

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241016007

引用格式: 梁启富, 邹华娇, 孔宝玉, 等. 联苯腈酯和乙螨唑在豇豆上的消解动态及膳食暴露风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(9): 144–150.

LIANG QF, ZOU HJ, KONG BY, *et al.* Dissipation dynamics and dietary exposure risk assessments of bifenazate and etoxazole in *Vigna unguiculata* [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(9): 144–150. (in Chinese with English abstract).

联苯腈酯和乙螨唑在豇豆上的消解动态及 膳食暴露风险评估

梁启富¹, 邹华娇^{2*}, 孔宝玉¹, 蔡和杰³, 林永辉¹, 韦 航¹, 方 灵¹, 傅建炜^{1*}

(1. 福建省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 福建省农产品质量安全重点实验室, 福州 350003;
2. 福建省农产品质量安全检验检测中心, 福州 350003; 3. 永安市农业农村局, 三明 366099)

摘 要: **目的** 评估联苯腈酯和乙螨唑复配使用在豇豆上的消解动态及对不同人群的膳食暴露风险。**方法** 采用液相色谱-串联质谱法对全国 8 个地区露地条件下豇豆上联苯腈酯(联苯腈酯和联苯腈酯-二氮烯的总和)和乙螨唑残留进行检测分析。根据检测结果和我国不同人群的膳食消费量与体重数据进行了膳食暴露风险评估。**结果** 联苯腈酯在山东、安徽、湖南和广西豇豆上的消解动态过程均不符合一级动力学方程。乙螨唑在山东、安徽和广西豇豆上的消解动态过程均符合一级动力学方程, 半衰期为 1.93~2.54 d; 乙螨唑在湖南豇豆上的消解动态不符合一级动力学方程。在豇豆上施用 45%联苯腈酯·乙螨唑悬浮剂, 制剂用量为 8 mL/亩, 喷雾施药 1 次, 在 10 d 采收间隔下, 联苯腈酯和乙螨唑在豇豆上的最终残留量分别为<0.0100 mg/kg 和<0.0020~0.0042 mg/kg。这两种农药对各人群的长期膳食暴露风险贡献值均远低于 100%, 表示没有不可接受的风险。**结论** 45%联苯腈酯·乙螨唑悬浮剂, 在豇豆上防治红蜘蛛, 制剂用药量 8 mL/亩剂量, 喷雾施药 1 次, 安全间隔期推荐为 10 d。

关键词: 豇豆; 复配使用; 农药残留; 短期膳食暴露; 长期膳食暴露

Dissipation dynamics and dietary exposure risk assessments of bifenazate and etoxazole in *Vigna unguiculata*

LIANG Qi-Fu¹, ZOU Hua-Jiao^{2*}, KONG Bao-Yu¹, CAI He-Jie³, LIN Yong-Hui¹,
WEI Hang¹, FANG Ling¹, FU Jian-Wei^{1*}

(1. Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-products, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fujian Key Laboratory of Agro-products Quality & Safety, Fuzhou 350003, China; 2. Fujian Agricultural Product Quality and Safety Inspection and Testing Center, Fuzhou 350003, China; 3. Yong'an Municipal Bureau of Agriculture and Rural Affairs, Sanming 366099, China)

收稿日期: 2024-10-16

基金项目: 福建省属公益类科研院所基本科研专项(2022R1022003); 福建省农业科学院农产品质量安全创新团队项目(CXTD2021011-1); 福建省“5511”协同创新工程项目(XTCXGC2021020)

第一作者: 梁启富(1986—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与农药残留。E-mail: 549869280@qq.com

*通信作者: 邹华娇(1972—), 女, 硕士, 农业技术推广研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: 823205962@qq.com

傅建炜(1974—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与生物安全。E-mail: fjw9238@163.com

ABSTRACT: Objective To evaluate the degradation dynamics of the combined use of bifenthrin and etoxazole on *Vigna unguiculata* and assess the dietary exposure risks for different population groups. **Methods** Bifenthrin (sum of bifenthrin and bifenthrin-diazene) in samples of *Vigna unguiculata* collected from eight regions of China were detected by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Dietary exposure risk assessment was conducted based on the test results, dietary consumption data and body weight data of different population groups in China. **Results** The dissipation behaviors of bifenthrin in *Vigna unguiculata* from Shandong, Anhui, Hunan and Guangxi all did not follow first-order kinetics. The dissipation behaviors of etoxazole in *Vigna unguiculata* from Shandong, Anhui, Hunan, and Guangxi followed first-order kinetics, and their half-lives were 1.93–2.54 d. Using a suspension concentrate containing 45% bifenthrin and etoxazole with 8 mL formulation per mu (Chinese acre) to control red mites on *Vigna unguiculata*, spraying once, at the harvest interval of 10 d, terminal concentrations of bifenthrin and etoxazole in *Vigna unguiculata* were <0.0100 mg/kg and <0.0020–0.0042 mg/kg, respectively. The contribution rate of the long-term dietary exposure risk of these 2 kinds of pesticides were all lower than 100% for different population groups, indicating that there was no unacceptable risk. **Conclusion** 45% bifenthrin • etoxazole suspension concentrate is applied at a dosage of 8 mL per mu for controlling spider mites on *Vigna unguiculata*, with one spray application and a recommended pre-harvest interval of 10 days.

