

吡噻菌胺及其代谢物在柑橘中的残留行为及膳食风险评估

李贤宾¹, 付岩², 王全胜², 凌淑萍², 张亮², 吴银良^{2*}

(1. 农业农村部农药检定所, 北京 100025; 2. 宁波市农业科学研究院, 宁波 315043)

摘要: **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定柑橘中吡噻菌胺及其代谢物 1-甲基-3-(三氟甲基)-1H-吡唑-4-甲酰胺(1-methyl-3-trifluoromethyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, PAM)残留的分析方法, 并研究吡噻菌胺及其代谢物在柑橘中的残留行为及膳食风险评估。**方法** 样品中残留的吡噻菌胺及 PAM 采用乙腈提取后, 经 N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)和无水硫酸镁净化, 超高效液相色谱-串联质谱仪检测, 基质匹配外标法定量。**结果** 在 0.0005~0.0500 mg/L 范围内呈良好线性关系, 相关系数均大于 0.999; 添加浓度为 0.010~1.000 mg/kg 时, 吡噻菌胺及代谢物在柑橘中平均回收率范围分别为 87%~101%和 85%~106%, 最大相对标准偏差为 6.5%, 定量限(limits of quantification, LOQs)均为 0.010 mg/kg; 以推荐剂量施药, 吡噻菌胺总残留量在柑橘全果中半衰期为 18.2 d; 末次施药后间隔 21 d 采集的全果、果肉、果皮中吡噻菌胺总残留量平均值分别为 0.277、0.091 和 0.473 mg/kg。膳食风险评估表明, 吡噻菌胺在不同人群中的膳食风险概率均远小于 100%。**结论** 该方法简便、准确、灵敏度高, 可用于柑橘中吡噻菌胺及其代谢物的残留检测。最终残留量实验显示, 全果、果肉、果皮中吡噻菌胺总残留量均未超过已制定的最大残留限量, 对不同人群产生的膳食风险可接受。

关键词: 柑橘; 吡噻菌胺; 代谢物; 残留; 膳食风险评估

Residues behavior and dietary risk assessment of penthiopyrad and its metabolite in *Citrus reticulata* Blanco

LI Xian-Bin¹, FU Yan², WANG Quan-Sheng², LING Shu-Ping², ZHANG Liang², WU Yin-Liang^{2*}

(1. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100025, China;
2. Ningbo Academy of Agricultural Sciences, Ningbo 315043, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of penthiopyrad and its metabolite 1-methyl-3-trifluoromethyl-1H-pyrazole-4-carboxamide (PAM) residues in *Citrus reticulata* Blanco by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), and study the residual behavior and dietary risk assessment of penthiopyrad and its metabolite in *Citrus reticulata* Blanco. **Methods** Penthiopyrad and PAM in *Citrus reticulata* Blanco were extracted with acetonitrile, cleaned with primary secondary amine (PSA)

基金项目: 宁波市重大科技攻关项目(2021Z056)、宁波市农产品质量安全创新工程项目(2019CXGC006)

Fund: Supported by the Ningbo Key Scientific and Technological Project (2021Z056), and 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, 主要研究方向为农产品质量安全。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

sorbent and anhydrous magnesium sulfate, detected by UPLC-MS/MS and quantified with matrix matched external standard method. **Results** There was a good linear relationship in the range of 0.0005–0.0500 mg/L, and the correlation coefficients were greater than 0.999. Meanwhile, the average recoveries of penthiopyrad and its metabolite were 87%–101% and 85%–106% with the maximum relative standard deviations of 6.5% at the spiked level of 0.010–1.000 mg/kg in *Citrus reticulata* Blanco, respectively. The limits of quantification (LOQs) were 0.010 mg/kg for penthiopyrad and PAM. The residual dynamic experiments of *Citrus reticulata* Blanco treated with recommended doses showed of penthiopyrad that the half life was 18.2 d. The terminal residue experiments revealed that the mean total residues of penthiopyrad in *Citrus reticulata* Blanco whole fruit, pulp and peel were 0.277, 0.091 and 0.473 mg/kg respectively at the pre-harvest intervals of 21 d when applied penthiopyrad with recommended doses. The dietary risk assessment for the different populations showed that the risk probability of penthiopyrad were far below 100%. **Conclusion** The method is simple, accurate and sensitive, and can be used for the residue determination of penthiopyrad and its metabolite residues in *Citrus reticulata* Blanco. The final residue test shows that the total residue of pyrrthiamine in whole fruit, pulp and peel does not exceed the established maximum residue limit, and the dietary risk for different populations is acceptable.

KEY WORDS: *Citrus reticulata* Blanco; penthiopyrad; metabolite; residues; dietary risk assessment

0 引言

吡噻菌胺(penthiopyrad)是一种新型琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂,同时具有渗透和内吸性、杀菌谱广等特点^[1-2],可用于果蔬等多种作物,主要用来防治锈病、白粉病、苹果黑星病和灰霉病等^[3-4]。随着琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂应用范围的扩大,其在环境中的暴露风险受到越来越多的关注^[5]。有毒理学研究表明,在斑马鱼的早期阶段,吡噻菌胺对斑马鱼有急性毒性,且会引起脂质代谢紊乱^[6-7]。目前 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中制定了吡噻菌胺在各类农作物上的最大残留限量(maximum residue limit, MRL) 44 项,其中水果类别中规定了仁果类、核果类和草莓中的最大残留限量值。日本和韩国规定吡噻菌胺在柑橘中的 MRL 分别为 5 mg/kg 和 0.7 mg/kg。

