

# 4 种小作物中啮菌酯残留量的检测及膳食风险评估

陈武瑛, 张德咏, 陈 昂, 熊 浩, 罗香文, 宋增收, 刘 勇\*

(园艺作物病虫害治理湖南省重点实验室, 湖南省农业科学院植物保护研究所, 长沙 410125)

**摘要:** **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱联用法检测 4 种小作物(茄子、苦瓜、葱和蕹菜)中啮菌酯残留的分析方法, 探明啮菌酯在 4 种小作物中的残留特性和使用安全性。**方法** 样品经乙腈提取, QuEChERS 方法净化, 在电喷雾正离子(electrospray positive ion, ESI+)模式下, 用 UPLC-MS/MS 采用多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式检测。**结果** 啮菌酯在 0.001~2 mg/L 浓度范围内溶剂标准曲线和空白基质匹配标准曲线均有良好线性, 相关系数在 0.9989~1 之间。在 0.01~20 mg/kg 添加水平内平均回收率为 73.5%~109.7%, 相对标准差(relative standard deviation, RSD)为 1.5%~8.9%, 方法的检出限(limits of detection, LOD)为 0.001 mg/L, 最低检测浓度(limits of quantification, LOQ)为 0.01 mg/kg。25%啮菌酯水分散粒剂在 4 种小作物中的半衰期分别为 3.9、2.7、4.6 和 2.5 d; 连续多次施药 10 d 后在茄子和苦瓜中残留量最大值分别为 0.015 mg/kg 和 0.018 mg/kg; 连续多次施药 14 d 后在葱和蕹菜中残留量最大值分别为 1.43 mg/kg 和 0.450 mg/kg; 膳食风险商值(risk quotient, RQ)为 0.0002~0.0959, 均低于 1。**结论** 该方法简便、快速、灵敏度高, 能有效克服杂质干扰, 膳食风险结果表明使用 25%啮菌酯水分散粒剂防治蔬菜病害风险较小, 相对安全。

**关键词:** 啮菌酯; 4 种小作物; 残留; 超高效液相色谱-串联质谱法; 风险评估

## Determination of azoxystrobin residue in 4 kinds of minor crops and dietary risk assessment

CHEN Wu-Ying, ZHANG De-Yong, CHEN Ang, XIONG Hao, LUO Xiang-Wen,  
SONG Zeng-Shou, LIU Yong\*

(Key Laboratory of Environmental Safety Assessment of Hunan Province, Hunan Plant Protection Institute, Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha 410125, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of azoxystrobin residue in four kinds of minor crops (eggplant, bitter gourd, scallions and water spinach) by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, and investigate the residual properties and safety of azoxystrobin. **Methods** The samples were extracted with acetonitril, and cleaned-up by QuEChERS. Then, the residues of azoxystrobin were analyzed by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometer (UPLC/MS/MS), under electrospray positive ion using multiple reaction monitoring (MRM) mode. **Results** The azoxystrobin had high correlation coefficients at the

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFD0200200)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFD0200200)

\*通讯作者: 刘勇, 研究员, 主要研究方向为植物病毒和农药残留分析。E-mail: haoasliu@163.com

\*Corresponding author: LIU Yong, Professor, Insitute of Plant Protection of Hunan, No726, Yuanda 2 Road, Changsha 410125, China. E-mail: haoasliu@163.com

range of 0.001-2 mg/L, with the correlation coefficients between 0.9989 and 1. When the spiked levels of 0.01–20 mg/kg in 4 kinds of minor crops, the spiked recoveries of azoxystrobin in all samples were between 73.5%–109.7%, with the relative standard deviation (RSD) between 1.5% to 8.9%. The detection limit of quantification was 0.001%. The results indicated that the half-lives of 25% azoxystrobin in four kinds of minor crops were 3.9, 2.7, 4.6 and 2.5 days, respectively. The final residues in eggplant and bitter melon were 0.015 mg/kg and 0.018 mg/kg after 10 days of continuous application. The final residues in scallions and water spinach were 1.43 mg/kg and 0.450 mg/kg after 14 days of continuous application. The maximum value at risk quotient of azoxystrobin were 0.0002-0.0959, both lower than 1. **Conclusion** This method is simple, rapid, sensitive, and can effectively overcome the interference of impurities. The dietary risk assessment results show that 25% azoxystrobin water dispersible granule is relatively safe and less risk for vegetable disease control.

