

小麦和土壤中烯唑醇残留消解动态分析及残留量膳食摄入评估

吴绪金¹, 马婧玮¹, 黎妍妍², 周玲¹, 汪红¹, 李业东¹, 张军锋¹

(1. 河南省农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所/河南省粮食质量与安全检测重点实验室/农业部农产品质量安全风险评估实验室(郑州), 河南 郑州 450002; 2. 湖北省烟草科学研究院, 湖北 武汉 430030)

摘要:为对烯唑醇在小麦生产上应用的安全性进行评价,通过建立烯唑醇在小麦籽粒、植株和土壤中的前处理和检测方法,对其进行定量分析;通过两年三地的残留试验,研究小麦籽粒、植株和土壤中烯唑醇的残留及消解动态,并对小麦中的残留量进行风险评估。结果表明:烯唑醇在小麦籽粒、小麦植株及土壤空白添加平均回收率为75%~98%,相对标准偏差为1.5%~3.5%,其最小检出量为 1.0×10^{-13} g,在小麦籽粒、小麦植株及土壤中的最低检测浓度均为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,该方法重现性好,准确度、精密度高,可满足烯唑醇在小麦上的残留分析要求。2014和2015年,河南、黑龙江和江苏三地烯唑醇在小麦植株和土壤中的消解半衰期分别为2.3~10.0 d、13.0~16.0 d;不同施药次数、施药量及采样间隔,烯唑醇在小麦籽粒中的最终残留量均小于等于 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。普通人群烯唑醇的国家估算每日摄入量是 0.2033 mg ,占日允许摄入量的64.55%左右,按本试验方式进行施药,通常不会对一般人群健康产生不可接受的风险。

关键词:小麦;残留;消解动态;半衰期;膳食摄入评估;健康

中图分类号:S512.1;X592 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2016)07-0108-06 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2016.07.0108

烯唑醇(Diniconazole)又名速保利、特谱唑,化学名称为(E)-(RS)-1-(2,4-二氯苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-4,4-二甲基戊-1-烯-3-醇^[1],是日本住友化学公司于1984年研制出的三唑类杀菌剂^[2],具有广谱和内吸活性,有预防和治疗作用^[3]。防治谷物叶部和穗部病害,如霜霉病、斑枯病、萎凋病、黑粉病、腹黑病、锈病、疮痂病等;用于种子处理防治黑粉菌、腥黑粉菌和腔菌导致的病害;也可防治葡萄的霜霉病,玫瑰的霜霉病、锈病和黑斑病,花生的叶斑病,香蕉叶斑病和咖啡锈病;也用于果树、蔬菜和其它观赏植物。甾醇脱甲基化(麦角甾醇生物合成)抑制剂^[4]。目前,烯唑醇仅在梨^[5]、葡萄^[6]和香蕉^[7]的安全性评价中有报道,张凤霞^[8]仅报道了烯唑醇在小麦和土壤中的残留消解动态,夏杏云^[9]仅报道了烯唑醇在春小麦上的最终残留和小麦植株及土壤中的消解趋

势,其在小麦和土壤中的残留消解动态及最终残留量膳食暴露评估未见报道。

国内外文献关于烯唑醇的残留检测方法主要有双标记时间分辨荧光免疫分析^[10],高效液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[11],高效液相色谱法-紫外检测器(HPLC-UV)^[12],气相色谱法-电子捕获检测器(GC-ECD)^[13],气相色谱法-氮磷检测器(GC-NPD)^[7]。本研究通过建立的检测方法对样品进行检测分析,对烯唑醇在小麦植株和土壤中残留消解规律及小麦粒、植株和土壤中烯唑醇的残留量进行分析,并对可能摄入的烯唑醇的残留量进行膳食暴露评估,为该农药在小麦上的合理使用提供重要的数据支撑,不仅保障了小麦的产量,还在“从农田到餐桌”的初始阶段即可有效控制小麦产品的质量安全,降低农业生态环境的污染和危害,保障生态环境的可持续发展。

1 材料与方法

1.1 材料

试验用农药为四川国光农化股份有限公司提供的12.5%烯唑醇可湿性粉剂,试验小麦品种为郑麦7698。

试验所用仪器有岛津2010plus气相色谱仪(岛津企业管理(中国)有限公司)、电子捕获检

收稿日期:2016-05-19

基金项目:河南省农业科学院科研发展专项资金资助项目(201412014)