目前关于吡噻菌胺的研究主要集中在合成研究^[8-9]、防治效果^[10-13]、环境行为^[14-15]以及残留和风险评估,主要有液相色谱法^[2]、气相色谱法^[16]、气相色谱-串联质谱法^[17-20]、液相色谱-串联质谱法^[21-27]及免疫化学法^[28]。上述关于吡噻菌胺的残留研究大多局限于其母体本身,同时检测吡噻菌胺及其在作物中的主要代谢物 1-甲基-3-(三氟甲基)-1H-吡唑-4-甲酰胺(1-methyl-3-trifluoromethyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, PAM)的报道较少^[29-32]。李若同等^[30]采用高效液相色谱-串联质谱法研究了番茄中吡噻菌胺及 PAM 的残留风险,末次施药后采收间隔 7 d 时吡噻菌胺总残留量(吡噻菌胺和 PAM 之和,以吡噻菌胺表示)低于 0.31 mg/kg,膳食风险商为 2.2%,表明可接受。NOH 等^[32]采用气相色谱-氮磷检测器研究了吡噻菌胺及其代谢物在紫苏叶上的残留消解及风险评估,结果表明吡噻菌胺在紫

苏叶上的初始沉积量为(11.19±0.67) mg/kg,采收间隔 7 d 内吡噻菌胺残留量逐渐下降, PAM 残留量逐渐上升,末次施药后采收间隔 7 d 时吡噻菌胺、PAM 和吡噻菌胺总残留量分别为(4.79±0.12)、(0.30±0.02)和(5.08±0.10) mg/kg。据报道,吡噻菌胺可用于防治柑橘树脂病,而吡噻菌胺及其代谢物在柑橘上的残留分析未见有文献报道。基于此,本研究采用超高效液相色谱-串联质谱法建立了同时检测柑橘(全果、果肉、果皮)中吡噻菌胺和 PAM 的残留分析方法,同时开展了田间残留实验,对吡噻菌胺及其代谢物在柑橘中的残留状况进行了研究,以期为该药剂的安全使用提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

柑橘来源于 2020 年在浙江宁波进行的田间实验样品。吡噻菌胺(纯度为 99.7%)、PAM(纯度 98.8%)(德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司); 20%吡噻菌胺悬浮剂(日本三井化学 AGRO 株式会社); 乙腈、甲酸(色谱纯)、氯化钠、无水硫酸镁(分析纯)、N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)分散固相萃取填料(规格 40~63 μm)(上海安谱实验科技股份有限公司); C₁₈ 净化剂(粒径: 50 μm, 天津博纳艾杰尔科技有限公司); 多壁碳纳米管(multi-walled carbon nano-tube, MWCNT)填料(外径 20~30 nm, 长 5~10 μm, 江苏先丰纳米材料科技有限公司); 滤膜(0.22 μm, 北京迪马科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

Waters Xevo TQ-S 超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 Waters 公司); Waters ACQUITY UPLC HSS T3 柱

(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)、Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); Agilent Eclipse XDB-C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 3.5 μm)(美国 Agilent 公司); Vortex Genius3 漩涡仪、KS4000i control 振荡器(德国 IKA 公司); 3K15 离心机(德国 Sigma 公司); ME3002 电子天平($d=0.01$ g)、XPE205 电子天平($d=0.01$ mg)(瑞士 Mettler Toledo 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

称取柑橘全果、果肉和果皮匀浆样品 5 g 于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 20.0 mL 乙腈后, 振荡(300 r/min)提取 30 min, 然后加入 5 g 氯化钠, 漩涡振荡 1 min, 以 2599×g 离心 3 min 后吸取上清液 2 mL 于装有 100 mg PSA 和 300 mg 无水硫酸镁的聚丙烯离心管中, 漩涡后以 2599×g 离心 5 min, 移取 0.5 mL 上清液与 0.5 mL 0.1% 甲酸溶液混合均匀, 过 0.22 μm 滤膜后检测。

1.3.2 仪器条件

色谱条件: 流动相为 0.1% 甲酸溶液(A)和乙腈(B); 流速为 0.30 mL/min; 采用梯度洗脱方法: 0~0.51 min, 50% B, 0.51~4.5 min, 75% B, 4.51~6.0 min, 50% B; 进样体积为 10.0 μL; 色谱柱柱温为 35°C。

质谱条件: 采用电喷雾正离子源扫描, 多重反应监测模式进行检测(表 1), 毛细管电压为 2.5 kV, 雾化气流速为 650 L/h, 锥孔气流速为 150 L/h, 离子源温度为 150°C, 雾化气温度为 500°C;

1.4 慢性膳食风险评估

以我国居民的膳食结构及消费量为依据, 结合规范残留实验中值(supervised trials median residue, STMR)和已制定的 MRL, 计算吡噻菌胺的国家估算每日摄入量(national estimated daily intake, NEDI)计算公式如式(1):

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

式中: F (food intake) 为农产品的消费量(g/d)^[33]; 风险概率用 NEDI 占每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)的百分比来表示, 该数值小于等于 100% 表示风险可以接受; 大于 100% 表示风险不可接受。

1.5 数据处理

使用 Origin 9.0 进行数据处理。采用指数回归方程求吡噻菌胺在柑橘全果中的消解半衰期。计算公式如式(2)~(3):

$$C_t = C_0 \times e^{-kt} \quad (2)$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

式中: C_0 指柑橘全果中吡噻菌胺的初始浓度, mg/kg; C_t 指 t 时柑橘全果中吡噻菌胺的残留浓度, mg/kg; k 指降解速率常数; t 指采样时间, d; $T_{1/2}$ 指降解半衰期, d。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

配制相应浓度的吡噻菌胺和 PAM 标准溶液, 经仪器自带的 Intellistart 软件优化, 确定吡噻菌胺的定量和定性离子对分别为 360.22>276.08 和 360.22>177.04, PAM 选择的定量和定性离子对分别为 194.10>134.07 和 194.10>174.07, 经空白样品测定, 上述离子对均无干扰峰存在。

