

苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯在西瓜中的残留分析及膳食风险评价

凌淑萍, 付岩, 王全胜, 张亮, 徐峰, 叶时民, 吴银良*

(宁波市农业科学研究院, 宁波 315040)

摘要: **目的** 评价苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯在西瓜中的长期慢性和短期急性膳食摄入风险。**方法** 于2018年进行1年10地规范残留试验, 建立检测西瓜中苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯残留的分析方法。样品经乙腈提取, 加NaCl盐析, 经无水MgSO₄除水和PSA净化, 用超高效液相色谱串联质谱法(ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)分析, 采用多反应离子监测模式(MRM)检测, 正离子(ESI⁺)化, 基质匹配外标法定量。**结果** 目标物在一定质量浓度范围内具有良好的线性关系($r \geq 0.9991$)。西瓜在0.01、0.05、0.5 mg/kg添加水平下, 苯醚甲环唑平均回收率为92%~103%, 相对标准偏差为0.9%~8.9%之间; 吡唑醚菌酯的平均回收率为92%~95%, RSDs为1.7%~10.3%, 定量限为0.01 mg/kg。膳食评估的结果: 一般人群苯醚甲环唑的国家估算每日摄入量(the national estimated daily intake, NEID)为8.57 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占日允许摄入量的85.7%; 一般人群吡唑醚菌酯的NEID为18.72 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占日允许摄入量的62.4%。短期急性膳食风险评估苯醚甲环唑短期膳食摄入量(the national estimated short-term daily intake, NESTI)为2.98~4.26 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占急性参考剂量(the acute reference dose, ARfD)的0.99%~1.42%, 吡唑醚菌酯NESTI为6.23~8.90 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占ARfD的12.46%~17.8%。我国规定的水果中苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯最高MRL分别为2 mg/kg和4 mg/kg, 该值对我国各类人群在水果中苯醚甲环唑暴露保护水平为1.44~11.24倍; 吡唑醚菌酯暴露保护水平为2.16~16.86倍。**结论** 苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯长期慢性和短期急性膳食摄入风险较低, 现有水果MRL对各类人群的暴露量在可接受的范围之内。

关键词: 西瓜; 苯醚甲环唑; 吡唑醚菌酯; 残留; 膳食风险

Residual analysis and dietary risk assessment of difenoconazole and pyraclostrobin in watermelon

LING Shu-Ping, FU Yan, WANG Quan-Sheng, ZHANG Liang, XU Feng,
YE Shi-Min, WU Yin-Liang*

(Ningbo Academy of Agricultural Science, Ningbo 315040, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the long-term, chronic and short-term, acute dietary intake risks of difenoconazole and pyraclostrobin in watermelon. **Methods** Residual specification experiment was carried out in 10

基金项目: 宁波市农产品质量安全创新工程(2019CXGC006)

Fund: Supported by the Ningbo Agricultural Product Quality and Safety Innovation Project (2019CXGC006)

*通信作者: 吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为农兽药残留分析。E-mail: wupaddyfield@sina.com

*Corresponding author: WU Yin-Liang, Ph.D, Professor, Ningbo Academy of Agricultural Sciences, 19 Dehou Street, Yinzhou District, Ningbo 315040, China. E-mail: wupaddyfield@sina.com

test locations in 2018. A method for residue analysis of difenoconazole and pyraclostrobin in watermelon was developed. The samples were extracted by acetonitrile, salted out by sodium chloride, dehydrated by anhydrous magnesium sulfate, then purified by primary secondary amine (PSA) sorbent, finally detected by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) under the multiple-reaction monitoring mode (MRM) with positive electrospray ionization (ESI+) and quantified by external standard method. **Results** The recoveries were 92%–103%, and the relative standard deviations were 0.9%–8.9% when watermelon was added at 0.01, 0.05 and 0.5 mg/kg. The recoveries of pyraclostrobin were 92%–95% and RSDs were 1.7%–10.3%. The limits of quantitation were 0.01 mg/kg. The assessment results showed that the national estimated daily intake (*NEDI*) values of difenoconazole in the general population was 8.57 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, accounting for 85.7% of the acceptable daily intake (*ADI*). *NEDI* of pyraclostrobin in the general population was 18.72 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, accounting for 62.4% of the *ADI*. The national estimated short-term daily intake (*NESTI*) were 2.98–4.26 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$ for difenoconazole, accounting for 0.99%–1.42% of the acute reference dose (*ARfD*). *NESTI* were 6.23–8.90 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$ for pyraclostrobin, accounting for 12.46%–17.8% of the *ARfD*. The maximum *MRL* of difenoconazole and pyraclostrobin in fruits stipulated in China were 2 mg/kg and 4 mg/kg respectively, which were 1.44–11.24 times and 2.16–16.86 times as much as the difenoconazole and pyraclostrobin exposure level in all groups of Chinese residents. **Conclusion** It is a low risk of long-term chronic and short-term acute dietary intake for difenoconazole and pyraclostrobin. Existing *MRL* exposure to all groups of Chinese is within an acceptable range.

