

· 研究论文 ·

壬基酚聚氧乙烯醚及其降解产物壬基酚在香蕉和土壤中的消解动态及风险评估

吕岱竹^{*1,2}, 林 勇¹, 李建国², 罗金辉²

(1. 中国热带农业科学院 环境与植物保护研究所 海南 儋州 571737;

2. 中国热带农业科学院 分析测试中心 海口 571101)

摘 要:为评价农药助剂壬基酚聚氧乙烯醚(NP_nEO)在香蕉上使用的安全性,于2009-2010年在海南采用田间试验和超高效液相色谱-荧光分析方法研究了 NP_nEO 及其降解产物壬基酚(NP)在香蕉及土壤中的消解动态和最终残留。结果表明: NP_nEO 在香蕉及土壤中的消解规律符合一级动力学模型,其半衰期分别为8.8~12 d和6.9~8.5 d,而其降解产物NP在香蕉和土壤中的半衰期分别为16~18 d和24~26 d。在香蕉收获期, NP_nEO 及NP在香蕉中的残留量均低于0.01 mg/kg。通过计算得出每人每天从香蕉中所摄入的NP仅为0.09 μg ,风险商值(RQ)为0.003,处于安全水平。
关键词:壬基酚聚氧乙烯醚;壬基酚;消解动态;香蕉;土壤

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.06.12

中图分类号:S481.8;X592

文献标志码:A

文章编号:1008-7303(2011)06-0627-05

Residue decline study and risk assessment of nonylphenol ethoxylates and its metabolites nonylphenol in banana and soil

LÜ Dai-zhu^{*1,2}, LIN Yong¹, LI Jian-guo², LUO Jin-hui²

(1. Environment and Plant Protection Research Institute, CATAS, Danzhou 571737, Hainan Province, China;

2. Analysis and Testing Center, Academy of Tropic Agriculture Science, Haikou 571101, China)

Abstract: Aimed to evaluate the safety and regular use of nonylphenol ethoxylates(NP_nEO), residue decline study of NP_nEO and its metabolites nonylphenol (NP) in banana and soil were investigated and the samples were analyzed by UPLC-FD in 2009-2010. The decline curves of NP_nEO in banana and soil accorded the first-order kinetics. The half-life of NP_nEO turns to be 8.8-12 d in banana and 6.9-8.5 d in soil, its metabolites NP turns to be 16-18 d in banana and 24-26 d in soil. During the harvest period of the banana, the residue of NP_nEO and NP in banana are under 0.01 mg/kg. By calculating, the intakes of NP per man and per day from banana is 0.09 μg . Risk quotient (RQ) is 0.003. The residue could be declined to the safety level.

Key words: nonylphenol ethoxylates; nonylphenol; decline study; banana; soil

前文报道了采用超高效液相色谱-串联质谱法测定农药助剂壬基酚聚氧乙烯醚(NP_nEO)及其降

解产物壬基酚(NP)在香蕉中残留的分析方法^[1]。为了进一步研究其在香蕉及田间环境的残留消解动

收稿日期:2011-04-01;修回日期:2011-08-13.

作者简介: * 吕岱竹(1972-),女,通讯作者(Author for correspondence),湖北人,高级工程师,主要从事分析测试及食品安全风险评估方面的工作。电话:0898-66895011 E-mail: ldz162000@126.com

基金项目:中央公益性科研院所基本业务费(2009hzz1J034)。

态及生态风险,本试验针对 NP_nEO 在香蕉田间施用后, NP_nEO 及其降解产物 NP 在香蕉及土壤中的消解动态进行了研究。鉴于超高效液相色谱-荧光检测法(UPLC-FD)可以检测 NP_nEO 及 NP 的总量,因此选择该方法对样品进行了分析,并初步评估了 NP 的生态风险。目前,有关 NP_nEO 及 NP 的降解行为已有大量报道^[2-9],但这些研究主要集中在水环境、沉积物及污水厂污泥中 NP 类物质的降解转化方面。如 Manzano 等^[6]研究了 NP 在河水中的生物降解影响因素,Chang 等^[8]研究了土壤微生物对水体中 NP 降解的影响规律,沈钢等^[9]研究了在污泥及污泥返田后, NP_nEO 及 NP 在土壤中的浓度分布和消解速率。目前尚未见有关 NP_nEO 作为农药助剂施用后在作物及土壤中的消解动态的研究报道。

