

吡唑醚菌酯在杨桃中残留检测及膳食风险评估

蔡光辉^{1,2}, 李萌¹, 吴绪金¹, 秦曙³, 马欢¹, 马婧玮¹, 汪红¹,
周娟¹, 李通¹, 安莉^{1*}

(1. 河南省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 郑州 450002;
2. 河南科技学院资源与环境学院, 新乡 453000; 3. 山西功能农产品检验检测中心, 太原 030031)

摘要: 目的 建立吡唑醚菌酯在杨桃中的残留检测方法, 并对吡唑醚菌酯慢性摄入风险进行评估。**方法** 样品经乙腈提取, C₁₈和PSA净化, 超高效液相色谱串联-质谱法检测, 外标法定量。**结果** 在不同添加水平下, 杨桃中吡唑醚菌酯的平均回收率为73%~105%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为4.2%~7.5%, 最小检出量为 1×10^{-9} mg, 最低检测浓度为0.01 mg/kg。吡唑醚菌酯在杨桃中的消解符合一级动力学方程, 半衰期为5.7~5.8 d。按本试验设计进行施药, 不同采收间隔期杨桃中吡唑醚菌酯的残留量均<2.56 mg/kg。**结论** 我国并未制定吡唑醚菌酯在杨桃上的最大残留量, 通过模拟分析可以得出吡唑醚菌酯的普通人群国家估计每日摄入量(national estimated daily intake, NEDI)是1.2 mg, 占日允许摄入量的63.3%左右, 认为对一般人群健康不会产生不可接受的风险。

关键词: 吡唑醚菌酯; 杨桃; 残留; 膳食风险

Residual determination of pyraclostrobin in carambola and its dietary risk assessment

CAI Guang-Hui^{1,2}, LI Meng¹, WU Xu-Jin¹, QIN Shu³, MA Huan¹, MA Jing-Wei¹,
WANG Hong¹, ZHOU Juan¹, LI Tong¹, AN Li^{1*}

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-Products, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China; 2. School of Resources and Environment, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453000, China; 3. Institute for Agro-product Quality, Safety and Testing Technology, Taiyuan 030031, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of pyraclostrobin in carambola and to evaluate the risk of chronic ingestion in pyraclostrobin. **Methods** The samples were extracted with acetonitrile, purified by C₁₈ and PSA, and detected by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with external standard method for quantification. **Results** Under different addition levels, the average recoveries of pyraclostrobin in carambola was 73%~105%, the relative standard deviations were 4.2%~7.5%, the minimum detectable amount was 1×10^{-9} mg, and the minimum detected concentration was 0.01 mg/kg. The digestion of pyraclostrobin in carambola conformed to the first-order kinetic equation, and the half-life was 5.7~5.8 d. When the pesticide was applied according to the design of this experiment, the residual amount of pyraclostrobin in carambola at different harvest intervals was <2.56 mg/kg. **Conclusion** China has not established the maximum residue of

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(182300410080)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Henan Province (182300410080)

*通信作者: 安莉, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与营养品质。E-mail: cpulian@126.com

*Corresponding author: AN Li, Ph.D, Assistant Professor, Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products, Henan Academy of Agricultural Sciences, No.116, Huayuan Road, Jinshui District, Zhengzhou 450002, China. E-mail: cpulian@126.com

pyraclostrobin in carambola. Through simulation analysis, it can be concluded that the national estimated daily intake (NEDI) of the general population in pyraclostrobin is 1.2 mg, accounting for about 63.3% of the allowable daily intake, which means that it will not pose unacceptable risks to the health of the general population.

KEY WORDS: pyraclostrobin; carambola; residual; dietary risk

0 引言

吡唑醚菌酯(pyraclostrobin)化学名称为 N-[2-[1-(4-氯苯基)吡唑-3-基氧甲基]苯基](N-甲氧基)氨基甲酸甲酯,是巴斯夫研制的一种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,通过阻止细胞色素 b 和 c1 间的电子传递,抑制线粒体呼吸,使受体细胞不能生产和供应细胞正常代谢所需的能量,导致细胞死亡^[1]。该药具有抗菌谱广、低毒、高效等优点,用于多种作物的真菌病害防治。据中国农药信息网中农药登记数据(<http://www.chinapesticide.org.cn>)搜索结果显示,目前吡唑醚菌酯在香蕉、玉米、花生等 56 种作物上获得了登记,主要用于防治霜霉病、疫病、锈病、白粉病、疮痂病、褐斑病等。吡唑醚菌酯不仅可用作杀菌剂,还可调节植物生长、改善作物生理功能、增强作物抗逆性^[2]。

