

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20230829001

李素贞, 康珊珊, 刘凤娇, 等. 基于我国葡萄产区单氰胺残留特征评估膳食暴露风险[J]. 生态毒理学报, 2024, 19(1): 243-251

Li S Z, Kang S S, Liu F J, et al. Exposure risk assessment for dietary cyanamide in grape based on residual characteristics in producing areas of China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2024, 19(1): 243-251 (in Chinese)

基于我国葡萄产区单氰胺残留特征评估膳食暴露风险

李素贞^{1,2}, 康珊珊^{1,3}, 刘凤娇¹, 李莉^{2, #}, 赵莉茵¹, 李薇¹, 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. 山西农业大学植物保护学院, 太谷 030801

3. 河北大学生命科学学院, 保定 071002

收稿日期: 2023-08-29 录用日期: 2023-11-29

摘要: 根据全国范围内葡萄主产区中单氰胺的残留特征, 评估不同膳食消费人群的长、短期暴露风险, 对于维护居民生命健康、推动生态环境可持续发展意义重大。建立了单氰胺在葡萄基质中的快速、痕量分析测定方法, 样品经乙腈提取, 分散固相萃取净化, 超高效液相色谱-串联质谱法(ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UHPLC-MS/MS)分析。葡萄样品中单氰胺的平均回收率为 85.0% ~ 92.0%, 相对标准偏差为(relative standard deviation, RSD)3.3% ~ 10.5%, 保留时间(retention time, RT)和定量限(limit of quantitation, LOQ)分别为 1.2 min 和 0.001 mg·kg⁻¹。冷冻避光条件下单氰胺在葡萄样品中能够稳定储藏至少 184 d, 降解率为 13.9% ~ 24.1%; 单氰胺在葡萄中的最终残留量为 0.001 ~ 0.003 mg·kg⁻¹, 规范残留试验中值(supervised trials median residue, STMR)为 0.002 mg·kg⁻¹, 最大残留量(highest residue, HR)为 0.003 mg·kg⁻¹, 低于国内外已有最大限量标准(MRLs, 0.05 mg·kg⁻¹)。单氰胺在葡萄中的急性膳食风险商为 1.600% ~ 25.346%, 其中儿童暴露风险最高(ARfD%, 25.346%), 依次高于一般人群(ARfD%, 3.623%)和育龄妇女(ARfD%, 1.600%); 在登记作物(樱桃、猕猴桃、葡萄)中的慢性膳食风险商为 0.290% ~ 4.275%, 城镇居民的暴露风险显著高于农村居民($P < 0.05$), 2 ~ 6 岁儿童群体风险最高(ADI%, 2.763% ~ 4.275%), 不同性别间风险差异不显著($P > 0.05$)。虽然目前单氰胺的短期与长期膳食暴露风险处于可接受范围水平, 但考虑到环境投入量增加及其生物链累积作用, 未来需警惕多作物、多途径联合暴露风险放大, 特别是易感城镇儿童群体。

关键词: 单氰胺; 膳食群体; 风险评估; 残留行为; 储藏稳定性

文章编号: 1673-5897(2024)1-243-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Exposure Risk Assessment for Dietary Cyanamide in Grape Based on Residual Characteristics in Producing Areas of China

Li Suzhen^{1,2}, Kang Shanshan^{1,3}, Liu Fengjiao¹, Li Li^{2, #}, Zhao Lilin¹, Li Wei¹, Chen Zenglong^{1, *}

1. State Key Laboratory of Integrated Management of Agricultural Pest and Rodent, Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

2. College of Plant Protection, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China

3. School of Life Sciences, Hebei University, Baoding 071002, China

Received 29 August 2023 accepted 29 November 2023

基金项目: 国家自然科学基金(31801771, 32230066); 国家重点研发计划(2016YFD0200203-2); 山西省博士毕业生来晋工作科研项目(SXBYKY2022055)