1 材料及方法

1.1 主要仪器与试剂

Waters AcQuity 超高效液相色谱仪配荧光检测器(美国 Waters 公司); T-25 basic ULTRA-TURRAX 高速匀浆机(德国 IKA 分析仪器制造有限公司); XW-80A 涡动混合仪(上海青浦沪西仪器厂); 炭黑氨基固相萃取小柱(6 mL/500 g, Supelclean 公司)。

壬基酚聚氧乙烯醚(由不同聚合度的 NP_nEO 组成,平均聚合度为 10)及壬基酚(NP)标准品(纯度≥98%)美国 Sigma 公司产品;纯度为 95% 的农药助剂 NP_nEO 为海南大学理工学院生产;正己烷和丙酮均为分析纯;乙腈和甲醇均为色谱纯。

1.2 田间试验设计

供试药剂为 95% 的 NP_nEO。按照《农药残留试验准则》^[10]于 2009 年至 2010 年在海南香蕉树上进行了两年的消解动态及最终残留试验,均设空白对照区、高剂量试验区、低剂量试验区和消解动态试验区。试验田土壤属于沙质土壤。

1.2.1 消解动态试验 设 3 个平行小区,每小区面积 20 m²,小区之间设保护区。在香蕉生长到成果 1/2 大小时,采用标记法进行不套袋对水手动喷雾施药, NP_nEO 的有效剂量为 200 mg/kg,并设清水对照。分别在施药后 2 h 和 1、3、7、14、21、35、42、60 d,每小区随机采集香蕉 2 kg、土壤 1~2 kg。香蕉全果切碎混匀后按四分法留样 200 g,土壤留样 200~300 g,于 -20℃ 下低温保存待测。

1.2.2 最终残留试验 设 3 个平行小区,每小区选择果实生长一致的 2~3 株香蕉树。设高、低两个施

药剂量(有效成分),低剂量为 100 mg/kg,高剂量为 200 mg/kg,套袋施药,施药次数分别为 3 次和 4 次,间隔均为 7 d。前两次在断蕾前整株喷雾;后一次或两次在断蕾及果穗套袋后整株喷雾。分别在末次施药后 28、35 和 42 d,每小区随机采集香蕉 2 kg、土壤 1~2 kg,香蕉分全果及果肉分别切碎混匀后按四分法各留样 200 g,土壤留样 200~300 g,于 -20℃ 低温保存待测。

1.3 分析方法

1.3.1 样本提取 香蕉样品:称取 25.00 g 待测样品于烧杯中,加入 50.0 mL 乙腈,匀浆 2 min,用滤纸过滤,收集滤液于 100 mL 已加入 5~7 g 氯化钠的具塞量筒内,加塞剧烈振荡 2 min 后静置 10 min。准确吸取 10 mL 上清液于旋转蒸发仪上,40℃ 下蒸发至近干,加入 2 mL 乙腈,待净化。

土壤样品:称取 10.00 g 待测样品于 200 mL 具塞锥形瓶中,加入 40.0 mL 乙腈,在往复式振荡器上振荡提取 0.5 h。用铺有快速滤纸的布氏漏斗减压抽滤,残渣用 10 mL 乙腈洗涤,滤液用乙腈定容到 50 mL。从中准确吸取 2~10 mL 上清液于旋转蒸发仪上蒸发至近干,加入 2 mL 乙腈,待净化。

1.3.2 净化 取炭黑氨基净化小柱,用 5 mL 甲醇-二氯甲烷(1:4,体积比)预淋洗,加入香蕉或土壤样品提取溶液,再用 10 mL 甲醇-二氯甲烷(1:4,体积比)溶液分两次洗脱。收集洗脱液,用氮气浓缩吹干,甲醇定容至 2 mL,过 0.2 μm 膜,待 UPLC 检测。

