠灭净在甘蔗和土壤中的降解半衰期较长,分别为 32.7~90 d 和 22.6~29.4 d^[10,12];而在蔗叶中降解相对较快,半衰期为 2.9 d。研究还发现莠灭净在刺参中的检出率呈先降低后升高再降低的趋势,总检出率为 8.77%,最高检出量为 0.692 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[15]。此外,有研究采用危害残留物的风险系数与食品安全状态指数评估莠灭净的暴露风险,指出其在刺参中的风险系数为 0.2,直观反映一定时间内的风险程度^[15]。

综上,本研究通过气相色谱-质谱法(GC-MS),建立莠灭净在玉米、玉米秆、鲜食玉米和鲜食玉米秆中的快速分析方法,为后续环境行为研究提供方法学基础。为确保试验数据的可靠性,防止储藏期间因农药降解而影响样本检测结果,对比分析其从田间采集到样本检测期间的降解率差异。基于我国玉米主产区与典型栽培品种,探究莠灭净在玉米生长周期内的发生、消解与残留水平。结合莠灭净的毒理学数据,系统评估其对我国膳食消费者的长期风险,明确其不同玉米产品中的暴露风险差异。本研究旨在为玉米作物中莠灭净的痕量追踪提供技术支撑,为环境特征解析和限量标准制定提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

莠灭净标准品(纯度 98.07%)、内标物环氧七氯标准品(纯度 99.4%),德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 提供;80%莠灭净 WP(登记证号 PD20085961),侨昌现代农业公司。色谱纯乙腈和正己烷,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;无水硫酸镁(MgSO_4)和氯化钠(NaCl),分析纯试剂,国药试剂公司;十八烷基硅烷键合硅胶(C18,40~60 μm)、乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA,40~60 μm)和石

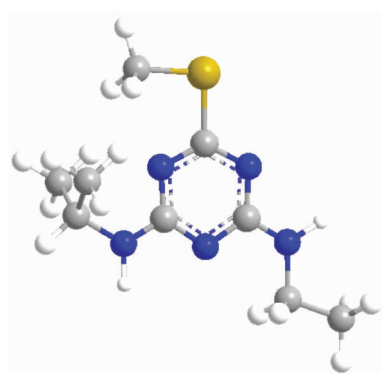


图 1 莠灭净的三维分子结构

Fig.1 Three-dimensional molecular structure of ametryn

墨化炭黑(GCB,40~120 μm),美国 Agela Technologies 公司。

1.2 仪器与设备

安捷伦气相色谱-质谱仪,配备 7890A 型气谱,7683B 型进样塔以及 5977A 型质谱;CS-700 高速多功能粉碎机,天津市美隆制药机械有限公司;R8 台式切割搅拌机,法国乐伯特公司;CK-2000 高通量组织研磨仪,北京托摩根生物科技有限公司;低速离心机(FC-5706 型)和 SPS202F 天平($d=0.01$),美国奥豪斯;高速离心机(PICO 17),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;天平(AL204-1C, $d=0.0001$),梅特勒-托利多公司;Master-S30UV 超纯水系统,上海和泰仪器公司。

1.3 田间试验

选取我国 6 个典型玉米主产区(表 1),每个试验地设计 9 个试验小区,分别为高浓度和低浓度处理小区以及对照小区,每小区面积 30 m^2 ,区间设 1 m 缓冲带。低浓度处理小区施药剂量为 2 700 g/hm^2 (有效成分用量 2 160 $\text{g a.i}/\text{hm}^2$),高浓度处理小区施药剂量为 4 050 g/hm^2 (有效成分用量 3 240 $\text{g a.i}/\text{hm}^2$)。于玉米播后苗前土壤喷雾施药 1 次。

样品采集通过随机法多点采样,小区边行和行端 0.5 m 内不采样。每次在试验小区内采集 6~12 个鲜食玉米或玉米,确保除去苞叶及花丝后的部分至少 2 kg。同样方式采集 6~8 株包括茎秆和叶片的玉米植株。冷冻状态下将采集的田间样本运至实验室进行预处理,将带轴的鲜食玉米切成 1 cm,四分法分取 150 g 两份。将玉米脱粒后混匀,

表1 田间试验信息及相关生态气候因子

Table 1 Field trial information and associated ecoclimate factors

| 试验编号 | 试验地点 | 试验时间 | 作物品种 | 气候因子 | 土壤属性 |
|------|------------------|----------------------|----------|---|--------------------------|
| #1 | 山西省运城市华峰乡丰村 | 2019.7.7-2019.10.22 | 大丰 26 号 | 暖温带半干旱、半湿润季风型大陆性气候, 年均降水量 630 mm, 年平均气温 13.2 °C | 褐土, pH 7.2, 有机质含量 2.0% |
| #2 | 北京市昌平区绵山村崔村镇 | 2019.7.4-2019.10.14 | 京科糯 120 | 暖温带大陆性季风气候, 年均降水量 550.3 mm, 年平均气温为 11.8 °C | 壤土, pH 6.1, 有机质含量 1.76% |
| #3 | 山东省济南市济阳区崔寨街道王河村 | 2019.7.9-2019.10.15 | 金玉 698 | 温带大陆季风气候, 年均降水量 600~700 mm, 年平均气温 13.8 °C | 壤土, pH 7.1, 有机质含量 1.05% |
| #4 | 河南省济源市轵城镇张金村 | 2019.7.8-2019.10.8 | 先云 335 | 大陆性暖温带季风性气候, 年均降雨量 567.9 mm, 年平均气温 14.5 °C | 褐土, pH 7.2, 有机质含量 2.3% |
| #5 | 浙江省杭州市建德市钦堂乡钦堂村 | 2019.7.16-2019.10.19 | 苏玉六号 | 亚热带季风气候, 年均降雨量在 980~2 000 mm, 年平均气温 15~18 °C | 粘土, pH 5.90, 有机质含量 29.5% |
| #6 | 湖南省长沙市春华镇 | 2019.8.6-2019.11.24 | 京科糯 2000 | 亚热带季风气候, 年均降水量 1 200~1 400 mm, 年平均气温 23 °C | 粘土, pH 5.4, 有机质含量 2.7% |