第一作者: 李素贞(1999—), 女, 硕士研究生, 研究方向为农药残留与环境毒理, E-mail: lisuzhen1104@163.com

*** 通信作者** (Corresponding author), E-mail: chenzenglong@ioz.ac.cn

共同通信作者 (Co-corresponding author), E-mail: sxaulili@sxau.edu.cn

Abstract: The evaluation of short- and long-term exposure risks for different dietary consumption populations is meaningful for the health maintenance of residents and the sustainable development of our ecosystem, based on the residual characteristics of cyanamide in the main producing areas of grape across China. A rapid and effective analytical method was developed to trace cyanamide in grapes in this study. Target pesticide was extracted with acetonitrile in samples, then purified by dispersive solid phase extraction, and finally determined using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS). The mean recoveries and relative standard deviations (RSD) of cyanamide were 85% ~ 92% and 3.3% ~ 10.5% in the grape matrix, respectively. The retention time (RT) for cyanamide was 1.2 min, and the limit of quantification (LOQ) was 0.001 mg·kg⁻¹. Cyanamide could be stored stably for 184 d at least in grape samples in the frozen under dark conditions, with the degradation rates of 13.9% ~ 24.1%. The terminal magnitude of cyanamide ranged from 0.001 to 0.003 mg·kg⁻¹, and the supervised trials median residue (STMR) was of 0.002 mg·kg⁻¹. The highest residue (HR) of 0.003 mg·kg⁻¹ was lower than the maximum residue limit (MRL) of 0.05 mg·kg⁻¹, which was established by China and other countries. The acute risks of cyanamide for dietary grapes were from 1.600% to 25.346%, and the children suffered from the worst exposures (ARfD%, 25.346%), followed by the general population (ARfD%, 3.623%) and the women of childbearing age (ARfD%, 1.600%). The chronic dietary risks were between 0.290% and 4.275% for all of registered crops, including cherries, kiwi fruit and grapes. The exposure risks for urban residents were significantly higher than that of the rural residents ($P < 0.05$), and the most serious dietary risks were observed in children aged 2 ~ 6 years with ADI% of 2.763% ~ 4.275%. None of significant differences of chronic risks were obtained between genders of populations ($P > 0.05$). Despite both dietary exposure risks of cyanamide within acceptable levels, the potential hazards amplification should be continuously assessed, given the increasing application and cumulative effects by multi-crops and multi-modes exposures in the biological chain, especially for the susceptible urban children.

Keywords: cyanamide; dietary groups; risk assessment; residue behaviour; storage stability

中国是盛产和出口葡萄的大国,葡萄种植面积和产量均居世界首位,2021 年全球葡萄产量约为 2 625 万 t,中国约占全球总产量的 57%^[1],出口量 35 万 t,出口额达 7.5 亿美元^[2]。然而,在葡萄的栽培过程中,易在休眠期因低温累积量不足出现萌芽时间晚、萌芽率降低、萌芽不整齐等现象^[3],严重影响葡萄品质及产量。植物生长调节剂对于其保产增收具有重要作用。

单氰胺又名氨基氰(CAS No. 420-04-2),是一种用于弥补植物需冷量不足、促进果树萌芽的农用生长调节剂。2020 年,单氰胺占据植物生长调节剂约 8% 的市场份额^[4]。现广泛应用于葡萄^[5]、樱桃^[6]、冬枣^[7]等经济效益相对较高的作物破除休眠,刺激其提前发芽、成熟,提高生产效率^[8];还可作为重要的化工、医药原料。20 世纪 80 年代中期,国内外对单氰胺在农业方面的应用研究进入蓬勃发展阶段^[9]。目前单氰胺作为破眠剂在我国的登记作物包括葡萄、樱桃和猕猴桃,登记剂型有水剂和可溶液剂^[10]。单氰胺能够刺激腐蚀皮肤,造成化学灼伤,中毒者表现为呼吸加快、头痛头晕、恶心呕吐等症状^[11];对水

生生物(LC₅₀, 6.3 mg·L⁻¹)、鱼类(LC₅₀, 43.1 mg·L⁻¹)具有中等毒性^[12],其不当使用容易造成生态环境污染和农产品质量安全问题,对生态和人类健康构成严重威胁。

本研究首先利用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UHPLC-MS/MS)建立葡萄基质中单氰胺快速、痕量的分析方法,通过该方法阐明了试验周期内葡萄样本中单氰胺的储藏稳定性差异;其次,基于储藏稳定性结果,探究了单氰胺在葡萄栽培过程中的沉积、降解和残留特征,并与国内外限量标准比对分析提出膳食消费预警建议;最终,结合单氰胺残留水平与毒理学参数,全面评估了其对我国不同地区、年龄、性别居民的长期与短期膳食暴露风险,旨在为该农用化合物的科学合理使用及其生态环境风险规避提供理论依据。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 材料与试剂

单氰胺(甲醇)标准溶液购自美国 A Chemtek Inc 公司;50% 单氰胺可溶液剂购自中国南通施壮化工

有限公司;丹磺酰氯(纯度 98%)标准品购自中国上海安谱科学仪器有限公司。色谱纯乙腈(C_2H_5N)和丙酮(CH_3COCH_3)购自中国霍尼韦尔贸易(上海)有限公司,分析纯碳酸钠(Na_2CO_3)购自中国西陇化工股份有限公司,分析纯碳酸氢钠($NaHCO_3$)购自中国北京市通广精细化工公司。十八烷基硅烷键合硅胶(C18)、无水硫酸镁($MgSO_4$)和石墨化炭黑(GCB)由中国天津博纳艾杰尔科技有限公司提供。

1.2 田间试验

1.2.1 作物栽培与施药

田间试验于 2022 年在我国葡萄主产区开展,具体试验点信息见表 1。试验小区按照农药残留试验准则设置^[13-14],小区单株栽培的葡萄树不少于 8 株,小区间设保护行防止相互干扰,另设对照空白小区,喷洒等量的清水。最终残留试验施药剂量为 25 000 mg a.i.·kg⁻¹,在葡萄休眠蔓枝自然发芽前 30 ~ 45 d 施药,施药 1 次,在葡萄收获期采集最终残留样品。

