

GC-MS/MS 法测定草莓中吡唑醚菌酯 残留量及安全评价

喻歆茹¹, 路彩红², 徐玲英¹, 宁波¹, 张昌朋¹,
何红梅¹, 王祥云¹, 赵学平¹, 李艳杰^{1*}

(1. 省部共建农产品质量安全危害因子与风险防控国家重点实验室(筹), 农业农村部农药残留检测重点实验室, 浙江省农业科学院农产品质量标准研究所, 杭州 310021; 2. 贵州省毕节市农业生态环境与资源保护站, 毕节 553199)

摘要 本文建立了气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定草莓中吡唑醚菌酯的含量,通过探究吡唑醚菌酯在草莓中的残留及消解动态评估吡唑醚菌酯的膳食风险。样品经1.0%甲酸乙腈提取,Cleanert MAS-Q净化管净化,DB-5 MS毛细管气相色谱柱分离,采用多反应离子监测模式检测。吡唑醚菌酯在质量浓度为0.001~0.200 mg/L范围内线性关系良好($r=0.999\ 8$),在0.02~2.0 mg/kg添加水平下,草莓中吡唑醚菌酯的平均回收率为96.8%~101.4%,相对标准偏差为1.8%~3.3%。定量限为0.020 mg/kg。吡唑醚菌酯在草莓中的残留规律符合一级动力学方程,其消解半衰期在2.2~3.0 d。膳食风险评估表明末次施药5 d后一般人群吡唑醚菌酯国家估算每日摄入量(the national estimated daily intake, NEDI)为1.34 mg,占日允许摄入量的70.9%,我国居民对吡唑醚菌酯长期膳食摄入风险较低,不会对人体健康产生不可接受的风险。

关键词 吡唑醚菌酯; GC-MS/MS; 残留; 草莓; 风险概率

中图分类号: S 481.8 **文献标识码:** A **DOI:** 10.16688/j.zwbh.2020264

Residue analysis and safety evaluation of pyraclostrobin in strawberry by GC-MS/MS

YU Xinru¹, LU Caihong², XU Lingying¹, NING Bo¹, ZHANG Changpeng¹, HE Hongmei¹,
WANG Xiangyun¹, ZHAO Xueping¹, LI Yanjie^{1*}

(1. State Key Laboratory for Managing Biotic and Chemical Threats to the Quality and Safety of Agro-products (in prepared) MARA Key Laboratory for Pesticide Residue Detection, Institute of Quality and Standard for Agro-products, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China; 2. Bijie Agricultural Ecological Environment and Resource Protection Station, Guizhou Province, Bijie 553199, China)

Abstract A gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) analytical method was established for determination of pyraclostrobin residue in strawberry, and the dietary risk of pyraclostrobin was assessed by exploring the residue and digestion dynamics of pyraclostrobin. Sample was extracted with acetonitrile (acidified with formic acid 1.0%), cleaned up by Cleanert MAS-Q, isolated by the GC system equipped with DB-5 MS UI fused silica capillary column, and detected with electron ionization in a multiple reaction monitoring mode (MRM). The results indicated that pyraclostrobin had a good linear relationship in the range of 0.001–0.200 mg/L ($r=0.999\ 8$). At the three spiking levels from 0.02 to 2.0 mg/kg, the average recoveries of pyraclostrobin in strawberry were in the acceptable ranges of 96.8%–101.4%, with the RSDs of the method ranged from 1.8% to 3.3%. The limit of quantitation was 0.020 mg/kg. The digestion state of pyraclostrobin in strawberry accorded

收稿日期: 2020-05-24 修订日期: 2020-06-29

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFD0200204, 2019YFC1605605); 浙江省基础公益计划(LGN21C140006)

* 通信作者 E-mail: yanjieli0913@outlook.com

with the first-order degradation kinetics, and the half-life of digestion was 2.2—3.0 d. The national estimated daily intake of pyraclostrobin at fifth day after the last application was 1.34 mg, and the risk probability was 70.9%, indicating that the long-term dietary intake risk of pyraclostrobin would not cause unacceptable risks to human health.