KEY WORDS: watermelon; difenoconazole; pyraclostrobin; residue; dietary risk

0 引言

西瓜(*Citrullus lanatus*)是重要的葫芦科作物,具有较高的经济价值。2013 年全国西瓜播种面积总计 2742.3 万亩,总产量达 7294.40 万 t^[1]。苯醚甲环唑(difenoconazole)属于三唑类杀菌剂中安全性比较高的内吸性杀菌剂,有保护和治疗作用,广泛应用于果树、蔬菜等作物。吡唑醚菌酯(pyraclostrobin)是一种高效低毒内吸性广谱性杀菌剂,干扰病原菌有丝分裂中纺锤体的形成,影响细胞分裂,起到杀菌作用,对多种作物由真菌引起的病害有防治效果。苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯在中国登记的剂型有悬浮剂、种子处理悬浮剂、微乳剂和乳油等。苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯的联合用药对防治炭疽病、褐斑病和早疫病具有良好的效果^[2-4]。西瓜在种植过程中使用苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯复配剂,不仅可防治西瓜炭疽病,对西瓜增产同时具有协同作用^[5]。

常见的检测苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯及其代谢物的方法有气相色谱-串联质谱法^[6-7]、高效液相色谱法^[8-9]、液相色谱-串联质谱法^[10-11]、免疫检测法^[12]。本研究以 QuEChERS 前处理方法为基础,建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时测定西瓜中苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯残留量的检测方法,结合 1 年 10 地苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯在西瓜中的推荐规范残留中值(supervised trials median residue, STMR)和最高残留量,分

别评估 2 种农药的长期慢性和短期急性膳食风险,基于现有的 *MRL* 值评估 2 种农药的暴露风险,为苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯的安全使用提供建议。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Xevo TQ-S 液相色谱-串联质谱仪[色谱柱 Acquity UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司)、KS4000ic 恒温振荡器、T25 高速匀浆机、GENIUS3 旋涡混合器(德国 IKA 公司); 3K15 高速离心机(德国 Sigma 公司)。

标准品: 苯醚甲环唑(纯度 99.9%)、吡唑醚菌酯(纯度 99.5%)(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

乙腈(色谱纯,德国默克公司); 甲酸(色谱纯,中国阿拉丁生物科技股份有限公司); 氯化钠(分析纯,中国杭州瓶窑和顺化工试剂厂); 纯净水(中国哇哈哈)。

1.2 田间试验

2018 年 5–7 月分别在浙江省宁波市、广东省湛江市、湖北省武汉市、河南省信阳市、四川省成都市、山东省德州市、宁夏银川市、黑龙江省哈尔滨市、安徽省宿州市和广西省南宁市进行 1 年 10 地的田间试验。

36%苯甲·吡唑醚菌悬浮剂在西瓜上防治炭疽病。根据推荐的施用剂量为 30–45 mL 制剂/亩,最多施用 3 次,施药间隔 7–10 d,设计田间试验。每个试验小区 100 m²,小区间

设保护带。另设对照小区。施药剂量 45 mL 制剂/亩, 喷雾施药, 施药 3 次, 施药间隔期为 7 d。在试验小区内, 采样距最后一次喷药的间隔时间为 7、10 d, 整个果实, 每个处理小区应采集 2 个独立样品, 至少 2 kg。

1.3 样品前处理方法

称取西瓜试样 5.00 g, 置于 50 mL 离心管中, 加入 10.0 mL 乙腈, 以 350 r/min 振荡提取 30 min 后加入 5 g 氯化钠剧烈振荡 1 min, 后 9500 r/min 离心 3 min, 吸取 2 mL 上清液于装有 150 mg PSA 和 300 mg 无水硫酸镁的 10 mL 塑料离心管中, 漩涡振荡 1 min 后 9500 r/min 离心 3 min。吸取上清液 0.5 mL 至另一试管中, 并加入 0.5 mL 0.1% 甲酸溶液至 1.0 mL, 混合均匀, 过 0.22 μm 滤膜后供 UPLC-MS/MS 测定。

1.4 标准溶液配制

准确称取 0.010 g 苯醚甲环唑与吡唑醚菌酯的标准样品, 分别置于 10 mL 的容量瓶中, 用乙腈溶解、定容, 配制浓度为 1000 mg/L 的母液。再分别稀释成浓度为 100 mg/L 的标准中间液。分别吸取 1 mL 浓度为 100 mg/L 2 种的标准中间液, 用色谱纯乙腈稀释, 配制成 10 mg/L 混合标准工作溶液。取 10 mg/L 的混合标准工作溶液, 用西瓜空白基质液与 0.1% 甲酸溶液(5:5, V:V)混合溶液为稀释液, 逐级稀释成浓度分别为 0.5、0.1、0.05、0.01、0.005、0.001 mg/L 的基质混合标准工作液。

1.5 仪器条件

1.5.1 高效液相色谱条件

色谱柱柱温 35 °C, 样品室温度 15 °C, 进样体积 10.0 μL。流动相为 0.1% 甲酸溶液(A)和乙腈(B), 采用梯度淋洗程序: 0~2.0 min, 50%B; 2.0~2.1 min, 30%B~70%B; 2.1~4.0 min, 70%B; 4.0~4.1 min, 70%B~50%B; 4.1~5.0 min, 50%B。进样量: 10 μL, 定量环体积: 100 μL; 流速: 0.3 mL/min。

