黄花菜中甲基硫菌灵及其代谢物残留分析与 膳食摄入风险评估

孙 星, 刘川静, 杨邦保, 耿韧华, 王冬兰*

(省部共建国家重点实验室培育基地-江苏省食品质量安全重点实验室,南京 210014)

摘要:目的建立黄花菜中甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵的检测方法,并对黄花菜中的残留量进行膳食摄入风险评估,评价其食用安全性。方法采用乙腈提取黄花菜中甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵,N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)净化,离心后上清液过滤膜,高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)检测。结果甲基硫菌灵和多菌灵的检出限为1×10⁻³ ng,定量限为0.01 mg/kg,甲基硫菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)中的添加回收率分别为84%~105%和101%~105%;多菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)中的添加回收率分别为86%~96%和93%~99%。2020年在湖南省和江苏省两地,甲基硫菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)的降解半衰期分别为0.85、0.97 d和0.40、1.65 d;多菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)的降解半衰期分别为1.62、1.88 d和1.66、1.88 d;不同施药次数、施药剂量及采收间隔期,甲基硫菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)的最终残留量分别为<0.01~0.33 mg/kg和</p>

Residue analysis and risk assessment of dietary intake of thiophanate-methyl and its metabolite in *Hemerocallis citrina* Baroni

SUN Xing, LIU Chuan-Jing, YANG Bang-Bao, GENG Ren-Hua, WANG Dong-Lan*

(Jiangsu Key Laboratory for Food Quality and Safety-State Key Laboratory Cultivation Base, Ministry of Science and Technology, Nanjing 210014, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the residues of thiophanate-methyl and its metabolite carbendazim in *Hemerocallis citrina* Baroni, and assess the risk of dietary intake for residues in *Hemerocallis citrina* Baroni, and evaluate its safety. **Methods** The thiophanate-methyl and its metabolites carbendazim were extracted with acetonitrile, primary secondary amine (PSA) was used for purification, centrifugated, the supernatant was filtered through the membranes, and analyzed by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Results** The limits of detection and limits of quantitation of thiophanate-methyl and its metabolite

基金项目: 国家自然科学基金项目(31772197)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31772197)

^{*}通信作者: 王冬兰, 研究员, 主要研究方向为食品质量安全和农药残留分析。E-mail: wangdonglan2013@163.com

^{*}Corresponding author: WANG Dong-Lan, Professor, Jiangsu Key Laboratory for Food Quality and Safety-State Key Laboratory Cultivation Base, Ministry of Science and Technology, No.50, Zhongling Street, Nanjing 210014, China. E-mail: wangdonglan2013@163.com

carbendazim were 1×10^{-3} ng and 0.01 mg/kg, respectively, the recoveries of thiophanate-methyl from the *Hemerocallis citrina* Baroni (fresh) and *Hemerocallis citrina* Baroni (dry) were 84%–105% and 101%–105%, respectively; the recoveries of carbendazim from the *Hemerocallis citrina* Baroni (fresh) and *Hemerocallis citrina* Baroni (dry) were 86%–96% and 93%–99%, respectively. In 2020, the the degradation half-lives of thiophanate-methyl in *Hemerocallis citrina* Baroni (fresh) and *Hemerocallis citrina* Baroni (fresh) and *Hemerocallis citrina* Baroni (fresh) and *Hemerocallis citrina* Baroni (dry) in 2 experiment sites of Hunan and Jiangsu were 0.85, 0.97 d and 0.40, 1.65 d, respectively; and the degradation half-lives of carbendazim in *Hemerocallis citrina* Baroni (fresh) and *Hemerocallis citrina* Baroni (dry) in the 2 experiment sites were 1.62, 1.88 d and 1.66, 1.88 d, respectively, under different application frequency, application dose and harvesting interval, the final residues of thiophanate-methyl in *Hemerocallis citrina* Baroni (fresh) and *Hemerocallis citrina* Baroni (dry) were <0.01–0.33 and <0.01–1.51 mg/kg, respectively; the final residues of carbendazim in *Hemerocallis citrina* Baroni (dry) were <0.01–2.72 and 0.052–2.99 mg/kg, respectively. **Conclusion** Under the conditions of 36% thiophanate-methyl suspension, 3-4 times at the recommended dose (active ingredient 675 ga.i./ha), 7 d interval and 14 d recommended safety interval, the international estimated daily intake of thiophanate-methyl (the sum of thiobacillazim methyl and carbendazim, represented by carbendazim) for the general population is 1.19 mg, 63.1% of the acceptable daily intake, and does not pose an unacceptable risk to the health of the general population.

