

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241128002

引用格式: 秦晓彤, 陈莉, 赵尔成, 等. 唑虫酰胺和丁醚脲在甘蓝上的残留与膳食风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(9): 106–112.

QIN XT, CHEN L, ZHAO ERC, *et al.* Residue and dietary risk assessment of tolfenpyrad, diafenthiuron and its metabolites on *Brassica oleracea* [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(9): 106–112. (in Chinese with English abstract).

唑虫酰胺和丁醚脲在甘蓝上的残留与膳食风险评估

秦晓彤^{1,2}, 陈莉¹, 赵尔成¹, 王东¹, 杜晓颖¹, 贺敏^{1*}

(1. 北京市农林科学院植物保护研究所, 北京 100097; 2. 青岛农业大学植物医学学院, 青岛 266109)

摘要: **目的** 评估甘蓝中唑虫酰胺和丁醚脲的残留水平及其慢性膳食摄入风险。**方法** 采集喷施 30% 丁醚脲·唑虫酰胺悬浮剂的甘蓝样品, 采用分散固相萃取结合超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法检测农药残留量。基于检测结果, 通过风险概率公式计算慢性膳食摄入风险, 并进行安全性评估。**结果** 当 30% 丁醚脲·唑虫酰胺悬浮剂按照推荐最高剂量 180 g a.i./hm² 施药 1 次, 且安全间隔期为 7 d 时, 甘蓝中唑虫酰胺的残留浓度为 <0.01~0.39 mg/kg, 丁醚脲的残留浓度为 0.03~0.12 mg/kg。两种农药的残留量均低于我国规定的最大允许残留限量(唑虫酰胺 0.5 mg/kg, 丁醚脲 2.0 mg/kg)。结合我国农药登记使用情况, 普通人群对唑虫酰胺和丁醚脲的国家估算每日摄入量分别为 0.2215 mg 和 0.0967 mg, 其风险商分别为 58.6% 和 51.2%, 均低于 100%, 表明膳食摄入风险在可接受范围内。**结论** 按照推荐剂量和 7 d 安全间隔期使用 30% 丁醚脲·唑虫酰胺悬浮剂防治甘蓝小菜蛾时, 收获的甘蓝中农药残留量符合食品安全标准, 普通人群的长期膳食摄入风险可控, 食用安全性有保障。

关键词: 甘蓝; 唑虫酰胺; 丁醚脲; 超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法; 膳食风险

Residue and dietary risk assessment of tolfenpyrad, diafenthiuron and its metabolites on *Brassica oleracea*

QIN Xiao-Tong^{1,2}, CHEN Li¹, ZHAO Er-Cheng¹, WANG Dong¹, DU Xiao-Ying¹, HE Min^{1*}

(1. Institute of Plant Protection, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China;
2. College of Plant Health and Medicine, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the residual levels of tolfenpyrad and diafenthiuron in *Brassica oleracea* and assess the chronic dietary intake risk. **Methods** *Brassica oleracea* samples sprayed with 30% diafenthiuron·tolfenpyrad suspension concentrate were collected. The pesticide residues were detected using dispersive solid phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole tandem

收稿日期: 2024-11-28

基金项目: 国家重点研发项目(2022YFD1401200, 2023YFD1701300)

第一作者: 秦晓彤(2001—), 男, 硕士, 主要研究方向为农药残留与环境毒理。E-mail: 1485199640@qq.com

*通信作者: 贺敏(1980—), 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农药残留与农产品安全。E-mail: hemin800420@163.com

mass spectrometry. Based on the detection results, the chronic dietary intake risk was calculated using a risk probability formula, and a safety assessment was conducted. **Results** When 30% diafenthiuron • tolfenpyrad suspension concentrate was applied once at the maximum recommended dose of 180 g a.i./hm² with a 7-day pre-harvest interval, the residual concentrations of tolfenpyrad and diafenthiuron in *Brassica oleracea* were <0.01–0.39 mg/kg and 0.03–0.12 mg/kg, respectively. Both pesticide residues were below China's maximum residue limits (MRLs) (0.5 mg/kg for tolfenpyrad and 2.0 mg/kg for diafenthiuron). Based on China's pesticide registration and usage data, the national estimated daily intake of tolfenpyrad and diafenthiuron for the general population was 0.2215 mg and 0.0967 mg, respectively, with risk quotient of 58.6% and 51.2%, both below 100%. This indicated that the dietary intake risk was within an acceptable range. **Conclusion** When 30% diafenthiuron • tolfenpyrad suspension concentrate is applied at the recommended dose with a 7-day pre-harvest interval for controlling *Plutella xylostella* in *Brassica oleracea*, the pesticide residues in harvested *Brassica oleracea* comply with food safety standards. The long-term dietary intake risk for the general population is controllable, ensuring safe consumption.

