

◆ 环境与残留 ◆

山西省苹果园农药施用典型场景操作者 暴露水平及风险评估

马超¹, 张宏军², 曹立冬¹, 曹冲¹, 李凤敏¹, 黄啟良^{1*}

(1. 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193; 2. 农业农村部农药检定所, 北京 100121)

摘要: 基于山西苹果园幼果发育期农药典型施药场景, 以诱惑红为示踪剂, 通过全身整体取样法测定药液暴露量(PDE), 采用暴露界限(MOE)对4种农药进行施药者暴露风险评估。结果显示, 该场景下的PDE为271.99 mL/h, 主要分布在施药者上半身, 占暴露总量的71.74%; 呼吸暴露量(PIE)为0.01 mL/h。吡虫啉、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、吡蚜酮和甲基硫菌灵的MOE值分别为967.5、339.5、100.5和25.9, 多种农药累积MOE值为19.0, 小于100.0, 表明在该施药场景下, 实际施药者暴露风险较大, 应尽量减少作业时间, 加强个人防护。

关键词: 苹果园; 诱惑红; 农药; 操作者暴露; 风险评估

中图分类号: R139+.3 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2019.04.013

Operator Exposure Level and Risk Assessment of Pesticide Applicator During Treatment in Apple Orchard in Shanxi Province

Ma Chao¹, Zhang Hong-jun², Cao Li-dong¹, Cao Chong¹, Li Feng-min¹, Huang Qi-liang^{1*}

(1. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China; 2. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, Beijing 100121, China)

Abstract: Based on the typical pesticide application scenarios in the dwarfing and high density apple orchard in western China, allura red was used as tracer and the potential dermal exposure (PDE) expressed was determined using whole-body dosimetry. Four kinds of pesticide were used in the cumulative exposure risk based on the nominal concentration of each pesticide applied. Exposure risk was evaluated by margin of exposure (MOE) values. The average total PDE was determined as 271.99 mL/h, and the upper part of the body was most contaminated accounting for approximately 71.74% of the total exposure. The potential inhalation exposure (PIE) was 0.01 mL/h. Results indicated that the MOEs for imidacloprid, emamectin benzoate, pymetrozine and thiophanate-methyl were 967.5, 339.5, 100.5 and 25.9, respectively. The cumulative MOE was 19.0, far lower than 100.0, indicating the high exposure risk under this typical pesticides application scenarios in apple orchard. Risk mitigation strategies, including shortening application duration and strengthening personal protection should be taken to reduce the exposure risk.

Key words: apple orchard; allura red; pesticide; operator exposure; risk assessment

农药暴露风险评估是指对农药施用者和再进入施药区域劳动者的农药接触风险进行评价, 是农药风险评估的重要组成部分^[1]。欧美部分发达国家陆续建立符合自身国情和地域的农药操作者暴露

风险评估数据库或模型^[2]。我国相关研究起步较晚, 鉴于我国耕作方式、喷雾器械、施药人员、施药技术等多种因素, 借鉴国外较为成熟的评估方法, 立足于国内典型的农药施用场景, 我国逐步开展农药操

收稿日期: 2019-02-26

作者简介: 马超, 男, 研究生, 主要从事农药职业暴露风险评估。E-mail: wvoo@163.com

通讯作者: 黄啟良, 男, 研究员, 主要从事农药剂型加工与使用技术原理研究。E-mail: qlhuang@ippcaas.cn

作者暴露风险评估的探索^[3-4],本课题组在农药操作者暴露风险评估研究方面也开展了水溶性诱惑红作为农药替代品的暴露风险分析方法的研究^[5]。

苹果在我国种植广泛,果园管理过程中农药施用者大多为妇女、老人,施药人员文化程度低,缺乏必要的防护意识,且存在日常生活、植保、果园农艺等无间作业^[6]等习惯,农药施用暴露风险较大。本研究选择山西省苹果园实际有害生物防控为典型场景,进行施药者暴露风险评估,以期指导该场景下施药者合理防护操作,为其他果树农药操作者的暴露风险评估提供借鉴。

