果 树 学 报 2019,36(12):1712-1719
Journal of Fruit Science

DOI:10.13925/j.cnki.gsxb.20190263

氟啶虫酰胺和联苯菊酯在桃上的残留行为及膳食摄入风险评估

柳 璇[1],刘传德[1*],鹿泽启[1],张 伟[1],臧宏伟[1],姚 杰[1],段小娜[1],王志新[1],邵玉杰[2]

([1]山东省烟台市农业科学研究院•农业农村部果品质量安全风险评估实验室(烟台)•农业农村部果品及苗木质量监督检验测试中心(烟台),山东烟台 265500;[2]蓬莱市植保站,山东蓬莱 265600)

摘 要:【目的】研究氟啶虫酰胺和联苯菊酯在桃上的残留行为,评估两种农药的长期膳食摄入慢性风险,推荐两种农药在桃上的最大残留限量值(MRL),计算推荐值和国际标准值对中国普通消费者的保护水平。**【方法】**建立乙酸乙酯QuEChERS-GC-ECD同时测定桃中氟啶虫酰胺和联苯菊酯残留量的分析方法,分析两种农药在桃中的残留消解及最终残留量,进行膳食摄入风险评估,计算慢性风险商(RQc)及MRL对中国普通消费者的保护水平(CPLc)。**【结果】**氟啶虫酰胺和联苯菊酯在桃中的消解速率符合一级反应动力学方程,半衰期分别为2.5~5.6 d、1.6~6.7 d,属易消解农药。推荐采收间隔期(PHI)为14 d,普通人群对氟啶虫酰胺和联苯菊酯的RQc分别为18.0%、45.1%,桃的贡献率分别为0.09%、0.2%。桃上氟啶虫酰胺和联苯菊酯的美国MRL对中国普通消费者的保护水平分别为5.37、2.06,试验推荐MRL的保护水平分别为5.53、2.19。**【结论】**采用改进的乙酸乙酯QuEChES-GC-ECD方法,可简便、快捷地实现氟啶虫酰胺和联苯菊酯的同时检测。按照推荐PHI,两种农药的长期膳食摄入慢性风险均处于可接受水平。推荐MRL严于美国MRL,但二者对中国普通消费者慢性膳食风险起到的保护水平较为一致。

关键词:桃;氟啶虫酰胺;联苯菊酯;残留消解;膳食摄入风险评估;最大残留限量

中图分类号:S662.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1009-9980(2019)12-1712-08

Residues and dietary intake risk assessment of flonicamid and bifenthrin in peach

LIU Xuan[1], LIU Chuande[1*], LU Zeqi[1], ZHANG Wei[1], ZANG Hongwei[1], YAO Jie[1], DUAN Xiaona[1], WANG Zhixin[1], SHAO Yujie[2]

([1]*Yantai Academy of Agricultural Sciences/Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Fruit (Yantai), Ministry of Agriculture and Rural Affairs/Quality Inspection and Test Center for Fruit and Nursery Stocks, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Yantai 265500, Shandong, China;* [2]*Penglai Plant Protection Unit, Penglai 265600, Shandong, China*)

Abstract:【Objective】To provide the basic data for rational use of flonicamid and bifenthrin, the residual characteristic of the two pesticides used in peach were studied, and the chronic risk assessment of long-term dietary intake of the two pesticides were evaluated. The maximum residue limits (MRLs) of flonicamid and bifenthrin in peach were recommended, and the comparisons with the international MRLs were analyzed.【Methods】An analytical method was established to simultaneously detect the residues of flonicamid and bifenthrin in peach. The samples were extracted with ethyl acetate, purified with QuEChERS method, detected with gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD), and quantified with external standard method. The digestion patterns and the final residues of flonicamid and bifenthrin in peach were analyzed. The national estimated daily intake (NEDI) or theoretical maximum daily intake (TMDI) were calculated by using the supervised trial median residue (STMR) or maximum residual limit (MRL), and the chronic risk quotient (RQc) was calculated according to the acceptable daily intake (ADI). The pre-harvest interval (PHI) and MRLs for the two pesticides were recommended.

收稿日期:2019-06-14 接受日期:2019-10-24

基金项目:农药登记残留试验项目(CL10518001);国家果品质量安全风险评估专项(GJFP2018003)