1.3.3 液相色谱测定条件 ACQUITY UPLC C₁₈ 色谱柱,1.7 μm×2.1 mm×50 mm;流动相为甲醇-水(85:15,体积比);流速 0.2 mL/min;柱温为室温;进样量 1 μL;超高效液相色谱-荧光检测器:荧光激发波长 λ_{ex}=275 nm,发射波长 λ_{em}=308 nm。

1.4 NP 风险评估方法

NP 的膳食暴露和风险评估结果分别由公式(1)和(2)计算得出^[11]。

$$EED = (CRL \times FI) / bw \quad (1)$$

$$RQ = EED / ADI \quad (2)$$

式中 EED 为估计暴露量(estimated exposure dose),mg/kg bw;CRL 为理论残留量(calculated residue level),mg/kg;FI 为食物摄入量(food intake),kg;bw 为体重(body weight),kg;RQ 为风险商值(risk quotient);ADI 为每日允许摄入量(acceptable daily intake),mg/kg bw。当 RQ>1 时,表示存在不可接受的较大风险,数值越大,风险越

大; 而 $RQ < 1$ 时, 则表示风险是可以接受的, 数值越小, 风险越小^[11]。

2 结果与分析

2.1 方法的灵敏度、精密度与准确度

以壬基酚标准品及壬基酚聚氧乙烯醚混合标样为标准, 用外标法定量, UPLC-FD 检测, 在上述色谱条件下, NP_nEO 和 NP 的保留时间分别为 2.96 和 3.6 min。在 0.2 ~ 50 $\mu\text{g/mL}$ 范围内, NP_nEO 和 NP 的回归方程和绝对系数分别为: $y = 7.3 \times 10^7 x + 14\,423$, $r^2 = 0.999\,7$ 和 $y = 1.28 \times 10^7 x + 68\,912$, $r^2 = 0.999\,9$, 表明在试验条件范围内仪器响应信号与进样量呈良好的线性关系。

采用本方法, 香蕉中 NP_nEO 和 NP 的最低检测浓度分别为 1.6 和 2 $\mu\text{g/kg}$; 土壤中 NP_nEO 和 NP 的最低检测浓度分别为 4 和 5 $\mu\text{g/kg}$ 。

在 25 g 空白香蕉和土壤样品中分别添加 0.02、0.05、0.1 mg/kg 3 个水平的 NP_nEO 和 NP 的标准溶液, 5 次重复, 按所建立的提取、净化和分析方法测定回收率。 NP_nEO 的平均添加回收率在 75% ~ 83% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 2.3% ~ 5.5% 之间; NP 的平均添加回收率在 90% ~ 104% 之间, RSD 在 3.6% ~ 5.8% 之间。符合农药残留分析的要求。

2.2 NP_nEO 和 NP 在香蕉和土壤中的消解动态

NP_nEO 在香蕉和土壤中的原始沉积量分别为 0.27 ~ 0.34 和 0.31 ~ 0.37 mg/kg , 随着时间的延长, 残留量逐渐下降, 其最高值出现在施药后的当天 (见图 1); 而 NP 的残留量在经过短暂升高后也迅速下降, 其最高值出现在第 7 天 (见图 2)。两年的

试验结果均呈现相似的消解趋势 (见表 1), NP_nEO 在香蕉和土壤中的平均半衰期分别为 10 d 和 7.7 d, NP 的则分别为 17 d 和 25 d。

