

引用格式:

谭敏仪, 邓凯华, 杨丽华, 段菁菁, 姚思敏, 胡洋洋. 丙硫多菌灵在水稻中的残留及长期膳食摄入风险评估[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2025, 51(5): 86–94.

TAN M Y, DENG K H, YANG L H, DUAN J J, YAO S M, HU Y Y. Residue and long-term dietary intake risk assessment of albendazole in rice[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2025, 51(5): 86–94.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



丙硫多菌灵在水稻中的残留及长期膳食摄入风险评估

谭敏仪, 邓凯华, 杨丽华*, 段菁菁, 姚思敏, 胡洋洋

(湖南农业大学环境与生态学院, 湖南 长沙 410128)

摘要: 于2018年在杭州、合肥、长沙等12地开展丙硫多菌灵在水稻上的规范田间残留试验, 建立测定水稻中丙硫多菌灵残留量的高效液相色谱法, 定性、定量分析水稻样品中丙硫多菌灵的残留量, 探究其在水稻中的残留水平、消解动力学及储藏稳定性情况, 并评估其残留量对不同人群的长期膳食摄入风险。结果表明: 在添加水平为0.05、0.10、1.00 mg/kg时, 丙硫多菌灵在水稻中的平均添加回收率为78%~106%, 相对标准偏差为4%~9%, 定量限为0.05 mg/kg; 在-20 °C储存24周, 所有水稻样品中的丙硫多菌灵降解率均不超过30%; 丙硫多菌灵在稻谷中的残留消解过程符合一级动力学方程, 消解半衰期为8.66~11.55 d; 采用10%丙硫多菌灵悬浮剂施药, 按有效成分用量150 g/hm²的剂量连续施药3次, 施药间隔7 d, 采收间隔期为14、21 d, 收获的水稻糙米、稻壳、稻谷和稻秆中的丙硫多菌灵的最终残留量分别为≤0.08、≤0.08、≤0.07、≤0.20 mg/kg; 针对中国、巴基斯坦、印度、孟加拉国、阿根廷和泰国不同年龄段与不同性别人群糙米膳食结构的摄入风险及中国总膳食摄入风险进行评估的风险商均低于100%, 这表明消费者因食用糙米而摄入丙硫多菌灵所面临的长期膳食风险处于可接受水平。

关键词: 丙硫多菌灵; 水稻; 残留量; 储藏稳定性; 膳食摄入风险评估

中图分类号: TQ450.2⁶; X592 文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2025)05-0086-09

Residue and long-term dietary intake risk assessment of albendazole in rice

TAN Minyi, DENG Kaihua, YANG Lihua*, DUAN Jingjing, YAO Simin, HU Yangyang

(College of Environment and Ecology, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China)

Abstract: Standardized field residue trials of albendazole on rice were conducted in 12 locations including Hangzhou, Hefei, and Changsha in 2018, where a high-performance liquid chromatography method was established to determine its residues in rice, enabling qualitative and quantitative analysis. This study also investigated albendazole residue levels, degradation kinetics, and storage stability in rice, and evaluated the long-term dietary intake risks of its residues for different populations. The results showed that at spiking levels of 0.05, 0.10, and 1.00 mg/kg, the average recovery rates of albendazole in rice ranged from 78% to 106% with relative standard deviations of 4% to 9%, and the limit of quantification was 0.05 mg/kg. Storage at -20 °C for 24 weeks resulted in ≤30% degradation across all rice samples. Its residue degradation in rice grains followed a first-order kinetic equation with half-lives of 8.66-11.55 days. Following three applications of a 10% albendazole suspension concentrate at an effective ingredient dosage of 150 g/hm² with a 7-day application interval and pre-harvest intervals of 14 and 21 days, the final residues in brown rice, rice husk,

收稿日期: 2025-03-13

修回日期: 2025-10-15

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2023JJ50072); 大学生创新创业训练计划项目(s202410537049)

作者简介: 谭敏仪(2003—), 女, 湖南郴州人, 硕士研究生, 主要从事食品安全研究, 1479865878@qq.com; *通信作者, 杨丽华, 博士, 讲师, 主要从事农药残留及环境污染化学研究, 44067507@qq.com

rice grains, and rice straw were ≤ 0.08 , ≤ 0.08 , ≤ 0.07 , ≤ 0.20 mg/kg, respectively. Risk assessments on dietary intake risks based on brown rice consumption patterns among different age and gender groups in China, Pakistan, India, Bangladesh, Argentina, and Thailand, as well as the total dietary intake risk in China yielded risk quotients below 100%, indicating acceptable long-term dietary exposure from brown rice consumption.

