

甲氧基丙烯酸酯杀菌剂在芒果中的累积性膳食风险评估

段云¹, 孟婉瑶^{2*}, 李芮³, 陈棠钻¹, 王浩⁴, 张震¹, 王明月^{1**}, 李建国^{1**}

1. 中国热带农业科学院分析测试中心/农业农村部热作产品质量安全风险评估实验室(海口)/海南省热带果蔬质量安全重点实验室, 海南海口 571101; 2. 华中农业大学食品科技学院, 湖北武汉 430070; 3. 海南医科大学公共卫生学院, 海南海口 571199; 4. 云南农业大学热带作物学院, 云南普洱 665099

摘要: 为探明芒果中残留的甲氧基丙烯酸酯杀菌剂可能存在的累积性膳食摄入风险, 提出芒果质量安全风险管理建议, 本研究基于超高效液相色谱-串联质谱技术, 建立了同时测定吡唑醚菌酯等6种甲氧基丙烯酸酯杀菌剂的方法, 并运用相对效能因子法和蒙特卡罗(Monte Carlo)模拟评估了目标人群通过芒果摄入甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的累积急性及慢性暴露风险。结果表明: 采集的126份来自海南、广西和云南的芒果样品中, 吡唑醚菌酯、啉菌酯和醚菌酯的检出率分别为31%、37%和14%, 啉氧菌酯、肟菌酯和氟啉菌酯均未检出。单样品中甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂检出1种、2种和3种的分别占22%、22%和5%, 共残留比例最高的是吡唑醚菌酯与啉菌酯组合。评估结果表明, 芒果中残留的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂对不同年龄段、不同性别人群的累积急性膳食暴露风险商为0.1%~10.2%, 累积慢性膳食暴露风险商为0.1%~1.2%。芒果中甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留的累积急性慢性膳食暴露风险在可接受范围内, 对我国目标人群健康产生不可接受的风险极低。

关键词: 甲氧基丙烯酸酯; 杀菌剂残留; 芒果; 膳食暴露评估; 累积性风险

中图分类号: TS255.7; O657.63 文献标志码: A

Cumulative Dietary Risk Assessment of Methoxyacrylate Fungicides in Fresh Mango

DUAN Yun¹, MENG Wanyao^{2*}, LI Rui³, CHEN Tangzuan¹, WANG Hao⁴, ZHANG Zhen¹, WANG Mingyue^{1**}, LI Jianguo^{1**}

1. Analysis and Test Centre, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences / Laboratory of Quality and Safety for Tropical Products (Haikou), Ministry of Agriculture and Rural Affairs / Hainan Provincial Key Laboratory of Quality and Safety for Tropical Fruits and Vegetables, Haikou, Hainan 571101, China; 2. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070, China; 3. School of Public Health, Hainan Medical University, Haikou, Hainan 571199, China; 4. College of Tropical Crops, Yunnan Agricultural University, Pu'er, Yunnan 665099, China

Abstract: The study established an ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry technique for the simultaneous determination of six methoxyacrylate fungicides to clarify the possible cumulative dietary intake risk of methoxyacrylate fungicides in fresh mango. The Monte Carlo simulation and relative potency factor methods were employed to assess the cumulative risk of acute and chronic exposure to strobilurin intake from mango consumption in the targeted populations. In 126 mango samples from Hainan, Guangxi and Yunnan, 3 of 6 methoxyacrylate fungicide were detected. The detection rate of pyraclostrobin, azoxystrobin and kresoxim-methyl was 31%, 37% and 14% respectively. Picoxystrobin, trifloxystrobin and fluoxastrobin in mango samples were not detected. The ratio of methoxyacrylate fungicide found in a mango sample was 22%. The ratio of 2 and 3 kinds methoxyacrylate fungicides found

收稿日期 2025-04-17; 接受日期 2025-06-17

基金项目 国家农产品质量安全风险评估专项(No. GJFP20240201); 海南省外国专家项目(No. G202306070006E); 海南省柔性引才创新平台科研项目。

作者简介 段云(1979—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品质量安全; *同等贡献作者: 孟婉瑶(1999—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农产品质量安全。**通信作者(Corresponding author): 王明月(WANG Mingyue), E-mail: hkwm0815@163.com; 李建国(LI Jianguo), E-mail: ljglk@163.com。

in a mango sample was 22% and 5%. The most common co-occurrence of methoxyacrylate fungicides was pyraclostrobin and azoxystrobin. The results of dietary risk assessment showed that the risk of residual methoxyacrylate fungicides in mango ranged between 0.1% and 10.2% for acute dietary exposure and between 0.1% and 1.2% for chronic dietary exposure. The exposure was far below the thresholds of dietary risk. The study showed that the cumulative chronic and acute dietary exposure risk of methoxyacrylate fungicide residues in mango are within an acceptable range and do not pose an unacceptable risk to the health of the targeted population.