目前,国内外关于吡唑醚菌酯的报道主要包括合成工艺^[3]、病害防效^[4-7]、病原菌敏感性测定^[8-10]、对模式生物的毒力检测和毒性机制^[11-12]、残留检测及膳食风险评估^[13-14]。吡唑醚菌酯残留分析方法报道较多: 闫晓阳等^[15]报道了吡唑醚菌酯在烟草和土壤中的乙腈提取,固相萃取柱净化,高效液相色谱搭配二极管阵列检测器的残留检测方法。吴迪等^[16]报道了吡唑醚菌酯在花生样本中乙腈提取, SPE-NH₂ 柱净化, 高效液相色谱搭配紫外检测器测定的残留检测方法。LI 等^[17]报道了乙腈提取, 炭黑(graphitized carbon black, GBC)、N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、硅酸镁(florsil)和氧化铝(alumina)净化,液相色谱仪和紫外检测器检测苹果树皮中吡唑醚菌酯的检测方法。姚瑛等^[18]报道了吡唑醚菌酯经乙腈提取, RTX-1 分离柱净化, 气相色谱仪搭配离子检测器的检测方

法。吴洁珊等^[19]报道了柑橘中吡唑醚菌酯经乙腈提取,固相萃取柱净化,气相色谱-电子捕获检测器的检测方法。杨茜茹等^[20]建立了 SPE-Carb/NH₂ 固相萃取柱净化检测小麦环境中吡唑醚菌酯残留的检测方法。液相色谱-串联质谱的检测方法因其灵敏度高且速度快等优点在吡唑醚菌酯的残留检测方面应用广泛^[21-23],前处理方法较传统的固相萃取等净化方法也在不断发展,如乐渊等^[24]报道的吡唑醚菌酯在香蕉样本中的超高效液相色谱-串联质谱(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)残留检测方法,样本经新型净化材料多壁碳纳米管滤过型净化后检测,平均回收率在 74.7%~102% 之间,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.1%~8.2%。SUSHOVAN 等^[25]报道了菠萝中吡唑醚菌酯的检测方法,样本经乙酸乙酯提取,固相萃取净化,气相色谱-串联质谱的检测方法。新的检测方法如光化学荧光传感器等^[26]也有报道。

国内外关于吡唑醚菌酯在香蕉、葡萄、柑橘等水果中的残留检测方法虽然已有报道,但杨桃中吡唑醚菌酯残留检测方法、残留安全性评价及残留膳食摄入评估却鲜有报道。本试验建立了杨桃中吡唑醚菌酯的超高效液相色谱-串联质谱的残留检测方法,并对吡唑醚菌酯的慢性膳食摄入风险进行评估,为制定吡唑醚菌酯在杨桃中的合理使用准则和最大残留限量提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 田间试验信息

田间试验时间为 2018 年,地点分别为广东省肇庆市、广西壮族自治区南宁市、海南省儋州市、云南省玉溪市、福建省漳州市和广东省湛江市,田间试验点具体信息见表 1。

表 1 田间试验点信息
Table 1 Field test site information

试验地点	土壤类型	土壤 pH	土壤有机质含量/(g/kg)	年平均气温/°C	年平均降水量/mm	杨桃品种
广东(肇庆)	砖红壤土	7.1	19.0	21.2	1650	东莞甜杨桃
广西	壤土	6.3	17.0	21.6	1304	台湾红杨桃
海南	黏土	4.8	24.5	高于 20	1815	马来西亚 2 号
云南	黏土	6.0	20.0	19.8	893	红种甜杨桃
福建	黏土	6.6	18.8	21	1350	台湾软枝杨桃
广东(湛江)	黏土	5.4	19.5	23.2	1600	红杨桃

1.2 材料与试剂

甲酸(色谱纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 吡唑醚菌酯标准品(99.0%, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司); 乙腈(色谱纯, 默克股份两合公司); PSA、C₁₈ 吸附剂(天津博纳艾杰尔科技有限公司); 氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.3 仪器与设备