第一作者简介:吴绪金(1981-),男,河南省虞城县人,硕士,副研究员,从事农药残留研究。E-mail: xujinwu2005@126.com。

通讯作者:张军锋(1965-),男,河南省西平县人,博士,研究员,从事农产品质量安全研究。E-mail: zhangjiff@sina.com。

测器;TR-1(30 m×0.32 mm×0.25 μm)色谱柱;6202 粉碎机;湘仪 L-550 高速离心机、昆山 KQ-5200 超声波清洗仪、EH-20B 电加热板、齐欣 DHG-9070A 烘箱;XK96-A 快速混匀器、德国赛多利斯 BS2202S 电子天平、吉尔森精密移液枪、其它实验室常用仪器设备等。所用试剂有烯唑醇标准品(纯度 99%,德国 Dr. 公司)、乙腈(色谱纯)、正己烷(色谱纯)、丙酮(分析纯)、氯化钠(分析纯,140 °C 烘烤 4 h)。

1.2 方法

1.2.1 试验设计 参照《农药残留试验准则》(NY/T788-2004)^[14]和《农药登记残留田间试验标准操作规程》^[15],大田试验分别于 2014 年和 2015 年在河南省新乡市平原新区王村、黑龙江省哈尔滨市南岗区红旗乡、江苏省南京市溧水区白马镇进行。河南试验点土壤类型为潮土,pH 7.6,有机质含量为 11 mg·kg⁻¹;黑龙江省试验点土壤类型为黑土,pH 6.8,有机质含量为 3.8 mg·kg⁻¹;江苏省试验点土壤类型为黄棕壤,pH 7.5,有机质含量为 14 mg·kg⁻¹。大田试验设计及样品制备参考文献^[16-17],每处理 3 个重复,小区面积均为 30 m²。植株消解动态和土壤消解动态有效成分剂量分别为 187.5 和 1 000 g·hm⁻²,施药后 0.08、1、2、3、5、7、10、14、21 和 28 d 分别采集小麦植株和土壤样品;最终残留试验高剂量和低剂量有效成分分别为 140.625 g·hm⁻² 和 93.75 g·hm⁻²,每种剂量均设 2 次和 3 次施药,施药间隔期 7 d,距离最后一次施药 14、21、28 d 采集小麦粒、小麦植株和土壤样品。消解动态试验分别采集未施药的小麦植株和土壤对照样品,最终残留试验分别采集未施药的小麦粒、小麦植株和土壤对照样品。对照样品用于方法的添加回收率试验。

1.2.2 测定项目及方法 (1)提取①植株。称取样品 10.00 g 于 200 mL 玻璃瓶中,加 10 mL 水及 40 mL 乙腈,充分混匀后,超声 20 min,用滤纸过滤至加有 3 g 氯化钠的具塞量筒中,剧烈振荡 1 min,静置 1 h 后取 25 mL 上清液于 100 mL 烧杯中,置于加热板上 45 °C 氮吹近干,加入 5 mL 正己烷浸泡,盖上锡箔纸,待净化。②小麦粒。称取样品 10.00 g 于 100 mL 具塞离心管中,加 20 mL 水及 40 mL 乙腈,充分混匀后,超声 20 min,过滤、振荡、静置、氮吹、浸泡过程见植株。③土壤。不同取样天数中含水量可能不同,为保

证试验结果的一致性,准确称取 5.0 g 样品于 105 °C 烘至恒重,测定土壤中的含水量。提取过程同小麦粒。

(2)净化:佛罗里硅土柱(1 000 mg·(6 mL)⁻¹,天津博纳艾杰尔科技有限公司)依次用 5 mL 丙酮-正己烷(体积比 20:80)、5 mL 正己烷活化,当溶剂液面达到柱吸附层表面时,立即倒入样品溶液,用 30 mL 烧杯接收洗脱液,用 5 mL 丙酮-正己烷(体积比 20:80)洗刷烧杯后淋洗佛罗里硅土柱,并重复一次。将盛有淋洗液的烧杯放在加热板上 45 °C 氮吹近干,用正己烷溶解并准确定容至 2 mL,移入进样瓶中,待测。