KEY WORDS: *Brassica oleracea*; tolfenpyrad; diafenthiuron; ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry; dietary risk

0 引言

在甘蓝的种植过程中,小菜蛾(*Plutella xylostella*)是主要危害害虫^[1],它取食甘蓝叶片表皮和叶肉,导致叶片出现多个虫孔,从而降低甘蓝的商品属性,给种植户造成巨大的经济损失^[2]。目前关于小菜蛾的防治技术较多^[3-7],但是农民接受度高的高效价廉的技术仍以化学农药为主^[8-12],常用农药为阿维菌素、氨基阿维菌素苯甲酸盐、高效氯氟菊酯等,目前已有研究表明这些药剂长期使用导致小菜蛾抗性增强^[13-14]。30%丁醚脲·啉虫酰胺悬浮剂是孟州云大高科生物科技有限公司新登记的防治甘蓝小菜蛾的混配制剂,它对甘蓝小菜蛾的防治效果比单剂好^[15],同时还能弱化小菜蛾抗性的产生。啉虫酰胺是新型吡唑杂环类杀虫杀螨剂,对甘蓝小菜蛾幼虫有特效,但过量摄入啉虫酰胺会使人产生呕吐、流泪、代谢性酸中毒和低血压症状^[16]。丁醚脲具有触杀、胃毒、内吸和熏蒸作用,对甘蓝小菜蛾防效好,但对鱼、蜜蜂高毒^[17]。30%丁醚脲·啉虫酰胺悬浮剂在甘蓝上使用后,如果残留浓度太高可能会对人的健康和非靶标生物产生不良影响^[18-19],因此,对甘蓝中啉虫酰胺、丁醚脲、丁醚脲-脲和丁醚脲-甲酰胺的残留行为和膳食风险进行研究是十分必要的风险管控措施^[20]。关于啉虫酰胺、丁醚脲、丁醚脲-脲和丁醚脲-甲酰胺的单一化合物检测分析,已有气相色谱-串联质谱法^[21-22]、液相色谱法^[23]、超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)^[24-29],但是鲜少见啉虫酰胺、丁醚脲及其代谢物的多残留分析方法和膳食摄入风险评估报道。

本研究评估甘蓝中啉虫酰胺和丁醚脲的残留安全性及慢性膳食摄入风险,在全国12个甘蓝主产地采集施用了30%丁醚脲·啉虫酰胺悬浮剂的甘蓝样品,利用分散固相萃取结合UPLC-MS/MS对甘蓝样品中啉虫酰胺、丁醚脲、丁醚脲-

脲和丁醚脲-甲酰胺的残留量进行检测,并对啉虫酰胺和丁醚脲在甘蓝上的残留安全性和慢性膳食摄入风险进行评估。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Waters ACQUITY 超高效液相色谱仪、Waters XEVO TQ-XS 三重四级杆质谱系统、Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); FOSS Homogenizer 2094 型粉碎机(丹麦福斯集团公司); JY2002 百分之一电子分析天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司); ME155DU 十万分之一梅特勒电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司); UMV-2 多管漩涡混合器(北京优晟联合科技有限公司); TDZ5-WS 台式低速离心机、H1650-W 台式高速离心机(湖南湘仪仪器实验开发有限公司); Master-S30UV 纯水机(上海和泰仪器有限公司)。

30%丁醚脲·啉虫酰胺悬浮剂(其中丁醚脲 20%, 啉虫酰胺 10%, 孟州云大高科生物科技有限公司); 啉虫酰胺(纯度 99.3%)、丁醚脲(纯度 98.7%)、丁醚脲-脲(纯度 98.5%)、丁醚脲-甲酰胺(纯度 98.5%)标准品(北京勤诚亦信科技开发有限公司); 乙腈(色谱纯, 美国 Fisher Chemical 公司); 甲酸(纯度 ≥99%, 上海麦克林生化科技有限公司); 无水硫酸镁、氯化钠、无水硫酸镁、氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 高纯氩气(纯度 ≥99.999%, 北京泓翔气体科技有限公司); 分散固相净化管(含 50 mg N-丙基乙二胺, 10 mg 石墨化碳黑, 150 mg 无水 MgSO₄)、Filter Unit 0.22 μm 滤膜(博纳艾杰尔科技有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 田间试验

