

稻谷加工过程中 4 种常用杀虫剂残留的消解规律

湛立伟^{1,3}, 沈峰平³, 沈立³, 蒋晓锦³, 牟仁祥², 马有宁^{*,2}

(1. 浙江大学 农业与生物技术学院, 杭州 310058; 2. 中国水稻研究所, 杭州 311400;

3. 浙江勿忘农种业股份有限公司, 杭州 310020)

摘 要: 为控制水稻籽粒中农药的残留量, 提高稻米食用的安全性, 研究了稻谷中三唑磷、毒死蜱、丁硫克百威和氯虫苯甲酰胺 4 种杀虫剂从农田到餐桌的残留消解规律, 阐明了水稻生长后期 4 种农药的施药期、用药量、采收间隔期与籽粒中农药残留分布的关系, 并结合食用加工过程, 分析了稻米入口前农药的残留消解情况, 评估了稻米食用的安全性。田间试验参照农药登记残留试验准则进行, 采用液相色谱-串联质谱法测定 4 种农药在稻谷不同加工过种中的残留量。结果表明: 脱壳和碾米 2 种稻谷加工过程对 4 种农药的去除具有促进作用, 其加工因子(P_F)均小于 0.5; 稻米食用加工过程中淘洗 2 次结合高压蒸煮可有效降低 4 种农药在稻米中的残留量, $P_F < 0.2$, 可进一步提高农药摄入的安全性。农药种类、施药剂量与采收间隔期和稻米的安全性密切相关。氯虫苯甲酰胺和丁硫克百威主要分布在稻壳和谷糠中, 两者占总含量的 85% 以上, 因此即使蜡熟期施药 1 次, 采收间隔期 21 d, 2 种农药也均未检出; 而毒死蜱和三唑磷在收获后的籽粒中仍有检出, 残留量范围分别为 0.032~0.043 mg/kg 和 0.053~0.073 mg/kg。精米中三唑磷含量分配比随采收间隔期延长先降低后增加, 其累积具有显著的滞后性, 使得三唑磷残留量高于中国国家标准中规定的最大残留限量 (MRL) 0.05 mg/kg, 应适当延长采收间隔期以降低其最终残留量。即使在乳熟期施药, 所有剂量处理收获后的大米经淘洗 2 次结合高压蒸煮后, 4 种农药的残留水平均低于 MRL 值。因此, 适当的食用加工方式能够有效降低稻米中农药的残留量, 提高稻米食用的安全性。

关键词: 稻谷加工; 杀虫剂; 三唑磷; 毒死蜱; 丁硫克百威; 氯虫苯甲酰胺; 残留; 消解; 加工因子

中图分类号: S482.3; TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2018)04-0477-10

Degradation regularity of four field-incurred insecticides in rice during processing

ZHAN Liwei^{1,3}, SHEN Fengping³, SHEN Li³, JIANG Xiaojin³, MOU Renxiang², MA Youning^{*,2}

(1. College of Agriculture and Biotechnology, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. China National Rice Research Institute, Hangzhou 311400, China; 3. Zhejiang Wuwangnong Seeds Co., Ltd, Hangzhou 310020, China)

Abstract: It is crucial to develop practical procedures for the control and reduction of pesticide residues in rice grain. In this study, dissipation of insecticides (triazophos, chlorpyrifos, carbosulfan and

收稿日期: 2018-04-10; 录用日期: 2018-06-05.

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项基金 (CARS-01-47).

作者简介: 湛立伟, 男, 硕士研究生, E-mail: liwei_ning0719@126.com; *马有宁, 通信作者 (Author for correspondence), 女, 助理研究员, 研究方向为农药环境毒理及农药残留检测, E-mail: 11116088@zju.edu.cn

chlorantraniliprole) in rice grain from farm to dining table were studied to reveal the relationship among spraying stages, application dosage, harvest interval and pesticide residues. In addition, more efficient processing techniques were applied to assess harvest residual before dietary exposure. Field experiments were performed following the guideline on pesticide residue trials. Residues of the four insecticides in the samples processed via different treatments were determined using HPLC-MS/MS. The results showed that hulling and polishing processes can significantly reduce pesticide residues, and P_F values of all the tested pesticides were less 0.5. Washing twice followed by high-pressure cooking is able to further reduce the insecticide residues in the polished rice with the $P_F < 0.2$, which can further lower the risk of exposure. The variety of pesticide, application dosage and harvest interval were connected with the security of rice grain. The highest concentrations of carbosulfan and chlorantraniliprole were observed in the hull and bran of rice, which accounted for nearly 85% of total contents in rice grain. Therefore, those two insecticides were not detected even if they were sprayed once in dough stage at a pre-harvest interval of 21 days. However, triazophos and chlorpyrifos were detected in the polished rice, and their concentration were 0.032-0.043 mg/kg and 0.053-0.073 mg/kg, respectively. The residue of triazophos in the polished rice reduced at first then increased along with harvest interval, and the final residue was beyond the national standard of maximum residue limit in food (0.05 mg/kg) for all treatments. This is important to extend harvest interval to reduce residue level. Although higher residues in the polished rice were observed after the application of insecticide at the milky stage, the residue levels dropped to below MRL values after washing twice followed by high-pressure cooking. This study demonstrated that washing twice followed by high-pressure cooking can significantly reduce the pesticide residues, and it is safe for all the consumers.