1.5.2 质谱条件

电喷雾离子源, 正离子扫描, 多重反应监测, 电离电压 2.5 kV, 雾化气流速 1 000 L/h; 锥孔气流速: 50 L/h; 源温 150 °C; 雾化温度 500 °C。苯醚甲环唑定量离子对为 406.20 > 250.98, 碰撞能为 52 eV; 定型离子对为 406.20 > 110.95, 碰撞能为 26 eV。吡唑醚菌酯定量离子对为 388.20 > 194.03, 碰撞能为 24 eV; 定型离子对为 388.20 > 163.02, 碰撞能为 12 eV。

1.6 风险评估方法

1.6.1 长期膳食摄入和慢性风险评估

用公式(1)计算国家估算每日摄入量

$$NEDI = \frac{\sum [STMR_i(\text{或} STMR - P_i) \times F_i]}{bw} \quad (1)$$

式中: *NEDI* 为国家估计每日摄入量(national estimated daily intake), μg/kg·bw/d; *STMR_i* 为第 *i* 类初级食用农产品的规范试验残留中值(supervised trials median residue), mg/kg; *F_i* 为农产品的消费量(food intake), g/d; *bw* 表示人群平均体重(body weight), kg。

苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯的慢性摄入风险用国家估算每日摄入量占 *ADI* 的百分比表示, 用公式(2)计算^[13]。

$$\%ADI = \frac{NEDI}{ADI} \times 100\% \quad (2)$$

式中, *ADI* 为每日允许摄入量, mg/kg·bw/d, 苯醚甲环唑的 *ADI* 值为 0.01 mg/kg·bw/d, 吡唑醚菌酯的 *ADI* 值为 0.03 mg/kg·bw/d; %*ADI* 为占 *ADI* 的百分比。

其中当 %*ADI* ≤ 100% 时, 慢性风险可以接受, 比值越小, 表明风险越小; 反之若 > 100% 时, 表示

有不可接受的慢性风险, %*ADI* 越大, 风险越大。

1.6.2 短期膳食摄入和急性风险评估

国际估计短期摄入量(international estimates of short-term intake, IESTI)的计算可分为 4 种不同情形(1、2a、2b 和 3)计算农药短期膳食摄入量, 本文中涉及到的作物西瓜符合下列情况, 即初级产品可食部分单位重量 *U_e* 超过大份额消费量, 这种情况使用公式(3)计算国家估计短期膳食摄入量, 用公式(4)计算安全界限^[14], 用公式(5)计算急性风险^[13]。

$$NESTI = \frac{LP \times HR(\text{或} HR - P) \times v}{bw} \quad (3)$$

$$SM = \frac{ARfD \times bw}{LP \times v} \quad (4)$$

$$\%ARfD = \frac{NESTI}{ARfD} \times 100\% \quad (5)$$

式(3)中, *NESTI* 为国家估计短期摄入量, μg/kg·bw/d; *LP* 为可涵盖 97.5% 食用者每天消耗的该类食品的量, g/d; *HR* 为可食部分的混合样本中的最高残留量, mg/kg; *HR-P* 为加工农产品的最高残留量, mg/kg; *v* 为变异因子, 表示同一批产品中不同个体或同一个体中不同部位的残留变异, 定义为 97.5 百分位点残留量与平均残留量的比值, 参照农药残留联席会议(joint meeting on pesticide residues, JMPR)建议取默认值 3^[15]。

式(4)、式(5)中, *ARfD* 为急性参考剂量(acute reference dose), mg/kg·bw/d, 本文中苯醚甲环唑的 *ARfD* 为 0.3 mg/kg·bw/d(JMPR 2017), 吡唑醚菌酯的 *ARfD* 为 0.05 mg/kg·bw/d(JMPR 2003); *SM* 表示安全界限(safety margin), mg/kg。当 %*ARfD* ≤ 100% 时, 表示急性风险可以接受, %*ARfD* 越小, 风险越小; 当 %*ARfD* > 100% 时, 表示有不可接受的急性风险, %*ARfD* 越大, 风险越大。当产品的多效唑残留量在安全界限以内时, 急性风险可以接受; 反之, 则有不可接受的急性风险^[13]。

1.6.3 现有 MRL 标准对消费者的保护水平评估

以苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯在西瓜中的 *MRL* 值作为农药残留浓度,用公式(6)计算出各类人群通过水果摄入的苯醚甲环唑或吡唑醚菌酯暴露量, $\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$,以每日暴露量占 *ADI* 的百分数%*ADI* 来表示风险的大小,将农药暴露量占 *ADI* 的百分数取倒数,称为安全系数。

$$\text{暴露量} = \frac{\text{农药残留浓度} \times \text{消费量}}{\text{bw}} \quad (6)$$

当%*ADI* ≤ 100%,即安全系数 ≥ 1 时,表示 *MRL* 值可以接受,%*ADI* 越小,即安全系数越大,*MRL* 值的保护水平越高。

2 结果与分析

2.1 标准溶液曲线与灵敏度

使用 Acquity UPLC BEH C_{18} (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm) 色谱柱进行分离,在上述色谱条件下,使用 0.1% 甲酸溶液和乙腈溶液作为流动相,典型色谱图见图 1。

将苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯标样用西瓜空白样品(基质)提取稀释液成不同浓度的标准基质工作溶液,按 1.5 节仪器条件下进样检测,得到 MS 响应值(峰面积, *Y*)与进样浓度(*X*)的线性范围等。结果表明,在 0.001~0.5 mg/L 范围内,苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯质量浓度与对应的峰面积线性关系良好。经最小二乘法拟合得标准曲线,其中苯醚甲环唑的回归方程为 $Y=3301733X+3082$,相关系数 *r* 为 0.9999,吡唑醚菌酯回归方程为 $Y=881636X+7992$,相关系

数 *r* 为 0.9991。根据标准曲线最低档浓度和进样体积,计算得到 2 种农药的最小检出量均为 1.0×10^{-11} g。

2.2 添加回收率与相对标准偏差

添加回收试验结果表明,在 0.01、0.05、0.5 mg/kg 的 3 个添加水平下。按上述色谱条件及检测步骤,由表 1 可知,苯醚甲环唑的平均回收率为 92%~103%,相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 0.9%~8.9%;吡唑醚菌酯的平均回收率为 92%~95%,RSDs 为 1.7%~10.3%,2 种农药的定量限(limit of quantification, LOQ)为 0.01 mg/kg 。表明本方法具有较高的回收率和精密度,可满足农药残留检测要求。

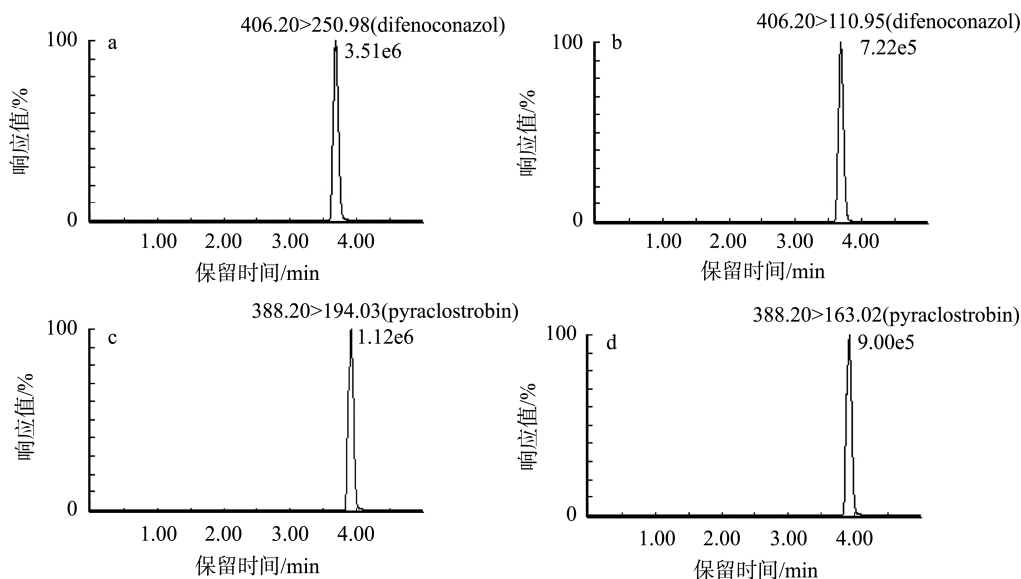
2.3 最终残留

中药材生产质量管理规范(good agricultural practice, GAP)条件为:苯甲·吡唑醚菌酯农药在西瓜作物,按照 45 mL 制剂/亩剂量,喷雾施药方式,施药 3 次,施药间隔期为 7 d。当采收间隔期为 7 d 时,苯醚甲环唑与吡唑醚菌酯规范残留中值均为 0.01 mg/kg ,苯醚甲环唑最高残留量为 0.023 mg/kg ,吡唑醚菌酯 HR 为 0.048 mg/kg ;当采收间隔期为 10 d 时,苯醚甲环唑与吡唑醚菌酯 STMR 均为 0.01 mg/kg ,苯醚甲环唑 HR 为 0.024 mg/kg ,吡唑醚菌酯 HR 为 0.014 mg/kg 。

2.4 膳食摄入风险评估

2.4.1 长期膳食摄入慢性风险评估

本研究 *STMR* 和 *HR* 是按照农药最大允许使用后的残留量,最高施用浓度、施药 3 次,施药间隔 7 d,采收间隔



a: 苯醚甲环唑定量离子对 406.20 > 250.98; b: 苯醚甲环唑定性离子对 406.20 > 110.95; c: 吡唑醚菌酯定量离子对 388.20 > 194.03; d: 吡唑醚菌酯定性离子对 388.20 > 163.02。

图 1 苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯的 UPLC-MS/MS MRM 色谱图

Fig.1 UPLC-MS/MS MRM chromatograms of difenoconazole and pyraclostrobin

表 1 苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯在西瓜中的添加回收率($n=5$)
Table 1 Recoveries of difenoconazole and pyraclostrobin in watermelon ($n=5$)

农药	添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差 RSDs/%
	0.01	92	8.9
苯醚甲环唑	0.05	103	4.7
	0.5	97	0.9
吡唑醚菌酯	0.01	92	10.3
	0.05	93	6.4
	0.5	95	1.7