1.2.2 样品采集与储藏

采用随机方法采样,小区边行和每行距离两端 0.5 m 内不采样。每小区采集不少于 8 个藤上至少 12 串生长正常、无病害的葡萄果实(≥ 1 kg),采集部位遍及上、中、下部。

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)进行葡萄基质中储藏稳定性样本制备。将采集后的葡萄弃去果梗,混合均匀后使用四分法缩分,每样品制备 3 份,每份不少于 150 g,分别装入样本容器中,贴好标签后于 -20 ℃ 条件下避光冷冻。

1.3 室内试验

1.3.1 样品前处理

将样品在冷冻状态下用 WF-A168 型碎冰机(永康市天祺盛世工贸有限公司)粉碎,准确称取葡萄样品 10 g (± 0.05 g)置于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,加入 10 mL 超纯水和 20 mL 色谱纯乙腈溶液。混合物分别放入 MTV-100 型多管涡旋混合仪(杭州奥盛仪器有限公司)涡旋振荡 5 min,随后经 KQ-600 型超声波清洗器(昆山超声波仪器有限公司)超声 10 min,最后经 FC5706 型台式离心机(上海奥豪斯国际贸易有限公司)4 000 r·min⁻¹离心 5 min。取上清液 1.5 mL,加入 20 mg GBC、50 mg C18 和 150 mg 无水 $MgSO_4$ 净化后,涡旋 1 min,最后通过 Pico 17 型高速离心机(Thermos Scientific 公司)10 000 r·min⁻¹离心 1 min。取 0.5 mL 净化后的提取液于 2 mL 离

心管中,加入 0.5 mL Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ 混合溶液,混匀后再加入 0.5 mL 丹磺酰氯丙酮溶液,涡旋 1 min,于 50 ℃ 水中衍生 1 h,衍生后以 10 000 r·min⁻¹离心 1 min,取上清液过 0.22 μ m 滤膜于进样小瓶中经 UHPLC-MS/MS 测定。

1.3.2 色谱与质谱参数

Waters ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μ m);流速 0.20 mL·min⁻¹;进样量 3 μ L;流动相为 50% 乙腈和 50% 超纯水。采用电喷雾离子源正模式,离子源温度 150 ℃,毛细管电压 3 kV,脱溶剂气流量 1 000 L·h⁻¹,脱溶剂温度 500 ℃,锥孔气流量 50 L·h⁻¹;采用多重反应监测模式,定性离子对为 274/230,碰撞能量为 33 V;定量离子对为 274/258,碰撞能量为 30 V;驻留停留时间均为 0.163 s;锥孔电压 50 V。该条件下,单氰胺的保留时间为 1.20 min。

1.4 数理计算

单氰胺在葡萄中的基质效应(ME)通过式(1)计算^[15]:

$$ME = \left(\frac{K_1}{K_2} - 1 \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: K_1 表示基质标准曲线斜率, K_2 表示溶剂标准曲线斜率。当 $ME \geq 10\%$ 时,表示存在明显的基质增强效应;当 $ME < -10\%$ 时,表示存在明显的基质抑制效应;当 $-10\% < ME < 10\%$ 时,表示基质效应不明显^[16]。

单氰胺在葡萄中的降解率(D)通过式(2)计算^[17]:

$$D = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: c_0 表示储藏样品初始浓度(mg·kg⁻¹), c_t 表示检测浓度(mg·kg⁻¹)。当 $D > 30\%$ 时,表示储藏周期内单氰胺不稳定,当 $D \leq 30\%$ 时,则表示单氰胺稳定^[18]。

单氰胺的急性膳食摄入风险(ARfD%)通过式(3)~(4)计算^[19]:

$$NESTI = \frac{LP \times HR \times v}{bw} \quad (3)$$

$$ARfD\% = \frac{NESTI}{ARfD} \times 100\% \quad (4)$$

式中:NESTI (national estimated daily intake)表示国家短期摄入量,mg·kg⁻¹·d⁻¹;LP (large portion)表示葡萄的大份额膳食消费量,kg·d⁻¹;HR (highest residue)表示可食部分中单氰胺的最高残留量,mg·kg⁻¹;v 为变异因子;bw 表示个体体质量,kg;ARfD (acute reference dose)为急性参考剂量,mg·kg⁻¹·d⁻¹;