KEY WORDS: *Vigna unguiculata*; mixture application; pesticide residue; short-term dietary exposure; long-term dietary exposure

0 引言

豇豆(*Vigna unguiculata* L. Walp.)是我国重要的豆类蔬菜,但蓟马、叶螨、豆荚螟、美洲斑潜蝇、锈病等病虫害发生较为普遍^[1],目前主要采用化学药剂进行防治。豇豆整个生长期均有病虫害发生,进入开花结荚期后病虫害发生逐渐严重,发生的病虫害种类多,农药使用种类多、用量大,花果同期、采摘间隔短,导致了豇豆农药残留水平较高,增加豇豆农药残留超标的风险,可能对人体健康形成安全隐患,因此其农药残留膳食暴露风险需要引起格外关注。

目前国内登记在豇豆上防治叶螨病虫害的农药只有43%联苯腈酯悬浮剂的一种制剂,防治对象为二斑叶螨^[2]。联苯腈酯对螨类的各个时期均有影响^[3],通过触杀和胃毒作用快速高效防治叶螨,与其他杀螨剂无交互抗性^[3-4]。乙螨唑抑制蜕皮,高效防治螨类卵和若螨、幼螨,但对成螨无效^[3,5]。然而长期使用同一有效成分,叶螨可能对其产生抗性,联苯腈酯和乙螨唑共同使用,可延缓叶螨抗药性发展。联苯腈酯与乙螨唑复配制剂目前仅登记在柑橘和苹果的病虫害防控上^[2]。前期药效结果表明,45%联苯腈酯•乙螨唑悬浮剂对豇豆红蜘蛛有较好的防治效果(未发表数据)。目前已有在草莓^[6]、柑橘^[7]和葡萄干^[8]上开展了联苯腈酯残留水平和膳食风险评估的相关报道,但以上研究仅聚焦于联苯腈酯母体,忽视了联苯腈酯的代谢物联苯腈酯-二氮烯,低估了联苯腈酯的膳食风险。另外, SATHESHKUMAR 等^[9]研究了联苯腈酯和联苯腈酯-二氮

烯在茶叶上的消解动态,赵翔^[10]和凌淑萍等^[11]报道了联苯腈酯及联苯腈酯-二氮烯在柑橘中的残留消解动态, HOU 等^[12]对柑橘中的联苯腈酯、联苯腈酯-二氮烯和乙螨唑进行了残留水平分析和膳食风险评估,杜月梅等^[13]研究了联苯腈酯和联苯腈酯-二氮烯在茄子上的最终残留量,付岩等^[14]报道了联苯腈酯及联苯腈酯-二氮烯在草莓上的残留消解情况,孙瑞卿等^[15]对苹果中联苯腈酯及联苯腈酯-二氮烯的储藏稳定性研究。目前鲜少见在豇豆上复配使用联苯腈酯和乙螨唑消解行为的相关报道。本研究以豇豆为对象,研究复配使用联苯腈酯和乙螨唑在豇豆上的残留动态。通过计算半衰期和残留量,确定它们在豇豆中的残留消解动态和最终残留量,并采用点评估方法进行了短期和长期膳食暴露风险分析。本研究旨在为多种杀螨剂在豇豆中的合理使用和风险评估提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

45%联苯腈酯•乙螨唑悬浮剂(联苯腈酯和乙螨唑的有效成分的质量分数分别为30%和15%)(福建省德盛生物工程有限责任公司);联苯腈酯(纯度97.9%)、联苯腈酯-二氮烯(纯度99.3%)、乙螨唑(纯度98.6%)(北京曼哈格生物科技有限公司);无水硫酸镁(纯度99%)、甲酸(纯度99%)、甲酸铵(纯度99%)、氯化钠(纯度99.5%)(上海麦克林生化科技股份有限公司);抗坏血酸(纯度99%)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);甲醇、乙腈(色谱纯,德国达姆施塔特默克集团);N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)

固相吸附剂(美国 Sigma-Aldrich 公司)。

LCMS-8050 液相色谱串联质谱仪、AUD220D 电子天平(精度十万分之一,日本岛津公司); ACQUITY UPLC[®] HSS T₃ 色谱柱(100 mm×2.1 mm., 1.8 μm)(美国沃特世科技有限公司)。