期为 7 d 时的 *STMR* 和 *HR* 计算, 即苯醚甲环唑与吡唑醚菌酯 *STMR* 均为 0.01 mg/kg, 苯醚甲环唑 *HR* 为 0.023 mg/kg, 吡唑醚菌酯 *HR* 为 0.048 mg/kg。根据中国居民营养与健康状况调查报告^[16]得到不同年龄段的人群体重和每日水果

的消费量, 结果见表 2。结果显示: 我国各类人群苯醚甲环唑与吡唑醚菌酯的 *NEDI* 值在 0.004~0.035 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$ 之间, 分别占 *ADI* 的 0.04%~0.35%和 0.01%~0.12%, 表明在西瓜中残留对我国各类人群的长期膳食摄入风险可以接受。

苯醚甲环唑在中国登记的可食用作物共 41 种, 吡唑醚菌酯在中国登记的可食用作物共 31 种^[17]。不仅在水果中使用这 2 种农药, 其他食物种类也有这 2 种农药的残留。查询食品中农药最大残留限量标准(GB 2763-2019)^[18]残留限量, 我国未规定残留限量的食物种类引用国外的残留限量, 已登记作物以食物种类分类选择的最大 *MRL* 值和规范残留试验中得到 7 d 对应的规范残留试验中值以及中国一般人群的日允许摄入量, 计算得到普通人苯醚甲环唑 *NEDI* 为 8.57 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占 *ADI* 的 85.7%(表 3); 吡唑醚菌酯的 *NEDI* 为 18.72 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占 *ADI* 的 62.4%(表 4)。结果表明, 基于规范残留试验数据, 苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯对一般人群长期慢性膳食风险可以接受。

表 2 水果中苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯长期膳食摄入和慢性风险评估
Table 2 Long-term dietary intake and chronic risk assessment of difenoconazole and pyraclostrobin residue in fruits

年龄/岁	体重/kg	水果消费量/(g/d)	国家估计每日摄入量 <i>NEDI</i> /($\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$)	占每日允许摄入量的百分比/(% <i>ADI</i> %)	
				苯醚甲环唑	吡唑醚菌酯
2~3	12.7	44.05	0.035	0.35	0.12
4~6	16.5	49.3	0.030	0.30	0.10
7~10	22.3	47	0.021	0.21	0.07
11~13	34.05	46.3	0.014	0.14	0.05
14~17	45.95	53.3	0.012	0.12	0.04
18~29	55.25	47.35	0.009	0.09	0.03
30~44	60.3	40.65	0.007	0.07	0.02
45~59	60.05	34.7	0.006	0.06	0.02
60~69	57.95	34.3	0.006	0.06	0.02
> 70	54.75	24.35	0.004	0.04	0.01

注: 苯醚甲环唑与吡唑醚菌酯 *STMR* 均为 0.01 mg/kg。

表 3 苯醚甲环唑的膳食风险评估表
Table 3 Dietary risk assessment for difenoconazole

食物种类	膳食量/(kg/d)	最大残留限量/(mg/kg)	最大残留限量来源	国家估算每日摄入量 <i>NEDI</i> /($\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$)	日允许摄入量/(mg/kg·bw/d)	风险概率/%
米及其制品	0.2399	0.5	中国	1.9040		
面及其制品	0.1385	0.1	中国	0.2198		
其他谷类	0.0233	0.1	中国	0.0370	<i>ADI</i>	
薯类	0.0495	0.02	中国	0.0157		
干豆类及其制品	0.016	0.05	中国	0.0127		

表 3(续)

食物种类	膳食量 (kg/d)	最大残留限量 (mg/kg)	最大残留限量来源	国家估算每日摄入量 <i>NEDI</i> ($\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$)	日允许摄入量 (mg/kg·bw/d)	风险概率 /%
深色蔬菜	0.0915	0.5	中国	0.7262		
浅色蔬菜	0.1837	1	中国	2.9159		
腌菜	0.0103					
水果	0.0457	0.01	西瓜残留中值	0.0073		
坚果	0.0039					
畜禽类	0.0795					
奶及其制品	0.0263					
蛋及其制品	0.0236					
鱼虾类	0.0301					
植物油	0.0327	0.2	中国	0.1038		
动物油	0.0087					
糖、淀粉	0.0044	0.1	欧盟	0.0070		
食盐	0.012	10	中国	1.9048		
酱油	0.009	5	中国	0.7143		
合计	1.0286			8.5684	0.01	85.7

表 4 吡唑醚菌酯的膳食风险评估表

Table 4 Dietary risk assessment for pyraclostrobin

食物种类	膳食量 (kg/d)	最大残留限量 (mg/kg)	最大残留限量来源	国家估算每日摄入量 <i>NEDI</i> ($\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$)	日允许摄入量 (mg/kg·bw/d)	风险概率 /%
米及其制品	0.2399	0.01	澳大利亚	0.0381		
面及其制品	0.1385	0.2	中国	0.4397		
其他谷类	0.0233	0.1	中国	0.0370		
薯类	0.0495	0.2	中国	0.1571		
干豆类及其制品	0.016	0.2	中国	0.0508		
深色蔬菜	0.0915	1	中国	1.4524		
浅色蔬菜	0.1837	5	中国	14.5794		
腌菜	0.0103					
水果	0.0457	0.01	西瓜残留中值	0.0073		
坚果	0.0039					
畜禽类	0.0795					
奶及其制品	0.0263					
蛋及其制品	0.0236					
鱼虾类	0.0301					
植物油	0.0327	0.05	中国	0.0260		
动物油	0.0087					
糖、淀粉	0.0044					
食盐	0.012	10	中国	1.9048		
酱油	0.009	0.2	中国	0.0286		
合计	1.0286			18.7210	0.03	62.4