Keywords: meoxyacrylate; fungicide residue; mango; dietary exposure assessment; cumulative risk

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2025.10.023

芒果 (*Mangifera indica* L.) 隶属漆树科 (Anacardiaceae) 芒果属 (*Magifera*), 素有“热带果王”之美誉, 主产于我国海南、广西、云南、广东、四川、贵州、福建和台湾等省 (区) [1]。热带地区的湿热环境, 导致芒果种植过程中病虫害的发生频次较高, 其中芒果炭疽病、蓟马等最为常见 [2]。甲氧基丙烯酸酯作为一类新兴的高效、低毒、广谱抗菌、内吸性强和持效期长的杀菌剂, 生产上常被用于芒果炭疽病等真菌性病害的防治。施用农药可有效控制果蔬等作物的病虫害, 但也可能导致产品中的农药残留以及生态污染 [3]。

据文献报道, 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的应用对土壤和水体环境有负面影响。通过半静态法测定吡唑醚菌酯、啞菌酯、啞氧菌酯和醚菌酯 4 种杀菌剂原药及制剂对斑马鱼的毒性等级, 结果表明, 这些化合物对斑马鱼具有剧毒或高毒效应 [4]。吡唑醚菌酯等 6 种甲氧基丙烯酸酯对陆地和水生生物群, 包括小鼠、两栖动物、水生生物 (鱼类、水蚤、藻类等)、蚜虫、土壤动物 (蚯蚓和毛孢子虫) 和土壤微生物等的毒性研究发现, 甲氧基丙烯酸酯对水生生物和土壤微生物有剧毒, 对生态系统构成潜在风险 [5]。甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂对鱼类的发育和繁殖急性、亚急性和慢毒性, 以及对藻类、无脊椎动物和两栖动物的生态毒理学效应研究表明, 这些生物均面临暴露于该类杀菌剂的风险, 且啞菌胺酯、啞菌胺和肟菌酯具有较高的毒性 [6]。利用浸叶法评估 10 种杀菌剂对家蚕的急性毒性结果表明, 98% 肟菌酯原药、30% 肟菌酯悬浮剂、42% 肟菌酯·戊唑醇悬浮剂、30% 啞氧菌酯·丙环唑悬浮剂、25% 啞菌酯悬浮剂、40% 啞菌酯·苯醚甲环唑悬浮剂和 50% 啞菌酯·戊唑醇悬浮剂对家蚕的毒性较低, 98% 啞氧菌酯原药、96% 啞菌酯原药及 60% 啞菌酯·氟酰胺水分散粒剂对家蚕表现为中等毒性 [7]。

与暴露于单一农药的情形相比, 人体若同时

或者相继暴露于多种农药残留中, 可能引起更为复杂的联合效应, 产生高于或低于单一农药的毒性作用 [8]。美国国家环境保护署 (United States Environmental Protection Agency, U.S. EPA) [9] 和欧洲食品安全局 (European Food Safety Authority, EFSA) [10] 均提出“累积性暴露” (cumulative risk assessment, CRA) 的概念和框架, 充分考虑多种物质通过多个途径的健康累积暴露风险。累积风险评估方法包括相对效能因子法、危害指数法和毒性当量因子法。相对效能因子法是基于毒性基础数据, 量化同类农药联合毒性风险的常用方法, 通过选定参照农药的毒性当量对每个农药进行等效浓度转化, 避免只评估单一农药的暴露风险。

前期研究显示, 2017—2019 年海南芒果中甲氧基丙烯酸酯杀菌剂的检出率达 84.27%, 23.03% 的样品存在 2 种及以上甲氧基丙烯酸酯杀菌剂的混合残留 [11]。2019—2020 年海南、广西、云南和四川芒果的暴露评估显示, 吡唑醚菌酯的急性膳食暴露水平相对较高 (儿童 27.9%ARfD, 成人 7.2%ARfD), 但整体处于可接受水平 [12]。前期研究虽已证实芒果中甲氧基丙烯酸酯杀菌剂的共残留状况, 但是否存在累积性膳食风险以及在不同人群的暴露分布水平仍不明确。为深入开展研究, 本研究运用相对效能因子法, 基于不同甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的毒性基础数据进行等效浓度转化, 运用蒙特卡罗模拟, 评估芒果中甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂共残留时的累积性膳食风险, 为芒果中农药残留混合暴露的风险管理提供科学依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

1.1.1 芒果样品 2023—2024 年, 在海南、广西和云南芒果主产区采集样本共计 126 份芒果, 市场 (批发和零售) 和基地样品分别占 81.7% 和