作者简介:柳璇,女,农艺师,从事农产品质量安全监测和风险评估研究。Tel:0535-6352025,E-mail:liuxuan_1986111@163.com

*通信作者 Author for correspondence. Tel:0535-6352025,E-mail:13583577321@126.com

The protection level (CPLc) of recommended MRLs and international standards for the two pesticides in peach were evaluated separately and compared.【Results】At the spiked level of 0.01, 0.1 and 1.0 mg·kg^{-1}, the recovery rate of flonicamid ranged from 86% to 104%, and the relative standard deviation (RSD) ranged from 1.5% to 5.5%. At the same spiked concentrations, the recovery rate of bifenthrin was between 82% and 92%, and the RSD was between 1.9% and 2.2%.The limits of quantitation (LOQ) of both pesticides in peach were 0.01 mg · kg^{-1}. The field trials for final residue were conducted in eight provinces in 2018, including Shandong, Hebei, Henan, Zhejiang, Shanxi, Sichuan, Liaoning and Hubei provinces. The dynamic digestion experiments were carried out in Liaoning, Hubei, Hebei and Zhejiang provinces. The degradation patterns of flonicamid and bifenthrin in peach accorded with the first-order reaction kinetic equation, and the half-life was 2.5-5.6 d and 1.6-6.7 d, respectively, proving that the two pesticides are easily digested. The original deposition amounts were slightly different in different regions, and the experimental site in Liaoning province was relatively low. The high single fruit weight of peach, which was 2-4 times of that of other varieties on average was speculated. The application of pesticides in the fruit expansion stage had a greater dilution effect on pesticides compared with other varieties. 15% bifenthrin · flufenthrin suspension concentrate (SC) was applied twice in accordance with the highest recommended dosage (37.5 mg · kg^{-1}) in peach trees. At 14 days after the second application, the final residue range of flonicamid was from less than 0.01 mg · kg^{-1} to 0.033 mg · kg^{-1} with the STMR of 0.015 mg · kg^{-1}, and the final residue range of bifenthrin was from less than 0.01 mg · kg^{-1} to 0.029 mg · kg^{-1} with the STMR of 0.012 mg · kg^{-1}. At 21 days after the second application, the final residue range of flonicamid was from less than 0.01 mg · kg^{-1} to 0.024 mg · kg^{-1}, and the final residue range of bifenthrin was from less than 0.01 mg · kg^{-1} to 0.025 mg · kg^{-1}, which both with the STMR of lower than LOQ in the analyzed samples. The final residual quantity decreased with the extension of sampling interval. PHI was recommended to be 14 d. Flonicamid was registered on seven edible crops such as rice, cucumber, potato, apple and tea, while bifenthrin was registered on twelve edible crops such as wheat, tomato, cucumber, apple, cotton, sugar cane and tea. According to GB 2763, the ADI values of flonicamid and bifenthrin are 0.07 mg · kg^{-1} bw and 0.01 mg · kg^{-1} bw, respectively. The dietary intake risk assessment showed that the chronic risk quotient of long-term dietary intake for the general population to flonicamid and bifenthrin was 18.0% and 45.1%, respectively, to which, the contribution of peach was 0.09% and 0.2%, respectively. The results suggested that flonicamid and bifenthrin generally does not pose an unacceptable chronic risk of long-term dietary intake on the general population, and peaches were only a small percentage of the total dietary intake risk. According to HR, the MRL values of the two pesticides on peaches were both recommended to be 0.1 mg · kg^{-1}. The TMDI of flonicamid and bifenthrin were calculated to be 0.798 1 mg and 0.288 0 mg, and the CPLc was 5.53 and 2.19, respectively. According to the MRLs in USA, the TMDIs of flonicamid and bifenthrin were calculated to be 0.821 0 mg and 0.306 3 mg, and the CPLc was 5.37 and 2.06, respectively. The MRLs recommended in this study would be stricter than the USA MRLs, but they had a relatively consistent protection against the chronic dietary risk for Chinese consumers. The reason might be the lower risk contribution of peach.【Conclusion】The improved ethyl acetate QuEChERS-GC-ECD method was convenient and fast for simultaneous detection of flonicamid and bifenthrin. In accordance with the recommended use of PHI, the RQc of the two pesticides in peach were acceptable. The MRLs recommended in this experiment for peach are stricter than those in USA, but the protection levels against the chronic dietary risk for Chinese consumers are similar.

Key words: Peach; Flonicamid; Bifenthrin; Residual characteristic; Dietary intake risk assessment; Maximum residue limits

在我国桃树主栽区，桃蚜每年的发生都较严重，化学防治仍是主要措施[1-2]。因桃蚜具有发生危害早、发育历期短、繁殖速率快、易卷叶危害并产生蜜蜡等特点，施药难度大，易造成用药量增加，并导致抗药性的产生[3]，果园桃蚜防治困难问题突出。氟啶虫酰胺（Flonicamid）作为9C类选择性同翅目拒食剂产品中的唯一成员，其独特的作用机理对蚜虫[4-5]高效，对有益节肢动物如蜜蜂等低风险[6]；联苯菊酯（Bifenthrin）作为一种拟除虫菊酯类杀虫杀螨剂，具有击倒作用强、快速、长残效的特点，对桃小食心虫、番茄白粉虱[7]等具有较好的防效，与氟啶虫酰胺进行复配能够弥补其速效性上的不足。经查询，氟啶虫酰胺在防治苹果、枣蚜虫上，联苯菊酯在防治苹果桃小食心虫上已获得登记，二者有着广阔的应用前景[8]。

近几年，氟啶虫酰胺和联苯菊酯在残留分析和风险评估方面的研究逐渐受到重视。已有报道，采用QuEChERS或固相萃取、凝胶渗透色谱净化(GPC)技术，结合GC-ECD、GC-MS、LC-MS[9-12]等方法，可分别实现对氟啶虫酰胺和联苯菊酯的测定。国内外已开展了氟啶虫酰胺在卷心菜、棉花、苹果、金银花[13-16]上以及联苯菊酯在小麦、荔枝[17-18]上的残留分析及膳食风险评估研究，尚未开展二者在桃上的相关研究。GB 2763[19]尚未规定两种农药在桃上的最大残留限量值（MRL），缺少二者的安全性评价依据。笔者拟改进QuEChERS-GC-ECD方法，以乙酸乙酯为提取溶剂，利用GC-ECD实现对桃中氟啶虫酰胺和联苯菊酯的快速、同时检测，并对两种农药在桃上的最终残留量和残留消解趋势进行分析，对其长期膳食摄入慢性风险进行评估，为农药在桃生产上的合理使用及其在桃上MRL的推荐采用提供数据支撑。