1.2 田间试验

田间试验于 2023 年 7—12 月,根据农业农村部农药检定所发布的《农药登记残留试验区域指南》(农药检(残留)[2018] 18 号)在山西晋中、北京大兴、山东泰安、安徽合肥、湖南长沙、广西南宁、福建南平和海南澄迈进行最终残留量试验,其中山东泰安、安徽合肥、湖南长沙和广西南宁进行残留消解试验。施药剂量如下: 45%联苯腈酯·乙螨唑悬浮剂(施药剂量为 8 mL/亩)。在露地条件下,设置药剂单独处理小区并设置清水对照小区,每个小区 50 m²,在豇豆盛产期(开花结莢至采收期)对豇豆植株均匀喷雾 1 次。残留消解试验: 施药后 2 h、0、3、7、10、14 d 分别采集处理小区的豇豆样本,0 d 和 14 d 采集对照区豇豆样本。最终残留量试验: 施药后 7 d、10 d 分别采集处理小区和对照小区的豇豆样本,各小区每次采集样本 2 kg。把样本切碎混匀后,按四分法缩分,用组织捣碎机或匀浆器将样品均匀制成泥,分取两份,每份至少 250 g 待测,于-18℃以下冰箱中保存。

1.3 农药残留检测方法

1.3.1 样品前处理

(1)联苯腈酯和联苯腈酯-二氮烯

称取(5.00±0.02) g 豇豆于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 0.25%的乙酸乙腈,涡旋 1 min 后超声提取 10 min,4000 r/min 离心 5 min。取 5 mL 上清液,加入 5 mL 0.25%的抗坏血酸和 4 g 氯化钠于 50 mL 离心管中,而后涡旋 1 min,超声提取 30 min,4000 r/min 离心 5 min。取 1 mL 上清液置于 10 mL 离心管中,加入 50 mg PSA,50 mg C₁₈ 和 100 mg 无水硫酸镁,4000 r/min 离心 5 min。取上清液过 0.22 μm 有机滤膜,待检测。

(2)乙螨唑

称取(5.00±0.02) g 豇豆于 50 mL 离心管中,加入 10 mL

0.25%的乙酸乙腈,涡旋 1 min,加入 4 g 氯化钠,涡旋 1 min,后超声提取 10 min,4000 r/min 离心 5 min。取 1 mL 上清液置于 10 mL 离心管中,加入 50 mg PSA,50 mg C₁₈ 和 100 mg 无水硫酸镁,4000 r/min 离心 5 min。取上清液过 0.22 μm 有机滤膜,待检测。

1.3.2 检测条件

色谱条件: ACQUITY UPLC[®] HSS T₃ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)。流动相: A 为 2 mmol/L 甲酸铵 0.01%甲酸水溶液, B 为 2 mmol/L 甲酸铵 0.01%甲酸甲醇溶液,流速为 0.3 mL/min。进样体积 1 μL,柱温 40℃。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 液相色谱-质谱梯度洗脱程序
Table 1 Gradient elution program of liquid chromatography-mass spectrometry

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.50	60	40
2.00	100	0
7.00	100	0
10.00	60	40

质谱条件: 电喷雾正离子源(+); 多反应监测模式; 雾化气流速 3 L/min, 干燥气流速 10 L/min, 加热气流速 10 L/min, 接口温度 300℃, 脱溶剂管线温度 250℃, 加热模块温度 400℃。其他质谱条件如表 2 所示。

1.3.3 标准溶液配制及标准曲线绘制

(1)联苯腈酯和联苯腈酯-二氮烯

称取联苯腈酯标准品 0.00324 g, 用乙腈定容至 5 mL 容量瓶中, 得到质量浓度为 634.39 mg/L 联苯腈酯标准溶液储备液。称取联苯腈酯-二氮烯标准品 0.00341 g, 用乙腈定容至 5 mL 容量瓶中, 得到质量浓度为 677.23 mg/L 联苯腈酯标准溶液储备液。用乙腈将联苯腈酯和联苯腈酯-二氮烯标准溶液储备液逐级稀释成 100、10、1 mg/L 的标准中间溶液, 再稀释成质量浓度为 0.001、0.005、0.010、0.020、0.050、0.100 mg/L 的联苯腈酯和联苯腈酯-二氮烯标准混合溶液。按 1.3.2 节的条件测定, 以质量浓度为横坐标, 对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。外标法定量。

表 2 联苯腈酯、联苯腈酯-二氮烯和乙螨唑的多反应监测模式扫描参数

Table 2 Multiple response monitoring mode parameters of bifenthrin, bifenthrin-diazene and etoxazole

