

喹啉铜在柑橘中的储藏稳定性、消解动态及膳食暴露风险评估

陈显柳, 王素茹, 陈博钰, 谢德芳

Storage Stability, Residual Digestion and Chronic Dietary Exposure Assessment of Oxine-copper in *Citrus*

CHEN Xianliu, WANG Suru, CHEN Boyu, and XIE Defang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022030257>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高效氯氟氰菊酯在香蕉中的残留消解及膳食风险评估

Dissipation, Residues and Dietary Risk Assessment of Lambda-Cyhalothrin in Bananas

食品工业科技. 2021, 42(15): 198-203

Monte Carlo模拟对面制品中铝膳食暴露风险的概率评估

Probability Assessment of Dietary Exposure Risk to Aluminum in Flour Foods by Monte Carlo Simulation

食品工业科技. 2019, 40(11): 223-228

柑橘皮渣膳食纤维的特性及其在食品中的应用

Characteristics of Citrus Peel Dietary Fiber and Its Application in Food

食品工业科技. 2021, 42(19): 436-442

柑橘类胡萝卜素累积机制、分析方法及其加工稳定性研究进展

Research Progress on Accumulation Mechanism, Analysis Method and Processing Stability of Carotenoids in Citrus

食品工业科技. 2020, 41(5): 319-327

海拔对四种叶类蔬菜中吡虫啉和啶虫脒的残留及消解动态的影响

Effects of Altitude on Residues and Degradation Dynamics of Imidacloprid and Acetamiprid in Four Leaf Vegetables

食品工业科技. 2021, 42(10): 242-247

UPLC-MS/MS测定葡萄中的生长调节剂及其中7种外源生长调节剂的残留消解动态

Determination of Plant Growth Regulators and Degradations of 7 Kinds of Exogenous Growth Regulators in Grapes Using Ultra-high Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

食品工业科技. 2019, 40(23): 183-188, 192



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

陈显柳, 王素茹, 陈博钰, 等. 喹啉铜在柑橘中的储藏稳定性、消解动态及膳食暴露风险评估 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(22): 1-6. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030257

CHEN Xianliu, WANG Suru, CHEN Boyu, et al. Storage Stability, Residual Digestion and Chronic Dietary Exposure Assessment of Oxine-copper in *Citrus*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(22): 1-6. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030257

· 青年编委专栏—食品及相关产品质量安全及法规标准 (客座主编: 兰韬、田明) ·

喹啉铜在柑橘中的储藏稳定性、消解动态 及膳食暴露风险评估

陈显柳, 王素茹, 陈博钰, 谢德芳

(中国热带农业科学院分析测试中心, 国家市场监督管理总局重点实验室 (热带果蔬质量与安全),
农业农村部亚热带果品蔬菜质量安全控制重点实验室, 海南省
热带果蔬产品质量安全重点实验室, 海南海口 571101)

摘要: 评估喹啉铜在柑橘中的储藏稳定性、消解动态及膳食暴露风险。在海南、江西两地开展喹啉铜在柑橘中的田间残留试验; 利用高效液相色谱法测定柑橘果实样品中的残留量, 外标法定量, 评估储藏稳定性、残留消解动态和膳食暴露风险。结果表明, 柑橘全果样品在-20℃储藏 180 d, 喹啉铜降解率低于 10%。喹啉铜在柑橘全果中的消解速率符合一级动力学方程, 半衰期为 10.2~15.1 d。慢性膳食暴露风险评估结果显示, 我国不同年龄段人群喹啉铜的估算每日摄入量为 0.0891~1.4584 μg/kg-bw, 膳食暴露风险为 0.45%~7.29%。喹啉铜在柑橘全果中至少稳定储藏 180 d; 喹啉铜在柑橘中易降解; 在柑橘上规范使用 33.5% 喹啉铜悬浮剂防治溃疡病, 喹啉铜的慢性膳食暴露风险在可接受范围内。

关键词: 喹啉铜, 柑橘, 储藏稳定, 消解动态, 膳食暴露

中图分类号: TQ450.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)22-0001-06

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022030257



本文网刊:

Storage Stability, Residual Digestion and Chronic Dietary Exposure Assessment of Oxine-copper in *Citrus*

CHEN Xianliu, WANG Suru, CHEN Boyu, XIE Defang

(Analysis and Test Center, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety for State Market Regulation, Key Laboratory of Quality and Safety Control for Subtropical Fruit and Vegetable, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Hainan Provincial Key Laboratory of Quality and Safety for Tropical Fruit and Vegetable Products, Haikou 571101, China)

