

缬菌胺和代森锰锌的残留特征及膳食暴露风险评估

许晨¹, 赵沛莹¹, 刘凤娇¹, 王曦^{1,2}, 康珊珊^{1,2}, 袁龙飞¹,
赵莉茵¹, 李薇¹, 陈增龙^{1*}

(1. 中国科学院动物研究所农业虫害鼠害综合治理研究国家重点实验室, 农药残留分析研究中心, 北京 100101;

2. 河北大学生命科学学院, 保定 071002)

摘要 本文建立了缬菌胺、代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲(ethylenethiourea, ETU)在葡萄和黄瓜中的痕量分析方法,基于储藏稳定性研究阐明了其田间残留特征,并结合我国膳食结构评估了膳食暴露风险。样本经乙腈提取,衍生化后盐析离心,分散固相萃取(*d*-SPE)净化,超高效液相色谱质谱联用仪(UPLC-MS/MS)检测。缬菌胺、代森锰锌和 ETU 在葡萄和黄瓜基质中的平均回收率分别为 84%~103%、86%~106% 和 83%~104%,相对标准偏差分别为 1.1%~5.7%、0.8%~11.4%、4.4%~11.5%;-20℃避光条件下能在黄瓜和葡萄基质中分别稳定储藏 720 d 和 758 d。缬菌胺和代森锰锌在黄瓜中的半衰期(1.7~2.4 d 和 1.4~2.7 d)均比在葡萄(6.5~30.1 d 和 8.6~12.8 d)中的短,而在葡萄中的最终残留浓度(<0.01~0.69 mg/kg)均比黄瓜(<0.01~0.16 mg/kg)中的高。两种果蔬中代森锰锌对儿童群体和一般人群急性膳食风险(%ARfD)分别为 0.70%~3.68% 和 0.48%~2.53%,远低于 100%;而代森锰锌和缬菌胺的联合慢性膳食风险为 201.3%~831.7%,其中代森锰锌占比 99.9%。可见,缬菌胺不会对我国消费者产生不可接受的膳食风险,但需警惕代森锰锌潜在高暴露风险,持续关注其在食物链中的生物累积风险,同步优化膳食结构,为其科学合理使用和健康风险规避提供理论依据。

关键词 缬菌胺; 代森锰锌; 环境行为; 风险评估; 储藏稳定性

中图分类号: S 481.8; S 482.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.16688/j.zwbh.2023029

Residual characteristics and dietary exposure risk assessment of valifenalate and mancozeb

XU Chen¹, ZHAO Peiying¹, LIU Fengjiao¹, WANG Xi^{1,2}, KANG Shanshan^{1,2}, YUAN Longfei¹,
ZHAO Lilin¹, LI Wei¹, CHEN Zenglong^{1*}

(1. *Research Center for Pesticide Residue Analysis, State Key Laboratory of Integrated Management of Pest Insects and Rodents, Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China;*

2. *College of Life Sciences, Hebei University, Baoding 071002, China)*

Abstract A trace analytical method for valifenalate, mancozeb and its metabolite ethylenethiourea (ETU) was established in grape and cucumber in this study. Based on the favorable storage stability, the fate characteristics of targeted compounds were clarified, and then highlighted their dietary exposure risks in combination with Chinese dietary structure. The samples were extracted with acetonitrile, then derivatized, salted out and centrifuged, and purified by dispersive solid-phase extraction (*d*-SPE), finally determined by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The mean recoveries of valifenalate, mancozeb and ETU in grape and cucumber matrices were 84%–103%, 86%–106% and 83%–104% with relative standard deviations (RSD) of 1.1%–5.7%, 0.8%–11.4% and 4.4%–11.5%. Target compounds could be stored stably for 720 d and 758 d at -20℃ in cucumbers and grapes under dark, respectively. The half-lives of valifenalate (1.7–2.4 d) and mancozeb (1.4–2.7 d) in cucumber were shorter than those in grape (6.5–30.1 d and 8.6–

收稿日期: 2023-01-19 修订日期: 2023-02-28

基金项目: 国家自然科学基金(31801771,32230066)

* 通信作者 E-mail:chenzenglong@ioz.ac.cn

12.8 d)。The residue levels of valifenolate and mancozeb in grape ($<0.01-0.69$ mg/kg) were higher than those in cucumber ($<0.01-0.16$ mg/kg). The acute dietary risks (% ARfD) of mancozeb in children and general population were 0.70% to 3.68% and 0.48% to 2.53%, respectively. The joint chronic dietary risks of mancozeb and valifenolate were 201.3% to 831.7%, of which mancozeb accounted for 99.9%. Therefore, valifenolate would not cause unacceptable exposure risk to consumers, however, the high potential exposure risk of mancozeb should be alerted and more attention should be paid to its bioaccumulation risk in the food chain. The dietary structure should also be optimized to provide a theoretical basis for the scientific application and risk avoidance of valifenolate and mancozeb.

Key words valifenolate; mancozeb; environmental fate; risk assessment; storage stability

中国是全球水果和蔬菜的第一大生产国和消费国,果蔬在我国种植业中的地位仅次于粮食,日常膳食必不可少。葡萄和黄瓜是我国2种典型的果蔬。2021年我国葡萄种植面积达58.0万 hm^2 ,年产量1120.0万t,出口量35.1万t;黄瓜种植面积达129.1万 hm^2 ,年产量7554.8万t,出口量4.5万t^[1]。随着我国葡萄和黄瓜栽培面积的逐年扩大,病害的有效防治也成了这两类作物保产增收的科学难题。其中,霜霉病是其主要病害之一,会导致葡萄叶片大量脱落枯萎,减产高达80%^[2];同时也会导致黄瓜叶部病害,减产40%以上,甚至毁苗绝收^[3]。使用缬菌胺和代森锰锌的复配制剂进行防治是目前主流、高效的措施,该复配制剂获得登记的产品仅有66%代森锰锌·缬菌胺水分散粒剂(登记证号PD20190040),其中有效成分缬菌胺、代森锰锌的含量分别为6%、60%,登记在马铃薯、黄瓜、葡萄作物上,用于防治霜霉病、晚疫病,可延缓抗性产生^[4]。该制剂通过复配有效延缓了单一化学药剂的抗药性,应用前景广阔^[3,5]。

缬菌胺(valifenolate)属羧酸酰胺类杀菌剂,在植物体内、外均能发挥作用,兼具保护、治疗和铲除作用,对于卵菌纲病原菌引起的病害防效好^[5]。其对大鼠的急性经口毒性 $\text{LD}_{50}>5000$ mg/kg,鸟类急性毒性 $\text{LD}_{50}>2250$ mg/kg^[6]。代森锰锌(mancozeb)属于二硫代氨基甲酸盐类(EBDCs)杀菌剂,是一种广谱的保护性杀菌剂。其对大鼠的急性经口毒性 $\text{LD}_{50}>5000$ mg/kg,鸟类急性毒性 $\text{LD}_{50}>2000$ mg/kg^[6]。代森锰锌主要通过抑制菌体内丙酮酸氧化实现对果蔬炭疽病、早疫病等多种病害的高效防治,同时,其与缬菌胺等内吸性杀菌剂混配,延缓了靶标抗性的产生。代森锰锌主要代谢物乙撑硫脲(ethylene thiourea, ETU)的毒性远高于母体,具有致癌、致畸、致突变作用^[7],其膳食风险不容忽视。农药残留联席会议(WHO/FAO Joint