1 材料和方法

1.1 田间试验材料

供试药剂为15%联苯菊酯•氟啶虫酰胺悬浮剂，由青岛中达农业科技有限公司提供。依据农药登记残留试验区域指南[20]、农作物中农药残留试验准则[21]的要求，最终残留试验于2018年在山东烟台、河北定州、河南新乡、浙江杭州、山西晋中、四川成都、辽宁兴城、湖北武汉等八地开展，并在其中四地开展残留消解试验。供试桃树均为当地主栽品种，长势良好，分别为：山东‘高山白桃’、河北‘京红大桃’、河南‘雪桃’、浙江‘艳红’、山西‘大久保’、四川‘皮球桃’、辽宁‘金宝桃’、湖北‘湖锦蜜露’，树龄5~9 a。在风速小于3 m·s^{-1}、气温低于40 ℃、没有降雨及预计施药后2 h内没有降雨的情况下施药。

1.2 仪器、药剂与试剂

GC-2010plus气相色谱仪（配ECD检测器），日本SHIMADZU；MX-F快速混匀器，美国SCILOGEX；IKA T25高速匀浆机，德国IKA；TD5A-WS高速离心机，上海卢湘仪；电子天平（感量0.01 g），赛多利斯。

100 μg·mL^{-1}氟啶虫酰胺（Flonicamid）标准溶液，AccuStandard, Inc；1 000 μg·mL^{-1}联苯菊酯（Bifenthrin）标准溶液，农业农村部环境质量监督检验测试中心（天津）；色谱纯乙酸乙酯，ACS；色谱纯丙酮、正己烷，科密欧化学试剂有限公司；40 μm乙二胺-N-丙基硅烷硅胶（PSA），Agela Technologies；石墨化碳黑，Agilent Technologies；分析纯无水硫酸镁，凯信化学；0.22 μm微孔尼龙滤膜，青云实验耗材有限公司。

1.3 最终残留试验

试验设处理小区和对照小区，每小区至少4株桃树。于桃蚜发生初期均匀喷雾，以企业推荐最高剂量37.5 mg·kg^{-1}施药2次，施药间隔期7 d。对照小区同期进行清水对照。于末次施药后14、21 d，每个小区采集2个平行样品。

1.4 残留消解试验

在辽宁兴城、湖北武汉、河北定州、浙江杭州四地开展残留消解试验。残留消解试验在最终残留试验小区内开展，分别于末次施药后2 h、3 d、7 d、14 d、21 d采集桃子样品。

1.5 残留分析方法

1.5.1 样品前处理 称取匀浆样品10.0 g于50 mL离心管中，加入乙酸乙酯10.0 mL，涡旋振荡提取1 min，加入氯化钠和无水硫酸镁各2 g，剧烈振摇10 s。4 000 r·min^{-1}，离心3 min，取上清液进行QuEchERs净化。分别称取PSA 0.6 g、无水硫酸镁1.0 g、石墨化碳黑0.2 g于15 mL离心管中，加入上清液4 mL，涡旋混匀净化，静置后过0.22 μm微孔尼龙滤膜，待测。

1.5.2 检测条件 Rtx-5色谱柱（30 m × 0.25 mm × 0.25 μm），柱流量1.0 mL·min^{-1}，程序升温：150 ℃保

持2 min，以6 ℃·min^{-1}升至270 ℃，保持5 min。分流进样（20:1），进样口温度250 ℃，检测器温度320 ℃。在此条件下，氟啶虫酰胺和联苯菊酯的保留时间分别为4.9 min和17.1 min。

1.5.3　标准曲线绘制　用乙酸乙酯做溶剂，配制4.0 μg·mL^{-1}氟啶虫酰胺和联苯菊酯标准储备液，并依次稀释成1.0、0.5、0.1、0.05、0.02、0.01 μg·mL^{-1}系列混合标准工作溶液。按照1.5.2检测条件进样，以标准溶液浓度对峰面积作图，分别绘制氟啶虫酰胺和联苯菊酯的标准工作曲线。

1.5.4　添加回收试验　称取16份桃空白样品，每份空白样品10.0 g，其中1份用于空白对照试验，15份用于添加回收试验：分别向空白桃样品中添加0.01、0.1、1.0 mg·kg^{-1}三个质量分数的氟啶虫酰胺和联苯菊酯标准溶液，每个质量分数均5次重复。按照1.5.1样品前处理和1.5.2检测条件进行分析测定，计算添加回收率和相对标准偏差（RSD）。

1.6　膳食风险评估及临时限量保护水平

采用规范残留试验中值（STMR/STMR-P）或最大残留限量（MRL），计算国家估算每日摄入量（NEDI）（公式1）或理论每日最大摄入量（TMDI）（公式2）[22]。根据日允许摄入量（ADI× bw），计算慢性风险商（RQc）（公式3）。RQc<100%，则认为农药残留对一般人群健康不会产生不可接受的风险；反之，则存在不可接受的风险，数值越大，风险越大。推荐15%联苯菊酯•氟啶虫酰胺悬浮剂在桃上使用的安全间隔期（PHI），及氟啶虫酰胺和联苯菊酯在桃上MRL，评估推荐值、国际标准值对中国普通消费者的保护水平（CPLc）（公式4）[23]。CPLc>1，表明MRL值达到可接受的保护水平，CPLc值越高，保护水平越高；反之，未达到可接受的保护水平。