Keywords: albendazole; rice; residual amount; storage stability; dietary intake risk assessment

水稻是重要的粮食作物之一，在种植过程中，经常会有诸如稻瘟病、赤霉病等病害影响水稻正常生长发育，从而影响水稻的产量。为提高产量和经济效益，在强化种植管理、优化施肥灌溉等常规举措之余，化学农药防治依然是目前水稻病害防治的主要手段^[1]。

丙硫多菌灵是由贵州道元生物技术有限公司研制的一种内吸性农用杀菌剂，其作用机理主要是通过破坏细胞线粒体内膜中的延胡索酸和琥珀酸循环系统，阻止电子转移，从而抑制线粒体呼吸，最终导致病原菌孢子无法发芽，抑制菌丝生长和产孢^[2-4]。丙硫多菌灵于2013年在中国注册为杀菌剂。它最初作为兽医和医药，在临幊上被广泛应用于治疗各类鞭虫病、蛔虫病等，主要对线虫具有较强的驱杀作用^[5-7]；后来，该药又被我国开发成为农业用杀菌剂，可防治水稻稻瘟病、灰霉病、赤霉病、花卉病、麦类黑穗病、瓜类白粉病和纹枯病等多种真菌病害，效果显著。丙硫多菌灵广泛应用于水稻、大白菜、小麦、烟草、葡萄、香蕉和西瓜等多种作物种植生产，并出口到多个国家和地区^[8-9]。在水稻种植培育中，按规定的剂量使用丙硫多菌灵可以防治水稻生长发育过程中经常出现的稻瘟病和细菌性条斑病。但有研究^[10]表明，丙硫多菌灵可致蚯蚓精子畸形率显著上升，并且会改变基质颗粒、染色质、核膜、线粒体等细胞超微结构，进而影响蚯蚓产茧、孵化以及幼蚯蚓生长。此外，丙硫多菌灵还存在其他副作用，如可引发肝脏损害、人体脑炎/脱髓鞘脑病，导致白细胞减少、贫血等不良状况^[11]。鉴于丙硫多菌灵在农产品、果蔬等领域应用广泛，其在食品及环境中的残留问题和膳食摄入风险已引起人们关注。

国内外针对丙硫多菌灵的残留分析方法主要有高效液相色谱-串联质谱法^[12]、高效液相色谱法(HPLC)^[13-15]以及高效薄层色谱法^[16]等。在早期，

丙硫多菌灵多应用于兽药与医药领域，因此，其在人体血清、动物产品及动物组织中的残留检测报道^[13-15]较多，但其在作物中的残留检测报道较少^[2-4,9]。在稻米和稻谷中的残留消解、最终残留水平、膳食安全评价以及水稻中的储藏稳定性等方面的研究更是少见。

本研究中，基于前人研究^[2-4]成果，结合稻米和稻壳样品的基质特性，建立简便快捷的测定水稻糙米、稻壳和稻秆中的丙硫多菌灵的HPLC方法，探索丙硫多菌灵在水稻基质中的储藏稳定性及其在稻谷中的消解动态与最终残留水平；同时，在12地开展规范残留田间试验，依据所得水稻糙米样品中丙硫多菌灵最终残留量检测结果，结合居民糙米的膳食量，综合评估稻米中丙硫多菌灵在中国及世界其他国家(巴基斯坦、印度、孟加拉国、阿根廷和泰国)不同年龄层次、不同性别群体长期膳食摄入的风险，以期为丙硫多菌灵在水稻中的合理应用以及膳食安全提供依据。

1 材料与方法

1.1 田间试验

2018年，在浙江杭州、安徽合肥、湖南长沙、湖北恩施、江西南昌、福建福州、内蒙古乌兰察布、四川成都、云南玉溪、广西南宁、河南济源、吉林长春等12地，按照NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》^[17]的要求开展最终残留试验，其中在浙江杭州、湖南长沙、江西南昌、福建福州等4地进行残留消解试验。供试农药是10%丙硫多菌灵悬浮剂(由贵州道元生物技术有限公司提供)。

1.1.1 最终残留试验

参照文献^[17]，选取未施用过丙硫多菌灵的稻田，设置3个100 m²的试验小区，小区之间设保护行，分别设2个最终残留试验处理小区和1个空白小区(不喷施丙硫多菌灵药剂)作为对照。为防

治水稻细菌性条斑病, 施药剂量有效成分用量为150 g/hm²(制剂用量1 500 g/hm²), 采用喷雾器进行茎叶喷雾施药, 以保证均匀施药, 兑水量为675~900 L/hm²; 隔7 d施药1次, 每小区连续施药3次, 施药时期按照水稻成熟期倒推设计。于末次施药后14、21 d分别采集水稻稻秆、稻谷样品。

参照文献[17], 在稻田每小区内随机选取12个采样点, 采集田间土壤表层以上生长正常的整株水稻, 取稻秆样量不少于1 kg, 将其切割成1 cm以内的小段, 充分混匀, 经四分法缩分, 取200 g左右稻秆样品装入封口容器中, 于-20 °C冰箱中保存备用; 取稻谷样量不少于2 kg, 晾干后用砻谷机将谷壳和糙米分开, 并分别用植物粉碎机粉碎后过孔径为0.85 mm的标准网筛, 经四分法缩分, 留取200 g左右装入塑料封口袋中, 于-20 °C冰箱中保存备用。每小区各采集2个稻秆、稻谷样品。

1.1.2 残留消解动态试验

参照文献[17], 设5个试验小区, 每个小区100 m², 小区之间设保护行。施药剂量与方法同1.1.1节。为防治水稻细菌性条斑病, 以水稻成熟期为基础, 反向进行药剂处理设计, 于末次施药后2 h、7 d、14 d、21 d和28 d分别采收糙米和稻壳样品。样品采集和预处理方法同1.1.1节。稻谷中丙硫多菌灵的残留量为糙米、稻壳中丙硫多菌灵的残留量分别乘以其在稻谷中所占质量比之和。参照文献[9,18], 采用指数回归方程计算丙硫多菌灵在稻谷中的降解半衰期。