同样采用四分法取 150 g 两份。玉米植株用小锄刀切成 1 cm 的小段, 混匀后分取 150 g 两份, 于 -20 °C 避光保存。

1.4 室内试验

1.4.1 储藏稳定性样本制备 按照植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则 (NY/T 3094) 进行 4 种玉米基质中储藏稳定性样本制备^[6]。田间空白玉米样品用粉碎机在冷冻状态下粉碎, 空白鲜食玉米、玉米秆和鲜食玉米秆用台式切割搅拌机均质。分别称取 (5 ± 0.05) g 于 50 mL PTFE 离心管中, 添加 0.1 mg/kg 莠灭净标准工作液, 涡旋混匀后置于 -20 °C 避光储藏, 每种基质制备 16 个重复样本, 分别于 0, 28, 56, 154, 280 d 取样分析。

1.4.2 样本提取与净化 准确称取 (5 ± 0.05) g 样品于离心管中, 在玉米和鲜食玉米中加入 5 mL 超纯水, 在玉米秆和鲜食玉米秆中加入 10 mL 超纯水, 分别加入 10 mL 乙腈振荡 5 min, 再加入 6 g NaCl 混匀后离心 5 min, 取 1.5 mL 上清液待净化。玉米和鲜食玉米上清液采用 50 mg C18、20 mg

GCB 和 150 mg 无水 MgSO₄ 净化, 玉米秆和鲜食玉米秆上清液用 50 mg C18、50 mg GCB、50 mg PSA 和 150 mg 无水 MgSO₄ 净化, 涡旋 1 min, 重复离心 5 min。取 1 mL 上清液, 氮吹干后加入等体积色谱纯正己烷复溶, 逐一加入 35 mg/L 环氧七氯内标液 40 μL, 混匀后 GC-MS 检测。

1.4.3 色谱与质谱条件 采用安捷伦 DB-17MS 色谱柱 (规格 30 m×0.25 mm×0.25 μm), 在 120 °C 保持 1 min, 以 30 °C/min 升至 275 °C 保持 5 min。离子源温度 230 °C, 电子轰击离子源电压 70 eV; 接口温度 280 °C, 进样口温度 290 °C, 载气为高纯氦气 (纯度 99.9%), 不分流进样, 流速 1.2 mL/min, 进样量 2 μL。根据莠灭净的信号响应与基质干扰情况, 在玉米、鲜食玉米基质中选择 *m/e* 212 作为定量离子, *m/e* 227 和 185 作为定性离子; 在玉米秆和鲜食玉米秆基质中选择 *m/e* 227 作为定量离子, *m/e* 212 和 185 作为定性离子, 目标峰的保留时间为 6.2 min。环氧七氯的定量离子为 *m/e* 353, 定性离子为 *m/e* 351 和 355, 目标峰的保留时间为 6.7 min。

1.5 统计与分析

莠灭净在不同玉米产品中的基质效应(ME)通过公式(1)进行评价^[17]。

$$ME\%=(K_1/K_2-1)\times 100 \quad (1)$$

式中, K_1 和 K_2 ——分别为基质和溶剂标准曲线斜率。当 $ME \leq -10\%$ 时,表示显著基质抑制效应;当 $ME \geq 10\%$ 时,表示显著基质增强效应;当 $-10\% < ME < 10\%$ 时,表示基质效应不显著。莠灭净在不同玉米产品中的降解率(D)通过公式(2)计算^[16]获得:

$$D\%=(C_0-C_t)/C_0\times 100 \quad (2)$$

式中, C_0 和 C_t ——分别为样品初始质量浓度和检测质量浓度(mg/kg)。当 $D \leq 30\%$ 时,表明储藏周期内莠灭净稳定;当 $D > 30\%$ 时,表明莠灭净不稳定。莠灭净对膳食消费者的慢性风险(ADI%)通过模型(3),(4)进行评估^[18]:

$$NEDI=(STMR\times F_i)/bw \quad (3)$$

$$ADI\%=NEDI/ADI\times 100 \quad (4)$$

式中,NEDI——国家估算每日摄入量(mg/kg bw);STMR——莠灭净的残留中值(mg/kg), F_i 和 bw ——分别指膳食量(g)和体重(kg);ADI——每日允许摄入量(0.02 mg/kg bw)^[18]。当 $ADI\% \leq 100\%$ 时,表示膳食风险可接受,反之不可接受^[19-20]。

显著性差异分析采用IBM SPSS Statistics v22(析数软件有限公司,上海), $P < 0.05$ 表示差异显著, $P < 0.01$ 表示差异极其显著, $P \geq 0.05$ 表明差异不显著。置信区间均为95%。

