

氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在葡萄上的残留及膳食风险评估

欧将, 梁骥, 宋强勇, 晏姣, 杨志富, 熊锋, 陈力华, 欧晓明

引用本文:

欧将, 梁骥, 宋强勇, 晏姣, 杨志富, 熊锋, 陈力华, 欧晓明. 氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在葡萄上的残留及膳食风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(1): 30–36.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0704>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超高效液相色谱串联质谱法测定番茄和土壤中咯菌腈残留量

张一汀, 井乐刚, 张晓波, 董见南, 刘峰, 陈国峰

农业环境科学学报. 2019, 38(1): 243–248 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1210>

设施番茄和黄瓜田土壤中农药残留及其对蚯蚓的急性风险

姜林杰, 耿岳, 王璐, 彭祎, 刘海军, 徐亚平, 刘潇威

农业环境科学学报. 2019, 38(10): 2278–2286 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0275>

氟磺胺草醚及其降解菌对大豆生长及生物固氮的影响

周聪, 陈未, 高岩, 施曼, 李江叶, 刘丽珠, 陈金林

农业环境科学学报. 2021, 40(12): 2660–2668 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0264>

高效氟吡甲禾灵对潮土微生物呼吸及酶活性的影响

程亚南, 王振东, 任秀娟, 郭彦玲, 刘根源

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1026–1033 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1096>

在线SFE-SFC-MS/MS在玉米粉农药多残留分析中的应用

张丹阳, 贾昊, 史小萌, 王策, 邓凯, 耿岳, 刘潇威, 韦红

农业环境科学学报. 2021, 40(10): 2266–2276 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0530>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

欧将, 梁骥, 宋强勇, 等. 氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在葡萄上的残留及膳食风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(1): 30–36.
OU J, LIANG J, SONG Q Y, et al. Residues and dietary risk assessment of fluopyram and pyraclostrobin in grape[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(1): 30–36.



开放科学 OSID

氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在葡萄上的 残留及膳食风险评估

欧将^{1,2}, 梁骥^{1,2}, 宋强勇^{1,2}, 晏姣^{1,2}, 杨志富^{1,2}, 熊锋^{1,2}, 陈力华^{1,2}, 欧晓明^{1,2*}

(1. 湖南化工研究院 国家农药创制工程技术研究中心/湖南省农用化学品重点实验室, 长沙 410014; 2. 湖南安全生产科学研究有限公司, 长沙 410014)

摘要:为明确氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在葡萄上的残留风险,开展了一年十地的规范残留试验,建立了高效液相色谱法(HPLC)测定葡萄中氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯残留的分析方法。结果表明,在0.1~20.0 mg·L⁻¹范围内,氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯质量浓度与其峰面积均呈良好的线性关系,相关系数大于0.99。在0.05、0.50 mg·kg⁻¹和2.00 mg·kg⁻¹添加水平下,氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在葡萄中的平均回收率分别为88.1%~112.3%和90.5%~101.5%,相对标准偏差(RSD)分别为3.1%~8.2%和3.5%~9.1%,检测方法定量限(LOQ)均为0.05 mg·kg⁻¹。采收间隔期为14 d,时葡萄中氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯的残留中值(STMR)分别为0.16 mg·kg⁻¹和0.12 mg·kg⁻¹,最高残留值(HR)分别为1.44 mg·kg⁻¹和1.48 mg·kg⁻¹。葡萄中氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯对一般人群的长期膳食摄入风险的贡献率分别为0.142%和0.036%,短期膳食摄入风险商分别为7.8%和5.7%,对1~6岁儿童的短期膳食摄入风险商分别为19.6%和14.4%。研究表明,按照推荐剂量规范使用,氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在葡萄中的残留量对1~6岁儿童和一般人群造成的健康风险处于安全水平。

关键词:氟吡菌酰胺;吡唑醚菌酯;葡萄;残留;膳食风险评估

中图分类号:TS255.7 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2024)01-0030-07 doi:10.11654/jaes.2023-0704

Residues and dietary risk assessment of fluopyram and pyraclostrobin in grape

OU Jiang^{1,2}, LIANG Ji^{1,2}, SONG Qiangyong^{1,2}, YAN Jiao^{1,2}, YANG Zhifu^{1,2}, XIONG Feng^{1,2}, CHEN Lihua^{1,2}, OU Xiaoming^{1,2*}

(1. National Engineering Research Center for Agrochemicals/Hunan Province Key Laboratory for Agrochemicals, Hunan Research Institute of Chemical Industry, Changsha 410014, China; 2. Hunan Safety Science and Technology Co., Ltd., Changsha 410014, China)