Key words pyraclostrobin; GC-MS/MS; residue; strawberry; risk probability

吡唑醚菌酯属于甲氧基丙烯酸酯类新型杀菌剂,其主要通过抑制病菌线粒体的呼吸阻碍病菌的能量循环,最终导致细胞死亡^[1]。吡唑醚菌酯对子囊菌类、担子菌类、半知菌类及卵菌类均有很好的活性,具有保护、治疗、渗透、内吸等作用,对农作物生长有一定的调节作用,被广泛用于防治农作物的霜霉病、白粉病、叶斑病、炭疽病等病害^[2]。除此之外,吡唑醚菌酯还能诱导农作物发生生理变化,提高对氮元素的吸收,促进生长,提高产量^[3]。

我国是草莓第一种植大国。由于草莓生长周期短,经济效益高,已成为我国农村经济的支柱产业之一^[4],但连作易引起草莓病害的发生^[5]。吡唑醚菌酯是防治草莓病害的主要农药,其大量使用所带来的健康风险和环境问题都值得关注^[6]。尽管吡唑醚菌酯毒性较低,但过量使用可能对消费者构成潜在的健康风险^[2]。目前,国内外对吡唑醚菌酯在农产品上的残留测定方法已有大量报道^[7-12],但已报道的检测方法中其样品前处理和净化方法效果不佳,试剂使用量大。草莓中吡唑醚菌酯残留检测的气相色谱-串联质谱法尚未见报道。由于不同样本基质的多样性,现有方法无法直接使用,我国规定吡唑醚菌酯在草莓上的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)为 2 mg/kg^[13]。虽已有关于吡唑醚菌酯在草莓等鲜食水果、蔬菜上的膳食风险评估报道^[14-16],但 GB 2763—2019 中针对吡唑醚菌酯在食品中最大残留限量制定的食品类别由 15 项增加到 66 项,需要对其重新进行膳食风险评估。本试验通过对提取溶剂、分散固相吸附剂进行优化,建立了准确、快速测定草莓中吡唑醚菌酯的气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS),同时结合施药浓度、施药次数及施药间隔时间等因素对吡唑醚菌酯进行消解动态差异、残留特点等对比,并对吡唑醚菌酯在草莓中的最终残留结果进行膳食风险评估,以期吡唑醚菌酯在草莓上的科学合理使用和残留检测提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

TQ 8040 气相色谱-串联质谱系统,日本岛津公司;DB-5 MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国 Agilent Technologies 公司);其他为实验室常规仪器设备。

99.5%吡唑醚菌酯标准品购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;分析纯乙腈,上海凌峰化学试剂有限公司;色谱纯乙腈,德国默克公司;色谱纯甲酸,美国 Anaqua Chemicals;氯化钠(分析纯),兰溪市屹达化工试剂有限公司;2 mL Agela Cleanert MAS-Q 净化管购自天津博纳艾杰尔科技有限公司,包括 3 种,分别为 1)C18 50 mg, PSA 50 mg, MgSO₄ 150 mg;2)C18 50 mg, PSA 50 mg, MgSO₄ 150 mg, PC 50 mg;3)C18 50 mg, PSA 50 mg, MgSO₄ 150 mg, PC 8 mg。250 g/L 吡唑醚菌酯乳油(EC),巴斯夫(中国)有限公司。

1.2 样品前处理

1.2.1 提取溶剂的优化

乙酸乙酯、丙酮、乙腈、正己烷是果蔬样品中农药残留分析的常用提取溶剂,本试验比较了这 5 种试剂作为提取溶剂的提取效率。称取已匀浆的草莓空白样品 5.0 g 于 50 mL 离心管中,加入吡唑醚菌酯标准溶液(添加量为 0.2 mg/kg)静置 30 min。加入 20 mL 提取试剂振荡 30 min,加入约 3 g 氯化钠,涡旋振荡 1 min,5 454 g 离心 1 min,吸取 1.0 mL 上清液至平底烧瓶于 40℃浓缩至近干,色谱纯乙腈定容 2.5 mL,待净化。

1.2.2 净化填料的优化

吸附填料的组成和用量是影响样品前处理净化的重要因素,本试验采用分散固相萃取法^[17]对样品进行净化。吸取 1.2.1 的待净化液 1.6 mL 于 3 种 Cleanert MAS-Q 净化管中,涡旋 30 s,8 000 g 离心 1 min,取上清液过 0.22 μm 滤膜,待检测。

1.2.3 仪器分析条件

气相色谱条件:色谱柱 DB-5 MS。进样口温度:

250℃;起始温度 80℃保持 1 min,以 35℃/min 升温至 280℃,保持 6 min;载气:He(纯度≥99.999%),恒流模式,进样体积 1.0 μL;进样模式:不分流进样;质谱条件:采用多反应离子监测模式(multiple reaction monitoring,MRM)采集,电离方式:EI(70 eV);接口温度:280℃;离子源温度:230℃;检测电压:0.8 kV,定性和定量离子对、碰撞能如表 1 所示。

表 1 吡唑醚菌酯的质谱参数¹⁾

Table 1 Mass spectrometric parameters of the pyraclostrobin

保留时间/ min Retention time	定量离子对 (<i>m/z</i>) Quantitative ion pair	碰撞能/ eV CE	定性离子对 (<i>m/z</i>) Qualitative ion pair	碰撞能/ eV CE
11.273	164.00>132.10*	14	132.10>77.00	28

1) * 为定量离子。
* stands for quantitative ion.