2 结果与分析

2.1 方法验证

2.1.1 方法特异性、线性、检出限和定量限 玉米、玉米秆、鲜食玉米和鲜食玉米秆空白分析表明该方法特异性良好,在莠灭净(6.2 min)和环氧七氯(6.7 min)保留时间处均无干扰(图2)。4种玉米基质中的莠灭净在0.001~1.0 mg/L范围内峰面积(y)与质量浓度(x, mg/L)线性关系良好,相关系数(r)为0.9995~0.9999。根据信噪比3倍(S/N=3)评估,检出限(LOD)为0.38~0.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$;定量限(LOQ),采用该方法,最低添加水平确定为1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.1.2 方法的准确度和精密度 三水平(0.001,

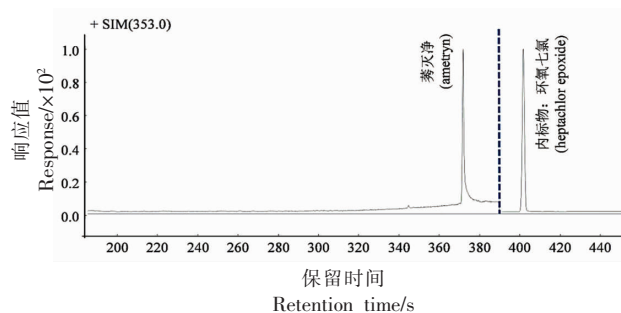


图2 莠灭净及其内标物的典型色谱图

Fig.2 Typical chromatogram of ametryn and internal standard

0.050 mg/kg 和 1.0 mg/kg)五重复的添加回收试验表明,莠灭净在4种玉米产品中的平均回收率为82.0%~108.0%,相对标准偏差为1.3%~14.4%。具体而言,其在玉米、玉米秆、鲜食玉米和鲜食玉米秆中的平均回收率分别为82.0%~99.0%,84.0%~106.0%,84.0%~103.0%和86.0%~108.0%,相对标准偏差分别为1.3%~12.6%,4.5%~14.4%,2.9%~9.3%和2.9%~6.0%,均满足方法分析要求^[21]。

2.1.3 基质效应 莠灭净在同一作物不同部位中基质效应差异显著,玉米中具有显著的基质增强效应(ME%,76%),而玉米秆和鲜食玉米中具有显著的基质抑制效应,ME%分别为-76%和-15%;鲜食玉米秆中基质效应不显著(ME%,2%),这与不同基质中复杂的内源性化合物密切相关^[22]。本研究通过基质匹配内标法获得准确的定性、定量分析。

2.2 储藏稳定性

在-20 °C 避光条件下系统探究莠灭净在玉米、玉米秆、鲜食玉米和鲜食玉米秆中的储藏稳定性差异。由表2可见,莠灭净在玉米、玉米秆、鲜食玉米和鲜食玉米秆中的平均降解率分别为5.1%~13.5%,-1.3%~4.4%,9.6%~18.9%和1.4%~11.7%,表明该条件下靶标农药至少能够稳定冷冻储藏280 d^[23]。这可能与莠灭净的饱和蒸汽压较低有关,低的饱和蒸汽压有助于降低其挥发和水解^[24]。低温储藏条件也有助于减缓莠灭净的降解率。有研究指出储藏温度往往与靶标农药的降解率呈正相关^[22]。莠灭净在玉米籽粒中的降解率(5.1%~18.9%)显著高于在玉米秸秆中的(-1.3%~11.7%),表明同一作物不同部位的储藏稳定性存在明显差

异^[23,25]。魏梅等^[26]研究发现农药在柑橘果肉、果皮、全果中的降解率存在明显不同。此外,农药的储藏稳定性还与农药种类^[26]、基质含水量^[27-28]、基质pH^[29-30]、储藏温度^[24,31],以及前处理条件^[32]密切相关。

关。莠灭净在玉米产品中的储藏稳定性差异并非单一因素决定,需深入挖掘影响储藏稳定性的因子,揭示其差异机理。

表2 莠灭净在玉米、玉米秆、鲜食玉米和鲜食玉米秆中的储藏稳定性

Table 2 Storage stability of ametryn in corn, corn stover, sweet corn and sweet corn stover

| 基质 | 储藏期/d | 储藏样品 | | 质控样品 | |
|-------|-------|--------------------------------|---------|---------|----------|
| | | 残留量 ± 标准偏差/mg·kg ⁻¹ | 平均降解率/% | 平均回收率/% | 相对标准偏差/% |
| 玉米 | 0 | 0.98 ± 0.01 | - | 98.0 | 0.15 |
| | 28 | 0.93 ± 0.03 | 5.1 | 87.0 | 1.0 |
| | 56 | 0.91 ± 0.01 | 13.5 | 105.0 | 4.98 |
| | 154 | 0.97 ± 0.01 | 7.9 | 94.0 | 4.32 |
| | 280 | 0.96 ± 0.00 | 9.2 | 99.0 | 2.62 |
| 玉米秆 | 0 | 1.06 ± 0.04 | - | 107.0 | 2.73 |
| | 28 | 1.05 ± 0.01 | 0.8 | 107.0 | 3.27 |
| | 56 | 1.01 ± 0.03 | 4.2 | 105.0 | 4.56 |
| | 154 | 1.07 ± 0.03 | -1.3 | 107.0 | 1.57 |
| | 280 | 1.01 ± 0.01 | 4.4 | 99.0 | 3.31 |
| 鲜食玉米 | 0 | 1.05 ± 0.02 | - | 103.0 | 1.0 |
| | 28 | 0.93 ± 0.00 | 11.1 | 98.0 | 1.31 |
| | 56 | 0.95 ± 0.01 | 9.6 | 105.0 | 1.45 |
| | 154 | 0.85 ± 0.04 | 18.9 | 92.0 | 0.90 |
| | 280 | 0.87 ± 0.02 | 16.8 | 101.0 | 1.47 |
| 鲜食玉米秆 | 0 | 1.06 ± 0.05 | - | 106.0 | 3.0 |
| | 28 | 1.04 ± 0.02 | 1.5 | 109.0 | 1.89 |
| | 56 | 0.93 ± 0.05 | 11.7 | 83.0 | 3.79 |
| | 154 | 1.00 ± 0.02 | 5.9 | 99.0 | 3.57 |
| | 280 | 1.04 ± 0.05 | 1.4 | 101.0 | 1.05 |