ADI

2.4.2 基于规范残留试验数据的短期膳食摄入急性风险评估

短期膳食摄入风险评估显示, 2 种农药的急性风险较低, 见表 5。苯醚甲环唑 *NESTI* 为 2.98~4.26 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占 *ARfD* 的 0.99%~1.42%, 吡唑醚菌酯 6.23~8.90 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占 *ARfD* 的 12.46%~17.8%。其中西瓜中吡唑醚菌酯对儿童的短期膳食风险最高, 占 *ARfD* 的 17.80%; 苯醚甲环唑对一般人群的短期膳食风险最小, 占 *ARfD* 的 0.99%。基于规范残留试验获得的 2 种农药残留水平对一般人群和儿童中远低于安全界限。

2.4.3 水果中苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯 MRL 值风险分析

目前我国在谷物、油料和油脂、蔬菜、水果、糖料、饮料等和食品中对苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯制定了残留限量。我国苯醚甲环唑在水果中的 *MRL* 值除橄榄 2 mg/kg 和香蕉 1 mg/kg 外, 其他为 0.05~0.7 mg/kg ^[18], 欧盟、日本和韩国规定在西瓜中的限量为 0.05~0.2 mg/kg 。我国吡唑醚菌酯在水果中的 *MRL* 值为 0.05~4 mg/kg ^[18], 欧盟、日本和韩国规定在西瓜中的限量为

0.1~0.5 mg/kg , 见表 6。

以我国规定的水果中苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯 *MRL* 为 2 mg/kg 和 4 mg/kg , 计算各类人群的暴露风险。结果表明各类人群中水果中苯醚甲环唑的暴露量为 0.0009~0.0069 $\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占 *ADI* 的 8.9%~69.4%, 安全系数在 1.44~11.24 之间; 吡唑醚菌酯的暴露量为 0.0018~0.0139 $\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占 *ADI* 的 5.9%~46.2%, 安全系数在 2.16~16.86 之间。这 2 种农药在各类人群中的风险随着年龄增加而降低, 其风险水平是可以接受的。

2.4.4 吡唑醚菌酯在黄瓜上的残留风险评估过程的不确定性

本次规范残留试验测定西瓜全果的农药的残留浓度, 西瓜皮一般作为不可食用的部分, 全果中农药残留量比果肉高, 另外长期慢性风险评估对消费者的保护水平评估个别数据引用外国的限量标准。因此本次风险评估过高估计其在西瓜中的残留带来的长期慢性风险和短期的急性风险, 但保守的评估结果仍显示水果中的慢性风险极低, 因此对最终结论无影响。

表 5 西瓜中苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯短期膳食摄入量 and 急性风险评估
Table 5 Short-term dietary intake and acute risk assessment of difenoconazole and pyraclostrobin residue in watermelon

人群	体重 ^[17] <i>bw</i> /kg	大份餐 <i>LP</i> ^[19] / (g/kg·bw/d)	单位重 <i>Ue</i> ^[19] /g	安全界限 <i>SM</i> /(mg/kg)		国家估计短期摄入量 <i>NESTI</i> /($\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$)		占急性参考剂量百分比 % <i>ARfD</i> /%	
				苯醚甲环唑	吡唑醚菌酯	苯醚甲环唑	吡唑醚菌酯	苯醚甲环唑	吡唑醚菌酯
一般人群	63	43.257	5378	2.31	0.39	2.98	6.23	0.99	12.46
儿童(<6岁)	15.5	61.81	5378	1.62	0.27	4.26	8.90	1.42	17.80

注: *Ue* 为单个食品重量(可食部分计), g。

表 6 水果中苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯 *MRL* 值风险分析
Table 6 Risk analysis of difenoconazole and pyraclostrobin *MRL* in fruits

年龄/岁	平均体重 (bw/kg)	水果消费量 (g/d)	暴露量/(mg/kg·bw/d)		% <i>ADI</i> /%		安全系数		分析结论
			苯醚甲环唑	吡唑醚菌酯	苯醚甲环唑	吡唑醚菌酯	苯醚甲环唑	吡唑醚菌酯	
2~3	12.7	44.05	0.0069	0.0139	69.4	46.2	1.44	2.16	可以接受
4~6	16.5	49.3	0.0060	0.0120	59.8	39.8	1.67	2.51	可以接受
7~10	22.3	47.0	0.0042	0.0084	42.2	28.1	2.37	3.56	可以接受
11~13	34.05	46.3	0.0027	0.0054	27.2	18.1	3.68	5.52	可以接受
14~17	45.95	53.3	0.0023	0.0046	23.2	15.5	4.31	6.47	可以接受
18~29	55.25	47.35	0.0017	0.0034	17.1	11.4	5.83	8.75	可以接受
30~44	60.3	40.65	0.0013	0.0027	13.5	9.0	7.42	11.13	可以接受
45~59	60.05	34.7	0.0012	0.0023	11.6	7.7	8.65	12.98	可以接受
60~69	57.95	34.3	0.0012	0.0024	11.8	7.9	8.45	12.67	可以接受
>70	54.75	24.35	0.0009	0.0018	8.9	5.9	11.24	16.86	可以接受