LC-30AD 超高效液相色谱仪、LCMS-8050 质谱仪(日本岛津仪器公司); Robot-coupe R10 R10 型食品切碎搅拌机(法国乐伯特公司); VX-III 型多管涡旋振荡器(北京踏锦科技有限公司); KQ-5200 型超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司); L-550 型离心机(上海巴玖实业有限公司); 电子天平(精度为 0.0001 g, 德国赛多利斯公司); 0.1~100 μL 各种型号精密移液枪(德国艾本德公司)。

1.4 田间试验

1.4.1 小区设定和采样方式

按照 NY/T 788—2004《农药残留试验准则》的规定设 5 个处理, 每个处理共设 3 个重复, 每个重复小区面积为 30 m², 另设清水对照小区。用随机的方法在杨桃树的不同方向及上、中、下等不同部位采集 12 个以上(不少于 2 kg)生长正常、无病害、成熟的杨桃果实。田间采集的杨桃样本去除果柄, 切成 2 cm 大小的块状, 充分混匀, 四分法缩分, 分取 150 g 样品 2 份, 分别装入样品容器中, 低温(-20 °C)保存。

1.4.2 消解动态和最终残留试验

消解动态试验于广西壮族自治区南宁市西乡塘区和云南省玉溪市元江东峨镇 2 地进行, 按 500 mg/kg 用药量于杨桃成长到成熟个体大小一半时兑水均匀喷雾 1 次, 于施药后 2 h、1、2、3、5、7、10、14、21、28、35 和 45 d 进行样品的采样, 具体的采集方法参照上文 1.4.1 部分。

最终残留试验设 250 和 375 mg/kg 2 个施药剂量, 均施药 3 次和 4 次, 末次施药后间隔 7、14、21 d 分别采集杨桃样本, 具体的采集方法参照上文 1.4.1 部分。

1.5 残留检测方法

1.5.1 样品前处理

准确称取 10.00 g(精确值 0.01 g)样品于 100 mL 聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)离心管中, 加入 20 mL 乙腈, 10 mL 水, 5 g 氯化钠, 涡旋振荡提取 10 min, 4000 r/min 离心 5 min, 取 2 mL 上清液装入含有 0.03 g C₁₈ 和 0.02 g PSA 的 2 mL 离心管中, 涡旋 1 min, 2000 r/min 离心 2 min, 经 0.22 μm 滤膜过滤后, 超高效液相色谱-串联质谱仪(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)检测。

1.5.2 仪器条件

液相色谱柱: Agilent Poroshell 120 SB-C₁₈ 色谱柱

(3.0 mm×100 mm, 2.7 μm); 柱温: 30 °C; 进样量: 10 μL; 流速: 0.4 mL/min; 流动相: 0.1%甲酸水溶液-乙腈(20:80, V:V); 电离方式: ESI+; 毛细管电压: 4.0 KV; 离子源温度: 350 °C; 检测方式: 多重反应监测(multiple response monitoring, MRM), 具体见表 2。

表 2 MRM 模式下吡唑醚菌酯的监测离子和碰撞电压
Table 2 Monitoring ions and collision voltages of pyrazclostrobil under MRM mode

农药	保留时间 /min	定性离子对 (m/z)	定量离子对 (m/z)	碰撞能 /eV
吡唑醚菌酯	2.37	387.9/163.05	387.9/163.05	25
		387.9/194.25		15

1.6 膳食风险评估

长期膳食摄入评估模型根据描述统计学参数[例如, 残留中值(supervised trials median residue, STMR)]与毒理学参考值[例如, 每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)]进行比较, 从而判定农药的膳食暴露风险水平和可接受程度^[27]。根据我国居民膳食消费量, 估算农药的每日摄入量最大量(national estimated daily intake, NEDI), 根据规范残留试验中值或最大残留限量计算某种农药国家估算每日摄入量。通过国家估算每日摄入量最大量和每日允许摄入量计算估计慢性风险商(risk quotient, RQ)来进行该药的膳食风险评估, 计算公式见参考文献^[28-29]。

2 结果与分析

2.1 方法确认

参照上文 1.5.2 的仪器条件, 在 0.0050~0.20 mg/L 浓度梯度范围内, 以质量浓度(mg/L)为横坐标, 以峰面积(A)为纵坐标, 各化合物的进样浓度(横坐标)与对应峰面积(纵坐标)呈良好的线性关系, 标准曲线 $Y=41142532.25X+466553.62$, $r^2=0.9985$ 。本研究中吡唑醚菌酯在杨桃中的检出限(limit of detection, LOD)为 1×10^{-9} mg, 定量限(limit of quantitation, LOQ)为 0.01 mg/kg。在杨桃空白样本中按照上述前处理方法和仪器条件进行添加回收试验, 结果见表 3。在 0.01、0.1、5 mg/kg 3 个添加水平下, 杨桃中吡唑醚菌酯的平均回收率为 73%~105%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 4.2%~7.5%, 符合国家规定的农作物中农药残留标准要求。