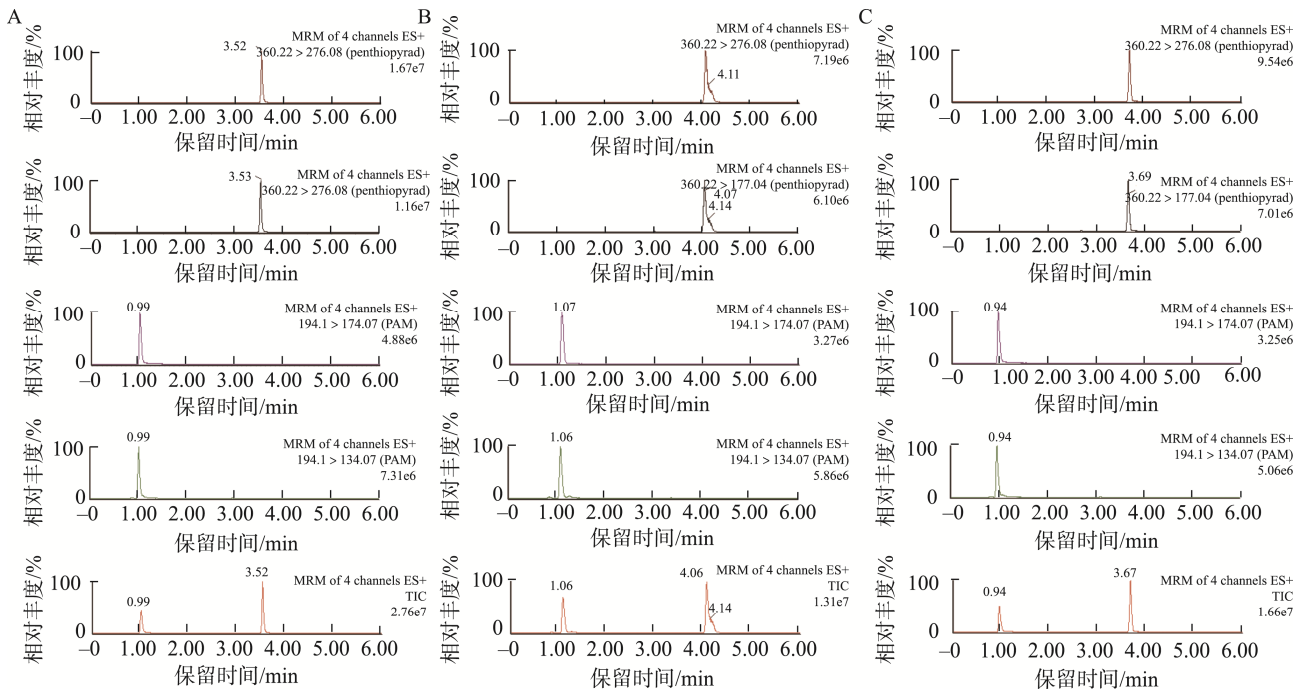
2.2 色谱条件的优化

吡噻菌胺极性中等偏弱, 其代谢物 PAM 极性较大, 在相同色谱条件下, 比较了 3 种不同型号色谱柱 Waters ACQUITY UPLC HSS T3 柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)、Agilent Eclipse XDB-C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 3.5 μm)、Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)对吡噻菌胺和 PAM 出峰的影响。结果表明, PAM 在 3 种色谱柱上保留时间相近(图 1); 吡噻菌胺在 HSS T3 柱上保留时间较其他两种长, 峰形较差(图 1B); XDB-C₁₈ 和 BEH C₁₈ 柱保留时间接近, 但吡噻菌胺和 PAM 在 BEH C₁₈ 柱上响应值更高(图 1A), 因此最终确定采用 BEH C₁₈ 柱进行检测分析。在相同梯度洗脱条件下, 考察了乙腈-0.1% 甲酸溶液(图 2A)、乙腈-水(图 2B) 2 种流动相对吡噻菌胺和 PAM 色谱峰和响应强度的影响。结果表明, 流动相为乙腈-0.1% 甲酸溶液时, 目标化合物 PAM 灵敏度和峰形均更好, 故选择乙腈-0.1% 甲酸溶液为流动相。

表 1 多重反应监测条件
Table 1 Conditions of multiple reaction monitoring

目标物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞电压/eV
吡噻菌胺	360.22	276.08*	0.025	32	29
		177.04	0.025	32	13
PAM	194.10	174.07	0.025	63	20
		134.07*	0.025	63	8