**KEY WORDS:** azoxystrobin; 4 kinds of minor crops; residue; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometer; risk assessment

## 1 前言

小作物(minor crops)以其品种繁多、分布广泛、风味独特成为农产品和食品的重要组成部分,具有营养价值高、口味丰富、区域特色明显、经济效益高等优点<sup>[1,2]</sup>。随着我国种植业结构调整,人民生活水平的提高以及农产品国际贸易的发展,小作物成为具有地方特色的经济作物,对地方经济发展起着重要支撑作用,在农业生产和出口贸易中发挥越来越重要的作用。由于小作物种植面积小、总产量低、膳食摄入少或病虫害发生频率低,导致农药登记的成本相对高,从而造成农药生产厂商不愿在小作物上登记农药<sup>[2]</sup>。相较于多达几百个甚至上千个可用于水稻等粮食作物的登记用药,用于小作物的登记农药屈指可数<sup>[3]</sup>,例如茄子、苦瓜、葱和薤菜这 4 种小作物上登记的农药分别为 40、84、22 和 8 个产品<sup>[4]</sup>。因此,小作物生产中使用未登记农药、超登记范围使用、不按标签规定使用等现象非常普遍。这不仅影响小宗作物安全生产,也对小宗作物农产品的质量安全构成严重威胁。

啞菌酯(azoxystrobin),化学名称为(E)-[2-[6-(2-氨基苯氧基)嘧啶-4-基氧]苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯,属甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂<sup>[5]</sup>,由瑞士先正达公司于 20 世纪末人工仿生合成。该药通过抑制真菌的呼吸作用来破坏病菌的能量合成,干扰呼吸作用,对几乎所有真菌病害均有良好的活性<sup>[6]</sup>。按照《农业部小宗作物病虫害使用药剂产品清单》规定,啞菌酯在茄子、苦瓜、葱和薤菜 4 种小作物蔬菜种植过程中均可以推荐使用<sup>[4]</sup>,但其农药残留限量规定尚不具体。目前,有研究表明啞菌酯在不同作物中的半衰期具有一定差异<sup>[7,8]</sup>,也有啞菌酯在小麦、石榴、人参膳食风险评估方面的报道<sup>[9-11]</sup>。然而在我国居民的膳食结构下,残留在蔬菜中的啞菌酯是否存在膳食摄入的风险仅有少量报道<sup>[12]</sup>,需要结合我国居民的膳食结构做进一步的风险分析。因此,开展啞菌酯在茄子等 4 种小作物蔬菜中的

残留分布规律及膳食风险评估具有重要的现实意义。农药的残留与使用时间、剂量有直接关系,为探讨农药的使用和残留的相关性,本研究采用 QuEChERS 方法净化,结合超高效液相色谱-串联质谱仪检测方法研究了啞菌酯在茄子等 4 种小作物上的残留规律,并据此进行了膳食风险评估,期望能为啞菌酯在小作物的合理使用提供科学依据。

## 2 材料与方 法

### 2.1 仪器与试剂

ACQUITY UPLC H-CLASS-TQD 超高效液相色谱-质谱联用仪系统(美国 Waters 公司);CPA225D 电子天平(德国赛多利斯股份公司);Centrifuge 5424 高速离心机、微量移液器(德国 Eppendorf 公司)。

供试农药:25%啞菌酯水分散粒剂(东莞市瑞德丰生物科技有限公司,市场购买);标准品:啞菌酯(纯度 99.0%,德国 Dr.Ehrenstoifer 公司);乙腈(色谱纯,德国默克公司);甲酸(色谱纯,美国 ROE 公司);乙腈、氯化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);净化剂:N-丙基乙二胺(PSA)和石墨化炭黑(GCB)(博纳艾杰尔科技有限公司)。

### 2.2 田间试验

试验地设在湖南省长沙县春华镇,按农药残留试验准则<sup>[13]</sup>要求进行试验。施药时期为茄子和苦瓜生长到成熟个体一半大小时喷雾,葱和薤菜的生长中期喷雾。

消解动态:施药剂量为 108 毫升/亩(405 g a.i/ha),试验小区面积 50 m<sup>2</sup>,施药 1 次,不设重复。采样间隔期:施药后 2 h、1 d、3 d、5 d、7 d、14 d、21 d 和 28 d 采样,不设重复,另设清水空白对照。

最终残留:试验设 2 个施药剂量,低剂量按控制剂量 72 毫升/亩(270 g a.i/ha),高剂量按控制剂量 108 毫升/亩(405 g a.i/ha)施药,每个处理设 3 次重复,小区面积 15 m<sup>2</sup>,施药间隔期 7 d,另设清水空白对照,处理间设保护行。茄子和

苦瓜分别设 3 次和 4 次施药 2 个处理, 距离最后 1 次施药的间隔为 5、7、10 d 时采样。葱和薤菜分别设 2 次和 3 次施药 2 个处理, 距离最后一次施药的间隔为 5、7、14 d 时采样。

茄子和苦瓜的采集与制备: 在试验小区内不同方向及上下不同部位随机采集 4 个以上不少于 2 kg 动态施药时标记已着药、生长正常、无病害的果实, 去除果柄和表面附着物, 切碎混匀后用四分法分取 150 g 以上的样品, 贮存于-20 °C 冰箱中冷冻保存。

