

· 资源与鉴定 ·

## 金银花种植中溴氰菊酯的使用及膳食风险评估

王玉洁<sup>1</sup>, 李嘉欣<sup>1</sup>, 薛健<sup>1\*</sup>, 王鹏思<sup>1</sup>, 金红宇<sup>2</sup>, 马双成<sup>2</sup>

(1. 中国医学科学院 北京协和医学院 药用植物研究所, 北京 100193;

2. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

**[摘要]** **目的:**利用田间试验数据,对金银花种植过程中使用溴氰菊酯后的残留情况进行风险评估,为溴氰菊酯农药的安全使用提供依据。**方法:**模拟实际生产情况设置不同农药喷施处理进行田间试验,得到金银花中溴氰菊酯残留数据。基于膳食暴露量和国内外现行最大残留限量(MRL)的角度对不同喷施处理的金银花进行风险评估。**结果:**基于膳食暴露量的风险评估结果表明,不同处理后每日允许摄入量(ADI)和急性参考剂量(ARfD)均远<100%,不存在不可接受的健康风险;基于相关作物的MRL标准的风评估表明,金银花作为茶饮使用,不同施药处理后,其溴氰菊酯残留量均低于国内外茶叶的MRL,金银花作为一种药材,规范施药后金银花中溴氰菊酯残留值低于国内外草药等食品的MRL,但不规范施药后其残留量超过国内外草药等食品的MRL。**结论:**综合两个角度风险评估结果,规范施药后,食用金银花不存在膳食风险,增加农药喷施次数或剂量需延长采收间隔期规避风险。本研究从风险评估角度为金银花中溴氰菊酯安全使用规范和MRL标准的建立提供数据支持。

**[关键词]** 金银花; 溴氰菊酯; 田间试验; 风险评估; 农药安全使用

**[中图分类号]** R282 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)14-0041-05

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2017150041

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170427.1003.004.html>

**[网络出版时间]** 2017-04-27 10:03

## Application and Dietary Risk Assessment of Deltamethrin in Loinceae Japonicae Flos

WANG Yu-jie<sup>1</sup>, LI Jia-xin<sup>1</sup>, XUE Jian<sup>1\*</sup>, WANG Peng-si<sup>1</sup>, JIN Hong-yu<sup>2</sup>, MA Shuang-cheng<sup>2</sup>

(1. *Institute of Medicinal Plant Development, Peking Union Medical College, Chinese*

*Academy of Medical Sciences, Beijing 100193, China; 2. National*

*Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)*

**[Abstract]** **Objective:** To provide basis for safe application of pesticide in Loinceae Japonicae Flos through a dietary risk assessment based on data from the field experiment of deltamethrin. **Method:** Field experiments were performed by simulating actual field productions to obtain deltamethrin residue data. A risk assessment was carried out based on the dietary exposure and the maximum residue limits. **Result:** Based on dietary exposure, acceptable adily intake (ADI) and actlte reference dose (ARfD) were much less than 100%, indicting no unacceptable dietary risk. Based on MRL, residue of deltamethrin is lower than MRL in all of tea drinks after pesticide application, and lower than MRL in domestic and foreign herbs and other foods after regular pesticide application, but higher than MRL in domestic and foreign herbs and other foods after irregular pesticide

**[收稿日期]** 20170220(021)

**[基金项目]** 国家“重大新药创制”科技重大专项(2014ZX09304307-002)

**[第一作者]** 王玉洁,在读硕士,从事中药分析的研究,Tel:18811782776,E-mail:wjygotobd@163.com

**[通讯作者]** \*薛健,硕士,研究员,从事中药有效成分分析及农药残留重金属研究,Tel:010-57833097,E-mail:xuejian200@sina.com

application. **Conclusion:** On the basis of the two risk assessments, there is no dietary risk in deltamethrin after regular pesticide application. However, in case of increase in pesticide dose and application frequency, the harvest intervals shall be prolonged to avoid risk. This study provides data support for safe application standards for deltamethrin in *Lonicerae Japonicae Flos* and establishment of MRL standards.