Abstract: To evaluate the storage stability, dissipation dynamics and chronic dietary exposure risk of oxine-copper in *Citrus*, field trials of oxine-copper residues in *Citrus* were conducted in Hainan and Jiangxi Provinces. The samples were detected by high performance liquid chromatography and quantified by external standard method. The storage stability, dissipation dynamics and dietary exposure risk of oxine-copper in *Citrus* fruit were assessed. Results showed that, after storing at -20℃ for 180 d, the degradation amount of oxine-copper in *Citrus* fruit was less than 10%. The digestion rate of oxine-copper in the *Citrus* fruit was in accordance with the first-order kinetic, and the half-lives of oxine-copper in *Citrus* fruit were 10.2~15.1 d. According to the results of the dietary exposure assessment, the estimated daily intake of oxine-copper for all age population was 0.0891~1.4584 μg/kg-bw, and the dietary exposure risk was 0.45%~7.29%. Oxine-copper could be stably stored in citrus fruit for at least 180 d. Oxine-copper was easily degraded in *Citrus*. According to the usage specification of 33.5% oxine-copper suspension to control *Citrus* bacterial canker disease, the chronic dietary exposure risk of oxine-copper

收稿日期: 2022-03-22

基金项目: 国家市场监督管理总局重点实验室 (热带果蔬质量与安全) 重点研究课题 (ZX-2022002); 财政部和农业农村部; 国家现代农业产业技术体系 (CARS-31)。

作者简介: 陈显柳 (1990-), 男, 硕士研究生, 助理研究员, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: chenxianliuup@126.com。

was within the acceptable range for the populations.

Key words: oxine-copper; *Citrus*; storage stability; dissipation dynamics; dietary exposure

喹啉铜是一种广谱、高效、低残留的喹啉类保护性低毒杀菌剂,属有机铜螯合物。喹啉铜喷施后可在植物表面形成一层严密的保护药膜,药膜缓慢释放铜离子,铜离子被病菌萌发的孢子吸收,达到一定浓度时,可杀死孢子细胞,起到杀菌作用,从而有效抑制病菌的萌发和侵入^[1-2]。喹啉铜广谱高效,同时具有喹啉和铜盐的作用,因而在我国柑橘种植过程得到广泛的应用^[3]。但是如果过量使用喹啉铜,不仅会造成环境污染,还会导致铜离子在生物体内富集,进而对人体健康产生威胁^[4]。Wang 等^[5]研究表明当喹啉铜超过一定剂量浓度时,会导致环境中斑马鱼胚胎发育缺陷的概率增加和行为发生改变。我国已经制定了苹果、葡萄、杨梅、荔枝中喹啉铜的最大残留限量,但尚未制定柑橘中喹啉铜的最大残留限量^[6]。

目前检测农产品中喹啉铜残留量的方法主要有液相色谱法^[7-9]、气相色谱法^[10-11]和液相色谱质谱串联法^[12]。徐小军等^[7]采用高效液相色谱法研究了喹啉铜在枇杷中的消解动态,其半衰期为 3.4~4.6 d。Li 等^[1]采用高效液相色谱法研究了喹啉铜在梨中的残留及消解动态,其半衰期为 6.8~9.7 d。郑振山等^[12]采用高效液相色谱-串联质谱法研究了喹啉铜在马铃薯中的残留及消解动态,其半衰期为 8.89~11.1 d,最终残留量均小于 0.10 mg/kg。常培培等^[8]使用超高效液相色谱-光电二极管阵列检测器研究了喹啉铜在西瓜和土壤中残留及消解动态,其半衰期为 1.1~2.3 d。柑橘是世界第一大类水果,柑橘皮经过干燥处理后可制成陈皮作为中药使用,是老百姓餐桌上常见的水果,其食用的安全性备受关注^[13-14]。目前,国内外关于喹啉铜在柑橘中的残留及消解动态研究较少^[15],未见 33.5% 喹啉铜悬浮剂在柑橘中残留、消解动态及膳食暴露风险的研究报道。同时柑橘样品基质复杂,储藏过程中可能影响到喹啉铜的降解^[16]。因此研究喹啉铜在柑橘中的储藏稳定性、消解动态及膳食暴露风险评估具有重要意义。