葱和薤菜样本的采集与制备: 在小区内随机选取 12 个采样点采集 12 棵以上不少于 1 kg, 去除根部, 去掉明显腐坏和萎蔫部分的茎叶, 切碎混匀后用四分法分取 150 g 以上的样品, 贮存于-20 °C 冰箱中冷冻保存。

## 2.3 分析方法

### 2.3.1 样品前处理

称取 20 g 均质化茄子样品(或苦瓜、葱、薤菜样品)于 100 mL 离心管中, 加入 40 mL 乙腈, 涡旋提取 5 min, 加入 5 g 氯化钠, 涡旋 1 min, 在 4000 r/min 离心 5 min。取上清液 1.5 mL 转移至装有 50 mg PSA 和 50 mg GCB 的微量离心管中, 涡旋 30 s 后于 12000 r/min 离心 4 min, 将上清液过 0.22 μm 有机系滤膜后待测。

### 2.3.2 仪器条件

液相条件: 色谱柱: ACQUITY UPLC HSS T3(2.1 mm ×100 mm, 1.8 μm); 柱温: 35 °C; 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 1 μL; 流动相为乙腈/0.1%甲酸水(V:V)溶液, 梯度洗脱: 0~0.5 min, 75%乙腈; 1~3.5 min, 25%乙腈; 4~5 min, 75%乙腈。

质谱条件: 电喷雾正离子(electron spray ionization, ESI+); 离子源温度 350 °C, 雾化气: 氮气; 毛细管电压: 3.0 KV; 离子源温度: 120 °C; 脱溶剂温度: 350 °C; 脱溶剂流量: 650 L/hr; 锥孔反吹气流量: 50 L/hr; 锥孔电压: 22 V;

多重反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)质谱采集参数见表 1。

### 2.3.3 标准溶液的配制

准确称取啞菌酯标样 0.0101 g 至 10 mL 容量瓶中, 用甲醇溶解并定容, 摇匀, 配制成 1000 mg/L 的母液。逐级稀释成 2、1、0.5、0.1、0.05、0.01 和 0.005 mg/L 的标准工作液系列, 制作啞菌酯溶剂标准曲线。

苦瓜、茄子、葱和薤菜空白样品分别经过 2.3.1 中的提取净化过程得出空白基质溶液。分别移取 1 mL 空白基质溶液于进样小瓶中, 用氮气吹至近干, 用溶剂标定容至 1 mL。按此方法分别配制成啞菌酯苦瓜、茄子、葱和薤菜基质系列浓度的空白基质匹配标准溶液。

### 2.3.4 添加回收试验

称取 20 g 茄子(或苦瓜、葱、薤菜)于 100 mL 离心管中, 加入啞菌酯标准品, 添加水平分别为 0.01、0.1、1 和 20 mg/kg, 按本 2.3.1 和 2.3.2 中条件进行前处理及检测。每个处理重复 5 次, 计算添加平均回收率及相对标准偏差(RSD)。

### 2.3.5 啞菌酯在 4 种小作物中的膳食风险评估

膳食暴露及风险评估主要用来评价日常生活中可能接触的暴露途径和剂量明确可能遭受危害的敏感人群及实际和预期暴露的剂量水平。根据建立的方法分别对茄子、苦瓜、葱和薤菜样品中啞菌酯的残留量进行检测, 其膳食风险评估结果分别由下列公式计算得出<sup>[14,15]</sup>:

$$EED=CRL \times FI/b.w.$$

$$RQ=EED/ADI$$

注: EED: 每日估计暴露量, mg/kg b.w.; CRL: 农药残留量, mg/kg; FI: 膳食摄入量, kg; 人体质量, kg; RQ: 风险商; ADI: 每日允许摄入量, μg/(kg·d)。

当 RQ>1 时, 表示存在不可接受的风险, 数值越大, 风险越大; RQ<1 时, 表示风险为可接受, 数值越小, 风险越小。

表 1 啞菌酯的质谱检测条件

Table 1 Mass-spectrometric conditions for determining of azoxystrobin

名称	保留时间/min	锥孔电压/V	定性离子对(m/z)	定量离子对(m/z)	碰撞能量/eV
啞菌酯	1.44	22	404/372	404/372	15
			404/329		30

表 2 方法的线性方程和相关系数

Table 2 Linear equations and correlation coefficients

类型	线性方程	相关系数(r <sup>2</sup> )
溶剂标	Y=66222X+92.673	1
茄子基质标	Y=77149X+55.053	0.9998
苦瓜基质标	Y=46763X+832.55	0.9989
小葱基质标	Y=69635X+186.94	1
薤菜基质标	Y=41903X+120.05	0.9999