[ **Key words** ] *Lonicerae Japonicae Flos*; deltamethrin; field experiment; risk assessment; safe pesticide application

金银花具有清热去火,疏散风热的功效,是常用的方剂用药和日常保健品之一。金银花在我国广泛种植,主产区为河南封丘、山东平邑和河北巨鹿,由于金银花本身和气候环境原因,5~6 月蚜虫危害严重,尚未有农药在金银花上登记。溴氰菊酯因对蚜虫有良好的防效而被农民使用,也有防治蚜虫<sup>[1-2]</sup>和残留规律<sup>[3-5]</sup>的相关研究报道。本课题组也于 2015 年进行溴氰菊酯田间消解动态试验<sup>[6]</sup>,得到农药降解规律并推荐金银花种植中溴氰菊酯的规范使用方式。但在实际生产中,农民田间施药往往不容易准确控制施药剂量,根据蚜虫发生情况严重程度不同,农民往往增加施药次数和施药剂量,这些不规范的施药方式是否会造成农药残留超标,食用这些金银花是否会给健康带来威胁,至今未见此类研究报道,本实验旨在对金银花喷施农药后的安全性进行研究,2016 年根据 2015 年试验提出的规范化种植建议,模拟实际生产情况增加喷施剂量和喷施次数试验,获得溴氰菊酯田间试验残留数据。在此残留数据基础上,分别对不同处理溴氰菊酯残留进行膳食风险评估,同时与理论最大残留限量、中国、欧盟和国际食品法典的其他类似食品中最大残留限量(MRL)进行比较,从膳食暴露量和 MRL 两个方面来探讨喷施溴氰菊酯后食用金银花的风险状况,从风险评估的角度为金银花中溴氰菊酯的安全使用提出建议,也为金银花中溴氰菊酯 MRL 的建立提供数据支持。本试验首次对金银花中农药残留进行风险评估,可为其他中药材中农药残留风险评估提供借鉴。

### 1 材料

本实验样品由田间试验获得,共采集金银花样品 72 个。由中国医学科学院药用植物研究所张本刚研究员鉴定为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* 的干燥花蕾或带初开的花。

丙酮,石油醚(60~90℃),乙醚(分析纯,北京化工厂);正己烷(色谱纯,Fisher Scientific 公司);对照品溴氰菊酯(100 g·L<sup>-1</sup>,编号 GSB05-2310-2008,农业部环境保护科研监测所);佛罗里硅土(60~

100 目,天津市光复精细化工研究所);溴氰菊酯乳油(敌杀死,25 g·L<sup>-1</sup>,拜耳作物科学中国有限公司)。

7890A 型气相色谱仪,配电子捕获检测器(美国安捷伦公司);SB-2500DT 型超声波清洗仪(宁波新芝生物科技股份有限公司);LABORATORY 4000 型旋转蒸发仪(德国海道夫)。

### 2 方法

**2.1 田间试验** 于 2016 年在河南省封丘县陈固镇东仲官村金银花 GAP 基地进行。供试药剂为 25 g·L<sup>-1</sup> 溴氰菊酯乳油,金银花品种为大毛花,3 年生,长势良好,行距约 200 cm,株距约 140 cm。试验设置对照、规范施药和模拟实际生产 3 组处理,具体设置见表 1。试验小区面积约 16.8 m<sup>2</sup>(4 m×4.2 m),每小区约金银花 12 株,小区间设隔离行约 3~4 m。时间施药、采样见表 1,按实际生产情况将样品烘干,储存于 -20℃ 冰箱。

表 1 田间试验处理

Table 1 Treatments of field experiment

处理	剂量/推荐剂量/倍	次数/次	施药时间	施药后天数/d
规范施药	1	1	开花前	4,8,12,17
模拟农民施药	1	2	开花前,施药 间隔期为 7 d	4,7,12,17
	1	3		4,7,12,17
	1.5	2		4,7,12,17
	1.5	3		4,7,12,17
	3	1		4,8,12,17
对照	0	0	-	4,7,8,12,17

注:小区个数均为 3 个。

**2.2 样品测定** 精密称取金银花样品 2.0 g,分别用丙酮 30,20,20 mL 提取 3 次,合并提取液浓缩。浓缩液用弗罗里硅土玻璃色谱柱净化,填料上至下依次为无水硫酸钠 2 g,含 2% 水弗罗里硅土 4 g,无水硫酸钠 2 g,用石油醚(60~90℃)-乙醚(4:1)混合溶液 25 mL 洗脱,收集洗脱液浓缩后,石油醚定容至 2.0 mL。GC-ECD 测定,进样口温度 250℃,

不分流进样;检测器温度 300 ℃;升温程序:初始温度 150 ℃,保持 3 min,以 10 ℃·min<sup>-1</sup>的速度升温至 270 ℃,保持 15 min;流速 1 mL·min<sup>-1</sup>;进样量 1 μL;外标法定量,溴氰菊酯对照品溶液质量浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>[6]。