Abstract: To determine the residue risks of fluopyram and pyraclostrobin on grapes, the supervised residue trials were conducted in 10 regions within 1 year. A highly efficient and simple method was developed for the determination of fluopyram and pyraclostrobin in grapes using high-performance liquid chromatography (HPLC). The results demonstrated that a good linear relationship between the peak area and the concentration of fluopyram and pyraclostrobin was observed in the range of 0.1–20.0 mg·L⁻¹ with a correlation coefficient greater than 0.99. The average recoveries of fluopyram and pyraclostrobin in grapes at three spiked levels of 0.05, 0.50, and 2.00 mg·kg⁻¹ were 88.1%–112.3% and 90.5%–101.5%, with the relative standard deviations (RSDs) ranged from 3.1%–8.2% and 3.5%–9.1%, respectively. The limits of quantification (LOQs) of the two analytes in grape were all 0.05 mg·kg⁻¹. The supervised trial median residues (STMR) of fluopyram and pyraclostrobin in grapes were 0.16 and 0.12 mg·kg⁻¹, and the highest residues (HR) were 1.44 and 1.48 mg·kg⁻¹, respectively, at 14 d after the last application. According to the dietary risk assessment, the contribution rates of fluopyram and pyraclostrobin in grapes to the long-term dietary risk of the general population were 0.142% and 0.036%, the short-term dietary intake risk quotients were 7.8% and 5.7%, and the short-term dietary intake risk quotients for children aged 1–6 years were 19.6% and 14.4%.

收稿日期:2023-08-30 录用日期:2023-11-02

作者简介:欧将(1992—),男,湖南宁远人,硕士,工程师,主要从事农药残留与环境归趋研究。E-mail:bestjiang@foxmail.com

*通信作者:欧晓明 E-mail:xmouhn@163.com

respectively. These results show that the residues of fluopyram and pyraclostrobin in grapes would not pose significant health risks to children aged 1–6 years and the general population when fluopyram and pyraclostrobin formulation are applied at the recommended dose.

Keywords: fluopyram; pyraclostrobin; grape; residue; dietary risk assessment

葡萄是我国的主栽果树之一,产业链长、栽培范围广。根据国际葡萄与葡萄酒组织统计,2021年我国葡萄种植面积达78.26万 hm^2 ,位居世界第3位^[1],产量居全球首位,葡萄产业对我国农业产业发展和全面推进乡村振兴做出了巨大贡献。灰霉病是由灰葡萄孢菌(*Botrytis cinerea*)侵染引起的制约葡萄产业发展的主要病害之一,每年导致20%~40%的葡萄减产,严重时高达60%以上^[2–3]。目前,化学防治仍是灰霉病田间防治的主要手段^[4–5]。

氟吡菌酰胺(fluopyram)和吡唑醚菌酯(pyraclostrobin)属不同作用机理的两种不同类型杀菌剂,化学结构式见图1。前者主要通过抑制病原菌琥珀酸脱氢酶而发挥杀菌作用,主要登记用于防治果蔬、花卉等由真菌感染而引起的灰霉病、白粉病、霜霉病等多种病害^[6],而后者为甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,主要通过阻止电子在细胞色素b和c1之间的传递而抑制线粒体呼吸作用,阻碍三磷酸腺苷的产生导致细胞死亡^[7]。氟吡菌酰胺与吡唑醚菌酯的混用或复配制剂能有效扩大对病原菌的防治谱,同时延缓病原菌抗药性的产生。目前已有氟吡菌酰胺在苹果、西瓜、石榴和芒果^[8–11]等,以及吡唑醚菌酯在葡萄、香蕉、草莓、柑橘和苹果^[12–16]等水果上的残留行为研究,但尚未见针对氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯复配制剂在葡萄上应用的研究报道。因此,明确两者在葡萄上的残留水平及膳食风险评估,对于保障葡萄生产过程的风险控制和质量安全监管等均具有重要的意义。

本研究采用高效液相色谱法建立了同时测定氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在葡萄上的残留检测方法,研究了氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在葡萄中的最终残留量,并运用点评估法对氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯开展

膳食风险评估,旨在为这两种杀菌剂在葡萄上科学合理使用准则的制定提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