按照 NY/T 788—2018《农药登记残留田间试验标准

操作规程》和《农作物中农药残留试验准则》^[30]的要求,在北京、山西、湖南、贵州、辽宁、安徽、山东、上海、河南、广东、云南、重庆开展了 30%丁醚脲·啉虫酰胺悬浮剂在甘蓝上的田间试验。试验分为药剂处理小区和对照小区,每个小区面积至少 50 m²。在甘蓝小菜蛾卵孵盛期至低龄幼虫发生始盛期开始施药,施药剂量为 180 g a.i./hm²,施药 1 次,最终残留试验点于施药后 7、10 d 采集最终残留样品;第一次和最后一次采样时采集对照区样品。采集的甘蓝样品纵向切分成 4 块,对角线各取一块,切分成 1~2 cm 大小后,加干冰在均质机中粉碎,四分法留样 200 g 装入样品袋,置于-18 °C 冷库中保存,待分析。

1.2.2 样品前处理

称取粉碎的甘蓝样品 10.0 g 于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 乙腈,2500 r/min 涡旋振荡提取 10 min,加入 5 g 氯化钠涡旋 1 min,4000 r/min 转速离心 5 min 后,取 1.5 mL 上清液转移至净化管中,涡旋 1 min,12000 r/min 离心 3 min,上清液过 0.22 μm 滤膜后,移入 2 mL 预切口进样小瓶待检测分析。

1.2.3 仪器检测分析

液相条件:色谱柱为 Acquity UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm),柱温 35 °C,进样体积 1.0 μL,流速 0.3 mL/min。流动相 A 为乙腈,流动相 B 为 0.1%的甲酸水溶液。流动相梯度洗脱程序:0~3.0 min,流动相 A 由 10%线性增至 90%;3.0~4.0 min,流动相 A 保持 90%;4.0~4.2 min,流动相 A 由 90%线性降至 10%,4.2~6.0 min,流动相 A 保持 10%。

质谱条件:电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI),正离子模式,毛细管电压 3.0 kV,离子源温度 150 °C,去溶剂温度 400 °C,去溶剂气和锥孔气均为高纯液氮,去溶剂气流速为 700 L/h,锥孔反吹气流速为 150 L/h;碰撞气为高纯氩气,采用多反应离子对监测模式,具体质谱参数见表 1。

1.2.4 标准曲线配制和添加回收率试验

分别准确称取 0.01259 g 丁醚脲、0.01266 g 丁醚脲-脲、0.01269 g 丁醚脲-甲酰胺和 0.01269 g 啉虫酰胺的标准品于烧杯中溶解,转移到 25 mL 容量瓶中,用乙腈溶解定容配制成 500 μg/mL 标准母液。用移液枪移取一定量的啉虫酰胺、丁醚脲、丁醚脲-脲和丁醚脲-甲酰胺标准母液,配制成质量浓度为 10 μg/mL 的混合标准溶液,再用系列稀释法配制成质量浓度为 1、2、5、10、20、50、100、200 ng/mL 的标准溶液。取空白甘蓝样品,按照 1.2.2 的方法制备甘蓝基质溶液,用甘蓝基质稀释混合标准溶液,将其配制成质量浓度为 1、2、5、10、20、50、100、200 ng/mL 的甘蓝基质标准溶液。称取空白甘蓝样品,设定 0.01、0.50、2.00 mg/kg 3 个添加浓度,每个添加浓度设置 5 个重复,另设空白对照,按照 1.2.2 和 1.2.3

的方法检测啉虫酰胺、丁醚脲、丁醚脲-脲和丁醚脲-甲酰胺的浓度。

1.2.5 定量和膳食风险评估方法

采用基质标准曲线-外标法定量,农药的基质效应参考文献[31]方法进行计算和评价。植物源性食品膳食风险评估时,对丁醚脲残留总量的定义为丁醚脲、丁醚脲-甲酰胺和丁醚脲-脲之和,其计算见式(1):

$$C_{\text{总}}=C_1+\frac{M_1}{M_2}C_2+\frac{M_1}{M_3}C_3=C_1+1.091\times C_2+1.044\times C_3 \quad (1)$$

式中: $C_{\text{总}}$ 为丁醚脲残留总量,是丁醚脲、丁醚脲-甲酰胺和丁醚脲-脲残留量之和, mg/kg; C_1 为丁醚脲的残留量, mg/kg; C_2 为丁醚脲-甲酰胺的残留量, mg/kg; C_3 为丁醚脲-脲的残留量, mg/kg; M_1 为丁醚脲的分子量, 384.58; M_2 为丁醚脲-甲酰胺的分子量, 352.51; M_3 为丁醚脲-脲的分子量, 368.51。