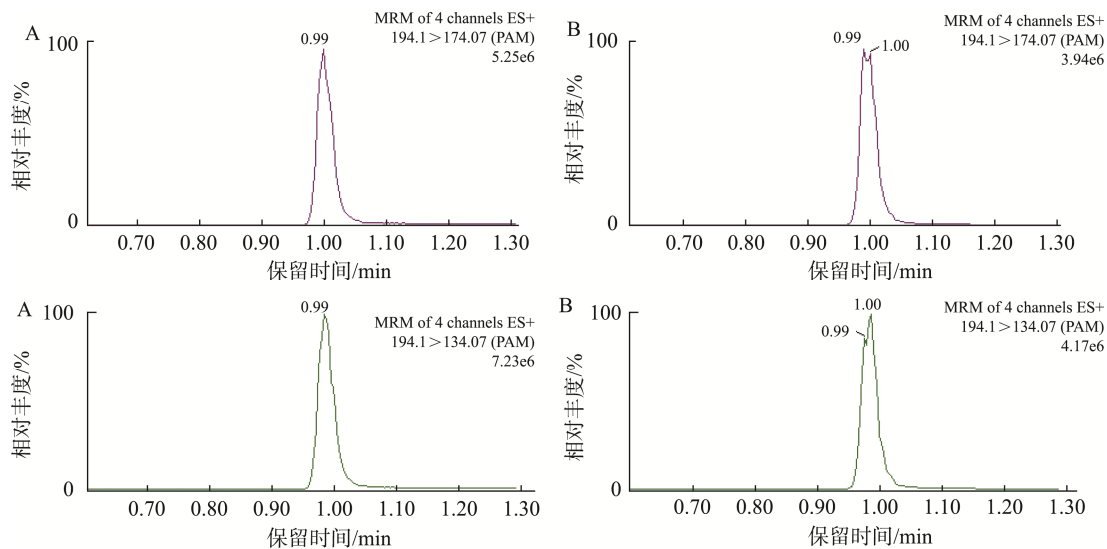
注: *为定量离子。



注: A: Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 柱; B: Waters ACQUITY UPLC HSS T3 柱; C: Agilent Eclipse XDB-C₁₈ 柱; TIC: 总离子流色谱图 (total ion chromatography)。

图 1 标准溶液色谱图

Fig.1 Chromatograms of standard solution



注: A: 乙腈-0.1%甲酸溶液; B: 乙腈-水。

图 2 PAM 标准溶液色谱图

Fig.2 Chromatograms of PAM standard solution

2.3 前处理条件的优化

2.3.1 提取溶剂的选择

分别考察了甲醇、1%乙酸-甲醇、乙腈、1%乙酸-乙腈作为提取溶剂对吡噻菌胺和 PAM 提取效果的影响, 结果表明: 在不同提取溶剂中吡噻菌胺的添加回收率分别为 30%、79%、97%、78%, PAM 的添加回收率分别为 0、72%、

89%、76%。因此采用乙腈作为提取溶剂。

2.3.2 无水硫酸镁用量的选择

分别考察了不同质量的无水硫酸镁对回收率的影响, 结果发现无水硫酸镁用量为 100、300、500、700 mg 时, 吡噻菌胺的回收率分别为 89%、93%、91%、87%, PAM 的回收率分别为 70%、87%、88%、90%。综合考虑, 本研究最终确定无水硫酸镁用量为 300 mg。

2.3.3 净化材料的选择

各称取柑橘全果、果皮、果肉匀浆样品 5 g, 参照 1.3.1 的方法进行提取, 分别加入不同质量 PSA、C₁₈ 与 MWCNT, 制备空白基质溶液, 其中 PSA 含量分别为 50、100、150、200 mg, C₁₈ 含量分别为 50、100、150、200 mg, MWCNT 含量分别为 25、50、100 mg。分别用上述空白基质溶液和溶剂配制相应浓度标准溶液进行测定, 比较净化效果。当 PSA 用量在 100 mg 以内时, 吡噻菌胺和 PAM 的回收率均逐渐增加, 达到 86%~97%; 当 PSA 用量大于 100 mg 时, 回收率增加不明显。使用 C₁₈ 作净化剂时, 吡噻菌胺回收率良好, 均在 85%~88% 之间, PAM 回收率较低, 在 63%~69% 之间。当 MWCNT 用量从 25 mg 增加到 100 mg 时, PAM 的回收率逐渐增加, 最高为 81%; 但是吡噻菌胺的净化效率则从 97% 逐渐减少至 72%。综合考虑, 最终确定 100 mg PSA 为净化剂。

2.4 方法学验证

2.4.1 线性范围

采用基质匹配外标法定量。结果表明: 在 0.0005~0.0500 mg/L 范围内, 柑橘全果、果肉、果皮基质标准工作液的质量浓度与响应值间呈现良好的线性关系, 如表 2 所示。

2.4.2 准确度与精密性

如表 3 所示, 添加浓度为 0.010、0.100、1.000 mg/kg 时, 吡噻菌胺在柑橘全果、果肉、果皮中的平均回收率分别为 87%~93%、90%~101% 和 94%~98%, 相对标准偏差 (relative standard deviations, RSDs) 最大为 6.5%, PAM 在柑橘全果、果肉、果皮中的平均回收率分别为 89%~106%、85%~92% 和 88%~101%, 相对标准偏差最大为 6.0%, 定量限均为 0.010 mg/kg。结果满足 NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》中的分析要求。

表 2 吡噻菌胺及其代谢物在柑橘中的线性方程、相关系数
Table 2 Linear equation and coefficient of determination of penthiopyrad and its metabolite in *Citrus reticulata* Blanco

基质	吡噻菌胺		PAM	
	线性方程	相关系数(<i>r</i>)	线性方程	相关系数(<i>r</i>)
全果	$Y=46,989,885.43X+33,055.46$	0.9994	$Y=31,293,541.16X+12,077.90$	0.9999
果肉	$Y=43,338,746.79X+42,315.33$	0.9998	$Y=28,728,563.88X+23,861.83$	0.9999
果皮	$Y=48,989,140.85X+146,404.63$	0.9999	$Y=31,266,888.30X+753.92$	0.9997

表 3 吡噻菌胺和 PAM 在柑橘中的平均回收率和相对标准偏差(*n*=3)
Table 3 Average recoveries and relative standard deviations of penthiopyrad and PAM in *Citrus reticulata* Blanco (*n*=3)

样品	添加浓度 (mg/kg)	吡噻菌胺		PAM	
		平均 回收率/%	RSDs/%	平均 回收率/%	RSDs/%
全果	0.010	92	4.2	106	1.8
	0.100	87	6.5	93	2.1
	1.000	93	3.0	89	3.2
果肉	0.010	101	3.8	92	6.0
	0.100	90	4.3	85	2.5
	1.000	94	2.5	89	3.8
果皮	0.010	94	3.4	101	2.9
	0.100	96	5.2	88	1.2
	1.000	98	2.9	95	2.0