表 1 田间试验信息及水文特征

Table 1 Field trial information and hydrological characteristics

试验编号 Test number	试验地点 Test site	作物品种 Crop cultivar	土壤类型 Soil type	酸碱度 Power of hydrogen (pH value)	有机质含量/% Organic content/%	气候类型 Climate type	年平均气温/℃ Average annual temperature/℃	年平均降雨量/mm Average annual rainfall/mm
#1	内蒙古自治区乌兰察布市 Ulanqab City, Inner Mongolia Autonomous Region	阳光玫瑰 <i>Vitis labrusca</i> × <i>vinifera</i> ‘Shine Muscat’	黏土 Clay soil	7.2	27.0	中温带半干旱大陆性季风气候 Mid-temperate semi-arid continental monsoon climate	5.0	400.0
#2	山西省晋中市 Jinzhong City, Shanxi Province	玫瑰香 Muscat	壤土 Loam soil	8.48	18.0	温带半湿润大陆性季风气候 Temperate semi-humid continental monsoon climate	9.8	418.0
#3	北京市昌平区 Changping District, Beijing	红提 Red grape	褐土 Cinnamon soil	7.3	11.0	暖温带半湿润大陆性季风气候 Warm temperate semi-humid continental monsoon climate	11.8	550.3
#4	山东省泰安市 Tai'an City, Shandong Province	巨峰葡萄 <i>Vitis labrusca</i> × <i>vinifera</i> ‘Kyoho’	砂土 Sandy soil	6.9	10.0	温带半湿润大陆性季风气候 Temperate semi-humid continental monsoon climate	12.9	697.0
#5	河南省新乡市 Xinxiang City, Henan Province	巨峰葡萄 <i>Vitis labrusca</i> × <i>vinifera</i> ‘Kyoho’	潮土 Alluvial soil	7.9	13.0	暖温带大陆性季风气候 Warm temperate continental monsoon climate	14.4	549.9
#6	浙江省杭州市 Hangzhou City, Zhejiang Province	红富士 Red fuji grape	壤土 Loam soil	5.12	27.0	亚热带季风气候 Subtropical monsoon climate	17.8	456.6
#7	安徽省宿州市 Suzhou City, Anhui Province	户太 8 号 Hutai 8 grape	壤土 Loam soil	7.4	11.0	暖温带半湿润季风气候 Warm temperate semi-humid monsoon climate	15.7	800.0
#8	湖南省长沙市 Changsha City, Hunan Province	户太 8 号 Hutai 8 grape	黏土 Clay soil	5.5	26.0	亚热带季风气候 Subtropical monsoon climate	18.6	1 252.5
#9	广西壮族自治区南宁市 Nanning City, Guangxi Zhuang Autonomous Region	巨峰葡萄 <i>Vitis labrusca</i> × <i>vinifera</i> ‘Kyoho’	壤土 Loam soil	6.1	29.0	亚热带季风气候 Subtropical monsoon climate	21.6	1 304.2
#10	贵州省黔南州 Qiannan Prefecture, Guizhou Province	红富士 Red Fuji grape	壤土 Loam soil	5.2	23.0	亚热带季风湿润气候 Subtropical monsoon humid climate	13.5 ~ 18.5	1 250.0

ARfD% 为急性膳食摄入风险商值。当 ARfD% ≤ 100% 时,表示急性摄入风险可接受;当 ARfD% > 100% 时,则表示急性摄入风险不可接受^[20]。

单氰胺的慢性膳食摄入风险(ADI%)通过式(5)~(7)计算^[21]:

$$\text{NEDI} = \frac{\sum [\text{STMR}_i \times F_i]}{\text{bw}} \quad (5)$$

$$\text{TMDI} = \frac{\sum (\text{MRL}_i \times F_i)}{\text{bw}} \quad (6)$$

$$\text{ADI}\% = \frac{\text{NEDI or TMDI}}{\text{ADI}} \times 100\% \quad (7)$$

式中:NEDI (national estimated daily intake)表示国家估算单氰胺每日摄入量,mg·kg⁻¹·d⁻¹;STMR_i(supervised trials median residue)表示单氰胺残留中值,mg·kg⁻¹;F_i表示居民对某一食品的消费量,kg·d⁻¹;TMDI (theoretical maximum daily intakes)表示理论最大日摄入量,mg·kg⁻¹·d⁻¹;MRL_i(maximum residue limit)表示单氰胺最大残留限量,mg·kg⁻¹;ADI (acceptable daily intake)表示每日允许摄入量,0.002 mg·kg⁻¹·d⁻¹;ADI% 为慢性风险商值。当 ADI% ≤ 100% 时,表示慢性摄入风险可接受;当 ADI% > 100% 时,则表示慢性摄入风险不可接受^[22]。

1.5 统计分析

采用 Microsoft Excel 2019 进行数据处理;采用 IBM SPSS Statistics v26 统计分析软件进行显著性差异分析,显著性水平设定为 0.05;采用 GraPhpad Prism 8 软件进行绘图。

2 结果 (Results)

2.1 分析方法验证

2.1.1 特异性、线性、检出限和定量限

葡萄空白样品分析表明,在单氰胺保留时间 1.2 min 处无干扰,说明本方法特异性良好。在 0.0005

~0.2 mg·L⁻¹ 浓度范围内,葡萄基质中单氰胺的峰面积(y)与质量浓度(x, mg·L⁻¹)呈良好线性关系,决定系数(R²)高于 0.9955。根据 3 倍信噪比(S/N=3)计算,单氰胺的检出限(limite of detection, LOD)为 0.15×10⁻³ ~ 0.27×10⁻³ mg·kg⁻¹,单氰胺在葡萄中的定量限(limit of quantitation, LOQ)则通过满足分析要求的最低添加水平确定为 0.001 mg·kg⁻¹^[23]。