主要仪器:LC-20AT型高效液相色谱仪配二极管阵列检测器(日本岛津公司);AL204型万分之一电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司);NV212B型百分之一天平(奥豪斯仪器有限公司);Blixer 2型粉碎机(法国Robot-Coupe公司);Hei-vap型旋转蒸发仪(德国Heidolph公司);SC-3614型离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司);KQ-800B型超声波清洗器(江苏昆山市仪器公司);ZD-85型气浴恒温振荡器(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂);SHB-B95T型循环水真空泵(郑州长城科工贸有限公司);Elix 3 Synergy UV-R型超纯水仪(美国Millipore公司)。

供试药剂和试剂:氟吡菌酰胺(fluopyram)标准品,质量分数99.8%(Dr.Ehrenstorfer GmbH公司);吡唑醚菌酯(pyraclostrobin)标准品,质量分数98%(沈阳化工研究院有限公司);50%氟吡菌酰胺·吡唑醚菌酯悬浮剂(氟吡菌酰胺质量分数25%,吡唑醚菌酯质量分数25%,广东省佛山市盈辉作物科学有限公司);乙腈(色谱纯,霍尼韦尔国际公司),二氯甲烷(分析纯,天津市致远化学试剂有限公司);氯化钠、无水硫酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);PSA、HC-C₁₈(上海安谱科学仪器有限公司);超纯水,由实验室Elix3 Synergy UV-R型超纯水仪制备。

1.2 田间试验

试验设计参照《农作物中农药残留试验准则》(NY/T 788—2018)。供试药剂为50%氟吡菌酰胺·吡唑醚菌酯悬浮剂。葡萄品种为各试验点当地主栽品种:广西壮族自治区桂林市、湖南省宁乡市、山东省泰安市、河南省新乡市、福建省福安市和贵州省黔南州为巨峰;陕西省西安市为户太八号;安徽省宿州市为黄金钟;北京市为玫瑰香;宁夏回族自治区银川市为美乐。

分别在广西壮族自治区桂林市、陕西省西安市、安徽省宿州市、北京市、宁夏回族自治区银川市、湖南省宁乡市、山东省泰安市、河南省新乡市、福建省福安

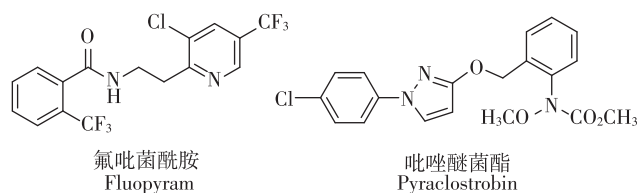


图1 氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯的化学结构式

Figure 1 Chemical structural formula of fluopyram and pyraclostrobin

市和贵州省黔南州等十地进行最终残留试验。每个试验点设置1个处理小区和1个对照小区,试验小区不少于8棵葡萄藤,且满足多次采样量的要求。于葡萄灰霉病发病前或发病初期开始施药,将50%氟吡菌酰胺·吡唑醚菌酯悬浮剂以田间推荐的高剂量($200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)稀释2 500倍液后均匀喷雾,每棵葡萄喷洒的药液量,以葡萄和葡萄叶滴水为准,施药3次,施药间隔期为7 d,于最后一次施药后间隔14 d和21 d分别采集葡萄样品。

采样时戴一次性手套,按照先对照小区后处理小区的顺序进行,每个小区采2个独立样品,按设计方案采样时间的要求,随机在试验小区内上、下、左、右不同方位从不少于8棵葡萄藤上采集生长正常、无病害的葡萄样品(不少于1 kg),装入容器中,容器内外各加上标签。田间样品在采集后,8 h内运回实验室,并将从田间采摘的葡萄样品去除果柄后,用粉碎机加干冰将葡萄样品粉碎混匀,四分法分别取250 g样品2份,装入封口密封袋中,贴好标签,于 -18°C 冰箱中保存待测。

1.3 分析方法

1.3.1 色谱分析条件

Agilent ZORBAX extend- C_{18} 色谱柱($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$);柱温为 40°C ;流动相:A为乙腈、B为超纯水,流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;梯度洗脱程序:A:B体积比为60:40,保持16 min;A:B体积比为95:5,保持5 min;A:B体积比为60:40,保持14 min。进样量:20 μL ;测定波长:270 nm。在此条件下,氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯的保留时间分别约为7.5 min和14.5 min。