农药	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/ms	Q1 Pre 偏差电压/V	碰撞能量/eV	Q3 Pre 偏差电压/V
联苯腈酯	3.71	301.15	198.05	63.0	-30.0	-20.0	-11.0
		301.15*	170.20*		-30.0	-19.0	-18.0
		299.20	155.05		-14.0	-20.0	-17.0
联苯腈酯-二氮烯	4.24	299.20	152.00	47.0	-14.0	-42.0	-16.0
		299.20*	213.05*		-14.0	-13.0	-23.0
		360.10	113.10		-18.0	-55.0	-22.0
乙螨唑	4.67	360.10	304.00	63.0	-18.0	-18.0	-21.0
		360.10*	141.10*		-18.0	-30.0	-28.0

注: *为定量离子对。

(2)乙螨唑

称取乙螨唑标准品 0.00310 g, 用乙腈定容至 5 mL 容量瓶中, 得到质量浓度为 611.32 mg/L 乙螨唑标准溶液储备液。用乙腈将乙螨唑标准溶液储备液逐级稀释成 100、10、1 mg/L 的标准中间溶液, 再稀释成质量浓度为 0.0005、0.0010、0.0025、0.0050、0.0100、0.0200 mg/L 的标准工作溶液。按 1.3.2 节的条件测定, 以质量浓度为横坐标, 对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。外标法定量。

1.3.4 添加回收试验

在空白豇豆中添加 3 个水平浓度的联苯腈酯和联苯腈酯-二氮烯标准溶液, 添加水平分别为 0.01、0.02、7.00 mg/kg。乙螨唑添加水平分别为 0.002、0.010、0.020 mg/kg。每个添加水平浓度重复 5 次, 涡旋混匀静置 30 min 后, 按 1.3.1 和 1.3.2 节进行样本前处理和分析测定, 分别计算平均回收率和相对标准偏差。其中联苯腈酯在豇豆中添加浓度为 7 mg/kg 的样本提取液, 上机前稀释 100 倍后测定。

1.4 膳食暴露风险评估

1.4.1 短期膳食暴露风险评估

短期膳食暴露量(international estimated short-term intake, IESTI, mg/kg bw)基于联合国粮农组织/世界卫生组织(food and agriculture organization of united nations/world health organization, FAO/WHO)农药残留专家联席会议(joint meeting on pesticide residues, JMPR)的相关公式计算得到^[16]。因此其 IESTI 计算公式见式(1):

$$IESTI=\frac{Ue\times HR\times v\times (LP-Ue)\times HR}{bw} \tag{1}$$

式中: Ue 为可食部分的单重(edible portion of the unit weight), kg; HR 为农药的最高残留量(highest residue), mg/kg; v 为个体之间的变异因子, 豇豆取 3; LP 为大份餐重量(large portion), kg; bw 为体重(body weight), kg, 中国不同人群体重见表 3。

短期膳食暴露风险(%acute reference dose, %ARfD)计算公式见式(2):

$$\%ARfD=\frac{IESTI}{ARfD}\times 100\% \tag{2}$$

式中: ARfD 为各农药的急性参考剂量, mg/kg bw。

具体数值参考 JMPR 数据库^[17], 当 ARfD≤100%时, 表示风险可接受; 当 ARfD>100%时, 表示存在不可接受的短期膳食暴露风险^[17]。

1.4.2 长期膳食暴露风险评估

采用国家农药残留标准审评委员会推荐的点评估方法^[18]进行, 计算公式见式(3)和式(4):

$$NEDI=(\sum STMR_i\times F_i)/bw \tag{3}$$

式中: NEDI 为国家估算每日摄入量(national estimated daily intake), mg/kg bw; STMR_i 为农药残留中值, mg/kg, 本研究中用各农药的残留平均值代替; F_i 为第 i 种食物的每日消费

量, kg/d。福建省不同人群豇豆每日消费量见表 3。

鉴于目前仅有豇豆一种食用农产品上的农药残留数据, 并无其他食用农产品上的相关农药残留数据, 因此不能计算包含所有登记作物在内的农药残留膳食暴露 NEDI 值, 故只计算豇豆中各农药残留膳食暴露占 NEDI 的份额以及对长期暴露风险商(long-term dietary exposure risk, RQ_c)的贡献率(RQ_c%), 具体计算公式见式(4):

$$RQ_c\%=NEDI/ADI\times 100\% \tag{4}$$

式中: ADI 为各农药的每日允许摄入量(acceptable daily intake), mg/(kg bw · d)。

表 3 中国不同年龄、性别组人群的体重及福建省豇豆每日消费量^[19]

Table 3 Weight of people of different ages and genders in China and the daily consumption of *Vigna unguiculata* in Fujian Province^[19]

年龄/岁	性别	体重/kg	豇豆每日消费量/(g/d)
2~7	—	17.9	6.8
8~12	—	33.1	10.0
13~19	男	56.4	12.1
	女	50.0	12.4
20~50	男	63.0	14.0
	女	56.0	13.1
51~65	男	65.0	14.4
	女	58.0	13.0
>65	男	59.5	12.5
	女	52.0	11.7