公式1：$NEDI = \sum [STMR_i(STMR\text{-}P_i) \times F_i]$

公式2：$TMDI = \sum (MRL_i \times F_i)$

公式3：$RQc = NEDI/(ADI \times bw) \times 100\%$

公式4：$CPLc = (ADI \times bw)/TMDI$

公式中，$STMR_i$—农药在作物中的规范残留试验中值，若无此值可以MRL_i替代；$STMR\text{-}P_i$—用加工因子校正的规范残留试验中值；MRL_i—某一农产品或食品中农药最大残留限量；F_i—一般人群某一食品的消费量；ADI—每日允许摄入量；bw—我国普通人群人均体重，一般按63 kg计；RQc—慢性风险商；CPLc—MRL值对长期膳食摄入慢性风险的保护水平。

2　结果与分析

2.1　分析方法的线性范围、准确度和精密度

标准曲线在0.01~1.0 μg·mL^{-1}质量浓度范围内线性良好，线性范围覆盖2个数量级，线性回归方程分别为：氟啶虫酰胺 Y=3 067 373 X+31 774，联苯菊酯 Y=805 397 X+19 965，线性相关系数（R）均大于0.99。在空白桃样品中添加0.01、0.1、1.0 mg·kg^{-1}三个水平浓度，每个添加水平5个重复，氟啶虫酰胺、联苯菊酯的回收率分别为86%~104%、82%~92%，RSD分别为1.5%~5.5%、1.9%~2.2%，准确度和精密度均符合农作物中农药残留试验准则的要求，保证了试验结果的准确可靠。氟啶虫酰胺和联苯菊酯的定量限均为0.01 mg·kg^{-1}（表1），标准溶液、桃空白样品和桃添加回收样品典型谱图见图1。

表1　氟啶虫酰胺和联苯菊酯在桃中的添加回收率及相对标准偏差（n=5）

Table 1　Recoveries and RSDs of flonicamid and bifenthrin in peach（n=5）

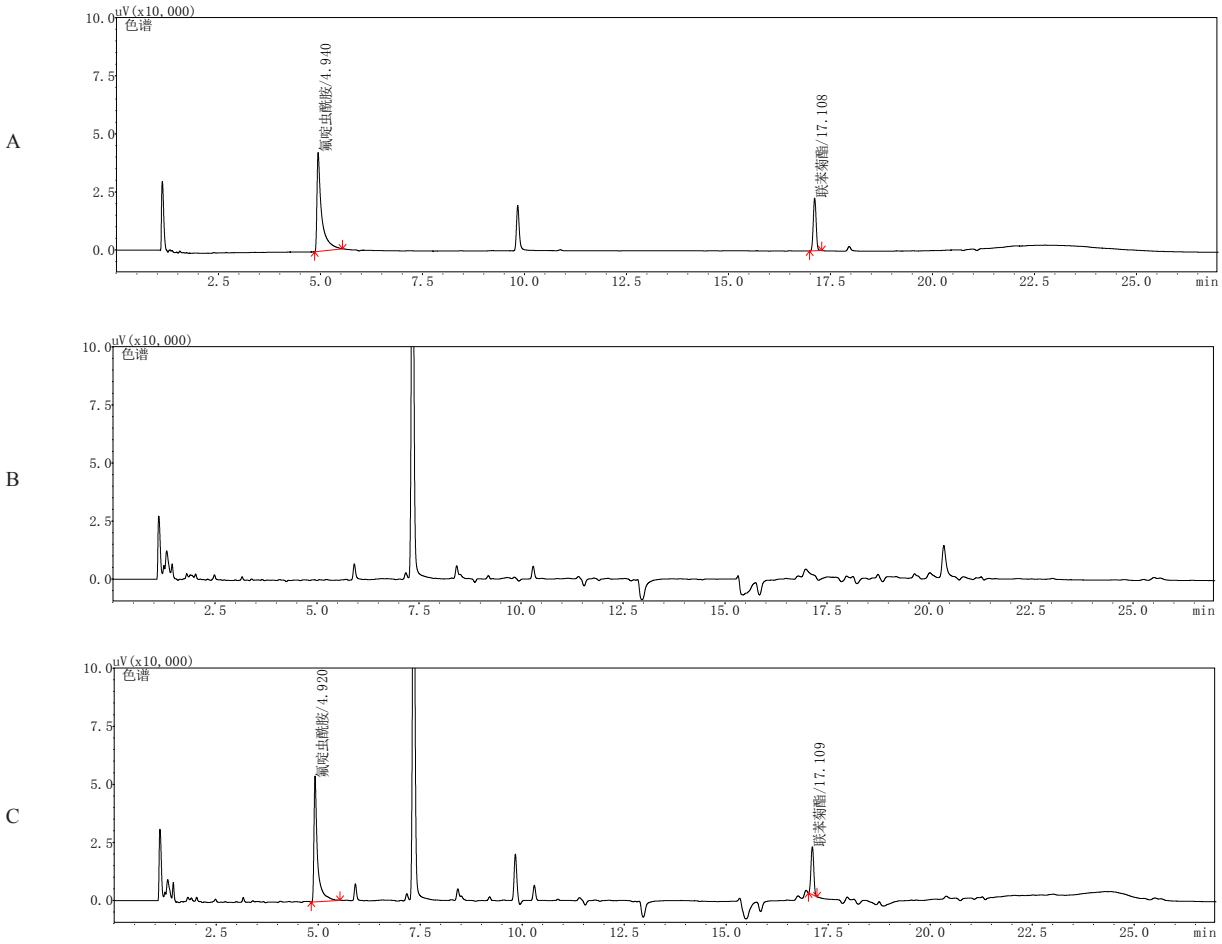
农药 Pesticide	添加水平 Spiked level/(mg·kg^{-1})	回收率 Recovery/%						相对标准偏差 RSD/%
		1	2	3	4	5	平均 Average	
氟啶虫酰胺 Flonicamid	0.01	94	103	101	92	104	99	5.5
	0.10	101	98	104	103	99	101	2.5
	1.00	89	87	89	88	86	88	1.5
联苯菊酯 Bifenthrin	0.01	87	90	92	90	88	89	2.2
	0.10	85	87	86	85	84	85	1.3
	1.00	86	84	85	83	82	84	1.9