Meeting on Pesticide Residues, JMPR)将代森锰锌的膳食摄入风险评估的残留物定义为母体及其代谢物之和^[8]。因此,阐明缬菌胺、代森锰锌及其代谢物在作物中的行为归趋,并基于残留数据评估暴露人群的膳食风险,对于其科学合理使用与健康风险规避十分重要。

目前国内外对缬菌胺的报道较少,已有研究采用超高效液相色谱串联质谱法(UPLC-MS/MS)建立了其在葡萄、番茄、生菜、茄子、马铃薯和土壤中的分析方法,定量限(limit of quantitation, LOQ)为0.5 $\mu\text{g/kg}$ ^[9]。关于果蔬中代森锰锌及其代谢物ETU的分析方法主要有气相色谱法^[10-11]、气相色谱-质谱法^[12-13]等,检测其转化的 CS_2 总量,方法较为繁琐且测定结果的稳定性和重复性较差。近年来,有研究将代森锰锌甲基化,然后与硫酸二甲酯反应得到其衍生物亚乙基-1,2-双二硫代氨基甲酸甲酯(EBDC-dimethyl),通过UPLC-MS/MS建立了其在苹果中含量的分析方法,LOQ为0.83 $\mu\text{g/kg}$ ^[7]。同样,该方法也可满足葡萄中代森锰锌残留定量分析的要求,LOQ为0.01 mg/L^[14]。研究指出,代森锰锌在不同作物中的半衰期存在差异,在葡萄中降解较快,半衰期仅为2.42~2.45 d,而在黄瓜(3.63~4.77 d)和香蕉皮(3.3~3.4 d)中的半衰期较长,并且在种植黄瓜的土壤(4.19~7.33 d)和种植香蕉的土壤(4.19~7.33 d)中的半衰期显著长于在黄瓜和香蕉中,而代森锰锌在蕉肉中,ETU在香蕉及其种植土壤中均未检出^[15]。有关缬菌胺、代森锰锌及其代谢物ETU联合分析的研究未见报道。因此,建立缬菌胺、代森锰锌及其代谢物的快速、高效的分析方法,阐明其在黄瓜和葡萄中的储藏稳定性、残留发生、消解动态和最终残留水平,揭示其对我国居民的膳食风险暴露特征,对于其科学合理应用和限量标准制定意义重大。

本研究利用UPLC-MS/MS建立缬菌胺、代森

锰锌及其代谢物 ETU 在葡萄、黄瓜中的痕量分析方法,为在实际应用过程中准确定性定量分析提供技术支撑;基于此分析方法探究葡萄和黄瓜基质中缬菌胺、代森锰锌及其代谢物 ETU 的储藏稳定性差异,对比分析其差异因子;基于我国葡萄和黄瓜主产区与典型品种,阐明缬菌胺、代森锰锌及其代谢物 ETU 在葡萄和黄瓜生长周期内的沉积、降解和代谢规律;明确良好农业规范应用条件下的最终残留水平,并结合进出口贸易对比分析国内外残留限量标准差异;结合我国膳食消费结构与毒理学数据,系统评估缬菌胺和代森锰锌对我国不同人群的膳食暴露风险,旨在为我国缬菌胺、代森锰锌及其代谢物 ETU 在果蔬上安全合理使用提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与标准溶液

缬菌胺标准品(纯度 98.71%)、代森锰锌标准品(纯度 73.7%)、乙撑硫脲(ETU,纯度 99.6%)由德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 提供;66%缬菌胺·代森锰锌水分散粒剂购自苏州富美实植物保护剂有限

公司,登记证号 PD20190040;L-半胱氨酸盐酸盐购于北京拜尔迪生物技术有限公司;乙二胺四乙酸二钠盐、硫酸二甲酯购于国药集团化学试剂有限公司;分析纯氯化钠(NaCl)、无水硫酸镁(MgSO₄)购于北京益利精细化学品有限公司;色谱纯乙腈(MeCN)购于默克有限公司;分散固相萃取剂乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA, 40~60 μm)购自天津博纳艾杰尔科技有限公司。

使用乙腈配制 1 002.893 6 mg/L 缬菌胺和 1 019.904 mg/L ETU 标准储存溶液,并分别稀释配制 10、3、1、0.3、0.1、0.03、0.01 mg/L 的缬菌胺、ETU 混合标准工作溶液;超纯水配制 100.232 mg/L 代森锰锌标准储存溶液,并稀释配制 10、3、1、0.3、0.1、0.03、0.01 mg/L 的标准工作溶液。同时,用空白基质提取液对缬菌胺、ETU 和代森锰锌标准储存溶液进行梯度稀释,配成 3、1、0.3、0.1、0.03、0.01 mg/L 的基质匹配标准溶液。

1.2 田间试验

葡萄选取我国 8 个主产区试验点,黄瓜选取 12 个主产区试验点(表 1),按照良好农业规范(GAP)

表 1 田间试验地、作物品种、气候因子及其土壤条件(葡萄和黄瓜)

Table 1 Field trial sites, crop varieties, climatic factors and soil properties (grape and cucumber)