2.2 吡唑醚菌酯在杨桃中的残留消解行为

2018 年在广西壮族自治区南宁市西乡塘区和云南省玉溪市元江东峨镇 2 地所进行的残留消解动态试验, 不同采收期吡唑醚菌酯的残留动态详情见表 4。2 地吡唑醚菌酯在杨桃中的残留消解动态符合一级动力学方程式, 广西南宁和云南玉溪的吡唑醚菌酯原始沉积量分别是 0.71 和

1.99 mg/kg, 消解半衰期分别是 5.7 和 5.8 d。

2.3 吡唑醚菌酯在杨桃中的最终残留水平

2018 年 6 地不同施药剂量、施药间隔和采收间隔期最终残留量检测结果见表 5。吡唑醚菌酯在杨桃中的最终残留量如下: 采收间隔期 7 d 时, 以低剂量和高剂量施药 3 次平均残留量分别是 0.05~1.82 mg/kg 和 0.03~2.35 mg/kg, 施药 4 次平均残留量分别是 0.04~2.10 mg/kg 和 0.05~2.51 mg/kg; 采收间隔期 14 d 时, 以低剂量和高剂量施

药 3 次平均残留量分别是 0.09~1.42 mg/kg 和 0.04~1.84 mg/kg, 施药 4 次平均残留量分别是 0.02~1.40 mg/kg 和 0.04~2.12 mg/kg; 采收间隔期 21 d 时, 以低剂量和高剂量施药 3 次平均残留量分别是 0.03~0.94 mg/kg 和 0.01~1.88 mg/kg, 施药 4 次平均残留量分别是 0.02~1.35 mg/kg 和 0.03~1.70 mg/kg。不同基质、施药剂量、施药次数和采样间吡唑醚菌酯残留量对比见表 6, 残留中值和残留最大值见表 7。

表 3 杨桃中吡唑醚菌酯的添加回收率试验结果($n=3$)
Table 3 Recoveries of pyraclostrobin in carambola ($n=3$)

添加浓度/(mg/kg)	回收率/%						相对标准偏差/%
	1	2	3	4	5	平均值	
0.01	72	77	77	71	71	73	4.3
0.1	97	108	106	103	106	104	4.2
5	100	96	117	106	104	105	7.5

表 4 2018 年吡唑醚菌酯在杨桃中的残留消解一级动力学方程式及参数
Table 4 First order kinetic equation and parameters of residual digestion of pyraclostrobin in carambola in 2018

地点	原始沉积量/(mg/kg)	消解半衰期/d	一级动力学方程式	相关系数(r^2)
广西南宁	0.71	5.7	$C_t=0.6983e^{-0.122t}$	0.9372
云南玉溪	1.99	5.8	$C_t=0.6983e^{-0.122t}$	0.9194

表 5 杨桃中吡唑醚菌酯最终残留测定结果($n=3$)
Table 5 Final residue determination results of pyraclostrobin in carambola ($n=3$)

试验地点	施药剂量/(mg/kg)	施药次数	采收间隔期/d	平均残留量/(mg/kg)
广东(肇庆)	250	3	7	0.94
			14	0.43
			21	0.23
		4	7	0.61
			14	0.18
			21	0.14
	375	3	7	0.33
			14	0.19
			21	0.11
		4	7	0.55
			14	0.17
			21	0.15

表 5(续)

试验地点	施药剂量/(mg/kg)	施药次数	采收间隔期/d	平均残留量/(mg/kg)
广西	250	3	7	0.51
			14	1.20
			21	0.81
		4	7	0.59
			14	1.38
			21	0.80
	375	3	7	0.99
			14	1.41
			21	1.22
		4	7	1.06
			14	1.50
			21	1.15
海南	250	3	7	0.12
			14	0.09
			21	0.06
		4	7	0.14
			14	0.04
			21	0.06
	375	3	7	0.03
			14	0.05
			21	0.04
		4	7	0.06
			14	0.04
			21	0.03
云南	250	3	7	0.05
			14	0.17
			21	0.03
		4	7	0.10
			14	0.07
			21	0.02
	375	3	7	0.12
			14	0.04
			21	0.05
		4	7	0.16
			14	0.04
			21	0.08