注: —表示不区分性别, 表 8 同。

1.5 数据处理

利用 Microsoft office LTSC 2024 中的 Excel 制表, 并进行拟合联苯腈酯和乙螨唑在豇豆中的消解动态方程, 分析检测重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 方法的线性范围、准确度和精密度

联苯腈酯、联苯腈酯-二氮烯和乙螨唑的线性方程见表 4, 相关系数(r)均大于 0.99。联苯腈酯和联苯腈酯-二氮烯的方法定量限均为 0.010 mg/kg; 乙螨唑的方法定量限为 0.002 mg/kg。

表 4 联苯腈酯、联苯腈酯-二氮烯和乙螨唑在豇豆中的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 4 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantitation of bifenthrin, bifenthrin-diazene and etoxazole in *Vigna unguiculata*

农药	线性方程	相关系数 (r)	定量限 (mg/kg)
联苯腈酯	Y=9449550.8724X-3554.9104	0.9996	0.010
联苯腈酯-二氮烯	Y=33221411.1111X-19985.8000	0.9998	0.010
乙螨唑	Y=137614893.0705X-42432.6383	0.9996	0.002

添加回收试验结果如表 5 所示, 在 0.010~7.000 mg/kg 添加水平下, 联苯肼酯、联苯肼酯-二氮烯和乙螨唑在豇豆中的平均回收率分别为联苯肼酯 92%~100%, 相对标准偏差 5 联苯肼酯、联苯肼酯-二氮烯和乙螨唑在豇豆中的添加回收率及相对标准偏差(n=5)

Table 5 Recoveries and relative standard deviations of bifenthrin, bifenthrin-diazene and etoxazole in *Vigna unguiculata* (n=5)

农药 Pesticide	添加水平 (mg/kg)	平均回收率 /%	相对标准偏差 /%
联苯肼酯	0.010	92	2.90
	0.020	93	9.90
	7.000	100	0.71
联苯肼酯-二氮烯	0.010	89	3.00
	0.020	87	10.00
	7.000	85	5.10
乙螨唑	0.002	116	2.70
	0.010	92	6.80
	0.020	93	6.90

表 6 联苯肼酯和乙螨唑在豇豆中的消解动态

Table 6 Dissipation dynamic of bifenthrin and etoxazole in *Vigna unguiculata*

农药	地区	残留量/(mg/kg)					消解动态方程	相关系数(r^2)	半衰期/d
		0 d	3 d	7 d	10 d	14 d			
联苯肼酯	山东	0.110	0.031	<0.0100	<0.0100	<0.010	/	/	/
	安徽	0.026	<0.010	<0.0100	<0.0100	<0.010	/	/	/
	湖南	0.420	<0.010	<0.0100	<0.0100	<0.010	/	/	/
	广西	0.043	<0.010	<0.0100	<0.0100	<0.010	/	/	/
乙螨唑	山东	0.210	0.056	0.0062	<0.0020	<0.002	$C=0.1423e^{-0.359t}$	0.9940	1.93
	安徽	0.084	0.034	0.0066	0.0042	<0.002	$C=0.0703e^{-0.273t}$	0.9953	2.54
	湖南	0.098	0.035	<0.0020	<0.0020	<0.002	/	/	/
	广西	0.098	0.019	0.0046	<0.0020	<0.002	$C=0.0556e^{-0.284t}$	0.9467	2.44

注: 联苯肼酯的残留量为联苯肼酯和联苯肼酯-二氮烯之和。

表 7 联苯肼酯和乙螨唑在豇豆中的最终残留量
Table 7 Terminal residues of bifenthrin and etoxazole in *Vigna unguiculata*

农药	最大残留限量 (mg/kg)	地区	最终残留量/(mg/kg)	
			7 d	10 d
联苯肼酯*	7	山西	<0.0100	<0.0100
		北京	<0.0100	<0.0100
		山东	<0.0100	<0.0100
		安徽	<0.0100	<0.0100
		湖南	<0.0100	<0.0100
		广西	<0.0100	<0.0100
		福建	<0.0100	<0.0100
		海南	<0.0100	<0.0100
乙螨唑	0.01*	山西	0.0240	<0.0020
		北京	0.0070	<0.0020
		山东	0.0062	<0.0020
		安徽	0.0066	0.0042
		湖南	<0.0020	<0.0020
		广西	0.0046	<0.0020
		福建	<0.0020	<0.0020
		海南	0.0140	0.0040

注: *. 联苯肼酯的最终残留量为联苯肼酯和联苯肼酯-二氮烯之和, 乙螨唑最大残留限量为欧盟在豆类蔬菜上的临时残留限量。

偏差小于等于 9.90%; 联苯肼酯-二氮烯 85%~89%, 相对标准偏差小于等于 10.00%; 在 0.002~0.020 mg/kg 添加水平下, 豇豆中的乙螨唑平均回收率为 92%~116%, 相对标准偏差小于等于 6.90%。均符合农药残留分析要求。