试验 编号 No.	试验地点 Trial site	作物/品种 Crop/variety	气候因子 Climatic factor			土壤属性 Soil property		
			气候类型 Climate type	年平均 气温/℃ Annual average temperature	年平均降 雨量/mm Annual average rainfall	土壤 类型 Soil type	pH	有机质 含量/% Organic matter
#1	黑龙江肇东市	葡萄/‘无核白玉清’	北温带季风气候	20.1	379.0	黑土	6.5~7.0	4.2
#2	黑龙江肇东市	黄瓜(温室)/‘津春 4 号’	北温带季风气候	20.1	379.0	黑土	6.5~7.0	4.2
#3	内蒙古乌兰察布市	黄瓜/‘津春 4 号’	中温带半干旱大陆性季风气候	4.7	369.0	黏土	8.2	3.0
#4	山西晋中市	葡萄/‘玫瑰香’	温带大陆性季风气候	9.7	549.2	壤土	8.4	1.1
#5	山西长治市	黄瓜/‘北京 403’	温带大陆性季风气候	9.7	549.2	砂壤土	8.3	23.2
#6	北京市通州区	黄瓜(温室)/‘标榜’	暖温带半湿润大陆性季风气候	12.0	630.0	壤土	8.3	1.6
#7	河南新乡市	葡萄/‘巨峰’	暖温带大陆性季风气候	14.5	567.9	潮土	7.1	1.2
#8	河南济源市	黄瓜(温室)/‘津优 4 号’	暖温带大陆性季风气候	14.5	567.9	褐土	7.3	2.3
#9	山东淄博市	葡萄/‘巨峰’	暖温带湿润季风气候	14.2	650.0	壤土	7.8	1.2
#10	山东济南市	黄瓜/‘津春 4 号’	温带大陆季风气候	14.3	660.7	壤土	7.1	1.1
#11	浙江杭州市	葡萄/‘巨峰’	亚热带季风气候	17.8	1 454.0	潮土	5.3	1.2
#12	浙江杭州市	黄瓜(温室)/‘京春 4 号’	亚热带季风气候	17.8	1 454.0	水稻土	5.5	2.5
#13	安徽宿州市	黄瓜(温室)/‘津优 1 号’	暖温带半湿润季风气候	15.7	1 040.8	沙壤土	7.4	1.1
#14	湖北武汉市	黄瓜(温室)/‘帅兔’	北亚热带湿润季风气候	17.3	1 110.6	黄棕壤土	6.4	2.1
#15	湖南长沙市	葡萄/‘醉金香’	亚热带季风性湿润气候	17.5	1 422.4	水稻土	5.8	13.8
#16	湖南长沙市	黄瓜/‘中农 106 号’	亚热带季风性湿润气候	17.5	1 422.4	黏土	5.4	2.7
#17	广西南宁市	葡萄/‘巨峰’	亚热带季风气候	21.6	1 304.2	壤土	6.3	1.6
#18	广西南宁市	黄瓜/‘丰田黄瓜 16 号’	亚热带季风气候	21.6	1 304.2	壤土	6.5	1.7
#19	贵州都匀市	葡萄/‘紫水晶’	亚热带湿润气候	16.1	1 431.1	黏土	5.6	7.0~10.0
#20	海南澄迈县	黄瓜/‘京 K47’	热带季风气候	23.5	1 750.0	黏土	5.4	17.9

采用茎叶喷雾方式施用 66% 缬菌胺·代森锰锌水分散粒剂。葡萄每小区面积不少于 8 个藤, 黄瓜每小区面积不少于 50 m², 小区间设保护带, 另设对照小区, 喷施等量清水。葡萄和黄瓜处理小区的有效施药剂量分别为 1 122 g/hm² 和 1 683 g/hm², 均在果实生长至成熟个体一半大小时开始第 1 次用药, 施药 3 次, 间隔 7 d。

最终残留试验分别在最后 1 次施药后 7、14、21 d 采集葡萄样品, 最后 1 次施药后 3、5 d 采集黄瓜样品, 并相应采集对照样品。消解动态试验与最终残留试验的试验小区设置、施药剂量、间隔、次数相同, 分别在最后 1 次施药后 0 (2 h)、3、7、14、21、28 d 采集葡萄样品, 0 (2 h)、1、2、3、5、7 d 采集黄瓜样品, 并相应采集对照样品。

葡萄样品从不少于 8 个藤的上、下、左、右不同部位至少采集 12 串(至少 1 kg)生长正常、无病害的葡萄果实, 装入封口样品袋中, 每个样品制备 2 份, 每份不少于 300 g; 黄瓜样品从不少于 12 株黄瓜植株上采集不少于 12 个(至少 2 kg)生长正常、无病害的黄瓜果实, 将黄瓜田间样本用不锈钢刀切成 1 cm 大小的碎块, 在不锈钢盆中充分混匀, 用四分法缩分样品, 分取 2 份样品, 装入封口样品袋中, 每份不少于 250 g。贴好标签, 于 -20℃ 低温冰柜中贮存。

1.3 储藏稳定性

按照我国植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则(NY/T 3094)要求进行葡萄、黄瓜的储藏稳定性样本的制备^[16]。田间空白样品经缩分、均质后称取(10±0.05) g 于 50 mL PTFE 离心管中, 每种基质重复 14 个样本, 分别添加缬菌胺、代森锰锌、ETU 标准工作液, 添加浓度为 0.1 mg/kg, 涡旋混匀后置于 -20℃ 冰箱中避光储藏, 葡萄于 0、32、95、179、373、569、758 d, 黄瓜于 0、30、90、150、360、540、720 d, 分别取出 2 个样本, 添加平行质控样品和空白样品后待测。

1.4 提取与净化

葡萄和黄瓜样品均用碎冰机(WF-A168, 永康市天祺盛世工贸有限公司)在冷冻状态下粉碎, 用电子天平(Scout Pro SPS202FZH, 奥豪斯公司)准确称取(10±0.05) g 样品, 置于 50 mL PTFE 离心管中, 加入 L-半胱氨酸盐 0.2 g 和 5 mL 蒸馏水后用多管涡旋混合仪(MTV-100, 杭州奥盛仪器有限公司)

漩涡 30 s; 加入 1 g 乙二醇四乙酸二钠盐和 10 mL 浓度为 0.15 mg/kg 的提取液(1 L 乙腈加 14.64 mL 硫酸二甲酯), 高通量组织研磨仪(CK-2000, 北京托摩根生物科技有限公司)提取 5 min, 再振荡 5 min; 放置 30 min 后, 先加入 1 g NaCl, 再加 4 g MgSO₄, 剧烈振荡 1 min 后在低速离心机(FC-5706, 奥豪斯公司) 4 430 g 相对离心力下离心 5 min, 取上清液 1.5 mL 至 50 mg PSA、150 mg 无水 MgSO₄ 的 2 mL 净化管中, 涡旋 1 min; 在高速离心机(PICO 17, 赛默飞世尔科技公司) 900 g 相对离心力下离心 5 min。上清液过 0.22 μm 有机系滤膜于进样瓶中, UPLC-MS/MS 检测。

1.5 UPLC-MS/MS 参数

采用 Waters 液相色谱质谱联用仪, 串联 Xevo TQD 型三重四级杆质谱仪(沃特世科技有限公司); UPLC BEH C18 色谱柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm), 柱温、流速和进样量分别为 40℃, 0.45 mL/min 和 3 μL, 流动相为乙腈-0.05% 甲酸水溶液(V:V), 梯度洗脱: 0→1.0 min, 保持 10% 乙腈; 1.0→1.5 min, 10% 乙腈上升至 98% 乙腈; 1.5→2.9 min, 保持 98% 乙腈; 2.9→3.0 min, 98% 乙腈下降至 10% 乙腈; 3.0→4.5 min, 保持 10% 乙腈。电喷雾正离子源模式(electrospray ionization, ESI⁺), 离子源温度 150℃, 毛细管电压 3.0 kV, 脱溶剂气流量 1 000 L/h, 脱溶剂温度 500℃, 锥孔气流量 50 L/h, 采用多重反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式, 锥孔电压 50 V, 驻留时间均为 0.052 s。缬菌胺的定量离子质荷比(*m/z*)为 399.4/116.1, 碰撞能量为 37 V, 定性离子 *m/z* 为 399.4/144.1, 碰撞能量为 20 V; EBDC-dimethyl 的定量离子 *m/z* 为 241/117, 碰撞能量为 10 V, 定性离子 *m/z* 为 241/193, 碰撞能量为 10 V; ETU 的定量离子 *m/z* 为 103/44, 碰撞能量为 30 V, 定性离子 *m/z* 为 103/86, 碰撞能量为 30 V。上述条件下, 缬菌胺、EBDC-dimethyl、ETU 的保留时间分别为 2.37、2.30、0.31 min。采用 Masslynx NT v. 4.1 SCN 940 进行数据分析。