Keywords: rice processing; insecticide; triazophos; chlorpyrifos; carbosulfan; chlorantraniliprole; residue; dissipation; processing factor

受耕作制度和气候变化等因素的影响, 水稻虫害频繁发生使得稻田杀虫剂防治频率和用药量呈增加趋势^[1]。生产中超量、滥用、粗放施用杀虫剂, 特别是在收获前施药, 易导致农药在稻米中滞留或蓄积, 并以杀虫剂残留的方式进入人体及生态系统, 对人类健康及生态环境造成慢性、长期和累积性的危害^[2]。因此水稻中杀虫剂残留已成为水稻产品质量安全的潜在危害因子。从中国稻米农药残留状况调查结果中可以看出, 稻米残留农药主要集中在三唑磷和毒死蜱等杀虫剂^[1], 而这2种杀虫剂均对哺乳动物内分泌存在潜在威胁^[3], 故中国于2016年12月31日起禁止在蔬菜上使用^[4]。丁硫克百威作为克百威的衍生物, 对叶蝉、飞虱等水稻害虫具有良好的防治效果, 但由于其极易通过微生物降解、光解、水解形成有毒代谢物克百威和3-羟基克百威^[5], 所以中国于2017年8月1日起不再受理其用于蔬菜瓜果等作物的农药登记申请^[6]。氯虫苯甲酰胺是一种对鳞翅目害虫杀虫作

用强且与其他杀虫剂无交互抗性的环境友好型杀虫剂^[7], 其通过选择性结合于昆虫肌肉组织中的鱼尼丁受体, 引起肌肉调节衰弱、麻痹, 直至死亡^[8]。由于其独特的作用机理以及拥有有机磷等农药不可比拟的优点, 因而自2008年进入中国市场后得到了广泛的应用。水稻中农药残留控制措施主要包括收获前和收获后2个阶段^[9]。收获前更多的是关注栽培品种^[10]、农药种类、施药时间、施药剂量及安全间隔期等^[11-13], 但这些因素往往受到气候环境、虫害状况等因素的影响^[10]。目前, 残留农药的风险评估通常是建立在未加工食物基础上, 较少考虑收获后的加工方式对残留农药的影响^[14-15]。因此应考虑收获后不同加工方式对稻米中农药残留水平和去向的影响, 这对更好地评估其膳食摄入量是非常关键的。本研究以当前常用的4种杀虫剂为对象, 研究水稻生长后期相关农药施药期与稻米中农药残留分布的关系, 以及加工因素对稻米入口前农药残留的影响, 以评估稻米食用的

安全性。旨在阐明抽穗后施药, 稻米中残留农药从农田到餐桌的消解规律, 为水稻生产、消费及质量安全监管提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

三唑磷 (triazophos, 纯度 98.0%)、丁硫克百威 (carbosulfan, 纯度不低于 95%) 和氯虫苯甲酰胺 (chlorantraniliprole, 纯度 99.0%) 标准品购自德国 Dr.Ehrenstorfer 公司; 毒死蜱 (chlorpyrifos, 纯度 99%) 标准品购自农业部环境质量监督检验测试中心; 20% 三唑磷乳油和 40% 毒死蜱乳油 (浙江新安化工集团股份有限公司); 200 g/L 丁硫克百威乳油 (苏州富美实植物保护剂有限公司); 200 g/L 氯虫苯甲酰胺悬浮剂 (美国杜邦公司)。甲醇 (色谱纯, 德国 Merck 公司); 甲酸 (色谱纯, 美国 Tedia 公司); 甲酸铵 (色谱纯, 美国 Fluka 公司); 试验用水为 Milli-Q 高纯水。

乙二胺-*N*-丙基硅烷 (PSA) 和十八烷基键合硅胶吸附剂 (C_{18}) 填料 (粒径 40.0 μm , 美国安捷伦公司); 无水硫酸镁 (分析纯, Sigma-Aldrich 公司); ZORBAX Eclipse XDB- C_{18} 色谱柱 (150 mm $\times$ 2.1 mm, 3.5 μm , 美国安捷伦公司)。

Surveyor 系列液相色谱仪及 TSQ Quantum Access Max 三重四极杆质谱仪附电喷雾离子源 (美国 Thermo Fisher 公司); T-18 高速分散机 (德国 IKA 公司); Primo R 离心机 (美国 Thermo Fisher 公司); THU-35A 脱壳机 (日本佐竹化学机械工业株式会社); NSART100 碾米机 (日本双龙机械产业株式会社); E0301 平行研磨仪 (中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所微思杭科技有限公司)。

1.2 田间试验设计

田间试验参照农药登记残留试验准则^[16]于 2016 年 6—10 月在浙江省富阳市皇天畈农场试验区进行。供试水稻品种为籼型杂交稻 ‘中浙优 10 号’, 于 6 月 16 日播种, 7 月 1 日移栽。

1.2.1 4 种农药在稻米加工过程中的残留消解规律 按 2 倍推荐剂量有效成分施药, 即三唑磷 900 g/hm²、毒死蜱 1 320 g/hm²、丁硫克百威 1 500 g/hm² 和氯虫苯甲酰胺 60 g/hm², 分别于 10 月 3 日、13 日和 23 日施药 3 次, 最后一次施药距稻谷采收间隔期为 7 d。每小区面积 30 m²,

每处理重复 3 次, 小区间设保护行, 另设不施药的空白对照区。采用手动背负式喷雾器喷洒药液至叶片和稻穗, 使表面湿透, 每个小区喷水量约 3 L。于水稻收获期随机在每个小区内 10 个以上的采样点采集不少于 2 kg 生长正常、无病害的稻穗脱粒后在自然条件下晾干, 经脱壳、碾米加工获得精米, 用于稻米加工试验。

1.2.2 4 种农药在籽粒中残留分布特征及最终残留

试验设计参照 1.2.1 节。按推荐剂量 [有效成分/(g/hm²)] (三唑磷 450、毒死蜱 660、丁硫克百威 750、氯虫苯甲酰胺 30) 和 2 倍推荐剂量 (三唑磷 900、毒死蜱 1 320、丁硫克百威 1 500、氯虫苯甲酰胺 60) 施药, 分别于水稻乳熟期 (2016 年 9 月 23 日) 和蜡熟期 (10 月 2 日) 施药 1 次, 每处理重复 3 次, 每小区面积 30 m², 小区间设保护行, 另设不施药的空白对照区。分别于施药后 14、21 和 28 采样。施药及采样方式同 1.2.1 节。稻穗样品经脱粒后在自然条件下晾干, 经脱壳、碾米加工获得稻壳、谷糠和精米, 其中一部分精米用于蒸煮加工, 测定米饭中农药残留; 其余稻壳、谷糠和精米用平行研磨仪磨成粉末, 用于农药残留检测。