(3)仪器条件:柱温的初始温度 190 °C 保持 1 min,以 8 °C·min⁻¹升温至 230 °C,保持 11 min;进样口温度为 270 °C;检测器温度为 300 °C;气体流量:氮气(载气,纯度≥99.999%),2 mL·min⁻¹;尾吹气(N₂)为 30 mL·min⁻¹;进样量为 1 μL(分流比 20:1)。

(4)长期膳食摄入和慢性风险评估:依据卫生部 2002 年发布的《中国不同人群消费膳食分组食谱》或权威参考资料中的膳食结构数据,结合残留化学评估推荐的规范残留试验中值,计算该农药的国家估算每日摄入量,计算公式^[18]为:

$$NEDI = \sum [STMR_i (\text{或 } STMR-P_i) \times F_i] / bw \quad (1)$$

式中,NEDI 指国家估计每日摄入量,mg·kg⁻¹(bw);STMR_i为第 i 类初级食用农产品的规范试验残留中值,mg·kg⁻¹;STMR-P_i为第 i 类加工食用农产品的规范试验残留中值,mg·kg⁻¹;F_i为第 i 类食用农产品的消费量,kg·d⁻¹;bw 为人群平均体重,kg。

烯唑醇的慢性摄入风险用国家估计每日摄入量占 ADI 的百分率表示,计算公式为:

$$ADI(\%) = (NEDI/ADI) \times 100 \quad (2)$$

式中:ADI 为每日允许摄入量,mg·kg⁻¹(bw);ADI 为国家估计每日摄入量占每日允许摄入量的百分率。当 ADI≤100%时,表示慢性风险可以接受,ADI 越小,风险越小;当 ADI>100%时,表示有不可接受的慢性风险,ADI 越大,风险越大。

2 结果与分析

2.1 分析方法

2.1.1 线性关系 称取一定量的烯唑醇标样,用

正己烷溶解定容并逐级稀释成 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 mg·L⁻¹ 系列标准溶液。在上述仪器条件下分别对标准溶液中烯唑醇的含量进行测定,以浓度(mg·L⁻¹)-峰面积(A)作标准曲线,线性方程为 $y=1\,342\,238.169\,4x-52\,639.891\,3$, $r^2=0.996\,3$ 。

2.1.2 灵敏度 分别在土壤、小麦植株和小麦粒的对照样品中添加不同浓度的烯唑醇标样溶液,摇匀,放置 2 h 后用 1.2.2 方法进行添加回收率试验。结果表明,空白添加浓度在 0.05 ~ 5.00 mg·kg⁻¹ 的烯唑醇在土壤、小麦植株和小麦粒中的平均回收率范围分别为,75%~95%、90%~96% 和 91%~98%,相对标准偏差分别为

1.5%~1.8%、1.8%~3.5% 和 1.8%~2.6%。烯唑醇在样品中的最低检测浓度均为 0.05 mg·kg⁻¹,最低检出量为 1.0×10^{-13} g。

2.2 残留消解动态

2014 和 2015 年烯唑醇在小麦植株及土壤上的消解试验结果见图 1 和表 1,残留消解均符合一级动力学方程式。河南、江苏和黑龙江三地两年小麦植株上的原始沉积量分别为 0.28 和 0.96、2.60 mg·kg⁻¹ 和 0.35、1.6 和 2.4 mg·kg⁻¹,消解半衰期分别为 9.0 和 10.0、4.2 d 和 3.2、6.4 和 2.3 d;2014 年土壤上的原始沉积量分别为 0.21、1.30 和 0.41 mg·kg⁻¹,消解半衰期分别为 16、14 和 13 d。

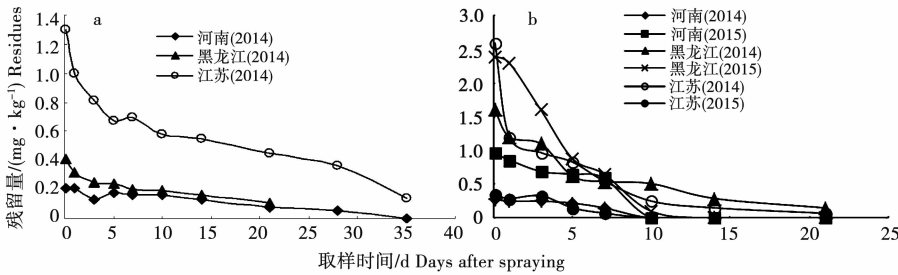


图 1 烯唑醇在河南、江苏和黑龙江三省土壤(a)和小麦植株(b)中的残留量

Fig. 1 Residues of diniconazole in soil (a) and wheat plant (b) in Henan,Jiangsu and Heilongjiang province