2.2 联苯肼酯、联苯肼酯-二氮烯和乙螨唑在豇豆中的消解动态

如表 6 所示, 联苯肼酯在山东、安徽、湖南和广西豇豆上的原始沉积量分别为 0.110、0.026、0.420、0.043 mg/kg, 其消解动态过程均不符合一级动力学方程。乙螨唑在山东、安徽、湖南和广西豇豆上的原始沉积量分别为 0.210、0.084、0.098、0.098 mg/kg, 山东、安徽和广西的乙螨唑消解动态过程均符合一级动力学方程, 消解半衰期分别为 1.93、2.54、2.44 d; 湖南的乙螨唑消解动态不符合一级动力学方程。

2.3 联苯肼酯和乙螨唑在豇豆中的最终残留量

如表 7 所示, 联苯肼酯在豇豆上采收间隔 7 d 和

10 d 八地的最终残留量均为小于 0.0100 mg/kg, 低于 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》在豇豆上制定的最大残留限量 7 mg/kg。乙螨唑在豇豆上 7 d 和 10 d 的最终残留量分别为 <0.0020~0.0240 mg/kg 和 <0.0020~0.0042 mg/kg, 其中 10 d 八地的最终残留量均低于欧盟在豆类蔬菜上制定的临时残留限量 0.01 mg/kg^[20]。

2.4 短期与长期膳食暴露风险

根据 FAO 数据库^[17], 联苯肼酯和乙螨唑没有必要制定 ARfD, 因此针对以上两种农药未进行短期膳食暴露风险评估。

根据联苯肼酯和乙螨唑在豇豆样本中检出的残留平均值及其 ADI 和福建省豇豆膳食消费数据^[19]进行长期膳食暴露风险评估, 结果见表 8。联苯肼酯和乙螨唑在豇豆上采收间隔 10 d 的 RQ_c%均远小于 100%, 表明其长期膳食暴露风险在可接受范围内。

表 8 联苯腈酯和乙螨唑在豇豆中的暴露评价和风险特征

Table 8 Exposure assessment and risk characterization of bifenthrin and etoxazole in *Vigna unguiculata*

人群类别	联苯腈酯		乙螨唑	
	国家估算每日摄入量 /($\times 10^{-5}$, mg/kg bw)	RQ _c %	国家估算每日摄入量 /($\times 10^{-5}$, mg/kg bw)	RQ _c %
2~7 岁—	0.38	0.04	0.08	0.00
8~12 岁—	0.30	0.03	0.06	0.00
13~19 岁男	0.21	0.02	0.04	0.00
13~19 岁女	0.25	0.02	0.05	0.00
20~50 岁男	0.22	0.02	0.04	0.00
20~50 岁女	0.23	0.02	0.05	0.00
51~65 岁男	0.22	0.02	0.04	0.00
51~65 岁女	0.22	0.02	0.04	0.00
>65 岁男	0.21	0.02	0.04	0.00
>65 岁女	0.22	0.02	0.04	0.00

3 结 论

本研究中联苯腈酯在豇豆上的消解动态不符合一级动力学方程, 无法计算半衰期, 但其在草莓上的半衰期 3.15 d^[6]、6.4~10.4 d^[14], 在柑橘上半衰期为 0.23~1.54 d^[21]、1.92~2.66 d^[7]、4.86 d^[22]、5.1~7.9 d^[10]、20.7 d^[11], 消解较快。本研究中乙螨唑在豇豆上的消解半衰期为 1.93~2.54 d, 与其在以下农产品中的半衰期: 芸豆荚 3.13 d^[23]、芸豆叶 2.73 d^[23]、草莓 2.20~3.00 d^[24]和 6.4~8.7 d^[25]、琯溪蜜柚 4.34~4.54 d^[26]、枸杞 5.77~7.13 d^[27]、枇杷 6.9~8.9 d^[28]相似。CHEN 等^[29]报道了降雨冲刷率与农药的水溶性非常相关, 高水溶性的农药受施药后降雨的冲刷影响较大。联苯腈酯和乙螨唑的正辛醇-水分配系数(octanol-water partition coefficient, Kow) lgP 分别为 3.4 (40 °C, pH 7)和 5.52 (20 °C)^[30], 亲水性的理化特点可能影响了这两种杀螨剂的消解速率。

本研究探究联苯腈酯和乙螨唑复配在豇豆中的消解行为及风险评估。45%联苯腈酯·乙螨唑悬浮剂在在豇豆上施药制剂量 8 mL/亩, 施药 1 次, 采收间隔为 10 d 时, 在露地条件下这两种农药的残留量均低于最大残留限量。然而, 考虑到多种膳食来源和农药的积累, 复配使用的风险增加应引起广泛关注。由于我国人均膳食结构中蔬菜的每日摄入量包括了各种蔬菜的摄入量, 本研究以其作为豇豆的摄入量进行计算, 可能增大豇豆长期膳食暴露风险的评估结果。本研究中仅针对单一农药残留进行点评估, 未对多种农药残留进行累积膳食暴露风险评估, 而多种农药残留联合暴露可能会增大居民的膳食风险, 因此还需要进一步开展农药多残留的联合膳食暴露风险评估研究, 更好地指导农业生产和提高农产品质量安全水平。

参考文献

[1] 温庆放, 李大忠. 豆类蔬菜病虫害诊治[M]. 福建: 福建科学技术出版社, 2010.