1.3 数据处理

试验数据采用 SPSS 17.0 软件分析。不同处理采用单因素方差分析方法 (One-way analysis of variance, ANOVA) 选择 Tukey's 多重比较法进行比较。结果表示为 3 次独立重复试验数据的算术平均值 $\pm$ 标准误差, 当 $P < 0.05$ 时表示具有显著性差异。

1.4 试验方法

1.4.1 稻谷加工过程

1.4.1.1 稻谷加工过程 如图 1 所示。稻穗样品经脱粒后在自然条件下晾干, 用脱壳机脱壳后得到 m (稻壳) : m (糙米) = 2:7; 用碾米机对糙米进行碾米, 获得 m (谷糠) : m (精米) = 0.1:1。稻壳、谷糠和精米用平行研磨仪磨成粉末, 待测。

1.4.1.2 稻米食用加工过程

1) 淘洗 1 次: 称取 10.0 g (精确至 0.01 g) 精米粉于 200 mL 烧杯中, 加入 50 mL 纯水, 均匀搅拌 1min 后沥尽水分, 称重, 待测。同时测定精米中的含水量。

2) 淘洗 2 次: 称取 10.0 g (精确至 0.01 g) 精米粉于 200 mL 烧杯中, 加入 50 mL 纯水, 均匀搅拌 1 min 后沥尽水分, 再加入 50 mL 纯水, 重复上述操作, 待测。同时测定精米中的含水量。

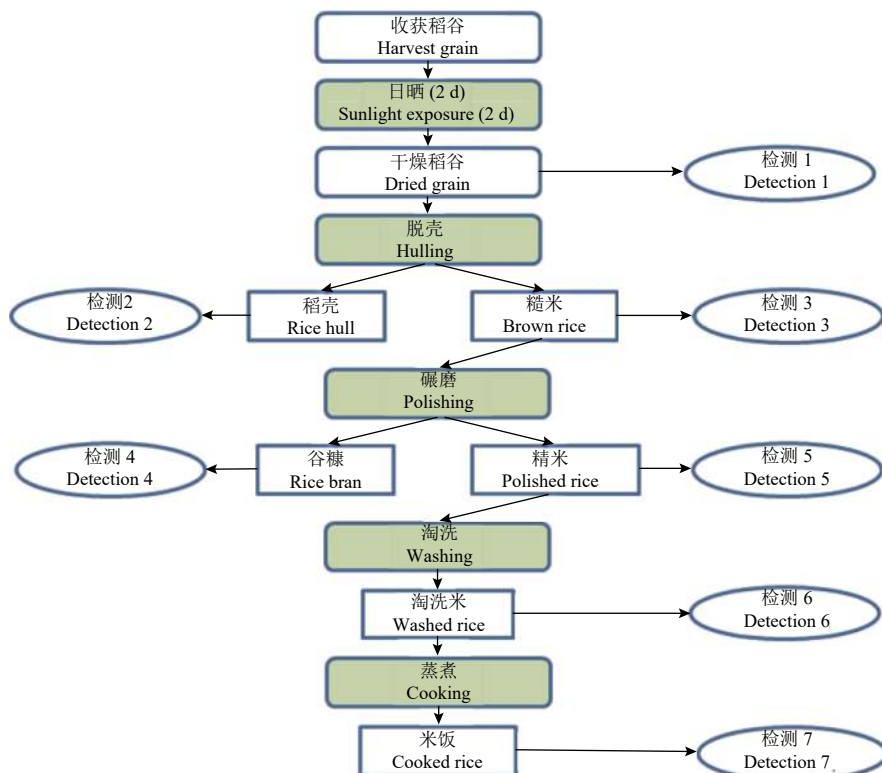


图 1 稻谷加工过程 (从农田到餐桌) 试验设计

Fig. 1 Procedures of rice processing (from harvest to dining table)

3) 浸泡后淘洗: 称取 10.0 g (精确至 0.01 g) 精米粉于 200 mL 烧杯中, 加入 50 mL 纯水, 浸泡 30 min 后, 沥尽水分, 加入 50 mL 纯水, 按 1) 中操作淘洗 1 次, 待测。同时测定精米中的含水量。

4) 淘洗-蒸煮: 将 1)、2) 和 3) 处理后的样品分别转入蒸饭盒中, 按照 m (米): m (水) = 1.0 : 1.4 的比例各加入 14 mL 纯水, 分别放入常压电饭锅和高压锅中蒸煮 30 min, 待米饭温度降至常温后, 称重, 待测。同时测定米饭中的含水量。

为了更加直观地评估加工过程对农药残留量的影响, 粮农组织/世界卫生组织的农药残留联合专家会议 (Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues) 采用加工因子 (processing factor, P_F) 按式 (1) 评估加工过程对农药残留水平和去向的影响^[17]。当 $P_F < 1$ 时, 表示该加工方式可以有效减少农药残留量, 降低膳食摄入量^[18]。

$$P_F = C_n / C_o \quad (1)$$

式中: C_n 为加工后样品中农药的残留量, mg/kg, C_o 为未加工样品中农药的残留量, mg/kg。

1.4.2 残留检测方法

1.4.2.1 样品的提取与净化

提取: 称取粉碎好的样品 5.0 g (米饭样品

20.0 g) 于 250.0 mL 聚乙烯离心管中, 加入 20.0 mL 蒸馏水浸泡 30.0 min 后, 加入 25.0 mL 乙腈 (含体积分数 0.1% 的甲酸), 置于高速匀浆机中在 10 000 r/min 下匀浆 2.0 min, 加入 10.0 g 硫酸镁和 1.0 g 氯化钠, 再经 5 000 r/min 匀浆 1.0 min, 将离心管置于离心机中在 3 500 r/min 下离心 3.0 min。