表 1 烯唑醇在河南、江苏和黑龙江三省小麦植株和土壤中的残留消解一级动力学方程及其它统计参数

Table 1 First-order kinetic equations,half-life and other statistical parameters for diniconazole dissipation in wheat plant and soil in Henan,Jiangsu and Heilongjiang province						
样品 Sample	地点 Location	年份 Year	一级动力学方程 First-order kinetic equation	相关系数 Determination coefficient	原始沉积量 /(mg·kg ⁻¹) Initial concentration	消解半衰期/d Half-life of dissipation
植株 Wheat plant	河南 Henan	2014	$C_t=0.2882e^{-0.0773t}$	0.8332	0.28	9.0
		2015	$C_t=0.9182e^{-0.0684t}$	0.9399	0.96	10.0
	江苏 Jiangsu	2014	$C_t=1.7329e^{-0.1642t}$	0.9613	2.60	4.2
		2015	$C_t=0.4101e^{-0.2167t}$	0.8439	0.35	3.2
	黑龙江 Heilongjiang	2014	$C_t=1.3561e^{-0.1081t}$	0.9669	1.60	6.4
		2015	$C_t=3.2962e^{-0.3019t}$	0.9092	2.40	2.3
土壤 Soil	河南 Henan	2014	$C_t=0.211e^{-0.0446t}$	0.8962	0.21	16.0
	江苏 Jiangsu	2014	$C_t=1.0446e^{-0.049t}$	0.9038	1.30	14.0
	黑龙江 Heilongjiang	2014	$C_t=0.3334e^{-0.0552t}$	0.931	0.41	13.0

2.3 最终残留量

两年三地烯唑醇最终残留量测定结果见表 2。采收间隔期为 14、21、28 d 时土壤中烯唑醇的最终残留量范围分别为<0.05~0.21 mg·kg⁻¹、<0.05~0.11 mg·kg⁻¹ 和<0.05 mg·kg⁻¹;小麦植

株中烯唑醇的最终残留量范围分别为<0.05~1.0 mg·kg⁻¹、<0.05~0.39 mg·kg⁻¹ 和<0.05~0.15 mg·kg⁻¹;小麦籽粒中烯唑醇的最终残留量范围分别为<0.05~0.18 mg·kg⁻¹、<0.05~0.053 mg·kg⁻¹ 和<0.05 mg·kg⁻¹。

表 2 2014 年和 2015 年河南、江苏和黑龙江三省土壤、小麦植株及小麦籽粒中烯唑醇最终残留量
Table 2 Terminal residues quantity of diniconazole in soil,wheat plant and wheat grain in Henan, Jiangsu and Heilongjiang province in 2014 and 2015

年份 Year	采收间 隔期/d Days after spraying	施药剂量 (g·hm ⁻²) Dosage of spraying	施药次数 Frequency of spraying	残留量/(mg·kg ⁻¹) Residues								
				河南 Henan			江苏 Jiangsu			黑龙江 Heilongjiang		
				小麦籽粒 Wheat grain	土壤 Soil	小麦植株 Wheat plant	小麦籽粒 Wheat grain	土壤 Soil	小麦植株 Wheat plant	小麦籽粒 Wheat grain	土壤 Soil	小麦植株 Wheat plant
2014	14	93.75	2	<0.05 a	<0.05	0.13±0.006	0.056±0.001	<0.05	0.58±0.006	<0.05	<0.05	<0.05
			3	<0.05	<0.05	0.20±0.012	0.063±0.001	<0.05	0.65±0.085	<0.05	<0.05	<0.05
		140.625	2	<0.05	<0.05	0.22±0.010	0.1±0	<0.05	0.66±0.015	<0.05	<0.05	<0.05
			3	0.085±0.002	<0.05	0.32±0.006	0.18±0.010	<0.05	1.0±0	<0.05	<0.05	<0.05
		93.75	2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.20±0.058	<0.05	<0.05	<0.05
			3	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.26±0.012	<0.05	<0.05	<0.05
	21	140.625	2	<0.05	<0.05	0.071±0.002	<0.05	<0.05	0.31±0.266	<0.05	<0.05	<0.05
			3	<0.05	<0.05	0.11±0.014	0.053±0.002	<0.05	0.39±0.012	<0.05	<0.05	<0.05
		93.75	2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.14±0.006	<0.05	<0.05	<0.05
			3	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.15±0.015	<0.05	<0.05	<0.05
		140.625	2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.14±0.040	<0.05	<0.05	<0.05
			3	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.15±0.012	<0.05	<0.05	<0.05
2015	14	93.75	2	<0.05	0.10±0	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.10±0.009
			3	<0.05	0.11±0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.11±0.006
		140.625	2	<0.05	0.14±0.006	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.12±0.032
			3	<0.05	0.21±0.006	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.28±0.017
		93.75	2	<0.05	0.087±0.001	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
			3	<0.05	0.09±0.001	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
	21	140.625	2	<0.05	0.091±0.001	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
			3	<0.05	0.11±0	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.075±0.001
		93.75	2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
			3	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
		140.625	2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
			3	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

