

吡唑醚菌酯在枇杷中的残留行为及膳食风险评估

方彦东^{1,2}, 付岩¹, 王全胜¹, 张亮¹, 凌淑萍¹, 吴银良^{1*}

(1. 宁波市农业科学研究院, 宁波 315043; 2. 宁波市农业农村绿色发展中心, 宁波 315099)

摘要: **目的** 探究吡唑醚菌酯在枇杷中的残留特性, 评价其使用安全性。**方法** 样品经乙腈提取, N-丙基乙二胺分散吸附剂净化, 0.1%甲酸水溶液和乙腈作为流动相进行梯度洗脱, 在多反应监测模式下采用超高效液相色谱-串联质谱法检测, 采用基质匹配标准溶液外标法定量。**结果** 在 0.01、0.10、1.00 和 3.00 mg/kg 添加水平下, 吡唑醚菌酯在枇杷样品中的平均添加回收率在 92%~96%之间, 相对标准偏差为 3.3%~5.4%, 定量限为 0.01 mg/kg。吡唑醚菌酯在枇杷中的消解半衰期为 9.5~12.8 d。风险评估结果表明, 我国普通人群摄入吡唑醚菌酯的风险概率为 60.3%。**结论** 在 30%吡唑醚菌酯悬浮剂、按推荐剂量(有效成分 250~375 mg/kg)施药 2~3 次、施药间隔 7 d、推荐安全间隔期为 14 d 的条件下, 吡唑醚菌酯残留对我国一般人群产生的风险在可接受范围内。

关键词: 吡唑醚菌酯; 枇杷; 残留; 膳食风险评估

Residue behaviours and risk assessment of pyraclostrobin in loquat

FANG Yan-Dong^{1,2}, FU Yan¹, WANG Quan-Sheng¹, ZHANG Liang¹, LING Shu-Ping¹, WU Yin-Liang^{1*}

(1. Ningbo Academy of Agricultural Sciences, Ningbo 315043, China;

2. Ningbo Agricultural and Rural Green Development Center, Ningbo 315099, China)

ABSTRACT: Objective To explore the residual characteristics of pyraclostrobin in loquat, and evaluate its safety. **Methods** The samples were extracted with acetonitril, cleaned-up by primary secondary amine, and separated by mobile system of 0.1% formic acid and acetonitril with gradient elution. The extracts were determined by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry under multiple reaction monitoring mode and quantified by the matrix matching standard solution external standard method. **Results** The average recoveries varied from 92% to 96% for pyraclostrobin residues with four spiked levels of 0.01, 0.10, 1.00 and 3.00 mg/kg. The relative standard deviations were 3.3%~5.4% and the limits of quantitation were 0.01 mg/kg. The dissipation rate of pyraclostrobin in loquat followed the first-order kinetics with the half-lives of 9.5~12.8 days. The risk probability was calculated as 60.3% for the general population. **Conclusion** Under the conditions of 30% pyrazole ether ester suspension, 2~3 times at the recommended dose (active ingredient 250~375 mg/kg), 7 d interval and 14 d recommended safety interval, the risk of pyraclostrobin residue to the general population in China is acceptable.

KEY WORDS: pyraclostrobin; loquat; residue; dietary risk assessment

基金项目: 宁波市农产品质量安全创新工程项目(2019CXGC006)

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

*通信作者: 吴银良, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: wupaddyfield@sina.com

*Corresponding author: WU Yin-Liang, Ph.D, Professor, Ningbo Academy of Agricultural Sciences, No.19, Dehou Road, Yinzhou District, Ningbo 315043, China. E-mail: wupaddyfield@sina.com