净化: 移取上层乙腈相 5.0 mL 于装有 1.2 g 硫酸镁、100.0 mg PSA 和 100.0 mg C_{18} 的 15.0 mL 离心管中, 于旋涡混合器上振荡 1.0 min 混匀, 待充分富集净化后再置于离心机中在 3 500 r/min 下离心 3.0 min; 取 1.0 mL 上清液, 过 0.22 μ m 有机滤膜, 待测。

1.4.2.2 检测条件

色谱条件: Eclipse XDB- C_{18} 色谱柱 (150 mm $\times$ 2.1 mm, 3.5 μ m); 柱温 30.0 $^{\circ}$ C; 进样量 2.0 μ L; 流动相 A 相为含 0.1% 甲酸的 5 mmol/L 甲酸铵水溶液, B 相为甲醇; 流速 200 μ L/min; 梯度洗脱程序: 0.0~6.0 min, 3.0%B~95.0%B; 6.0~16.0 min, 95.0%B; 16.0~16.1 min, 95.0%B~30.0%B; 16.1~22.0 min, 30.0%B。

质谱条件: 正离子扫描模式; 动态多反应监测 (Dynamic MRM); 喷雾电压 3 300 V (ESI⁺); 鞘

气流速 25.0 L/min; 鞘气 (N₂) 压力 240.1 kPa; 辅助气 (N₂) 压力 43.0 kPa; 毛细管温度 350.0 ℃; 离子源温度 350.0 ℃。其他质谱参数见表 1。

表 1 分析物的质谱采集离子信息

Table 1 Mass spectrometry ion information of analytes				
杀虫剂 Insecticide	母离子 Parent ion, m/z	子离子 Product ion, m/z	碰撞能量 Collision energy/V	锥口电压 Tube lens/V
三唑磷 triazophos	314.0	119.0	30	69.0
		162.0*	18	
丁硫克百威 carbosulfan	381.2	118.2*	17	72.0
		160.1	14	
毒死蜱 chlorpyrifos	349.8	96.9*	29	69.0
		197.7	21	
氯虫苯甲酰胺 chlorantraniliprole	484.0	452.8	16	53.8
		285.7*	18	

注: * 定量离子。
Note: * Quantitative ion.

2 结果与分析

2.1 检测方法的确证

结果表明: 在 0.001~0.10 mg/kg 添加水平下, 4 种农药的添加回收率分别为: 丁硫克百威 73%~84%, 三唑磷 72%~95%, 氯虫苯甲酰胺 79%~92%, 毒死蜱 81%~93%, 相对标准偏差均在 0.60%~9.0% 之间, 满足农药残留检测的要求^[19]。所建方法对 4 种杀虫剂的定量限 (LOQ) 均为 0.001 mg/kg (表 2)。

2.2 不同加工过程对稻米中农药残留的去除效果

2.2.1 稻谷加工过程对农药的去除作用 结果 (表 3) 表明: 稻谷经脱壳、碾米处理后, 三唑磷、毒死蜱、丁硫克百威和氯虫苯甲酰胺在稻米中的残留量呈下降趋势, 且 $P_F < 1$ 。说明稻谷加工过程 (脱壳、碾米) 可以显著减少稻谷中农药的残留量。

表 2 检测方法评价

Table 2 Evaluation of the proposed method						
杀虫剂 Insecticide	添标水平 Spiked level/(mg/kg)	回收率 Recovery/%	相对标准偏差 RSD/%	线性范围 (相关系数) Linear range (r)/(mg/L)	定量限 LOQ/(mg/kg)	最大残留限量值 ^[20] MRL/(mg/kg)
丁硫克百威 carbosulfan	0.001	73	2.7	0.000 2~0.10 (r = 0.998 7)	0.001	糙米 (Brown rice): 0.5
	0.01	82	12			
	0.1	84	4.4			
三唑磷 triazophos	0.001	72	9.0	0.000 2~0.10(r = 0.998 7)	0.001	稻谷 (Paddy rice): 0.05
	0.01	94	7.8			
	0.1	95	1.2			
氯虫苯甲酰胺 chlorantraniliprole	0.001	79	4.0	0.000 2~0.10 (r = 0.998 7)	0.001	糙米 (Brown rice): 0.5
	0.01	92	1.3			
	0.1	84	0.61			
毒死蜱 chlorpyrifos	0.001	81	8.0	0.000 2~0.10 (r = 0.998 6)	0.001	稻谷 (Paddy rice): 0.5
	0.01	84	3.3			
	0.1	93	0.92			

表 3 四种农药在稻米中的残留量及稻谷加工过程的加工因子 (n = 3)

Table 3 Four kind of pesticide residues in rice and P_F after commercial processing (n = 3)									
加工过程 Processing steps	基质 Matrix	三唑磷 triazophos		毒死蜱 chlorpyrifos		丁硫克百威 carbosulfan		氯虫苯甲酰胺 chlorantraniliprole	
		残留量 Residue/(mg/kg)	加工因子 P_F	残留量 Residue/(mg/kg)	加工因子 P_F	残留量 Residue/(mg/kg)	加工因子 P_F	残留量 Residue/(mg/kg)	加工因子 P_F
收获 Harvest 脱壳 Hulling	稻谷 Paddy rice	1.002 ± 0.089	—	0.683 ± 0.038	—	0.410 ± 0.007	—	0.250 ± 0.038	—
	稻壳 Rice hull	1.101 ± 0.038	—	1.457 ± 0.130	—	0.750 ± 0.003	—	1.000 ± 0.048	—
	糙米 Brown rice	0.788 ± 0.053	0.771 ± 0.026	0.602 ± 0.067	0.996 ± 0.058	0.088 ± 0.004	0.210 ± 0.007	0.026 0 ± 0.000 3	0.110 ± 0.008
碾米 Milling	谷糠 Rice bran	1.002 ± 0.021	—	2.403 ± 0.048	—	0.430 ± 0.008	—	0.210 ± 0.013	—
	精米 Polished rice	0.419 ± 0.014	0.407 ± 0.027	0.114 ± 0.010	0.191 ± 0.025	0.012 ± 0.001	0.029 ± 0.003	0.007 ± 0	0.027 ± 0.001

注: “—” 表示未做加工处理。
Note: “—” no processing.