表 3 嘧菌酯在 4 种小作物中的添加回收率及相对标准偏差( $n=5$ )  
Table 3 Recoveries and relative standard deviation of azoxystrobin in four kinds of minor crops ( $n=5$ )

添加水平 (mg/kg)	茄子		苦瓜		小葱		蕹菜	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
0.01	100.9	5.6	106.0	1.5	108.2	1.6	73.5	4.1
0.1	90.0	8.9	109.7	1.8	92.3	9.0	87.2	1.6
1	98.0	2.7	99.1	3.2	81.3	4.5	96.2	3.7
20	101.8	2.8	92.3	3.2	90.0	4.3	93.6	2.2

注: 添加水平 20 mg/kg 的添加样品稀释 10 倍进样。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 分析方法的线性关系、准确度和精密度

以嘧菌酯标准溶液浓度为自变量  $X$ , 以峰面积为应变变量  $Y$  回归拟合, 结果表明(见表 2)嘧菌酯溶剂标和 4 种基质标在 0.001~2 mg/L 范围内均具有良好的线性关系( $r^2 \geq 0.99$ )。添加回收结果见表 3, 在 0.01~20 mg/kg 添加水平内, 嘧菌酯在 4 种蔬菜中的平均回收率为 73.5%~109.7%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.5%~8.9%。表明所建立方法的准确性和重现性均能满足农药残留分析要求。方法的检出限(limits of detection, LOD)以标准曲线的最低质量浓度表示, 为 0.001 mg/L, 嘧菌酯在 4 种蔬菜中的最低检测浓度(limits of quantification, LOQ)以添加回收试验中实际最小添加浓度表示, 均为 0.01 mg/kg。

#### 3.2 基质效应

液相色谱-串联质谱技术(liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)灵敏度高, 抗干扰能力强, 已被广泛用于农药残留检测中。但由于食品样品基质比较复杂, 基质中的非挥发性组分与待测物质, 在雾滴表面离子化的过程中产生竞争, 影响电喷雾接口处的离子化效率, 可能会增强或抑制被分析物离子的形成效能, 产生基质增强或抑制效应, 成为影响方法灵敏度和准确度的关键因素<sup>[16,17]</sup>。基质效应可影响检出限 LOD、定量限 LOQ、线性、准确度和精密度, 对后 3 者的影响在不使用同位素内标时将更明显<sup>[18,19]</sup>。因此在 LC-MS/MS 分析中必须考虑基质效应<sup>[20,21]</sup>。

目前有研究采用溶剂标准曲线和空白基质匹配标准曲线的斜率比值来计算基质效应<sup>[22]</sup>。这种计算方式虽然能得到整体的基质效应, 但是忽略了标准溶液浓度对基质效应的影响。因此本研究采用每个点单独计算的方式比较了不同浓度水平下不同基质对目标化合物中存在的基质效应<sup>[23]</sup>。

公式如: Matrix effect(ME)=(A-B)/B×100%

A: 基质匹配标准样液的响应; B: 等浓度标准样液的响应。

结果(如图 1)表明: 茄子的基质增强了仪器的响应值表现为正效应, 且随着嘧菌酯浓度的升高先增大后减弱; 苦瓜的基质效应较为复杂, 在低浓度时为正效应, 在高浓度时为负效应; 葱的基质效应为正效应, 随着嘧菌酯浓度升高这种影响反而降低; 蕹菜基质降低了仪器的响应值表现为负效应, 与嘧菌酯浓度无相关性。在 0.001 mg/L 浓度下基质效应由强到弱依次为: 苦瓜>葱>蕹菜>茄子; 在 2 mg/L 浓度下基质效应由强到弱依次为: 蕹菜>苦瓜>茄子>葱。即基质种类和嘧菌酯浓度均会影响基质效应强度。为保证方法的通用性和适用性, 本研究通过基质匹配标准样液校正消除基质效应影响。