1.2.4 标准曲线

乙腈为溶剂,配制 1 μg/mL 吡唑醚菌酯标准储备液,并依次稀释成 0.001、0.005、0.010、0.050、0.100、0.200 μg/mL 系列标准工作液,按照 1.2.3 节的检测条件进样,以标准溶液浓度对峰面积作图,绘制吡唑醚菌酯的标准工作曲线。使用草莓空白样品,按照 1.2 的方法提取并净化制得草莓空白基质溶液,吸取 2 mL 草莓空白基质溶液,N₂ 吹至近干后用配制的系列标准工作液复溶,超声得到基质匹配标准溶液,过 0.22 μm 微孔滤膜后进行 GC-MS/MS 测定。

1.2.5 回收率和精密度

向草莓空白样品中添加 3 个水平(0.020、0.20、2.0 mg/kg)的吡唑醚菌酯标准溶液,每个水平重复 5 次。按照已优化的前处理方法提取和净化,1.2.3 的检测条件进行分析,外标法定量,计算加标回收率和相对标准偏差(RSD)。

1.3 吡唑醚菌酯田间消解动态和残留试验

于 2019 年 3 月—12 月分别在浙江省杭州市、辽宁省沈阳市、北京市、山东省潍坊市、黑龙江省哈尔滨市、湖南省长沙市、安徽省合肥市、贵州省毕节市进行 250 g/L 吡唑醚菌酯 EC 防治草莓叶斑病的田间试验。250 g/L 吡唑醚菌酯 EC 的田间推荐剂量为 6.0~10.0 g/667m²。在草莓叶斑病发生初期采用喷雾方式施药,每个小区 50 m²,药液量为

0.067 5 L/m²,保证均匀施药,施药 3 次,施药间隔 7~10 d。施药后 2 h、1、3、5、7、10 d 每个小区按四分法采集样品。所有样品装入样品袋中,在低于-20℃条件下保存。其中消解动态试验采用山东、北京、辽宁、浙江 4 地的样品;最终残留试验采用 8 地 5、7、10 d 的样品。样品检测前,所有样品在冷冻状态下经匀浆机匀浆,制备成待检样品。

1.4 膳食摄入风险评估

采用国家估算每日摄入量(national estimated daily intake, NEDI)和风险概率(risk probability)对吡唑醚菌酯在草莓中的膳食风险进行评估。

$$NEDI = \sum [STMR(STMR - P_i) \times F];$$
$$\text{风险概率} = NEDI / (ADI \times B_w) \times 100\%.$$

STMR:农药在某一食品中的规范残留试验中值;STMR-P_i:用加工因子校正的规范残留试验中值;F:一般人群某一食品的消费量。ADI:每千克体重每日允许摄入量,单位 mg/kg。B_w:人群平均体重,单位 kg。当风险概率>100%时,表示会对一般人群健康产生不可接受的风险,风险概率越大,风险越大,反之,当风险概率<100%时,表示对一般人群健康产生的风险是可接受的,风险概率越小,风险越小。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的优化

供试的 5 种溶剂中乙酸乙酯属中等极性,用其作为提取溶剂时目标化合物难以转移到有机相中,且易将基质样品中的非极性杂质,如蜡质、脂肪等提取出来。丙酮容易将样品中的色素杂质提取出来,且丙酮与水互溶,难以与水相分层^[18-19]。为了获得更高的回收率和较好的样品提取效率,本试验对 5 种不同试剂的提取效率和差异显著性进行比较,结果如图 1 所示。不同提取溶剂提取的样品中吡唑醚菌酯的平均回收率差异显著($P < 0.05$),丙酮、乙腈及 1.0%甲酸乙腈均能有效提取吡唑醚菌酯,但由于草莓基质含水量高,用乙腈或者酸化乙腈提取后盐析效果更好^[20],当提取溶剂为 1.0%甲酸乙腈时,吡唑醚菌酯的萃取效率最高,其回收率为 95.7%,RSD 为 3.2%,其结果与 Narendaran 等^[21]报道的一致。