2.3 最终残留水平与限量比对分析

表3可见,莠灭净在玉米、玉米秆、鲜食玉米和鲜食玉米秆中的最终残留量分别为0.003~0.014, 0.005~0.225, 0.001~0.009 mg/kg 和 0.005~0.254 mg/kg, 残留中值(STMRs)为0.003~0.066 mg/kg, 残留最大值(HR)为0.009~0.254 mg/kg, 这与不同试验点的气候条件、土壤属性及试验时间等密切相关^[33-34]。目前我国仅有香港地区规定了莠灭净在玉米和鲜食玉米中的MRL均为0.25 mg/kg; 美国制定了莠灭净在玉米、玉米秆、鲜食玉米和鲜食玉米秆中MRL分别为0.05, 0.1, 0.25 mg/kg 和 0.5 mg/kg; 日本制定了玉米和鲜食玉米中莠灭净的MRL为0.05 mg/kg; 欧盟(EU)采用一律限量0.01

mg/kg。国际食品法典委员会(CAC)尚未制定相关限量标准。经比对分析,本研究根据良好农业规范(GAP)推荐用量施用莠灭净,收获期玉米和鲜食玉米中的最终残留量均低于中国香港、美国和日本的MRLs,而在玉米秆中的最终残留量高于美国的限量标准。

2.4 膳食风险评估

本研究结合我国居民的膳食结构与人群特征^[25],系统评估了玉米和鲜食玉米中莠灭净对我国不同地区、性别和年龄人群的膳食暴露风险。表4所示,玉米籽粒中的莠灭净对乡村地区居民的膳食暴露风险(0.003%~0.031%)显著高于城镇地区(0.001%~0.026%),其中玉米中乡村和城镇居民

表3 莠灭净在玉米、玉米秆、鲜食玉米和鲜食玉米秆中的最终残留量水平

| 基质 | 最终残留量 ± 标准偏差/mg·kg ⁻¹ | | | | 残留中值(STM)/mg·kg ⁻¹ | | 残留最大值(HR)/mg·kg ⁻¹ | |
|-------|----------------------------------|---------------|---------------|---------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|-------|
| | 山西 | 北京 | 山东 | 河南 | 浙江 | 湖南 | | |
| 玉米 | 0.012 ± 0.002 | 0.012 ± 0.003 | 0.005 ± 0.000 | 0.005 ± 0.000 | 0.004 ± 0.000 | 0.003 ± 0.000 | 0.005 | 0.016 |
| 玉米秆 | 0.091 ± 0.006 | 0.006 ± 0.001 | 0.011 ± 0.000 | 0.094 ± 0.006 | 0.045 ± 0.000 | 0.190 ± 0.050 | 0.066 | 0.225 |
| 鲜食玉米 | 0.004 ± 0.001 | 0.002 ± 0.000 | 0.001 ± 0.000 | 0.004 ± 0.000 | 0.008 ± 0.002 | 0.002 ± 0.000 | 0.003 | 0.009 |
| 鲜食玉米秆 | 0.130 ± 0.002 | 0.022 ± 0.006 | 0.005 ± 0.000 | 0.016 ± 0.001 | 0.020 ± 0.000 | 0.232 ± 0.032 | 0.020 | 0.254 |