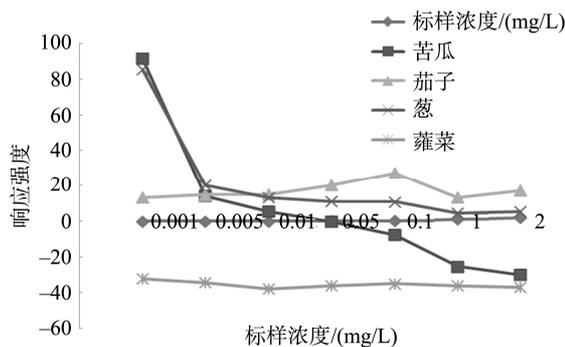


图 1 嘧菌酯在 4 种小作物中的基质效应

Fig.1 Matrix effect of azoxystrobin in four kinds of minor crops

#### 3.3 嘧菌酯在茄子等 4 种小作物中的消解动态

嘧菌酯在茄子等 4 种小作物中的消解动态结果见表 4 和图 2。嘧菌酯在茄子、苦瓜、葱和蕹菜中的原始沉积量分别为 0.226、1.436、15.20 和 15.62 mg/kg。葱和蕹菜可食部位的比表面积大于茄子和苦瓜, 导致了嘧菌酯在葱和蕹菜上的原始沉积量大于茄子和苦瓜。嘧菌酯在茄子、苦瓜、葱和蕹菜中的消解动态均符合一级反应动力学方程, 半衰期分别为 3.9、2.7、4.6 和 2.5 d。施药后 14 d 嘧菌酯在茄子、苦瓜、葱和蕹菜中的残留量分别为 0.020、<0.01、0.711 和 0.069 mg/kg, 降解率分别为 91.1%、99.6%、95.3%

和 99.6%。即啞菌酯在茄子等 4 种蔬菜中均属于易降解农药( $t_{1/2} < 30$  d), 且呈现出开始消解速率较快, 随着时间的延长, 消解速率逐渐变慢, 最后趋于平缓。该结果与相关报道接近: 啞菌酯在辣椒中半衰期为 5.2~13.1 d<sup>[7]</sup>, 在黄瓜中半衰期为 2.8 d<sup>[24]</sup>, 在人参中半衰期为 4.92~9.12 d<sup>[8]</sup>。

### 3.4 啞菌酯在茄子等 4 种蔬菜中的最终残留

最终残留试验结果(表 5)表明: 总体上啞菌酯在 4 种小作物上残留量的大小顺序为葱>蕹菜>苦瓜>茄子; 啞菌酯残留量随施药浓度、施药次数的增加而增加, 随采收间隔时间的延长而减少。距最后一次施药后 10 d 啞菌酯在茄子中的残留量最大值为<0.01~0.015 mg/kg, 在苦瓜中的残留量最大值为<0.01~0.018 mg/kg; 距最后一次施药后 14 d

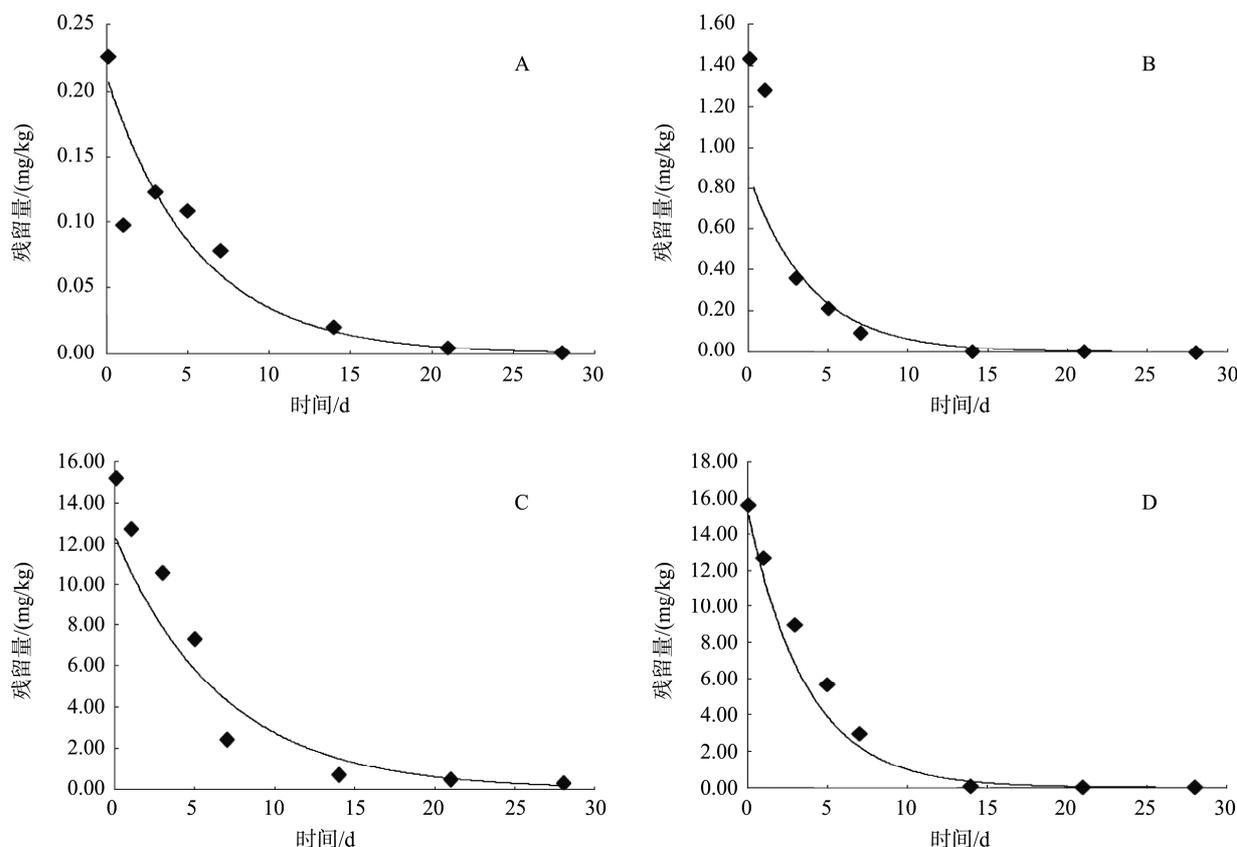
啞菌酯在葱中的残留量最大值为 0.094~1.43 mg/kg, 在蕹菜中的残留量最大值为 0.261~0.450 mg/kg。