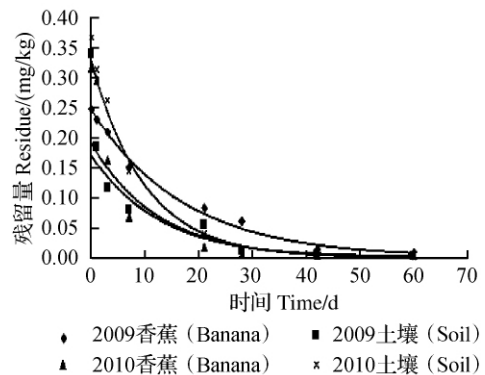


图 1 NP_nEO 在香蕉和土壤中的消解动态

Fig. 1 The residue decline study of NP_nEO in banana and soil

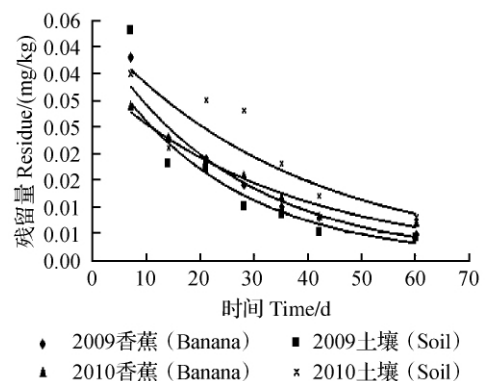


图 2 NP 在香蕉和土壤中的消解动态

Fig. 2 The residue decline study of NP in banana and soil

表 1 NP_nEO 及 NP 在香蕉及土壤中的消解动态

Table 1 The residue decline study of NP_nEO and NP in banana and soil

年份 Year	样品 Samples	NP_nEO			NP		
		消解动态方程 Dynamics equations	R^2	半衰期 Half life/d	消解动态方程 Dynamics equations	R^2	半衰期 Half life/d
2009	香蕉 Banana	$c_t = 0.246\,2e^{-0.057\,9t}$	0.985\,3	12	$c_t = 0.042\,8e^{-0.038\,7t}$	0.932\,6	18
	土壤 Soil	$c_t = 0.190\,5e^{-0.081\,7t}$	0.963\,5	8.5	$c_t = 0.033\,9e^{-0.028\,5t}$	0.941\,3	24
2010	香蕉 Banana	$c_t = 0.169\,9e^{-0.078\,4t}$	0.933\,0	8.8	$c_t = 0.039\,7e^{-0.042\,4t}$	0.910\,5	16
	土壤 Soil	$c_t = 0.326\,7e^{-0.100\,3t}$	0.911\,3	6.9	$c_t = 0.040\,8e^{-0.026\,9t}$	0.903\,2	26

2.3 最终残留

结果 (见表 2) 表明: NP_nEO 在香蕉及其土壤中的残留量随施药剂量、施药次数的增加而增加,

随采收期的延长而逐渐减少; NP_nEO 及其降解产物 NP 在香蕉中的残留量在施药 42 d 后已基本降解完全。

表2 NP_nEO 及 NP 的最终残留测定结果
Table 2 Final residue of NP_nEO and NP

样品 Samples	施药剂量 Applied dosages/ (mg/kg)	喷药间隔 Applied interval/d	喷药次数 Applied times	残留量 Residue/(mg/kg)					
				NP _n EO			NP		
				21 d	35 d	42 d	21 d	35 d	42 d
香蕉全果(套袋)	100	7	3	0.154	0.095	0.009	0.016	ND*	ND
Banana(Bagged)	100	7	4	0.060	0.050	0.008	0.019	ND	ND
	200	7	3	0.065	0.050	0.005	0.020	0.013	ND
	200	7	4	0.079	0.063	ND	0.021	0.011	ND
香蕉果肉(套袋)	100	7	3	0.009	ND	ND	0.007	ND	ND
Banana pulp(Bagged)	100	7	4	0.008	ND	ND	0.015	ND	ND
	200	7	3	0.015	ND	ND	0.020	0.009	ND
	200	7	4	0.013	ND	ND	0.020	0.012	0.004
土壤 Soil	100	7	3	0.038	0.007	0.004	0.041	0.037	0.004
	100	7	4	0.040	0.008	0.004	0.024	0.059	ND
	200	7	3	0.029	0.009	0.004	0.029	0.053	0.004
	200	7	4	0.061	0.006	ND	0.030	0.061	0.006

* ND: 未检出(Not detected)。

2.4 膳食暴露及风险评估

目前我国还没有 NP 的相关环境标准,相关资料显示,丹麦安全与毒理学会规定 NP 的每日容许摄入量(ADI)为 $0.5 \mu\text{g}/(\text{kg bw} \cdot \text{d})$ ^[12]。根据国际食品法典(CAC),我国香蕉的摄入量每人每天为 21.4 g,而香蕉肉中 42 d 时 NP 的最终残留量最高为 0.004 mg/kg,因此我国每人每天通过香蕉所摄入的 NP 仅为 $0.09 \mu\text{g}$,风险商值(RQ)为 0.003,其膳食暴露风险较低,属可接受水平,因此此残留应处于安全水平。