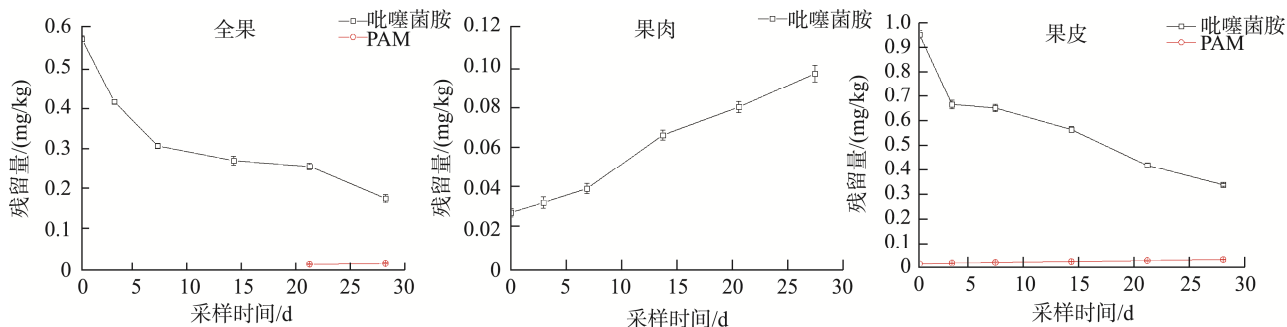
2.5 实际样品检测

实际样品来源于 2020 年在浙江宁波进行的田间实验。最终残留量实验: 施药剂量为有效成分 133 mg/kg(制剂用药量为稀释 1500 倍液), 施药 2 次, 施药间隔为 7 d。距末次施药后间隔 21 和 28 d 采样。另设置空白对照小区, 每个小区面积均为 4 株果树。小区间设置隔离带。残留消解实验: 在最终残留实验小区中开展, 距末次施药后间隔

0 (2 h)、3、7 和 14 d 采样。随机从不少于 4 株果树上不同方位采集至少 12 个柑橘果实, 至少 2 kg。柑橘全果样品: 将柑橘样本沿纵向均匀地切成 4~8 瓣(双数), 分取不相邻的 2~4 瓣, 匀浆充分混匀, 四分法分取 150 g 样品用于检测。柑橘果皮、果肉样本: 将柑橘样本沿纵向均匀地切成 4~8 瓣(双数), 分取不相邻的 2~4 瓣, 分离果皮和果肉, 各自匀浆充分混匀, 四分法分取 150 g 样品用于检测。

2.5.1 消解实验结果

结果表明(图 3): 施药后 0 d, 吡噻菌胺在柑橘全果、果肉、果皮上的平均残留量分别为 0.579、0.028 和 0.977 mg/kg, 随着时间的延长, 全果、果皮中残留量逐渐减少, 果肉中残留量逐渐增加。在整个实验周期内, PAM 在果皮上的残留量逐渐增加, 残留量范围为 0.012~0.029 mg/kg, 在全果中 21~28 d 有检出, 残留量为 0.011~0.013 mg/kg, 在果肉中均未检出。吡噻菌胺总残留量为吡噻菌胺残留量+1.86PAM 残留量, 1.86 是吡噻菌胺分子量(359.42)与 PAM 分子量(193.13)的比值^[34]。吡噻菌胺母体和吡噻菌胺总残留量在柑橘全果中的消解趋势符合一级动力学方程, 半衰期分别为 16.4 d 和 18.2 d。末次施药后 7 d 全果中吡噻菌胺降解率为 46.6%。实验期间最高温度 36°C, 最低温度 12°C, 降雨天数为 14 d。吡噻菌胺在 pH 为 7 的缓冲溶液中水解半衰期为 56.8~59.2 d, 光解半衰期为 1.7~5.3 h^[14], 推测光解和降雨可能是吡噻菌胺在作物上降解的主要因素之一。

图 3 吡噻菌胺和 PAM 在柑橘中的消解趋势($n=3$)Fig.3 Dissipation curve of penhiopyrad and PAM in *Citrus reticulata* Blanco ($n=3$)

2.5.2 最终残留状况

最终残留实验结果表明(表 4): 以有效成分 133 mg/kg(制剂用量为稀释 1500 倍液)剂量施药, 施药 2 次, 施药间隔为 7 d 时, 距末次施药 21 d 采集的柑橘全果、果肉、果皮中吡噻菌胺的平均残留量分别为 0.257、0.081 和 0.426 mg/kg, PAM 的平均残留量分别为 0.011、<0.010 和 0.025 mg/kg, 吡噻菌胺总残留量平均值分别为 0.277、0.091 和 0.473 mg/kg。距末次施药 28 d 采集的柑橘全果、果肉、果皮中吡噻菌胺的平均残留量分别为 0.176、0.098 和 0.343 mg/kg, PAM 的平均残留量分别为 0.013、<0.010 和 0.029 mg/kg。柑橘属于柑橘类水果, 中国尚未制定吡噻菌胺在该类水果中的 MRL 值。日本和韩国规定吡噻菌胺在柑橘中的 MRL 分别为 5 mg/kg 和 0.7 mg/kg。由表 4 可知: 吡噻菌胺的最终残

留量均小于日本和韩国规定的 MRL 值。

2.6 慢性膳食风险评估

2.6.1 基于我国居民膳食结构的风险评估

吡噻菌胺在我国的登记作物有 3 种: 番茄、葡萄、黄瓜^[35]。吡噻菌胺 ADI 为 0.1 mg/(kg·bw) (GB 2763—2021), 日允许摄入量为 6.3 mg。如表 5 所示, 通过最终残留实验采收间隔期 21 d 时的残留实验中值(STMR, 0.091 mg/kg)和已有的残留限量, 得出国家估算每日摄入量为 0.2790 mg, 膳食风险概率为 4.4%。结果表明: 吡噻菌胺在一般人群中膳食风险较小, 可接受。目前, 我国尚未规定吡噻菌胺在柑橘或柑橘类水果中的最大残留限量标准, 根据膳食风险评估结果, 拟推荐吡噻菌胺在柑橘中的最大残留限量为 0.5 mg/kg。