2.2　农药在桃上的残留消解趋势

从消解动态方程（表2）可以看出，四地消解动态结果均符合一级反应动力学方程（$C_t=C_0e^{-kt}$，C_0为原始沉积量，t为天数，C_t为t天残留量，k为消解速率常数）。氟啶虫酰胺的半衰期为2.5~5.6 d，施药14 d后消解率达86.7%~93.3%；联苯菊酯半衰期为1.6~6.7 d，施药14 d后消解率达71.4%~91.8%，两种农药在桃上均以较快速率进行消解。

2.3　规范试验的最终残留量

15%联苯菊酯•氟啶虫酰胺悬浮剂按照在桃树上推荐使用的最高剂量（37.5 mg·kg^{-1}）施药2次，一年八地的最终残留量（表3）结果如下：末次施药后14 d的桃样品中，氟啶虫酰胺的最终残留量为<0.010~0.033 mg·kg^{-1}，STMR为0.015 mg·kg^{-1}，联苯菊酯的最终残留量为<0.010~0.029 mg·kg^{-1}，STMR



A. 氟啶虫酰胺和联苯菊酯标准溶液 (0.1 μg·mL^{-1})；B. 桃空白样品；C. 桃中添加氟啶虫酰胺和联苯菊酯 (0.1 mg·kg^{-1})。

A. The solutions of flonicamid and bifenthrin (0.1 μg·mL^{-1}); B. Blank sample of the peach; C. The peach sampls spiked with flonicamid and bifenthrin (0.1 mg·kg^{-1}).

图 1 标准溶液、桃空白样品、桃添加回收谱图

Fig. 1 Chromatogram of standard solution, blank sample and the spiked sample of the peach

表 2 氟啶虫酰胺和联苯菊酯在桃中的消解动态方程及半衰期

Table 2 The regression equation and half lives of flonicamid and bifenthrin in peach

农药 Pesticide	试验地点 Location	一级动力学方程 First-order kinetic equation	相关系数 r	半衰期 Half-life/d	药后14 d消解率 Dissipation rate at 14 days after spraying/%
氟啶虫酰胺 Flonicamid	辽宁 Liaoning	$C=0.048\ 3e^{-0.273T}$	-0.822 5	2.5	>86.7
	湖北 Hubei	$C=0.107\ 0e^{-0.189T}$	-0.966 4	3.7	93.3
	河北 Hebei	$C=0.195\ 0e^{-0.144T}$	-0.888 5	4.8	90.0
	浙江 Zhejiang	$C=0.203\ 0e^{-0.125T}$	-0.921 9	5.6	91.4
联苯菊酯 Bifenthrin	辽宁 Liaoning	$C=0.034\ 2e^{-0.430T}$	-1	1.6	>71.4
	湖北 Hubei	$C=0.091\ 8e^{-0.167T}$	-0.962 5	4.1	91.8
	河北 Hebei	$C=0.120\ 0e^{-0.125T}$	-0.897 9	5.5	>94.3
	浙江 Zhejiang	$C=0.122\ 0e^{-0.104T}$	-0.925 1	6.7	89.3

为0.012 mg·kg^{-1}；末次施药后21 d的桃样品中，氟啶虫酰胺的最终残留量为<0.010~0.024 mg·kg^{-1}，STMR为<0.010 mg·kg^{-1}，联苯菊酯的最终残留量为<0.010~0.025 mg·kg^{-1}，STMR为<0.010 mg·kg^{-1}。

2.4 膳食风险评估

经中国农药信息网查询，目前氟啶虫酰胺在我

表3　氟啶虫酰胺和联苯菊酯在桃中的最终残留量（n=2）

Table 3 The final residues of flonicamid and bifenthrin in peach (n=2)

农药 Pesticide	采收间隔期 Interval/d	最终残留量 Final residues/(mg·kg^{-1})	残留中值 STMR/(mg·kg^{-1})	残留最大值 HR/(mg·kg^{-1})	最大残留限量值 MRL/(mg·kg^{-1})		
					试验推荐 Recommend	CAC [24]	USA [25]
氟啶虫酰胺 Flonicamid	14	<0.01(6)、0.012、0.012、0.018、0.018、0.019、0.021、0.026、0.030、0.033、0.033	0.015	0.033	0.1	0.7	0.6
	21	<0.01(12)、0.013、0.014、0.016、0.024	<0.01	0.024			
联苯菊酯 Bifenthrin	14	<0.01(8)、0.014、0.014、0.020、0.022、0.023、0.025、0.027、0.029	0.012	0.029	0.1	—	0.5
	21	<0.01(12)、0.018、0.019、0.022、0.025	<0.01	0.025			