1.2 水稻样品中丙硫多菌灵测定方法

1.2.1 样品前处理

准确称取10.0 g预处理后的样品(糙米、稻壳、稻秆)放入250 mL具塞三角瓶中, 加入40 mL乙腈, 在25 °C下振荡提取1 h, 用布氏漏斗减压抽滤, 收集全部滤液后加入2 g NaCl进行剧烈振荡1 min, 静置分层, 吸取20 mL有机相上清液, 转入250 mL磨口三角瓶中, 在旋转蒸发仪(50 °C)上浓缩至近干, 用色谱甲醇定容至5.0 mL。定容液转入10.0 mL离心管中, 再加入0.1 g PSA吸附剂, 在涡旋混合仪上涡旋1 min, 然后在离心机上以6 000 r/min的转速离心3 min, 取上清液过0.22 μm有机系滤

膜, 待HPLC检测。

1.2.2 HPLC检测条件

色谱条件(1260II超高效液相色谱仪, 美国安捷伦公司): ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 进样量为20 μL, 柱温为35 °C, 流速为0.6 mL/min, 流动相A(纯净水)与B(甲醇)体积比为28:72, 检测波长为245 nm, 丙硫多菌灵的保留时间为13.2 min。

1.2.3 标准溶液的配制及标准曲线的绘制

准确称量0.101 0 g纯度为99.9%的丙硫多菌灵标样, 放入100 mL的褐色容量瓶内, 用色谱甲醇将其溶解, 制成质量浓度为1 000 mg/L的丙硫多菌灵标准母液; 再通过梯度稀释法制备成丙硫多菌灵的标准工作溶液, 质量浓度分别为0.05、0.10、0.50、1.00、5.00 mg/L, 并在所选择的HPLC检测条件下进行测定。

1.2.4 添加回收试验

将丙硫多菌灵的标准工作溶液分别添加至预处理后的糙米、稻壳和稻秆的空白对照试样中, 以使最终的丙硫多菌灵质量分数分别为0.05、0.10、1.00 mg/kg, 各质量分数设置5组平行样; 按1.2.2和1.2.3节的方法进行分析测定, 计算丙硫多菌灵的回收率和相对标准偏差(RSD)。为进一步探讨不同水稻基质和添加水平对丙硫多菌灵回收率的影响, 运用SPSS软件对数据进行方差分析。

1.3 储藏稳定性试验

选取湖南长沙田间试验的空白水稻样品作为储藏稳定性试验所用水稻。参照文献[19], 称取10.0 g预处理后的空白对照样品(糙米、稻壳、稻秆)分别放入不同的100 mL带盖棕色玻璃瓶中, 再加入丙硫多菌灵标准工作溶液, 使样品中丙硫多菌灵的最终质量分数为1.00 mg/kg, 然后, 将其放入-20 °C的恒温冷冻冰箱中避光储藏, 持续监测和记录储藏温度、湿度、储藏时间和储藏设备运行情况等。待其储藏时间分别为2 h、2周、4周、8周、16周、24周时取样, 每个时间点取2个平行样, 分别按1.2.2和1.2.3节的方法检测糙米、稻壳、稻秆中丙硫多菌灵的残留量。

1.4 膳食摄入风险评估

根据残留化学评估试验和毒理学试验, 对膳食摄入风险进行评价, 通过居民的膳食消费量来估算农药的膳食摄入量, 量化评估其给人体带来的健康风险。参照文献[20-21], 基于丙硫多菌灵在我国的登记情况(水稻、大白菜、葡萄、小麦、烟草、香蕉、西瓜等9个产品获得登记)与我国居民总的人均膳食结构^[22-24], 结合本研究中得到的丙硫多菌灵在糙米中的残留中值以及登记的相应作物的最大残留限量值(MRL), 评估其在我国的长期总膳食安全风险, 计算丙硫多菌灵的国家估算每日摄入量(NEDI)和风险商(RQ)。同时, 按同样的方法, 基于不同国家与人群(按年龄与性别细分)中糙米的居民日均摄入量、体质量、丙硫多菌灵的日允许摄入量(ADI)及糙米中丙硫多菌灵残留中值等, 评估其在不同国家与人群中的长期膳食安全风险。其中, RQ<100%表示其风险在可接受范围内, RQ越小, 风险越小; RQ>100%表示有不可接受的慢性风险, RQ越大, 风险越大。