1.6 数理模型与统计

基质效应往往会影响目标化合物的定量分析结果, 本研究通过公式(1)评价缬菌胺、代森锰锌、ETU 在不同基质中的基质效应:

$$ME = (K_1/K_2 - 1) \times 100\% \quad (1)$$

式中 *ME* 表示基质效应, *K*₁ 表示基质标准曲线

斜率, K_2 表示溶剂标准曲线斜率; 当 $ME \geq 10\%$ 时, 表明存在明显的基质增强效应; 当 $ME \leq -10\%$ 时, 表明存在明显的基质抑制效应; 当 $-10\% < ME < 10\%$ 时, 表明基质效应不显著。

缬菌胺、代森锰锌、ETU 在葡萄和黄瓜中的降解率通过公式(2)计算获得:

$$D = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中 D 为降解率, C_t 为样品检测浓度, C_0 为样品初始浓度。当 $D \leq 30\%$, 表明储藏期间目标农药稳定; 当 $D > 30\%$, 说明储藏期间目标农药不稳定。

JMPR 规定代森锰锌用于膳食摄入风险评估的残留物定义为代森锰锌及其代谢物之和, 以代森锰锌表示。缬菌胺、代森锰锌在葡萄和黄瓜中的消解动态方程:

$$C_T = C_0 e^{-KT} \quad (3)$$

式中 C_T 为时间 T (d 或 h) 时缬菌胺、代森锰锌的残留量, K 为消解系数, T 为施药后时间 (d 或 h)。由公式(4)计算得出消解半衰期:

$$T_{1/2} = \ln 2 / K \quad (4)$$

通过公式(5)计算代森锰锌(代森锰锌及其代谢物 ETU 之和, 以代森锰锌计)在葡萄和黄瓜上的残留量:

$$X = R_1 + R_2 \times 7.5 \quad (5)$$

式中 X 为代森锰锌及其代谢物 ETU 之和, R_1 和 R_2 分别代表代森锰锌的残留量和 ETU 的残留量, ETU 的残留量以毒性对等的原则按照摩尔质量比值(7.5)折算成母体含量, 根据国际通用膳食暴露风险评估模型^[17], 计算出国家估计短期摄入量(national estimated short term intake, NESTI), 以此评估葡萄和黄瓜作物中靶标农药的急性膳食暴露风险:

模型 2a: 单个未加工食品可食用的部分重量小于个体每餐对该食品的大份额消费量, 本模型用于评估葡萄中代森锰锌对儿童和一般人群的膳食风险:

$$NESTI = [U \times HR \times v + (LP - U) \times HR] / bw \quad (6)$$

模型 2b: 单个未加工食品可食用部分重量大于个体每餐对该食品的大份额消费量, 本模型用于评估黄瓜中代森锰锌对儿童人群和一般人群的膳食风险:

$$NESTI = LP \times HR \times v / bw \quad (7)$$

上述 2 种模型计算出的国家估计短期摄入量均采用公式(8)计算其急性膳食风险:

$$\%ARfD = NESTI / ARfD \times 100\% \quad (8)$$

式中, $NESTI$ 为国家估计短期摄入量 (mg/kg, bw); U 为单个食品可食部分质量 (g); LP (large portion) 为可涵盖 97.5% 的食用者的每天消耗食品的量 (g/d); HR (highest residue) 为初级农产品可食部分或加工农产品的最高残留量 (mg/kg); bw 为个体体重 (kg); v 为差异因子, 涵盖 97.5% 的个体食品的残留量与平均残留量的比值; $ARfD$ 为急性参考剂量 (mg/kg bw); 采用欧洲食品安全局 (European Food Safety Authority, EFSA) 中代森锰锌的 $ARfD$ 值, 为 0.6 mg/kg bw ; $\%ARfD$ 为国家估计短期摄入量占急性参考剂量的百分比。当 $\%ARfD \leq 100\%$ 时, 表示急性膳食风险可以接受; 当 $\%ARfD > 100\%$ 时, 表示急性膳食风险不可接受。根据缬菌胺的毒理学特征, 不需要设置 $ARfD$ ^[18]。根据我国居民某种食品的膳食消费量及试验残留中值 (supervised trials median residues, $STMR$) 计算某种农药的国家估算每日摄入量 (national estimated daily intake, $NEDI$)。通过国家估算每日摄入最大量和每日允许摄入量 (acceptable daily intake, ADI) 计算慢性膳食摄入风险 ($\%ADI$) 来进行该药的慢性膳食风险评估:

$$NEDI = (STMR \times F_i) / bw \quad (9)$$

$$\%ADI = NEDI / ADI \times 100\% \quad (10)$$

式中 $NEDI$ 为国家估算每日摄入量 (mg/kg), $STMR$ 为残留中值 (mg/kg), F_i 为膳食量 (kg), bw 为体重 (kg), 缬菌胺的 ADI 为 0.07 mg/kg bw (欧盟)^[18], 代森锰锌的 ADI 为 0.03 mg/kg bw ^[8]。当缬菌胺、代森锰锌的 $\%ADI \leq 100\%$ 时, 表示不存在不可接受的膳食风险, 反之则表示风险不可接受^[19-20]。

通过 IBM SPSS Statistics v 22 采用单因素方差分析各群组间差异显著性, $P > 0.05$ 表明无显著性差异, $P < 0.05$ 为存在显著性差异。

2 结果与分析

2.1 UPLC-MS/MS 方法确证

通过 UPLC-MS/MS 对葡萄、黄瓜空白样品进行分析, 检测缬菌胺、代森锰锌衍生物 EBDC-dimethyl、ETU 的方法特异性良好, 缬菌胺、EBDC-dimethyl、