2.1.2 基质效应、准确度和精密度

单氰胺在葡萄中的添加水平分别为 0.001、0.01、0.05、0.50 mg·kg⁻¹,均设置 5 个重复。在此添加水平下,单氰胺的平均回收率为 85.0% ~ 92.0%,相对标准偏差(RSD)为 3.3% ~ 10.5%,均满足分析方法确证要求^[13]。内蒙古、山西、北京、山东等 10 地葡萄样品中单氰胺基质效应由强到弱依次为#6 (-84.10%)>#10 (-82.34%)>#9 (-81.98%)>#7 (-81.81%)>#5 (-78.97%)>#8 (-77.90%)>#4 (-74.72%)>#1 (-74.11%)>#2 (-69.11%)>#3 (-55.78%),表现出明显的基质抑制效应。这与单氰胺的残留浓度差异有关^[24]。#1 单氰胺的残留浓度#4(0.0016 ~ 0.0018 mg·kg⁻¹)低于#1(0.0026 ~ 0.0030 mg·kg⁻¹),但#4 基质效应(-74.72%)强于#1 (-74.11%),基质效应随单氰胺浓度的增加而降低。已有研究也指出蔬菜和水果样品的基质效应的强弱与待测物浓度之间存在负相关关系^[24-25]。此外,基质效应还与基质本身内源性化合物^[26-27]、待测物的化学性质^[27]、基质种类^[28]等密切相关。因此,本研究采用基质匹配外标法以减少基质效应对单氰胺定性定量结果的影响。

2.2 储藏稳定性

由表 2 可得,0 ~ 184 d 内葡萄样品中单氰胺残留量变化不大,在 0.410 ~ 0.535 mg·kg⁻¹ 范围之内,整体呈现下降趋势。单氰胺在葡萄中的平均降解率

表 2 单氰胺在葡萄中的储藏稳定性
Table 2 Storage stability of cyanamide in grapes

样品 Sample	储藏期/d Storage period/d	储藏试验样品 Storage test sample		质控样品 Quality control sample	
		残留量±标准偏差/(mg·kg ⁻¹) Residue ± standard deviation/(mg·kg ⁻¹)	平均降解率/% Average degradation rate/%	平均回收率/% Average recovery rate/%	相对标准偏差/% Relative standard deviation/%
葡萄 Grapes	0	0.535 ± 0.007	/	78.5	15.3
	29	0.465 ± 0.007	13.9	106.0	1.3
	90	0.410 ± 0.014	24.1	76.0	0.6
	184	0.455 ± 0.007	15.7	84.5	7.5

为13.9%~24.1%,均小于30%,表明单氰胺在葡萄样品中的储藏稳定期至少为184 d^[29]。这可能与葡萄pH值(3.0~4.5)较低有关,低pH的基质不利于储藏过程中单氰胺的降解^[30]。较低的储藏温度也会减缓单氰胺的降解速度,有研究显示,农药的降解速率往往与储藏温度呈正相关^[30]。葡萄中单氰胺的降解率随着储藏期的延长出现上下波动,这可能与前处理条件差异有关^[31]。此外,农药的储藏稳定性还与农药的理化性质^[32]、基质含水量^[33]和提取溶剂^[31]等密切相关。因此,单氰胺在葡萄中的储藏稳定性差异并非单一因素决定,在后续研究中需关注储藏稳定性的影响因素及其作用机理。

2.3 最终残留水平与限量比对

单氰胺在葡萄中的最终残留量为0.001~0.003 mg·kg⁻¹,STMR为0.002 mg·kg⁻¹,HR为0.003 mg·kg⁻¹。通过分析我国十大葡萄主产区中单氰胺的浓度变化发现,单氰胺在葡萄中的平均残留量为0.002 mg·kg⁻¹,但是#6和#9的残留量均高于其余试验点,#6和#9同属亚热带季风气候,可见,单氰胺残留量与气候因子密切相关。果实品种也会影响农药在作物上的残留水平,#8单氰胺在葡萄上的残留量均小于其他地区,其品种为户太8号,果实较大,有研究显示^[34],单果重较大可能导致较低的残留量。目前我国仅实施了单氰胺在葡萄上的临时限量为0.05 mg·kg⁻¹;新西兰制定了单氰胺在葡萄中MRL为0.05 mg·kg⁻¹;欧盟和英国在水果中的MRL一律采用限量0.01 mg·kg⁻¹。限量比对分析表明,收获期葡萄中单氰胺的HR明显低于新西兰、欧盟和英国的