2 结果与分析

2.1 水稻中丙硫多菌灵测定方法的有效性

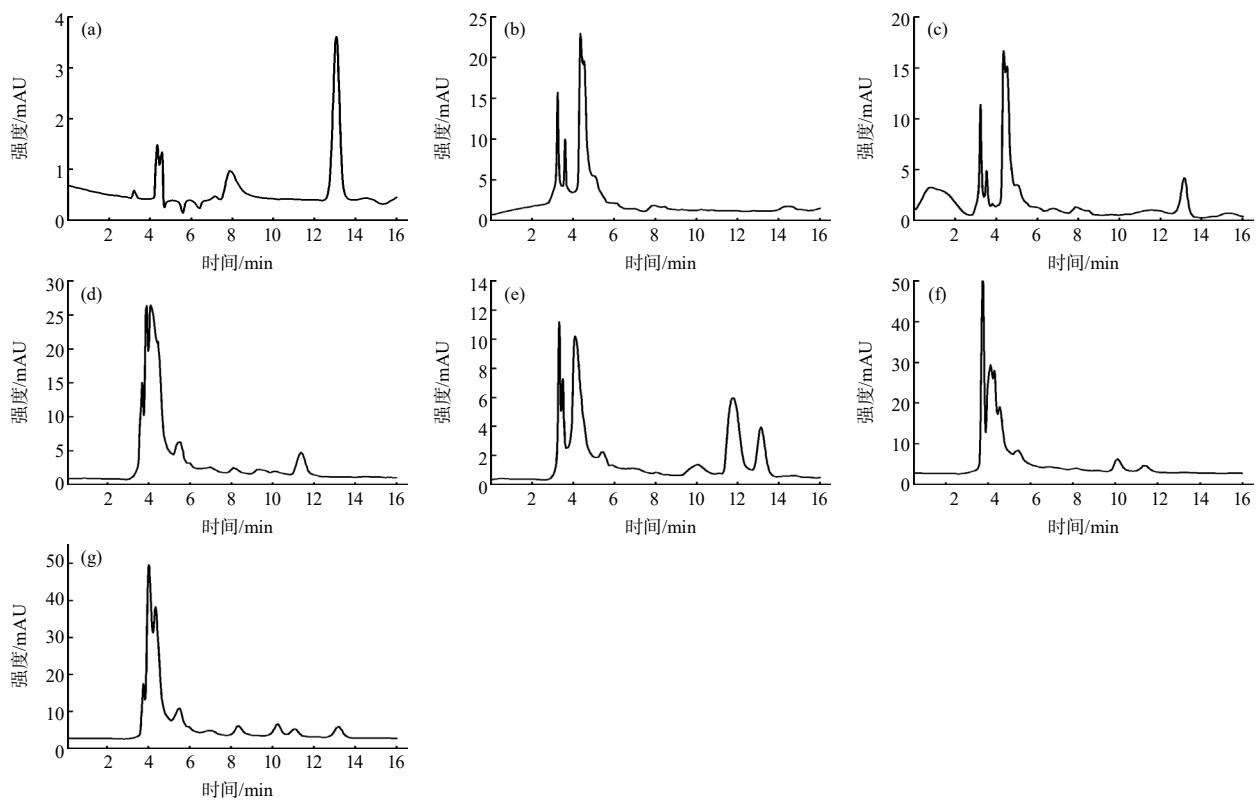
将丙硫多菌灵的质量浓度(x)设为横坐标, HPLC检测时相对应的峰面积(y)设为纵坐标, 绘制其标准工作曲线, 在0.05~5.00 mg/L范围内, 丙硫多菌灵峰面积与质量浓度间呈良好的线性关系, 线

性方程为 $y=94.702x+0.445$, 决定系数(R^2)=0.999 8。从添加回收试验结果(表1)可知: 在0.05、0.10、1.00 mg/kg 3个添加水平下, 糙米中丙硫多菌灵的添加回收率为88%~110%, RSD为4%~6%; 稻壳中的添加回收率为70%~110%, RSD为5%~9%; 稻秆中的添加回收率为73%~107%, RSD为6%~8%; 平均添加回收率为78%~106%, RSD为4%~9%。该结果符合文献[17]中回收率为70%~110%且RSD小于10%的要求。该检测条件下, 以3倍信噪比计算得到方法的最小检出量(LOD)为 2.0×10^{-11} g, 以最低添加质量分数0.05 mg/kg为该方法的定量限(LOQ)。图1展示了丙硫多菌灵的标准溶液、空白样品和添加了丙硫多菌灵的水稻样品的典型色谱图。以上结果表明, 该方法的标准曲线线性相关性、准确度(添加回收试验)、精密度(RSD)、灵敏度(LOD和LOQ)以及方法的专一性(空白色谱图)均能满足文献[17]规定的要求。

由表2可知, 基质主效应、添加水平主效应以及二者交互作用效应均达到显著水平, 这说明基质类型、添加水平及其交互作用对回收率均有显著影响。由此可见, 实际样品检测时需进行质量控制, 即采用实际采样地的水稻空白样品进行添加回收试验以实施质控, 且添加水平应与实际采样地水稻样品中丙硫多菌灵的残留量接近, 若超出添加水平范围, 则需要增加一档水平的添加回收试验予以验证。

表1 丙硫多菌灵在水稻中的添加回收率和相对标准偏差($n=5$)
Table 1 The recovery and relative standard deviation of albendazole in rice($n=5$)

基质	添加水平/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/%					相对标准偏差/%	
		加标样品1	加标样品2	加标样品3	加标样品4	加标样品5		
糙米	0.05	99	97	96	104	88	97	6
	0.10	110	104	103	98	96	102	5
	1.00	108	109	101	110	103	106	4
稻壳	0.05	78	80	75	70	88	78	9
	0.10	103	108	110	94	91	101	8
	1.00	95	99	105	102	92	99	5
稻秆	0.05	78	80	73	75	85	78	6
	0.10	95	98	85	88	82	90	8
	1.00	95	98	105	91	107	99	7



(a) 1.00 mg/L丙硫多菌灵标准溶液; (b) 空白对照(糙米); (c) 添加1.00 mg/kg丙硫多菌灵的糙米; (d) 空白对照(稻壳); (e) 添加1.00 mg/kg丙硫多菌灵的稻壳; (f) 空白对照(稻秆); (g) 添加1.00 mg/kg丙硫多菌灵的稻秆