ETU 的保留时间分别为 2.37、2.30、0.31 min。在 0.010 0~3.000 0 mg/L 质量浓度范围内,葡萄和黄瓜样品中上述化合物的添加浓度(X ,mg/L)与峰面积(Y)均呈良好线性关系,决定系数(R^2)分别为 0.990 1~0.999 9 和 0.994 4~0.999 4。通过 3 水平 5 重复的添加回收试验评估该方法的准确度和精密度,结果显示,在葡萄、黄瓜中缬菌胺和 ETU 的添加水平为 0.010、0.30、1.0 mg/kg,代森锰锌的添加水平为 0.01、0.30、5.0 mg/kg 条件下,缬菌胺、代森锰锌、ETU 在葡萄和黄瓜产品中的平均回收率分别为 84%~103%、86%~106%、83%~104%,相对标准偏差分别为 1.1%~5.7%、0.8%~11.4%、4.4%~11.5%,满足农药残留分析的质量控制和验证标准^[21]。检出限(limit of detection, LOD)按照 3 倍信噪比($S/N=3$)评估,结果表明,缬菌胺、代森锰锌、ETU 的 LOD 分别为 2.0×10^{-1} ~ 5.0×10^{-1} 、 5.8×10^{-2} ~ 1.7×10^{-1} 、 3.6×10^{-3} ~ 8.0×10^{-2} $\mu\text{g/kg}$; LOQ (0.01 mg/kg)能满足缬菌胺、EBDC-dimeth-

yl、ETU 定量分析方法中的最低添加水平。试验周期内每周评估标准工作液和基质匹配液中缬菌胺、代森锰锌和 ETU 的稳定性,无统计学差异($P>0.05$)。研究发现,缬菌胺、代森锰锌、ETU 在葡萄中 ME 分别为-10%、-23%、-27%,均存在明显的基质抑制效应;缬菌胺和 ETU 在黄瓜中 ME 分别为 216%、104%,均存在显著的基质增强效应,代森锰锌在黄瓜中 ME 为-31%,存在明显的基质抑制效应。

2.2 储藏稳定性差异

表 2 可见,在 758 d 储藏周期内,缬菌胺、代森锰锌、ETU 在葡萄中的平均降解率分别为 0.0%~4.5%、-5.0%~2.0%、-4.5%~13.6%;在 720 d 储藏周期内,缬菌胺、代森锰锌、ETU 在黄瓜中的平均降解率分别为-5.0%~0.0%、-1.6%~8.9%、-14.9%~3.9%,均<30%,表明缬菌胺、代森锰锌、ETU 能够在上述葡萄和黄瓜基质中稳定冷冻储藏 758 d 和 720 d。

表 2 缬菌胺、代森锰锌、ETU 在葡萄和黄瓜中的储藏稳定性¹⁾
Table 2 Storage stability of valifenalate, mancozeb, ethylenethiourea in grape and cucumber matrices

基质 Matrix	储藏期/d Storage time	缬菌胺 valifenalate		代森锰锌 mancozeb		ETU	
		残留量±标准 偏差/(mg/kg)	平均降 解率/%	残留量±标准 偏差/(mg/kg)	平均降 解率/%	残留量±标准 偏差/(mg/kg)	平均降 解率/%
		Residual amount±SD	Degradation rate	Residual amount±SD	Degradation rate	Residual amount±SD	Degradation rate
葡萄 Grape	0	0.100±0.000	—	0.100±0.000	—	0.110±0.000	—
	32	0.096±0.001	4.5	0.100±0.001	0.5	0.095±0.007	13.6
	95	0.100±0.001	0.5	0.098±0.001	2.0	0.105±0.007	4.5
	179	0.100±0.001	0.5	0.105±0.007	-5.0	0.115±0.007	-4.5
	373	0.100±0.000	0.0	0.105±0.008	-4.5	0.100±0.000	9.1
	569	0.096±0.001	4.5	0.105±0.007	-5.0	0.099±0.002	10.5
	758	0.097±0.004	3.0	0.103±0.011	-2.5	0.110±0.000	0.0
黄瓜 Cucumber	0	0.100±0.000	—	0.096±0.000	—	0.077±0.000	—
	30	0.105±0.007	-5.0	0.098±0.004	-1.6	0.077±0.004	0.6
	90	0.100±0.000	0.0	0.094±0.001	2.6	0.079±0.001	-1.9
	150	0.105±0.007	-5.0	0.088±0.001	8.9	0.086±0.001	-11.0
	360	0.105±0.007	-5.0	0.097±0.001	-1.0	0.074±0.004	3.9
	540	0.100±0.000	0.0	0.094±0.002	2.6	0.089±0.005	-14.9
	720	0.100±0.000	0.0	0.093±0.001	3.1	0.079±0.000	-2.6

1) —表示储存当天(0 d)无法计算降解率。
— indicates that the degradation rate cannot be calculated on the day of storage (0 d).

2.3 残留沉积与消解

缬菌胺在葡萄上的原始沉积量为 0.041~0.626 mg/kg, #1 试验点 21 d 后降解率为 78%, #7、#11、#17 试验点 28 d 后降解率为 44%~

97%;代森锰锌在葡萄上的原始沉积量为 0.118~1.343 mg/kg, #1 试验点 21 d 后降解率为 83%, #7、#11、#17 试验点 28 d 后降解率为 65%~89%。缬菌胺在黄瓜上的原始沉积量为 0.029~

0.047 mg/kg,7 d 后降解率为 79%~94%;代森锰锌在黄瓜上的原始沉积量为 0.021~0.033 mg/kg,7 d 后降解率为 75%~96%。

缬菌胺、代森锰锌在葡萄和黄瓜中的消解动态均符合一级动力学方程(表 3),缬菌胺在葡萄上的半衰期 $T_{1/2}$ 为 6.5~30.1 d;代森锰锌在葡萄上的半衰期 $T_{1/2}$ 为 8.6~12.8 d。缬菌胺在黄瓜上的半衰期 $T_{1/2}$ 为 1.7~2.4 d;代森锰锌在黄瓜上的半衰期

$T_{1/2}$ 分别为 1.4~2.7 d。

2.4 农产品中农药残留水平

缬菌胺在葡萄中的 STMR 为 0.042 mg/kg,HR 为 0.30 mg/kg,在黄瓜中的 STMR 为 0.01 mg/kg,HR 为 0.097 mg/kg;代森锰锌(代森锰锌及其代谢物之和,以代森锰锌计,下同)在葡萄中的 STMR 为 0.13 mg/kg,HR 为 0.69 mg/kg,在黄瓜中的 STMR 为 0.02 mg/kg,HR 为 0.16 mg/kg(表 4)。