MRL,这为后续膳食暴露风险评估提供了基础数据。

2.4 膳食暴露风险评估

2.4.1 急性暴露风险

本研究结合我国居民的膳食结构与人群特征^[35],通过式(3)~(4)评估我国儿童、一般人群和育龄妇女食用葡萄摄入单氰胺的急性膳食风险。结果表明,我国居民葡萄中单氰胺残留的急性膳食暴露风险范围为1.600%~25.346%,其中儿童暴露风险最高(ARfD%, 25.346%),一般人群次之(ARfD%, 3.623%),育龄妇女最低(ARfD%, 1.600%),均在可接受范围内(<100%),说明葡萄中单氰胺对我国居民短期膳食暴露风险较低。儿童的急性膳食暴露风险高出一般人群和育龄妇女7.0倍和15.8倍,研究认为这可能是由于儿童的单位体质量膳食摄入量偏高^[29],导致其急性膳食摄入量高于其他人群。因此,在日常生活中必须高度重视儿童群体,避免其短期内大量摄入同一种食物,以降低急性膳食暴露风险。

2.4.2 慢性暴露风险

本研究结合单氰胺ADI(0.002 mg·kg⁻¹)及登记作物樱桃(MRL, 0.01 mg·kg⁻¹)和猕猴桃(MRL, 0.01 mg·kg⁻¹)限量标准^[36],通过式(5)~(7),评估单氰胺对我国居民的慢性膳食暴露风险。由图1可知,单氰胺的总风险商为0.290%~4.275%,表明单氰胺对我国居民不存在不可接受的长期膳食暴露风险(<100%)。其中,葡萄的风险商值占比为0.023%~0.335%。单氰胺对城镇居民(ADI%, 0.825%~7.375%)的慢性膳食暴露风险显著高于农村居民(ADI%, 0.290%~3.743%)($P<0.05$),这主要是由于

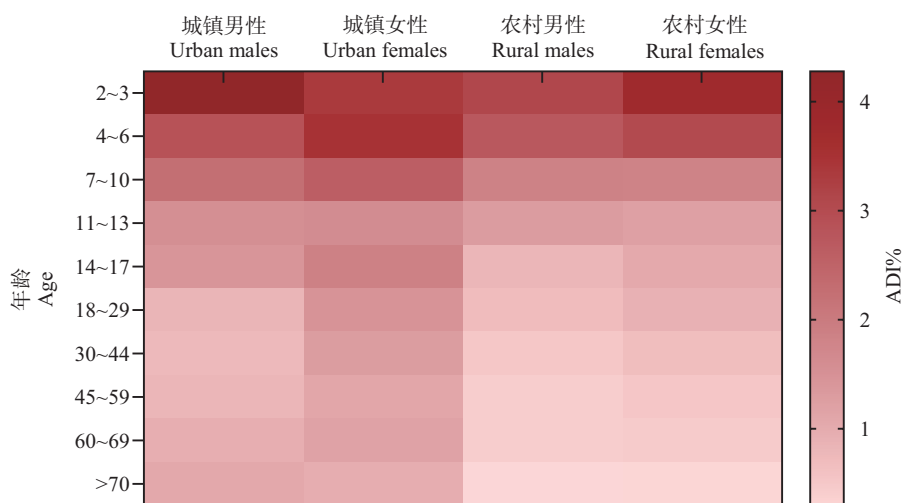


图1 单氰胺在登记作物中的慢性膳食总风险

Fig. 1 Total chronic dietary risk of cyanamide in registered crops

我国城镇居民(44.3 ~ 88.4 g)对葡萄的膳食消费量显著高于农村居民(12.8 ~ 48.1 g)。研究发现,膳食摄入单氰胺的风险与人口年龄呈负相关,2 ~ 3 岁的城镇居民(ADI%, 3.361% ~ 4.275%)和农村居民膳食风险最高(ADI%, 3.112% ~ 3.743%),70 岁以上的农村居民膳食风险最低(0.290% ~ 0.294%),这主要是因为与其他年龄组相比,单位体质量下儿童的膳食摄入量更高^[37],与仲丁灵对我国居民慢性膳食风险的研究结果是一致的^[38]。因此,在日常饮食中,应重点关注城镇地区儿童群体单氰胺膳食暴露风险。

综上所述,本研究表明:

(1) 本研究通过 UHPLC-MS/MS 结合分散固相萃取技术,建立了单氰胺在葡萄基质中快速、灵敏的痕量分析方法,定量限为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,保留时间 1.2 min。该方法的特异性、线性、基质效应、检出限和定量限、准确度与精确度均符合分析方法确证要求。

(2) 单氰胺在葡萄样本中能够避光稳定冷冻储藏 184 d,确保研究期间样本检测数据的有效性和可靠性,同时对单氰胺在葡萄样本中的储藏稳定性影响因子进行了探讨,证实与储藏温度、基质 pH 等密切相关。

(3) 我国葡萄主产区样本中单氰胺 HR 和 STMR 分别为 $0.003 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,单氰胺的浓度变化受作物品种、气候特征等影响。HR 低于国内外 MRLs,需关注进口葡萄质量安全,保障我国消费者的健康安全。