### 3.5 膳食风险评估

根据 FAO/WHO 农药残留联席会议(joint meeting of pesticide residues, JMPR)评估报告数据和我国《食品中农药最大残留限量》<sup>[25]</sup>中规定啞菌酯的 ADI 值为 0.2 mg/kg bw。按照我国人均体重 63 kg<sup>[26]</sup>, 参照《中国居民膳食指南》我国人均膳食结构中 0.1837 kg 浅色蔬菜(苦瓜和茄子)和深色蔬菜(葱和蕹菜)0.0915 kg, 从保守的角度, 采用距末次施药间隔的残留最大值来进行膳食风险评估。计算出风险商值(RQ, 如表 6)为 0.0002~0.0959, 均小于 1, 说明茄子等 4 种蔬菜中的啞菌酯残留膳食风险是可以接受的。

表 4 啞菌酯在 4 种小作物上的消解动力学参数  
Table 4 Dissipation kinetic parameters of azoxystrobin in four kinds of minor crops

基质类型	原始沉积量/(mg/kg)	降解方程	相关系数( $r^2$ )	半衰期/d
茄子	0.226	$Y=0.2105e^{-0.180X}$	0.9777	3.9
苦瓜	1.436	$Y=0.8722e^{-0.261X}$	0.9331	2.7
葱	15.20	$Y=12.396e^{-0.151X}$	0.9225	4.6
蕹菜	15.62	$Y=15.402e^{-0.274X}$	0.9368	2.5



注: A: 啞菌酯在茄子上的消解曲线; B: 啞菌酯在苦瓜上的消解曲线; C: 啞菌酯在葱上的消解曲线; D: 啞菌酯在蕹菜上的消解曲线。

图 2 啞菌酯的消解曲线

Fig.2 Dissipation curves of azoxystrobin

表 5 啞菌酯在 4 种作物上的最终残留  
Table 5 Final residues of azoxystrobin in 4 kinds of minor crops

作物	施药剂量/(g.a.i./ha)	施药次数/次	采收间隔期/d	残留最大值/(mg/kg)	
茄子	270	3	5/7/10	0.032/0.024/0.010	
		4	5/7/10	0.055/0.024/0.011	
	405	3	5/7/10	0.056/0.036/<0.01	
		4	5/7/10	0.121/0.094/0.015	
苦瓜	270	3	5/7/10	0.017/0.015/<0.01	
		4	5/7/10	0.066/0.033/<0.01	
	405	3	5/7/10	0.065/0.010/0.012	
		4	5/7/10	0.154/0.028/0.018	
	葱	270	2	5/7/14	1.52/1.000/0.094
			3	5/7/14	2.53/0.892/0.144
405		2	5/7/14	2.73/1.83/0.734	
		3	5/7/14	4.33/1.63/1.43	
蕹菜	270	2	5/7/14	3.33/0.674/0.261	
		3	5/7/14	5.05/0.697/0.449	
	405	2	5/7/14	10.9/5.09/0.444	
		3	5/7/14	13.2/5.77/0.450	

表 6 啞菌酯在 4 种作物上的膳食风险  
Table 6 Dietary risk assessment of azoxystrobin in 4 kinds of minor crops

作物	采收间隔期/d	残留最大值/(mg/kg)	风险商
茄子	5/7/10	0.121/0.094/0.015	0.0018/0.0014/0.0002
苦瓜	5/7/10	0.154/0.033/0.018	0.0022/0.0005/0.0003
葱	5/7/14	4.33/1.83/1.43	0.0314/0.0133/0.0104
蕹菜	5/7/14	13.2/5.77/0.450	0.0959/0.0419/0.0033