本研究通过高效液相色谱法测定柑橘中喹啉铜的残留量,通过对海南、江西两地田间试验样品的检测分析,评估了柑橘中喹啉铜的储藏稳定性、消解动态及膳食暴露风险,为规范 33.5% 喹啉铜悬浮剂在柑橘生产中的安全使用提供指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

喹啉铜标准品 质量 100 mg,纯度 99.8%,德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司; 33.5% 喹啉铜悬浮剂 质量分数 33.5%,浙江天丰生物科学有限公司; 乙腈 色谱纯,赛默飞世尔科技有限公司; 三氟乙酸 色谱纯,阿拉丁试剂上海有限公司; 石墨化炭黑填料(GCB) 上海安谱科学仪器有限公司; 氯化钠

分析纯,西陇科学股份有限公司。

Waters e2695 高效液相色谱仪(配有 2489 紫外检测器) 美国沃特世公司; CR22N 高速离心机 日本 HITACHI 公司; Milli-Q 超纯水器 德国 Millipore 公司; HT-200 高速振荡仪 北京优晟联合科技有限公司; TTL-DCII 氮吹仪 北京同泰联科技发展有限公司; KQ-250DE 超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司; XW-80A 微型旋涡混合仪 上海驰唐电子有限公司; L204 电子天平 瑞士梅特勒-托利多公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 称取 5.00 g 柑橘全果或果肉样品于 50 mL 离心管中,加入 3 g 氯化钠,10 mL 0.1% 三氟乙酸水溶液和乙腈的混合溶液($v:v=1:9$),涡旋 5 min,150 W 超声 20 min,3800 r/min 离心 5 min,重复提取步骤,合并上清液^[9]。取 5 mL 上清液于 10 mL 离心管中,加入 5 mg GCB 填料净化,涡旋 2 min,3800 r/min 离心 5 min,取 4 mL 上清液于旋转蒸发瓶中,旋转蒸发至近干,用 0.1% 三氟乙酸水溶液和乙腈的混合溶液($v:v=1:9$)定容至 1 mL。经 0.22 μm 水相滤膜过滤,供高效液相色谱法测定样品中喹啉铜的质量浓度,由外标法进行定性定量。

1.2.2 仪器条件 色谱柱: SunFire®C₁₈(4.6 mm × 150 mm, 5 μm),流动相: 0.1% 三氟乙酸水溶液和乙腈,柱温 25 $^{\circ}\text{C}$,进样量 10 μL ,流速 1.0 mL/min,等梯度洗脱 $v(0.1\% \text{ 三氟乙酸水}):v(\text{乙腈})=9:1$,检测波长 254 nm。

1.2.3 添加回收试验设计 在柑橘全果和果肉的空白样品中设立喹啉铜质量分数为 0.2、2、5 mg/kg 的添加水平,每个添加水平设 5 个平行,同时设空白对照,按照 1.2.1 方法进行样品前处理,在以上仪器条件下,通过高效液相色谱法测定质量浓度,并计算回收率。

1.2.4 储藏稳定性试验设计 按照植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则^[17],进行喹啉铜在柑橘中的储藏稳定性试验,取样分析时间为 0、30、60、90、180 d。称取 5.00 g 柑橘全果空白样品于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,往样品中添加喹啉铜,质量分数均为 2 mg/kg,共 10 个试验样品,于 2 h 内储藏于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冰柜内。每次取样测定储藏稳定性试验样品 2 个、柑橘全果空白对照样品 1 个、添加水平为 5 mg/kg 的柑橘全果质控样品 2 个,通过 1.2.1 的分析方法测定试验样品中的喹啉铜质量浓度。根据式(1)计算柑橘全果样品储藏过程中喹啉铜残留的降解率^[17]。

$$D_i = \left(1 - \frac{C_i}{C}\right) \times 100$$

式 (1)

式中: C 为 1.2.3 中试验样品喹啉铜的初始残留量(mg/kg); C_i 为样品保存 i 天后, 样品中喹啉铜的残留量(mg/kg); D_i 为样品保存 i 天后, 样品中喹啉铜降解率(%). 当 $D_i < 30\%$, 表明农药在样品中储藏 i 天稳定, 反之, 则不稳定。