18.3%。采后置于聚乙烯封口袋中, 24 h 内进行全果去核、匀浆, 置于-20 °C 冷冻保存, 备用。

1.1.2 试剂 6 种甲氧基丙烯酸酯杀菌剂: 醚菌酯、啞菌酯、吡唑醚菌酯、啞氧菌酯、肟菌酯、氟啞菌酯, 天津阿尔塔科技有限公司; QuEChERS 前处理试剂盒盐包 (含 1.5 g 乙酸钠和 6.0 g 硫酸镁), 美国 Agilent; 色谱纯甲酸、甲醇和乙腈, 美国 Fisher; Milli-Q 净化系统经 0.22 μm 滤膜过滤纯净水, 法国默克。

1.1.3 设备 超高效液相色谱-串联质谱仪 (UPLC-MS/MS, AB6500+), 定量软件 SCIEX OS-Q 1.4.0.180 67 版本, 美国 AB Sciex。

1.2 方法

1.2.1 提取、净化与分析 前处理与净化参考文献[12]的方法。利用 Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 色谱柱进行分析, 参数设置参考文献[12]。

1.2.2 方法验证 (1) 绘制标准曲线。准确量取 1.0 mL 标准品溶液, 用乙腈稀释, 配制成 6 种农药的混合标准储备液 10 μg/mL, 再用乙腈将混合标准储备液稀释配制成 5、10、20、50、100、200 μg/L 的混合标准工作溶液。空白芒果样品按照 1.2.1 的方法进行前处理后作为基质液, 加入不同体积的混合标准工作溶液, 配制成基质标准工作溶液。

(2) 测定回收率。称取 10.0 g 芒果空白样品, 分别加入 10、20、50 μL 质量浓度为 10 μg/mL 的混合标准储备液, 按照 1.2.1 的方法进行前处理, 每个浓度平行测定 3 次, 计算平均回收率及相对标准偏差。

(3) 测定基质效应。目标化合物的离子化效

率受基质影响, 发生响应信号增强或减弱, 从而形成基质增强或抑制效应。基质效应 (matrix effect, ME) 按以下公式计算, ME 为正值表示基质增强, 为负值表示基质抑制^[12]。

$$ME = \frac{A - B}{B} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A 为某农药在基质溶液中的质谱响应值, B 为某农药在纯溶剂中的质谱响应值。

1.2.3 风险评估 (1) 多种农药残留的累积暴露。将结构相似或具有相同毒性机制的农药归为一个评估组^[13], 再从评估组中选取数据充分且具有代表性的农药作为指示化合物 (index compound, IC), 查询并计算指示化合物与第 k 种农药的毒性参考剂量 (reference dose) 之比, 得到第 k 种农药的相对效能因子 (RPF _{k}), 计算公式^[9]:

$$C_{RPF} = \sum (RPF_k \times C_k) \quad (2)$$

式中, C_k 为某样品中第 k 种农药的测定浓度; RPF _{k} 为第 k 种农药的相对效能因子; C_{RPF} 为某样品中农药评估组中混合农药的累积当量浓度。本研究以吡唑醚菌酯作为指示化合物, 参考新烟碱类杀虫剂的毒性参考剂量计算相对效能因子^[14]。

表 1 和表 2 分别列出 6 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的无作用剂量 (no observed adverse effect level, NOAEL) 或最低作用剂量 (lowest observed adverse effect level, LOAEL)、慢性参考剂量 (chronic reference dose, cRfD) 和急性参考剂量 (acute reference dose, ARfD) 以及不同杀菌剂的 RPF 值, 其中醚菌酯和氟啞菌酯无需开展急性暴露评估。

表 1 基于慢性参考剂量的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的相对效能因子

Tab. 1 RPF for methoxyacrylate fungicides based on relative cRfD

农药 Pesticide	无作用剂量 NOAEL /(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	研究和观察指标 Study and observation end points	动物类别 Animal	慢性参考剂量 cRfD /(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	相对效能因子 RPF
醚菌酯	36.0 ^[15]	慢性: 体重减轻和肝脏重量变化	大鼠	0.360	0.1
啞菌酯	18.0 ^[16]	慢性: 雄雌鼠的体重减轻, 胆管病变	大鼠	0.180	0.2
吡唑醚菌酯	3.4 ^[17]	经口致癌性: 体重减轻和体重增重降低, 肾小管硬化和萎缩	大鼠	0.034	1.0*
啞氧菌酯	4.6 ^[18]	慢性: 体重减轻、体重增重减缓和食物摄入量变化	狗	0.046	0.7
肟菌酯	3.8 ^[19]	二代繁殖: 体重下降以及肝脏、肾脏和脾脏出现组织病理学损伤	大鼠	0.038	0.9
氟啞菌酯	1.5 ^[20]	慢性: 体重减轻、肝细胞肿大以及细胞质变化, 同时伴有血清肝碱性磷酸酶升高	狗	0.015	2.3

注: *表示指示化合物。

Note: * indicates the indicating compound.