国登记使用的可食作物有7种，包括水稻、黄瓜、马铃薯、苹果、茶叶等；联苯菊酯在我国登记使用的可食作物有12种，包括小麦、番茄、黄瓜、苹果、棉花、甘蔗、茶叶等。GB 2763[19]规定氟啶虫酰胺和联苯菊酯的ADI值分别为0.07 mg·kg^{-1} bw和0.01 mg·kg^{-1} bw。根据表4中的日均膳食数据，结合本研究规范残留试验STMR（表3），以及两种农药在不同食物中的MRL值，计算得到普通人群对氟啶虫酰胺和联苯菊酯的全膳食摄入RQc分别为18.0%、45.1%（公式3），慢性风险处于可接受水平，其中桃的贡献率分别为0.09%、0.2%。该结果表明，桃生产中规范使用氟啶虫酰胺和联苯菊酯通常不会对普通人群造成不可接受的长期膳食摄入慢性风险。

2.5　拟推荐限量的保护水平

中国目前尚未制定桃中氟啶虫酰胺和联苯菊酯的MRL值，本次规范残留试验以37.5 mg·kg^{-1}有效剂量施药2次，推荐PHI为14 d，以HR推荐两种农药在桃上MRL值[26]，二者均可推荐为0.1 mg·kg^{-1}。

表4　不同食物的日均膳食量及氟啶虫酰胺和联苯菊酯膳食风险评估

Table 4 Average daily dietary intake and risk assessments of flonicamid and bifenthrin

食物种类 Food category	膳食量 Dietary intake/kg	氟啶虫酰胺 Flonicamid（ADI:0.07 mg·kg^{-1} bw）			联苯菊酯 Bifenthrin（ADI：0.01 mg·kg^{-1} bw）		
		登记作物 crops	MRL/STMR/(mg·kg^{-1})	NEDI/mg	登记作物 crops	MRL/STMR/(mg·kg^{-1})	NEDI/mg
米及制品 Rice and products	0.239 9	水稻 Rice	0.5（China）	0.119 95			
面及制品 Flour and products	0.138 5				小麦 Wheat	0.5（China）	0.069 25
薯类 Tubers	0.049 5	马铃薯 Potato	0.2（China）	0.009 90			
深色蔬菜 Dark vegetables	0.091 5				番茄等 Tomato	0.5（China）	0.045 75
浅色蔬菜 Light vegetables	0.183 7	黄瓜等 Cucumber	1*（China）	0.183 70	黄瓜等 Cucumber	0.5（China）	0.091 85
水果 Fruits	0.045 7	桃 Peach	0.015（STMR）	0.000 685 5	桃 Peach	0.012（STMR）	0.000 502 7
植物油 Plant oil	0.032 7				棉籽 Cotton seed	0.5（China）	0.016 35
糖、淀粉 Sugar and starch	0.004 4				甘蔗 Sugarcane	0.05（China）	0.000 22
食盐 Salts	0.012	茶叶 Tea leaves	40（USA）	0.48	茶叶 Tea leaves	5（China）	0.06
其他食物[1] Others[1]	0.230 7						
合计 Total	1.028 6			0.794 2			0.284 0

注：其他食物[1]：包括其他谷类、干豆类及制品、腌菜、坚果、畜禽类、奶及制品、蛋及制品、鱼虾类、动物油、酱油等10类食物，两种农药均未在此10类作物进行登记，故合并为一类列出。

Note: Others[1]: including other cereals, dried beans and products, pickles, nuts, animal products, milk and products, eggs and products, fish and shrimp, animal oil and soy sauce, in which neither pesticide were registered.

以此计算氟啶虫酰胺和联苯菊酯TMDI（公式2）分别为0.798 1、0.288 0 mg，CPLc分别为5.53、2.19。依据美国MRL值[25]，计算两种农药TMDI分别为0.821 0、0.306 3 mg，CPLc分别为5.37、2.06。虽然本次MRL推荐值严于美国标准，但两种参考值的CPLc较为一致，均达到了较好的保护水平。

3 讨 论

本研究建立了QuEChES-GC-ECD同时检测桃中氟啶虫酰胺和联苯菊酯的方法，将经典QuEChES方法中的提取剂由乙腈更换为乙酸乙酯，净化后无需溶剂置换，显著提高样品的前处理效率，直接GC进样仍能较好地维持色谱柱和检测器的稳定性，得到符合要求的准确度和精密度。

两种农药在桃上的残留行为除农药自身性质、植物体代谢、果实生长稀释等影响因素外，也因品种、气候等在各地表现略有差异。辽宁区原始沉积量偏低，在品种这一因素上，分析该区桃单果重较大，平均为其他品种的2~4倍，在果实膨大期对农药产生了相较其它品种而言更大的稀释作用。总体来讲，氟啶虫酰胺和联苯菊酯在桃上的消解符合一级动力学方程，消解速度（分别为2.5~5.6 d、1.6~6.7 d）均较快，属于易降解农药。这与已报道的氟啶虫酰胺在卷心菜[13]和金银花[17]上的半衰期（分别为1.5~4.6 d、2.9~3.2 d），以及联苯菊酯在荔枝全果[18]中的半衰期（2.6~6.9 d）相似。而各地的最终残留量也随采样间隔期的延长呈降低趋势。

CAC、美国对桃上氟啶虫酰胺MRL值的规定基本一致，分别为0.7、0.6 mg·kg^{-1}；美国规定联苯菊酯的MRL值为0.5 mg·kg^{-1}。按照推荐PHI用药，桃中氟啶虫酰胺、联苯菊酯的HR均低于CAC、美国的MRL值。以本试验推荐MRL值（0.1 mg·kg^{-1}）将会严于美国标准，但对中国普通消费者慢性膳食风险的保护水平较为一致，分析这与全膳食风险评估中水果的风险贡献率低有关。

4 结 论

采用改进的乙酸乙酯QuEChES-GC-ECD方法，可简便、快捷地实现氟啶虫酰胺和联苯菊酯的同时检测。按照推荐PHI用药，氟啶虫酰胺和联苯菊酯的长期膳食摄入慢性风险处于可接受水平。依据美国MRL值可对中国消费者的慢性膳食风险起到较好的保护水平，以本试验推荐MRL值将会更加严格。

参考文献 References:

[1] 翟浩，张勇，李晓军，马亚男，王涛．不同杀虫剂对桃树蚜虫的田间防控效果[J]. 安徽农业科学，2018，46(27)：157-159.
ZHAI Hao，ZHANG Yong，LI Xiaojun，MA Yanan，WANG Tao. Field efficacy of several insecticides on myzus persicae[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences，2018，46(27)：157-159.