(4) 葡萄中单氰胺的急性膳食风险为 1.600% ~ 25.346%,单氰胺对我国居民的慢性膳食总风险为 0.290% ~ 4.275%,其中 2 ~ 3 岁城镇男性暴露风险最高,城镇居民暴露风险显著高于农村居民($P < 0.05$)。需关注多作物、多途径联合暴露导致的风险放大,特别是易感儿童群体。

通信作者简介:陈增龙(1988—),男,博士,副研究员,研究方向为农药毒理与健康风险。

共同通信作者简介:李莉(1981—),女,博士,研究员,研究方向为农药残留与环境毒理。

参考文献 (References):

- [1] 联合国粮食及农业组织. 粮农组织统计数据库[EB/OL]. (2023-03-09) [2023-07-31]. <https://www.fao.org/faostat/zh/#data/QC/visualize>
- [2] 中华人民共和国海关总署. 海关统计数据在线查询平

台[EB/OL]. (2022-01-14) [2023-07-31]. http://www.customs.gov.cn/haikou_customs/605737/fdzdgnr82/605745/index.html

- [3] 任俊鹏, 郭建, 刘伟忠, 等. 单氰胺处理对阳光玫瑰葡萄萌芽的影响[J]. 浙江农业科学, 2015, 56(6): 857-859
- [4] 薛志昂. 单氰胺: 一个具备化工基因的优异植调剂[EB/OL]. (2022-04-13) [2023-07-31]. <https://www.cn.agropages.com/m/>
- [5] 邱豪. 单氰胺处理对夏黑早生葡萄生理特性和果实品质的影响[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2020: 1-3
Qu H. Effects of cyanamide treatment on physiological characteristics and fruit quality of early-growing grape [D]. Hefei: Anhui Agriculture University, 2020: 1-3 (in Chinese)
- [6] 李丰国, 江桂玉, 林洪荣, 等. 单氰胺在保护地甜樱桃上的应用效果[J]. 北方果树, 2008(2): 22
- [7] 李壑清, 王乔丽, 李升星, 等. 单氰胺对设施栽培冬枣物候期和果实品质的影响[J]. 西南林业大学学报(自然科学), 2020, 40(4): 185-188
Li H Q, Wang Q L, Li S X, et al. Effects of cyanamide on phenological period and fruit quality of 'Dongzao' jujube cultivated in facilities [J]. Journal of Southwest Forestry University (Natural Sciences), 2020, 40(4): 185-188 (in Chinese)
- [8] 兰丰, 刘传德. 柱前衍生-液相色谱-串联质谱法测定葡萄和樱桃中单氰胺残留[J]. 色谱, 2018, 36(1): 78-82
Lan F, Liu C D. Determination of cyanamide residue in grapes and cherries by liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with precolumn derivatization [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(1): 78-82 (in Chinese)
- [9] 张福举, 丁爱华. 单氰胺[J]. 精细与专用化学品, 2002, 10(13): 17-18
Zhang F J, Ding A H. Cyanamide [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2002, 10(13): 17-18 (in Chinese)
- [10] 中华人民共和国农业农村部农药检定所. 农药信息网[EB/OL]. (2021-10-20) [2023-07-31]. <http://www.chinapesticide.org.cn/>
- [11] 周春子. 单氰胺在土壤和地下水中的迁移转化机理研究及污染修复[D]. 太原: 中北大学, 2023: 5-6
Zhou C Z. Study on migration and transformation mechanism of monocyanamide in soil and groundwater and pollution remediation [D]. Taiyuan: North University of China, 2023: 5-6 (in Chinese)
- [12] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Pesticides properties database [DB/OL]. (2023-06-13) [2023-07-31]. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/284.htm>