0 引言

枇杷属于蔷薇科枇杷属, 主要种植在四川、浙江、江苏、福建、安徽、云南等省, 全国栽培面积达 11 万公顷, 产量 39 万 t, 约占全世界总产量的 67%^[1-2]。叶斑病是枇杷树上常见的叶片病害, 一年多次侵染, 使得枇杷减产、质量下降, 据报道吡唑醚菌酯能有效防治枇杷叶斑病^[3]。吡唑醚菌酯是甲氧基丙烯酸酯类广谱性杀菌剂, 能够抑制病菌线粒体的呼吸作用, 对子囊菌类、担子菌类等均有很好的活性, 具有保护、治疗等作用^[4-5]。目前, 吡唑醚菌酯在我国登记可使用的作物有水稻、大豆、番茄、杨梅、贝母等 40 余种^[6], 随着它的广泛使用, 其残留情况受到人们密切关注^[7]。

目前已有吡唑醚菌酯在谷物^[8-9]、蔬菜^[10-13]、水果^[14-19]和中药材^[20-21]等中的残留检测相关报道。CHEN 等^[15]采用液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)对吡唑醚菌酯在葡萄中的膳食风险进行了研究, 结果表明以有效成分 380~570 mg/kg, 喷雾施药 3~4 次, 每次间隔 7 d, 在推荐的安全间隔期采收, 风险概率为 31.7%, 其中摄入葡萄中吡唑醚菌酯的贡献率为 4.84%, 风险可接受。喻歆茹等^[17]使用气相色谱-串联质谱法研究了吡唑醚菌酯在草莓中的残留和长期膳食摄入风险, 发现吡唑醚菌酯在草莓中的半衰期为 2.2~3.0 d, 基于规范残留试验数据的膳食风险评估显示, 采收间隔期为 5 d 时, 其普通人群国家估算每日摄入量为 1.34 mg, 占日允许摄入量的 70.9%, 其中通过草莓摄入吡唑醚菌酯仅占 0.386%, 处于可接受的安全水平。我国 2021 年发布的 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定了枇杷中 33 项农药最大残留限量(maximum residue limit, MRL), 其中包括吡唑醚菌酯在枇杷中的 MRL 值为 3 mg/kg。目前吡唑醚菌酯在枇杷上的残留降解趋势、残留水平及膳食风险评估等研究报道较少, 因此本研究采用超高相液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric, UPLC-MS/MS)对吡唑醚菌酯在枇杷中的残留行为进行研究, 并对膳食暴露风险进行评估, 为在枇杷上使用后的安全性评价和吡唑醚菌酯在枇杷中 MRL 值的制定提供参考依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

Waters Xevo TQ-S micro 超高相液相色谱-串联质谱仪[带 Waters Acquity BEH C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)色谱柱, 美国 Waters 公司]; ZQTY-70N 振荡器(上海知楚公司); GENIUS3 旋涡混合器(德国 IKA 公司); 3K15 高速离心机(德国 Sigma 公司); XPE205 电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); 3WBD-16 喷雾器(徐州蓝艺植保器械有限公司)。

吡唑醚菌酯标准品(纯度 99.5%, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司); 30%吡唑醚菌酯悬浮剂(浙江威尔达化工有限公司); 乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 甲酸(色谱纯, 美国 Tedia 公司); 氯化钠(分析纯, 杭州瓶窑和顺化工试剂厂); 无水硫酸镁(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)吸附剂(40~60 μm, 上海安谱实验科技股份有限公司)。