1 材料与与方法

1.1 主要材料与设备

100%纯棉防护服(定制),100%棉线手套,诱惑红(纯度80%),北京东方凯尔经贸有限公司;甲醇(色谱纯),赛默飞世尔科技公司;乙酸铵(分析纯);蒸馏水,超纯水。10%吡虫啉可湿性粉剂(商品名纯红蝎子),陕西西大华特科技实业有限公司;25%吡蚜酮悬浮剂(商品名福瑞龙),陕西皇牌作物科技有限公司;1%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐乳油(商品名海正大赢家),浙江海正化工股份有限公司;70%甲基硫菌灵可湿性粉剂(商品名日曹),江苏省龙灯化学有限公司。

Agilent 1200高效液相色谱系统(具G1311A四元泵、G1329A自动进样器、G1316A柱温箱、G315D二极管阵列检测器)、Agilent ChemStation色谱工作站,美国Agilent公司;KQ3200B型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;3WZB-26动力喷雾机,上海丰盛泵业有限公司;AL204电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;SKC空气采样器(Aircheck 2000);SKC吸附管OVS XAD-2;喷雾器(柱塞式机动喷雾器、手持式喷枪、圆锥喷头)。

1.2 苹果园暴露试验

试验地点:山西省运城市万荣县皇甫乡东杜村苹果园。试验苹果树:矮砧密植的盛果期苹果树^[7],树龄13年,栽培密度为2.5 m×3 m,树高3.0(±0.2) m,冠层直径2.5(±0.5) m,未挂果底部冠层离地1.0(±0.2) m。施药人员:当地农民,男,48岁,身高168 cm,体重65 kg,施药时间:5月中、下旬幼果发育期2次施药(2016年5月8日:温度21℃,湿度24.6%,风速2.4~3.0 m/s;2016年5月19日:温度24℃,湿度38.1%,风速0~0.6 m/s);施用农药:采取混合施用,诱惑红、10%吡虫啉可湿性粉剂、1%甲氨基阿维菌

素苯甲酸盐乳油、25%吡蚜酮悬浮剂和70%甲基硫菌灵可湿性粉剂的质量浓度分别为200、32、200、8、1 680 mg/L;施药方式:将药液泵放在地头,液泵由农用车动力驱动,人持药枪牵引皮管喷药作业。每次施药药液量为250 L,施药时间145 min。

1.3 暴露剂量采集

按照全身整体取样法(暴露服分区图见图1)和呼吸采样方法测定施药者皮肤暴露水平(PDE)和呼吸暴露水平(PIE)^[2]。本研究中PDE和PIE是指用单位时间的施药液量来表示操作者喷施农药的暴露量(mL/h),通过诱惑红配制浓度、分析检测诱惑红量、作业时间来计算暴露量。所有样品避光保存并及时运回实验室,存放于-20℃冰箱中,并于采样20个工作日内完成待测物的分析和提取。

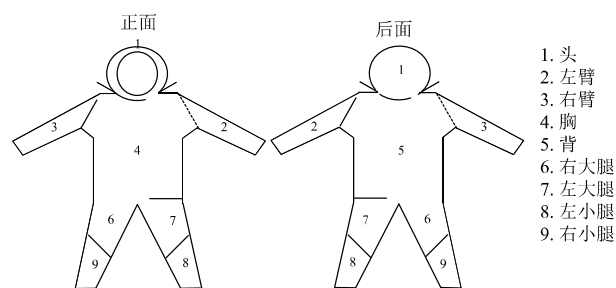


图1 全身整体取样方法防护服的分区

1.4 暴露样品处理

将不同分区暴露样品粉碎,置于1 000 mL聚乙烯广口瓶中,加入蒸馏水,其中暴露服加蒸馏水900 mL,手套加蒸馏水200 mL,空气采样填料加蒸馏水5 mL,密封后置于超声波中提取1 h,静置1 h,颠倒10次。每瓶取样1 mL,过0.22 μm水系滤膜至进样瓶,待测。