a: 低于最低检测浓度。

2.4 长期膳食摄入和慢性风险评估

如果没有合适的 STMR_i 或 STMR_i-P, 可以使用相应的最大残留限量值。参考 2002 年中国居民营养与健康现状,我国城乡居民的米及其制品、面及其制品、其它谷类、浅色蔬菜和水果的每日食物摄入量分别为 0.239 9、0.138 5、0.023 3、0.183 7和 0.045 7 kg。规范试验小麦粒残留中值是 0.05 mg·kg⁻¹,我国规定该农药的 ADI 值为 0.005 mg·kg⁻¹^[19],我国居民的平均体重为 63 kg。

根据 1.2.2 中公式计算烯唑醇普通人群的国家估计每日摄入量是 0.203 3 mg,占日允许摄入量的 64.55%左右,认为该农药残留对一般人群健康的影响是在一个可接受的风险水平。

3 结论与讨论

3.1 分析方法简便,准确度、精密度符合残留分析要求

农药残留分析时,提取液经常用乙腈和乙酸乙酯^[20]。本研究采用乙腈作为提取液,弗罗里硅

土柱净化,气相色谱-电子捕获检测器检测。本研究建立的烯唑醇最小检出量为 1.0×10^{-13} g,对照添加平均回收率为 75%~98%,相对标准偏差为 1.5%~3.5%。该方法操作简便,重现性好,准确度、精密度及检出限均可满足该农药在小麦上的残留分析要求。

3.2 残留消解动态与试验影响因子相关

河南、江苏和黑龙江两年烯唑醇在小麦植株上的原始沉积量分别为 0.28、0.96、2.6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 0.35、1.6、2.4 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,施药剂量相同而原始沉积量不同可能与施药时两地植株的大小不同或施药器械不同有关。2014 年河南、江苏和黑龙江烯唑醇在小麦植株上消解半衰期分别为 9.0、4.2 和 6.4 d,而 2015 年分别为 10、3.2 和 2.3 d,这种年份间的差异可能与施药后两地的天气有关,例如温度、湿度、光照和降水量等。据报道降雨能够使杀菌剂的残留很快降解,增加降解的速率^[21]。与冯秀琼等^[5]报道的烯唑醇在梨中消解半衰期为 5.3~11.3 d,唐淑丽等^[22]报道的梨中消解半衰期为 6.37~7.74 d,王伟等^[6]报道的葡萄中消解半衰期为 5.42 d,刘艳萍等^[7]报道的香蕉中消解半衰期为 9.7~11.6 d,张凤霞等^[8]报道的小麦植株中消解半衰期为 6.71~7.10 d 相似。河南、江苏和黑龙江 2014 年烯唑醇在土壤上的原始沉积量分别为 0.21、1.31 和 0.41 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,原始沉积量不同可能与施药器械和施药方法有关。河南、江苏和黑龙江 2014 年烯唑醇在土壤上的残留消解半衰期分别为 16、14 和 13 d,半衰期不同可能与试验地的土壤类型、栽培方式和气候不同有关,与冯秀琼等^[5]报道的烯唑醇在土壤中消解半衰期为 11.1~18.8 d,唐淑娟等^[22]报道的 7.97~13.28 d,王伟等^[6]报道的 12.6 d,刘艳萍等^[7]报道的 8.3~13.2 d,张凤霞等^[8]报道的 12.95~14.71 d 相似。烯唑醇在三地小麦植株上的半衰期均比土壤上的短,说明该农药在小麦植株上比在土壤中降解快,这与已发表的烯唑醇在作物上的半衰期比土壤中短一致。烯唑醇在小麦植株及土壤中的残留消解均符合一级动力学方程式,根据化学农药环境安全评价试验准则,属于易降解农药。