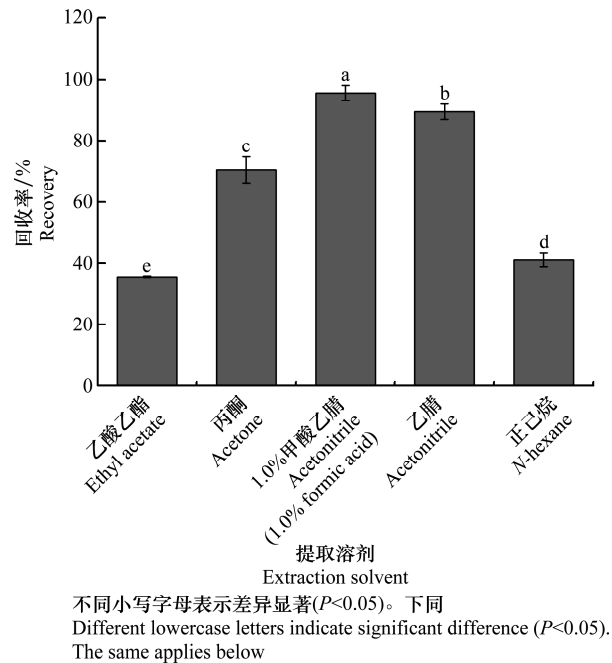
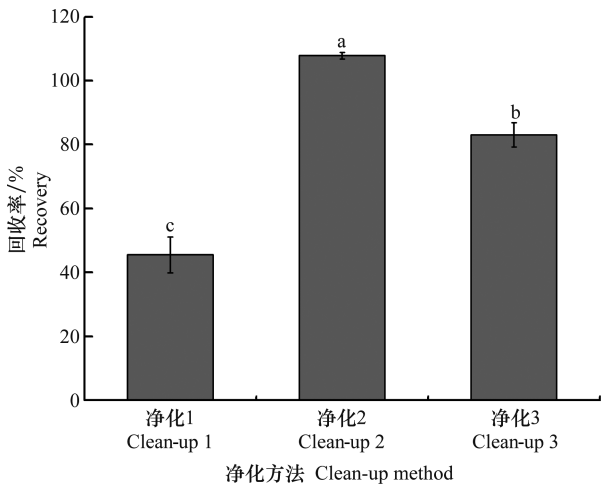


图1 不同提取溶剂对吡唑醚菌酯回收率的影响($n=3$)
Fig. 1 Effect of different extraction solvents on the recovery of pyraclostrobin ($n=3$)

2.2 净化填料的优化

近年来,分散固相萃取法在农药上应用广泛,常见的用于净化的吸附填料有 C18, PC 和 PSA^[22]。PSA 可以有效吸附脂肪酸、糖类、色素及有机酸等物质^[23]。PC 主要去除色素、甾醇类和非极性干扰物, C18 主要去除脂肪和酯类等非极性干扰物^[24]。本试验选用 C18、PC 和 PSA 作为吸附填料,比较其对吡唑醚菌酯回收率的影响,结果如图 2 所示。3 种净化方法下吡唑醚菌酯的平均回收率差异显著($P<0.05$),在吸附填料中均含有 PSA 50 mg、MgSO₄ 150 mg、C18 50 mg 的条件下,净化方法 1 添加 50 mg PC 其吡唑醚菌酯的回收率仅有 45.5%;净化方法 3 将 PC 含量降低为 8 mg 时,吡唑醚菌酯的回收率显著提高,回收率为 83.1%;而净化方法 2 的吸附填料里无 PC,目标物的回收率为 107.9%,与 PC 吸附剂相比,PSA 也能吸附部分色素达到净化色素的效果^[24]。结果表明,PC 填料对于吡唑醚菌酯具有吸附作用,导致其回收率偏低,因此本试验采用 PSA 和 C18 作为净化填料吸附杂质。与 Lagunas-Allué 等^[25]所报道的方法相比,改进 QuEChERS-GC-MS/MS 的 LOQ 更低,净化分离效果好。



净化1: PC 50 mg, PSA 50 mg, MgSO₄ 150 mg, C18 50 mg; 净化2: PSA 50 mg, MgSO₄ 150 mg, C18 50 mg; 净化3: PC 8 mg, PSA 50 mg, MgSO₄ 150 mg, C18 50 mg
Clean-up 1: PC 50 mg, PSA 50 mg, MgSO₄ 150 mg, C18 50 mg; Clean-up 2: PSA 50 mg, MgSO₄ 150 mg, C18 50 mg; Clean-up 3: PC 8 mg, PSA 50 mg, MgSO₄ 150 mg, C18 50 mg