不同人群长期慢性风险评估和不同人群现有 MRL 标准对消费者的保护水平引用 2002 年中国居民膳食情况和身体条件的数据。虽然自 2002 年以来, 这些数据发生了一定的变化, 但水果中不同人群的长期膳食摄入评估采用的消耗量是所有水果的总量, 而苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯只在部分水果品种中残留, 可以抵消因体重和消费量改变而造成低估风险的可能, 对最终结果无影响。此外, 我国尚未对可用于短期膳食摄入急性风险评估的大份餐调查数据, 本文引用全球环境监测系统/食品污染监测与评估计划提供的大份餐数据中最大的用于水果中短期膳食摄入风险评估, 因此, 文中选用的大份餐数据与中国居民的实际情况可能会有所差异, 但基于此次短期膳食摄入风险评估得到的急性风险%ADI 比较低, 因此对最终结果基本无影响。

3 结论与讨论

本研究建立测定西瓜苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯在西瓜上残留分析方法, 基于 QuEChERS-LC-MS/MS 的前处理方法。该方法前处理操作简单, 精确度、准确度和回收率等均《农作物中农药残留试验准则》中的相关要求^[20]。

本研究采用采收间隔期为 7 d 时西瓜 STMR 和 HR, 对苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯进行长期慢性膳食风险评估和短期急性膳食风险评估。结果表明苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯对一般人群和儿童的长期慢性膳食风险和短期急性膳食风险水平均比较低。我国长期膳食摄入风险 NEDI 值为 0.004~0.035 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占%ADI 小于 1, 说明这 2 种农药在西瓜中残留对我国各类人群的长期膳食摄入风险可以接受。结合我国农药登记情况和我国居民的人均膳食结构, 一般人群苯醚甲环唑的 NEID 为 8.57 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占日允许摄入量的 85.7%, 吡唑醚菌酯的 NEID 为 18.72 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占日允许摄入量的 62.4%。苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯对一般人群的长期膳食摄入风险可以接受。苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯急性风险 NESTI 为分别为 2.98~4.26 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占 ARfD 的 0.99%~1.42%, 6.23~8.90 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$, 占 ARfD 的 12.46%~17.8%。基于我国规定的水果中苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯最高 MRL 值 2 mg/kg 和 4 mg/kg, 计算各类人群的暴露风险。不同人群水果中苯醚甲环唑的暴露量为 0.0009~0.0069 mg/kg·bw/d, 占 ADI 的 8.9%~69.4%, 暴露保护水平为 1.44~11.24 倍; 吡唑醚菌酯的暴露量为 0.0018~0.0139 mg/kg·bw/d, 占 ADI 的 5.9%~46.2%, 暴露保护水平为 2.16~16.86 倍。

综上所述, 水果中的苯醚甲环唑与吡唑醚菌酯的残留风险均在可接受范围内。对各类人群的暴露量在可以接受的范围之内。

参考文献

[1] 农业部. 2013 年全国各地蔬菜、西瓜、甜瓜、草莓、马铃薯播种面积

和产量[J]. 中国蔬菜, 2015, 1(1): 12.

Ministry of Agriculture. Planting area and yield of vegetables, watermelon, melon, strawberry and potato in 2013 [J]. Chin Veget, 2015, 1(1): 12.

[2] 张帅, 李世雄, 杨太新, 等. 苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯混合物对炭疽病菌的联合毒力及药效[J]. 植物保护, 2013, 39(6): 160-163.

ZHANG S, LI SX, YANG TX, *et al.* Co-toxicity and effect of mixtures of difenoconazole and pyraclostrobin against Colletotrichum gloeosporioides on yam [J]. Plant Protect, 2013, 39(6): 160-163.

[3] 何献声. 吡唑醚菌酯与苯醚甲环唑混剂对花生褐斑病的防治[J]. 农药, 2014, (9): 677-679.

HE XS. Mixture of pyraclostrobin and difenoconazole against peanut leaf spot disease [J]. Agrochemicals, 2014, (9): 677-679.

[4] 范子耀, 王文桥, 孟润杰, 等. 吡唑醚菌酯与苯醚甲环唑混合物对茄链格孢的联合毒力及其对马铃薯产量的影响[J]. 农药学报, 2011, 13(6): 591-596.

FAN ZY, WANG WQ, MENG RJ, *et al.* Joint-toxicity of mixtures of pyraclostrobin with difenoconazole against Alternaria solani and effect of their synergistic mixture on potato yield [J]. Chin J Pest Sci, 2011, 13(6): 591-596.

[5] 王礼文, 陈佛祥, 朱刚, 等. 含有苯醚甲环唑和吡唑醚菌酯的农药组合. 中国: 201610404774. X[P]. 2016.

WANG LW, CHEN FX, ZHU G, *et al.* Pesticide composition containing phenyleocycloazole and pyrazole. CN: 201610404774. X [P]. 2016.

[6] 沈伟健, 杨雯莹, 沈崇钰, 等. 气相色谱-负化学离子源质谱法检测食品中苯醚甲环唑的残留量[J]. 色谱, 2007, 25(3): 418-421.