3 结论与讨论

本研究结果表明:NP_nEO 在土壤中的消解速率比在香蕉中的快,而 NP 则相反。这可能是由于在田间施用了有机肥,使土壤中的有机质含量较高,导致其微生物种群可能发生了变化,形成了共代谢作用,最终加快了土壤中 NP_nEO 的降解,却抑制了对 NP 的降解。这与乔玉霜等的试验结果相符合^[13]。

化合物的田间消解动态易受温度、水分等环境因子的影响。两年的试验结果表明,在相同的处理和分析条件下,2009 年 NP_nEO 在土壤和香蕉中的消解半衰期分别比 2010 年的约长 1.6 d 和 3.2 d。这可能与 2009 年的试验时间为 3 月,平均温度较低,而 2010 年为 7 月,平均温度较高有关,即 NP_nEO 及 NP 的消解速率与温度成正相关。

风险评估结果表明:施用以 NP_nEO 为助剂的农药后,其降解产物 NP 在香蕉中的残留处于安全水

平。但本研究仅估算了香蕉中残留的 NP,而未考虑通过其他途径可能摄入的 NP 对人体的影响,如在江河、水产品及蔬菜中均有 NP 被检出^[14-17],并且从其在香蕉中的消解动态来看,在施药 7 d 时 NP 的累积量最大,因此对于距离施药后采收时间短的蔬菜及地下水,其安全风险均需进一步确定。

参考文献:

- [1] LUO Jin-hui(罗金辉),LÜ Dai-zhu(吕岱竹),LIN Yong(林勇).超高效液相色谱-串联质谱法测定香蕉中壬基酚聚氧乙烯醚及其降解产物[J].*Chin J Pestic Sci*(农药学学报) 2011, 13(5): 514-518.
- [2] GIGER W, BRUNNER P H, SCHAFFNER C. 4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants[J]. *Science*, 1984, 225: 623-625.
- [3] AHEL M, MCEVOY J, GIGER W. Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in fresh-water organisms[J]. *Environ Pollut*, 1993, 79(3): 243-248.
- [4] JONKERS N, KNEPPER T P, De VOOGT P. Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. *Environ Sci Technol* 2001, 35(2): 335-340.
- [5] EKELEND R, GRABNMO A, MAGNUSSON K, et al. Biodegradation of 4-nonylphenol in seawater and sediment[J]. *Environ Pollut*, 1993, 79(1): 59-61.
- [6] MANZANO M A, PERALES J A, SALES D, et al. The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water[J]. *Water Res*, 1999, 33(11): 2593-2600.
- [7] AHEL M, GIGER W, SCHAFFNER C. Behaviour of alkylphenol

- polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-II. Occurrence and transformation in rivers [J]. *Water Res* 1994 28: 1143 - 1152.
- [8] CHANG B V, CHIANG B W, YUAN S Y. Biodegradation of nonylphenol in soil [J]. *Chemosphere* 2007 66: 1857 - 1862.
- [9] SHEN Gang (沈钢), YU Gang (余刚), ZHANG Zu-lin (张祖麟). 壬基酚及其短链聚氧乙烯醚在污泥和土壤中的存在和降解 [J]. *Environ Poll Cont* (环境污染与防治) 2004 26(4): 263 - 267.
- [10] NY/T 788 - 2004, Guideline on pesticide residue trials (农药残留试验准则) [S].
- [11] Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Science (中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所). Risk Assessment for Quality and Safety of Agro-foods: Principles, Methodologies and Applications (农产品质量安全风险评估: 原理、方法和应用) [M]. Beijing (北京): People's Medical Publishing House (人民卫生出版社) 2008.
- [12] THOMSON B M, CRESSEY P J, SHAW I C. Dietary exposure to xenoestrogens in New Zealand [J]. *J Environ Monit* 2003 28(5): 229 - 235.
- [13] QIAO Yu-shuang (乔玉霜), ZHANG Jing (张晶), YANG Min (杨敏) *et al.* 壬基酚和短链壬基酚聚氧乙烯醚在土壤中的降解研究 [J]. *Environ Sci* (环境科学) 2008 29(4): 869 - 873.
- [14] GUENTHER K, HEINKE V, THIELE B, *et al.* Endocrine disrupting nonylphenols are ubiquitous in food [J]. *Environ Sci Tech* 2002 36(8): 1676 - 1680.
- [15] NIELSEN E, ØSTERGAARD G, THORUP I *et al.* The Institute of Food Safety and Toxicology. Danish Veterinary and Food Administration Environmental Project: Vol. 512 [M]. Copenhagen: Danish Environmental Protection Agency 2000.
- [16] LI Zheng-yan (李正炎), FU Ming-zhu (傅明珠), WANG Xin-ping (王鑫平) *et al.* 冬季胶州湾及其周边河流中酚类环境激素的分布特征 [J]. *J Ocean Univ China: Nat Sci Ed* (中国海洋大学学报: 自然科学版) 2006 36(3): 451 - 455.
- [17] REN Jie (任杰), JIANG Su-juan (江苏娟). 海口市部分市售蔬菜 4-壬基酚、双酚 A 污染情况初步调查研究 [J]. *Modern Preventive Medicine* (现代预防医学) 2010 37(3): 451 - 455.

(责任编辑: 金淑惠)

欢迎订阅 2012 年《农药学学报》

双月刊 邮发代号 2-949

《农药学学报》是由中国农业大学主办、国内外公开发行的农药学综合性学术期刊, “中国精品科技期刊”、“中国科技核心期刊”、“中国高校精品科技期刊”、“中文核心期刊要目总览(2008 版) 入编期刊”、“中国科技引文数据库”源刊、RCCSE 中国核心学术期刊(A)。主要面向农药和植保专业科研工作者及大专院校师生, 旨在及时、全面报道农药学各分支学科有创造性的最新研究成果与综合评述, 促进农药的原始创新、绿色生产及合理使用, 是了解我国农药学研究动态的理想园地。

本刊现设 3 个栏目: 专论与综述、研究论文、研究简报。所发表的论文几乎涵盖了农药学所有分支领域, 主要包括合成与构效关系、分析与残留、环境与毒理、作用机制研究、制剂加工及应用等。

本刊现已被美国《化学文摘》, Chemical Abstract、俄罗斯《文摘杂志》, Abstract Journal, VINITI、英国《动物学记录》, Zoological Record、美国《生物学文摘预评》, BIOSIS Previews、英国《农业与生物科学研究中心文摘》, Centre for Agriculture and Bioscience Abstracts 和《剑桥科学文摘》, Cambridge Scientific Abstract, CSA (Natural Sciences) 6 家国际重要检索机构收录。同时是《中国科学引文数据库》等多家国内重要数据库的来源期刊。曾荣获教育部科技司“全国高校优秀期刊评比·优秀编辑出版质量奖”、“中国科技论文在线优秀期刊·一等奖”及“第四届全国优秀农业期刊评选·学术类期刊二等奖”等奖项, 2010 年在教育部科技司举办的“第 3 届中国高校精品·优秀·特色科技期刊评比”中被评为“中国高校精品科技期刊”。

《农药学学报》现为 A4 开本, 自 2011 年起已由季刊变更为双月刊。全国统一邮政发行(邮发代号 2-949), 国内定价为 25 元/期, 全年 6 期共 150 元。订户可通过当地邮局订阅, 也可直接汇款到本刊编辑部订阅(1999 ~ 2010 年已出版期刊, 本编辑部还有少量库存, 欢迎联系购买)。

汇款地址: 北京海淀区圆明园西路 2 号 中国农业大学西校区理学院《农药学学报》编辑部

邮 编: 100193 联系人: 何 欣 电 话: 010-62733003 E-mail: nyxuebao@263.net

欢迎单位和个人踊跃订阅!

《农药学学报》编辑部

2011 年 11 月