1.3.2 样品前处理

准确称取粉碎混匀后的葡萄样品10 g(精确到0.01 g)于250 mL塑料离心瓶中,加入50 mL乙腈,回旋振荡30 min,于 $4\ 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心5 min,上清液全部置于分液漏斗中;分液漏斗中加入20 mL 5%氯化钠水溶液,分别用50、30 mL二氯甲烷萃取,过无水硫酸钠收集有机相于250 mL圆底烧瓶中,于 45°C 水浴下真空旋转蒸发至近干,冷却后用2 mL乙腈定容,待净化。将定容液转移至盛有50 mg PSA和50 mg C_{18} 的离心管中,漩涡振荡后离心5 min,经 $0.22 \mu\text{m}$ 有机相滤膜过滤,待检测。

1.4 标准溶液配制及标准曲线的绘制

分别准确称取含有氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯25 mg(精确到0.1 mg)的标准品,用乙腈溶解并定容至50 mL,配制成质量浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准品母液。

准确移取标准品母液,用乙腈稀释配制成一系列混合标准溶液,使氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯的质量浓度分别为0.1、0.5、1.0、5.0、20.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,采用1.3.1节色谱条件进行测定,以质量浓度为横坐标、峰面积响应值为纵坐标绘制标准曲线,计算回归方程和相关系数。

1.5 添加回收试验

在空白葡萄样品中分别添加一定量的氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯标准溶液,添加浓度分别为0.05、0.50、2.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,每个添加浓度设5次重复。添加后静置30 min,按1.3节分析方法进行样品提取和色谱检测,计算添加回收率和相对标准偏差(RSD)。

1.6 膳食摄入风险评估

1.6.1 长期膳食摄入风险

依据我国居民营养与健康状况调查报告^[17],结合氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在葡萄中的规范残留田间试验残留中值($STMR, \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),按公式(1)计算国家估算每日摄入量($NEDI, \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ bw}$),按公式(2)将 $NEDI$ 与每日允许摄入量($ADI, \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ bw}$)进行比对计算风险商($RQ, \text{risk quotient}$),当 $RQ \leq 100\%$ 时,表示长期膳食摄入风险在可接受范围, $RQ > 100\%$ 则表示存在不可接受的长期膳食摄入风险^[18]。

$$NEDI = \sum (STMR_i \times E_i \times P_i \times F_i) / bw \quad (1)$$

$$RQ/\% = (NEDI/ADI) \times 100 \quad (2)$$

式中: i 为初级食用农产品代号; E 和 P 分别为食品的可食部分因子和加工因子,葡萄均取1; F 为食品消费因子,根据FAO/WHO database CIFOCoSS(Chronic individual food consumption database)数据库提供的我国部分长期膳食消费数据,我国一般人群葡萄的每日膳食消费量(97.5百分位值)为 $5.5875 \text{ g}^{[19]}$; bw 为我国一般人群人均体质量,为 $63.0 \text{ kg}^{[17]}$ 。由于缺少氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在其他已登记作物上的 $STMR$ 值,若采用相应的最大残留限量($MRL, \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)值代替 $STMR$ 进行评估,将超过风险最大化的范围,失去风险评估的科学意义^[20],因此本研究只计算两者在葡萄上的 $NEDI$ 对 RQ 的贡献率($RQ_c, \%$)。

1.6.2 短期膳食摄入风险

短期膳食摄入风险是基于特定人群中短期内(一餐或24 h内)的膳食暴露量,当其超过一定水平的农药残留量时可能导致的风险。根据JMPR(Joint Meeting of Pesticide Residues)评估农药残留的短期膳食摄入方法,鲜食葡萄的可食部分单位质量为 $636.58 \text{ g}^{[21]}$,大于大份额膳食消费量,采用短期膳食风险评估情形(2b)按公式(3)计算国家估算短期摄入量($NESTI$,

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ bw}$),按公式(4)将 $NESTI$ 与急性参考剂量 ($ARfD, \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ bw}$) 进行比对计算短期膳食摄入风险商 ($\%ARfD$),当 $\%ARfD \leq 100\%$ 时,表示短期膳食摄入风险在可接受范围, $\%ARfD > 100\%$ 则表示存在不可接受的短期膳食摄入风险^[22]。

$$NESTI = (LP \times HR \times v) / bw$$

(3)

$$\%ARfD = (NESTI / ARfD) \times 100$$

(4)

式中: v 为变异因子,表示一批产品中不同个体或同一个体中不同部位的平均残留量与残留量高位点值之间的差距,葡萄为3; LP 为大份额膳食消费量,我国1~6岁儿童葡萄的大份额膳食消费量(97.5百分位值)为365.90 g,一般人群大份额膳食消费量(97.5百分位值)为569.98 g^[21]。1~6岁儿童的人均体质量为16.1 kg^[23]; HR 为基于规范残留田间试验得到的最高残留值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 方法有效性评价