图1 丙硫多菌灵标准溶液及水稻糙米、稻壳、稻秆中1.00 mg/kg加标样品的色谱

Fig.1 Chromatograms of albendazole standard solution and spiked samples(1.00 mg/kg) in rice brown rice, rice husk, and rice straw

表2 基质和添加水平对丙硫多菌灵回收率影响的方差分析结果

Table 2 Analysis result of variance for effects of matrix and spiking level on albendazole recovery rate

变异来源	III类平方和	自由度	均方	F	P
修正模型	4 203.200	8	525.400	14.157	<0.001
截距	401 577.800	1	401 577.800	10 820.959	<0.001
基质	1 288.933	2	644.467	17.366	<0.001
添加水平	2 380.933	2	1 190.467	32.078	<0.001
基质×添加水平	533.333	4	133.333	3.593	0.015
误差	1 336.000	36	37.111		
总计	407 117.000	45			
修正后总计	5 539.200	44			

2.2 丙硫多菌灵在稻谷中的残留消解情况

由图2和表3可知,丙硫多菌灵在4地稻谷中的残留消解均符合一级动力学方程,相关系数均大于等于0.825 2,表明拟合效果较好。末次施药2 h后,浙江杭州、湖南长沙、江西南昌和福建福州的稻谷中丙硫多菌灵的原始沉积量分别为0.503 6、0.706 5、0.539 4、0.555 4 mg/kg,其后残留量随着时间的延长而逐渐下降。浙江杭州、湖南长沙、江西南昌、福建福州的稻谷中丙硫多菌灵的半衰期分别为11.55、9.90、8.66、9.90 d。从丙硫多菌

灵在稻谷中的残留消解动态和半衰期来看,丙硫多菌灵在稻谷中能迅速降解,属于易消解农药。张月等^[2]测得丙硫多菌灵在香蕉中的半衰期为6.4 d;杨敏等^[3]测得丙硫多菌灵在烟草中的半衰期为5.7 d;YANG等^[9]测得丙硫多菌灵在柑橘中的半衰期为2.8~17.0 d。本研究结果与上述研究结果基本一致。由图2和表3还可以看出,稻谷中的丙硫多菌灵在江西南昌、湖南长沙、福建福州3地消解较快,而在浙江杭州相对较慢。该差异可能与试验地的气候条件如光照、降雨、温度等因素有关。

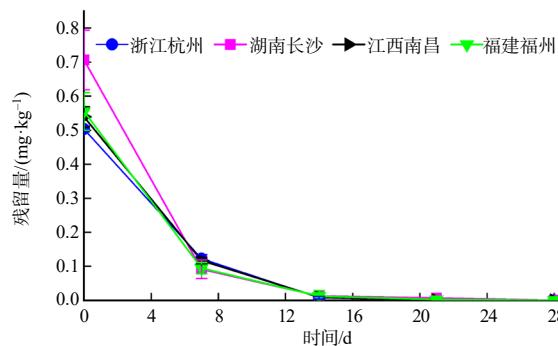


图2 丙硫多菌灵在不同地区稻谷中的消解动态曲线
Fig.2 The degradation dynamic curve of albendazole in rice grains from different regions

表3 丙硫多菌灵在稻谷中的残留消解方程及半衰期
Table 3 The equation for the residue degradation of albendazole in paddy rice and its half-life

地点	消解动态方程	相关系数	半衰期/d
浙江杭州	$C_t = 0.286e^{-0.07t}$	0.862 6	11.55
湖南长沙	$C_t = 0.228e^{-0.06t}$	0.839 0	9.90
江西南昌	$C_t = 0.293e^{-0.08t}$	0.853 8	8.66
福建福州	$C_t = 0.275e^{-0.07t}$	0.825 2	9.90

注: C_t 为 t 时水稻中丙硫多菌灵的残留量。

LIAO等^[25]研究表明, 丙硫多菌灵在自然环境中易光降解, 在光照充足、高温的环境下, 丙硫多菌灵的光降解速度显著提升。结合4地的气候环境来

看, 湖南长沙、江西南昌、福建福州地区阳光充足, 光照时间长, 因此, 这3地的丙硫多菌灵的降解速度更快。

2.3 丙硫多菌灵在水稻中的残留水平

从表4可知, 在距离末次施药14 d时, 糜米、稻壳、稻谷和稻秆中丙硫多菌灵的残留量分别为 $<0.05\sim0.08$ 、 $<0.05\sim0.08$ 、 $<0.05\sim0.07$ 、 <0.05 mg/kg; 在距离末次施药21 d时, 丙硫多菌灵在糙米、稻壳、稻谷和稻秆中的残留量分别为 <0.05 、 ≤ 0.05 、 <0.05 、 $<0.05\sim0.20$ mg/kg。由此可见, 糜米、稻壳、稻谷中丙硫多菌灵的残留量随采样间隔期的延长而降低。在距离末次施药14 d时, 水稻糙米中丙硫多菌灵的最高残留值(HR)为0.08 mg/kg; 在距离末次施药21 d时, 水稻糙米中丙硫多菌灵的HR <0.05 mg/kg。国际食品法典委员会(CAC)规定丙硫多菌灵在小麦和玉米中的MRL均为0.1 mg/kg^[12-13], 但尚未针对水稻糙米制定丙硫多菌灵的MRL, 我国则规定了水稻糙米中丙硫多菌灵的临时MRL为0.1 mg/kg^[26]。因此, 本研究推荐农药安全间隔期为21 d。