表 2 基于急性参考剂量的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的相对效能因子
Tab. 2 RPF for methoxyacrylate fungicides based on relative aRfD

农药 Pesticide	无作用剂量或最低作用剂量 NOAEL or LOAEL (mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	研究和观察指标 Study and observation end points	动物类别 Animal	急性参考剂量 ARfD (mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	相对效能 因子 RPF
醚菌酯	NOAEL=146 ^[15]	90 d 毒性：雄鼠血清 γ-谷氨酰转肽酶升高	大鼠	-	-
啉菌酯	LOAEL=200 ^[16]	急性神经毒性：给药 2 h 后腹泻	大鼠	0.67	4.5
吡唑醚菌酯	NOAEL=300 ^[17]	急性神经毒性：在 1000 mg/kg 最低有害作用浓度时，雄鼠体重增加减少	大鼠	3.00	1.0*
啶氧菌酯	LOAEL=200 ^[18]	急性神经毒性：雄性表现为兴奋度降低和运动能力下降，雌性表现为站立行为减少，此外，两性均出现体重增加减缓以及食物摄入量减少	大鼠	0.20	15.0
肟菌酯	NOAEL=250 ^[19]	急性发育毒性：胎儿骨骼畸形增加	兔	2.50	1.2
氟啉菌酯	无 ^[20]	-	-	-	-

注：-表示无数据；*表示指示化合物。
Note: - indicates no data; * indicates the indicating compound.

(2) 膳食暴露风险评估。食品中污染物的膳食风险评估通常分为慢性暴露和急性暴露^[21-22]。污染物的慢性膳食暴露量 (chronic dietary exposure) 以食品中某污染物的每日估计摄入量 (estimated daily intake, EDI) 表示，计算公式：

$$EDI = \text{Conc}_i \times \text{Cons}_i \times \text{PF}_i / \text{bw} \quad (3)$$

式中，EDI 单位为 mg/(kg·d)；Conc_i 为在第 i 种食品中某种污染物的平均浓度，为芒果中以吡唑醚菌酯为指示化合物时的累积当量浓度 (mg/kg)；Cons_i 为人群对第 i 种农产品的每日平均消费量 (g/d)；bw 为人群的平均体重 (kg)；PF_i 为食品中污染物的加工因子，设为默认值 1。

慢性膳食暴露风险商 (%ADI) 为 EDI 与每日允许摄入量 (acceptable daily intake, ADI) 之比：

$$\%ADI = (\text{EDI} / \text{ADI}) \times 100 \quad (4)$$

污染物的急性膳食暴露量 (acute dietary exposure) 以食品中某污染物的短期摄入量 (estimated short term intake, ESTI) 表示，计算公式：

$$\text{ESTI} = (\text{Conc}_i \times \text{LP}_i \times \text{PF}_i) / \text{bw} \quad (5)$$

式中，ESTI 单位为 mg/(kg·d)；Conc_i 为在第 i 种食品中某种污染物的最高浓度或 P97.5 位点的浓度，为芒果中以吡唑醚菌酯为指示化合物时的累积当量浓度 (mg/kg)；LP_i 为第 i 种农产品的 P97.5 位点的消费量，本文应用 WHO 数据库中我国居民不同人群 P97.5 的每日芒果消费量 (g/d)；bw 为人群的平均体重 (kg)；PF_i 为默认值 1。

急性膳食暴露风险商 (%ARfD) 为 ESTI 与急性参考剂量 (ARfD) 之比：

$$\%ARfD = (\text{ESTI} / \text{ARfD}) \times 100 \quad (6)$$

(3) 概率评估方法。概率评估是基于农产品

或食品中污染物监测数据和人群膳食消费数据的分布，通过蒙特卡罗 (Monte Carlo) 随机抽样^[23]，通过概率分布来描述暴露水平的可能范围，考虑膳食暴露中各种因素的不确定性和变异性，为风险管理决策提供可靠依据^[24-25]。

本研究利用芒果样品中甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留原始数据，按照公式 (2) 计算得到累积当量浓度，将累积当量浓度以及不同人群的平均消费量和平均体重 (表 3) 分别作为输入数据，进行 10 000 次 Monte Carlo 模拟抽样，形成一个 Bootstrap 样本，计算样本 P50、P95、P97.5、P99 和 P99.9 的暴露量值。重复进行 1000 次 Bootstrap 抽样，最终计算出不同人群 P50、P95、P97.5、P99 和 P99.9 暴露量的 95% 置信区间^[26]。样品中未检出的杀菌剂以 0.5 倍检出限 (limit of detection, LOD) 作为替代。计算过程在 R 语言环境下实现。

表 3 我国不同人群的芒果平均消费量和急性暴露消费量

Tab. 3 Average consumption and acute exposure consumption of mangoes among different populations in China