表 5(续)

试验地点	施药剂量/(mg/kg)	施药次数	采收间隔期/d	平均残留量/(mg/kg)
福建省	250	3	7	0.07
			14	0.09
			21	0.07
		4	7	0.04
			14	0.02
			21	0.02
	375	3	7	0.14
			14	0.04
			21	0.01
		4	7	0.05
			14	0.03
			21	0.03
广东(湛江)	250	3	7	1.82
			14	1.42
			21	0.94
		4	7	2.10
			14	1.40
			21	1.35
	375	3	7	2.35
			14	1.84
			21	1.88
		4	7	2.51
			14	2.12
			21	1.70

表 6 不同施药剂量、施药次数和采样间隔吡唑醚菌酯残留量对比
Table 6 Comparison of pyraclostrobin residues in different dosages, application times and sampling intervals

采样时间/d	施药剂量/(mg/kg)			
	250		375	
	施药 3 次	施药 4 次	施药 3 次	施药 4 次
7	0.450	0.505	0.660	0.732
14	0.567	0.515	0.595	0.650
21	0.357	0.398	0.553	0.522

表 7 不同采收间隔期吡唑醚菌酯的残留中值和最大残留量
Table 7 STMR and maximum residues of pyraclostrobins in different interval period of harvest

采收间隔期/d	残留中值/(mg/kg)	残留最大值/(mg/kg)
7	0.162	2.56
14	0.160	2.26
21	0.092	1.98

2.4 长期膳食风险评估

目前, 吡唑醚菌酯已在 50 多种作物上获得登记, 我国和国际食品法典委员会均未制定吡唑醚菌酯的最大残留限量。我国普通居民的体重以 63 kg 计算, 通过表 8 的膳食风险评估模型, 并根据上文 1.5 部分的方法计算出吡唑醚菌酯普通人群每日平均摄入量是 1.2 mg, 占日允许摄入量的 63.3%。

3 讨论与结论

本试验中, 吡唑醚菌酯在广西和云南的残留消解动态较为相似, 半衰期分别为 5.7 和 5.8 d, 参考相关的亚热带水果半衰期研究进展, 吡唑醚菌酯在杨梅^[30]和葡萄^[31]中的半衰期为 6.6~11.8 d 和 14.1~24.9 d, 吡唑醚菌酯在杨桃中消解速率较杨梅和葡萄快。

最终残留试验表明: 除广西南宁试验区杨桃中吡唑醚菌酯的残留量在相同施药剂量随着采收间隔期的增加呈

现出先增加后减少的情况, 其余进行试验的 5 地吡唑醚菌酯的残留均随着采收间隔期的增加而减少; 各地在相同的施药剂量和采收间隔期最终残留量差异大。

影响农产品农药残留的因素主要包括农药本身的理化性质、环境因素和农产品的特性。本研究中, 6 地的气候和土地的质地差异较大, 推测不同地区气候因素的差异对于吡唑醚菌酯降解可能存在影响; 此外, 6 地杨桃品种不同, 其植物酶系的差异可能也会造成农药降解速率的差异^[32]。推测气候因素和自身品种的差异共同影响了吡唑醚菌酯在不同地区终残量, 导致了各地区终残量的差异。有研究显示温度对吡唑醚菌酯的水解影响较大, 在 25 °C 时水解速率最快, 水解半衰期为 8.5 d^[33], 本试验的研究对象杨桃在我国的主产地都是一些年均气温较高, 年降水量较为丰沛的地区(详情见表 1), 吡唑醚菌酯可能受到环境影响, 半衰期较杨梅、葡萄中的半衰期短。

表 8 中国普通人群吡唑醚菌酯慢性膳食摄入风险评估
Table 8 Chronic dietary intake risk assessment of pyraclostrobin in accordance with Chinese dietary pattern