遵照食品中《农药残留风险评估指南》^[32],本研究采用慢性膳食风险评估-风险概率(risk quotient, RQ)方法对啉虫酰胺和丁醚脲的膳食风险进行评估,其计算见式(2):

$$RQ=\%ADI=\sum(STMR_i\times F_i)/bw/ADI\times 100\% \quad (2)$$

式中: $STMR_i$ 为目标化合物在甘蓝和中国已登记其他作物中的规范残留试验中值, mg/kg; 对于没有残留试验中值的登记作物,残留试验中值取相应的最大残留限量(maximum residues limits, MRL)值,若中国没有相应的 MRL 值,则取美国或欧盟等制定的 MRL 值; F_i 为中国一般人群的人均食品消费量, kg。ADI 为每日允许摄入量(acceptable daily intake), mg/kg·bw; bw 为中国消费者的平均体重(63 kg)。当 $RQ<100\%$, 表明膳食风险处于可接受范围,反之则表示风险不可接受,且数值越大风险越高。

1.3 数据处理

选择 UPLC-MS/MS 自带的 MassLynx V 4.2 软件系统对数据进行分析处理,用 Excel 2007 软件对数据进行处理与作图。

2 结果与分析

2.1 方法的验证

啉虫酰胺、丁醚脲、丁醚脲-脲和丁醚脲-甲酰胺的标准溶液在 1~200 ng/mL 线性范围内呈现出良好的线性关系,啉虫酰胺的标准曲线方程为 $Y=12401X+5393$,丁醚脲标准曲线方程为 $Y=116746X-40384$,丁醚脲-脲标准曲线方程为 $Y=129627X+195123$,丁醚脲-甲酰胺标准曲线方程为 $Y=136204X+126395$,线性相关系数均大于 0.999。啉虫酰胺、丁醚脲、丁醚脲-甲酰胺和丁醚脲-脲的基质效应为 -11.6%~7.5%,本研究中选用基质标准曲线进行定量。啉虫

表1 啉虫酰胺、丁醚脲、丁醚脲-脲和丁醚脲-甲酰胺的质谱检测参数

化合物	保留时间/min	定性离子对	定量离子对	锥孔电压/V	碰撞电压/eV
啉虫酰胺	3.97	384/145	384/197	76	28
		384/197		76	22
丁醚脲	4.31	385/278	385/329	8	30
		385/329		8	22
丁醚脲-脲	4.00	369/229	369/229	18	30
		369/271		18	22
丁醚脲-甲酰胺	2.84	353/297	353/297	8	22
		353/280		8	26

酰胺、丁醚脲、丁醚脲-甲酰胺和丁醚脲-脲在空白甘蓝样品中的添加浓度分别为 0.01、0.50、2.00 mg/kg 时, 平均回收率为 90.6%~107.9%, 相对标准偏差为 0.8%~5.7%, 4 个化合物的定量限为 0.01 mg/kg, 符合农药残留分析的要求。

2.2 啉虫酰胺、丁醚脲在甘蓝上的最终残留

在北京、山西、湖南、贵州、辽宁、安徽、山东、上海、河南、广东、云南、重庆开展了 30%丁醚脲·啉虫酰胺悬浮剂在甘蓝上的残留田间试验, 按照最高施药剂量 180 g a.i./hm² 喷雾施药 1 次, 在施药后的 7、10 d 采集甘蓝样品。啉虫酰胺在采收间隔期为 7 d 时在甘蓝上残留量为 <0.01~0.39 mg/kg, 10 d 时残留量为 <0.01~0.04 mg/kg; 丁醚脲残留总量采收间隔期 7 d 时残留量为 0.03~0.12 mg/kg, 10 d 时残留量为 0.03~0.07 mg/kg; 具体数据见表 2。GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定丁醚脲在结球甘蓝上的最大残留限量为 2.0 mg/kg, 啉虫酰胺在结球甘蓝上的最大残留限量为 0.5 mg/kg。安全间隔期 7 d 时, 所有甘蓝样品中丁醚脲和啉虫酰胺的残留浓度均小于中国规定的最大残留限量。

在甘蓝的种植过程中, 甘蓝的品种、植株大小、种植地的气候条件、土壤质地、有机质含量、栽培条件等差异, 会导致不同试验地点农药残留量有一定差距。本研究中 12 个试验点的甘蓝样品中, 啉虫酰胺和丁醚脲总量的残留浓度差异符合农业生产的实际情况。

2.3 膳食风险评估

啉虫酰胺和丁醚脲在我国的登记作物和最大残留限量标准制定情况见表 3。啉虫酰胺和丁醚脲登记作物可以分为不同的食物种类, 它们的膳食量、膳食风险评估的参考限量

(或残留中值)见表 4。啉虫酰胺登记的柑橘属于水果, GB 2763—2021 中未规定啉虫酰胺在柑橘上的 MRL 值, 本次评估根据风险最大化的原则, 选择日本的 MRL 值 3.0 mg/kg 进行评估。登记的甘蓝、豇豆和茄子属于深色蔬菜, 本次评估选择我国制定的 MRL 值 0.5 mg/kg 进行评估。登记的茶叶属于饮料作物, 参考“食盐”摄入量进行评估, GB 2763—2021 规定啉虫酰胺在茶叶上的 MRL 值为 50.0 mg/kg。