#### 4 结论与讨论

本研究建立了啞菌酯在茄子、苦瓜、葱和蕹菜中的 QuEChERS 结合液质联用的分析方法。在 0.01~20 mg/kg 添加水平内平均回收率为 73.5%~109.7%，RSD 为 1.6%~8.9%，方法的检出限(LOD)为 0.001 mg/L，最低检测浓度(LOQ)为 0.01 mg/kg。该方法简便快速、定量准确，回收率及精密度均符合我国农药残留试验准则相关要求。结果表明啞菌酯在茄子、苦瓜、葱和蕹菜中的半衰期分别为 3.9、2.7、6.9 和 2.5 d，且 14 d 的降解率均大于 90%，即降解时间较快，属于易降解农药。通过 2 种不同剂量喷施啞菌酯，连续多次施药 10 d 后啞菌酯在茄子和苦瓜中的残留量最大值分别为 0.015 mg/kg 和 0.018 mg/kg；药后 14 d 啞菌酯在葱和蕹菜中的残留量最大值分别为 1.43 mg/kg 和 0.450 mg/kg。残留结果表明，啞菌酯残留量随施药浓度、施药次数的增加而增加，随采收间隔时间的延长而减少。这将为今后高效、安全、合理地使用啞菌酯防治蔬菜病害提供一定的参考价值。同时其膳食风险商也低于 1，证明使用 25%啞菌酯水分散剂防治蔬菜病害风险较小，相对安全。但由于本研究仅进行了一地的规范残留试验，因此

所得评估结果还较为初级，尚需结合更多试验点的残留数据，以使得风险评估结果更完善、合理。

#### 参考文献

- [1] 赵风年, 郑鹭飞, 余永新, 等. 分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定典型大宗作物中 6 种农药残留[J]. 食品科学, 2017, 38(20): 204-209. Zhao FN, Zheng LF, She YX, *et al.* Determination of six pesticide residues in classic minor crops by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with dispersive solid phase extraction [J]. Food Sci, 2017, 38(20): 204-209.
- [2] 张红, 陈子雷, 王文正, 等. 小作物中农药残留限量标准制定的研究[J]. 农产品质量与安全, 2012, (2): 34-37. Zhang H, Chen ZL, Wang WZ, *et al.* Study on the establishment of pesticide residue limit standard in minor crops [J]. Qual Saf Agro-Prod, 2012, (2): 34-37.
- [3] 杨峻, 陈立萍, 王晓军, 等. 小作物用药不容忽视[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(8): 13-17. Yang J, Chen LP, Wang XJ, *et al.* No ignorance for pesticide application in minor crops [J]. Pestic Sci Admin, 2018, 39(8): 13-17.
- [4] 中国农药信息网. 农药登记数据 [DB/OL]. [2019-02-25]. <http://www.icama.org.cn/hysj/index.jhtml> National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. National data [DB/OL]. [2019-02-25]. <http://www.icama.org.cn/hysj/index.jhtml>
- [5] 陈勇达, 钱训, 郑振山, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定黄瓜中啞