表4 丙硫多菌灵在水稻中的最终残留量

Table 4 The final residue levels of albendazole in rice

样品	采样时间	残留量/(mg·kg⁻¹)	残留试验中值/(mg·kg⁻¹)	最高残留值/(mg·kg⁻¹)
稻谷	药后14 d	$<0.05(20)$, 0.06(1), 0.07(3)	0.05	0.07
	药后21 d	$<0.05(24)$	0.05	0.05
糙米	药后14 d	$<0.05(21)$, 0.06(2), 0.08(1)	0.05	0.08
	药后21 d	$<0.05(24)$	0.05	0.05
稻壳	药后14 d	$<0.05(20)$, 0.05(2), 0.06(1), 0.08(1)	0.05	0.08
	药后21 d	$<0.05(23)$, 0.05(1)	0.05	0.05
稻秆	药后14 d	$<0.05(24)$	0.05	0.05
	药后21 d	$<0.05(23)$, 0.20(1)	0.05	0.20

注: 括号中的数为出现该值的次数。

2.4 丙硫多菌灵在水稻中的储藏稳定性

从图3可知, 随着储藏时间逐渐延长, 除2周时稻秆和8周时糙米中的丙硫多菌灵的残留量略有上升外, 丙硫多菌灵在糙米、稻壳和稻秆中的残留量均逐渐减少。在24周(168 d)的储藏试验期间, 丙硫多菌灵在水稻糙米、稻壳、稻秆中的平均降解率分别为4%~21%、1%~17%、4%~23%, 且丙硫多菌灵在糙米、稻壳和稻秆中的质控样品回收率为83%~105%, 这表明在3种水稻基质中,

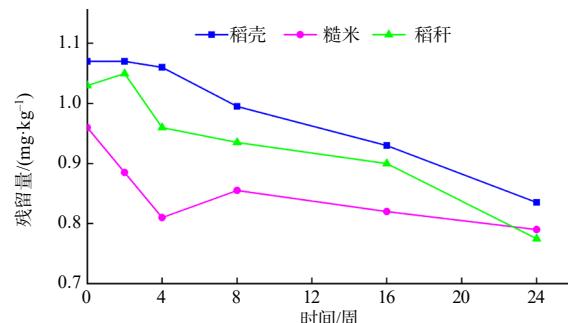


图3 不同储藏时间下丙硫多菌灵在水稻中的残留量(n=2)

Fig.3 Residue levels of albendazole in rice across different storage periods(n=2)

丙硫多菌灵在整个储藏期间的降解率均不超过30%，符合NY/T3094—2017《植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则》^[19]的规定。由此可见，在储藏温度为-20℃、储藏时间为24周的试验期间，丙硫多菌灵在3种水稻基质中均比较稳定。本研究田间试验采集的样品在分析检测前均未在冷藏库中保存超过24周，这说明本研究的结果可以反映水稻样品中丙硫多菌灵的残留量，验

证了结果的可靠性和准确性。

2.5 丙硫多菌灵的膳食安全风险评估

从表5可知，普通人群对丙硫多菌灵的NEDI为0.000 882 7 mg/kg，占ADI的1.77%，RQ小于100%。因此，按照推荐剂量和施药次数在水稻中施用10%丙硫多菌灵悬浮剂，对中国普通人群健康不会产生不可接受的膳食风险。

表5 基于中国膳食模式的糙米中丙硫多菌灵的长期膳食安全风险评估结果

Table 5 Long-term dietary safety risk assessment of albendazole in brown rice based on the Chinese dietary pattern

基质	膳食量/ (kg·d ⁻¹)	参考限量/ (mg·kg ⁻¹)	限量来源	国家估算每日 摄入量/(mg·kg ⁻¹)	日允许摄入量/ (mg·kg ⁻¹)	风险商/%
米及其制品	0.239 9	0.05	残留中值	0.000 190 3		
面及其制品	0.138 5	0.1	CAC	0.000 219 8		
其他谷类	0.023 3	0.1	CAC	0.000 037 0		
深色蔬菜	0.091 5	0.2	CAC	0.000 290 5		
水果	0.045 7	0.2	中国	0.000 145 1		
总量	1.028 6			0.000 882 7	0.05	1.77

从表6可知，不同人群的RQ间存在较大差异。相较于中国20~65岁成年人的RQ(0.68%~0.76%)，2~12岁儿童的RQ(1.02%~1.22%)明显更高。此外，在中国人群内部，性别因素导致的风险差异也较为突出，在各个年龄阶段，中国男性因食用糙米摄入丙硫多菌灵所面临的风险RQ均高于女性的，这主要是由于中国男性膳食摄入糙米的量大于女性的。其他国家不同人群间也呈现出不同的风险分布态势。在泰国和孟加拉国，儿童及男性通常面临更高的膳食摄入风险，且此类风险会随年龄增长呈下降的趋势。然而，印度却展现出截然不同的情形，该国儿童的RQ相对较低，女性的RQ高于男性的。究其根源，印度儿童日常饮食中糙米