1.2 田间试验

残留田间试验在浙江省宁波市鄞州区梅园村、广西壮族自治区玉林市兴业县沙塘镇水口莫村、江西省上饶市应家乡吉安村马道、福建省福安市赛岐镇清江村、湖南省长沙市长沙县开慧镇锡福村、云南省昆明市石林县大可乡 6 个试验点开展, 其中湖南省和云南省 2 个试验点包含消解试验。品种: 浙江为鸡蛋白、广西为大五星、江西为白玉、福建为晚五星、湖南为大五星、云南为大五星。良好农业规范(good agricultural practice, GAP)操作条件为: 30%吡唑醚菌酯悬浮剂, 用于防治枇杷叶斑病, 施药剂量为 150~250 mg/kg, 施药 1~2 次, 间隔 7~10 d, 建议安全间隔期为 14 d。按 NY/T 788—2004《农药残留试验准则》设计。消解试验施药剂量为推荐高剂量的 1.5 倍(375 mg/kg), 施药后 0 (2 h)、1、3、5、7、14、21、28 d 采样。消解试验期间湖南、云南试验点平均气温分别为 20.2、14.2 °C。最终残留试验: 设置 2 个处理, 处理 1 施药剂量为推荐的高剂量(250 mg/kg), 处理 2 施药剂量为推荐高剂量的 1.5 倍(375 mg/kg), 各施药 2 次和 3 次, 施药间隔 7 d, 采收间隔期为 7、14、21 d。田间采集的枇杷样品去柄后用不锈钢刀具去核, 称取核重(残留量计算计入果核的重量), 果肉剁碎匀浆, 四分法缩分, 分取 100 g 样品 2 份, 分别装入样品容器中, 写好标签, 并冷冻保存(≤-18 °C)。浙江、福建、江西、云南、湖南、广西试验点, 试验期间平均气温分别为 19.3、20.8、20.1、16.1、21.8 和 22.4 °C。

1.3 样品前处理

准确称取枇杷样品 5 g 于塑料离心管中, 加入 15.0 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, 再以 9384 g 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 5 mL 塑料离心管中, 涡旋振荡 1 min 后 9384 g 离心 3 min。吸取 0.4 mL 上清液用 0.1%甲酸溶液定容至 1.0 mL, 涡旋混匀, 过滤膜后待测定。

1.4 仪器条件

1.4.1 色谱条件

采用梯度洗脱, 初始流动相比例为 0.1%甲酸水溶液-乙腈(60:40, V:V), 1 min 后乙腈相比例升至 80%并保持 3 min, 然后在 0.1 min 内降至 40%, 平衡 1.9 min。流速为 0.3 mL/min, 进样体积为 10 μL。

1.4.2 质谱条件

离子源为电喷雾离子源正离子, 离子源温度和脱溶剂气温度分别为 150、500 °C; 锥孔气流速和脱溶剂气流速

分别为 50、1000 L/h, 毛细管电压为 2.5 kV。扫描模式: 多反应监测模式(multi-reaction monitoring, MRM)。其他质谱条件见表 1。

表 1 吡唑醚菌酯的定性、定量离子对等质谱参数

Table 1 Qualitative ion pairs, quantitative ion pairs and other MS parameters of pyraclostrobin

化合物	保留时间/min	定性离子对(<i>m/z</i>)	定量离子对(<i>m/z</i>)	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞电压/eV
吡唑醚菌酯	3.15	388.21/163.11	388.21/193.99	0.250	46	22; 10

1.5 膳食摄入风险评估

根据我国膳食结构数据, 结合本试验残留中值和最大残留限量, 计算吡唑醚菌酯的估算每日摄入量(estimated daily intake, EDI), 吡唑醚菌酯的膳食风险用 EDI 占每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)的百分比来表示, 即风险概率(risk probability, %)。计算公式如式(1)、(2):

$$EDI = \sum [STMR_i \times F_i] \quad (1)$$

$$\text{Risk probability} = \text{NEDI} / (\text{ADI} \times \text{bw}) \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与分析

2.1 线性范围

在 0.001~0.300 mg/kg 范围内, 进样浓度与定量离子对峰面积之间具有良好的线性关系。溶剂配制的标准工作溶液线性方程为 $Y=20088206X+94739$, 相关系数 r 为 0.999。枇杷基质配制的标准工作溶液线性方程为 $Y=14098364X+96671$, 相关系数 r 为 0.998。根据参考文献[22]中公式计算基质效应。吡唑醚菌酯在枇杷中基质效应值为 29.8%, 为最大程度减小基质效应的干扰, 采用基质校正进行定量。该检测条件下, 以 3 倍信噪比计算方法的检出限(limit of detection, LOD)为 0.046 μg/kg, 方法灵敏度较高, 能满足农药残留定量分析的要求, 典型色谱图如图 1 所示。