图2 不同净化方法对吡唑醚菌酯回收率的影响($n=3$)
Fig. 2 Effect of different purification methods on the recovery of pyraclostrobin ($n=3$)

2.3 方法的线性范围、准确度及精密度

本研究基于优化后的 QuEChERS 方法进行样品前处理,采用 1.0%甲酸乙腈作为提取溶剂,净化过程添加 C18、PSA 等分散固相吸附剂来去除草莓样本中的杂质。外标法定量分析结果表明:在 0.001~0.200 mg/L 范围内,吡唑醚菌酯的峰面积(y)与其质量浓度(x)呈良好的线性关系。标准溶液线性回归方程为 $y=4\ 878.9x-2\ 985.8$,相关系数 $r=0.999\ 8$ 。由表 2 可以看出:在 0.020、0.20、2.0 mg/kg 添加水平下,吡唑醚菌酯在草莓中的平均回收率为 101.4%、96.8%、97.3%,相对标准偏差(RSD)分别为 1.8%、2.0%、3.3% ($n=5$)。草莓中吡唑醚菌酯的定量限(LOQ)为 0.020 mg/kg,符合农药残留试验的规范要求。

表 2 草莓中添加吡唑醚菌酯的平均回收率,相对标准偏差(RSD)和定量限($n=5$)			
Table 2 Average recovery, relative standard deviation (RSD), limit of quantification of pyraclostrobin spiked in strawberry ($n=5$)			
添加水平/ mg · L ⁻¹ Spike level	平均回收率/% Average recovery	相对标准 偏差/% RSD	定量限/ mg · kg ⁻¹ LOQ
0.020	101.4	1.8	0.020
0.20	96.8	2.0	
2.0	97.3	3.3	

2.4 基质效应

本试验采用在空白草莓基质中添加待测物的方法评价基质效应,通过测定吡唑醚菌酯在基质匹配标准溶液中标准曲线的斜率(K_m)及其在纯溶剂中标准曲线的斜率(K),计算基质效应(matrix effect, ME)。ME = ($K_m/K-1$) $\times 100\%$ 。当 $|ME|\leq 20\%$ 时,表现为弱基质效应;当 $|ME|$ 为 $20\%\sim 50\%$ 时,为中等基质效应;当 $|ME|>50\%$ 时为强基质效应^[26]。由于草莓基质复杂,净化不完全而流出的基质杂质不仅影响方法的灵敏度,甚至还影响仪器的寿命,因此通常要求在保证添加回收率的同时要最大化地去除基质干扰。本文比较了不同净化方法下的草莓基质效应,通过净化方法 1、2 和 3 净化草莓样品,吡唑醚菌酯的基质效应分别为 13.2%,9.7%,13.7%,均呈现弱基质效应,说明 3 种净化方式条件下净化效果良好。不同吸附填料对基质效应的影响评估结果显示,含 PC 填料的净化方法其基质效应要高于无 PC 填料的净化方法,这可能是因为 PC 吸附杂质的同时也吸附目标分析物。通过基质效应的评价,本试验采用溶剂匹配标准溶液进行校正,以提高检测结果的准确性。

2.5 吡唑醚菌酯在草莓中的消解动态

吡唑醚菌酯在草莓中的残留消解试验结果如表 3 所示,山东、北京、辽宁和浙江草莓上吡唑醚菌酯消解动态均符合消解一级动力学方程 $C=C_0e^{-kt}$,根据消解半衰期计算公式 $t_{1/2}=(\ln 2)/k$,吡唑醚菌酯

在草莓上的半衰期为 2.2~3.0 d,降解较快,属于易降解农药,吡唑醚菌酯在草莓上的残留量均随着时间的延长而降低,其结果与之前报道一致^[15]。

表 3 吡唑醚菌酯在草莓上的消解动态方程和半衰期

Table 3 Dynamic equation and half-life of pyraclostrobin digestion in strawberry

地区 Location	消解方程 Dynamic equation	相关系数(r) Correlation coefficient	半衰期/d Half-life
山东 Shandong	$C=6.1227e^{-0.230t}$	0.962 8	3.0
北京 Beijing	$C=14.124e^{-0.295t}$	0.963 0	2.3
辽宁 Liaoning	$C=28.016e^{-0.244t}$	0.949 9	2.8
浙江 Zhejiang	$C=16.083e^{-0.310t}$	0.955 7	2.2