表 4 吡噻菌胺和 PAM 在柑橘中的最终残留量
Table 4 Final residues of penhiopyrad and PAM in *Citrus reticulata* Blanco

基质	采样间隔期/d	吡噻菌胺残留量/(mg/kg)			PAM 残留量/(mg/kg)			吡噻菌胺总残留量/(mg/kg)		
		1	2	平均值	1	2	平均值	1	2	平均值
全果	21	0.252	0.262	0.257	0.011	0.011	0.011	0.272	0.282	0.277
	28	0.178	0.174	0.176	0.014	0.012	0.013	0.204	0.196	0.200
果肉	21	0.076	0.085	0.081	<0.010	<0.010	<0.010	0.086	0.095	0.091
	28	0.102	0.093	0.098	<0.010	<0.010	<0.010	0.112	0.103	0.108
果皮	21	0.433	0.419	0.426	0.028	0.022	0.025	0.485	0.460	0.473
	28	0.352	0.333	0.343	0.026	0.031	0.029	0.400	0.391	0.396

表 5 吡噻菌胺的膳食风险评估
Table 5 Dietary risk assessment for penhiopyrad

食物类别	膳食消费量/(kg/d)	参考限量/(mg/kg)	限量来源	国家估算每日摄入量/mg	日允许摄入量/mg	风险概率/%
深色蔬菜	0.0915	2	韩国	0.183		
浅色蔬菜	0.1837	0.5	韩国	0.09185		
水果	0.0457	0.091	残留中值	0.00416		
其他类别*	0.7077					
合计	1.0286			0.2790	6.3	4.4

2.6.2 不同年龄段人群膳食风险评估

由于不同年龄群体体重和膳食消费量差别较大, 通过膳食而带来的暴露风险亦有明显差异^[36]。因此根据我国 10 个不同年龄段人群的体重和相应水果膳食量^[37], 计算 10 个年龄组食用柑橘摄入吡噻菌胺的膳食风险(表 6)。结

果表明吡噻菌胺估算每日摄入量为 0.0022~0.0048 mg, 膳食风险概率为 0.040%~0.315%, 风险极低。因此根据最终残留实验和膳食风险评估结果, 20%吡噻菌胺悬浮剂, 以稀释 1500 倍液制剂量施药 2 次, 施药间隔 7 d, 安全间隔期为 21 d。

表 6 不同人群中吡噻菌胺的慢性膳食风险评估
Table 6 Chronic dietary risk assessment of penthiopyrad in different populations

年龄组	体重/kg	膳食量(水果)/(kg/d)	估算每日摄入量/mg	日允许摄入量/mg	风险概率/%
2~3	12.70	0.0441	0.0040	1.270	0.315
4~6	16.50	0.0493	0.0045	1.650	0.273
7~10	22.30	0.0470	0.0043	2.230	0.193
11~13	34.05	0.0463	0.0042	3.405	0.123
14~17	45.95	0.0533	0.0048	4.595	0.104
18~29	55.25	0.0474	0.0043	5.525	0.078
30~44	60.30	0.0407	0.0037	6.030	0.061
45~59	60.05	0.0347	0.0032	6.005	0.053
60~69	57.95	0.0343	0.0032	5.795	0.055
>70	54.75	0.0244	0.0022	5.475	0.040

3 结 论

采用超高效液相色谱-串联质谱法建立了柑橘 3 种基质样品中吡噻菌胺和代谢物 PAM 的检测方法, 采用乙腈提取, PSA 和无水硫酸镁净化, 超高效液相色谱-串联质谱法检测, 方法快速、灵敏, 满足残留分析要求。消解实验表明, 吡噻菌胺母体和吡噻菌胺总残留量在柑橘全果中的消解趋势符合一级动力学方程, 半衰期分别为 16.4 和 18.2 d, 属于易降解农药, 末次施药后 7 d 吡噻菌胺降解率为 46.6%, 与文献^[30]报道在其他作物中的降解率接近。最终残留实验显示, 吡噻菌胺在柑橘全果、果肉中的残留量明显低于果皮, PAM 在果肉中残留量均小于 0.010 mg/kg。末次施药 21 d 后, 在柑橘全果、果肉和果皮中, 吡噻菌胺总残留量均低于 0.5 mg/kg。膳食风险评估结果显示吡噻菌胺的国家估算每日摄入量为 0.2790 mg, 风险概率为 4.4%, 在不同年龄段人群中风险概率为 0.040%~0.315%, 均在可接受范围内。

参考文献

- [1] 李洋. 2019 年国内新登记农药品种[J]. 世界农药, 2020, 42(3): 7-19.
LI Y. Domestic newly registered pesticide varieties in 2019 [J]. World Pestic, 2020, 42(3): 7-19.
- [2] 武鹏, 王琴, 张宏军. 20%吡噻菌胺悬浮剂的高效液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2019, 40(7): 47-49.
WU P, WANG Q, ZHANG HJ. Detection of 20 % penthiopyrad SC by

HPLC [J]. Pestic Sci Admin, 2019, 40(7): 47-49.