KEY WORDS: thiophanate-methyl; carbendazim; *Hemerocallis citrina* Baroni; residues; risk assessment of dietary intake

0 引 言

近年来,随着高效农业的发展和农业供给侧结构性 改革,特色小宗作物得到迅速发展^[1]。黄花菜(Hemerocallis citrina Baroni)又称金针菜,是一种多年生草本生根植物^[2], 可食药两用. 性味甘凉. 具有清热、消炎、止血、明目、 安神等功效,对便血、小便困难、失眠、乳汁不下等有治 疗作用,可用作病后或产后的调养补品^[3],在全国各地均 有种植^[4],是我国主要的特色小宗作物之一。生产过程中 影响黄花菜产量和品质的主要原因为以锈病、叶斑病和叶 枯病为主的黄花病害^[5]。甲基硫菌灵作为一种高效广谱性 内吸性苯并咪唑类杀菌剂, 广泛用于番茄、苹果、黄瓜和 水稻等农作物中病害的防治[6-10],对多种作物病害均有防 治效果。甲基硫菌灵通过植物叶片和根茎吸收进植物体内, 并转化为另一种杀菌剂多菌灵^[11],以干扰病原菌菌丝的形 成,进而影响细胞分裂,从而达到防病的作用^[12]。但甲基 硫菌灵存在潜在的遗传毒性,其代谢产物多菌灵属于 1B 类诱变剂及 1B 类生殖毒性物质, 在所有的代表性用途中 对于鸟类和哺乳动物均存在高长期风险[13]。

目前,用于检测甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵的方法主要有液相色谱法和液相色谱-串联质谱法,但这些方法普遍称样量偏大、有机溶剂使用多,且耗时偏长。与之相比,高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry HPLC-MS/MS) 具有操作简单、重现性好、耗时短的优势^[14-17]。

目前关于甲基硫菌灵母体及其代谢物残留在人参^[14]、 芝麻^[15]、烟草^[16]、蔬菜^[17-21]和水果^[22-27]等农作物中残留 检测报道较多,目前尚未见其在黄花菜中残留检测及膳食 摄入风险评估报道,但甲基硫菌灵广泛用于农作物中锈病 等病害的防治,且其代谢物多菌灵在市场监测中检出率偏 高。鉴于此,本研究选用 36%甲基硫菌灵悬浮剂对黄花菜 进行残留试验,采用 QuEChERS 方法进行样品前处理, HPLC-MS/MS 检测黄花菜中甲基硫菌灵及其代谢物多菌 灵的残留量,并对其残留量进行膳食摄入风险评估,为甲 基硫菌灵在黄花菜上的残留安全评价提供基础依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

ZORBAX Eclipse Plus C₁₈色谱柱(50 mm×2.1mm, 1.8 μm)、1290-6470A 液相色谱串联质谱仪(美国 Agilent 公司); R10.v.v 食品切碎搅拌机(法国 Robot coupe 公司); QL-901 涡流混合器(江苏海门市麒麟医用仪器厂); CK2000 组织研磨仪(北京托摩根生物科技有限公司); AL204 十万 分之一电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; JJ200 百分之一电子天平(常州双杰电子有限公司)。

36%甲基硫菌灵悬浮剂(江西中迅农化有限公司);甲 基硫菌灵标准品(纯度 98.5%)、多菌灵标准品(纯度 98%)(德 国 Dr. Ehrenstorfer 公司);乙腈(色谱纯,德国默克化工技 术有限公司);甲酸(色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司);乙 二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)、氨基 (NH₂)(上海安谱实验科技股份有限公司);石墨碳黑 (graphite carbon black, GCB)[沃特世科技(上海)有限公司]。

1.2 试验地点

在江苏省宿迁市、吉林省双辽市、山东省德州市、四 川省彭州市、河南省孟州市和湖南省衡阳市6个试验点进 行残留试验,其中江苏和湖南试验点进行最终残留试验和 降解动态试验,其余4个试验点只进行最终残留试验。

1.3 田间试验设计

36%甲基硫菌灵悬浮剂用于防治黄花菜病害,推荐用 药量为270~675 ga.i./ha,施药方式为喷雾,每亩用水量50 L, 施药2~3 次,施药间隔期为7 d。本研究设有空白对照区、 最终残留低剂量处理区、最终残留高剂量处理区和降解动 态处理区,每个小区面积不小于40 m²,空白对照、最终残 留和降解动态试验处理区域间设保护隔离区。根据 NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》和风险最大化原 则,选择最大推荐剂量(675 ga.i./ha)和1.5倍最大推荐剂量 (1012.5 ga.i./ha)设计最终残留试验,1.5 倍最大推荐剂量 (1012.5 ga.i./ha)设计降解动态试验。

最终残留试验: 设低剂量按制剂量 125 g/亩(675 ga.i./ha) 2 个小区分别施药 3 次和 4 次,高剂量按制剂量 187.5 g/亩 (1012.5 ga.i./ha) 2 个小区分别施药 3 次和 4 次,施药间隔期 为 7 d,于黄花菜抽薹期施药,距离最后一次施药的间隔时 间 1、3、5 d 采集样品。

降解动态试验:施药剂量为制剂量 187.5 g/亩 (1012.5 ga.i./ha),于最终残留试验最后一次施药时施药, 施药后2h、1、2、3、4、5d采集样品。

空白对照试验:每次施药前先清水喷施,分别在降解 动态和最终残留样品第1次和最后1次采集时同时采集对 照小区样品。

黄花菜采集: 在降解动态试验小区内随机选取 12 个 以上采样点,采集生长正常、确已着药的黄花菜花朵样本 至少 1 kg,每个小区采集两份样品,一份用于制备鲜样, 一份用于制备干样。