表4 莠灭净在玉米和鲜食玉米中的膳食风险评估

| | | Table 4 Dietary risk assessment of ametryn in corn and sweet corn | | | | | | | | | | |
|----|-------|---|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|--------|-------|--------|------|
| | | 城镇 | | | | | 乡村 | | | | | |
| 性别 | 年龄 | 体重/kg | 玉米 | | 鲜食玉米 | | 鲜食玉米 | | 玉米 | 鲜食玉米 | 鲜食玉米 | 鲜食玉米 |
| | | | 膳食量/g | 膳食风险/ADI% | 膳食量/g | 膳食风险/ADI% | 膳食量/g | 膳食风险/ADI% | | | | |
| 男 | 2~3 | 14.5 | 12.7 | 0.0062 | 83.7 | 0.0257 | 12.9 | 11.8 | 0.0065 | 82.4 | 0.0284 | |
| | 4~6 | 18.8 | 8.5 | 0.0032 | 77.8 | 0.0184 | 16.0 | 14.5 | 0.0064 | 113.9 | 0.0316 | |
| | 7~10 | 26.2 | 10.5 | 0.0028 | 104.7 | 0.0178 | 22.0 | 18.4 | 0.0059 | 146.7 | 0.0296 | |
| | 11~13 | 40.9 | 11.4 | 0.0020 | 140.5 | 0.0153 | 32.4 | 26.7 | 0.0058 | 161 | 0.0221 | |
| | 14~17 | 52.5 | 7 | 0.0009 | 152.5 | 0.0129 | 45.8 | 24.3 | 0.0038 | 188.7 | 0.0183 | |
| | 18~29 | 65.4 | 14.4 | 0.0016 | 163.2 | 0.0111 | 57.1 | 26.4 | 0.0033 | 220.2 | 0.0171 | |
| | 30~44 | 69.3 | 12.1 | 0.0012 | 166.8 | 0.0107 | 64.7 | 32.2 | 0.0035 | 223.5 | 0.0154 | |
| | 45~59 | 69.1 | 14.5 | 0.0015 | 173.6 | 0.0112 | 62.9 | 30.4 | 0.0034 | 225.5 | 0.0159 | |
| | 60~69 | 68.3 | 21.5 | 0.0022 | 159.4 | 0.0104 | 60.4 | 33 | 0.0039 | 198.4 | 0.0146 | |
| | >70 | 65.5 | 15.6 | 0.0017 | 131.8 | 0.0089 | 56.5 | 26.3 | 0.0033 | 186.7 | 0.0147 | |
| 女 | 2~3 | 13.2 | 10.9 | 0.0059 | 73.1 | 0.0246 | 12.1 | 10.3 | 0.0060 | 85.1 | 0.0313 | |
| | 4~6 | 17.9 | 14.4 | 0.0056 | 76.1 | 0.0189 | 16 | 13.6 | 0.0060 | 109.5 | 0.0304 | |
| | 7~10 | 25.0 | 8.8 | 0.0025 | 112.8 | 0.0201 | 21 | 17.5 | 0.0059 | 138.2 | 0.0293 | |
| | 11~13 | 40.2 | 10.2 | 0.0018 | 134.5 | 0.0149 | 32.6 | 24.3 | 0.0053 | 161 | 0.0220 | |
| | 14~17 | 48.2 | 11.3 | 0.0017 | 130.1 | 0.0120 | 44.4 | 22.8 | 0.0036 | 166.4 | 0.0167 | |
| | 18~29 | 53.9 | 13.7 | 0.0018 | 147.4 | 0.0122 | 51.6 | 22.1 | 0.0030 | 204.2 | 0.0176 | |
| | 30~44 | 57.6 | 13.5 | 0.0017 | 152.2 | 0.0117 | 55.7 | 29 | 0.0037 | 209.4 | 0.0167 | |
| | 45~59 | 61.0 | 16 | 0.0019 | 156.9 | 0.0114 | 57.5 | 28.3 | 0.0035 | 209.6 | 0.0162 | |
| | 60~69 | 60.6 | 17.9 | 0.0021 | 140.4 | 0.0103 | 53.6 | 27.9 | 0.0037 | 182.8 | 0.0152 | |
| | >70 | 57.4 | 15.2 | 0.0019 | 120.1 | 0.0093 | 50.2 | 24.3 | 0.0034 | 162.5 | 0.0144 | |

的风险分别为 0.003%~0.007%和 0.001%~0.006% ($P < 0.01$), 而在鲜食玉米中两者的风险分别为 0.014%~0.031%和 0.009%~0.026% ($P < 0.01$)。可见, 莠灭净在鲜食玉米中的膳食风险(0.009%~0.031%)高于玉米(0.001%~0.007%)。相比于城镇居民, 乡村居民具有较高的膳食风险, 这与较低的体重和较高的膳食量密切相关^[35-36]。结合我国居民性别差异分析, 莠灭净对我国男性和女性膳食暴露风险商值无明显差异(P 为 0.07~0.67)。结合我国居民年龄周期分析, 莠灭净的暴露风险与伴随年龄增长整体上呈现负相关性, 这主要由居民单位体重下的膳食消费量所决定^[35-36]。莠灭净在玉米和鲜食玉米中膳食风险的最大值均出现在 2~6 岁儿童身上(0.007%~0.032%), 这是由于儿童群组单位体重下膳食量高于其他群组(0.45~7.12 g/kg), 这与亚乙基双硫代氨基甲酸酯农药降解产物——乙撑硫脲膳食暴露风险一致^[37]。

结合莠灭净登记作物甘蔗(MRL, 0.05 mg/kg)和菠萝(MRL, 0.2 mg/kg)中的限量标准^[38], 进一步评估其对我国居民的慢性膳食风险。本研究表明莠灭净的总膳食风险为 0.09%~1.18%, 远低于 100%, 表明莠灭净对我国膳食消费者的暴露风险可接受。菠萝的膳食风险占比最高(0.194%~1.134%), 而玉米占比最小(0.001%~0.006%)。图 3 所示, 莠灭净对乡村居民的慢性膳食风险显著低于城镇居民, ADI%分别为 0.09%~1.07%和 0.21%~1.18%, $P < 0.01$ 。这由于我国膳食结构中城镇居民(44.3~88.4 g)对菠萝的消费量显著高于乡村居民(12.8~48.1 g)。风险量级依次为城镇女性>

城镇男性>乡村女性>乡村男性。莠灭净对我国女性居民的慢性膳食风险显著高于男性居民($P < 0.05$), ADI%分别为 0.092%~1.07%和 0.095%~1.18%; 莠灭净膳食风险与居民年龄呈负相关, 城镇男性和乡村居民均在 2~3 岁达到膳食风险最高值, 分别为 1.18%和 0.89%~1.07%, 城镇女性居民的膳食风险高值略有滞后, 出现在 4~6 岁阶段, 膳食风险为 1.01%, 而大于 70 岁的乡村居民膳食风险最小(ADI%, 0.092%~0.095%), 这与我国居民单位体重下膳食量密切相关^[39-40]。