- [3] 张庆宽. 新颖杀菌剂: 吡噻菌胺[J]. 世界农药, 2009, 31(3): 53.
ZHANG QK. Novel fungicide: Penthiopyrad [J]. World Pestic, 2009, 31(3): 53.
- [4] 秦恩昊. 吡噻菌胺初步市场调研报告[J]. 农化市场十日讯, 2018, (24): 50-53.
QIN ENH. Preliminary market research report of penthiopyrad [J]. J Agrochem Mark, 2018, (24): 50-53.
- [5] 李红, 敬同坊, 李同宾, 等. 琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂水生生态毒理学研究进展[J]. 农药学报, 2021, 23(3): 446-455.
LI H, JING TF, LI TB, et al. Research progress on ecotoxicological effects of succinic dehydrogenase inhibiting fungicides on aquatic organisms [J]. Chin J Pestic Sci, 2021, 23(3): 446-455.
- [6] QIAN L, QI SZ, CAO FJ, et al. Effects of penthiopyrad on the development and behaviour of zebrafish in early-life stages [J]. Chemosphere, 2019, 214: 184-194.
- [7] REN B, ZHAO TT, LI YH, et al. Enantioselective bioaccumulation and toxicity of the novel chiral antifungal agrochemical penthiopyrad in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2021, 228: 113010.
- [8] 杨汪松, 陈伟, 李华, 等. 吡噻菌胺关键中间体的制备研究进展[J]. 农药, 2020, 59(4): 253-255, 260.
YANG WS, CHEN W, LI H, et al. Progress in the preparation of key intermediates of penthiopyrad [J]. Agrochemicals, 2020, 59(4): 253-255, 260.
- [9] 吴志兵, 牛雪, 杨晶欣, 等. N-取代苯基-5-三氟甲基-4-吡唑酰胺类化合物的合成及抗植物真菌生物活性研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2021, 38(5): 44-49.
WU ZB, NIU X, YANG JX, et al. Synthesis and antifungal activity of

- N-substituted phenyl-5-trifluoromethyl-4-pyrazole amides [J]. *J Guizhou Univ (Nat Sci Ed)*, 2021, 38(5): 44–49.
- [10] 林瑞华. 吡啶菌胺防治巨峰葡萄灰霉病的效果试验[J]. *落叶果树*, 2021, 53(2): 51–52.
LIN RH. Effect of pyrthiamide on *Botrytis cinerea* of Jufeng grape [J]. *Dec Fruits*, 2021, 53(2): 51–52.
- [11] 杨东旭, 王晓光, 张尚卿, 等. 吡啶菌胺与不同杀菌剂复配对黄瓜白粉病的田间防治效果[J]. *安徽农业科学*, 2021, 49(20): 173–174, 177.
YANG DX, WANG XG, ZHANG SQ, *et al.* Field control effect of penthiopyrad compounded with different fungicides on cucumber powdery mildew [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2021, 49(20): 173–174, 177.
- [12] 吴定红, 徐法三. 不同药剂防治柑橘黑点病药效试验[J]. *现代农业科技*, 2021, (15): 104–105, 115.
WU DH, XU FS. Effects of different fungicides on citrus black spot disease [J]. *Mod Agric Technol*, 2021, (15): 104–105, 115.
- [13] 徐娜娜, 庄治国, 孔月, 等. 9 种杀菌剂对牡丹炭疽病菌的效果评价[J]. *现代农药*, 2021, 20(5): 48–50, 55.
XU NN, ZHUANG ZG, KONG Y, *et al.* Effects of nine types of fungicides on mycelial growth of *colletotrichum gloeosporioides* in peony [J]. *Mod Agrochem*, 2021, 20(5): 48–50, 55.
- [14] YANG GQ, LIU ZY, LAN TT, *et al.* Potential enantioselectivity of the hydrolysis and photolysis of the chiral agrochemical penthiopyrad in aquatic environments [J]. *Environ Sci: Water Res Tech*, 2021, 7(7): 1220–1229.
- [15] LIU ZY, CHEN D, HAN JH, *et al.* Stereoselective degradation behavior of the novel chiral antifungal agrochemical penthiopyrad in soil [J]. *Environ res*, 2021, (1974): 110680.
- [16] PIECHOWICZ B, SIENKO J, MYTYCG J, *et al.* Assessment of risk to honey bees and honey consumers resulting from the insect exposure to captan, thiacloprid, penthiopyrad, and λ -cyhalothrin used in a commercial apple orchard [J]. *Environ Monit Assess*, 2021, 193(3): 129.
- [17] POBBIELSKA M, KUS-LISKIEWICZ M, JAGUSZTYN B, *et al.* Influence of *Bacillus subtilis* and *Trichoderma harzianum* on penthiopyrad degradation under laboratory and field studies [J]. *Molecules*, 2020, 25(6): 1421.
- [18] 沈伟健, 吴斌, 王红, 等. 气相色谱-负化学电离质谱法测定食用植物油中 5 种酰胺类农药残留[J]. *色谱*, 2019, 37(1): 27–31.
SHEN WJ, WU B, WANG H, *et al.* Determination of five acylpyrazole pesticide residues in edible vegetable oils using gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(1): 27–31.
- [19] 谢瑜杰, 盖丽娟, 徐风华, 等. 气相色谱-四极杆/飞行时间质谱快速筛查紫甘蓝中 406 种农药残留及其在欧盟能力验证中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(18): 6437–6445.
XIE YJ, GAI LJ, XU FH, *et al.* Simultaneous screening and confirmation of 406 pesticide residues in red cabbage by gas chromatography-quadrupole-time of flight-mass spectrometry and the application in European Union proficiency test [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(18): 6437–6445.
- [20] 陈敏, 刘茜, 杨晓凤. 气相色谱-串联质谱法测定干辣椒中 50 种农药残留[J]. *农药学报*, 2021, 23(4): 771–780.
CHEN M, LIU Q, YANG XF, *et al.* Determination of 50 pesticide residues in dry chilli by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2021, 23(4): 771–780.
- [21] 陆静, 朱绍华, 付善良, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定植物油中吡啶菌胺残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(18): 7261–7266.
LU J, ZHU SH, FU SL, *et al.* Determination of penthiopyrad in vegetable oil by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(18): 7261–7266.
- [22] 祝子铜, 雷美康, 许源, 等. 液相色谱-串联质谱法测定植物源性产品中 5 个酰胺类杀菌剂残留[J]. *药物分析杂志*, 2018, 38(9): 1579–1586.
ZHU ZT, LEI MK, XU Y, *et al.* Determination of five amide fungicides in plant-derived product by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2018, 38(9): 1579–1586.
- [23] 孙亚米, 吕燕, 吴银良. 液相色谱-串联质谱法快速测定果蔬中 16 种新型酰胺类杀菌剂残留量[J]. *食品科学*, 2015, (12): 230–236.
SUN YM, LV Y, WU YL, *et al.* Fast simultaneous determination of sixteen novel amide fungicides in vegetables and fruits by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2015, (12): 230–236.
- [24] 杨欢, 孙伟华, 曹赵云, 等. 改良 QuEChERS 方法快速测定果蔬中 8 种新型琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂[J]. *色谱*, 2016, 34(11): 1070–1076.
YANG H, SUN WH, CAO ZY, *et al.* Determination of eight novel succinate dehydrogenase inhibitor fungicides in vegetables and fruits by modified QuEChERS [J]. *Chin J Chromatogr*, 2016, 34(11): 1070–1076.
- [25] 崔春艳, 张红医, 吴兴强, 等. 分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定谷物、蔬菜、水果中 27 种新型杀菌剂[J]. *色谱*, 2017, 35(5): 487–494.
CUI CY, ZHANG HY, WU XQ, *et al.* Determination of 27 new fungicides in cereals, vegetables and fruits by dispersive solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2017, 35(5): 487–494.
- [26] 龚蕾, 黄徽, 韩智, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 测定果蔬中 18 种琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂[J]. *食品科学*, 2021, 42(18): 261–268.
GONG L, HUANG W, HAN Z, *et al.* Determination of 18 succinate dehydrogenase inhibitor fungicides in foods by modified QuEChERS extraction coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2021, 42(18): 261–268.
- [27] 王柄钧, 史晓梅, 张巍巍, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法快速检测主要原粮与油料中 101 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(18): 7272–7280.
WANG BJ, SHI XM, ZHANG WW, *et al.* Rapid determination of 101 kinds of pesticide residues in main raw grain and oil by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(18): 7272–7280.
- [28] CEBALLOS-ALCANTARILLA E, ABAD-FUENTES A, AGULLO C, *et al.* Immunochemical method for penthiopyrad detection through thermodynamic and kinetic characterization of monoclonal antibodies [J]. *Talanta*, 2021, (226): 122123.
- [29] 孙炯, 任竞, 傅强, 等. 吡啶菌胺及其代谢物在番茄中残留分析方法研究[J]. *精细化工中间体*, 2021, 51(4): 61–64, 68.
SUN J, REN J, FU Q, *et al.* Analytic method for the residue of penthiopyrad and its metabolite PMA in tomato [J]. *Fine Chem Intern*, 2021, 51(4): 61–64, 68.
- [30] 李若同, 胡继业. QuEChES-高效液相色谱-串联质谱法检测吡啶菌胺、脲菌酯及代谢物在番茄中的残留及长期膳食风险评估[J]. *农药学报*, 2021, 51(4): 61–64, 68.
LI RT, HU JY. Residue and chronic dietary risk assessment of penthiopyrad, trifloxystrobin and their metabolites in tomato by QuEChES-