黄花菜(鲜)样品制备:将黄花菜花朵样品除去果梗后, 切碎并充分混匀,四分法缩分样品,用食品切碎搅拌机粉 碎后装入样本容器中,贴好标签备用。

黄花菜(干)样品制备:将黄花菜花朵样品除去果梗后, 经过蒸煮至变色(3~5 min)、晾晒或烘干等当地常规加工工 序,制成黄花菜干样。充分混匀后用四分法缩分样品,用 食品切碎搅拌机粉碎后装入样本容器中,贴好标签备用。

1.4 样品前处理

提取:在 50 mL 离心管中准确称取 5.0 g 制备好的黄花菜 (鲜)/黄花菜(干)样品,准确加入 25 mL 乙腈,放入组织研磨仪 中振荡 30 min,经 5000 r/min 离心后移取 2 mL 上清液待净化。

净化:在上述上清液中加入 0.1 g PSA 填料,涡漩振 荡后静置 2 min,吸取上清液并用 0.22 μm 滤膜过滤后于进 样瓶中待测。

1.5 HPLC-MS/MS 检测条件

色谱条件: ZORBAX Eclipse Plus C₁₈色谱柱(50 mm× 2.1 mm, 1.8 μm), 柱温 35°C, 进样体积: 2.0 μL, 流动相及 洗脱程序见表 1。

| 表 1 | 流动相梯度洗脱条件 | |
|---------|----------------------------|--|
| Table 1 | Eluent gradient conditions | |

| | Tuble I Bluen | gi autono contait | |
|--------|----------------------|-------------------|-------------|
| 时间/min | 流动相 A/% (0.1%甲酸水) | 流动相 B/% (乙腈) | 流速/(mL/min) |
| 0.0 | 90 | 10 | 0.3 |
| 1.5 | 90 | 10 | 0.3 |
| 1.51 | 10 | 90 | 0.3 |
| 3.5 | 10 | 90 | 0.3 |
| 3.6 | 90 | 10 | 0.3 |

质谱条件: 电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI); 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式 正离子扫描; 毛细管电压 3500 V; 干燥气 15 psi; 温度 300℃; 雾化气 45 psi; 辅助气 70 psi, 采集参数见表 2。

表 2 甲基硫菌灵和多菌灵的质谱参数 Table 2 MS parameters for thiophanate-methyl and carbendazim

| 农药 | 相对分子 质量 | 离子对 (<i>m/z</i>) | 传输电压 /V | 碰撞能量 /eV |
|-------|------------|-----------------------|------------|-------------|
| 田甘広古ヨ | 242.2 | 343.1/311* | 110 | 5 |
| 甲基弧困火 | 342.2 | 343.1/150.9 | 110 | 5 |
| 多菌灵 | 191.19 | 192/159.9* | 105 | 10 |
| | | 192/132.1 | 105 | 10 |

注:*为定量离子。

1.6 数据处理

| 1.6.1 | 基质效应 |
|-------|--|
| | 基质效应(matrix effect, ME)按照公式(1)计算 ^[28] : |

1.6.2 甲基硫菌灵和多菌灵含量测定

按照公式(2)计算甲基硫菌灵和多菌灵含量:

$$X_{i} = \frac{C_{i} \times V_{m} \times V_{2}}{V_{1} \times M}$$
(2)

式中: X_i 为试样中被测组分含量, mg/kg; C_i 为从标准工作曲 线得到的试样溶液中被测组分的质量浓度, mg/L; M 为被 测样品质量, g; V_m 为试样提取液的总体积, mL; V_1 为试样 移取提取液的体积, mL; V_2 为试样定容体积, mL。

1.6.3 甲基硫菌灵和多菌灵降解反应动力学

按照公式(3)甲基硫菌灵和多菌灵降解反应动力学方 程计算^[29]:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \tag{3}$$

式中: C_t 为 t 时刻甲基硫菌灵或多菌灵的残留浓度, mg/kg; C_0 为甲基硫菌灵或多菌灵的初始浓度, mg/L。

1.6.4 甲基硫菌灵和多菌灵降解半衰期

按照公式(4)计算甲基硫菌灵和多菌灵降解半衰期^[29]:

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$
 (4)

式中: *k* 为降解速率常数, d⁻¹; *t*_{1/2} 为降解半衰期, d。 1.6.5 国家估算每日摄入量

按照公式(5)计算国家估算每日摄入量(international estimated daily intake, NEDI):

NEDI= Σ [STMRi (或 STMR- P_i)× F_i]/b.w. (5) 式中: NEDI 为国家估计每日摄入量, mg/kg; STMRi 为农药 在某一食品中的规范残留试验中值, mg/kg; STMR- P_i 为用 加工因子校正的规范残留试验中值, mg/kg; F_i 为一般人群 某一食品的消费量, kg/d; b.w.为人群平均体质量, kg。

1.6.6 NEDI 占每日允许摄入量的百分率

NEDI占每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)的百分率(ADI%)按照公式(6)计算:

ADI%=(NEDI/ADI)×100 (6) 式中: ADI 为每日允许摄入量, mg/kg; ADI%为国家估计每 日摄入量占每日允许摄入量的百分率。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂和净化剂的选择

乙腈作为农药残留检测标准方法中常用提取溶剂, 对大多数农药具有较高的提取效果,且难以提取农作物中 糖和蛋白质类化合物等杂质,能更好地提取目标物,因此本

■溶剂加标(0.1 mg/L)

■黄花菜(干)添加试验(0.5 mg/kg)

研究选择乙腈作为提取溶剂。本研究比较了 PSA (100 mg)、 NH₂ (100 mg)、GCB (50 mg)、PSA (50 mg)/GCB (20 mg) 和 NH₂ (50 mg)/GCB (20 mg)的净化效果,分别对比了溶剂 加标 0.1 mg/L、基质加标 0.1 mg/L 和 0.5 mg/kg 添加试验,结 果(图 1)表明: NH₂ (100 mg)净化效果较差, ME 在 35.0~55.0 之间,基质影响大; GCB (50 mg)、PSA (50 mg)/GCB (20 mg) 和 NH₂ (50 mg)/GCB (20 mg)净化效果较好, ME 在 5.0~20.0 之间,基质影响小,但对农药的吸附明显,回收率在 58%~70%之间,不满足残留检测要求; PSA (100 mg)在黄 花菜(鲜)中净化效果一般,但ME 在适用范围内(10≤ME≤ 50),采用基质标准曲线不影响回收率。综上,本研究选用 PSA (100 mg)作为进化填料。

2.2 基质效应评价

HPLC-MS/MS 在进行样品检测时会产生离子增强或 抑制的基质效应,导致目标化合物的定量分析不准确。因 此本研究考察了甲基硫菌灵和多菌灵在黄花菜(鲜)和黄花

- ₩ 黄花菜(干)基质加标(0.1 mg/L)
- 黄花菜(鲜)基质加标(0.1 mg/L)



图 1 5 种净化方式下甲基硫菌灵(A)和多菌灵(B)在黄花菜中的净化效果(n=3)

Fig.1 Purification effects of thiophanate-methyl (A) and carbendazim (B) in Hemerocallis citrina Baroni under 5 kinds of purification methods (n=3)

菜(干)中的基质效应,分别用黄花菜(鲜)空白基质液、黄花 菜(干)空白基质液和纯溶剂配制 2、5、10、20、50、100、 200、500 μg/L 质量浓度范围内标准工作溶液,在上述 1.5 仪器条件下进行检测,得到各自标准工作曲线,并计算 ME,通常,当 ME 值<±10%,基质效应可忽略,用溶剂标 准曲线定量即可;当 ME 值±10%<ME<±50%,有基质效 应增强或减弱现象,用基质标准曲线定量可适当消除基质 效应对定量的影响;当 ME 值>±50%,基质效应对定量的 干扰较大,应优化样品预处理方法使 ME 值<50%^[30]。结果 见表 3。结果表明,在 2~500 μg/L 范围内,甲基硫菌灵和多 菌灵黄花菜(鲜)空白基质液、黄花菜(干)空白基质液和纯溶 剂中线性关系良好,均存在较弱的离子抑制作用,利用基 质标准曲线计算即可消除影响,因此本研究选择基质标准 曲线的方法进行定量计算。

2.3 方法准确度、精密度和灵敏度

在江苏试验点空白对照小区的黄花菜(鲜)和黄花菜 (干)样品中分别添加 0.01、0.10 和 0.50 mg/kg 3 个添加水 平进行添加回收试验,每个水平重复 5 次。本研究以最低 添加水平为方法的定量限(limits of quantification, LOQs), 以 3 倍信噪比的基质背景中可检测到目标化合物的有效最 低检出量为检出限(limits of detection, LODs),结果显示, 检出限为 1×10⁻³ ng,定量限为 0.01 mg/kg。本研究中甲基 硫菌灵在黄花菜(鲜)中回收率为 84%~105%,相对标准偏 差为 2%~5%,在黄花菜(干)中回收率为 101%~105%,相对 标准偏差为 3%~6%;多菌灵在黄花菜(鲜)中回收率为 86%~96%,相对标准偏差为 5%~11%,在黄花菜(干)中回 收率为 93%~99%,相对标准偏差为 4%~10%,各样本的添 加回收率和相对标准偏均符合农药残留分析的要求。添加 回收实验的典型图谱见图 2。

2.4 甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵降解动态结果

江苏和湖南两地中甲基硫菌灵在施药后 2h 采集的黄 花菜(干)样品中的残留值分别为 0.025 和 0.23 mg/kg, 在黄 花菜(鲜)样品中的残留值分别为 0.088 和 0.39 mg/kg, 其残 留量与施药后间隔时间成指数关系,降解动态符合一级动 力学方程回归曲线。如图 3 所示,黄花菜(干)和黄花菜(鲜) 中甲基硫菌灵在江苏试验点半衰期分为 1.65 和 0.97 d; 而 两者在湖南试验点半衰期为 0.40 和 0.85 d。