WEN QF, LI DZ. Diagnosis and control of diseases and pests of legume vegetables [M]. Fujian: Fujian Science and Technology Press, 2010.

[2] 中国农药信息网. 农药登记数据 [DB/OL]. [2024-04-30]. <http://www.icama.org.cn/zwb/dataCenter> China Pesticide Information Network. Pesticide register data [DB/OL]. [2024-04-30]. <http://www.icama.org.cn/zwb/dataCenter>

[3] OCHIAI N, MIZUNO M, MIMORI N, *et al.* Toxicity of bifenthrin and its principal active metabolite, diazene, to *Tetranychus urticae* and *Panonychus citri* and their relative toxicity to the predaceous mites, *Phytoseiulus persimilis* and *Neoseiulus californicus* [J]. Experimental and Applied Acarology, 2007, 43(3): 181–197.

[4] HIRAGAKI S, KOBAYASHI T, OCHIAI N, *et al.* A novel action of highly specific acaricide; bifenthrin as a synergist for a GABA-gated chloride channel of *Tetranychus urticae* (acari:tetranychidae) [J]. Neurotoxicology, 2012, 33(3): 307–313.

[5] DEKEYSER MA. Acaricide mode of action [J]. Pest Management Science, 2005, 61(2): 103–110.

[6] 何建红, 胡选祥, 赵帅锋, 等. 联苯腈酯在草莓上的残留降解及其安全使用[J]. 浙江农业学报, 2014, 26(5): 1268–1272.

HE JH, HU XX, ZHAO SF, *et al.* Degradation of bifenthrin residue in strawberry and its safe application [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2014, 26(5): 1268–1272.

[7] 欧阳文森, 杨仁斌, 王洁, 等. 联苯腈酯在柑橘上的残留动态及其标准溶液的贮存稳定性[J]. 果树学报, 2016, 33(11): 1431–1438.

OUYANG WS, YANG RB, WANG J, *et al.* A study on the residual dynamics of bifenthrin in citrus and the storage stability of its standard solutions [J]. Journal of Fruit Science, 2016, 33(11): 1431–1438.

[8] THEKKUMPURATH AS, GIRAME R, HINGMIRE S, *et al.* Residue dissipation, evaluation of processing factor and safety assessment of hexythiazox and bifenthrin residues during drying of grape to raisin [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(33): 41816–41823.

[9] SATHESHKUMAR A, SENTHURPANDIAN VK, SHANMUGASELVAN VA. Dissipation kinetics of bifenthrin in tea under tropical conditions [J]. Food Chemistry, 2014(145): 1092–1096.

[10] 赵翔. 松脂酸铜和联苯腈酯在柑橘中的残留分析及消解动态研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2016.