食物种类	膳食量/kg	参考限量	限量来源	NEDI/mg	日允许摄入量/mg	风险概率%
米及其制品	0.2399	0.01	澳大利亚	0.002399		
面及其制品	0.1385	0.2	中国	0.0277		
其他谷类	0.0233	0.02	国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)	0.000466		
薯类	0.0495	0.2	中国	0.0099		
干豆类及其制品	0.016	0.2	中国	0.0032		
深色蔬菜	0.0915	1	中国	0.0915		
浅色蔬菜	0.1837	5	中国	0.9185		
腌菜	0.0103					
水果	0.0457	0.4	残留中值	0.01828		
坚果	0.0039				ADI×63	
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	0.1	中国	0.00327		
动物油	0.0087					
糖、淀粉	0.0044					
食盐	0.012	10	中国	0.12		
酱油	0.009	0.15	CAC	0.00135		
合计	1.0286			1.1966	1.89	63.3

本研究采用固相萃取前处理,超高效液相色谱-串联质谱检测的方法对吡唑醚菌酯在杨桃中的残留和膳食风险进行了评估。标准曲线线性良好,各目标峰保留时间处无干扰,特异性好,吡唑醚菌酯杨桃的平均回收率为73%~105%,符合农药残留规范要求。基于方法开展了规范残留试验,并开展了长期膳食摄入评估,按本试验的施药剂量、施药次数和采收间隔期进行施药,普通人群吡唑醚菌酯的国家估算每日摄入量是1.2 mg,占日允许摄入量的63.3%,风险值远小于1,慢性摄入风险可以接受。