1.2.5 田间试验设计 按照农作物中农药残留试验准则^[18]及田间试验^[19]要求, 于 2019 年在海南省和江西省进行了喹啉铜在柑橘中的规范残留试验。每个地区的试验点设试验小区和对照小区各 1 个, 试验小区前后未施用过相同的农药, 每个小区有 4 株柑橘树, 小区之间设有隔离区, 周边设有保护行。试验小区柑橘树全株喷雾施药 33.5% 喹啉铜悬浮剂 3 次, 施药剂量为 333.3 mg a.i./kg (1000 倍液), 施药间隔 7 d。对照小区喷施清水。最终残留试验样品于最后一次施药后 20、30 d 采集, 残留消解试验样品于最后一次施药后 2 h(0 d)、3、7、14、20、30 d 采集, 空白小区样品于 0、30 d 采集。每次采集独立样品 2 份, 每份样品随机至少采集 2 kg 生长正常、无病害的柑橘果实, 采集部位遍及树体上中下部。样品采收后沿纵向均匀地切成 4 瓣, 分取不相邻的 2 瓣, 直接进行匀浆, 制备成柑橘全果样品; 或者去除橘皮后进行匀浆, 制备成柑橘果肉样品。

1.2.6 半衰期 采用一级动力学方程模型对残留消解试验中获得的柑橘中喹啉铜残留量进行分析拟合。喹啉铜在柑橘中的降解方程和半衰期^[20-21]按照式(2)、式(3)进行计算:

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

式 (2)

$$T_{1/2} = \ln 2/k$$

式 (3)

式中: C_t 为时间 t 时的喹啉铜残留量(mg/kg); C_0 为残留消解试验 0 d 样品中喹啉铜的初始残留量(mg/kg); k 为降解速率常数; $T_{1/2}$ 为半衰期(D)。

1.2.7 慢性膳食暴露风险评估 根据规范残留试验中值和我国人群每人每天的柑橘消费量计算喹啉铜的估算每日摄入量(estimated daily intake, EDI)($\mu\text{g/kg}\cdot\text{bw}$)。根据 EDI 与喹啉铜的每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)的百分比得到喹啉铜的慢性膳食暴露风险概率(risk quotiety, RQ)(%)。计算公式如下^[22-23]:

$$\text{EDI} = \frac{\text{STMR} \times \text{FI}}{\text{bw}}$$

式 (4)

$$\text{RQ} = \frac{\text{EDI}}{\text{ADI}} \times 100$$

式 (5)

式中: STMR 为喹啉铜在柑橘中的规范农作物残留试验中值(supervised trials median residue, STMR)(mg/kg); FI 为我国不同人群每人每天的柑橘消费量(food intake, FI)(g/d), 数据来源于《中国居民营养与健康状况调查报告》^[24]; bw 为我国普通人群的平均体重(body weight, bw)(kg); ADI 为喹啉铜每日允许摄入量($\text{mg/kg}\cdot\text{bw}$), 我国规定喹啉铜的 ADI 为 0.02 mg/kg bw ^[6]。当 RQ 的值 $\leq 100\%$ 时, 表示对普通人群健康产生的风险在可接受范围之内, 数值越小, 风险越低; 当 RQ 的值 $> 100\%$ 时, 表示风险在不可接受范围, 数值越大, 风险越大。

1.3 数据处理

每个样品平行处理 3 次, 采用 Waters 公司的液相色谱分析工作站 Empower 3 进行数据处理, 通过 Excel 2016 进行均值、标准差和相对标准偏差计算, 通过 Origin 2018 进行一级动力学拟合并绘图。

2 结果与分析

2.1 方法学考察结果

喹啉铜标准品用流动相稀释并配制成 0.1、0.2、0.5、1.0、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 的系列标准工作液, 在以上的仪器条件下, 通过高效液相色谱法进行测定。以喹啉铜质量浓度为横坐标, 色谱峰面积为纵坐标, 绘制标准工作曲线。结果表明: 在 0.1~5.0 $\mu\text{g/mL}$ 的范围内, 其线性方程为 $y=125038x+1513$, 决定系数 R^2 为 0.9999, 线性关系良好。在 1.2.1 的前处理及仪器条件下, 以检测器上的 3 倍信噪比对应的质量浓度确定喹啉铜的检出限(limit of detection, LOD)为 1 ng; 喹啉铜在柑橘全果和果肉中的最低检测浓度均为 0.2 mg/kg , 因此方法的定量限(limit of quantitation, LOQ)为 0.2 mg/kg 。添加回收试验结果如表 1 所示: 在柑橘全果中, 喹啉铜的平均回收率为 89.3%~98.7%, 相对标准偏差(RSD)为 1.9%~3.7%; 在柑橘果肉中, 喹啉铜的平均回收率为 92.6%~102.2%, 相对标准偏差(RSD)为 2.8%~5.5%。方法的准确度和精密度符合《农作物中农药残留试验准则》^[18]规定的残留分析方法要求。标准品及样品谱图见图 1。