表 3 基质标准曲线与溶剂标准曲线的比较 Table 3 Comparison of matrix-matched calibration and solvent calibration

| | 农药 | 基质 | 线性方程 | 相关系数 (r ²) | ME/% |
|-----------|--------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|------|
| 甲基硫 菌灵 | 乙腈 | <i>Y</i> =70576 <i>X</i> +547.89 | 0.9997 | / | |
| | 黄花菜(鲜) | <i>Y</i> =36549 <i>X</i> +312.15 | 0.9995 | -48.5 | |
| | 黄花菜(干) | <i>Y</i> =69799 <i>X</i> +1849.4 | 0.9995 | -1.1 | |
| 多菌灵 | | 乙腈 | <i>Y</i> =1235871 <i>X</i> -1084.5 | 0.9998 | / |
| | 黄花菜(鲜) | <i>Y</i> =866672 <i>X</i> +2552.2 | 0.9998 | -29.8 | |
| | 黄花菜(干) | <i>Y</i> =1066216 <i>X</i> -454 | 0.9996 | -13.7 | |



注:/表示无此项。

注: al~a2:甲基硫菌灵在黄花菜(干)与黄花菜(鲜)基质空白; a3~a4:甲基硫菌灵在黄花菜(干)与黄花菜(鲜)基质溶液中的添加水平为 0.1 mg/kg; a5~a6:甲基硫菌灵在黄花菜(干)与黄花菜(鲜)基质溶液中的添加水平为 0.5 mg/kg; a7~a8:多菌灵在黄花菜(干)与黄花菜(鲜) 基质空白; a9~a10:多菌灵在黄花菜(干)与黄花菜(鲜)基质溶液中的添加水平为 0.1 mg/kg; a11~a12:多菌灵在黄花菜(干)与黄花菜(鲜)基 质溶液中的添加水平为 0.5 mg/kg。

图 2 甲基硫菌灵及多菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)中空白、基质溶液和添加回收样品 HPLC-MS/MS 色谱图 Fig.2 HPLC-MS/MS chromatograms of thiophanate-methyl and carbendazim in blank, matrix solution and spiked sample of *Hemerocallis citrina* Baroni (fresh) and *Hemerocallis citrina* Baroni (dry)



注: al~a2:甲基硫菌灵在黄花菜(干)与黄花菜(鲜)基质空白; a3~a4:甲基硫菌灵在黄花菜(干)与黄花菜(鲜)基质溶液中的添加水平为 0.1 mg/kg; a5~a6:甲基硫菌灵在黄花菜(干)与黄花菜(鲜)基质溶液中的添加水平为 0.5 mg/kg; a7~a8:多菌灵在黄花菜(干)与黄花菜(鲜) 基质空白; a9~a10:多菌灵在黄花菜(干)与黄花菜(鲜)基质溶液中的添加水平为 0.1 mg/kg; a11~a12:多菌灵在黄花菜(干)与黄花菜(鲜)基 质溶液中的添加水平为 0.5 mg/kg。

图 2(续) 甲基硫菌灵及多菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)中空白、基质溶液和添加回收样品 HPLC-MS/MS 色谱图 Fig.2 HPLC-MS/MS chromatograms of thiophanate-methyl and carbendazim in blank, matrix solution and spiked sample of *Hemerocallis citrina* Baroni (fresh) and *Hemerocallis citrina* Baroni (dry)

江苏和湖南两地中多菌灵在施药后 2 h 采集的黄花菜 (干)样品中检出值分别为 1.47 和 1.97 mg/kg,在黄花菜(鲜) 样品中的检出值分别为 1.98 和 2.20 mg/kg,其残留量与施 药后间隔时间成指数关系,降解动态符合一级动力学方程 回归曲线。如图 3 所示,黄花菜(干)中多菌灵在江苏试验点 为半衰期为 1.88 d;在湖南试验点半衰期为 1.66 d。黄花菜 (鲜)中多菌灵在苏试验点半衰期为 1.88 d;在湖南试验点 半衰期为 1.62 d。

2.5 甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵最终残留测定结果

通过一年的监测,6地的最终残留试验结果:间隔1d 采收,甲基硫菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)中的规范残 留试验中值(supervised trials median residue, STMR)分别 为 0.065 和 0.28 mg/kg, 多菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干) 中 STMR 分别为 0.85 和 1.14 mg/kg; 间隔 3 d 采收, 甲基 硫菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)中 STMR 分别为 0.032 和 0.12 mg/kg, 多菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)中 STMR 分别为 0.33 和 0.53 mg/kg; 间隔 5 d 采收, 甲基硫 菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)中 STMR 分别为 0.038 和 0.10 mg/kg, 多菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)中 STMR 分别为 0.20 和 0.23 mg/kg。6 个试验点距最后一次施药间 隔 1、3 和 5 d, 甲基硫菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)的 最终残留量分别为<0.01~0.33 和<0.01~1.51 mg/kg; 多菌灵