此外, 莠灭净虽对我国居民膳食风险可接受(ADI%, 0.092%~1.18%), 但其在生态环境中的持久特征^[3], 需警惕食物链中莠灭净暴露风险放大。由于 2~3 岁城镇男孩单位体重下的膳食量最高, 因此, 在日常膳食中应关注莠灭净对相关群体的暴露风险。同时建议进一步优化居民膳食结构, 有效降低农药暴露风险, 确保日常健康膳食。

3 结论

本研究建立了莠灭净快速、高灵敏的 GC-MS 分析方法, 用于玉米、玉米秆、鲜食玉米和鲜食玉米秆产品中靶标农药的痕量追踪, 定量限达 0.001 mg/kg。莠灭净在 4 种玉米产品中能够稳定冷冻储藏 280 d, 确保了样本检测数据的有效性。莠灭净在收获期的玉米和鲜食玉米中最终残留量为 0.001~0.014 mg/kg, 而在玉米秆中高达 0.005~0.225 mg/kg, 这为我国玉米产品中莠灭净限量标准制定提供了基础数据。莠灭净对我国膳食消费者的慢性风险可接受(ADI%, 0.092%~1.18%), 2~3 岁城镇男童暴露风险最高, 城镇居民暴露风险显著高于乡村, 女性显著高于男性。建议持续关注生物累积导致的潜在风险放大, 警惕玉米秸秆饲用时莠灭净的高潜在风险, 同时加快其在苹果上的限量标准制定, 以便全面评估膳食风险, 为其科学合理应用与健康风险规避提供科学依据。

参 考 文 献

- [1] 国家统计局. 国家数据[EB/OL]. (2021-12-12) [2022-01-09]. <http://www.stats.gov.cn/>. National Bureau of Statistics. National data[EB/OL].

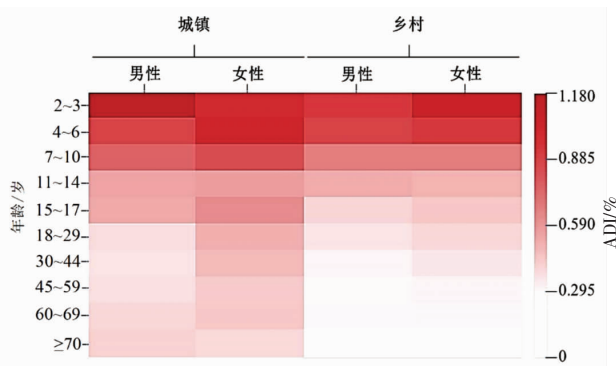


图 3 莠灭净在玉米、甘蔗和菠萝中的慢性膳食风险热图

Fig.3 Heat map of chronic dietary risks of ametryn in corn, sugarcane and pineapple

- (2021-12-12)[2022-01-09]. <http://www.stats.gov.cn/>.
- [2] 兰茹, 桂芳. 杂草对农作物产量的影响[J]. 河北农业科技, 1981, 33(3): 29.
LAN R, GUI F. Effect of weeds on crop yield[J]. Hebei Agricultural Science and Technology, 1981, 33(3): 29.
- [3] KATHLEEN A, LEWIS J T, DOUGLAS J, et al. An international database for pesticide risk assessments and management[J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2016, 22(4): 1050-1064.
- [4] 董丰收, 郑永权, 姚建仁, 等. 莠灭净 80%可湿性粉剂在玉米和土壤中残留行为研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(S2): 586-589.
DONG F S, ZHENG Y Q, YAO J R, et al. Residue dynamics of ametryn 80% WP in corn and soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25(S2): 586-589.
- [5] 中华人民共和国农业农村部. 国家农业行业标准: 绿色食品-农药使用准则: NY/T393-2020[S]. 北京: 中国农业出版社, 2020.
Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. National Agriculture Industry Standard: Green food-Guide for application of pesticide: NY/T 393-2020[S]. Beijing: China Agricultural Press, 2020.
- [6] 中华人民共和国农业农村部农药检定所. 农药信息网[EB/OL]. (2021-06-28)[2022-01-02]. <http://www.chinapesticide.org.cn/>.
Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. Pesticide Information Network[EB/OL]. (2021-06-28) [2022-01-02]. <http://www.chinapesticide.org.cn/>.
- [7] 平立凤, 李振, 赵华, 等. 超高效液相色谱法测定甘蔗和土壤中敌草隆残留[J]. 分析科学学报, 2011, 27(2): 235-237.
PING L F, LI Z, ZHAO H, et al. Determination of diuron residues in sugar cane and soil by ultra performance liquid chromatography[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 27(2): 235-237.
- [8] 姚菊仙. 莠灭净的气相色谱分析[J]. 云南化工, 2002, 29(6): 34-35.
YAO J X. Analysis of ametryn by gas chromatography[J]. Yunnan Chemical Technology, 2002, 29(6): 34-35.
- [9] 王玉健, 黄惠玲, 江林娟, 等. 固相萃取-气相色谱法检测 4 种植物源食品中莠灭净的残留量[J]. 食品科学, 2010, 31(14): 182-185.
WANG Y J, HUANG H L, JIANG L J, et al. Determination of ametryn residue in four plant-derived foods by gas chromatography coupled with solid phase extraction[J]. Food Science, 2010, 31(14): 182-185.
- [10] 幸红星, 潘永波, 谢德芳. 莠灭净在甘蔗及土壤中的残留分析及消解动态[J]. 农药, 2014, 53(12): 909-911.
XING H X PAN Y B, XIE D F. The residue analysis and degradation dynamics of ametryn in sugarcane and soil[J]. Agrochemicals, 2014, 53(12): 909-911.
- [11] 赵勇, 罗志明, 朱建荣, 等. 甘蔗叶片莠灭净和敌草隆的检测及其残留降解[J]. 浙江农业科学, 2019, 60(4): 614-616, 619.
ZHAO Y, LUO Z M, ZHU J R, et al. Residue detection and degradation dynamics analysis of ametryn and diuron in sugarcane leaf[J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2019, 60(4): 614-616, 619.
- [12] 王天顺, 杨玉霞, 范业庚, 等. 气相色谱-质谱法测定甘蔗中除草剂残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(11): 1266-1268, 1271.
WANG T S, YANG Y X, FAN Y G, et al. GC-MS Determination of residual amounts of herbicides in sugarcane[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2011, 47(11): 1266-1268, 1271.
- [13] 冯玉洁, 谢圣华, 梁延坡, 等. 莠灭净在不同土壤中的吸附行为研究[J]. 现代农药, 2017, 16(2): 38-40, 43.
FENG Y J, XIE S H, LIANG Y P, et al. Study on adsorption behavior of ametryn in soils[J]. Modern Agrochemicals, 2017, 16(2): 38-40, 43.
- [14] 李卫平, 王超慧, 高乃云, 等. 共存物质对 UV/PS 降解莠灭净的影响及降解路径[J]. 化工进展, 2016, 35(11): 3683-3689.
LI W P, WANG C H, GAO N Y, et al. Effect of coexisting substances on degradation of Ametryn in UV/persulfate process and possible reaction pathways[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(11): 3683-3689.
- [15] 任传博, 田秀慧, 孙岩, 等. 刺参(*Apostichopus*