2.6 吡唑醚菌酯在草莓中的最终残留

吡唑醚菌酯在 8 地草莓中的最终残留结果如表 4 所示,以 250 g/L 吡唑醚菌酯 EC 有效成分 150 g/hm² 在草莓上施药 3 次。施药后 5 d,草莓中吡唑醚菌酯残留量为 0.015~0.35 mg/kg,残留中值(STMR)为 0.16 mg/kg,残留最大值(HR)为 0.35 mg/kg。施药后 7 d,草莓中吡唑醚菌酯残留量为 0.014~0.31 mg/kg,STMR 为 0.12 mg/kg,HR 为 0.31 mg/kg。施药后 10 d,草莓中吡唑醚菌酯残留量为 0.012~0.15 mg/kg,STMR 为 0.085 mg/kg,HR 为 0.15 mg/kg。采收间隔期 5 d 时吡唑醚菌酯在草莓中达到最大残留量(0.35 mg/kg),小于我国规定吡唑醚菌酯在草莓上的最大残留限量(MRL=2 mg/kg)。

表 4 吡唑醚菌酯在草莓中的最终残留量、残留中值和残留最大值

Table 4 Final residues, STMR and HR of pyraclostrobin in strawberry

有效成分含量/ g·(hm ²) ⁻¹ Dosage	施药次数/次 Spray times	采收间隔期/d PHIs	残留量/mg·kg ⁻¹ Residue	残留中值/ mg·kg ⁻¹ STMR	残留最大值/ mg·kg ⁻¹ HR
150	3	5	0.015、0.077、0.13、0.16、0.17、0.21、0.27、0.35	0.16	0.35
		7	0.014、0.054、0.091、0.093、0.14、0.17、0.28、0.31	0.12	0.31
		10	0.012、0.068、0.071、0.083、0.087、0.10、0.13、0.15	0.085	0.15

2.7 吡唑醚菌酯膳食风险评估

基于最终残留试验中吡唑醚菌酯的残留数据,以一般人群的膳食结构为基础,选用采收间隔期 5 d 的吡唑醚菌酯 STMR(0.16 mg/kg)和 GB 2763—2019^[13] 中规定吡唑醚菌酯的 ADI(0.03 mg/kg)进行膳食风险评估,结果如表 5 所示。一般人群吡唑醚菌酯的国家估算每日摄入

量(NEDI)为 1.34 mg,占日允许摄入量的 70.9%,小于 100%,表明我国居民对吡唑醚菌酯长期膳食摄入风险较低,不会对人体健康产生不可接受的风险。结果表明:以 250 g/L 吡唑醚菌酯 EC 有效成分 150 g/hm² 的剂量在草莓上喷雾施药 3 次,采收间隔期为 5 d 时不会对一般人群造成膳食摄入风险。

表 5 吡唑醚菌酯的膳食风险评估¹⁾

Table 5 Dietary risk assessment for pyraclostrobin

食物种类 Food classification	膳食量/kg Food intake	参考限量/ mg·kg ⁻¹ Reference residue limit	限量来源 Source	NEDI/ mg	日允许摄入量/mg Acceptable daily intake	风险概率/% Risk probability
米及其制品 Rice and its products	0.239 9	0.09	欧盟	0.021 591	ADI×63	
面及其制品 Flour and its products	0.138 5	1	中国	0.138 5		
其他谷类 Other cereals	0.023 3	0.5	中国	0.011 65		
薯类 Tubers	0.049 5	0.2	中国	0.009 9		
干豆类及其制品 Dried beans and their products	0.016 0	0.5	中国	0.008		
深色蔬菜 Dark vegetables	0.091 5	1	中国	0.091 5		
浅色蔬菜 Light vegetables	0.183 7	5	中国	0.918 5		
腌菜 Pickles	0.010 3					
水果 Fruits	0.045 7	0.16	残留中值	0.007 312		
坚果 Nuts	0.003 9	1	中国	0.003 9		
畜禽类 Livestock and poultry	0.079 5					
奶及其制品 Milk and its products	0.026 3					
蛋及其制品 Egg and its products	0.023 6					
鱼虾类 Fish and shrimp	0.030 1					
植物油 Vegetable oil	0.032 7	0.1	中国	0.003 27		
动物油 Animal oil	0.008 7			0		
糖、淀粉 Sugar, starch	0.004 4	1	中国	0.004 4		
食盐 Salt	0.012 0	10	中国	0.12		
酱油 Soy sauce	0.009 0					
合计 Total	1.028 6			1.34	1.89	70.9

1) 表中欧盟和中国的参考限量数据来源于 [www. ec. europa. eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database](http://www.ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database) 和 GB 2763—2019;残留中值来源于本试验。
The reference residue limits of European Union and China come from the [www. ec. europa. eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database](http://www.ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database) and GB 2763—2019;the supervised trials median residue comes from this study.