摄入量较少；尽管成年男性与女性日均糙米摄入量相近，但女性体质量普遍偏轻，故而在长期膳食中女性面临的风险更为突出。在阿根廷，风险分布呈现清晰的层级梯度：儿童的RQ最高，成年女性次之，成年男性最低。巴基斯坦则是6~16岁青少年的RQ最高，16岁以上成年男性和女性次之，3~6岁儿童的最低。尽管各群体间的风险差异较大，但各国各群体丙硫多菌灵在糙米中的NEDI均为0.000 054~0.001 874 mg/kg，RQ为0.11%~3.75%，远低于100%，这表明在中国、巴基斯坦、印度、孟加拉国、阿根廷及泰国，不同年龄段不同性别人群因食用糙米接触丙硫多菌灵而产生的长期膳食摄入风险较低。

表6 基于糙米中丙硫多菌灵最终残留量的不同国家与人群的长期膳食安全风险评估结果

Table 6 Results of long-term dietary safety risk assessment for different countries and populations based on the final albendazole residue levels in brown rice

国家	不同年龄组	体质量/kg	糙米摄入量/(g·d ⁻¹)	糙米NEDI/(mg·kg ⁻¹)	RQ/%
中国 ^[9,22]	2~7岁	17.9	218.30	0.000 610	1.22
	8~12岁	33.1	336.00	0.000 508	1.02
	13~19岁(男)	56.4	461.80	0.000 409	0.82
	13~19岁(女)	50.0	368.80	0.000 369	0.74
	20~50岁(男)	63.0	475.70	0.000 378	0.76
	20~50岁(女)	56.0	386.90	0.000 345	0.69
	51~65岁(男)	65.0	461.00	0.000 354	0.71
	51~65岁(女)	58.0	391.80	0.000 338	0.68
	>65岁(男)	59.5	398.80	0.000 335	0.67
	>65岁(女)	52.0	326.30	0.000 314	0.63

表6(续)

国家	不同年龄组	体质量/kg	糙米摄入量/(g·d ⁻¹)	糙米NEDI/(mg·kg ⁻¹)	RQ/%
巴基斯坦 ^[27]	3~6岁	12	91.00	0.000 380	0.76
	6~16岁	26	272.00	0.000 523	1.05
	成年男性(>16岁)	68	576.00	0.000 424	0.85
	成年女性(>16岁)	55	463.00	0.000 421	0.84
印度 ^[28]	儿童(大约10岁)	25	40.00	0.000 080	0.16
	成年男性	60	750.00	0.000 625	1.25
	成年女性	45	750.00	0.000 833	1.67
孟加拉国 ^[29]	0~13岁	23	862.00	0.001 874	3.75
	男性(>13岁)	54	1 789.00	0.001 656	3.31
	女性(>13岁)	46.3	1 522.00	0.001 644	3.29
阿根廷 ^[30]	儿童(2~5岁)	12.7	61.60	0.000 243	0.48
	成年男性	60.4	65.50	0.000 054	0.11
	成年女性	50.2	78.60	0.000 078	0.15
泰国 ^[31]	儿童(3~9岁)	19.95	88.97	0.000 223	0.45
	青少年(9~19岁)	46.48	128.58	0.000 138	0.28
	成年人(19~65岁)	59.33	141.33	0.000 119	0.24
	老人(65岁以上)	54.53	118.66	0.000 109	0.22
	男性	55.34	149.58	0.000 135	0.27
	女性	51.76	118.46	0.000 114	0.23

3 结论

1) 本研究建立了高效液相色谱法测定水稻糙米、稻壳和稻秆中丙硫多菌灵残留量的方法, 取得了较好的回收率及净化效果。该方法在灵敏度、准确度、精密度、专一性和线性关系上均满足农药残留分析的要求。

2) 丙硫多菌灵在水稻稻谷中的残留量随处理时间的延长呈下降的趋势, 其变化符合一级动力学方程。在水稻稻谷中的半衰期为8.66~11.55 d, 这说明丙硫多菌灵在水稻稻谷中降解速度较快, 为易降解农药。

3) 在末次施药后14 d采集的糙米样品中丙硫多菌灵的残留量为<0.05~0.08 mg/kg; 在末次施药后21 d采收的糙米样品中丙硫多菌灵的残留量均<0.05 mg/kg, 均低于我国规定的糙米中丙硫多菌灵的临时最大残留限量值(0.1 mg/kg)。

4) 在-20 °C冷冻条件下, 3种水稻基质中的丙硫多菌灵在168 d储藏期内的降解率均不超过30%, 符合NY/T 3094—2017的要求。

5) 中国、巴基斯坦、印度、孟加拉国、阿根廷和泰国不同年龄不同性别人群糙米膳食结构的摄入风险及中国总膳食摄入风险的风险商均低于100%, 这表明在推荐的施用量、施药间隔期以及

收获前间隔期条件下, 消费者因食用糙米而摄入丙硫多菌灵所面临的长期膳食风险处于可接受水平。

参考文献:

- [1] 黄永凯, 胡继业. 水稻中敌稗和莎稗磷的残留水平及膳食风险评估[J]. 农药, 2022, 61(2): 118-122, 148.
- [2] 张月, 乐渊, 苏冰霞, 等. 高效液相色谱法测定香蕉中丙硫多菌灵[J]. 农药, 2012, 51(9): 669-671.
- [3] 杨敏, 胡德禹, 黄荣茂, 等. 烟草土壤中丙硫多菌灵残留量的测定[J]. 农药, 2006, 45(11): 764-767.
- [4] WU M, HU J Y. Residue analysis of albendazole in watermelon and soil by solid phase extraction and HPLC[J]. Analytical Letters, 2014, 47(2): 356-366.
- [5] 刘琪, 朱馨乐, 孙雷, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测猪肝中苯并咪唑类药物及其代谢物的残留量[J]. 中国兽药杂志, 2010, 44(2): 1-6.
- [6] BUSATTO Z, DE FRANÇA W G, CYRINO J E P, et al. Assessment of elimination profile of albendazole residues in fish[J]. Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2018, 35(1): 77-85.
- [7] BISTOLETTI M, ALVAREZ L, LANUSSE C, et al. Disposition kinetics of albendazole and metabolites in laying hens[J]. Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics, 2013, 36(2): 161-168.
- [8] MARCIOCHA D, KALKA J, TUREK-SZYTOW J, et al. A pretreatment method for analysing albendazole by HPLC in plant material[J]. Water, Air, & Soil

- Pollution, 2013, 224(8): 1646.
- [9] YANG L H, YAO S M, FAJAR A, et al. Residual behavior and dietary risk assessment of albendazole as fungicide in citrus orchards[J]. Food Chemistry, 2023, 419: 135796.
- [10] 高玉红, 郭建军, 孙振钧, 等. 兽药阿苯达唑的蚯蚓繁殖毒性研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(4): 1212–1216.
- [11] 赵世丹, 王慧, 刘翠丽. 阿苯达唑不良反应的文献分析[J]. 中国药物警戒, 2013, 10(5): 299–302, 305.
- [12] ZHANG X J, XU H X, ZHANG H, et al. Simultaneous determination of albendazole and its metabolites in fish muscle tissue by stable isotope dilution ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 401(2): 727–734.
- [13] SU S H, CHANG C L, CHANG P C, et al. Simultaneous determination of albendazole, thiabendazole, mebendazole and their metabolites in livestock by high performance liquid chromatography[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2003, 11(4): 307–319.
- [14] LE BOULAIRE S, BAUDURET J C, ANDRE F. Veterinary drug residues survey in meat: an HPLC method with a matrix solid phase dispersion extraction[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(6): 2134–2142.
- [15] HAJEE C A, HAAGSMA N. Liquid chromatographic determination of mebendazole and its metabolites, aminomebendazole and hydroxymebendazole, in eel muscle tissue[J]. Journal of AOAC International, 1996, 79(3): 645–651.
- [16] VARGHESE S J, VASANTHI P, RAVI T K. Simultaneous densitometric determination of ivermectin and albendazole by high-performance thin-layer chromatography[J]. Journal of Planar Chromatography: Modern TLC, 2011, 24(4): 344–347.
- [17] NY/T 788—2018. 农作物中农药残留试验准则[S].
- [18] 田莹, 谢德芳, 阳辛凤, 等. 高效氯氟氰菊酯在香蕉中的残留消解及膳食风险评估[J]. 食品工业科技, 2021, 42(15): 198–203.
- [19] NY/T 3094—2017. 植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则[S].
- [20] 陈燕, 蔡灵, 杨丽华, 等. 噻菌酯和戊唑醇在水稻上的残留行为及膳食安全风险评估[J]. 农药, 2020, 59(3): 209–214, 222.
- [21] 葛会林, 谢德芳, 苏冰霞, 等. 呋虫胺在水稻生态系统的残留消解及膳食风险评估[J]. 热带作物学报, 2019, 40(7): 1434–1440.
- [22] 吴永宁, 赵云峰, 李敬光. 第五次中国总膳食研究[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- [23] 刘财颖, 杨丽华, 吴君兰, 等. 柑橘中除虫脲的残留及膳食安全风险评估[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2022, 48(3): 312–318.
- [24] 张洋, 杨丽华, 龚道新, 等. 油菜籽中高效氯吡甲禾灵及其代谢物的残留检测与膳食风险评估[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2021, 47(3): 326–331.
- [25] LIAO M X, LI Y W, CHEN X, et al. Photodegradation of anthelmintic drugs under natural sunlight and simulated irradiation: kinetics, mechanisms, transformation products, and toxicity[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2024, 31(6): 8828–8841.
- [26] GB 2763—2021. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
- [27] RASHEED H, SLACK R, KAY P, et al. Refinement of arsenic attributable health risks in rural Pakistan using population specific dietary intake values[J]. Environment International, 2017, 99: 331–342.
- [28] ROYCHOWDHURY T, TOKUNAGA H, ANDO M. Survey of arsenic and other heavy metals in food composites and drinking water and estimation of dietary intake by the villagers from an arsenic-affected area of West Bengal, India[J]. Science of The Total Environment, 2003, 308(1/2/3): 15–35.
- [29] KHAN N I, BRUCE D, NAIDU R, et al. Implementation of food frequency questionnaire for the assessment of total dietary arsenic intake in Bangladesh: part B, preliminary findings[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2009, 31(Suppl 1): 221–238.
- [30] MEDINA M B, MUNITZ M S, RESNIK S L. Fate and health risks assessment of some pesticides residues during industrial rice processing in Argentina[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 98: 103823.
- [31] HENSAWANG S, CHANPIWAT P. Health impact assessment of arsenic and cadmium intake via rice consumption in Bangkok, Thailand[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2017, 189: 599.

责任编辑: 邹慧玲
英文编辑: 柳正