2.2 回收率及精密度

回收试验采用空白枇杷基质, 分别以 0.01、0.10、1.00 和 3.00 mg/kg 的添加水平进行试验, 每个处理重复 5 次, 同时做空白对照。如表 2 所示, 在上述 4 个添加水平, 枇杷中吡唑醚菌酯平均回收率为 92%~96%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 3.3%~5.4%, 经验证正确度和精密度均较好, 符合 NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》中规定的要求, 可用于枇杷中吡唑醚菌酯残留量的检测, 枇杷中吡唑醚菌酯的定量限(limit of quantitation, LOQ)为 0.01 mg/kg。

2.3 吡唑醚菌酯在枇杷中的残留消解

如图 2 所示, 湖南试验点吡唑醚菌酯在枇杷上的初始沉积量为 1.10 mg/kg, 28 d 后残留量为 0.233 mg/kg, 消解

曲线方程为 $C_t=0.9511e^{-0.0541t}$, 相关系数为 0.9526, 半衰期为 12.8 d。云南点试验点吡唑醚菌酯在枇杷上的初始沉积量为 2.70 mg/kg, 28 d 后残留量为 0.317 mg/kg, 消解曲线方程为 $C_t=2.5830e^{-0.0732t}$, 相关系数为 0.9824, 半衰期 9.5 d。由此得出, 吡唑醚菌酯属于易降解农药($t_{1/2}<30$ d)。消解试验期间(共 28 d), 云南平均气温为 9.1~19.3 °C, 平均降雨量为 95.8 mm, 湖南试验点平均气温为 15.8~24.7 °C, 平均降雨量为 75.7 mm, 推测降雨量较大可能是云南试验点半衰期稍短于湖南试验点的主要原因之一。

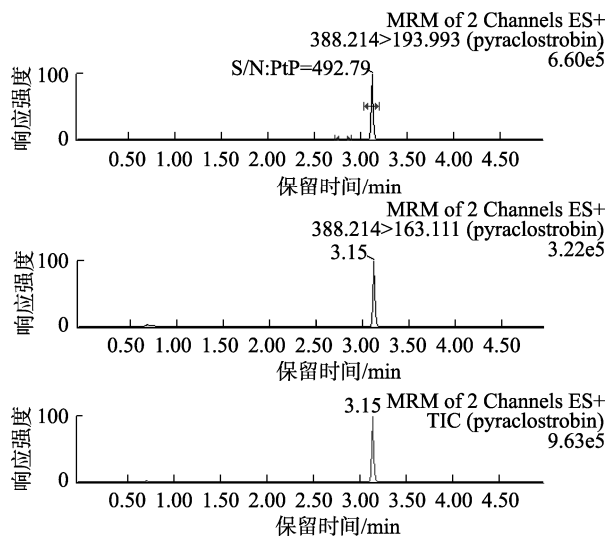


图 1 吡唑醚菌酯基质标准溶液(1.0 μg/L)的色谱图
Fig.1 Chromatograms of pyraclostrobin in matrix standard solution (1.0 μg/L)

表 2 吡唑醚菌酯在枇杷中的平均回收率和相对标准偏差
Table 2 Average recoveries and relative standard deviations of pyraclostrobin in loquat

添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	RSDs/%
0.01	94	5.1
0.10	96	5.4
1.00	92	3.4
3.00	93	3.3