**2.3 基于膳食暴露量的风险评估** 长期膳食风险评估结果由下列公式(1),(2)计算得出,短期膳食风险评估结果由下列公式(3),(4)得出[7]。

$$\text{NEDI} = \text{STMR} \times m / b_w \quad (1)$$

$$\text{ADI}\% = \text{NEDI} / \text{ADI} \quad (2)$$

$$\text{NESTI} = \text{HR} \times M / b_w \quad (3)$$

$$\text{ARfD}\% = \text{NESTI} / \text{ARfD} \quad (4)$$

式中 STMR 规范试验残留中值,HR 最高残留值,单位 mg·kg<sup>-1</sup>,由田间试验得出;*m* 居民每日平均摄入量,金银花为 0.010 kg;*M* 居民单次最大摄入量,金银花为 0.015 kg;*b<sub>w</sub>* 人均体重;ADI 每日允许摄入量,金银花为 0.01 mg·kg<sup>-1</sup>·bw<sup>[8]</sup>;ARfD 急性参考剂量,金银花为 0.05 mg·kg<sup>-1</sup>·bw<sup>[8]</sup>;NEDI 国家估算每日摄入量,NESTI 国家估算短期摄入量,单位 mg·kg<sup>-1</sup>·bw。

一般情况下,当 NEDI < ADI,即 ADI < 100%,认为不存在不可接受的长期膳食风险评估;当 NESTI < ARfD,即 ARfD < 100%,认为不存在不可接受的短期膳食风险[7]。

**2.4 基于 MRL 的风险评估** 农药 MRL 是评价农产品安全的重要参数。农药残留量高于 MRL,可能会带来健康风险。至今为止尚无金银花上溴氰菊酯的 MRL 标准,根据金银花的食用方式,其 MRL 多参考茶叶。此外,根据 2015 年版《中国药典》<sup>[9]</sup> 四部规定通过公式(5)可计算农药理论 MRL(tMRL),计算溴氰菊酯 tMRL 为 0.4 mg·kg<sup>-1</sup>。

$$\text{tMRL} = \text{ADI} \cdot b_w / 100M \quad (5)$$

式中 tMRL 为理论最大残留限量值(mg·kg<sup>-1</sup>);*W* 为人体平均体重(kg),一般按 60 kg 计;*M* 为中药材(饮片)每日人均可服用的最大剂量(kg),金银花为 0.015 kg;100 为安全因子,表示每日由中药材及其制品中摄取的农药残留量不大于日总暴露量(包括食物和饮用水)的 1%。

### 3 结果

**3.1 不同处理的小区金银花样品中溴氰菊酯残留量** 按 2.3 项方法进行试验,对采集的 6 个施药处理,4 个采样天数,3 个重复小区的 72 个金银花样品进行测定,对照小区无农药检出,不同施药处理小区金银花中溴氰菊酯残留量见表 2。

表 2 不同处理后金银花中溴氰菊酯残留量分析

Table 2 Residue of deltamethrin in *Loinceae Japonicae* Flos after different treatments

处理	采收间隔期/d	溴氰菊酯残留量/mg·kg <sup>-1</sup>			
		1	2	3	平均值
1 倍推荐剂量 1 次	4	0.28	0.32	0.29	0.30
	8	0.055	0.089	0.043	0.06
	12	<LOD	<LOD	<LOD	-
	17	<LOD	<LOD	<LOD	-
1 倍推荐剂量 2 次	4	0.53	0.49	0.52	0.51
	7	0.15	0.18	0.14	0.16
	12	<LOD	<LOD	<LOD	-
1 倍推荐剂量 3 次	4	0.59	0.46	0.42	0.49
	7	0.14	0.18	0.16	0.16
	12	<LOD	<LOD	<LOD	-
	17	<LOD	<LOD	<LOD	-
1.5 倍推荐剂 2 次	4	0.83	0.90	0.62	0.78
	7	0.25	0.25	0.21	0.24
	12	0.05	0.06	0.05	0.05
	17	<LOD	<LOD	<LOD	-
1.5 倍推荐剂量 3 次	4	0.82	0.99	0.64	0.82
	7	0.17	0.16	0.15	0.16
	12	<LOD	<LOD	<LOD	-
	17	<LOD	<LOD	<LOD	-
3 倍推荐剂量 1 次	4	1.10	1.00	0.95	1.02
	8	0.24	0.27	0.25	0.25
	12	0.10	0.10	0.09	0.10
	17	<LOD	<LOD	<LOD	-