在0.1~20.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 质量浓度范围内,氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯的峰面积与其质量浓度呈现出良好的线性相关性,其线性回归方程分别为 $y = 9\,974x - 482.8$ 和 $y = 58\,305x - 341.9$, R^2 均大于0.99,标样的高效液相色谱图见图2。添加回收试验结果(表1)表明:在葡萄中的添加浓度分别为0.05、0.50、2.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,氟吡菌酰胺的平均回收率在88.1%~112.3%之间,RSD在3.1%~8.2%之间;吡唑醚菌酯的平均回收率在90.5%~101.5%之间,RSD在3.5%~9.1%之间。符合《农作物中农药残留试验准则》(NY/T 788—2018)中残留分析检测的要求,根据最低添加水平确定该方法对氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯的定量限(LOQ)均为

0.05 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

表1 氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在葡萄中的添加回收率($n=5$)
Table 1 Recoveries of fluopyram and pyraclostrobin in grape($n=5$)

供试药剂 Test fungicide	添加水平 Spiked level/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
氟吡菌酰胺	0.05	112.3	3.1
	0.50	88.1	8.2
	2.00	88.6	4.2
吡唑醚菌酯	0.05	101.5	4.9
	0.50	90.7	9.1
	2.00	90.5	3.5

2.2 最终残留试验结果

一年十地的最终残留试验结果(表2)表明:采收间隔期为14 d时,氟吡菌酰胺在葡萄中的残留量在<0.05~1.44 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, $STMR$ 为0.16 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, HR 为1.44 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;吡唑醚菌酯在葡萄中的残留量在<0.05~1.48 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, $STMR$ 为0.12 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, HR 为1.48 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。采收间隔期为21 d时,氟吡菌酰胺在葡萄中的残留量在<0.05~1.18 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, $STMR$ 为0.16 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, HR 为1.18 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;吡唑醚菌酯在葡萄中的残留量在<0.05~1.41 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, $STMR$ 为0.11 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, HR 为1.41 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

根据各国氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在葡萄上的 MRL 值制定情况可以看出(表3):50%氟吡菌酰胺·吡唑醚菌酯悬浮剂以田间推荐的高剂量(200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

表2 氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在葡萄中的最终残留量($n=2$)
Table 2 Terminal residue of fluopyram and pyraclostrobin in grape($n=2$)

供试药剂 Test fungicide	采收间隔期 Interval to harvest/d	最终残留量 Terminal residue/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	残留中值 STMR/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	最高残留值 HR/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
氟吡菌酰胺	14	<0.05、<0.05、0.050、 <u>0.099</u> 、 <u>0.16</u> 、 <u>0.16</u> 、0.21、0.35、0.37、1.44	0.16	1.44
	21	<0.05、0.057、0.12、0.12、 <u>0.16</u> 、 <u>0.16</u> 、0.18、0.27、0.45、1.18	0.16	1.18
吡唑醚菌酯	14	<0.05、<0.05、0.082、0.10、 <u>0.11</u> 、 <u>0.12</u> 、0.24、0.32、0.38、1.48	0.12	1.48
	21	<0.05、0.059、0.072、0.079、 <u>0.11</u> 、 <u>0.11</u> 、0.11、0.22、0.30、1.41	0.11	1.41

注:下划线表示用于计算残留中值的最终残留量。
Note: The underline indicates the terminal residues that was utilized to calculate the $STMR$.

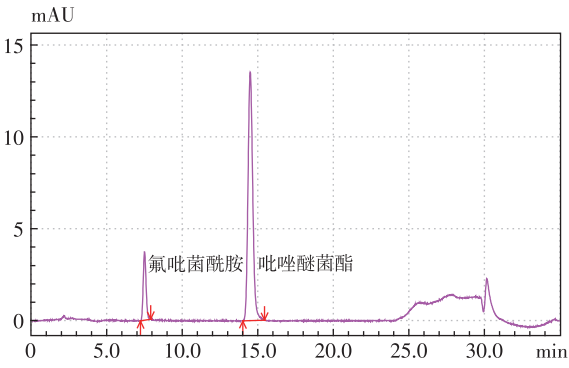


图2 氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯的高效液相色谱图
(质量浓度5.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Figure 2 HPLC chromatograms of fluopyram and pyraclostrobin
(the mass concentration is 5.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

表3 葡萄中氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯的最大残留限量制定情况
Table 3 Maximum residue limits of fluopyram and pyraclostrobin in grape