3.3 收获期最终残留量检出较少

从两年三地烯唑醇在小麦植株、小麦籽粒和土壤中的残留结果可以看出,小麦植株中烯唑醇的最终残留量均 $\leq 1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,小麦籽粒中烯唑

醇的最终残留量均 $\leq 0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,土壤中烯唑醇的最终残留量均 $\leq 0.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。烯唑醇残留量从高到低分别为小麦植株、土壤和小麦籽粒,原因可能有:①烯唑醇具有内吸性,施药后主要吸收和传导农药的部位是小麦植株,而在后期收获时小麦秸秆含水量大大减少,单位重量的烯唑醇残留量就会比小麦籽粒高。②该农药初期施用于植株上时还没有形成小麦籽粒,后期施药时小麦籽粒被颖壳包裹,残留在小麦植株和土壤中的农药有微量的传导到籽粒中,因此三地小麦籽粒中该农药含量最低。③Muhamad 等^[23]报道农药主要残留在 0~20 cm 土壤中,而试验所采集的土壤为 0~15 cm 的耕作层,故土壤中最终残留均有检出,其残留量小于小麦植株。两年三地烯唑醇在供试土壤中的残留结果表明,当施药剂量和采收间隔期相同时,残留量随着施药次数的增加而增加;当施药次数和采收间隔期相同时,残留量随着施药剂量的增加而增加;当施药剂量和施药次数相同时,残留量随着采收间隔期的增加而减少。

3.4 膳食暴露评估对一般人群健康没有影响

本试验采用了国家农药残留标准审评委员会秘书处公布的食物中胺鲜酯等 7 种农药最大残留限量编制说明中膳食暴露评估的方法对该农药进行评估,与邵建果^[24]和 Wang Lei^[25]等报道的方法相比,该方法通过食用其它农产品可能摄入的烯唑醇也进行了膳食暴露评估,更加全面的评估了烯唑醇使用对人体安全的影响。

依据国内外现有残留资料及本研究结果,12.5%烯唑醇可湿性粉剂防治小麦锈病有效成分用量 $93.75 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$,安全间隔期 21 d,施药 2 次,通常不会对一般人群健康产生不可接受的风险。本研究为 12.5%烯唑醇可湿性粉剂在小麦上的合理施用提供数据支撑。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB4839-2009,农药中文通用名[S].
- [2] 住友化学公司. 杀菌剂烯唑醇[J]. 日本农药会志,1984,6(2):229-236.
- [3] 张敏恒. 农药品种手册精编[M]. 北京:化学工业出版社,2013:133.
- [4] 胡笑彤. 农药手册[M]. 北京:化学工业出版社,2015:862.
- [5] 冯秀琼,赵秋霞,李璇. 烯唑醇在梨及土壤中的残留研究[J]. 农药,1997,36(2):26-28.
- [6] 王伟,徐应明,黄永春,等. 烯唑醇在葡萄和土壤中的残留动态研究[J]. 现代科学仪器,2007(1):58-60.
- [7] 刘艳萍,孙海滨,曾繁娟,等. 烯唑醇在香蕉、土壤上残留动