3 结论与讨论

本试验建立了基于分散固相萃取法结合 GC-MS/MS 检测草莓样品中吡唑醚菌酯残留分析方法,以 PSA、C18 为净化吸附填料,吡唑醚菌酯的平均回收率为 96.8%~101.4%,相对标准偏差为 1.8%~3.3%,定量限为 0.020 mg/kg。该方法具有操作简单,高效等优点,且灵敏度、重现性、回收率等指标都能满足农药残留检测要求。通过田间试验发现吡唑醚菌酯在草莓中的消解速率较快,半衰期为 2.2~3.0 d,属于易降解农药,在末次施药 5 d 后草莓中吡唑醚菌酯的残留水平远低于国家标准。根据规范残留试验数据对草莓中吡唑醚菌酯的残留进行膳食风险评估,风险概率小于 100%,表明了吡唑醚菌酯通过长期膳食摄入不会对身体产生不可接受的风险。

参考文献

[1] 李凤明,马学成,高华清. 浅析吡唑醚菌酯在植物病害防治中

的应用[J]. 中国农药, 2010(12): 43-45.

[2] 贾伟. 四种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂对赤眼蜂和斑马鱼的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016.

[3] 张帅. 吡唑醚菌酯和氟啶菌酯对斑马鱼的氧化胁迫及 DNA 损伤[D]. 泰安: 山东农业大学, 2017.

[4] 雷家军. 我国草莓生产现状及展望[J]. 中国果树, 2001(1): 49-51.

[5] 郑永利. 适时适药防控保护地草莓病虫[J]. 农村新技术, 2014(9): 18-19.

[6] 姚克兵,张玉军,王劲根,等. 枯草芽孢杆菌和吡唑醚菌酯协同防治草莓病害[J]. 西南农业学报, 2016, 29(10): 2397-2401.

[7] 李祥英,梁慧君,何裕坚,等. 5 种杀菌剂对 3 种水生生物急性毒性与安全性评价[J]. 广东农业科学, 2014, 41(16): 125-128.

[8] 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.

[9] GAO Zhiwen, SUN Yang, XU Yingming, et al. Residue detection and degradation study of pyraclostrobin in soil and pepper [J]. Journal of Safety and Environment, 2011, 11(4): 22-26.