供试药剂 Test fungicide	最大残留限量 <i>MRL</i> /(mg·kg ⁻¹)						
	中国 China	CAC ^[24]	美国 USA ^[25]	澳大利亚 Australia ^[26]	韩国 Korea ^[27]	欧盟 EU ^[28]	日本 Japan ^[29]
氟吡菌酰胺	2	2	3	2	5	2(鲜食葡萄) 1.5(酿酒葡萄)	5
吡唑醚菌酯	2	2	7	2	3	0.3(鲜食葡萄) 2(酿酒葡萄)	2

注:我国的最大残留限量 *MRL* 值来自《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB2763—2021)。
Note: China's maximum residue limits are from the *National food safety standard — Maximum residue limits for pesticides in food*: GB 2763—2021.

稀释2 500倍液后均匀喷雾,施药3次,施药间隔期为7 d,于最后一次施药后间隔14 d和21 d分别采集葡萄样品,仅有吡唑醚菌酯的残留量超过欧盟规定的鲜食葡萄 *MRL* 值(0.3 mg·kg⁻¹)。若作为鲜食葡萄出口欧盟,为避免双方之间的贸易纠纷,应谨慎使用该药剂防治葡萄灰霉病。同时田间施药后不同试验点间最终残留量略有差别,其中贵州试验点在葡萄中不同采收间隔期的最终残留量均在1.18~1.48 mg·kg⁻¹之间,显著高于其他试验点,这可能是该地作物生长状况、气候和土壤条件以及人为因素等差异造成的。

2.3 膳食风险评估

2.3.1 长期膳食摄入风险

我国在《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2021)中制定氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯的 *ADI* 值分别为0.01 mg·kg⁻¹ bw和0.03 mg·kg⁻¹ bw。按照风险最大化原则,采用采收间隔期为14 d时氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯在葡萄中的 *STMR* (0.16 mg·kg⁻¹和0.12 mg·kg⁻¹)计算 *NEDI* 值。结果表明(表4):葡萄中氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯残留量的对我国一般人群的 *RQc* 分别为0.142%和0.036%,均远低于100%。表明葡萄中氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯的残留量对风险商的贡献率很低,按照推荐剂量和推荐安全间隔期规范使用,该药剂在葡萄上使用是安全的。

由于我国在《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB2763—2021)中制定氟吡菌酰胺在

表4 葡萄中氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯长期膳食摄入量和风险商贡献率

Table 4 Long-term dietary intake and risk quotient contribution of fluopyram and pyraclostrobin in grape

供试药剂 Test fungicide	采收间隔期 Interval to harvest/d	残留中值 <i>STMR</i> /(mg·kg ⁻¹)	国家估算每日摄入量 <i>NEDI</i> /(μg·kg ⁻¹ bw)	贡献率 <i>RQc</i> /%
氟吡菌酰胺	14	0.16	0.014 2	0.142
吡唑醚菌酯	14	0.12	0.010 6	0.036

叶用莴苣和结球莴苣(15 mg·kg⁻¹)上,吡唑醚菌酯在茼蒿叶、芹菜和水芹(30 mg·kg⁻¹)以及菠菜和油麦菜(20 mg·kg⁻¹)上的 *MRL* 值均较高,葡萄与这些蔬菜共同食用时可能存在一定的长期膳食摄入风险,值得重点关注。

2.3.2 短期膳食摄入风险

氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯的 *ARfD* 值分别为0.5 mg·kg⁻¹ bw和0.7 mg·kg⁻¹ bw^[30]。根据JMPR推荐的评估方法,按照公式(3)和公式(4)计算得到葡萄中氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯残留对我国1~6岁儿童及一般人群的短期膳食摄入风险,结果表明(表5):葡萄中氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯残留对我国1~6岁儿童的%*ARfD* 值分别为19.6%和14.4%,对我国一般人群的%*ARfD* 值分别为7.8%和5.7%,均远低于100%,说明其短期膳食摄入风险在可接受范围内。1~6岁儿童的%*ARfD* 均高于一般人群,导致其短期膳食摄入风险较一般人群偏高的原因可能是由于儿童的人

表5 葡萄中氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯短期膳食摄入量和风险商
Table 5 Short-term dietary intake and risk quotient of fluopyram and pyraclostrobin in grape