注:a:甲基硫菌灵在黄花菜(干)中降解动态曲线;b:甲基硫菌灵在黄花菜(鲜)中降解动态曲线;c:多菌灵在黄花菜(干)中降解动态曲线; d:多菌灵在黄花菜(鲜)中降解动态曲线。

图 3 甲基硫菌灵及多菌灵在黄花菜中的降解动态曲线

Fig.3 Dynamic curves of thiophanate-methyl and carbendazim residue in Hemerocallis citrina Baroni

在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)的最终残留量分别为 <0.01~2.72和0.052~2.99 mg/kg。结果表明,甲基硫菌灵 和多菌灵在黄花菜(鲜)和黄花菜(干)中的 STMR 随采收间 隔期的增加而减少,与降解动态规律一致。

2.6 长期膳食摄入评估

长期膳食摄入评估是依据中国居民营养与健康状况 监测调查数据,结合 STMR 或最大残留限量(maximum residue limit, MRL)计算 NEDI。目前, 甲基硫菌灵在我国登 记作物有禾谷类、水稻、小麦、玉米、油菜、棉花、花生、 蔬菜、番茄、辣椒、青椒、瓜类、黄瓜、芦笋、姜、马铃 薯、甘薯、柑橘、苹果、梨、枸杞、桑葚、葡萄、芒果、 西瓜、甜菜;多菌灵在我国登记作物有水稻、麦类、小麦、 玉米、油菜、棉花、大豆、花生、番茄、茄子、辣椒、黄 瓜、甘薯、莲藕、柑橘、苹果、梨、枇杷、葡萄、荔枝、 芒果、香蕉、西瓜、甜瓜、甜菜、人参。GB 2763—2021 《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中甲基 硫菌灵的残留物定义和 JMPR 报告中甲基硫菌灵评估定义 均为甲基硫菌灵和多菌灵之和,以多菌灵表示。根据风险 最大化原则,本研究选择甲基硫菌灵和多菌灵登记作物中 各国的多菌灵 MRL 值(优先选用我国标准), 多菌灵的 ADI 值 0.03 mg/kg b.w., 采收间隔期 3 d 的黄花菜(干)中甲基硫 菌灵残留中值(甲基硫菌灵和多菌灵之和,以多菌灵 计)0.56 mg/kg, 我国居民平均体重为 63 kg, 结合我国居民 人均膳食结构进行计算,甲基硫菌灵(甲基硫菌灵和多菌灵

之和,以多菌灵计)普通人群的的国家估算每日摄入量是 1.19 mg,占日允许摄入量的 63.1%,小于 100%,说明采收 间隔期3d之后黄花菜中甲基硫菌灵对消费者在长期摄入风 险低,通常不会对一般人群健康产生造成不可接受风险。

3 结 论

本研究建立了甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵在黄花 菜中残留检测方法,该方法具有操作简单、重现性好、耗 时短等优点,且线性关系、准确度和精密度均满足 NY/T 788—2018 中对于农药残留分析的要求。通过定性、定量 研究甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵在 6 地黄花菜(干)和黄 花菜(鲜)中的残留降解动态和最终残留量,发现甲基硫菌 灵和多菌灵在黄花菜(干)和黄花菜(鲜)中的半衰期均接近, 说明黄花菜制干后不会加速甲基硫菌灵和多菌灵的降解。 黄花菜(干)中的甲基硫菌灵和多菌灵的最终残留量均大于 黄花菜(鲜)中的最终残留量,说明在黄花菜制干过程中随 着水分的减少甲基硫菌灵和多菌灵并未随着水分一起挥发, 制干步骤并不能降解黄花菜中甲基硫菌灵和多菌灵的残留 量。按风险最大化原则进行长期膳食摄入评估结果表明, 甲基硫菌灵(甲基硫菌灵和多菌灵之和,以多菌灵计)的普 通人群国家估算每日摄入量为 1.19 mg, 占允许日摄入量 的 63.1%, 认为甲基硫菌灵在黄花菜中的残留量不会对一 般人群健康产生造成不可接受风险。以上结果可为甲基硫 菌灵在黄花菜中的使用和市场监测提供理论依据。

参考文献

 $2002 (3) \cdot 46-48$

- 李富根,朴秀英,秦冬梅,等.特色小宗作物农药残留风险管理的创新 实践[J].农药科学与管理,2020,41(6):1-7.
 LI FG, PIAO XY, QIN DM, *et al.* Innovative practice of pesticide residue risk management on minor crops [J]. Pest Sci Admin, 2020, 41(6): 1-7.
- [2] 李效珍,秦雅娟,李小强,等.晋北黄花菜主产区气候变化特征及其对 黄花菜生产的影响[J].农村经济与科技,2020,31(2):12–13.
 LI XZ, QIN YJ, LI XQ, *et al.* Characteristics of climate change in the main producing areas of daylily in northern Shanxi and its impact on day lily production [J]. Rural Econ Sci Technol, 2020, 31(2): 12–13.
- [3] 王伯胜,高翔.黄花菜绿色栽培技术[M].北京:中国农业大学出版社, 2018.

WANG BS, GAO X. Green cultivation techniques of daylily [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2018.