2.2.2 稻米食用加工过程对农药的去除作用 不同食用加工过程精米中含水量存在差异, 因此将精米和米饭中农药残留量通过含水量校正, 计算精米和米饭(干物质质量)中的农药残留量, 从而反映不同食用加工处理对农药残留量的影响。结果(表 4)表明: 精米经淘洗后可显著去除其中残留的农药, 特别是丁硫克百威和氯虫苯甲酰胺, 去除率可达 100%; 而对于三唑磷和毒死蜱, 通过淘洗 1 次、2 次和浸泡淘洗 3 种处理后, 虽然各处理间差异不显著, 但与对照相比, 三唑磷的去除率分别为 33%、31% 和 26%, 毒死蜱的去除率分别为 36%、39% 和 36%, 均显著高于对照 ($P<0.05$)。

稻米食用前的蒸煮处理对农药的去除具有积极作用。淘洗后常压蒸煮和高压蒸煮对米饭中毒死蜱残留量的影响差异不显著 ($P>0.05$), 而与对照差异显著 ($P<0.05$), 去除率可达 50% 以上; 相较于常压蒸煮, 淘洗后高压蒸煮对三唑磷去除效果最明显 ($P<0.05$), 通过淘洗 1 次高压蒸煮、淘洗 2 次高压蒸煮和浸泡淘洗高压蒸煮后, 三唑磷的去除率分别为 81%、89% 和 77%, P_F 分别为

0.19、0.11 和 0.23。其中淘洗 2 次结合高压蒸煮对三唑磷和毒死蜱去除率分别为 89% 和 81%, P_F 分别为 0.11 和 0.19, 与其他高压处理方式差异显著 ($P<0.05$)。

2.3 四种农药在稻谷籽粒中的残留分布特征及最终残留

2.3.1 在籽粒中的残留分布特征 籽粒是水稻碳水化合物化合物最重要的储存部位, 由稻壳和糙米 2 部分组成, 而糙米在精米加工过程产生了由果皮、种皮和糊粉层构成的谷糠^[21]。因此, 本研究将籽粒分成稻壳、谷糠和精米 3 部分, 分别测定其农药含量并计算其在各部位中的分配比。结果(表 5)表明: 供试农药在精米中的残留量由高到低为三唑磷>毒死蜱>丁硫克百威>氯虫苯甲酰胺; 在稻壳和谷糠中的含量随施药剂量的加大而增加; 农药残留量与采收间隔期有关, 当间隔期为 21 d 时, 所有施药剂量(推荐剂量、2 倍推荐剂量)下精米中均未检出丁硫克百威和氯虫苯甲酰胺, 14 d 时 2 种农药残留量分别为 0.020~0.049、0.006~0.014 mg/kg; 而即使在间隔期为 28 d 时, 所有施药剂量下精米中均含有三唑磷和毒死蜱, 残留量

表 4 不同淘洗和蒸煮处理对农药残留的去除作用 ($n=3$)

Table 4 The decrease of pesticide residues in rice after different washing and cooking processes ($n=3$)

食用加工处理 Home processing	含水量 Water content/ %	三唑磷 triazophos		毒死蜱 chlorpyrifos		丁硫克百威 carbosulfan		氯虫苯甲酰胺 chlorantraniliprole	
		校正残留量 Corrected residue/ (mg/kg)	加工因子 P_F	校正残留量 Corrected residue/ (mg/kg)	加工因子 P_F	校正残留量 Corrected residue/ (mg/kg)	加工因子 P_F	校正残留量 Corrected residue/ (mg/kg)	加工因子 P_F
精米 Polished rice	28.2±0.1	0.580±0.019	—	0.160±0.018	—	0.017±0.020	—	0.083±0	—
淘洗1次精米 Washing once	32.4±0	0.390±0.031	0.666±0.032	0.100±0.006	0.642±0.050	ND		ND	
淘洗2次精米 Washing twice	31.9±0.9	0.400±0.032	0.685±0.032	0.098±0.006	0.617±0.017	ND		ND	
浸泡淘洗精米 Washing after soaking	34.3±1.8	0.430±0.069	0.742±0.094	0.100±0.004	0.618±0.014	ND		ND	
淘洗1次常压米饭 Washing once before normal pressure cooking	46.8±2.1	0.170±0.016	0.283±0.019	0.054±0.004	0.340±0.016	ND		ND	
淘洗2次常压米饭 Washing twice before normal pressure cooking	53.1±3.1	0.170±0.036	0.282±0.052	0.047±0.009	0.271±0.009	ND		ND	
浸泡淘洗常压米饭 Soaking before normal pressure cooking	53.7±3.7	0.280±0.046	0.486±0.063	0.072±0.004	0.454±0.043	ND		ND	
淘洗1次高压米饭 Washing once before high pressure cooking	56.8±0.3	0.110±0.002	0.190±0.007	0.040±0.010	0.252±0.020	ND		ND	
淘洗2次高压米饭 Washing twice before high pressure cooking	53.8±0.1	0.064±0.002	0.110±0.004	0.030±0.005	0.187±0.012	ND		ND	
浸泡淘洗高压米饭 Soaking before high pressure cooking	54.9±0.2	0.140±0.014	0.231±0.017	0.054±0.003	0.343±0.044	ND		ND	

注: ND: 表示未检出 (<LOQ = 0.001 mg/kg); “—” 表示未做加工处理。
Note: ND: non-detectable (<LOQ = 0.001 mg/kg); “—” no processing.