人群 Person	体质量 Weight/kg	大份餐 <i>LP</i> /g	变异因子 Variability factor	国家估算短期摄入量 <i>NESTI</i> /(mg·kg ⁻¹ bw)		风险商% <i>ARfD</i> /%	
				氟吡菌酰胺 fluopyram	吡唑醚菌酯 pyraclostrobin	氟吡菌酰胺 fluopyram	吡唑醚菌酯 pyraclostrobin
1~6岁儿童	16.1	365.90	3	0.098 2	0.100 9	19.6	14.4
一般人群	63.0	569.98	3	0.039 1	0.040 2	7.8	5.7

均体质量偏小引起,因此儿童人群需要均衡膳食,避免短期大量摄入单种食物以降低农药短期膳食摄入风险。

3 结论

(1)本研究建立了同时测定葡萄中氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯残留的分析方法,该方法的平均回收率均为88.1%~112.3%,相对标准偏差均为3.1%~9.1%,检测方法定量限为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,能满足农药残留分析检测的要求。

(2)50%氟吡菌酰胺·吡唑醚菌酯悬浮剂防治葡萄灰霉病,以田间推荐的高剂量($200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)稀释2 500倍液后均匀喷雾,施药3次,施药间隔期为7 d,于最后一次施药后间隔14 d和21 d分别采集葡萄样品,氟吡菌酰胺在葡萄中的残留量在 $<0.05 \sim 1.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,吡唑醚菌酯在葡萄中的残留量在 $<0.05 \sim 1.48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,均低于我国制定葡萄中氟吡菌酰胺($2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和吡唑醚菌酯($2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的最大残留限量值,但应该重点关注作为鲜食葡萄出口欧盟时的残留水平,避免贸易纠纷。

(3)根据规范残留田间试验得到的残留试验数据,采用采收间隔期为14 d时,葡萄中氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯的残留中值和最高残留值进行长期膳食摄入风险评估和短期膳食摄入风险评估。结果表明,对我国一般人群的长期膳食摄入风险评估中,葡萄中氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯残留量的贡献率分别为0.142%和0.036%,风险商贡献率均远低于100%,因此该药剂在葡萄上按照推荐剂量和推荐安全间隔期规范使用是安全的。

(4)对我国1~6岁儿童及一般人群的短期膳食摄入风险评估中,葡萄中氟吡菌酰胺和吡唑醚菌酯残留量的短期膳食摄入风险商值均低于100%,风险在安全水平范围内。

参考文献:

[1] International Vine and Wine Organization. 2021 global wine industry data report[DB/OL].[https://www.oiv.int/what-we-do/data-discovery-report?oiv.\[2023-08-22\]](https://www.oiv.int/what-we-do/data-discovery-report?oiv.[2023-08-22]).
[2] DEAN R, KAN J A L V, PRETORIUS Z A, et al. The top 10 fungal pathogens in molecular plant pathology[J]. *Molecular Plant Pathology*, 2012, 13(4):414-430.
[3] SAITO S, MICHAILIDES T J, XIAO C L. Fungicide-resistant phenotypes in *Botrytis cinerea* populations and their impact on control of gray mold on stored table grapes in California[J]. *European Journal of Plant Pathology*, 2019, 154(2):203-213.

[4] AMIRI A, ZUNIGA A I, CORDOVA L G, et al. The importance of selecting appropriate rotation and tank-mix partners for novel SDHIs to enhance *Botrytis* fruit rot control in strawberry[J]. *Plant Disease*, 2019, 103(4):729-736.
[5] XIONG H, LIU X F, XU J R, et al. Fungicidal effect of pyraclostrobin against *Botrytis cinerea* in relation to its crystal structure[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(39):10975-10983.
[6] 魏阔, 高梦琪, 朱晓磊, 等. 靶向琥珀酸脱氢酶的酰胺类杀菌剂的研究进展[J]. 农药学报, 2019, 21(5/6):673-680. WEI G, GAO M Q, ZHU X L, et al. Research progress on carboxamide fungicides targeting succinate dehydrogenase[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2019, 21(5/6):673-680.
[7] BALBA H. Review of strobilurin fungicide chemicals[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 2007, 42(4):441-451.
[8] PIECHOWICZ B, PODBIELSKA M, SZPYRKA E, et al. Behavior of fluopyram and tebuconazole and some selected pesticides in ripe apples and consumer exposure assessment in the applied crop protection framework[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2017, 189(7):1-11.
[9] DONG B Z, HU J Y. Dissipation and residue determination of fluopyram and tebuconazole residues in watermelon and soil by GC-MS[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2014, 94(5):493-505.
[10] MATADHA N Y, SIDDAMALLAIAH L, MOHAPATRA S. Distribution of fluopyram and tebuconazole in pomegranate tissues and their risk assessment[J]. *Food Chemistry*, 2021, 358:129909.
[11] MOHAPATRA S, RAO C S, MATADHA N Y, et al. Persistence evaluation of fluopyram+ tebuconazole residues on mango and pomegranate and their risk assessment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(22):33180-33190.
[12] CHEN X X, HE S, GAO Y M, 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 Chemistry*, 2019, 274:291-297.
[13] FU J T, LI Z H, HUANG R L, et al. Dissipation, residue, and distribution of pyraclostrobin in banana and soil under field conditions in South China[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2016, 96(14):1367-1377.
[14] MALHAT F, SABER E S, ELSALAM SHOKR S A, et al. Consumer safety evaluation of pyraclostrobin residues in strawberry using liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS): an Egyptian profile[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2019, 108:104450.
[15] LIU X W, YANG Y, CHEN Y, et al. Dissipation, residues and risk assessment of oxine-copper and pyraclostrobin in citrus[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2019, 36(10):1538-1550.
[16] 刘霞, 罗灵芝, 吴燕, 等. 吡唑醚菌酯和克菌丹在苹果上的残留特性及风险评估[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(6):327-334. LIU X, LUO L Z, WU Y, et al. Residue characteristics and dietary risk assessment of pyraclostrobin and captan in apple[J]. *Asian Journal of*