表 1 喹啉铜在柑橘全果、果肉中的添加回收率和相对标准偏差($n=5$)

Table 1 Recoveries and relative standard deviations of oxine-copper in *Citrus* whole fruit and pulp ($n=5$)

基质	添加水平 (mg/kg)	回收率(%)					RSD (%)	
		1	2	3	4	5		平均值
柑橘全果	0.2	85.6	87.3	89.2	94.3	90.3	89.3	3.3
	2.0	97.1	101	96.4	99.8	99.2	98.7	1.9
	5.0	89.6	95.1	94.2	97.8	99.3	95.2	3.7
柑橘果肉	0.2	91.5	84.6	98.2	91.2	97.3	92.6	5.5
	2.0	103.1	105.2	99.5	98.7	104.3	102.2	2.8
	5.0	91.7	96.4	94.5	88.6	95.2	93.3	3.1

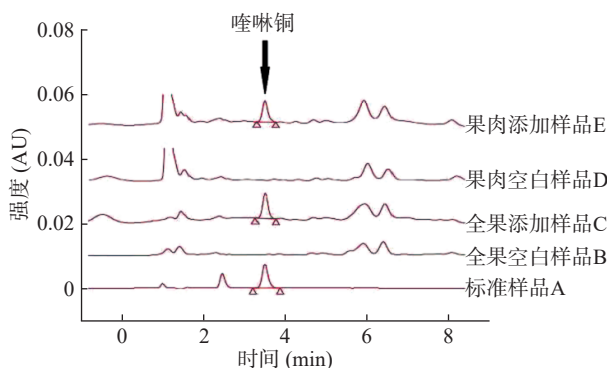


图1 喹啉铜标准样品、空白样品及添加样品色谱图

Fig.1 Chromatogram of oxine-copper standard solution, blank citrus samples and spiked *Citrus* samples

注: A: 喹啉铜标准样品(0.2 μg/mL); B: 柑橘全果空白样品; C: 柑橘全果添加样品(0.2 mg/kg); D: 柑橘果肉空白样品; E: 柑橘果肉添加样品(0.2 mg/kg)。

表2 喹啉铜在柑橘全果样品中的储藏稳定性(添加水平 2 mg/kg)

Table 2 Storage stability of oxine-copper in *Citrus* whole fruit (spiked level 2 mg/kg)

储藏时间 (d)	储藏试验样品					质控样品		
	残留量(mg/kg)		降解率(%)			回收率(%)		
	1	2	1	2	平均	1	2	平均
0	2.0	2.0	/	/	/	97.4	98.7	98.1
30	1.9	2.0	3.5	0	1.8	101.3	103.1	102.2
60	2.0	1.9	0	4.5	2.3	99.7	102.3	101.0
90	1.9	1.9	4.0	3.0	3.5	98.6	101.7	100.2
180	1.8	1.9	8.0	4.0	6.0	99.1	103.9	101.5

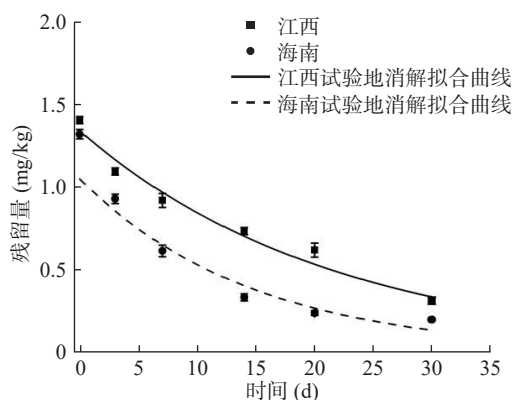
2.2 喹啉铜在柑橘中的储藏稳定性

由表2可以看出,喹啉铜添加水平为 2 mg/kg 的柑橘全果样品随着储藏时间的增加,残留量变化不大,降解速度缓慢。质控样品的回收率为 97.4%~103.9%,整个储藏试验期间喹啉铜的降解率为 0~8.0%,未超过植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则^[17]规定的 30%,因此喹啉铜在上述条件下,可以在柑橘中稳定存在 180 d 以上。