表 5 四种农药在稻壳、谷糠和精米中的残留分布 (n = 3)

Table 5 Residues of four kind pesticides in rice hull, bran, and polished grains (n = 3)

杀虫剂 Insecticide	施药时期 Pesticide application stage	施药剂量 Dosage	采收间隔期 Pre-harvest interval /d	残留量 Residue/(mg/kg)		
				稻壳 Hull	谷糠 Bran	精米 Polished grains
三唑磷 triazophos	乳熟期 Milk-ripe stage	推荐剂量 The recommended dose	14	0.720 ± 0.003	0.260 ± 0.015	0.100 ± 0.002
			21	0.370 ± 0.014	0.240 ± 0.005	0.042 ± 0.004
			28	0.220 ± 0.002	0.130 ± 0.019	0.049 ± 0.002
		2 倍推荐剂量 Twice recommended dose	14	0.990 ± 0.020	0.550 ± 0.021	0.120 ± 0.004
			21	0.420 ± 0.003	0.550 ± 0.012	0.047 ± 0.003
			28	0.220 ± 0.020	0.200 ± 0.006	0.053 ± 0.002
	蜡熟期 Dough stage	推荐剂量 The recommended dose	14	0.890 ± 0.009	0.330 ± 0.005	0.130 ± 0.003
			21	0.400 ± 0.013	0.330 ± 0.017	0.044 ± 0.003
			28	0.410 ± 0.012	0.190 ± 0.007	0.053 ± 0.002
		2 倍推荐剂量 Twice recommended dose	14	1.500 ± 0.022	0.890 ± 0.018	0.110 ± 0.004
			21	1.000 ± 0.018	0.780 ± 0.010	0.043 ± 0.000
			28	0.340 ± 0.015	0.210 ± 0.008	0.053 ± 0.004
毒死蜱 chlorpyrifos	乳熟期 Milk-ripe stage	推荐剂量 The recommended dose	14	0.490 ± 0.008	0.710 ± 0.003	0.076 ± 0.004
			21	0.350 ± 0.016	0.370 ± 0.003	0.028 ± 0.006
			28	0.180 ± 0.008	0.190 ± 0.005	0.015 ± 0.001
		2 倍推荐剂量 Twice recommended dose	14	0.640 ± 0.009	0.890 ± 0.018	0.110 ± 0.004
			21	0.530 ± 0.005	0.620 ± 0.010	0.031 ± 0.005
			28	0.260 ± 0.005	0.440 ± 0.008	0.022 ± 0.002
	蜡熟期 Dough stage	推荐剂量 The recommended dose	14	0.890 ± 0.009	1.000 ± 0.007	0.110 ± 0.001
			21	0.420 ± 0.005	0.500 ± 0.018	0.050 ± 0.003
			28	0.380 ± 0.007	0.460 ± 0.009	0.032 ± 0.007
		2 倍推荐剂量 Twice recommended dose	14	0.990 ± 0.020	1.10 ± 0.010	0.120 ± 0.003
			21	0.420 ± 0.003	0.750 ± 0.008	0.053 ± 0.004
			28	0.340 ± 0.003	0.550 ± 0.013	0.043 ± 0.000
丁硫克百威 carbosulfan	乳熟期 Milk-ripe stage	推荐剂量 The recommended dose	14	0.160 ± 0.008	0.066 ± 0.010	ND
			21	0.062 ± 0.006	0.024 ± 0.003	ND
			28	0.079 ± 0.008	0.026 ± 0.002	ND
		2 倍推荐剂量 Twice recommended dose	14	0.610 ± 0.013	0.038 ± 0.005	0.032 ± 0.002
			21	0.170 ± 0.003	0.022 ± 0.002	ND
			28	0.190 ± 0.005	0.028 ± 0.003	ND
	蜡熟期 Dough stage	推荐剂量 The recommended dose	14	1.600 ± 0.013	0.350 ± 0.025	0.020 ± 0.002
			21	0.410 ± 0.008	0.120 ± 0.004	ND
			28	0.310 ± 0.010	0.071 ± 0.007	ND
		2 倍推荐剂量 Twice recommended dose	14	1.800 ± 0.015	0.640 ± 0.020	0.049 ± 0.001
			21	1.300 ± 0.009	0.520 ± 0.021	0.015 ± 0.003
			28	0.900 ± 0.021	0.410 ± 0.003	ND
氯虫苯甲酰胺 chlorantraniliprole	乳熟期 Milk-ripe stage	推荐剂量 The recommended dose	14	0.260 ± 0.003	0.050 ± 0.001	0.006 ± 0.000
			21	0.190 ± 0.006	0.045 ± 0.000	ND
			28	0.160 ± 0.004	0.034 ± 0.001	ND
		2 倍推荐剂量 Twice recommended dose	14	0.480 ± 0.006	0.032 ± 0.003	0.007 ± 0.002
			21	0.340 ± 0.008	0.068 ± 0.005	ND
			28	0.350 ± 0.010	0.058 ± 0.004	ND
	蜡熟期 Dough stage	推荐剂量 The recommended dose	14	0.920 ± 0.009	0.130 ± 0.008	0.010 ± 0.001
			21	0.250 ± 0.005	0.048 ± 0.004	ND
			28	0.230 ± 0.005	0.039 ± 0.001	ND
		2 倍推荐剂量 Twice recommended dose	14	1.700 ± 0.021	0.300 ± 0.021	0.014 ± 0.002
			21	0.740 ± 0.021	0.160 ± 0.006	ND
			28	0.540 ± 0.013	0.100 ± 0.004	ND

注：ND：表示未检出 (< LOQ = 0.001 mg/kg)。
Note: ND: non-detectable (< LOQ = 0.001 mg/kg).