1.5 色谱条件

诱惑红的HPLC监测条件: DAD检测器,检测波长254 nm;色谱柱Eclipse plus C₁₈(150 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相0.5%乙酸铵+甲醇体积比为65:35;流速1 mL/min;柱箱30℃;进样体积5 μL;外标法定量。

1.6 暴露风险评估

本文采用暴露界限(MOE)来评估暴露风险,对于某个特定的农药其计算见公式(1)。

$$MOE = \frac{NOAEL}{DE \times AF \times CP} \quad (1)$$

式中:MOE是人类毒理学安全剂量与实际暴露量的比值,农药职业健康风险评估中MOE的安全界限值定为100(10倍种间变异×10倍种内变异)。MOE大于100,表明该农药的

风险为可以接受,MOE小于100,表明该农药对人体有潜在危害,应减少暴露,调整施药频率,增加防护,或停止施药活动。NOAEL为特定农药无可见有害作用水平,mg/(kg·d),是通过动物剂量-反应关系试验得到。DE(Dermal exposure)为农药的皮肤暴露量,mg/(kg·d);AF为农药吸收因子11%(10%皮肤吸收因子+1%吸入因子^[5]);CP为防护服的渗透因子10%。

本研究采用DE(dermal exposure)来表示农药皮肤暴露量[mg/(kg·d)]。

$$DE = PDE \times NC \times \frac{ET}{BW} \quad (2)$$

式中:PDE为单位时间暴露的施药液量,mL/h;NC为喷施农药的配制浓度,mg/L;ET为暴露时间4 h/d;BW为施药人员的体重,按65 kg计算。

本研究通过分析诱惑红来计算单位时间暴露的施药液量PDE(mL/h)。对于同时喷施多个农药,暴露风险以总的MOE评估^[8]。

$$MOE_{Total} = \frac{1}{\frac{1}{MOE_{(1)}} + \frac{1}{MOE_{(2)}} + \frac{1}{MOE_{(3)}} + \dots} \quad (3)$$

式中:MOE_{Total}为农药累积MOE值,MOE₍₁₎、MOE₍₂₎、MOE₍₃₎等指单个农药的MOE值,mL/h。

2 结果与讨论

2.1 暴露剂量检测方法验证

在质量浓度为0.01~25.00 mg/L时,诱惑红线性方程为 $y=9.726x-0.1908$, $R^2=99.95\%$ 。最低检测限(LOD)和最低检测量(LOQ)分别是信噪比(S/N)为3和10时标准溶液的质量浓度,诱惑红的LOD和LOQ分别为0.002 mg/L和0.005 mg/L。防护服、手套和空气采样泵吸附材料XAD-2树脂3种采样媒介分别定量添加诱惑红1、2、4 mg/L,诱惑红在3种材料中的添加回收率为87.8%~102.4%,RSD为2.1%~8.2%,准确度和精密度满足定量分析的要求。

2.2 暴露剂量及分布

由单位时间的施药液量来表示苹果园施药者人体各部位的暴露量(PDE)。实际施药过程选择适合天气(晴天、微风),操作者按照习惯管理模式操作。施药过程中诱惑红的暴露剂量测定结果显示,5月8日和5月19日先后2次作业过程PDE分别为279.28、264.69 mL/h,平均值271.99 mL/h,远大于麦田喷施高效氯氟氰菊酯的暴露量(18.57 mL/h)^[2]。

暴露剂量在农药施用操作者身体不同部位分布具有波动性,诱惑红暴露剂量分布见图2。结果表明,暴露剂量主要分布在上半身,包括双手、双臂、

头部、前胸和后背,5月8日和5月19日2次作业暴露剂量分别为75.25%和68.23%。操作者为右手喷雾操作,右手暴露剂量相对较多。身体下部暴露相对较少,背部暴露主要是施药者背部与果树接触,密植增加了暴露风险。相对于皮肤暴露,呼吸暴露量很低,5月8日和19日2次暴露量分别为0.02、0.01 mL/h,不足总暴露量的0.01%,基本可忽略不计,因此在暴露风险评估中,仅进行皮肤暴露的风险评估。