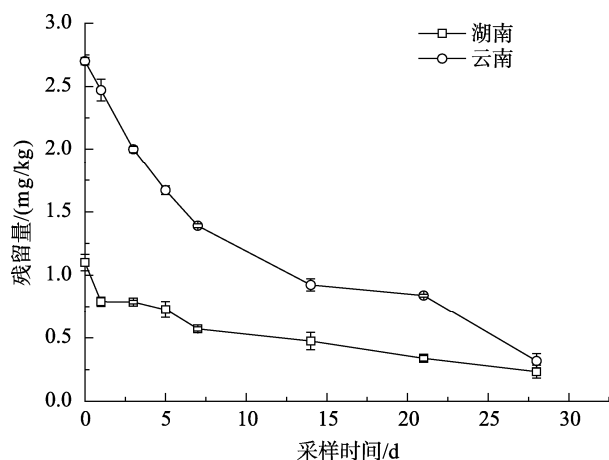


图 2 吡唑醚菌酯在枇杷中的消解动态
Fig.2 Dynamic curves of pyraclostrobin in loquat

2.4 吡唑醚菌酯在枇杷中的最终残留

规范残留试验中值(supervised trials median residue, STMR)和最高残留值(high residue, HR)如表 3 所示。30%吡唑醚菌酯悬浮剂施药剂量为 250~375 mg/kg, 施药 2~3 次时, 采收间隔期(interval to harvest)为 7 d 时收获的枇杷中, STMR 为 0.33 mg/kg, HR 为 1.82 mg/kg; 采收间隔期为 14 d 时收获的枇杷中, STMR 为 0.18 mg/kg, HR 为 1.44 mg/kg; 采收间隔期为 21 d 时收获的枇杷中, STMR 为 0.030 mg/kg, HR 为 1.06 mg/kg。我国的 GB 2763—2021 中规定吡唑醚菌酯在

枇杷中的 MRL 值为 3 mg/kg。由表 3 数据可知, 按照良好农业规范条件操作, 30%吡唑醚菌酯悬浮剂以 250~375 mg/kg 推荐剂量, 施药 2~3 次, 施药间隔 7 d, 距最后 1 次施药 14 d 后收获的枇杷中残留最高值为 1.44 mg/kg, 低于目前规定的最大残留限量值, 因此推荐采收安全间隔期为 14 d。

2.5 长期膳食摄入风险评估

2.5.1 基于中国膳食数据的风险评估

吡唑醚菌酯在我国的登记作物有水稻、小麦、玉米等 47 种^[6]。吡唑醚菌酯的膳食摄入风险如表 4 所示, 根据我国一般人群(体重 63 kg)的膳食量, 采用推荐安全间隔期 14 d 所对应的 STMR (0.18 mg/kg)和已有的残留限量标准, 经计算 EDI 为 1.14 mg, 占 ADI 的 60.3%, 其中摄入枇杷中吡唑醚菌酯风险概率仅为 0.44%。此外, 为更全面评估枇杷上使用吡唑醚菌酯的风险, 对末次施药后 7、21 d 的膳食摄入风险也进行了评估。采收间隔期为 7、21 d 时, 全膳食风险概率分别为 60.8%和 59.8%, 均低于 100%, 表明按照良好农业规范使用吡唑醚菌酯, 收获的枇杷是安全的。

2.5.2 不同年龄段人群膳食摄入风险评估

如表 5 所示, 在 3 个不同采收间隔期(7、14、21 d), 枇杷中吡唑醚菌酯残留对不同年龄段人群膳食摄入风险概率分别为 0.490%~3.820%、0.088%~0.688% 和 0.003%~0.021%。随采收间隔期的延长及年龄增加, 风险概率逐渐降低, 且均在可接受范围内(<100%)。

表 3 吡唑醚菌酯在枇杷中的残留中值和最高残留值
Table 3 STMR and HR of pyraclostrobin residues in loquat

试验地点	施药剂量/(mg/kg)	施药次数	间隔期/d	残留量/(mg/kg)						残留中值/(mg/kg)	最高残留值/(mg/kg)
浙江				0.015	0.026	0.039	0.041	0.043	0.045		
广西			7	0.058	0.13	0.14	0.15	0.24	0.33*	0.33	1.82
				0.33*	0.38	0.60	0.66	0.67	0.69		
				0.79	1.05	1.17	1.47	1.66	1.82		
江西				0.018	0.020	0.023	0.024	0.029	0.032		
				0.033	0.036	0.038	0.040	0.044	0.11*		
福建	250~375	2~3	14	0.24*	0.27	0.37	0.41	0.41	0.54	0.18	1.44
				0.65	0.78	0.79	0.81	1.35	1.44		
云南				<0.01	<0.01	0.013	0.014	0.015	0.016		
				0.016	0.017	0.017	0.021	0.023	0.026*	0.030	1.06
湖南			21	0.033*	0.084	0.16	0.22	0.23	0.23		
				0.28	0.32	0.33	0.55	0.97	1.06		