表 6 四种农药在稻米中的最终残留量 ($n = 3$)

Table 6 Residues of four kind pesticide in the harvested grain ($n = 3$)

施药时期 Pesticide application stage	施药剂量 Dosage	三唑磷 triazophos/(mg/kg)		毒死蜱 chlorpyrifos/(mg/kg)	
		收获后 Harvest	入口前 After cooking	收获后 Harvest	入口前 After cooking
乳熟期 Milk-ripe stage	推荐剂量 The recommended dose	0.061 ± 0.009*	0.009 ± 0.002	ND	ND
	2 倍推荐剂量 Twice recommended dose	0.073 ± 0.005*	0.010 ± 0.001	ND	ND
蜡熟期 Dough stage	推荐剂量 The recommended dose	0.053 ± 0.002*	0.008 ± 0.003	0.032 ± 0.007	ND
	2 倍推荐剂量 Twice recommended dose	0.053 ± 0.004*	0.006 ± 0.001	0.043 ± 0	ND

注: ND 表示未检出 (< LOQ = 0.001 mg/kg); *表示超标。
Note: ND: non-detectable (< LOQ = 0.001 mg/kg); *: Exceed the MRL value.

这与前人研究结果相一致^[17, 23-24]; 而其中淘洗 2 次结合高压蒸煮对 4 种农药去除率高达 80% 以上, P_F 小于 0.2, 进一步提高了农药摄入的安全性。

3.2 四种农药在籽粒中残留分布特征及最终残留

水稻中后期是虫害发生的高峰时期, 也是频繁用药以治虫保产的关键时期。但收获前施药易被吸收并转移到籽粒内, 从而影响稻米的质量和品质^[21]。钱允辉等^[11]的研究表明, 糙米中农药残留量与水稻中后期用药有关, 残留量与施药次数、施药剂量呈正相关; 王志强等^[25]研究表明, 施药时间和施药浓度是影响农药残留量的主要因素; 而收获后的控制手段还处于实验室阶段, 无法真实反映农田中农药的分布情况^[26]。为此, 本研究基于风险最大化原则, 分别在水稻乳熟期、蜡熟期施药, 研究 4 种农药从农田到餐桌的残留消解规律, 评估稻米食用的安全性。结果表明, 农药种类、施药剂量和采收间隔期跟稻米的安全性密切相关。氯虫苯甲酰胺、丁硫克百威在施药后 21d 均未检出; 而毒死蜱、三唑磷在收获后的籽粒中仍有检出, 残留量范围分别为 0.032~0.043 mg/kg 和 0.053~0.073 mg/kg, 其中三唑磷残留量高于中国国家标准中规定的 MRL 值 0.05 mg/kg; 由于农药理化性质的差异, 氯虫苯甲酰胺和丁硫克百威主要分布在稻壳和谷糠中, 占其在籽粒中总含量的 85% 以上; 值得注意的是, 在水稻生长后期喷施三唑磷, 精米中含量分配比随时间延长先降低后增加, 在施药后 28 d, 精米中分配比最高 (23.7%~33.8%)。这与应兴华等^[21]的研究结果一致, 具有显著的滞后性。而这种滞后性使得乳熟期 (距收获 37 d) 施加三唑磷, 其残留水平高于蜡熟期 (距收获 28 d), 因此采收间隔期

是影响稻米中三唑磷残留量的主要影响因素。应严格控制三唑磷用量和施用次数, 适当延长采收间隔期。但即使在蜡熟期施药, 所有施药剂量 (推荐剂量、2 倍推荐剂量) 处理收获后的大米经适当的食用加工 (淘洗 2 次结合高压蒸煮) 至煮熟后, 其残留水平均低于残留标准, 食用健康风险均降至可接受范围。但值得注意的是, 除三唑磷外其余 3 种农药残留量在稻壳和谷糠中的分配比达到了 85% 以上, 因此残留在稻壳和谷糠中的农药可能会通过其他加工途径进入家禽、工业等其他食品原料中, 最终对人体健康构成威胁, 为此应关注稻壳和谷糠中农药残留问题。

参考文献 (Reference):

[1] 应兴华, 金连登, 徐霞, 等. 我国稻米质量安全现状及发展对策研究[J]. 农产品质量与安全, 2010(6): 40-43.
YING X H, JIN L D, XU X, et al. Study on status quo and development strategies for quality and safety of paddy rice in China[J]. Qual Safe Agro-Prod, 2010(6): 40-43.

[2] AMIRAHMADI M, KOBARFARD F, PIRALI-HAMEDANI M, et al. Effect of Iranian traditional cooking on fate of pesticides in white rice[J]. Toxin Rev, 2017, 36(3): 177-186.

[3] ZHENG S L, CHEN B, QIU X Y, et al. Distribution and risk assessment of 82 pesticides in Jiulong River and estuary in South China[J]. Chemosphere, 2016, 144: 1177-1192.

[4] 中华人民共和国农业部公告(第2032号)[A/OL]. (2013-12-09). http://www.moa.gov.cn/zwllm/tzgg/gg/201312/t20131219_3718683.htm.
Announcement No. 2032 of the Ministry of Agriculture[A/OL]. (2013-12-09). http://www.moa.gov.cn/zwllm/tzgg/gg/201312/t20131219_3718683.htm.

[5] DE MELO PLESE L P, PARAIBA L C, FOLONI L L, et al. Kinetics of carbosulfan hydrolysis to carbofuran and the subsequent degradation of this last compound in irrigated rice fields[J].