表 3 缬菌胺、代森锰锌在葡萄和黄瓜中的消解参数

Table 3 Digestion parameters for valifenalate, mancozeb in grape and cucumber					
基质 Matrix	农药 Pesticide	试验地点 Trial sites	消解方程 Digestion equation	相关系数 <i>r</i>	半衰期/d $T_{1/2}$
葡萄 Grape	缬菌胺	黑龙江	$C=0.402\ 4e^{-0.067T}$	0.855 3	10.3
		河南	$C=0.048\ 7e^{-0.023T}$	0.861 2	30.1
		浙江	$C=0.237\ 7e^{-0.107T}$	0.949 9	6.5
		广西	$C=0.520\ 8e^{-0.102T}$	0.980 5	6.8
	代森锰锌	黑龙江	$C=0.612\ 1e^{-0.081T}$	0.866 8	8.6
		河南	$C=0.112\ 9e^{-0.075T}$	0.995 5	9.2
		浙江	$C=0.625\ 8e^{-0.056T}$	0.942 6	12.4
		广西	$C=0.866\ 0e^{-0.054T}$	0.899 9	12.8
黄瓜 Cucumber	缬菌胺	黑龙江	$C=0.052\ 8e^{-0.286T}$	0.887 1	2.4
		山西	$C=0.030\ 2e^{-0.38T}$	0.924 2	1.8
		北京	$C=0.046\ 1e^{-0.413T}$	0.986 0	1.7
		湖南	$C=0.040\ 0e^{-0.384T}$	0.990 3	1.8
	代森锰锌	黑龙江	$C=0.047\ 9e^{-0.256T}$	0.887 7	2.7
		山西	$C=0.029\ 7e^{-0.491T}$	0.968 2	1.4
		北京	$C=0.021\ 9e^{-0.361T}$	0.903 8	1.9
		湖南	$C=0.037\ 6e^{-0.305T}$	0.928 1	2.3

表 4 缬菌胺、代森锰锌在葡萄、黄瓜中的最终残留量水平

Table 4 Terminal residue level of valifenalate, mancozeb in grape and cucumber				
化合物 Compound	基质 Matrix	最终残留量/ (mg/kg) Terminal residue	残留中值(STMR)/ (mg/kg) Supervised trials median residues	最高残留值 (HR)/(mg/kg) Highest residue
缬菌胺 valifenalate	葡萄	<0.01~0.30	0.042	0.30
	黄瓜	<0.01~0.097	0.01	0.097
代森锰锌(代森锰锌及其代谢物之和,以代森锰锌计) mancozeb (sum of mancozeb and its metabolites, calculated by mancozeb)	葡萄	<0.02~0.69	0.13	0.69
	黄瓜	<0.02~0.16	0.02	0.16

2.5 膳食暴露风险评估

2.5.1 急性风险分析

通过风险评估模型(6)~(8)分别评估葡萄、黄瓜中代森锰锌对儿童群体和一般人群的急性暴露膳食风险。分析可得,葡萄中代森锰锌的儿童群体和一般人群%ARfD 分别为 3.68%和 2.53%。黄瓜中代森锰锌的儿童群体和一般人群%ARfD 分别为

0.70%和 0.48%。结果显示,葡萄、黄瓜中代森锰锌对儿童群体和一般人群的急性暴露膳食风险均低于 100%,说明葡萄、黄瓜中代森锰锌对我国居民的急性膳食风险可以接受。

2.5.2 慢性风险分析

本研究采用 1.6 中膳食风险评估模型,结合我国居民的膳食结构与人群特征^[22],系统评估了葡萄

和黄瓜中缬菌胺、代森锰锌对我国不同地区、性别和年龄段人群的膳食暴露风险。规定代森锰锌用于膳食风险评估的定义为代森锰锌及其代谢物之和,以代森锰锌表示。在2~70岁的10个年龄段中,葡萄和黄瓜中缬菌胺、代森锰锌的膳食暴露风险分别为0.062%~0.327%和0.326%~2.154%,葡萄中缬菌胺和代森锰锌对城镇居民的膳食暴露风险(0.042%~0.245%, 0.303%~1.769%)均显著高于乡村居民(0.015%~0.221%, 0.110%~1.594%)($P<0.01$),黄瓜中缬菌胺和代森锰锌对乡村居民的膳食暴露风险(0.046%~0.102%, 0.216%~0.475%)均显著高于城镇居民(0.029%~0.082%, 0.134%~0.385%)($P<0.01$)(图1)。缬菌胺和代森锰锌的膳食暴露风险最大值均出现在2~6岁儿童,且随着我国居民年龄的增长呈下降趋势。另外,结合我国居民性别差异分析指出,缬菌胺和代森锰锌对我国男性和女性膳食暴露风险无明显差异($P>0.05$)。根据缬菌胺和代森锰锌在葡萄和黄瓜中的STMR,结合我国代森锰锌的其他登记作物小麦、大豆、花生、花椰菜、番茄、辣椒、甜椒、黄瓜、豇豆、芦笋、马铃薯、柑橘、苹果、梨、枣、樱桃、葡萄、杨梅、荔枝、芒果、香蕉、西瓜、人参中的限量标准^[23],进一步评估缬菌胺和代森锰锌对我国居民的慢性膳食风险。由图1见,代森锰锌和缬菌胺的联合慢性膳食风险为201.3%~831.7%,远大于100%,这一风险是不可接受的,且整体上随着年龄的增长而降低,2~6岁儿童群体的暴露风险最大(%ADI, 583.3%~831.7%)。具体而言,缬菌胺的慢性膳食总风险为0.072%~0.357%,小于100%,表明缬菌胺不会对我国膳食消费者造成不可接受的

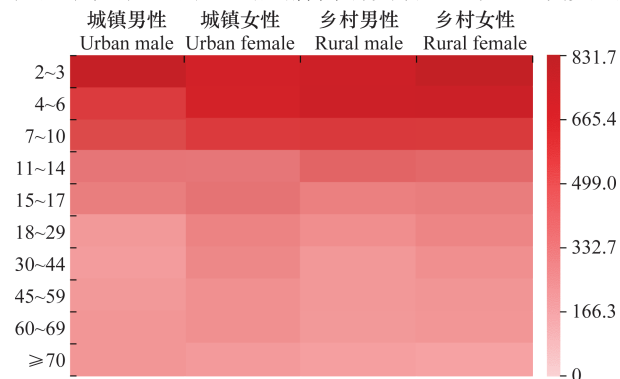


图1 缬菌胺和代森锰锌的慢性膳食风险热图

Fig. 1 Heat map of chronic dietary risks of valifenalate and mancozeb

暴露风险,但男性居民显著高于女性居民,%ADI分别为0.076%~0.340%和0.072%~0.357%,($P<0.05$),缬菌胺对乡村居民(0.072%~0.357%)和城镇居民(0.083%~0.340%)的膳食暴露风险无明显差异($P>0.05$);代森锰锌的慢性膳食总风险为201%~831%,远大于100%,且在代森锰锌和缬菌胺的联合慢性膳食风险中占比99.9%。

3 结论与讨论

本研究通过UPLC-MS/MS建立葡萄、黄瓜基质中缬菌胺、代森锰锌及其代谢物ETU的痕量分析方法,定量限达到0.01 mg/kg。研究发现,不同作物中缬菌胺、代森锰锌、ETU的基质效应存在显著差异,同种作物中缬菌胺、代森锰锌、ETU这3种化合物之间也存在较为明显的差异,这可能与农药自身的理化性质和基质本身内源性化合物密切相关^[24]。因此,本研究采取外标法定性定量分析,以消除基质效应对各样品中农药的影响,进而获得真实的检测结果。