参考文献

- [1] 易平,刘敬崎,程文华,等. 国产 97%吡唑醚菌酯的急性毒性研究[J]. 医学动物防制, 2019, 35(12): 1173-1175, 1179, 1238.
YI P, LIU QQ, CHENG WH, *et al.* Acute toxicity study of domestic 97% pyraclostrobin [J]. J Med Pest Control, 2019, 35(12): 1173-1175, 1179, 1238.
- [2] 陈雨,张爱芳,夏本勇,等. 吡唑醚菌酯对大豆炭疽病防效及保健增产作用[J]. 农药, 2011, 50(9): 697-699.
CHEN Y, ZHANG AF, XIA BY, *et al.* Efficacy of pyraclostrobin in controlling soybean anthracnose and their effects on the health protection and yield increase [J]. Agrochemicals, 2011, 50(9): 697-699.
- [3] 张凯,范龙涛,彭效明,等. 吡唑醚菌酯合成研究进展[J]. 现代农药, 2018, 17(2): 8-11.
ZHANG K, FAN LT, PENG XM, *et al.* Synthesis research progress of pyraclostrobin [J]. Mod Agrochem, 2018, 17(2): 8-11.
- [4] 宋晓兵,彭埃天,凌金锋,等. 吡唑醚菌酯-二氧蒽酮对香蕉采后炭疽病的防治效果评价[J]. 植物保护, 2019, 45(1): 230-233.
SONG XB, PENG AT, LING JF, *et al.* Evaluation of pyraclostrobin-dithianon on controlling post-harvest anthracnose disease of banana [J]. Plant Protect, 2019, 45(1): 230-233.
- [5] 刘础荣,董玥,吕青阳,等. 防治红枣黑斑病的杀菌剂筛选和复配研究[J]. 植物保护, 2019, 45(5): 263-268.
LIU CR, DONG Y, LV QY, *et al.* Screening of fungicides and their cocktail mixture for controlling black spot of jujube [J]. Plant Protect, 2019, 45(5): 263-268.
- [6] 张霞,许曼琳,郭志青,等. 吡唑醚菌酯和芸苔素内酯协同防治花生根腐病和白绢病的研究[J]. 花生学报, 2020, 49(3): 52-57.
ZHANG X, XU ML, GUO ZQ, *et al.* Coordination of pyraclostrobin and brassinolide against peanut root rot and sclerotium blight [J]. J Peanut Sci, 2020, 49(3): 52-57.
- [7] 韩君,吴建挺,赵恭文,等. 氟醚菌酰胺和吡唑醚菌酯对葡萄霜霉病联合毒力及田间防效[J]. 农药科学与管理, 2020, 41(7): 55-59, 46.
HAN J, WU JT, ZHAO GW, *et al.* Determination of separated and joint toxicity and field control effect of fluopimomide and pyraclostrobin against *Plasmopara viticola* [J]. Pestic Sci Admin, 2020, 41(7): 55-59, 46.
- [8] 贺瑞,赵磊,符瑞,等. 海南芒果蒂腐病菌对吡唑醚菌酯的抗性测定[J]. 植物保护, 2018, 44(4): 188-193.
HE R, ZHAO L, FU R, *et al.* Resistance of *Botryodiplodia theobromae* caused mango stem end rot to pyraclostrobin in Hainan [J]. Plant Protect, 2018, 44(4): 188-193.
- [9] 杨永利,张贺,刘晓妹,等. 芒果新病害露木斑病病原菌对杀菌剂敏感性测定[J]. 果树学报, 2015, 32(1): 123-127.
YANG YL, ZHANG H, LIU XM, *et al.* Sensitivity of *Cladosporium cladosporioides* causing mango new disease sooty blotch to fungicides [J]. J Fruit Sci, 2015, 32(1): 123-127.
- [10] ISLAM T, VERA C, SLASKI J, *et al.* Fungicide management of pasmo of flax and sensitivity of *Septoria linicola* to pyraclostrobin and fluxapyroxad [J]. Plant Dis, 2020, 6(20): 1175.
- [11] KIM C, CHOE H, PARK J, *et al.* Molecular mechanisms of developmental toxicities of azoxystrobin and pyraclostrobin toward zebrafish (*Danio rerio*) embryos: Visualization of abnormal development using two transgenic lines [J]. Environ Poll, 2020, (270): 116087-116087.
- [12] LI H, YANG S, LI T, *et al.* Determination of pyraclostrobin dynamic residual distribution in tilapia tissues by UPLC-MS/MS under acute toxicity conditions [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2020, 206(1): 111182.
- [13] ZHAO HL, ZHAO Y, HU JY. Dissipation, residues and risk assessment of pyraclostrobin and picoxystrobin in cucumber under field conditions [J]. J Sci Food Agric, 2020, 100(14): 5145-5151.
- [14] ZHAO ZX, SUN RX, SU Y, *et al.* Fate, residues and dietary risk assessment of the fungicides epoxiconazole and pyraclostrobin in wheat in twelve different regions, China [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2020, (207): 111236-111236.
- [15] 闫晓阳,徐金丽,徐光军,等. 高效液相色谱法检测吡唑醚菌酯在烟叶和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2013, 15(5): 528-533.
YAN XY, XU JL, XU GJ, *et al.* Residue and dissipation of pyraclostrobin by high performance liquid chromatography in tobacco and soil [J]. Chin J Pestic Sci, 2013, 15(5): 528-533.
- [16] 吴迪,莘婧,潘洪吉,等. 花生中吡唑醚菌酯残留分布[J]. 中国植保导刊, 2014, 34(3): 9-12.
WU D, XIN J, PAN HJ, *et al.* Pyraclostrobin residual distribution in peanuts [J]. China Plant Protect, 2014, 34(3): 9-12.
- [17] LI PL, SUN PY, DONG XL, *et al.* Residue analysis and kinetics modeling of thiophanate-methyl, carbendazim, tebuconazole and pyraclostrobin in apple tree bark using QuEChERS/HPLC-VWD [J]. Biomed Chromatogr, 2020, 34(9): 4851.
- [18] 姚瑛,陈九星,李涛,等. 吡唑醚菌酯悬浮剂的气相色谱法分析[J]. 精细化工中间体, 2013, 43(3): 65-67, 72.
YAO Y, CHEN JX, LI T, *et al.* Determination of pyraclostrobin SC by gas chromatography [J]. Fine Chem Int, 2013, 43(3): 65-67, 72.
- [19] 吴洁珊,冯家望,任永霞,等. 气相色谱测定柑橘中多种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的残留量[J]. 农药, 2011, 50(10): 754-755, 766.
WU JS, FENG JW, REN YX, *et al.* Determination of strobilurin fungicide residues in oranges by GC [J]. Agrochemicals, 2011, 50(10): 754-755, 766.
- [20] 杨茜茹,范力欣,钱训. 气相色谱法检测小麦籽粒、植株及土壤中吡唑醚菌酯残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4): 1460-1465.
YANG XR, FAN LX, QIAN X. Determination of pyraclostrobin residues in wheat seeds, plants and soil by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(4): 1460-1465.
- [21] 黄文源,董丰收,吴小毛,等. UPLC-MS/MS法同时检测葡萄和土壤中2种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留[J]. 分析试验室, 2020, 39(5): 512-515.
HUANG WY, DONG FS, WU XM, *et al.* UPLC-MS/MS simultaneous determination of two strobilurin fungicide residues in grape and soil [J]. Chin J Anal Lab, 2020, 39(5): 512-515.