- high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2021, 51(4): 61–64, 68.
- [31] ZHAO TT, LIU Y, LIANG HW, *et al.* Simultaneous determination of pen thiopyrad enantiomers and its metabolite in vegetables, fruits and cereals using UHPLC-MS/MS [J]. *J sep sci*, 2021. DOI: 10.1002/jssc.202100446
- [32] NOH HH, LEE JA, PARK HK, *et al.* Dissipation, persistence, and risk assessment of fluxapyroxad and pen thiopyrad residues in perilla leaf (*Perilla frutescens* var. *japonica* Hara) [J]. *PLoS One*, 2019, 14(4): 1–15.
- [33] 黄永凯, 董必章, 胡继业. 露地条件下高效氟氯氰菊酯和噻虫胺在甘蓝中的残留行为与膳食风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(2): 404–412.
HUANG YK, DONG BZ, HU JY. Residues behavior and dietary risk assessment of beta-cyfluthrin and clothianidin in cabbage under open-field conditions [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(2): 404–412.
- [34] 郭亚歌, 徐军, 董丰收, 等. 关于 JMPR 植物源产品残留定义中含有代谢产物的农药在进行膳食风险评估时残留数据计算的介绍[J]. *植物保护*, 2021, 47(2): 169–178, 199.
GUO YG, XU J, DONG FS, *et al.* Conversion of residue data for pesticide residue definition containing metabolites in dietary risk assessment for plant commodities of JMPR [J]. *Plant Protect*, 2021, 47(2): 169–178, 199.
- [35] 中国农药信息网: 登记信息 [EB/OL]. [2021-09-29]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml> [2022-02-22].
China Pesticide Information Network: Registration information [EB/OL]. [2021-09-29]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml> [2022-02-22].
- [36] 张明浩, 郭靖立, 刘子琪, 等. 仲丁灵在茄子中储藏稳定性、残留特征及膳食暴露风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(2): 351–358.
ZHANG MH, GUO JL, LIU ZQ, *et al.* Storage stability, residue characteristics and dietary exposure risk assessment of butralin in eggplant [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(2): 351–358.
- [37] 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 韩晓红)

作者简介

李贤宾, 博士, 高级农艺师, 主要研究方向为农药学研究及管理。
E-mail: lixianbin@agri.gov.cn

吴银良, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为农产品质量安全。
E-mail: wupaddyfield@sina.com