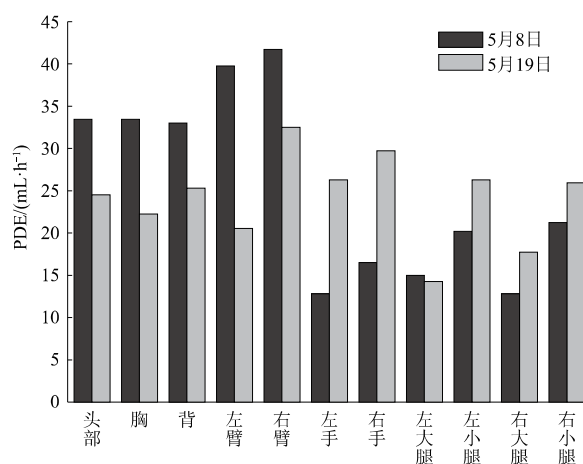


图2 诱惑红在身体不同部位的暴露分布

2.3 暴露风险评估

对施药过程皮肤暴露风险进行评估,暴露界限计算结果见表1。结果显示,在该施药场景下,施药者暴露风险较高,其中对吡虫啉、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐的MOE值分别为967.5和339.5,相对安全。吡蚜酮和甲基硫菌灵的MOE值分别为100.5和25.9,多种农药的累积MOE值为19.0,小于100,说明在该施药场景下暴露风险较高,需要引起足够的重视。

表1 施用不同农药的暴露界限计算结果

药剂	浓度/ (mg·L ⁻¹)	NOAEL ^[9] / (mg·kg ⁻¹)	MOE
10%吡虫啉可湿性粉剂	32	5.7	967.5
1%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐乳油	8	0.5	339.5
25%吡蚜酮悬浮剂	200	3.7	100.5
70%甲基硫菌灵可湿性粉剂	1 680	8.0	25.9
累积MOE			19.0

3 结论

苹果园农药施用职业暴露量较高,平均暴露量271.99 mL/h,施药作业中暴露主要在身体上部,占总暴露量71.74%,呼吸暴露较低,不足暴露总量的0.01%。果园施药作业应有针对性地做好必要的防护措施,特别是上半身的防护。实际作业吡虫啉、甲

氨基阿维菌素苯甲酸盐、吡蚜酮和甲基硫菌灵MOE值分别为967.5、339.5、100.5和25.9,多种农药的累积MOE值为19.0,小于100.0,说明在该苹果园农药施用场景下,实际作业暴露风险较大,应尽量减少作业时间,加强个人防护。

苹果是国内水果主要种植品种,种植面积大,从业人数多,且文化程度偏低,管理大多依赖植保站和农药销售公司,该模式下,多种农药混合使用,存在过量用药,重复用药,增加了职业暴露风险和环境污染风险。应加快进行深入研究,建立符合我国国情的农药职业暴露研究工作,为保障农药施用者的人身安全提供技术支撑。

参考文献

- [1] 李敏,张丽英,陶传江. 农药职业健康风险评估方法[J]. 农药学报, 2010, 12(3): 249-254.
- [2] 曹立冬,陈波,郑丽,等. 麦田施用高效氯氟氰菊酯对施药人员的暴露水平和风险评估[J]. 农药, 2015, 54(5): 349-352.
- [3] 杨法辉,王凯,张文娟,等. 采用防护服模拟人体皮肤检测玉

米田施药者的暴露量[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(10): 1979-1983.