年龄 Age	性别 Gender	平均体重 Average body weight/kg	平均消费量 ^[27] Mean consumption (g·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	急性消费量 ^[27] P97.5 consumption (g·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)
3~5 岁	男	18.7	0.8062	1.1494
	女	17.9	0.8062	1.1494
6~14 岁	男	38.6	1.0717	2.2870
	女	36.0	0.4962	0.6485
15~49 岁	男	68.0	0.3819	0.5819
	女	55.6	0.7443	1.4652
50~74 岁	男	69.3	0.4263	0.6254
	女	60.1	0.7051	1.7182

2 结果与分析

2.1 检测方法有效性

在质量浓度为 5~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 吡唑醚菌酯等 6 种杀菌剂的峰面积与对应化合物的质量浓度间呈现较好的线性关系。在 10、20、50 $\mu\text{g/kg}$

添加水平下, 6 种杀菌剂的平均回收率在 90%~120%之间, 相对标准偏差为 4%~11% ($n=3$)。该方法的检出限(LOD)为 1 $\mu\text{g/kg}$, 定量限(LOQ)为 5 $\mu\text{g/kg}$ 。芒果中 6 种甲氧丙烯酸酯类杀菌剂的添加回收率和基质效应如表 4 所示。

表 4 6 种甲氧丙烯酸酯类杀菌剂在芒果中的添加回收率和基质效应
Tab. 4 Addition recovery and matrix effect of methoxyacrylate fungicides in mango

农药 Pesticide	10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	
	平均回收率 Average recovery/%	基质效应 ME/%	平均回收率 Average recovery/%	基质效应 ME/%	平均回收率 Average recovery/%	基质效应 ME/%
醚菌酯	117±5.5	-50.1	115±2.5	-54.7	108±14.5	-0.1
啉菌酯	120±7.7	-48.5	115±5.8	-53.3	102±1.5	3.9
吡唑醚菌酯	99±21.4	14.2	96±1.1	-25.6	107±2.5	20.8
啉氧菌酯	120±3.5	-54.6	115±1.9	-54.8	109±14.7	0.3
肟菌酯	113±11.4	-29.4	111±2.6	-44.1	107±12.9	12.4
氟啉菌酯	117±4.2	-53.6	117±5.7	-57.0	120±4.1	-2.8

2.2 芒果中甲氧丙烯酸酯类杀菌剂的残留

采集的 126 份芒果样品中, 共检出 3 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留, 吡唑醚菌酯、啉菌酯和醚菌酯检出率分别为 31%、37%和 14%。单份芒果样品中甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂检出 1 种、2 种和 3 种的分别占总样品数的 22%、22%和 5%, 共残留比例最高的组合是吡唑醚菌酯与啉菌酯。按照 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[28], 对芒果样品进行判定, 啉菌酯和吡唑醚菌酯均未超标, 啉菌酯暂无参考限量。

2.3 累积性暴露评估

运用相对效能因子法, 针对芒果样品中检出的吡唑醚菌酯、啉菌酯和醚菌酯 3 种甲氧基丙烯酸酯类农药, 以吡唑醚菌酯为指示化合物, 将啉菌酯和醚菌酯的浓度转化为吡唑醚菌酯的浓度, 慢性暴露评估时, 以吡唑醚菌酯的残留浓度为输入数据, 代入公式 (3) 计算得到样品 j 中甲氧基丙烯酸酯的浓度 (C_j), C_{Py} 、 C_{Kr} 和 C_{Az} 分别为芒果样品中吡唑醚菌酯、醚菌酯和啉菌酯的残留值浓度, $RPF_{Py/Kr}$ 和 $RPF_{Py/Az}$ 为醚菌酯和啉菌酯的相对效能因子:

$$C_j = C_{Py} + C_{Kr} \times RPF_{Py/Kr} + C_{Az} \times RPF_{Py/Az} \quad (7)$$

吡唑醚菌酯、啉菌酯和醚菌酯的 ADI 分别为 0.03、0.20、0.40 $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ^[28], 吡唑醚菌酯和啉菌酯的 ARfD 分别为 0.67、0.05 $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, 醚菌酯属于无需制定 ARfD 的化合物。本研究通过 Monte Carol 随机抽样 200 000 次和 Bootstrap 取值

1000 次, 得到不同年龄、不同性别组人群通过芒果摄入的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂在 5 个百分位值 (P50、P90、P95、P97.5 和 P99) 下的累积性急性和慢性膳食暴露量 (表 5, 表 6)。

从表 5 和表 6 可以看出, 不同年龄段、不同性别人群通过芒果摄入的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂暴露水平存在差异, 尤其是 3~5 岁儿童和 6~14 岁青少年人群, 在相同的百分位点, 风险高于其他人。总体来说, 不同年龄段、不同性别人群的急性和慢性暴露的规律相同, 男性和女性均随着年龄的增长暴露水平逐渐降低。50~74 岁年龄段人群的慢性累积暴露量相比 15~49 岁年龄段人群有所增加, 15~49 岁和 50~74 岁 2 个年龄段人群的急性累积暴露量呈上升趋势。