注:LOD. 定量限 0.05 mg·kg<sup>-1</sup>。

**3.2 基于金银花中溴氰菊酯膳食暴露量的风险评估** 根据表 2 中的数据,找出每个采收时间的每个不同处理的规范残留试验中值(STMR)和最高残留值(HR),根据居民金银花摄入量,分别通过 2.2 项中公式(1)和(3)计算得到国家估算每日摄入量(NEDI)和国家估算短期摄入量(NESTI)。长期膳食风险评估结果和短期膳食风险评估结果通过 2.2 项中公式(2)和(4)计算得到,计算结果见表 3,可以看出 ADI 和 ARfD 值在 0.03% ~ 1.7%, < 100%,表明长期和短期膳食风险评估均显示不存在不可接受的健康风险。

**3.3 基于 MRL 的风险评估** 药材和食品中农药 MRL 参考中国 GB 2763,国际食品法典,欧盟农药数据库的相关食品 MRL 和依据 2015 年版《中国药

表 3 不同处理后金银花基于膳食暴露量的风险评估

Table 3 Risk assessment result based on dietary exposure in *Loinceae Japonicae Flos* after different treatments

处理	采样时间/d	STMR/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	HR/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	NEDI/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{bw}$	ADI/%	NESTL/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{bw}$	ARfD/%
1倍推荐剂量 1 次	4	0.29	0.32	0.048	0.48	0.080	0.16
	8	0.06	0.09	0.009	0.09	0.022	0.04
	12	-	-	-	-	-	-
	17	-	-	-	-	-	-
1 倍推荐剂量 2 次	4	0.52	0.53	0.087	0.87	0.130	0.27
	7	0.15	0.18	0.025	0.25	0.045	0.09
	12	-	-	-	-	-	-
	17	-	-	-	-	-	-
1 倍推荐剂量 3 次	4	0.46	0.59	0.077	0.77	0.150	0.30
	7	0.16	0.18	0.027	0.27	0.045	0.09
	12	-	-	-	-	-	-
	17	-	-	-	-	-	-
1.5 倍推荐剂 2 次	4	0.83	0.9	0.14	1.4	0.23	0.45
	7	0.25	0.25	0.042	0.42	0.063	0.13
	12	0.05	0.06	0.009	0.09	0.014	0.03
	17	-	-	-	-	-	-
1.5 倍推荐剂量 3 次	4	0.82	0.99	0.180	1.40	0.250	0.50
	7	0.16	0.17	0.027	0.27	0.043	0.09
	12	-	-	-	-	-	-
	17	-	-	-	-	-	-
3 倍推荐剂量 1 次	4	1.00	1.10	0.170	1.70	0.270	0.54
	8	0.25	0.27	0.042	0.42	0.068	0.14
	12	0.10	0.10	0.017	0.17	0.025	0.05
	17	-	-	-	-	-	-

典》<sup>[9]</sup>计算得出的 tMRL。将实际生产中溴氰菊酯残留量与 tMRL 值和这些标准比较,得到其安全性结果见表 4。结果表明,金银花作为茶饮使用,参考茶叶中溴氰菊酯 MRL 标准,增加农药喷施剂量和次数,其残留量均不超过 MRL 值。但作为花类药材参考欧盟草药、国标中花类蔬菜以及 tMRL,增加农药喷施剂量和次数会导致金银花中溴氰菊酯残留量高于 MRL。

#### 4 讨论

本文的研究设置多个农药喷施处理田间试验,从膳食暴露量和 MRL 角度对喷施农药处理后溴氰菊酯残留量进行风险评估。本文的研究结果对金银花中农药安全使用规范的建立和 MRL 标准的制订具有重要的指导意义。

从风险评估角度提出农药安全使用建议本试验模拟田间生产情况对金银花中溴氰菊酯残留量进行

风险评估。结果表明,从膳食暴露角度进行风险评估,多组处理金银花中溴氰菊酯残留量均不存在不可接受的健康风险,但从 MRL 角度进行安全性评估,增加农药喷施剂量和次数可能会导致其残留超标,带来安全问题。故综合以上,从风险评估角度建议金银花规范种植中应规范施药。如蚜虫危害严重,必须增加农药喷施剂量或次数,应当适当延长安全间隔期。