- [13] 中华人民共和国农业农村部. 农作物中农药残留试验准则: NY/T 788—2018 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2018
- [14] 王运浩主编, 农业部农药检定所编. 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: 395
- [15] 何红梅, 徐玲英, 张昌朋, 等. 环嗪酮在蓝莓上的残留及其膳食风险评估[J]. 食品科学, 2023, 44: 1-10
He H M, Xu L Y, Zhang C P, et al. Residue and dietary risk assessment of hexazinone in blueberry (*Semen Trigonellae*) [J]. Food Science, 2023, 44: 1-10 (in Chinese)
- [16] 张明浩, 康珊珊, 王曦, 等. 基于多作物中吡啶醚菌酯的环境行为评估长期膳食风险[J]. 农业工程学报, 2023, 39(11): 286-294
Zhang M H, Kang S S, Wang X, et al. Environment fate of the pyraclostrobin for long-term dietary risk assessment in multiple crops [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2023, 39(11): 286-294 (in Chinese)
- [17] Zhu Y L, Liu X G, Xu J, et al. Simultaneous determination of spirotetramat and its four metabolites in fruits and vegetables using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method and liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1299: 71-77
- [18] 郭靖立, 刘子琪, 张明浩, 等. 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[J]. 中国食品学报, 2023, 23(3): 318-328
Guo J L, Liu Z Q, Zhang M H, et al. Residue characteristics, storage stability and dietary exposure risk assessment of ametryn in different corn products [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2023, 23(3): 318-328 (in Chinese)
- [19] 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 (in Chinese)
- [20] 付岩, 张亮, 王全胜, 等. 茚白中矮壮素的残留与急性膳食摄入风险研究[J]. 农产品质量与安全, 2018(5): 18-22
Fu Y, Zhang L, Wang Q S, et al. Residue and acute dietary risk assessment of chlormequat in *Zizania latifolia* [J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2018(5): 18-22 (in Chinese)
- [21] 王富芸, 刘凤娇, 马成, 等. 氟唑菌酰胺在番茄中的消解及短期膳食风险评估[J]. 农药学学报, 2023, 25(4): 930-936
Wang F Y, Liu F J, Ma C, et al. Dissipation and short-term dietary risk assessment of pydiflumetofen in tomato [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2023, 25(4): 930-936 (in Chinese)
- [22] 王曦, 刘子琪, 康珊珊, 等. 农药残留膳食暴露评估模型研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(3): 269-277
Wang X, Liu Z Q, Kang S S, et al. Research progress on assessment models for dietary exposure to pesticide residues [J]. Food Science, 2023, 44(3): 269-277 (in Chinese)
- [23] European Commission. Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed: SANTE/12682/2019 [S/OL]. (2022-01-01) [2023-07-31]. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2019-12682.pdf
- [24] 李巧莲, 肖舒元, 王韵. LC-MS/MS法测定农药残留的基质效应研究[J]. 电大理工, 2023(1): 19-22, 33
- [25] 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
- [26] 张金环, 朱欢, 李伟霞, 等. 农药残留检测中基质效应的研究进展[J]. 农药科学与管理, 2023, 44(4): 15-18, 29
Zhang J H, Zhu H, Li W X, et al. Research progress of matrix effects in pesticide residue detection [J]. Pesticide Science and Administration, 2023, 44(4): 15-18, 29 (in Chinese)
- [27] 谢家树, 葛庆华. LC/MS测定中生物样品的基质效应问题[J]. 药物分析杂志, 2008, 28(8): 1386-1389
Xie J S, Ge Q H. Matrix effects in bioanalysis by LC/MS [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2008, 28(8): 1386-1389 (in Chinese)
- [28] 谭洁, 韦卓才, 梁善范, 等. 基质效应对测定农产品中农药残留影响的研究进展[J]. 食品工业, 2022, 43(5): 193-196
Tan J, Wei Z C, Liang S F, et al. A review of matrix effects on determination of pesticide residues in agricultural products [J]. The Food Industry, 2022, 43(5): 193-196 (in Chinese)
- [29] 陈显柳, 王素茹, 陈博钰, 等. 啉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
Chen X L, Wang S R, Chen B Y, et al. Storage stability, residual digestion and chronic dietary exposure assessment of oxine-copper incitrus [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(22): 1-6 (in Chinese)
- [30] Athanasopoulos P E, Pappas C, Kyriakidis N V, et al. Degradation of methamidophos on sultanina grapes on

- the vines and during refrigerated storage [J]. Food Chemistry, 2005, 91(2): 235-240
- [31] 刘霞, 吴燕, 赵子丹, 等. 枸杞中螺螨酯的测定及其储藏稳定性研究[J]. 保鲜与加工, 2022, 22(5): 91-95
- Liu X, Wu Y, Zhao Z D, et al. Determination of spiroticlofen content in goji berries (*Lycium barbarum*) and study on its storage stability [J]. Storage and Process, 2022, 22(5): 91-95 (in Chinese)
- [32] Bian Y L, Liu F M, Chen F, et al. Storage stability of three organophosphorus pesticides on cucumber samples for analysis [J]. Food Chemistry, 2018, 250: 230-235
- [33] Leahey J P, Curl E A. The degradation of pirimiphos-methyl on stored grains [J]. Pesticide Science, 1982, 13(5): 467-474
- [34] 柳璇, 刘传德, 鹿泽启, 等. 氟啶虫酰胺和联苯菊酯在桃上的残留行为及膳食摄入风险评估[J]. 果树学报, 2019, 36(12): 1712-1719
- Liu X, Liu C D, Lu Z Q, et al. Residues and dietary intake risk assessment of flonicamid and bifenthrin in peach [J]. Journal of Fruit Science, 2019, 36(12): 1712-1719 (in Chinese)
- [35] 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[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008: 43-45
- [36] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2021
- [37] 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: 250-255
- [38] 张明浩, 郭靖立, 刘子琪, 等. 仲丁灵在茄子中储藏稳定性、残留特征及膳食暴露风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(2): 351-358
- Zhang M H, Guo J L, Liu Z Q, et al. Storage stability, residue characteristics and dietary exposure risk assessment of butralin in eggplant [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(2): 351-358 (in Chinese) ◆