SHEN WJ, YANG WQ, SHEN CY, *et al.* Determination of difenoconazole residue in foods by gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2007, 25(3): 418-421.

[7] 李雅, 龙云帅, 李达华. PSA 吸附剂 GC-MS 法测定蔬菜中的 8 种农药残留[J]. 食品研究与开发, 2018, (14): 163-167.

LI Y, LONG YS, LI DH. PSA-absorbent GC-MS method for determination of 8 pesticide residues in vegetables [J]. Food Res Dev, 2018, (14): 163-167.

[8] 齐艳丽, 李晋栋, 高婧, 等. 戊唑醇及吡唑醚菌酯在玉米上的残留行为及风险评估[J]. 农药学报, 2020, 22(1): 115-121.

QI YL, LI JD, GAO J, *et al.* Residue behavior and dietary risk assessment of tebuconazole and pyraclostrobin in corn [J]. Chin J Pest Sci, 2020, 22(1): 115-121.

[9] 牛艳, 陈翔, 杨静, 等. 枸杞果实中吡唑醚菌酯检测方法研究[J]. 宁夏农林科技, 2018, 59(1): 1-2, 17.

NIU Y, CHEN X, YANG J, *et al.* Study on detection of pyraclostrobin in wolfberry fruit [J]. Ningxia J Agric Fores Sci Tech, 2018, 59(1): 1-2, 17.

[10] 王思威, 刘艳萍, 孙海滨, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定荔枝花粉和花蜜中腈菌唑和苯醚甲环唑残留[J]. 色谱, 2018, (1): 17-22.

WANG SW, LIU YP, SUN HB, *et al.* Determination of myclobutanil and defenoconazole residues in pollen and honey of litchi by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2018, (1): 17-22.

[11] 李国烈, 覃明丽, 苏旭, 等. 超高效液相色谱-串联质谱测定草莓中醚菌酯残留量[J]. 农药科学与管理, 2018, (8): 25-30.

LI GL, QIN ML, SU X, *et al.* Determination of kresoxim-methyl residue in Strawberry by UPLC-MS/MS [J]. Pest Sci Admin, 2018, (8): 25-30.

[12] LIU B, FENG J, SUN X, *et al.* Development of an enzyme-linked

- immunosorbent assay for the detection of difenoconazole residues in fruits and vegetables [J]. *Food Anal Methods*, 2017, 11(3): 1-9.
- [13] 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所. 农产品质量安全风险评估: 原理、方法和应用[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007. Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Science. Risk assessment for quality and safety of agro-foods: principles, methodologies and applications [M]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [14] FAO. Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed [Z].
- [15] HAMILTON D, AMBRUS A, DIETERLE R, *et al.* Pesticide residues in food—acute dietary exposure [J]. *Pest Manage Sci*, 2004, 60(4): 311-339.
- [16] 中华人民共和国卫生部, 中华人民共和国科学技术部, 中华人民共和国国家统计局. 中国居民营养与健康状况 2002[M]. 北京: 人民卫生出版社 2005. Ministry of Health of the People's Republic of China, The People's Republic of China Ministry of Science and Technology, National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. Nutrition and health status of Chinese residents 2002 [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2005.
- [17] 中国农药信息网. 农药登记信息[EB/OL]. [2017-11-20]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/>. China Pesticide Information Network. Information of pesticide registration [EB/OL]. [2017-11-20]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/>.
- [18] GB 2763-2019 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S]. GB 2763-2019 National food safety standard—Maximum residue limits for pesticide in food [S].
- [19] https://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemical-risks/gems-food/en/IESTI_calculation20_data_overview.Xlsx [Z].
- [20] NY/T 788-2018 农药残留试验准则[S]. NY/T 788-2018 Guideline on pesticide residue trials [S].

(责任编辑: 王欣)

作者简介



凌淑萍, 硕士, 工程师, 主要研究方向为农药残留分析以及微生物检测。
E-mail: lingsp0574@qq.com



吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为农兽药残留分析。
E-mail: wupaddyfield@tom.com



食品安全风险评估与风险监测

食品安全问题是“食物中有毒、有害物质对人体健康影响的公共卫生问题”。食品安全要求食品对人体健康造成急性或慢性损害的所有危险都不存在, 是一个绝对的概念, 降低疾病隐患, 防范食物中毒的一个跨学科领域。食品安全中的风险评估是根据各个国家的具体条件来进行判定的, 其中, 人与动物的健康安全情况均在考量范围内。食品安全不仅关系人类与动物的生命健康, 也会关系整个社会经济的可持续发展, 与国家的国际形象和政府形象也有所关联, 更是衡量一个政府执政能力的重要判断指标。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品安全风险评估与风险监测”专题, 专题将围绕(1)危害识别、(2)危害特征描述、(3)暴露评估、(4)风险特征描述、(5)区域性风险监测、(6)风险管理等方面。或您认为本领域有意义的问题综述及研究论文均可, 专题计划在 2021 年 4,5 月出版。

本刊主编国家食品安全风险评估中心吴永宁技术总师邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 综述、研究论文和研究简报均可。请在 2021 年 2 月 9 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

投稿方式(注明专题):

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsqa@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部