 [4] 蒋功成, 顾莹. 黄花遍地是金针-宿迁特产黄花菜的栽培历史及影响[J]. 长江蔬菜, 2020, (24): 40–42.
 JIANG GC, GU Y. Yellow flower everywhere is golden needle-cultivation history and influence of Sugian specialty daylily [J]. J Changjiang Veget,

2020, (24): 40–42.
[5] 周检军,李红云,许云和,等. 黄花菜病害的发生规律及综合防治技术
[J]. 湖南农业科学, 2002, (3): 46–48.
ZHOU JJ, LI HY, XU YH, *et al.* Occurrence regularity and comprehensive control technology of daylily diseases [J]. Hunan Agric Sci,

- [6] 贺丽萍, 吴长兴, 徐明飞, 等. 甲基硫菌灵防治番茄叶霉病田间药效试 验[J]. 浙江农业科学, 2020, 61(9): 1846–1847.
 HE LP, WU CX, XU MF, *et al.* Field efficiency of thiophanate-methyl against tomato leaf mold [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2020, 61(9): 1846–1847.
- [7] 周忠雄,周忠泉,刘美玲,等. 35%甲基硫菌灵·氟环唑悬浮剂对小麦三种病害控制试验[J]. 湖北植保, 2020, (6): 33–35, 41.
 ZHOU ZX, ZHOU ZQ, LIU ML, *et al.* Control experiment of 35% thiophanate-methyl-fluconazole SC on three kinds of wheat diseases [J]. Hubei Plant Prot, 2020, (6): 33–35, 41.
- [8] 康凯. 48%甲基硫菌灵·戊唑醇可湿性粉剂防治苹果斑点落叶病药效研究[J]. 现代农业科技, 2015, (22): 124.
 KANG K. Efficacy of 48% thiophanate-methyl·tebuconazole WP in the control of apple spot defoliation [J]. Mod Agric Sci Technol, 2015, (22): 124.
- [9] 王成德, 咸文荣. 70%甲基硫菌灵可湿性粉剂对黄瓜白粉病防效试验
 [J]. 青海农林科技, 2014, (2): 65–66, 77.
 WANG CD, XIAN WR. The Test of control efficiency to cucumber powdery mildew with 70% thiophanate-methyl WP [J]. Sci Technol Qinghai Agric Forest, 2014, (2): 65–66, 77.
- [10] 张伟,褚孝渭. 甲基硫菌灵悬浮剂防治稻瘟病田间药效试验初报[J]. 农业科技通讯, 2011, (5): 62-64.
 ZHANG W, ZHU XW. Preliminary report on field efficacy test of thiophanate-methyl suspension against rice blast [J]. Bull Agric Sci Technol, 2011, (5): 62-64.
- [11] 张月,张群,赵方方,等.甲基硫菌灵及其代谢产物多菌灵在芒果上的 残留测定及膳食风险评估[J].贵州农业科学,2019,47(8):140–145. ZHANG Y, ZHANG Q, ZHAO FF, et al. Residue determination and dietary risk assessment of thiophanate-methyl and its metabolite carbendazim in mango [J]. Guizhou Agric Sci, 2019, 47(8): 140–145.

- [12] 王志新,姜蔚,王春晓,等.甲基硫菌灵在苹果和土壤中的消解动态和 最终残留研究[J].山东农业科学,2018,50(4):128–132.
 WANG ZX, JIANG W, WANG CX, et al. Degradation dynamics and final residues of thiophanate-methyl in apple and soil [J]. Shandong Agric Sci, 2018, 50(4): 128–132.
- [13] 袁龙飞,段丽芳. 欧盟发布通报不再批准甲基硫菌灵的续展登记[J]. 农药科学与管理,2019,40(4):25.
 YUAN LF, DUAN LF. EU issued a notice not to approve the renewal registration of thiophanate methyl [J]. Pest Sci Admin, 2019, 40(4):25.
- [14] 张念洁, 吴信子, 姜旭. 高效液相色谱法同时测定人参中多菌灵和甲基硫菌灵农药残留的含量[J]. 现代食品科技, 2013, 29(4): 907–910. ZHANG NJ, WU XZ, JIANG X. Simultaneous determination of residual carbendazimin and thiophanate-methyl in ginseng by high performance liquid chromatography [J]. Mod Food Sci Technol, 2013, 29(4): 907–910.
- [15] 陈伟,刘红彦,范芳婷,等. 芝麻中甲基硫菌灵及代谢物多菌灵残留测定及安全性评价[J]. 农药, 2011, 50(12): 909–911, 914.
 CHEN W, LIU HY, FAN FT, *et al.* Determination of residues of thiophanate-methyl and its metabolite carbendazim in sesame seeds and safety evaluation [J]. Agrochemicals, 2011, 50(12): 909–911, 914.
- [16] 师君丽,宋春满,孔光辉,等. 高效液相色谱法同时测定烟草中吡虫 啉、啶虫脒、多菌灵和甲基硫菌灵[J]. 分析试验室, 2012, 31(12): 82–85. SHI JL, SONG CM, KONG GH, *et al.* Determination of imidacloprid, acetamiprid, carbendazim and thiophanate-methyl residues in tobacco by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2012, 31(12): 82–85.
- [17] 尹显慧,李荣玉,王梅,等. 多菌灵和甲基硫菌灵在番茄和土壤中的残 留分析[J]. 农药, 2014, 53(3): 191–193.
 YIN XH, LI RY, WANG M, *et al.* Analytical method of carbendazim and thiophanate-methyl residues in tomato and soil [J]. Agrochemicals, 2014, 53(3): 191–193.
- [18] 张志勇,单炜力,简秋,等.甲基硫菌灵及其代谢物在不同种植模式黄瓜和土壤中的残留[J]. 农业环境科学学报,2012,31(6):1077-1081. ZHANG ZY, SHAN WL, JIAN Q, et al. Dissipation and residue of thiophanate-methyl and its metabolite in cucumber and soil under open land and greenhouse conditions [J]. J Agro-Environ Sci, 2012, 31(6): 1077-1081.
- [19] 徐炜枫,韩凯,孙钰洁,等. 液质联用测定番茄中甲基硫菌灵残留量
 [J]. 农业资源与环境学报, 2014, 31(3): 296-298.
 XU WF, HAN K, SUN YJ, *et al.* Determination of thiophanate-methyl in tamoto by high performance liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectometry [J]. J Agric Res Environ, 2014, 31(3): 296-298.
- [20] 张文君,朱倩,王晨晨,等. 高效液相色谱-串联质谱法分析马铃薯和 土壤中甲基硫菌灵及其代谢物的降解动力学及残留量[J]. 安徽农业科 学,2018,46(34):169–172. ZHANG WJ, ZHU Q, WANG CC, *et al.* Degradation kinetics and residue