- Chemosphere, 2005, 60(2): 149-156.
- [6] 中华人民共和国农业部公告(第2552号)[A/OL]. (2017-07-14). http://jiuban.moa.gov.cn/zwllm/tzgg/gg/201707/t20170721_5757240.htm. Announcement No. 2552 of the Ministry of Agriculture[A/OL]. (2017-07-14). http://jiuban.moa.gov.cn/zwllm/tzgg/gg/201707/t20170721_5757240.htm.
- [7] 郭磊. 小菜蛾对氯虫苯甲酰胺抗性的分子机制[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
- GUO L. Molecular mechanism of chlorantraniliprole resistance in *Plutalla xylosterlla* (L.)[D]. Beijing: China Agricultural University, 2014.
- [8] 李瑞娟, 于建垒, 宋国春, 等. 氯虫苯甲酰胺在甘蓝和土壤中的残留及消解动态[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 663-667.
- LI R J, YU J L, SONG G C, et al. Residues and degradation of chlorantraniliprole in cabbage and soil[J]. Ecol Environ Sci, 2011, 20(4): 663-667.
- [9] 罗天雄, 吴传兵. 农药残留控制研究现状与展望[J]. 现代农业科技, 2006(2): 37-38.
- LUO T X, WU C B. Present situation and development trend of pesticide residue control[J]. Mod Agric Sci Technol, 2006(2): 37-38.
- [10] 应兴华, 徐霞, 杨仕华, 等. 水稻籽粒农药残留的品种间差异性[J]. 中国水稻科学, 2011, 25(2): 227-230.
- YING X H, XU X, YANG S H, et al. Difference of pesticide residue in grains among rice cultivars[J]. Chin J Rice Sci, 2011, 25(2): 227-230.
- [11] 钱允辉, 王志强, 张夕林, 等. 水稻中后期相关农药使用次数与农药残留量动态关系的研究[J]. 中国农业科学, 2008, 41(9): 2678-2685.
- QIAN Y H, WANG Z Q, ZHANG X L, et al. Studies on the dynamic of pesticide residues and application frequency at the middle-late stage of rice[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2008, 41(9): 2678-2685.
- [12] 张夕林, 丁晓丽, 钱允辉, 等. 水稻抽穗前后施用农药情况对稻米中农药残留量的影响研究[J]. 世界农药, 2011, 33(2): 30-33.
- ZHANG X L, DING X L, QIAN Y H, et al. Effects of different pesticides, application rate and dosage used before and after rice heading on pesticide's residue in rice[J]. World Pestic, 2011, 33(2): 30-33.
- [13] TELÓ G M, SENSEMAN S A, MARCHESAN E, et al. Residues of thiamethoxam and chlorantraniliprole in rice grain[J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(8): 2119-2126.
- [14] PAREJA L, COLAZZO M, PÉREZ-PARADA A, et al. Occurrence and distribution study of residues from pesticides applied under controlled conditions in the field during rice processing[J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(18): 4440-4448.
- [15] 武晓光. 毒死蜱等有机磷杀虫剂在蔬菜和稻米食品加工过程中的残留特性及其膳食风险初探[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- WU X G. Preliminary studies on risk assessment and residual characteristic of organophosphorus pesticides in vegetable and rice processing operation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
- [16] 农药残留试验准则: NY/T 788—2004[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- Guideline on pesticide residue trials: NY/T 788—2004[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2004.
- [17] ZHANG Z Y, JIANG W W, JIAN Q, et al. Changes of field incurred chlorpyrifos and its toxic metabolite residues in rice during food processing from-RAC-to-Consumption[J]. PLoS One, 2015, 10(1): e0116467.
- [18] LIU Y Y, SU X S, JIAN Q, et al. Behaviour of spirotetramat residues and its four metabolites in citrus marmalade during home processing[J]. Food Addit Contam A, 2016, 33(3): 452-459.
- [19] European Commission Directorate. Directorate-General for health and food safety, safety of the food chain pesticides and biocides: Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed[EB/OL]. SANTE/11945/2015. 30 November -1 December 2015. http://ec.europa.eu/food/plant/docs/plant_pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945_en.pdf.
- [20] 食品中农药最大残留限量: GB2763—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- Maximum residue limits for pesticides in food: GB2763—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [21] 应兴华, 徐霞, 欧阳由男, 等. 三唑磷在水稻籽粒中动态变化及分布特征[J]. 环境化学, 2010, 29(5): 919-922.
- YING X H, XU X, OUYANG Y N, et al. Dynamic and distribution character of triazophos in rice grain[J]. Environ Chem, 2010, 29(5): 919-922.
- [22] DORS G C, PRIMEL E G, FAGUNDES C A A, et al. Distribution of pesticide residues in rice grain and in its coproducts[J]. J Brazil Chem Soc, 2011, 22(10): 1921-1930.
- [23] 张存政, 张心明, 田子华, 等. 稻米中毒死蜱和氟虫腈的残留规律及其暴露风险[J]. 中国农业科学, 2010, 43(1): 151-163.
- ZHANG C Z, ZHANG X M, TIAN Z H, et al. Degradation of chlorpyrifos and fipronil in rice from farm to dining table and risk assessment[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2010, 43(1): 151-163.
- [24] 袁王伟, 叶雪珠, 王强, 等. 三唑磷在稻米中的残留及其加工影响与膳食暴露评估[J]. 中国食品学报, 2012, 12(4): 187-194.
- YUAN Y W, YE X Z, WANG Q, et al. Residue of triazophos in rice and effects of processing on its dietary exposure assessment[J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2012, 12(4): 187-194.
- [25] 王志强, 黄胜海, 张夕林, 等. 糙米中农药降解动态研究[J]. 江苏农业科学, 2010, 39(4): 331-333.
- WANG Z Q, HUANG S H, ZHANG X L, et al. Study on residual degradation of pesticides in brown[J]. Jiangsu Agric Sci, 2010, 39(4): 331-333.
- [26] RAWN D F K, QUADE S C, SUN W F, et al. Effects of postharvest preparation on organophosphate insecticide residues in apples[J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(3): 916-921.

(责任编辑: 曲来娥)