2.3 消解动态

由图2可知,在江西和海南试验地的柑橘全果样品中,当天施药后 2 h,喹啉铜的原始沉积量分别为 1.40 和 1.32 mg/kg。江西地样品的初始沉积量高于海南地样品,可能与施药时风速、器械和施药操作的差异有关,同时不同地点作物的生长状况也会影响

喹啉铜在柑橘上的附着量^[25]。随着时间的延长,样品中的喹啉铜残留量逐渐降低,施药 30 d 后,江西地样品中喹啉铜残留量为 0.32 mg/kg,降解率为 77%,海南地样品中喹啉铜残留量低于 LOQ,降解率超过 85%。两地柑橘全果样品中喹啉铜的消解动态均符合一级动力学方程:江西为 $C_t = 1.33805e^{-0.046t}$,海南为 $C_t = 1.04925e^{-0.068t}$;决定系数(R^2)分别为 0.9746 和 0.8694;半衰期分别为 15.1 d 和 10.2 d,属于易降解农药($T_{1/2} < 30$ d)。海南试验地柑橘中喹啉铜的降解速率更快,半衰期更短,这可能主要与试验期间海南试验地相比江西试验地的光照更强时间更长,温度更高,降雨更频繁有关。柑橘中喹啉铜的残留消解趋势残留见图2。消解试验中柑橘果肉样品中喹啉铜残留量均低于定量限。

图2 喹啉铜在柑橘全果样品中的残留消解趋势
Fig.2 Digestion curves of oxine-copper in whole fruit of *Citrus* samples

2.4 慢性膳食暴露风险评估

根据最终残留试验设计,对柑橘喷施喹啉铜 3 次,末次施药后 20、30 d 采集样品进行测定柑橘全果、果肉中喹啉铜残留量,见表3。结果表明柑橘全果样品药后 20 和 30 d 的残留试验中值(STMR)分别为 0.42 和 0.25 mg/kg;柑橘果肉样品中均未检出喹啉铜残留,其残留试验中值(STMR)按照 LOQ (0.2 mg/kg)计算。不同年龄段人群的平均体重和水果消费量来自《中国居民营养和健康状况调查报告》^[24]。慢性膳食暴露风险评估结果见表4。结果表明,药后 20 和 30 d 柑橘全果样品中喹啉铜的估算每日摄入量分别为 0.1872~1.4584 μg/kg·bw 和 0.1114~0.8681 μg/kg·bw,慢性膳食暴露风险概率分别为

表3 喹啉铜在柑橘中的最终残留

Table 3 Final residue levels of oxine-copper in *Citrus*

喹啉铜施药量 (mg a.i./kg)	施药次数	采样间隔 (d)	样品基质	柑橘最终残留量(mg/kg)				STMR (mg/kg)
				海南		江西		
333.3	3	20	柑橘全果	0.23	0.25 ^a	0.59 ^b	0.65	0.42
			柑橘果肉	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	LOQ
		30	柑橘全果	0.20	0.21 ^a	0.30 ^b	0.33	0.25
			柑橘果肉	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	LOQ

注: STMR为a, b残留值的平均值。

表 4 不同人群中喹啉铜的慢性膳食暴露风险评估
Table 4 Dietary exposure risk assessment of oxine-copper in different populations

年龄 (岁)	体重 (kg)	水果摄入量 (g/d)	EDI(μg/kg·bw)			RQ(%)		
			柑橘全果		柑橘果肉	柑橘全果		柑橘果肉
			20 d	30 d		20 d	30 d	
2~3	12.7	44.1	1.4584	0.8681	0.6945	7.29	4.34	3.47
4~6	16.5	49.3	1.2549	0.7470	0.5976	6.27	3.73	2.99
7~10	22.3	47.0	0.8852	0.5269	0.4215	4.43	2.63	2.11
11~13	34.05	46.3	0.5711	0.3399	0.2720	2.86	1.70	1.36
14~17	45.95	53.3	0.4872	0.2900	0.2320	2.44	1.45	1.16
18~29	55.25	47.4	0.3603	0.2145	0.1716	1.80	1.07	0.86
30~44	60.3	40.7	0.2835	0.1687	0.1350	1.42	0.84	0.67
45~59	60.05	34.7	0.2427	0.1445	0.1156	1.21	0.72	0.58
60~69	57.95	34.3	0.2486	0.1480	0.1184	1.24	0.74	0.59
>70	54.75	24.4	0.1872	0.1114	0.0891	0.94	0.56	0.45