[10] MERCADER J V, SUA REZ-PANTALEO N C, AGULLO

- C, et al. Production and characterization of monoclonal antibodies specific to the strobilurin pesticide pyraclostrobin [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2008, 56(17): 7682–7690.
 - [11] 许振岚, 陈丽萍, 徐明飞, 等. 氯虫苯甲酰胺和吡啶醚菌酯在铁皮石斛中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2018, 20(2): 223–231.
 - [12] 李瑞娟, 于建垒, 宋国春. 葡萄和土壤中吡啶醚菌酯的高效液相色谱残留分析方法[J]. 农药科学与管理, 2010, 31(6): 33–36.
 - [13] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量:GB 2763—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
 - [14] 张志恒, 李红叶, 吴珉, 等. 百菌清、腈菌唑和吡啶醚菌酯在草莓中的残留及其风险评估[J]. 农药学报, 2009, 11(4): 55–61.
 - [15] 兰丰, 刘传德, 周先学, 等. 二氰蒽醌和吡啶醚菌酯在枣中的残留行为及膳食摄入风险评估[J]. 农药学报, 2015, 17(6): 706–714.
 - [16] 余维维, 黄敏, 杨国强, 等. 吡啶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): 42–45.
 - [17] YU Xinru, ZHANG Zeming, LI Wei, et al. Development and application of the dispersive solid-phase extraction method based on molecular imprinted polymers for removal of matrix components of bivalve shellfish extracts in the GC-MS/MS analysis of amide/dinitroaniline/substituted urea herbicides [J]. Chromatographia, 2019, 82(6): 961–970.
 - [18] 宋莹. QuEChERS 结合气相色谱-质谱测定果汁中农药多残留方法研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
 - [19] ANASTASSIADES M, LEHOTA S J, STAJNBAHER D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [J]. Journal AOAC International, 2003, 86(2): 412–431.
 - [20] 闫实. 改进的 QuEChERS-LC/MS/MS 法快速检测蔬菜中 7 种农药残留[J]. 农业资源与环境学报, 2013, 30(6): 113–116.
 - [21] NARENDERAN S T, MEYYANATHAN S N, VEERA V S R K, et al. Multivariate response surface methodology assisted modified QuEChERS extraction method for the evaluation of organophosphate pesticides in fruits and vegetables cultivated in Nilgiris, South India [J/OL]. Food Chemistry, 2019, 300: 125188. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125188.
 - [22] 周蓉, 曹赵云, 赵肖华, 等. 分散固相萃取-分散液液微萃取/气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 19 种有机磷农药残留[J]. 分析测试学报, 2017, 36(1): 67–72.
 - [23] 陈晓红, 李小平, 金米聪. 分散固相萃取-高效液相色谱法测定饮料中富马酸二甲酯[J]. 中国卫生检验杂志, 2013(17): 3325–3327.
 - [24] ZHANG Chenyu, DENG Yaocheng, ZHANG Jiangfu, et al. The application of the QuEChERS methodology in the determination of antibiotics in food: A review [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2019, 118: 517–537.
 - [25] LAGUNAS-ALLUÉ L, SANZ-ASENSIO J, MARTINEZ-SORIA M T. Mobility and distribution of eight fungicides in surface, skin and pulp in grapes. An application to pyraclostrobin and boscalid [J]. Food Control, 2015, 51: 85–93.
 - [26] 黄松, 宋安华, 陈穗, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定油菜中农药多残留的基质效应[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(12): 3863–3868.
- (责任编辑: 田 喆)
-
- (上接 121 页)
- [10] TAVELLA L, ARZONE A. Investigations on natural enemies of *Corythucha ciliata* (Say) (Rhynchota, Heteroptera) [J]. Redia, 1987, 70: 443–457.
 - [11] 四川省苗溪茶场茶叶科学研究所. 茶脊冠网蝽的主要天敌——军配盲蝽[J]. 昆虫知识, 1979, 16(2): 69–72.
 - [12] NEAL J W, HALDEMANN R H, HENRY T J. Biological control potential of a Japanese plant bug *Stethoconus japonicus* (Heteroptera: Miridae), an adventive predator of the azalea lace bug (Heteroptera: Tingidae) [J]. Annals of the Entomological Society of America, 1991, 4(3): 287–293.
 - [13] 罗优, 肖峰, 赵如娜, 等. 军配盲蝽对五种网蝽捕食作用研究[J]. 应用昆虫学报, 2020, 57(2): 413–420.
 - [14] 王凤, 詹慧敏, 鞠瑞亭. 上海地区悬铃木方翅网蝽种群动态及防治指标[J]. 植物保护, 2013, 39(4): 147–150.
 - [15] 纪锐, 辛肇军, 娄永根. 温度对悬铃木方翅网蝽生长发育、存活和繁殖的影响[J]. 植物保护学报, 2011, 38(2): 153–158.
 - [16] 覃贵勇, 李庆. 温度对加州新小绥螨捕食作用影响及高温耐饥饿能力研究[J]. 西南农业学报, 2013, 26(3): 1034–1037.
 - [17] 陈洪凡, 黄寿山, 张玉灿, 等. 稻螟赤眼蜂对二化螟和台湾稻螟的控制潜能评价[J]. 应用生态学报, 2010, 21(3): 743–748.
 - [18] 赵晨晨, 马超, 张燕, 等. 交配对广聚萤叶甲成虫耐饥与耐热能力的影响[J]. 环境昆虫学报, 2017, 39(4): 905–911.
 - [19] 郑许松, 何晶晶, 徐红星, 等. 黑肩绿盲蝽耐饥饿能力的研究[J]. 应用昆虫学报, 2014, 51(1): 67–72.
 - [20] 刘爱萍, 王俊清, 徐林波, 等. 食虫齿爪盲蝽对枸杞木虱的捕食作用研究[J]. 植物保护, 2008, 34(4): 85–89.
 - [21] 莫利锋, 鄧军锐, 陈祥叶. 温度对南方小花蝽捕食西花蓟马功能反应的影响[J]. 中国生物防治学报, 2013, 29(2): 187–193.
 - [22] 朱木菲. 中华淡翅盲蝽耐高温机制初步分析[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- (责任编辑: 杨明丽)