注: *表示用于计算残留中值的中位数。

表 4 吡唑醚菌酯的膳食摄入风险评估表
Table 4 Dietary risk assessment for pyraclostrobin

食物种类	膳食量 ¹ /(kg/d)	参考限量 ² /(mg/kg)	参考限量来源	估算每日摄入量/mg	日允许摄入量/mg	风险概率/%
米及其制品	0.2399	0.09	食品法典委员会	0.02159		
面及其制品	0.1385	0.2	食品法典委员会	0.0277		
其他谷类	0.0233	0.02	食品法典委员会	0.000466		
薯类	0.0495	0.02	中国	0.00099		
干豆类及其制品	0.016	0.05	食品法典委员会	0.0008		
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			0		
水果	0.0457	0.18	残留中值	0.00823		
坚果	0.0039			0	0.03×63	
畜禽类	0.0795			0		
奶及其制品	0.0263			0		
蛋及其制品	0.0236			0		
鱼虾类	0.0301			0		
植物油	0.0327	0.1	中国	0.00327		
动物油	0.0087			0		
糖、淀粉	0.0044			0		
食盐	0.012	6	食品法典委员会	0.072		
酱油	0.009	0.05	食品法典委员会	0.00045		
合计	1.0286			1.14	1.89	60.3

注: 膳食量¹: 表中膳食量数据来源于《2002年中国居民营养与健康现状》。参考限量²: 表中食品法典委员会和中国的参考限量数据来源于全国农业食品标准公共服务平台。

表 5 不同人群中吡唑醚菌酯的长期膳食摄入风险评估
Table 5 Long term dietary intake risk of pyraclostrobin in different populations

年龄/岁	体重/kg	水果摄入量 ^[23] /(g/d)	风险概率/%		
			7 d	14 d	21 d
2~3	12.7	44.1	3.820	0.688	0.021
4~6	16.5	49.3	3.290	0.592	0.018
7~10	22.3	47.0	2.320	0.417	0.013
11~13	34.0	46.3	1.500	0.269	0.008
14~17	46.0	53.3	1.280	0.230	0.007
18~29	55.2	47.4	0.944	0.170	0.005
30~44	60.3	40.7	0.742	0.134	0.004
45~59	60.0	34.7	0.636	0.114	0.003
60~69	58.0	34.3	0.651	0.117	0.004
>70	54.8	24.4	0.490	0.088	0.003

3 结论与讨论

目前对于吡唑醚菌酯在农产品中的残留检测已有相关报道, 李栋等^[11]采用 QuEChERS-高效液相色谱法测定番茄样品中吡唑醚菌酯残留, 定量限在 0.03~0.09 mg/kg 之间; 洪思慧等^[13]用乙腈提取, N-丙基乙二胺吸附剂和十八烷基键合硅胶吸附剂净化, 采用液相色谱-串联质谱法检测其在黄瓜中的残留, 定量限为 0.05 mg/kg; 喻歆茹等^[17]采用 1.0%甲酸乙腈提取, Cleanert MAS-Q 净化管净化, 用气相色谱-串联质谱法测定草莓中的吡唑醚菌酯残留量, 草莓中吡唑醚菌酯的定量限为 0.020 mg/kg。本研究方法的 LOD 为 0.046 μg/kg, LOQ 为 0.01 mg/kg, 与文献中的方法相比, 灵敏度更高或一致。田间施药后不同试验点间初始沉积量略有差别, 云南点高于湖南点, 这可能与不同地点作物生长状况、天气和人为操作等差异有