缬菌胺、代森锰锌、ETU在葡萄和黄瓜基质中至少可稳定储藏720 d,确保了研究周期内田间样本的准确定量。研究发现,农药的降解速率与储藏温度呈正相关^[25],低温冷冻储藏能减缓农药的降解速率。并且同一种基质中不同农药的降解率存在明显差异,这可能与农药的理化性质密切相关^[26]。在葡萄和黄瓜基质中,缬菌胺在储藏稳定性研究周期内的降解率(-5.0%~4.5%)均低于代森锰锌(-5.0%~8.9%),这是因为缬菌胺的饱和蒸汽压(9.6×10^{-5} mPa)远低于代森锰锌(0.013 mPa),不易挥发^[27]。另外,同种农药在不同基质的降解率也存在明显差异,造成这一差异的因素可能是基质含水量^[28]和基质pH^[29]。缬菌胺、代森锰锌、ETU在具有较高含水量(97%)和较高pH(8.2)的黄瓜基质中的降解率明显大于在葡萄基质(含水量85%;pH 4.5)中,表明缬菌胺、代森锰锌、ETU的储藏稳定性与不同基质的含水量以及pH呈显著正相关。

从残留消解试验结果可以看出,缬菌胺、代森锰锌在葡萄上的原始沉积量(0.041~1.343 mg/kg)和黄瓜(0.021~0.047 mg/kg)存在明显差异,可能与施药剂量、作物的形态以及施药地的气候等因素相关^[30]。另外,同一化合物在不同试验地的降解动态存在显著差异,作物品种^[30]、栽培模式^[31]和气候

因子^[32-33]可能是造成差异的主要原因。#1 试验点代森锰锌在葡萄上的半衰期较短,这与作物品种有很大联系, #1 试验点的葡萄品种为‘无核白玉清’,果粒较小,药液不易附着。其次, #2 试验点缬菌胺和代森锰锌在黄瓜上的半衰期均最长,可能与 #2 试验点的栽培模式为温室且降雨量较少有关。这与代森锰锌、乙撑硫脲在大棚、露地黄瓜上的残留动态对比研究中的结论一致^[31]。缬菌胺在葡萄和黄瓜中最终残留水平为 $<0.01 \sim 0.30$ mg/kg; 代森锰锌(代森锰锌及其代谢物之和,以代森锰锌计)在 2 种果蔬中最终残留水平为 $<0.02 \sim 0.69$ mg/kg。同种作物中,代森锰锌的残留量明显高于缬菌胺的残留量,这与农药本身的理化性质有关^[34]。其次,较高残留量的出现与试验点气候类型和平均温度有一定的联系。葡萄中缬菌胺和代森锰锌的 *HR* 分别为 0.30、0.69 mg/kg,均出现在 #17 试验点; 黄瓜中缬菌胺和代森锰锌的 *HR* 分别为 0.097、0.16 mg/kg,分别出现在 #12 和 #20 试验点。分析发现,可能是因为这 3 个试验点均属于热带或亚热带季风气候,气温较高,这 3 个试验点的平均气温为 $17.8 \sim 23.5^{\circ}\text{C}$,其余试验点的平均气温为 $4.7 \sim 20.1^{\circ}\text{C}$,而作物在气温较高的气候条件下,施用农药后,更容易被作物吸入,从而出现了较高的残留量。此外,采收间隔期对残留量的大小也存在一定影响,采收间隔期越大,残留量越低,这一规律与何宗桃等^[35]研究精甲霜灵在黄瓜和土壤中的最终残留量结果相一致。

代森锰锌对我国居民的急性膳食风险可以接受($\%ARfD: 0.48\% \sim 3.68\%$),儿童的急性膳食风险高于一般人群,这与儿童单位体重下摄入量更高密切相关^[22]。目前我国制定了葡萄和黄瓜中代森锰锌的最大残留限量(MRLs),均为 5 mg/kg,国际食品法典委员会(CAC)分别制定了代森锰锌在葡萄、黄瓜中 MRLs,为 5 mg/kg 和 2 mg/kg。本研究结果显示,代森锰锌在葡萄和黄瓜中的 *HR* 均低于我国和 CAC 的限量标准。欧盟分别制定了缬菌胺在葡萄、黄瓜中 MRLs,为 0.2 mg/kg 和 0.01 mg/kg,美国推荐缬菌胺在葡萄上的 MRLs 为 5 mg/kg。我国和 CAC 尚未制定葡萄和黄瓜中缬菌胺的最大残留限量。研究表明,缬菌胺在葡萄和黄瓜中的 *HR* 均高于欧盟限量标准。建议关注我国葡萄和黄瓜中缬菌胺的残留浓度导致的高潜在暴露风险,加快制

定相关限量标准。缬菌胺对我国居民的慢性膳食总风险可以接受($\%ADI: 0.072\% \sim 0.357\%$),其中葡萄和黄瓜中缬菌胺的 $\%ADI$ 占比为 91.6%,而代森锰锌存在不可接受的慢性膳食风险($\%ADI: 201\% \sim 831\%$),其中葡萄和黄瓜中代森锰锌的 $\%ADI$ 占比为 0.3%。缬菌胺和代森锰锌的膳食暴露风险均随着我国居民年龄的增长呈下降趋势,这主要是居民单位体重下的膳食消费量导致的^[36],其中最大值均出现在 2~6 岁儿童,这由于儿童单位体重的膳食消费量高于其他年龄组($2.83 \sim 7.12$ g/kg),这与乙撑硫脲对我国居民的膳食风险结论一致^[37]。代森锰锌和缬菌胺的联合慢性膳食风险为 $201.3\% \sim 831.7\%$,远大于 100%,这一风险是不可接受的。缬菌胺与代森锰锌的慢性膳食风险存在较大差异的主要原因是因为缬菌胺在我国登记的农作物仅有 3 个(马铃薯、黄瓜、葡萄),且我国还没有制定相关限定标准,而代森锰锌在我国登记的农作物有 23 个,这就导致代森锰锌更容易产生较大的膳食风险。所以应警惕缬菌胺和代森锰锌混用时对我国膳食消费者的联合暴露风险,尤其对儿童群体。应持续关注其生物累积导致的高潜在暴露风险,建议加快缬菌胺在葡萄、黄瓜、马铃薯上限量标准的制定,为田间安全应用、健康风险规避和膳食结构优化提供了理论依据。

参考文献

- [1] Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAO statistical databases (FAOSTAT) [EB/OL]. (2022-02-26) [2023-01-19]. https://www.fao.org/faostat/en/#data/domains_table.
- [2] 普继雄, 马桂梅, 温吉华, 等. 5 种杀菌剂对葡萄霜霉病的田间防治效果[J]. 中国植保导刊, 2021, 41(12): 65-67.
- [3] 陈永明, 谷莉莉, 林双喜, 等. 黄瓜霜霉病的研究进展及登记防治农药的分析[J]. 农学学报, 2018, 8(8): 9-15.
- [4] 农业农村部农药检定所. 中国农药信息网[EB/OL]. [2023-01-19]. <http://www.chinapesticide.org.cn>.
- [5] 杨坡, 吴杰, 路粉, 等. 致病疫霉对缬菌胺敏感基线的建立及抗性风险评估[J]. 农药学报, 2022, 24(3): 474-482.
- [6] LEWIS K A, TZILIVAKIS J, WARNER D, et al. An international database for pesticide risk assessments and management [J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2016, 22(4): 1050-1064.
- [7] 陈武瑛, 董丰收, 刘新刚, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定苹果中代森锰锌残留[J]. 分析化学, 2010, 38(4): 508-512.