表2 啉虫酰胺和丁醚脲在 12 个试验点甘蓝样品中的最终残留量
Table 2 Terminal residues of tolfenpyrad and total diafenthiuron in *Brassica oleracea* samples from 12 test sites

化合物	采收间隔期/d	最终残留量/(mg/kg)	中值/(mg/kg)	最大值/(mg/kg)
啉虫酰胺	7	<0.01 (6 个), 0.01 (3 个), 0.02 (4 个), 0.03, 0.04, 0.05 (3 个), 0.06 (3 个), 0.12, 0.38, 0.39	0.02	0.39
	10	<0.01 (14 个), 0.01 (4 个), 0.02 (2 个), 0.03 (3 个), 0.04	<0.01	0.04
丁醚脲 (总量)	7	0.03 (16 个), 0.04, 0.05, 0.06 (2 个), 0.08, 0.09, 0.11, 0.12	0.03	0.12
	10	0.03 (22 个), 0.05, 0.07	0.03	0.07

表3 啉虫酰胺和丁醚脲的最大残留限量标准制定情况

化合物	作物名称	中国	CAC	美国	澳大利亚	韩国	欧盟	日本
啉虫酰胺	甘蓝	0.50	/	5.0	/	/	/	0.30
	豇豆	/	/	5.0	/	/	/	2.00
	茄子	0.50	/	1.5	/	/	/	2.00
	茶叶	50.00	20.0	30.0	/	30.00	/	30.00
	柑橘	/	/	1.5	/	0.80	/	3.00

表 3(续)

化合物	作物名称	中国	CAC	美国	澳大利亚	韩国	欧盟	日本
丁醚脲(总量)	甘蓝	2.00	/	/	/	/	/	0.30
	小白菜	1.00	/	/	/	/	/	0.30
	黄瓜	/	/	/	0.50	2.00	/	0.50
	番茄	/	/	/	0.50	/	/	0.05
	十字花科蔬菜	/	/	/	/	/	/	0.02
	棉花	0.20	/	/	0.20	/	/	0.20
	苹果	0.20	/	/	/	/	/	0.02
	茶叶	5.00	/	/	/	/	/	20.00
	柑橘	0.20	/	/	/	/	/	0.02

注: /表示该国家没有制定相关作物的最大残留限量标准。

表 4 啉虫酰胺和丁醚脲的长期膳食摄入风险评估

Table 4 Long-term dietary intake risk assessment of of tolfenpyrad and total diafenthiuron

化合物	食物种类	膳食量/kg	参考限量或 残留中值/(mg/kg)	限量来源	NEDI /mg	日允许摄入量 /mg	风险商/%
啉虫酰胺	深色蔬菜	0.0915	0.50	GB 2763—2021	0.0458		
	水果	0.0457	3.00	日本 MRL 值	0.1371		
	食盐	0.0120	3.22	残留中值	0.0386		
	合计				0.2215	0.3780	58.6
丁醚脲(总量)	深色蔬菜	0.0915	0.03	残留中值	0.0110		
	浅色蔬菜	0.1837	0.10	残留中值	0.0184		
	水果	0.0457	0.20	GB 2763—2021	0.0091		
	植物油	0.0327	0.20	GB 2763—2021	0.0065		
	食盐	0.0120	5.00	GB 2763—2021	0.0600		
	合计				0.0967	0.1890	51.2

当以这个值计算啉虫酰胺的国家估算每日摄入量时, 风险不可接受, 因此茶叶的限量标准选择了它的规范残留试验中值 3.22 mg/kg。GB 2763—2021 规定啉虫酰胺的 ADI 为 0.006 mg/kg · bw, 普通人群啉虫酰胺的国家估算每日摄入量为 0.3780 mg, 啉虫酰胺慢性膳食摄入风险商为 58.6%, 风险可接受。

丁醚脲登记的 5 种蔬菜(甘蓝、小白菜, 黄瓜, 番茄, 十字花科蔬菜)中, GB 2763—2021 未制定黄瓜, 番茄, 十字花科蔬菜上丁醚脲的 MRL 值, GB 2763—2021 规定甘蓝、小白菜上丁醚脲的 MRL 值分别为 2.0 mg/kg、1.0 mg/kg, 当以它们的 MRL 值计算丁醚脲的国家估算每日摄入量时, 风险不可接受。因此深色蔬菜(甘蓝)和浅色蔬菜(小白菜)的限量标准选择了它们的规范残留试验中值, 分别为 0.03 mg/kg、0.10 mg/kg 进行评估。登记的 2 种水果(苹果、柑橘)中, GB 2763—2021 规定柑橘、苹果上丁醚脲的 MRL 值均为 0.20 mg/kg, 本次评估根据风险最大化的原则, 水果选择 0.20 mg/kg 进行评估。登记的 1 种油料作物(棉花), 参考“植物油”摄入量进行评估, GB 2763—2021 中规定丁醚