- [4] An X, Ji X, Wu M, et al. Risk Assessment of Applicators to Chlorpyrifos Through Dermal Contact and Inhalation Under Different Maize Plant Height in China [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(29): 7072-7077.
- [5] Cao L, Cao C, Wang Y, et al. Visual Determination of Potential Dermal and Inhalation Exposure Using Allura Red as an Environmentally Friendly Pesticide Surrogate [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(5): 3882-3889.
- [6] 聂继云,李志霞,刘传德,等. 苹果农药残留风险评估[J]. 中国农业科学, 2014, 47(18): 3655-3667.
- [7] 高敬东,杨廷桢,王骞,等. 山西省苹果矮砧栽培利用现状及发展建议[J]. 山西果树, 2013(5): 33-35.
- [8] Franklin C A, Worgan J P. Probabilistic Approaches to Aggregate and Cumulative Risk Assessment [C]//Occupational and Residential Exposure Assessment for Pesticides (Franklin/Occupational and Residential Exposure Assessment for Pesticides). 2005.
- [9] Tomlin C. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 16th ed. 2012.

(责任编辑:陈晨)

(上接第40页)

效果,但一些地区也出现了低水平至中等程度的抗药性^[8]。氯虫苯甲酰胺同为双酰胺类化合物,在实际生产应用中应结合田间及害虫发生情况,与四氯虫酰胺进行合理轮换使用,达到控制害虫发生和发展的目的,同时延缓抗药性的发展。甜菜夜蛾对四氯虫酰胺和氯虫苯甲酰胺抗性水平的差异以及是否存在交互抗药性等问题还需要进一步研究。

参考文献

- [1] Entomology C I O, Distribution Maps of Pests, Series A (Agricultural) [J]. Distribution Maps of Pests, 1980.
- [2] 韩兰芝,翟保平,张孝羲. 不同温度下的甜菜夜蛾实验种群生命

研究[J]. 昆虫学报, 2003, 46(2): 184-189.

- [3] 张夕林. 四氯虫酰胺等药剂防治稻纵卷叶螟的效果及其应用技术[J]. 中国农药, 2015(1): 66-70.
- [4] 刘佳. 甜菜夜蛾抗药性监测及对氯虫苯甲酰胺的抗药性机理研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2013.
- [5] 周超. 山东省甜菜夜蛾抗药性监测及二酰胺类杀虫剂作用特点研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2011.
- [6] 文礼章,文意纯,诸凤丹,等. 我国甜菜夜蛾间歇性爆发频度的大尺度地理差异及其成因分析[J]. 应用昆虫学报, 2014, 51(1): 232-247.
- [7] 李斌,杨辉斌,王军锋,等. 四氯虫酰胺的合成及其杀虫活性[J]. 现代农药, 2014, 13(3): 17-20.
- [8] 赖添财. 甜菜夜蛾和斜纹夜蛾对氯虫苯甲酰胺的抗性风险评估[D]. 南京: 南京农业大学, 2011.

(责任编辑:石凌波)

巴西 Anvisa 拟批准登记 3 种有效成分

巴西卫生监督局(Anvisa)建议批准登记2种新的化学农药有效成分和1种生物农药有效成分。他们分别是:巴斯夫的杀菌剂氟吡菌酰胺(fluopyram);三井化学农业公司的杀虫剂呋虫胺(dinotefuran),UPL子公司爱丽思达的抗病活化剂昆布多糖(laminarin)。

氟吡菌酰胺为琥珀酸脱氢酶抑制剂(SDHI)类杀菌剂,通过破坏呼吸电子传递链中的复合物(琥珀酸脱氢酶)来抑制线粒体功能。氟吡菌酰胺可用于大豆叶面及种子处理、棉花叶面及种子处理、马铃薯犁沟处理、咖啡和甘蔗浸湿处理、玉米种子处理。呋虫胺属乙酰胆碱受体阻断剂,影响昆虫中枢神经系统突触,是内吸性杀虫剂,具有层间传导特性、胃毒和触杀作用,容易被植物吸收。呋虫胺被推荐用于14种作物的叶面施用,包括玉米、水稻、大豆、甘蔗、番茄和小麦,也可用于咖啡的浸湿处理,安全间隔期为3~21 d(除了咖啡为120 d,甘蔗为210 d外)。昆布多糖是一种内吸性的获得性抗性诱导剂,可以增强植物的天然防御机能。Anvisa推荐昆布多糖用于葡萄、生菜、洋葱、草莓和番茄的地面喷洒。(王晓岚译自《AGROW》)