- [22] 王燕, 王春伟, 高洁, 等. 高效液相色谱-串联质谱法研究吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的残留动态及最终残留量[J]. 华南农业大学学报, 2014, 35(3): 69–73.
WANG Y, WANG CW, GAO J, *et al.* Determination of residual dynamics and final residues of pyraclostrobin in the ginseng root, stem, leaf and soil by HPLC-MS/MS [J]. *J South China Agric Univ*, 2014, 35(3): 69–73.
- [23] 由晓, 井乐刚. UPLC-MS/MS 法测定糙米和稻壳中吡唑醚菌酯残留[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(8): 148–151, 157.
YOU X, JING LG. Determination of pyraclostrobin residues in brown rice and rice husk by UPLC-MS/MS [J]. *J Cere Oils Ass*, 2016, 31(8): 148–151, 157.
- [24] 乐渊, 刘春华, 尹桂豪, 等. 多壁碳纳米管滤过型净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定香蕉中氟唑菌酰胺和吡唑醚菌酯残留[J]. 分析科学学报, 2020, 36(6): 874–878.
LE Y, LIU CH, YI GH, *et al.* Determination of fluxapyroxad and pyraclostrobin residues in banana by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with multiplug filtration clean up with multiwalled carbon nanotubes [J]. *J Anal Sci*, 2019, 36(6): 874–878.
- [25] SUSHOVAN D, DEBASISH S, SUMAN S, *et al.* Multiresidue method for GC-MS amenable multiclass pesticides in pineapple fruit [J]. *Pestic Res J*, 2019, 31(1): 102–113.
- [26] JIMENEZ J, MARTINZE E, BARRALES P, *et al.* Sensitive photochemically induced fluorescence sensor for the determination of nitenpyram and pyraclostrobin in grapes and wines [J]. *Food Anal Methods*, 2019, 12(5): 1152–1159.
- [27] 乔雄梧. 食品中农药残留膳食暴露评估若干问题探讨[J]. 农药学报, 2020, 22(5): 727–733.
QIAO XW. Some considerations on dietary exposure assessment of pesticide residues in food [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2020, 22(5): 727–733.
- [28] 蔡光辉, 马婧玮, 吴艳兵, 等. 环氟菌胺在小麦生态系统中的残留消解及膳食风险评估[J]. 植物保护, 2020, 46(6): 144–148.
CAI GH, MA JW, WU YB, *et al.* Dissipation, residues and dietary risk assessment of cyflufenamid in a wheat ecosystem [J]. *Plant Protect*, 2020, 46(6): 144–148.
- [29] 吴绪金, 马婧玮, 黎妍妍, 等. 小麦和土壤中烯啶醇残留消解动态分析及残留量膳食摄入评估[J]. 黑龙江农业科学, 2016, (7): 108–113.
WU XJ, MA JW, LI YY, *et al.* Dissipation analysis on diniconazole in wheat and soil under field conditions and risk assessment for dietary residue intake [J]. *Heilongjiang Agric Sci*, 2016, (7): 108–113.
- [30] 俞建忠, 陈列忠, 侯佳音, 等. 吡唑醚菌酯在杨梅和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2020, 22(5): 857–863.
YU JZ, CHEN LZ, HOU JY, *et al.* Residue and dissipation dynamics of pyraclostrobin in waxberry (*Myrica rubra*) and soil [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2020, 22(5): 857–863.
- [31] 陈勇达, 张嘉坤, 郑振山, 等. 吡唑醚菌酯、氟霜唑在葡萄中的残留及消解规律研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1758–1765.
CHEN YD, ZHANG JK, ZHENG ZS, *et al.* Residue and decline dynamics of pyraclostrobin and cyazofamid in grape [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(6): 1758–1765.
- [32] CHEN ZL, DONG FS, REN X, *et al.* Enantioselective fate of dinotefuran from tomato cultivation to home canning for refining dietary exposure [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 405: 124254.
- [33] 马腾达. 吡唑醚菌酯的光解与水解特性研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2012.
MA TD. The photolytic and hydrolyzed characteristics of pyraclostrobin [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2012.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介

蔡光辉, 硕士研究生, 主要研究方向为农药毒理。

E-mail: c15237308092@163.com

安 莉, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与营养品质。

E-mail: cpulian@126.com