- japonicus*) 中 13 种三嗪类除草剂残留情况及风险评估[J]. 现代食品科技, 2014(3): 244-249, 120.
- REN C B TIAN X H, SUN Y, et al. Residues and risk assessment of 13 triazine herbicides in *Apostichopus japonicus* [J]. Modern Food Science and Technology, 2014(3): 244-249, 120.
- [16] 中华人民共和国农业部. 农业行业标准: 植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则: NY/T 3094-2017[S]. 北京: 中国农业出版社, 2017.
- Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. National agriculture industry standard: Guideline for the stability testing of pesticide residues in stored commodities of plant origin: NY/T 3094-2017[S]. Beijing: China Agricultural Press, 2017.
- [17] CHEN Z L, DONG F S, LI S S, et al. Response surface methodology for the enantioseparation of dinotefuran and its chiral metabolite in bee products and environmental samples by supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1410: 181-189.
- [18] JMPR. Report of the joint meeting of the FAO panel of experts on etoxazole residues in food [EB/OL]. (2020-12-29)[2022-01-02]. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report11/Etoxazole.pdf.
- [19] 段文佳, 周德庆, 张瑞玲. 基于蒙特卡罗的水产品中甲醛定量风险评估[J]. 中国农学通报, 2011, 27(23): 65-69.
- DUAN W J, ZHOU D Q, ZHANG R L. Primary study on quantitative risk assessment of dietary formaldehyde in aquatic product by monte carlo simulation[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(23): 65-69.
- [20] 白新明. 蔬菜农药残留对人体健康急性风险概率评估研究[J]. 食品科学, 2014, 35(5): 208-212.
- BAI X M. Assessment of acute human health risk of pesticide residues in vegetables [J]. Food Science, 2014, 35(5): 208-212.
- [21] SANTE. 2019. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed[S]. (2020-01-01)[2022-01-02] https://www.Eurl-pesticides.Eu/userfiles/file/eu_rllal/aqcguidance_sante_2019_12682.pdf.
- [22] 周非凡. 蔬菜水果农药残留中基质效应的分析[J]. 食品安全导刊, 2021, (12): 114-115.
- ZHOU F F. Analysis of matrix effect in pesticide residues in vegetables and fruits [J]. China Food Safety Magazine, 2021, (12): 114-115.
- [23] 陈增龙, 刘子琪, 廖先骏, 等. 乙螨唑在 9 种水果蔬菜样品基质中的残留储藏稳定性[J]. 农药学学报, 2021, 23(3): 561-568.
- CHEN Z L, LIU Z Q, LIAO X J, et al. Residual storage stability of etoxazole in 9 kinds of fruits and vegetables[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2021, 23(3): 561-568.
- [24] ATHANASOPOULOS P E, PAPPAS C, KYRIAKIDIS N V, et al. Degradation of methamidophos on soultanina grapes on the vines and during refrigerated storage[J]. Food Chemistry, 2005, 91(2): 235-240.
- [25] 金水高. 中国居民营养与健康状况调查报告之十: 2002 营养与健康状况数据集[R]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- JIN S G. Survey report on the nutrition and health of Chinese residents: Data set on the status of nutrition and health in 2002[R]. Beijing: People's Hygiene Press, 2008.
- [26] 魏梅, 孙大利, 张耀海, 等. 3 种高检出农药在柑桔检测样品中的稳定性研究[J]. 中国南方果树, 2016(3): 21-26.
- WEI M, SUN D L, ZHANG Y H, et al. Stability of three high detection rate pesticides in citrus samples[J]. South China Fruits, 2016(3): 21-26.
- [27] AFRIDI I A K, PARVEEN Z, MASUD S Z. Stability of organophosphate and pyrethroid pesticides on wheat in storage[J]. J Stored Prod Res, 2001, 37(2): 199-204.
- [28] LEAHEY J P, CURL E A. The degradation of pirimiphos-methyl on stored grains [J]. Pestic Sci, 1982, 13(5): 467-474.
- [29] MASTOVSKÁ K, LEHOTAY S J. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues [J]. J Chromatogr A, 2004, 1040(2): 259-272.
- [30] KOBAYASHI H, NISHIDA M, MATANO O, et al. Effect of cysteine on the stability of ethylenethiourea and ethylenebis (dithiocarbamate) in crops during storage and/or analysis [J]. J Agric Food Chem, 1992, 40(1): 76-80.
- [31] DĄBROWSKA D, KOT-WASIK A, NAMIEŃNIK J. Stability studies of selected phenoxyacid herbicides