按公式 (4) 和公式 (6), 计算得到芒果甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的急慢性膳食暴露风险商 (表 7)。采用不同年龄段、不同性别人群的慢性累积暴露量的 P97.5 值与对应指示化合物 (吡唑醚菌酯) 的 ADI 值计算慢性膳食暴露风险商, 不同人群的急性累积暴露量的 P99 值与对应指示化合物 (吡唑醚菌酯) 的 ARfD 值计算急性膳食暴露风险商^[29]。不同年龄段、不同性别人群中的急慢性膳食暴露评估结果显示, 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂在芒果中的急慢性膳食暴露风险均小于 100%, 其中急性风险商 (%ARfD) 和慢性风险商 (%ADI) 在 95%置信区间内分别为 0.1%~1.2% 和 1.2%~10.2%, 均在风险可接受范围。

表 5 不同年龄段、不同性别人群的慢性累积暴露量
Tab. 5 Chronic cumulative exposure in different ages and gender groups

年龄 Age	性别 Gender	百分位值 (95%置信区间) Percentile value (95% confidence interval)/($\times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$)				
		P50	P90	P95	P97.5	P99
3~5 岁	男	3.76 (0.04~7.49)	3.83 (0.17~7.49)	3.89 (0.29~7.49)	3.89 (0.29~7.49)	3.89 (0.29~7.49)
	女	1.00 (0.01~1.99)	4.07 (0.30~7.83)	4.08 (0.32~7.83)	4.08 (0.32~7.83)	4.08 (0.32~7.83)
6~14 岁	男	1.31 (0.01~2.62)	2.47 (0.11~4.83)	2.47 (0.11~4.83)	2.47 (0.11~4.83)	2.47 (0.11~4.83)
	女	0.34 (0.004~0.67)	1.23 (0.05~2.40)	1.25 (0.10~2.40)	1.25 (0.10~2.40)	1.25 (0.10~2.40)
15~49 岁	男	0.27 (0.002~0.53)	0.50 (0.02~0.98)	0.51 (0.04~0.98)	0.51 (0.04~0.98)	0.51 (0.04~0.98)
	女	0.33 (0.004~0.65)	1.20 (0.05~2.33)	1.21 (0.09~2.33)	1.21 (0.09~2.33)	1.21 (0.09~2.33)
50~74 岁	男	0.29 (0.002~0.58)	1.03 (0.01~2.04)	0.56 (0.04~1.07)	0.56 (0.05~1.07)	0.56 (0.04~1.07)
	女	0.29 (0.004~0.57)	1.04 (0.05~2.04)	1.06 (0.08~2.04)	1.06 (0.08~2.04)	1.06 (0.08~2.04)

表 6 不同年龄段、性别人群的急性累积暴露量
Tab. 6 Acute cumulative exposure in different ages and gender groups

年龄 Age	性别 Gender	百分位值 (95%置信区间) Percentile value (95% confidence interval)/($\times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$)				
		P50	P90	P95	P97.5	P99
3~5 岁	男	1.59 (0.17~3.00)	7.26 (0.89~13.62)	7.88 (2.14~13.62)	7.99 (2.35~13.62)	7.99 (2.35~13.62)
	女	1.51 (0.19~2.83)	6.05 (0.93~11.16)	6.70 (2.24~11.16)	8.04 (2.46~13.62)	8.04 (2.46~13.62)
6~14 岁	男	1.40 (0.18~2.61)	5.62 (0.94~10.30)	6.18 (2.06~10.30)	6.46 (2.61~10.30)	6.46 (2.61~10.30)
	女	0.46 (0.06~0.85)	1.67 (0.18~3.13)	1.77 (0.40~3.13)	1.88 (0.63~3.13)	1.88 (0.63~3.13)
15~49 岁	男	0.18 (0.03~0.33)	0.82 (0.15~1.49)	0.85 (0.21~1.49)	0.94 (0.38~1.49)	0.94 (0.38~1.49)
	女	0.55 (0.08~1.01)	2.50 (0.42~4.58)	2.62 (0.65~4.58)	2.75 (0.92~4.58)	2.75 (0.92~4.58)
50~74 岁	男	0.24 (0.07~0.40)	0.86 (0.16~1.57)	0.94 (0.31~1.57)	0.94 (0.31~1.57)	0.94 (0.31~1.57)
	女	0.71 (0.08~1.35)	2.69 (0.41~4.97)	2.80 (0.63~4.97)	2.98 (0.99~4.97)	2.98 (0.99~4.97)

表 7 不同年龄段、不同性别人群急性及慢性膳食暴露风险评估结果

Tab. 7 Results of risk assessment of acute and chronic dietary exposure in different age and gender groups