- Ecotoxicology*, 2021, 16(6):327–334.
- [17] 金水高. 中国居民营养与健康状况调查报告, 之十: 2002 营养与健康状况数据集[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008: 40–165. JIN S G. The tenth report of nutrition and health status for China residents: nutrition and health status of annual[M]. Beijing: People's Medical Publication House, 2008: 40–165.
- [18] 中国农业科学院农业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: 186–188. Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agroproducts, Chinese Academy of Agricultural. Risk assessment for quality and safety of agro-foods: principles, methodologies and applications[M]. Beijing: Standards Press of China, 2007: 186–188.
- [19] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)/World Health Organization (WHO). FAO/WHO database CIFOcOss—Chronic individual food consumption database[DB/OL]. <https://apps.who.int/foscollab/Download/DownloadConso>. (2002)[2023–08–22].
- [20] 乔雄梧. 食品中农药残留风险评估述评[J]. 农药学学报, 2023, 25(1): 12–22. QIAO X W. A critical review of dietary risk assessment of pesticide residues in foods[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2023, 25(1): 12–22.
- [21] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). IESTI calculation data overview[DB/OL]. https://cdn.who.int/media/docs/default-source/food-safety/gems-food/iesti_calculation21_data-overview.xlsx?sfvrsn=ec9f2eb1_7. (2020)[2023–08–22].
- [22] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed (Third edition) [DB/OL]. <https://www.fao.org/3/i5452e/i5452E.pdf>. (2016)[2023–08–22].
- [23] 常继乐, 王宇. 中国居民营养与健康状况监测 2010—2013 年综合报告[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2016: 61. CHANG J L, WANG Y. Comprehensive report of nutrition and health status for China residents of 2010—2013[M]. Beijing: Peking University Medical Press, 2016: 61.
- [24] Codex Alimentarius Commission. International food standards: pesticide residues in food and feed[DB/OL]. <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/pesticides/pl/>. [2023–08–22].
- [25] The United States of America pesticides database: maximum residue limits (MRLs)[DB/OL]. <https://www.ecfr.gov/search>. [2023–08–22].
- [26] Australia New Zealand food standards code—schedule 20—Maximum residue limits (MRLs)[DB/OL]. <https://www.legislation.gov.au/Details/F2016C01007>. [2023–08–22].
- [27] Korea pesticides database: maximum residue limits (MRLs)[DB/OL]. https://www.foodsafetykorea.go.kr/foodcode/02_01_02.jsp. [2023–08–22].
- [28] European Union pesticides database: maximum residue limits (MRLs) [DB/OL]. <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/mrls>. [2023–08–22].
- [29] Japan maximum residue limits (MRLs) list of agricultural chemicals in foods[DB/OL]. <http://db.ffcr.or.jp/front/>. [2023–08–22].
- [30] Plant Production and Protection Division. List of pesticides evaluated by Joint FAO/WHO Meeting on pesticide residues (JMPR) and the Joint FAO/WHO Meeting on pesticide specifications (JMPS) [DB/OL]. <https://www.fao.org/agriculture/crops/thematic-sitemap/theme/pests/lpe/de/>. [2023–08–22].

(责任编辑: 叶飞)