- 菌酯残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(10): 2955-2960.
- Chen YD, Qian X, Zheng ZS, *et al.* Determination of azoxystrobin residue in cucumber by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Saf Qual*, 2019, 10(10): 2955-2960.
- [6] 范朝辉, 王利超, 高永民, 等. 一种制备啞菌酯及其中间体的高效催化剂[J]. 农药, 2019, 58(7): 483-486.
- Fan ZH, Wang LC, Gao YM, *et al.* An efficient catalyst for the synthesis of azoxystrobin and its intermediate [J]. *Agrochemicals*, 2019, 58(7): 483-486.
- [7] 郭紫兰, 陈武瑛, 张德咏, 等. 啞菌酯在辣椒和土壤中的残留检测方法及其消解规律[J]. 农药, 2017, 56(4): 273-275.
- Guo ZL, Chen WY, Zhang DY, *et al.* Residual determination and degradation regularity of azoxystrobin in pepper and soil [J]. *Agrochemicals*, 2017, 56(4): 273-275.
- [8] Wang C, Wang Y, Wang R, *et al.* Dissipation kinetics, residues and risk assessment of propiconazole and azoxystrobin in ginseng and soil [J]. *Int J Environ Anal Ch*, 2017, 97(1): 1-13.
- [9] 王素琴, 沈莹华, 于福利. 苯醚甲环唑和啞菌酯在石榴中的残留行为与合理使用评价[J]. 现代农药, 2017, (6): 41-44, 55.
- Wang SQ, Shen YH, Yu FL, *et al.* Residue dynamics and reasonable use of difenoconazole and azoxystrobin in pomegranate [J]. *Mod Agrochem*, 2017, (6): 41-44, 55.
- [10] 吴绪金, 李通, 马婧玮, 等. 啞菌酯施药措施与最终残留量间的相关性分析及其膳食摄入风险评估[J]. 南方农业学报, 2017, 48(5): 785-792
- Wu XJ, Li T, Ma JW, *et al.* Relation between application measures and residues of azoxystrobin and risk for dietary assessment for dietary residue intake [J]. *South J Agric*, 2017, 48(5): 785-792.
- [11] 吴加伦, 王怀昌, 武秀婷, 等. 啞菌酯在人参和西洋参中的残留监测及其膳食风险评估[J]. 农药学报, 2012, 14(1): 67-73.
- Wu JL, Wang HC, Wu XT, *et al.* Determination of azoxystrobin residue in *Panax ginseng* and *Panax quinquefolium* and dietary intake risk assessment [J]. *J Pest*, 2012, 14(1): 67-73.
- [12] Yu W, Luo X, Qin X, *et al.* Simultaneous determination and risk assessment of metalaxyl and azoxystrobin in potato by liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. *Environ Monit Assess*, 2018, 190(6): 335.
- [13] NY / T 788-2004 农药残留试验准[S].
- NY / T 788-2004 Guideline on pesticide residue trials [S].
- [14] 中国农业科学院农业产品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.
- [15] Liu CY, Lu DH, Wang YC, *et al.* Residue and risk assessment of pyridaben in cabbage [J]. *Food Chem*, 2014, 149: 233-236.
- [16] 陈丹丹, 简龙海, 茹歌, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定食品中5种罂粟壳生物碱基质效应[J]. 中国食品卫生杂志, 2019, (2): 111-115.
- Chen DD, Jian LH, Ru G, *et al.* Matrix effects in the analysis of five poppy husk alkaloids in food by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2019, (2): 111-115.
- [17] Taylor PJ. Matrix Effects: The achilles heel of quantitative high-performance liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry [J]. *Clin Biochem*, 2005, 38(4): 328-334.
- [18] 向平, 沈敏, 卓先义. 液相色谱-质谱分析中的基质效应[J]. 分析测试学报, 2009, (6): 753-756.
- Xiang P, Shen M, Zhuo XY. Matrix effects in liquid chromatographic-mass spectrometric analysis [J]. *J Instrum Anal*, 2009, (6): 753-756.
- [19] 丁葵英, 许文娟, 郭礼强, 等. 液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中烟碱类化合物的基质效应研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, (10): 2949-2954.
- Ding KY, Xu WJ, Guo LQ, *et al.* Matrix effects of neonicotinoid pesticides in vegetables with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, (10): 2949-2954.
- [20] Lara-Ortega FJ, José RM, Brandt S, *et al.* Use of dielectric barrier discharge ionization to minimize matrix effects and expand coverage in pesticide residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2018, 1020: 76-85.
- [21] 邱世婷, 蒲凤琳, 侯雪, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定9种绿叶类蔬菜中36种农药多残留的基质效应[J]. 农药学报, 2018, (5): 661-667.
- Qiu ST, Pu FL, Hou X, *et al.* Matrix effects in the analysis of 36 pesticides residues in nine kinds of green leafy vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Pest*, 2018, (5): 661-667.
- [22] Dong W, Sun B, Sun J, *et al.* Matrix effects in detection of phthalate esters from wheat by a modified QuEChERS method with GC/MS [J]. *Food Anal Method*, 2017, 10(9): 3166-3180.
- [23] 王惠宇, 宋善军, 邵明武, 等. 多种色谱质谱联用技术测定沉积物中的十溴二苯醚[J]. 环境化学, 2019, 38(10): 2203-2211.
- Wang HY, Song SJ, Shao MW, *et al.* Determination of decabromodiphenyl ether in sediment using chromatography-mass spectrometry methods [J]. *Environ Chem*, 2019, 38(10): 2203-2211.
- [24] 石亚中, 段劲生, 孙明娜, 等. 啞菌酯在黄瓜和土壤中残留降解动态研究[J]. 应用化工, 2012, (11): 48-51, 54.
- Shi YZ, Duan JS, Sun MN, *et al.* Degradation of azoxystrobin residue in cucumber and soil [J]. *Chin J Appl Chem*, 2012, (11): 48-51, 54.
- [25] GB 2763-2016 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].
- GB 2763-2016 National food safety standard-Maximum residue limits of pesticides in food [S].
- [26] 戈文学, 杨宝东, 张志勇, 等. 噻虫嗪在苹果上的残留消解动态及膳食风险评估[J]. 农药, 2015, 54(2): 115-118.
- Ge WX, Yang BD, Zhang ZY, *et al.* Degradation dynamics and dietary risk assessment of thiamethoxam in apple [J]. *Agrochemicals*, 2015, 54(2): 115-118.

(责任编辑: 于梦娇)

## 作者简介



陈武瑛, 助理研究员, 主要研究方向为农药残留分析研究。  
E-mail: chenwuying333@126.com

刘勇, 研究员, 主要研究方向为植物病毒和农药残留分析。  
E-mail: haoasliu@163.com