- [8] JMPR. Joint FAO/WHO consultation on food consumption and risk assessment of chemicals [R]// Report of the joint meeting of the FAO panel of experts on pesticide residues in food and the environment and the WHO core assessment group on pesticide residues, 2014.
- [9] LI Runan, CHEN Zenglong, TAO Yan, et al. Determination of valifenalate in grape, vegetables, and soil using ultrahigh performance liquid chromatography tandem mass spectrometry and exploration of its degradation behavior in grape field [J]. Food Analytical Methods, 2019, 12: 742–751.
- [10] 聂春林, 付洪涛, 欧晓明, 等. 使用自动顶空进样器测定梨中代森锰锌残留量的电子捕获气相色谱法[J]. 精细化工中间体, 2010, 40(6): 63–66.
- [11] 王寒, 龚道新, 陈恒辉, 等. 气相色谱法测定黄瓜和土壤中代森锰锌的残留及其消解动态分析[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(3): 56–59.
- [12] 王亚恩, 王建华, 刘润珠, 等. 气相色谱-质谱测定蔬菜与水果中代森锰锌残留量[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(31): 15252–15255.
- [13] 邵辉, 程禹, 李辉, 等. 基于GC/MS测定法的不同种植条件下代森锰锌在菜豆上的残留及消解动态[J]. 植物保护, 2020, 46(5): 60–63.
- [14] 高敏, 屈冠群, 张晶晶. QuEChERS-超高效液相色谱-质谱法测定葡萄中代森锰锌动态残留研究[J]. 宁夏农林科技, 2021, 62(3): 62–65.
- [15] 卢植新, 黄辉晔, 林明珍, 等. 代森锰锌及其代谢物在香蕉和土壤中的消解动态及残留安全性评价[J]. 农业环境科学学报, 2008(3): 1194–1198.
- [16] 中华人民共和国农业部. 植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则: NY/T 3094-2017 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2017.
- [17] KANG Shanshan, LI Li, REN Xin, et al. Occurrence and fate characteristics of isoproturon from garlic cultivation to household processing: Implication for human exposure [J/OL]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 448: 130936. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2023. 130936.
- [18] AUTHORITY E F S. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance valifenalate [J/OL]. EFSA Journal, 2013, 11(6): 3253. DOI: 10.2903/j.efsa. 2013. 3253.
- [19] 段文佳, 周德庆, 张瑞玲. 基于蒙特卡罗的水产品中甲醛定量风险评估[J]. 中国农学通报, 2011, 27(23): 65–69.
- [20] 白新明. 蔬菜农药残留对人体健康急性风险概率评估研究[J]. 食品科学, 2014, 35(5): 208–212.
- [21] EURL. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed [EB/OL]. (2020–01–01) [2023–01–19]. https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=727.
- [22] DUAN Yun, GUAN Ni, LI Pingping, et al. Monitoring and dietary exposure assessment of pesticide residues in cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) in Hainan, China [J]. Food Control, 2016, 59: 250–255.
- [23] 国家卫生健康委员会, 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 2763-2021 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [24] 周非凡. 蔬菜水果农药残留中基质效应的分析[J]. 食品安全导刊, 2021(12): 114–115.
- [25] HESHMATI A, HAMIDI M, AMIR N A. Effect of storage, washing, and cooking on the stability of five pesticides in edible fungi of *Agaricus bisporus*: A degradation kinetic study [J]. Food Science, Nutrition, 2019, 7(12): 3993–4000.
- [26] BIAN Yanli, LIU Fengmao, CHEN Fei, et al. Storage stability of three organophosphorus pesticides on cucumber samples for analysis [J]. Food Chemistry, 2018, 250: 230–235.
- [27] 陈增龙, 刘子琪, 廖先骏, 等. 乙螨唑在9种水果蔬菜样品基质中的残留储藏稳定性[J]. 农药学学报, 2021, 23(3): 561–568.
- [28] BIAN Yanli, WANG Juan, LIU Fengmao, et al. Residue behavior and removal of iprodione in garlic, green garlic and garlic shoot [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(13): 4705–4713.
- [29] 董见南. 10种有机磷杀虫剂和8种杀菌剂残留在代表性水果蔬菜中的储存稳定性[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
- [30] 王全胜, 付岩, 张亮, 等. 基于QuEChERS超高效液相色谱-串联质谱法检测依维菌素在杨梅上的残留[J]. 农药学学报, 2018, 20(5): 684–688.
- [31] 范志先, 叶志强, 许允成, 等. 代森锰锌、乙撑硫脲在大棚、露地黄瓜上的残留动态对比研究[J]. 吉林农业大学学报, 2001(1): 69–71.
- [32] 李清华, 张奇珍, 余曼丽, 等. 噻虫胺在黄瓜叶片中累积量与对温室白粉虱防治效果的相关性及残留消解动态[J]. 农药学学报, 2021, 23(5): 938–946.
- [33] 徐小军, 付岩, 王全胜, 等. 啉啉铜在枇杷上的消解、储藏稳定性及风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(12): 3893–3897.
- [34] 李若同, 胡继业. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法检测吡啶菌胺、呋菌酯及代谢物在番茄中的残留及长期膳食风险评估[J]. 农药学学报, 2022, 24(3): 572–580.
- [35] 何宗桃, 肖成忠, 邓义才, 等. 气相色谱串联质谱法测定精甲霜灵在黄瓜和土壤中的残留行为[J]. 中国农业文摘-农业工程, 2020, 32(1): 51–56.
- [36] CUI Kai, WU Xiaohu, WEI Dongmei, et al. Health risks to dietary neonicotinoids are low for Chinese residents based on an analysis of 13 daily-consumed foods [J/OL]. Environment International, 2021, 149: 106385. DOI: 10.1016/j.envint. 2021. 106385.
- [37] 叶孟亮, 聂继云, 徐国铎, 等. 苹果中乙撑硫脲膳食摄入风险的非参数概率评估[J]. 农业工程学报, 2016(1): 286–297.

(责任编辑: 杨明丽)