- ZHAO X. Study on the residue and dynamic degradation of copper abietate and bifentazate in citrus and soil. [M]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016.
- [11] 凌淑萍, 付岩, 王全胜, 等. 超高效液相色谱-质谱法测定丁氟螨酯和联苯肼酯及2种代谢物在柑橘中的残留降解动态[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(17): 59–65.
- LING SP, FU Y, WANG QS, *et al.* Residues and dissipation dynamics of cyflumetofen and bifentazate and 2 kinds of metabolites in Citrus by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(17): 59–65.
- [12] HOU HZ, YU XX, DONG BZ, *et al.* Residues and safety evaluation of etoxazole, bifentazate and its metabolite bifentazate-diazene in citrus under open-field conditions [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2021, 107(2): 281–288.
- [13] 杜月梅, 赵文文, 高丽萍, 等. 联苯肼酯及其代谢物和哒螨灵在茄子中的最终残留量及储藏稳定性研究[J]. 安徽农业大学学报, 2021, 48(5): 807–813.
- DU YM, ZHAO WW, GAO LP, *et al.* Study on the final residues and storage stability of bifentazate and its metabolites and pyridaben in eggplant [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2021, 48(5): 807–813.
- [14] 付岩, 王全胜, 张亮, 等. 联苯肼酯及其代谢物在草莓中的残留降解及储藏稳定性[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(11): 4552–4558.
- FU Y, WANG QS, ZHANG L, *et al.* Residues dissipation and storage stability of bifentazate and its metabolites in strawberry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(11): 4552–4558.
- [15] 孙瑞卿, 王霞, 李晋栋, 等. 苹果中联苯肼酯及其代谢物的储藏稳定性研究[J]. 果树资源学报, 2023, 4(3): 52–55.
- SUN RQ, WANG X, LI JD, *et al.* Study on storage stability of bifentazate and its metabolites in apple [J]. Journal of Fruit Resources, 2023, 4(3): 52–55.
- [16] World Health Organization. IESTI calculation data overview [DB/OL]. [2024-04-30]. <https://www.who.int/teams/nutrition-and-food-safety/databases/global-environment-monitoring-system-food-contamination>
- [17] Food and Agriculture Organization of the United Nations. List of pesticides evaluated by JMPR and JMPSC [DB/OL]. [2024-04-30]. <https://www.fao.org/agriculture/crops/thematic-sitemap/theme/pests/lpe/lpe-c/en>
- [18] 农业农村部. 食品中农药残留风险评估指南(公告第2308号)[EB/OL]. (2015-10-08) [2024-04-30]. http://www.zzys.moa.gov.cn/tzgg/201510/t20151012_6310610.htm
- Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Guideline on the risk assessment of pesticide residues in food (proclamation No. 2308) [EB/OL]. (2015-10-08) [2024-04-30]. http://www.zzys.moa.gov.cn/tzgg/201510/t20151012_6310610.htm
- [19] 吴永宁, 李筱薇. 第四次中国总膳食研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015, 63, 210–211.
- WU YN, LI XW. The fourth China total diet study [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 63, 210–211.
- [20] European Commission. Current MRL values for Beans (with pods) [DB/OL]. [2024-04-30]. <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/products/details/179>
- [21] 戴魏, 李晓刚, 陈力华, 等. 联苯肼酯在柑橘和土壤中的残留动态研究[J]. 精细化工中间体, 2013, 43(2): 69–72.
- DAI W, LI XG, CHEN LH, *et al.* Dynamic analysis of bifentazate residue in citrus and soil [J]. Fine Chemical Intermediates, 2013, 43(2): 69–72.
- [22] 欧英娟, 彭晓春, 吴彦瑜, 等. 螺螨酯和联苯肼酯在柑橘中的残留降解及其膳食风险评估[J]. 广东化工, 2016, 43(322): 39–41.
- OU YJ, PENG XC, WU YY, *et al.* Degradation of spirotetradifen and bifentazate residue in citrus and its risk assessment on the dietary exposure [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(322): 39–41.
- [23] MALHAT F, HASSAN A. Level and fate of etoxazole in green bean (*Phaseolus vulgaris*) [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2011, 87(2): 190–193.
- [24] SABER AN, MALHAT F, ANAGNOSTOPOULOS C, *et al.* Evaluation of dissipation, unit-unit-variability and terminal residue of etoxazole residues in strawberries from two different parts in egypt [J]. Journal of Consumer Protection and Food Safety, 2020, 15(3): 229–236.
- [25] 吕燕, 付岩, 凌淑萍, 等. 草莓中依维菌素和乙螨唑的残留降解及储藏稳定性研究[J]. 农产品质量与安全, 2024(2): 49–61.
- LYU Y, FU Y, LING SP, *et al.* Degradation of spirotetradifen and bifentazate residue in citrus and its risk assessment on the dietary exposure [J]. Quality and Safety of Agricultural Products, 2024(2): 49–61.
- [26] 胡戛娴. ‘琯溪蜜柚’中乙螨唑、啉虫脒的残留测定及套袋对残留的影响[J]. 农产品质量与安全, 2021, 11(1): 62–66.
- HU YX. Determination of etoxazole and acetamiprid residue in *Citrus maxima* ‘Guanxi miyou’ and effect of bagging on residues [J]. Journal of Agriculture, 2021, 11(1): 62–66.
- [27] CHEN H, LI W, GUO L, *et al.* Residue, dissipation, and safety evaluation of etoxazole and pyridaben in Goji berry under open-field conditions in the China’s Qinghai-Tibet plateau [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2019, 191(8): 517.
- [28] 王潇楠, 常虹, 王思威, 等. HPLC-MS/MS法测定枇杷中乙螨唑残留量及安全评价[J]. 中国农学通报, 2022, 38(22): 121–125.
- WANG XN, CHANG H, WANG SW, *et al.* Residue analysis and safety evaluation of etoxazole in loquat by HPLC-MS/MS [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2022, 38(22): 121–125.
- [29] CHEN Z, WAN H. Degradation of pesticides on plant surfaces and its prediction-A case study on tea plant [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 1997, 44(1-3): 303–313.
- [30] 马克比恩著, 胡笑彤, 等译. 农药手册第十六版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- MacBean Write, HU XX, *et al.* Translate. The pesticide manual 16th ed [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)