0.94%~7.29% 和 0.56%~4.34%; 柑橘果肉中喹啉铜的估算每日摄入量为 0.0891~0.6945 μg/kg·bw, 慢性膳食暴露风险概率为 0.45%~3.47%。在柑橘上规范使用 33.5% 喹啉铜悬浮剂, 对一般人群健康不会产生不可接受的风险。虽然柑橘全果和果肉中的喹啉铜在不同人群中的慢性膳食暴露风险总体水平较低, 但是由于体重较轻的缘故, 儿童的风险水平要高于其他人群。

3 结论

在-20 ℃ 的条件下储藏 180 d, 柑橘全果样品中喹啉铜的降解率低于 10%, 因此喹啉铜可以稳定存在柑橘果实中。同时在海南和江西两地进行规范残留试验, 柑橘树全株喷雾施药 33.5% 喹啉铜悬浮剂 3 次, 施药剂量为 333.3 mg a.i./kg(1000 倍液), 施药间隔 7 d, 柑橘中喹啉铜的残留量随着时间的延长逐渐降低, 其消解符合一级动力学方程, 半衰期为 10.2~15.1 d。根据规范残留试验中值与膳食摄入量进行慢性膳食暴露风险评估, 结果表明, 在柑橘上规范使用 33.5% 喹啉铜悬浮剂, 我国不同人群柑橘中喹啉铜估算每日摄入量为 0.0891~1.4584 μg/kg·bw, 其慢性膳食暴露风险小于 10%, 在可接受范围内, 处于安全水平。

参考文献

[1] LI Zengmei, DENG Ligang, ZHANG Shuqiu, et al. Dynamics of oxine-copper inpears and soil by high-performance liquid chromatogra[J]. *Phy Anal Lett*, 2016, 49(6): 737-743.

[2] GINA N, EWA D, ROBERT B. Fungitoxicity of oxine and copper oxinate: Activity spectrum, development of resistance and synergy[J]. *Mycological Research*, 2008, 103(9): 1073-1084.

[3] 中国农药信息网农药登记数据[EB/OL]. [2022-4-20]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>. [Pesticide registration data of China pesticide information network[EB/OL]. [2022-4-20]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>.]

[4] 徐娟, 李敏青, 邵琳智, 等. 液相色谱-串联质谱法测定果蔬中喹啉铜的残留量[J]. *分析科学学报*, 2019, 35(6): 847-852. [XU Juan, LI Minqing, SHAO Linzhi, et al. Determination of oxine-copper in fruits and vegetables by liquid chromatography-tandem mass

spectrometry[J]. *J Anal Sci*, 2019, 35(6): 847-852.]

[5] WANG Honglei, ZHOU Liquan, LIAO Xinjun, et al. Toxic effects of oxine-copper on development and behavior in the embryo-larval stages of zebrafish[J]. *Aquat Toxicol*, 2019, 210: 242-250.

[6] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. GB 2763-2019 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国农业出版社, 2019. [National Health Commission of the People's Republic of China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. GB 2763-2019 National food safety standard. Maximum residuelimits for pesticides in food[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2019.]

[7] 徐小军, 付岩, 王全胜, 等. 喹啉铜在枇杷上的消解、储藏稳定性及风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(12): 3893-3897. [XU Xiaojun, FU Yan, WANG Quansheng, et al. Evaluation of residual digestion, storage stability and chronic dietary risk of oxine-copper in loquat[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(12): 3893-3897.]

[8] 常培培, 张自坤, 王静静, 等. 喹啉铜在西瓜和土壤中残留及消解动态[J]. *农药*, 2020, 59(4): 270-275. [CHANG Peipei, ZHANG Zikun, WANG Jingjing, et al. Residue and dissipation dynamics of oxine-copper in watermelon and soil[J]. *Agrochemicals*, 2020, 59(4): 270-275.]

[9] 陈思宇, 王明月, 林冰, 等. 分散固相萃取法测定黄瓜中的喹啉铜残留量[J]. *热带作物学报*, 2019, 40(7): 1449-1454. [CHEN Siyun, WANG Mingyue, LIN Bing, et al. Determination of oxine-copper residue in *Cucumis sativus* L. by dispersive solid phase extraction[J]. *Chin J Trop Crops*, 2019, 40(7): 1449-1454.]