脲在棉籽上的 MRL 值为 0.2 mg/kg, 本次评估选择 0.2 mg/kg 进行评估。登记的 1 种饮料作物(茶叶), 参考“食盐”摄入量进行评估, GB 2763—2021 制定丁醚脲在茶叶上的 MRL 值为 5.0 mg/kg, 本次评估选择 5.0 mg/kg 进行评估。GB 2763—2021 规定丁醚脲的 ADI 值为 0.003 mg/kg · bw, 普通人群丁醚脲的国家估算每日摄入量为 0.1890 mg, 风险商为 51.2%, 其结果低于 100%, 说明在推荐的良好农业操作条件下使用该制剂后对一般人群健康不会产生不可接受的风险。

3 结论

本研究采用 QuEChERS 前处理方法, 利用 UPLC-MS/MS 技术在甘蓝基质中建立了啉虫酰胺、丁醚脲、丁醚脲-脲和丁醚脲-甲酰胺的多残留分析方法, 该方法的准确度、精密度和灵敏度满足农药残留分析的要求。2022 年在中国 12 个具有代表性的甘蓝种植区开展了残留田间试验, 检测了不同采收间隔期下甘蓝样品中啉虫酰胺、丁醚脲、丁醚脲-脲和丁醚脲-甲酰胺的残留水平, 根据获得的残留试验中值评估了啉虫酰胺和丁醚脲的慢性膳食风

险。结果表明,在甘蓝小菜蛾卵孵盛期至低龄幼虫发生始盛期,喷雾施用30%丁醚脲·啉虫酰胺悬浮剂,施药剂量为180 g a.i./hm²,施药1次,安全间隔期7 d时采集的甘蓝样品残留量均低于我国制定的残留标准(丁醚脲 2.0 mg/kg,啉虫酰胺 0.5 mg/kg)。在中国居民的膳食结构中,啉虫酰胺和丁醚脲的慢性膳食暴露风险分别为58.6%和51.2%,属于风险可接受水平。综合以上试验结果表明,农民使用30%丁醚脲·啉虫酰胺悬浮剂防治甘蓝小菜蛾,在小菜蛾卵孵盛期至低龄幼虫发生始盛期喷雾施药1次,最高施药剂量180 g a.i./hm²,安全间隔期7 d后,甘蓝上残留的啉虫酰胺和丁醚脲是安全的,不会对消费者的健康造成潜在危害。本研究为30%丁醚脲·啉虫酰胺悬浮剂在甘蓝上的登记提供科学依据,为甘蓝小菜蛾的高效安全防控提供了一种新的农药使用技术。