of thiophanate-methyl and its metabolite in potato and soil by HPLC-MS/MS [J]. J Anhui Agric Sci, 2018, 46(34): 169–172.

- [21] LIU ZY, CHEN Y, HAN JH, et al. Determination, dissipation dynamics, terminal residues and dietary risk assessment of thiophanate-methyl and its metabolite carbendazim in cowpeas collected from different locations in China under field conditions [J]. J Sci Food Agric, 2021, 101(13): 5498–5507.
- [22] 苑学霞,梁京芸,王文博,等. 苹果和土壤中甲基硫菌灵及其代谢物残 留消解动态[J]. 生态环境学报, 2016, 25(1): 135-140.
 YUAN XX, LIANG JY, WANG WB, *et al.* Dynamics and residue of

thiophanate-methyl and its metabolite in apple and soil [J]. Ecol Environ Sci, 2016, 25(1): 135–140.

- [23] 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): e4851.
- [24] 肖璐璐, 王昱翔, 王娅, 等. 甲基硫菌灵及其代谢产物多菌灵在柑橘中的残留及消解动态[J]. 农药, 2018, 57(4): 276–278, 293.
 XIAO LL, WANG YX, WANG Y, *et al.* Residues and dissipation of thiophanate-methyl and its metabolites carbendazim in citrus [J]. Agrochemicals, 2018, 57(4): 276–278, 293.
- [25] 王昕璐, 贾琪, 许彦阳, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法 同时测定草莓中甲基硫菌灵、多菌灵和乙嘧酚残留[J]. 农药学学报, 2017, 19(5): 603–608.

WANG XL, JIA Q, XU YY, *et al.* Determination of thiophanate-methyl, carbendazim and ethirimol in strawberry using QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pest Sci, 2017, 19(5): 603–608.

- [26] MALHAT F, ABDALLAH O, AHMED F, et al. Dissipation behavior of thiophanate-methyl in strawberry under open field condition in Egypt and consumer risk assessment [J]. Environ Sci Pollut R, 2020, 28(1): 1029– 1039.
- [27] WU D, MENG LW, YANG L, *et al.* Feasibility of laser-induced breakdown spectroscopy and hyperspectral imaging for rapid detection of thiophanatemethyl residue on mulberry fruit [J]. Int J Mol Sci. 2019, 20(8): 1–14.
- [28] 吴绪金,李萌,宋彦,等.小麦中唑啉草酯及其代谢物残留检测与膳食 摄入评估[J].农药,2021,60(5):352–356.

WU XJ, LI M, SONG Y, *et al.* Determination of pinoxaden and its metabolite in wheat and risk assessment for dietary residue intake [J]. Agrochemicals, 2021, 60(5): 352–356.

- [29] CHEN ZL, DONG FS, REN X, et al. Enantioselective fate of dinotefuran from tomato ultivation to home canning for refining dietary exposure [J]. J Hazard Mater, 2021, 405: 124254.
- [30] 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 spirodiclofen in

dragon fruit and risk assessment for dietary residue intske [J]. J Fruit Sci, 2021, 38(1): 90–98.

(责任编辑:郑 丽 张晓寒)

作者简介



孙 星,助理研究员,主要研究方向 为食品质量安全与农药残留分析。 E-mail: 332155473@qq.com

王冬兰,研究员,主要研究方向为食 品质量安全和农药残留分析 E-mail: wangdonglan2013@163.com