对金银花中溴氰菊酯 MRL 制订提供数据支持用于本试验的参考标准是使用计算得到的 tMRL 值和国内外现行 MRL 标准。风险评估结果表明,规范施药或模拟实际情况不规范施药,溴氰菊酯残留量均低于国内外茶叶 MRL 标准,但高于欧盟草药 MRL 标准或 tMRL 值。从 MRL 角度来看,参考不同标准,造成风险评估结果不同,故建议针对金银花作为食品和药材两种不同的食用方式,分别制订其 MRL 标准。

表 4 基于 MRL 的风险评估安全性

Table 4 Risk assessment result based on MRLs

处理	采收间隔期 /d	残留量 /mg·kg <sup>-1</sup>	中国 <sup>[10]</sup>		国际食品 法典 <sup>[11]</sup>	欧盟 <sup>[12]</sup>		MRL(0.4)
			茶叶(10)	花类蔬菜(0.5)	茶叶(5)	药草和可食 用花卉(0.5)	茶叶(5)	
1 倍推荐剂量 1 次	4	0.30	+	+	+	+	+	+
	8	0.062	+	+	+	+	+	+
	12	-	+	+	+	+	+	+
	17	-	+	+	+	+	+	+
1 倍推荐剂量 2 次	4	0.51	+	-	+	-	+	-
	7	0.16	+	+	+	+	+	+
	12	-	+	+	+	+	+	+
1 倍推荐剂量 3 次	4	0.49	+	+	+	+	+	-
	7	0.16	+	+	+	+	+	+
	12	-	+	+	+	+	+	+
	17	-	+	+	+	+	+	+
1.5 倍推荐剂 2 次	4	0.78	+	-	+	-	+	-
	7	0.24	+	+	+	+	+	+
	12	0.05	+	+	+	+	+	+
	17	-	+	+	+	+	+	+
1.5 倍推荐剂量 3 次	4	0.82	+	-	+	-	+	-
	7	0.16	+	+	+	+	+	+
	12	-	+	+	+	+	+	+
	17	-	+	+	+	+	+	+
3 倍推荐剂量 1 次	4	1.02	+	-	+	-	+	-
	8	0.25	+	+	+	+	+	+
	12	0.10	+	+	+	+	+	+
	17	-	+	+	+	+	+	+

注: +. 低于 MRL; -. 高于 MRL。

[参考文献]

[1] 毕研文, 杨永恒, 宫俊华, 等. 4 种药剂防治黄芪蚜虫田间药效试验[J]. 山东农业科学, 2012, 44(8): 103-105.

[2] 张强, 吴兵兵, 王硕, 等. 几种高毒替代农药对小麦蚜虫田间防治效果评价[J]. 天津农业科学, 2013, 19(1): 84-86.

[3] 余磊, 蔡凯, 李飞飞, 等. 2.5% 溴氰菊酯乳油在大白菜上的残留消解动态研究[J]. 贵阳学院学报: 自然科学版, 2011, 6(2): 40-44.

[4] 郭建辉, 杨淑娟, 陈丽萍, 等. 敌敌畏、溴氰菊酯、三氟氯氰菊酯在香蕉上的残留动态[J]. 热带作物学报, 2011, 32(5): 951-955.

[5] 李风云, 许淑艳, 王意春, 等. 溴氰菊酯在小麦植株、土壤中消解动态及在籽实中残留的研究[J]. 辽宁农业科学, 1991(6): 40-42.

[6] 王玉洁, 薛健, 顾炎, 等. 溴氰菊酯残留测定方法及其在金银花中残留动态研究[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(8): 1435-1438.

[7] JMOP Residues. Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed[M]. San Diego: Food and

Agriculture Organization of the United Nations, 2002: 578.

[8] WHO. Inventory of evaluations performed by the Joint Meeting on Pesticide Residues (JMOP). [DB/OL]. [2017-02-19]. <http://apps.who.int/pesticide-residues-jmpr-database/pesticide?name=DELTAMETHRIN>.

[9] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 四部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 402-404.

[10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会 & 中华人民共和国农业部. GB 2763-2014 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S]. 2014.

[11] FAO/WHO. Codex pesticides residues in food online database. [DB/OL]. [2017-02-19]. <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/search/en>.

[12] EU. Pesticides database. [DB/OL]. [2017-02-19]. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>.

[责任编辑 邹晓翠]