- in water samples and determination of their transformation products[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2006, 77(2): 245-251.
- [32] 卞艳丽, 刘丰茂. 农药残留储存稳定性的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(8): 3013-3019.
- BIAN Y L, LIU F M. Research progress on storage stability of pesticide residues[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2016, 7(8): 3013-3019.
- [33] 李晓亮, 秦智伟, 候利园, 等. 土壤环境因素对残留农药降解的影响[J]. *东北农业大学学报*, 2009, 40(4): 132-135.
- LI X L, QIN Z W, HOU Y L, et al. Influence of environmental factors on degradation of residual pesticide in soil[J]. *Journal of Northeast Agricultural University*, 2009, 40(4): 132-135.
- [34] 张存政, 孙星, 张志勇, 等. 噻嗪酮在茶园环境中的残留行为研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(8): 1483-1489.
- ZHANG C Z, SUN X, ZHANG Z Y, et al. Dissipation behavior of pesticide buprofezin in tea garden under different climate conditions in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(8): 1483-1489.
- [35] DUAN Y, GUAN N, LI P P, et al. Monitoring and dietary exposure assessment of pesticide residues in cowpea (*Vigna unguiculata L. Walp*) in Hainan, China[J]. *Food Control*, 2016, 59: 250-259.
- [36] CUI K, WU X H, WEI D M, et al. Health risks to dietary neonicotinoids are low for Chinese residents based on an analysis of 13 daily-consumed foods[J]. *Environment international*, 2021, 149: 106385.
- [37] 叶孟亮, 聂继云, 徐国锋, 等. 苹果中乙撑硫脲膳食摄入风险的非参数概率评估[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(1): 286-297.
- YE M L, NIE J Y, XU G F, et al. Nonparametric probabilistic evaluation of ethylenethiourea dietary intake risk in apple[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(1): 286-297.
- [38] 中华人民共和国农业农村部. 食品安全国家标准-食品中农药最大残留限量: GB3763-2021[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021.
- Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. National food safety standard: Maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763-2021[S]. Beijing: China Agricultural Press, 2021.
- [39] 张盈, 魏进, 段婷婷, 等. 贵州辣椒中腐霉利和高效氯氟氰菊酯的残留及膳食风险评估[J]. *农药*, 2021, 60(3): 192-195, 200.
- ZHANG Y, WEI J, DUAN T T, et al. Residue levels and health risk of procymidone and lambda-cyhalothrin residues in pepper in Guizhou[J]. *Agrochemicals*, 2021, 60(3): 192-195, 200.
- [40] LIU Z Q, CHENG Y P, YUAN L F, et al. Enantiomeric profiling of mefenflupyr in watermelon across China: Enantiochemistry, environmental fate, storage stability, and comparative dietary risk assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 125985.

Residue Characteristics, Storage Stability and Dietary Exposure Risk Assessment of Ametryn in Different Corn Products

Guo Jingli^{1,2}, Liu Ziqi^{1,2}, Zhang Minghao², Liao Xianjun³, Li Wei¹, Cheng Youpu², Chen Zenglong^{1*}
 (¹Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Integrated Management of Pest Insects and Rodents, Beijing 100101

²College of Horticulture and Landscape, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384

³Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125)

Abstract To clarify the residue characteristics of ametryn in the growth cycle of corn, and comprehensively evaluate its long-term dietary risk to Chinese residents, an efficient and sensitive analytical method was developed for ametryn in corn, corn stover, sweet corn and sweet corn stover in the study. The samples were extracted with acetonitrile, purified by dispersive solid phase extraction (d-SPE), and determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The

mean recoveries and relative standard deviations were 82.0%–108.0% and 1.3%–14.4%, respectively, and the limit of quantitation was up to 0.001 mg/kg. Ametryn can be stored stably for 280 d in corn, corn stover, sweet corn and sweet corn stover at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ under dark, and the average degradation rates were -1.3% – 18.9% . The residues of ametryn in corn stover and sweet corn stover were significantly higher than those in corn and sweet corn stover ($P < 0.05$). The supervised trials median residue (STMRs) and the highest residues (HRs) of ametryn in four corn products were 0.003–0.066 and 0.009–0.254 mg/kg, respectively. The chronic dietary risk (ADI%) of ametryn in registered crops (corn, sugarcane and pineapple) was 0.09%–1.18%. The ADI% of ametryn in urban areas were significantly higher than that in rural areas, and the ADI% of ametryn in female were significantly higher than that in male. The children aged 2–6 years suffered the highest exposure of ametryn (ADI%, 0.83%–1.18%). Although ametryn have an acceptable dietary risk for Chinese consumers, it's necessary to continuously pay attention to the increasing risks caused by the bioaccumulation, especially for children. Meanwhile, the high potential exposure risk of ametryn from corn stover should be alerted in forage or agricultural applications.

Keywords ametryn; corn products; environmental behavior; risk assessment; storage stability