[10] 王志新, 姚杰, 刘传德, 等. 苹果中喹啉铜残留的 GC 测定方法探讨[J]. *农学报*, 2015, 5(12): 51-54. [WANG Zhixin, YAO Jie, LIU Chuande, et al. Determination of oxine-copper residues in apple with GC[J]. *Journal of Agriculture*, 2015, 5(12): 51-54.]

[11] 姚杰, 刘传德, 周先学, 等. 气相色谱-氮磷检测法检测喹啉铜在苹果中的残留及消解动态[J]. *农药学报*, 2016, 18(1): 130-134. [YAO Jie, LIU Chuande, ZHOU Xianxue, et al. Residues and dissipation dynamics of oxine-copper in the apple by gas chromatography-flame thermionic detector[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2016, 18(1): 130-134.]

[12] 郑振山, 陈勇达, 赵旭东, 等. 喹啉铜在马铃薯中的残留及消

- 解动态[J]. *农药*, 2020, 59(1): 46–48. [ZHENG Zhenshan, CHEN Yongda, ZHAO Xudong, et al. Residues and decline dynamics of fungicide oxine-copper in potatoes[J]. *Agrochemicals*, 2020, 59(1): 46–48.]
- [13] ZHAO Junlong, TAN Zhenchao, WEN Yan, et al. Dissipation of fluazinam in citrus groves and a risk assessment for its dietary intake[J]. *J Sci Food Agric*, 2020, 100(5): 2052–2056.
- [14] 奎国秀, 祁春节. 我国柑橘产业生产贸易的变化及机遇与挑战[J]. *中国果树*, 2021(6): 93–97. [KUI Guoxiu, QI Chunjie. Changes, opportunities and challenges in production and trade of Citrus industry in China[J]. *China Fruits*, 2021(6): 93–97.]
- [15] LIU Xiangwu, YANG Ya, CHEN Ya, et al. Dissipation, residues and risk assessment of oxine-copper and pyraclostrobin in citrus[J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2019, 36(10): 1538–1550.
- [16] 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 Yanli, LIU Fengmao. Research progress on storage stability of pesticide residues[J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(8): 3013–3019.]
- [17] 中华人民共和国农业部. NY/T 3094-2017. 植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2017. [NY/T 3094-2017 Guideline for stability testing of pesticide residues in stored commodities of plant origin[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2017.]
- [18] 中华人民共和国农业农村部. NY/T 788-2018. 农作物中农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018. [NY/T 788-2018 Guideline for the testing of pesticide residues in crops[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2017.]
- [19] 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. [Institute for the Control of Agrochemicals, MOA. Standard operating procedures for field trials of pesticide registration residues[M]. Beijing: Standards Press of China, 2007.]
- [20] BIAN Yanli, FENG Yizhi, ZHANG Aijun, et al. Residue distribution and risk assessment of bifenazate and its metabolite in garlic plant[J]. *Food Chem*, 2022, 379: 132013.
- [21] LIU Zhengyi, CHEN Ye, HAN Jiahua, et al. Determination, dissipation dynamics, terminal residues and dietary risk assessment of thiophanate-methyl and its metabolite carbendazim in cowpeas collected from different locations in China under field conditions[J]. *J Sci Food Agric*, 2021, 101(13): 5498–5507.
- [22] XU Feng, DU Gongming, XU Duo, et al. Residual behavior and dietary intake risk assessment of flonicamid, dinotefuran and its metabolites on peach trees[J]. *J Sci Food Agric*, 2021, 101(14): 5842–5850.
- [23] FAO. Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed [R]. Rome: FAO, 2009: 123–133.
- [24] 金水高. 中国居民营养与健康状况调查报告之十: 2002 年营养与健康状况数据集 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008. [JIN Shuigao. The tenth report of nutrition and health status for china residents: Nutrition and health status of annual 2002[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2008.]
- [25] 田莹, 谢德芳, 阳辛凤, 等. 高效氯氟氰菊酯在香蕉中的残留消解及膳食风险评估[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(15): 198–203. [TIAN Ying, XIE Defang, YANG Xinfeng, et al. Dissipation, residues and dietary risk assessment of lambda-cyhalothrin in bananas[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(15): 198–203.]