参考文献

- [1] 周璐,蒋何雪,吴晓峰,等. 6种杀虫剂对甘蓝小菜蛾的室内毒力及田间防效[J]. 安徽农业科学, 2023, 51(14): 124-127.
ZHOU L, JIANG HX, WU XF, et al. Indoor toxicity and field control effect of six pesticides on *Plutella xylostella* (Linnaeus) [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2023, 51(14): 124-127.
- [2] 池艳艳,林少源,徐淑,等. 啉虫酰胺防治甘蓝田常见害虫应用效果分析[J]. 中国农学通报, 2022, 38(3): 110-115.
CHI YY, LIN SY, XU S, et al. Tolfenpyrad against common pests in cabbage field: Application effect analysis [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2022, 38(3): 110-115.
- [3] 武爱华. 不同日龄小菜蛾对9种信息化合物的行为反应研究[D]. 太原: 山西农业大学, 2020.
WU AIH. Study on the behavioral responses of *Plutella xylostella* with different ages to nine semi-chemicals [D]. Taiyuan: Shanxi Agricultural University, 2020.
- [4] 张祥雷,张武. PBS与小孢白僵菌复配对温室小菜蛾幼虫的防治效果[J]. 现代农业研究, 2024, 30(5): 54-57.
ZHANG XL, ZHANG W. Control effect of PBS combined with *Beauveria bassiana* on *Plutella xylostella* in greenhouse [J]. Modern Agriculture Research, 2024, 30(5): 54-57.
- [5] 陈滢冲,江雅琴,陈静,等. 天维菌素B杀虫活性测定及防治小菜蛾复配配方筛选[J]. 农药学报, 2024, 26(4): 765-772.
CHEN YC, JIANG YQ, CHENG J, et al. Determination of the insecticidal activity of tenacetin B and screening of compound formulations for the control of diamondback moth [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2024, 26(4): 765-772.
- [6] 曾丽亚,龙熙婷,张玉玲,等. 银杏提取物对小菜蛾的生物活性及其解毒酶的影响[J]. 广东化工, 2024, 51(19): 20-22.
ZENG LY, LONG XT, ZHAN YL, et al. Effects of ginkgo biloba extract on biological activity and detoxification enzymes of *Plutella xylostella* [J]. Guangdong Chemical Industry, 2024, 51(19): 20-22.
- [7] 雷成军,王耀,徐生海,等. 诱捕器和诱虫板组合对露地甘蓝小菜蛾成虫的诱捕效果[J]. 寒旱农业科学, 2023, 2(2): 178-180.
LEI CJ, WANG Y, XU SH, et al. Trapping efficiency under combination of different color catches and insect-attracting boards on moth of *Plutella xylostella* in open field cabbage production [J]. Journal of Cold-Arid Agricultural Sciences, 2023, 2(2): 178-180.
- [8] 吴俊清,张一迪. 5%苏云金杆菌·茚虫威悬浮剂防治小菜蛾田间药效评价[J]. 农药, 2020, 59(10): 775-777.
WU JQ, ZHANG YD. Efficacy evaluation of *Bacillus thuringiensis* · indoxacarb 5% SC to control *Plutella xylostella* in the field [J]. Agrochemicals, 2020, 59(10): 775-777.
- [9] 张苗,魏佳佳,邢鲲. 不同复配剂对甘蓝小菜蛾的田间防效比较[J]. 中国植保导刊, 2023, 43(11): 77-79.
ZHANG M, WEI JJ, XING K. Comparison of the efficacy of different compound agents against *Plutella xylostella* in the field [J]. China Plant Protection, 2023, 43(11): 77-79.
- [10] 余化斌,李萍萍,李大银. 10%多杀霉素悬浮剂对甘蓝小菜蛾田间药效试验[J]. 南方农业, 2021, 15(16): 119-121.
YU HB, LI PP, LI DY. Field efficacy test of 10% spinosad suspension concentrate against *Plutella xylostella* [J]. South China Agriculture, 2021, 15(16): 119-121.
- [11] 董利霞,左平春,石洪宇,等. 8种杀虫剂防治甘蓝小菜蛾田间药效试验[J]. 农药科学与管理, 2024, 45(7): 43-47.
DONG LX, ZUO PC, SHI HY, et al. Field efficacy of eight insecticides against *Plutella xylostella* in cabbage [J]. Pesticide Science and Administration, 2024, 45(7): 43-47.
- [12] 张苗,赵飞,张伟,等. 阿维菌素微乳剂对甘蓝小菜蛾的田间防效试验[J]. 中国果菜, 2020, 40(11): 59-61.
ZHANG M, ZHAO F, ZHANG W, et al. Control effect of abamectin microemulsion on *Plutella xylostella* in field [J]. China Fruit & Vegetable, 2020, 40(11): 59-61.
- [13] 陆秋燕. 3种杀虫剂对甘蓝小菜蛾的田间药效试验[J]. 安徽农学通报, 2019, 25(18): 86-87.
LU QY. Field efficacy tests of three insecticides against the kale moth, *brassica juncea* [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2019, 25(18): 86-87.
- [14] 王继英. 不同药剂对甘蓝小菜蛾的田间药效试验[J]. 安徽农学通报, 2024, 30(14): 82-85.
WANG JY. Field efficacy trials of different pesticides on cabbage *Plutella xylostella* [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2024, 30(14): 82-85.
- [15] 徐巨龙,李静静,王念猛,等. 我国部分地区田间小菜蛾种群对8种常用杀虫剂的抗性检测[J]. 植物保护, 2021, 47(2): 239-242.
XU JL, LI JJ, WANG NM, et al. Resistance detection of diamondback moth from different field populations to eight insecticides in some areas of China [J]. Plant Protection, 2021, 47(2): 239-242.
- [16] GUO YZ, ZHANG TY, WANG XY, et al. Toxic effects of the insecticide tolfenpyrad on zebrafish embryos: Cardiac toxicity and mitochondrial damage [J]. Environmental Toxicology, 2024, 39(5): 2583-2595.
- [17] TANG T, ZHAO MP, WANG P, et al. Field efficacies and joint actions of