年龄 Age	性别 Gender	急性风险商 (95%置信区间) %ARFD (95% confidence interval)	慢性风险商 (95%置信区间) %ADI (95% confidence interval)
		3~5 岁	男
	女	1.2 (0.4~2.0)	10.2 (0.8~19.6)
6~14 岁	男	1.0 (0.4~1.5)	6.2 (0.3~12.1)
	女	0.3 (0.1~0.5)	3.1 (0.2~6.0)
15~49 岁	男	0.2 (0.1~0.2)	1.3 (0.1~2.5)
	女	0.4 (0.1~0.7)	3.0 (0.2~5.8)
50~74 岁	男	0.1 (0.05~0.20)	1.4 (0.1~2.7)
	女	0.4 (0.1~0.7)	1.2 (0.2~5.1)

3 讨论

本研究建立了基于超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 的 6 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂 (包括吡唑醚菌酯、醚菌酯等) 同步检测方法, 并创新性地结合相对效能因子法与蒙特卡罗

模拟, 系统评估了目标人群通过芒果摄入该类杀菌剂的累积急性及慢性暴露风险。

残留分析结果表明, 126 份芒果样品中检出吡唑醚菌酯、啞菌酯和醚菌酯 3 种杀菌剂, 其中吡唑醚菌酯与啞菌酯的共残留检出率最高, 与马晨等^[11]的报道一致。2 种杀菌剂相对较高的共检出与生产中病害防治密切相关。根据中国农药信息网 (<http://www.icama.org.cn>) 登记数据, 芒果上已批准登记的吡唑醚菌酯单剂 5 种, 啞菌酯制剂 22 种 (含 20 种为啞菌酯与苯醚甲环唑复配剂)。广西主产区调查显示, 吡唑醚菌酯和啞菌酯的使用概率分别达 42.55% 和 36.17%^[2]。田间消解试验证实, 吡唑醚菌酯和啞菌酯的半衰期分别为 8.0~12.0 d 和 5.8~8.8 d, 吡唑醚菌酯更长的持效期增加了残留风险。此外, 生产中为延缓病原菌产生抗性, 常采用吡唑醚菌酯和啞菌酯轮换施用策略。

在评估方法方面, 本研究首次实现甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂在芒果中的累积性膳食风险进行评估, 通过毒性参考剂量 (reference dose) 将不

同的甲氧基丙烯酸酯杀菌剂等效转化, 克服了传统单一农药评估可能导致的暴露量低估问题^[30]。本评估方法充分考虑具有相似毒性靶标农药的累积风险, 更加贴近暴露的实际, 减少评估结果的不确定性^[31]。此外, 本研究采用概率评估模型 (R 语言编程实现) 替代传统点评估, 通过量化变异性和不确定性显著提升结果的可靠性。这些改进更符合实际暴露场景, 为同类研究提供了方法学参考。

本研究也存在一定局限性: 一是未考虑芒果去皮、榨汁等加工过程对残留量的影响, 可能导致暴露量高估; 二是仅评估芒果单一暴露途径, 而 EFSA 建议完整风险评估应涵盖所有食品来源及暴露途径^[32]; 三是残留检测采用全果样本 (按照 GB 2763—2021 要求), 但实际食用部位 (果肉) 残留量可能更低; 四是消费量数据仅来源于 JMPR (Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues) 中国区调查^[27], 样品代表性存在局限。这些因素可能导致评估结果存在一定偏差, 后续研究将重点改进以下方面: 纳入加工因子校正, 建立多食物来源的累计暴露模型, 开展果肉/全果残留相关性研究, 并整合更全面的消费量数据库。