[2] 宫亚军，王泽华，石宝才，康总江，朱亮，郭晓军，刘建华，魏书军．北京地区不同桃蚜种群的抗药性研究[J]．中国农业科学，2011，42(21)：4385-4394.
GONG Yajun，WANG Zehua，SHI Baocai，KANG Zongjiang，ZHU Liang，GUO Xiaojun，LIU Jianhua，WEI Shujun．Resistance status of myzus persicae (Sulzer) (Hemiptera: Aphididae) populations to pesticide in Beijing[J]. Scientia Agricultura Sinica，2011，42(21)：4385-4394.

[3] SPARKS T C，WATSON G B，LOSO M R，GENG C，BABCOCK J M，Thomas J D．Sulfoxaflor and the sulfoximine insecticides: chemistry, mode of action and basis for efficacy on resistant insects[J]. Pesticide Biochemistry and Physiology，2013，107(1)：1-7.

[4] 范巧兰，董晨晨，张贵云，张丽萍，刘珍，范继巧，魏明峰，杨红卫．10%氟啶虫酰胺悬浮剂对苹果黄蚜的防治效果[J]. 山西农业科学，2018，46(11)：1907－1909.
FAN Qiaolan，DONG Chenchen，ZHANG Guiyun，ZHANG Liping，LIU Zhen，FAN Jiqiao，WEI Mingfeng，YANG Hongwei．Field control efficacy of 10% SC flonicamid on aphis ciricola[J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences，2018，46(11)：1907-1909.

[5] 侯少岩，王玉洁，薛健，李嘉欣，王鹏思．农药氟啶虫胺腈、氟啶虫酰胺对金银花蚜虫防治效果研究[J]. 中国中药杂志，2018，43(2)：306-308.
HOU Shaoyan，WANG Yujie，XUE Jian，LI Jiaxin，WANG Pengsi. Research on control effect of sulfoxaflor and flonicamid on Lonicera japonica[J]. China Journal of Chinese Materia Medica，2018，43(2)：306-308.

[6] 吴声敢，徐吉洋，饶惠仙，柳新菊，安雪花，吕露，关文碧，赵学平．草莓蚜虫防治用药对蜜蜂的急性毒性与风险评价[J]. 生态毒理学报，2017，12(2)：222-227.
WU Shenggan，XU Jiyang，RAO Huixian，LIU Xinju，AN Xuehua，LV Lu，GUAN Wenbi，ZHAO Xueping．Acute toxicity and risk assessment of pesticides used in strawberry for controlling aphid to honeybees[J]. Asian Journal of Ecotoxicology，2017，12(2)：222-227.

[7] 王玉函．四种喷雾方式对联苯菊酯在番茄植株上的沉积量及其对白粉虱防治效果的影响[D]. 杨凌：西北农林科技大学，2018.
WANG Yuhan．Effect of four kinds of spray mode on the deposition quantity of biphenyl pyrethroid on the tomato plants and the efficacy against trialeurods vaporariorum westwood[D]. Yangling：Northwest A&F University，2018.

[8] 农业部农药检定所．中国农药信息网数据中心[DB/OL]. http://www.chinapesticide.org.cn/yxcftozw.jhtml，2019-05-20.
Institute for the Control of Agrochemicals，Ministry of Agricul-

ture．Integrated pesticide query system in China pesticide information network[DB/OL]. http://www.chinapesticide.org.cn/yxcftozw.jhtml，2019-05-20.

[9] 荣维广，朱铭洪，何雨恬，吉文亮，刘华良，马永建，宋宁慧．新型 QuEChERS 技术气相色谱电子捕获检测器检测青菜中联苯菊酯和溴氰菊酯[J]. 农药，2018，57(8)：589-592.
RONG Weiguang，ZHU Minghong，HE Yutian，JI Wenliang，LIU Hualiang，MA Yongjian，SONG Ninghui．Determination of bifenthrin and deltamethrin in green vegetables using the new modified QuEChERS sample preparation method and gas chromatography with electron capture detection[J]. Agrochemicals，2018，57(8)：589-592.

[10] 朱亚娟，李红叶，左迪晓雪，美丽克 . 固相萃取－气相色谱－质谱联用法测定卷心菜粉中联苯菊酯[J]. 中国卫生检验杂志，2017，27(11)：1536-1538.
ZHU Yajuan，LI Hongye，ZUO DI Xiaoxue，MEI LI Ke. Determination of bifenthrin in cabbage powder by gas chromatography－mass spectrometry with solid phase extraction[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology，2017，27(11)：1536-1538.