关。吡唑醚菌酯在不同作物上降解半衰期差异较大, 例如吡唑醚菌酯在苹果中的半衰期为 4.3~8.3 d^[19], 在黄瓜上的半衰期为 2.0 d^[12], 在葡萄上的半衰期为 17.8~25.9 d^[15]。总体上, 在生长较为缓慢的作物上半衰期较长, 可能与生长稀释作用有关^[22]。根据膳食摄入风险评估结果, 在发病前或发病初期使用 30%吡唑醚菌酯悬浮剂、按推荐剂量(有效成分 250~375 mg/kg)施药 2~3 次、推荐安全间隔期为 14 d 时, 吡唑醚菌酯的全膳食风险概率为 60.3%, 在可接受范围内。吡唑醚菌酯在枇杷上降解较迅速, 属于易降解农药。采收间隔期为 7~21 d 时, 全膳食风险概率为 59.8%~60.8%, 不同年龄段人群膳食摄入风险概率为 0.003%~3.820%, 风险均较低。30%吡唑醚菌酯悬浮剂按推荐剂量在枇杷上使用是安全的。

参考文献

- [1] 许奇志, 陈秀萍, 邓朝军, 等. 采摘成熟度对'新白 8 号'枇杷常温贮藏效果的影响[J]. 果树学报, 2019, 36(12): 1744-1753.
XU QZ, CHEN XP, DENG CJ, *et al.* Effect of different harvest maturity on storage quality of loquat 'Xinbai No. 8' [J]. J Fruit Sci, 2019, 36(12): 1744-1753.
- [2] 郑庆伟. 我国在枇杷上批准登记的农药产品[J]. 农药市场信息, 2019, 3: 34.
ZHENG QW. Pesticide products registered on loquat in China [J]. Pestic Market Inf, 2019, 3: 34.
- [3] 俞玮, 储春荣, 施力, 等. 60%唑啉·代森联水分散粒剂防治白沙枇杷叶斑病及其保梢作用[J]. 现代农药, 2013, 12(4): 51-53.
YU W, CHU CR, SHI L, *et al.* Field efficacy trials of pyraclostrobin + metiram 60% WG against Baisha Loquat leaf spot disease and its efficacy of shoot protection [J]. Mod Agrochem, 2013, 12(4): 51-53.
- [4] 陈勇达, 张嘉坤, 郑振山, 等. 吡唑醚菌酯、氰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.
- [5] 刘艳萍, 王思威, 孙海滨. 田间条件下氟唑菌酰胺和吡唑醚菌酯在芒果上的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2016, 18(4): 509-515.
LIU YP, WANG SW, SUN HB. Residue and decline dynamics of fluxaproxad and pyraclostrobin in mango under supervised field conditions [J]. Chin J Pestic Sci, 2016, 18(4): 509-515.
- [6] 农业农村部农药检定所. 中国农药信息网农药登记数据[EB/OL]. [2021-06-01]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml> [2021-06-05].
Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Pesticide registration data of China pesticide information network [EB/OL]. [2021-06-01]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml> [2021-06-05].
- [7] 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, YIN GH, *et al.* Determination of fluxaproxad 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, 2020, 36(6): 874-878.
- [8] 邓立刚, 李霞, 陈璐, 等. 吡唑醚菌酯在小麦上的残留分析及安全性评价研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(3): 902-908.
DENG LG, LI X, CHEN L, *et al.* Residue analysis and safety evaluation of pyraclostrobin on wheat [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(3): 902-908.
- [9] 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 Pestic Sci, 2020, 22(1): 115-121.
- [10] GAO Y, YAN GS, LI X, *et al.* Residue determination of pyraclostrobin, picoxystrobin and its metabolite in pepper fruit via UPLC-MS/MS under open field conditions [J]. Ecotox Environ Saf, 2019, 182: 109445.
- [11] 李栋, 李平亮, 李保华, 等. QuEChERS-高效液相色谱法分析 6-苄氨基腺嘌呤和吡唑醚菌酯在番茄植株和土壤中的残留[J]. 农药学报, 2020, 22(1): 97-104.
LI D, LI PL, LI BH, *et al.* Residue kinetics analysis of 6-benzylaminopurine and pyraclostrobin in tomato plants and soils by QuEChERS-high performance liquid chromatography [J]. Chin J Pestic Sci, 2020, 22(1): 97-104.
- [12] 余维维, 黄敏, 杨国强, 等. 吡唑醚菌酯在黄瓜中的残留检测及膳食风险评估[J]. 农药, 2018, 57(5): 347-350.
YU WW, HUANG M, YANG GQ, *et al.* Residual analysis and dietary risk assessment of pyraclostrobin in cucumber [J]. Agrochemicals, 2018, 57(5): 347-350.
- [13] 洪思慧, 余永新, 张超, 等. 黄瓜和土壤中吡唑醚菌酯和霜脲氰同步检测及其降解分析[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 262-266.
HONG SH, SHE YX, ZHANG C, *et al.* Simultaneous detection and degradation of pyraclostrobin and cymoxanil in cucumber and soil [J]. Food Sci, 2018, 39(8): 262-266.
- [14] MALHAT F, SABER ES, ELSALAM S, *et al.* Consumer safety evaluation of pyraclostrobin residues in strawberry using liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS): An Egyptian profile [J]. Regul Toxicol Pharmacol, 2019, 108: 104450.
- [15] CHEN X, HE S, GAO Y, *et al.* Dissipation behavior, residue distribution and dietary risk assessment of field-incurred boscalid and pyraclostrobin in grape and grape field soil via MWCNTs-based QuEChERS using an RRLC-QqQ-MS/MS technique [J]. Food Chem, 2018, 274: 291-297.
- [16] LIU X, YANG Y, CHEN Y, *et al.* Dissipation, residues and risk assessment of oxine-copper and pyraclostrobin in citrus [J]. Food Addit Contam: Part A, 2019, 36(10): 1-13.