- beta-cyfluthrin mixed with thiamethoxam or tolfenpyrad against (hemiptera:liviidae) [J]. *Journal of Economic Entomology*, 2020, 113(6): 2793–2799.
- [18] PROMRUNGSRI P, RITTILERT P, TRAKULSRICHAI S, *et al.* Clinical features of seven patients poisoned with a tolfenpyrad-based insecticide in thailand [J]. *Clinical Toxicology*, 2024, 62(5): 329–333.
- [19] XU F, XU D, DU GM, *et al.* Residue analysis, dissipation patterns of chlorfenapyr, diafenthiuron and their corresponding metabolites in tea trees, and dietary intake risk assessment [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2022, 102(13): 5826–5836.
- [20] BAI AJ, CHEN A, CHEN WY, *et al.* Residue behavior, transfer and risk assessment of tolfenpyrad, dinotefuran and its metabolites during tea growing and tea brewing [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2021, 101(14): 5992–6000.
- [21] 兰婷婷. 啮虫酰胺在四种叶类蔬菜中的分析检测、残留归趋及膳食风险评估研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022.
- LAN TT. Analytical detection, residue convergence and dietary risk study of azoxystrobin in four types of leafy vegetables [D]. Guiyang: Guizhou University, 2022.
- [22] LI SM, NIE CM. Determination of tolfenpyrad residues in green tea by GC-MS/MS based on acetonitrile extractant, dispersion solid phase extraction purification [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 2023, 58(7): 515–520.
- [23] 范静静, 黄驰, 李林虎. 液相色谱测定啮虫酰胺含量的不确定度评定[J]. *化工设计通讯*, 2020, 46(12): 83–84.
- FAN JJ, HUANG C, LI LH. Evaluation of uncertainty in the determination of oxazolamide by HPLC [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2020, 46(12): 83–84.
- [24] SONG W, ZHOU DB, GUO CL, *et al.* Determination of multiresidue of pesticide in chrysanth-enum by magnetic fullerene dispersive solid phase extraction with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(9): 1587–1596.
- [25] 龙家襄, 张维强, 张盈, 等. 丁醚脲及其代谢物和甲维盐在茶树上的残留及消解动态[J]. *农药*, 2023, 62(1): 43–48.
- LONG JH, ZHANG WQ, ZHANG Y, *et al.* The residues and degradation dynamics of difenoconazole, its metabolites, and imidacloprid in tea plants [J]. *Agrochemicals*, 2023, 62(1): 43–48.
- [26] 刘岩松, 张玉婷, 郭永泽, 等. 甲维盐·丁醚脲在甘蓝上的残留消解动态及膳食风险评估研究[J]. *天津农业科学*, 2022, 28(S1): 115–120.
- LIU YS, ZHANG YT, GUO YZ, *et al.* Dynamics of residue digestion and dietary risk assessment of emamectinbenzoate and diafenthiuron on cabbage [J]. *Tianjin Agricultural Sciences*, 2022, 28(S1): 115–120.
- [27] 高青环, 成兰兴, 赵增兵, 等. 超高分辨液质联用仪对多菌灵、氯虫苯甲酰胺、丁醚脲、啮螨灵的定性检验[J]. *河南化工*, 2020, 37(4): 54–56.
- GAO QH, CHENG LX, ZHAO ZB, *et al.* Qualitative analysis of carbendazim, chlorobenzamide, butylurea and pyridaben by ultra-high resolution HPLC-MS combined [J]. *Henan Chemical Industry*, 2020, 37(4): 54–56.
- [28] 兰丰, 姚杰, 周先学, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中螺虫乙酯、丁醚脲及代谢物残留[J]. *农药学报*, 2019, 21(2): 219–226.
- LAN F, YAO J, ZHOU XX, *et al.* Determination of ethyl spirochete, butyl ether urea and metabolite residues in fruits and vegetables by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2019, 21(2): 219–226.
- [29] 付凯. 超高效液相色谱串联质谱法测定甘蓝中丁醚脲及其 2 种代谢产物残留量[J]. *世界农药*, 2019, 41(2): 57–60, 64.
- FU K. Determination of diafenthiuron and two of its metabolite residues in cabbage by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *World Pesticides*, 2019, 41(2): 57–60, 64.
- [30] 农业部农药检定所. 农药登记残留田间试验标准操作规程[M]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- Institute for the Control of Agrochemicals. Standard operating procedures for field trials of register pesticide residues [M]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [31] 朱晓丹, 贾春虹, 王东, 等. 氟啶胺在大葱和小葱上的残留与安全性评价[J]. *食品科学*, 2019, 40(21): 150–155.
- ZHU XD, JIA CH, WANG D, *et al.* Residues and safety evaluation of fluazinam in green chinese onion (*Allium fistulosum* L. var. *giganteum* makion) and shallot (*Allium ascalonicum*) [J]. *Food Science*, 2019, 40(21): 150–155.
- [32] 黄永凯, 董必章, 胡继业. 露地条件下高效氟氯菊酯和啮虫胺在甘蓝中的残留行为与膳食风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(2): 404–412.
- HUANG YK, DONG BZ, HU JY. Residues behavior and dietary risk assessment of beta-cyfluthrin and clothianidin in cabbage under open-field conditions [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(2): 404–412.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)