[11] 谢建军，陈捷，王岚，焦红，叶弘毅，赖子锋 . 气相色谱检测植物性食品中氟啶虫酰胺残留量的方法[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版)，2011，39(3)：82-91.
XIE Jianjun，CHEN Jie，WANG Lan，JIAO Hong，YE Hongyi，LAI Zifeng. Study on the determination of flonicamid residues in plant- based foods by gas chromatography[J]. Journal of Northwest A & F University(Natural Science Edition)，2011，39(3)：82-91.

[12] SEO E Y ，KWON H Y，HONG SY，KIM TK．Simultaneous determination of flonicamid, imidacloprid, and its metabolites in paprika by QuEChERS and tandem mass spectrometry[J]. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry，2015，58(4)：603-610.

[13] WANG S S，JIN F，CAO X L，SHAO Y，WANG J，SHE Y X，QI Y，ZHANG C，LI H，JIN M J，WANG J，SHAO H，ZHENG L F. Residue behaviors and risk assessment of flonicamid and its metabolites in the cabbage field ecosystem[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety，2018，161：420-429.

[14] CHAWLA S，GOR H N，PATEL H K，PARMAR K D，PATEL A R，SHUKLA V，ILYAS M，PARSAI S K，SOMASHEKAR，MEENA R S，SHAH P G．Validation, residue analysis, and risk assessment of fipronil and flonicamid in cotton (*Gossypium* sp.) samples and soil[J]. Environmental Science and Pollution Research International，2018，25(19)：19167-19178.

[15] ZHAO M A，YU A L，ZHU Y Z，Kim J H．Potential dermal exposure to flonicamid and risk assessment of applicators during treatment in apple orchards[J]. Journal of Occupational and Environmental Hygiene，2015，12：147-152.

[16] 王玉洁．溴氰菊酯、氟啶虫胺腈、氟啶虫酰胺三种农药在金银花上的残留规律及膳食风险研究[D]. 北京：北京协和医学院，2017.
WANG Yujie．Residue pattern and diet risk assessment if deltamrthrin, sulfoxaflor and flonicamid on *Lonicerae Japonicae Flos*[D]. Beijing：Chinese Academy of Medical Sciences Peking Union Medical College，2017.

[17] 杜红霞，张树秋，陈子雷，李慧冬，方丽萍，张文君．联苯菊酯在小麦和土壤中的残留和降解行为研究[J]. 山东农业科学，2016，48(10)：125-128.
DU Hongxia，ZHANG Shuqiu，CHEN Zilei，LI Huidong，FANG Liping，ZHANG Wenjun．Study on residue and degradation behavior of bifenthrin in wheat and soil[J]. Shandong Agricultural Sciences，2016，48(10)：125-128.

[18] 郇志博，罗金辉，谢德芳．联苯菊酯在荔枝和土壤中的残留行为和风险评估[J]. 热带作物学报，2019，40(4)：787-792.
HUAN Zhibo，LUO Jinhui，XIE Defang．Residue behavior and risk assessment of bifenthrin in litchi and soil[J]. Chinese Journal of Tropical Crops，2019，40(4)：787-792.

[19] 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量：GB 2763-2019[S]. 北京：中国标准出版社，2019.
National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food：GB 2763- 2019[S]. Beijing：Standards Press of China，2019.

[20] 农业农村部农药检定所．农业农村部农药检定所关于印发《农药登记残留试验区域指南》的通知[EB/OL]. http://www.chinapesticide.org.cn/zwtz/11269.jhtml，2019-08-20.
ICAMA．Guidelines for testing areas for pesticide registration residues[EB/OL]. http://www.chinapesticide.org.cn /zwtz/11269.jhtml，2019-08-20.

[21] NY/T 788-2018，农作物中农药残留试验准则[S]. 北京：中国农业出版社，2018.
NY/T 788-2018，Guideline for the testing of pesticide residues in crops[S]. Beijing：China Agriculture Press，2018.

[22] 李瑞娟，刘同金，崔淑华，戴争，于建垒，宋国春．小麦中嘧菌酯残留及膳食摄入风险评估[J]. 麦类作物学报，2017，37(7)：978-984.
LI Ruijuan，LIU Tongjin，CUI Shuhua，DAI Zheng，YU Jianlei，SONG Guochun．Assessment of azoxystrobin residue and dietary intake risk in wheat[J]. Journal of Triticeae Crops，2017，37(7)：978-984.

[23] 赵莉，占绣萍，颜伟中，宋卫国，马琳．草莓中吡虫啉和氟硅唑残留的膳食暴露风险[J]. 农药学学报，2016，18(2)：232-240.
ZHAO Li，ZHAN Xiuping，YAN Weizhong，SONG Weiguo，MA Lin．Dietary exposure and risk assessment of imidacloprid and flusilazole residue in greenhouse strawberries[J]. Chinese Journal of Pesticide Science，2016，18(2)：232-240.

[24] codex alimentarius (CAC). International food standards / Pesticide Index[DB/OL]. http://www.fao.org/fao- who- codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/pesticides/en/，2019-05-20.

[25] BRYANT CHRISTIE INC.(USA)．Pesticide MRLs[DB/OL]. https://www.bryantchristie.com/ BCGlobal- Subscriptions/Pesticide-MRLs，2019-05-20.

[26] 农业部种植业管理司．中国人民共和国农业部公告(第 2308 号) [EB/OL].http://jiuban.moa.gov.cn/zwllm/tzgg/gg/201510/t20151012_4860918.htm，2019-05-20.
Department of crop management, ministry of agriculture．Announcement of ministry of agriculture of the People's Republic of China (No. 2308) [EB/OL]. http://jiuban.moa.gov.cn/zwllm/tzgg/gg/201510/t20151012_4860918.htm，2019-05-20.