- [17] 喻歆茹, 路彩红, 徐玲英, 等. GC-MS/MS 法测定草莓中吡唑醚菌酯残留量及安全评价[J]. 植物保护, 2021, 47(4): 141–147.
YU XR, LU CH, XU LY, *et al.* Residue analysis and safety evaluation of pyraclostrobin in strawberry by GC-MS/MS [J]. Plant Prot, 2021, 47(4): 141–147.
- [18] 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.
- [19] 戚燕, 杜鹏飞, 张悦, 等. 壬菌铜和吡唑醚菌酯在苹果和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学学报, 2017, 19(1): 76–83.
QI Y, DU PF, ZHANG Y, *et al.* Determination and dissipation dynamics of cupric nonyl phenolsulfonate and pyraclostrobin in apples and soil [J]. Chin J Pestic Sci, 2017, 19(1): 76–83.
- [20] 俞建忠, 苍涛, 戴芬, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定浙贝母中 6 种农药残留[J]. 农药学学报, 2018, 20(3): 370–376.
YU JZ, CANG T, DAI F, *et al.* Determination of 6 pesticides residues in *Fritillaria thunbergii* by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2018, 20(3): 370–376.
- [21] 许振岚, 陈丽萍, 徐明飞. 氯虫苯甲酰胺和吡唑醚菌酯在铁皮石斛中的残留及消解动态[J]. 农药学学报, 2018, 20(2): 223–231.
XU ZL, CHEN LP, XU MF. Residues and dissipation dynamics of chlorantraniliprole and pyraclostrobin in *Dendrobium officinale* [J]. Chin J Pestic Sci, 2018, 20(2): 223–231.
- [22] 吴绪金, 马婧玮, 汪红, 等. 火龙果中螺螨酯残留检测及膳食摄入风险评估[J]. 果树学报, 2021, 38(1): 90–98.
WU XJ, MA JW, WANG H, *et al.* Determination of spiroticlofen in dragon fruit and risk assessment for dietary residue intake [J]. J Fruit Sci, 2021, 38(1): 90–98.
- [23] 金水高. 中国居民营养与健康状况调查报告之十: 2002 年营养与健康状况数据集[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
JIN SG. The tenth report of nutrition and health status for China residents: Nutrition and health status of annual 2002 [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2008.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介

方彦东, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 418700023@qq.com

吴银良, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: wupaddyfield@sina.com