- 态研究及安全性评价[J]. 中国农学通报, 2010, 26(17): 390-392.
- [8] 张凤霞. 烯唑醇在土壤、小麦中的残留消解动态及其微生物降解研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2009.
- [9] 夏杏云, 朱九生, 张彩凤, 等. 烯唑醇在春小麦上的残留动态及残留研究[J]. 农药, 1993, 32(1): 34-35.
- [10] Sheng E, Shi H Y, Zhou L L, et al. Dual-labeled time-resolved fluoroimmunoassay for simultaneous detection of clothianidin and diniconazole in agricultural samples[J]. Food Chemistry, 2016, 192: 525-530.
- [11] 颜鸿飞, 李拥军, 王美玲, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定水果中残留的烯唑醇[J]. 分析测试技术与仪器, 2012, 18(4): 204-207.
- [12] 熊芳, 戴华, 李拥军, 等. 高效液相色谱法测定葡萄中烯唑醇农药残留量[J]. 农药, 2002, 43(8): 22-23.
- [13] 熊芳, 戴华, 黄志强. 气相色谱法测定葡萄中烯唑醇农药的残留量[J]. 色谱, 2002, 20(4): 383-384.
- [14] 中华人民共和国农业部. NY/T 788-2004, 农药残留试验准则[S].
- [15] 农业部农药检定所. 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.
- [16] 吴绪金, 马婧玮, 张军锋, 等. 小麦和土壤中三环唑醇残留消解动态及膳食摄入评估[J]. 中国生态农业学报, 2015, 23(3): 337-344.
- [17] 吴绪金, 李萌, 张军锋, 等. 小麦和土壤中噻虫嗪残留及消解动态分析[J]. 麦类作物学报, 2014, 34(7): 1010-1017.
- [18] 张志恒, 汤涛, 徐浩, 等. 果蔬中氯吡啶残留的膳食摄入风险评估[J]. 中国农业科学, 2012, 45(10): 1982-1991.
- [19] 中华人民共和国卫生部. GB2763-2014, 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].
- [20] Pan J, Xia X X, Liang J. Analysis of pesticide multi-residues in leafy vegetables by ultrasonic solvent extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Ultrason Sonochem, 2008, 15(1): 25-32.
- [21] Choi Y K, Yu J H, Chun J C. Rainfastness of 5 fungicides on the leaf surface of hot pepper[J]. J Appl Biol Chem, 2009, 52(3): 126-132.
- [22] 唐淑丽. 烯唑醇在梨和土壤中的残留动态研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2008.
- [23] Muhamad H, Ai T Y, Sahid I, et al. Downward movement of chlorpyrifos in the soil of an oil palm plantation in sebang, Selangor, Malaysia[J]. Journal of Oil Palm Research, 2010, 22: 721-728.
- [24] 邵建果, 杨俊柱, 王军. 噻虫嗪在小麦中的残留消解动态及风险评估[J]. 农药学报, 2013, 15(1): 98-102.
- [25] Wang L, Zhao P Y, Zhang F Z, et al. Dissipation and residue behavior of emamectin benzoate on apple and cabbage field application [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 78: 260-264.

Dissipation Analysis on Diniconazole in Wheat and Soil Under Field Conditions and Risk Assessment for Dietary Residue Intake

WU Xu-jin¹, MA Jing-wei¹, LI Yan-yan², ZHOU Ling¹, WANG Hong¹, LI Ye-dong¹, ZHANG Jun-feng¹

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products, Henan Academy of Agricultural Sciences/Henan Key Laboratory of Grain Quality and Safety and Testing/Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-products(Zhengzhou), Ministry of Agriculture, Zhengzhou, Henan 450002; 2. Tobacco Research Institute of Hubei Province, Wuhan, Hubei 430030)

Abstract: To safety assessment of diniconazole in wheat and soil, provide an important scientific basis for the rational use of the pesticides in the wheat, Dissipation dynamics and residues of diniconazole in wheat, wheat plant and soil was reported under field conditions, the diniconazole was determined by gas chromatography using an electron capture detector (GC-ECD), and risk assessment of dietary intake of diniconazole residue in wheat. The fortified recovered in wheat, wheat plant and soil were 75%~98%, with the relative standard deviation of 1.5%~3.5%, the limit of detection of the analytical method was 1.0×10^{-13} g, and the limit of quantification were all 0.05 mg·kg⁻¹ in wheat, wheat plant and soil, the residue analysis method of wheat was sensitive, and simple, could met the demands of pesticide residue analysis. Residue analysis and dissipation of diniconazole in the field trials in Henan, Heilongjiang and Jiangsu province were investigated in the years of 2014 and 2015. The results showed that the half-lives of diniconazole in wheat plant and soil was 2.3~10 d and 13~16 d respectively; The final residues of diniconazole in wheat were all ≤ 0.18 mg·kg⁻¹ in different dosage level, pre-harvest interval and application frequency. The general population of diniconazole national estimated daily intake was 0.203 3 mg, accounting for about 64.55% of the acceptable daily intake(ADI), spraying method according to the test did not produce an unacceptable risk to the general population health. This work would be provide guidance to the proper and safe use of this pesticide in agriculture.

Keywords: wheat; residues; dissipation dynamics; half-life; dietary intake risk assessment; health

(该文作者还有李萌, 单位同第一作者)