参考文献

- [1] 丁莉, 张益. 我国芒果发展现状分析及发展对策研究[J]. 云南农业大学学报(社会科学), 2021, 15(5): 65-69.
DING L, ZHANG Y. China's mango industry development situation and countermeasures[J]. Journal of Yunnan Agricultural University (Social Science), 2021, 15(5): 65-69. (in Chinese)
- [2] 韩冬银, 邢楚明, 李磊, 陈永森, 张方平, 陈俊谕, 牛黎明, 符悦冠. 广西芒果病虫害发生情况和防治现状调查与分析[J]. 热带作物学报, 2020, 41(5): 994-1000.
HAN D Y, XING C M, LI L, CHEN Y S, ZHANG F P, CHEN J Y, NIU L M, FU Y G. Investigation and analysis on the occurrence and current control status of mango diseases and insect pests in Guangxi[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2020, 41(5): 994-1000. (in Chinese)
- [3] 严明, 柏亚罗. 甲氧基丙烯酸酯类等四大类杀菌剂市场概况及前景展望[J]. 现代农药, 2016, 15(6): 1-8.
YAN M, BAI Y L. Market overview and prospect outlook on four fungicide sectors including methoxyacrylates[J]. Modern Agrochemicals, 2016, 15(6): 1-8. (in Chinese)
- [4] 贾伟, 蒋红云, 张兰, 张燕宁, 毛连刚. 4 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂不同剂型对斑马鱼急性毒性效应[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(6): 242-251.
JIA W, JIANG H Y, ZHANG L, ZHANG Y N, MIAO L G. Acute toxicity of different formulation of strobilurin fungicides to the zebrafish (*Brachydonio rerio*)[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(6): 242-251. (in Chinese)
- [5] ZHANG C, ZHOU T T, XU Y Q, DU Z K, LI B, WANG J H, WANG J, ZHU L S. Ecotoxicology of strobilurin fungicides[J]. Science of Total Environment, 2020, 742(10): 140611.
- [6] WANG X H, LI X Y, WANG Y, QIN Y J, YAN B, MARTYNIUK C J. A comprehensive review of strobilurin fungicide toxicity in aquatic species: emphasis on mode of action from the zebrafish model[J]. Environmental Pollution, 2021, 275: 116671.
- [7] 孙守民, 李鑫荣, 杨秀, 吴磊, 王红艳. 稻田常用甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂对家蚕的急性毒性评价[J]. 蚕业科学, 2021, 47(5): 491-495.
SUN S M, LI X R, YANG X, WU L, WANG H Y. Evaluation of acute toxicity of common strobilurin fungicides used in paddy field to bombyxmori[J]. Science of Sericulture, 2021, 47(5): 491-495. (in Chinese)
- [8] YANG M X, WANG Y H, YANG G L, WANG Y, LIU F Q, CHEN C. A review of cumulative risk assessment of multiple pesticide residues in food: current status, approaches and future perspectives[J]. Trends in Food Science & Technology, 2024, 144: 104340.
- [9] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Supplementary guidance for conducting health risk assessment of chemical mixtures[R]. Washington DC: Risk Assessment Forum, 2000.
- [10] European Food Safety Authority. Scientific opinion on risk assessment for a selected group of pesticides from the triazole group to test possible methodologies to assess cumulative effects from exposure through food from these pesticides on human health[J]. EFSA Journal, 2009, 7(9): 1167.
- [11] 马晨, 张群, 刘春华, 段云. 海南芒果中农药多残留分析[J]. 农药学学报, 2021, 23(3): 552-560.
MA C, ZHANG Q, LIU C H, DUAN Y. Analysis of multiple pesticide residues in mango of Hainan province[J]. Chinese Journal of Pesticide Sciences, 2021, 23(3): 552-560. (in Chinese)
- [12] 段云, 关妮, 马晨, 陈棠钻, 罗金辉, 魏静. 高效液相色谱-串联质谱法测定 13 种甲氧基丙烯酸酯和三唑类杀菌剂在芒果中的残留及膳食摄入风险评估[J]. 农药学学报, 2023, 25(1): 175-183.
DUAN Y, GUAN N, MA C, CHEN T Z, LUO J H, WEI J. Dietary risk assessment of 13 strobilurin and triazole fungicide residues in mangoes by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal

- of Pesticide Science, 2023, 25(1): 175-183. (in Chinese)
- [13] European Food Safety Authority. Cumulative risk assessment of pesticides to human health: the way forward[C]//Summary Report EFSA Scientific Colloquium, Parma: EFSA Journal, 2007.
- [14] CHANG C H, MACINTOSH D, LEMOS B, ZHANG Q, LU C. Characterization of daily dietary intake and the health risk of neonicotinoid insecticides for the U.S. population[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66: 10097-10105.
- [15] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Kresoxim-methyl; Pesticide Tolerances[EB]. Federal Register 64: 31129-31135, 1999.
- [16] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Azoxystrobin; Pesticide Tolerances[EB]. Federal Register 84:24824-24830, 2015.
- [17] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Pyraclostrobin; Pesticide Tolerances[EB]. Federal Register 67:60886-60892, 2002.
- [18] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Picoxystrobin; Pesticide Tolerances[EB]. Federal Register 83:39605-39610, 2018.
- [19] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Trifloxystrobin; Pesticide Tolerances[EB]. Federal Register 84:4340-4345, 2019.
- [20] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Fluoxastrobin; Pesticide Tolerances[EB]. Federal Register 77:64911-64917, 2012.
- [21] 乔雄梧. 食品中农药残留膳食暴露评估若干问题探讨[J]. 农药学报, 2020, 22(5): 727-733.
QIAO X W. Some considerations on dietary exposure assessment of pesticide residues in food[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2020, 22(5): 727-733. (in Chinese)
- [22] 王曦, 刘子琪, 康珊珊, 陈立, 程有普, 李薇, 赵莉茜, 陈增龙. 农药残留膳食暴露评估模型研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(3): 269-277.
WANG X, LIU Z Q, KANG S S, CHEN L, CHEN Y P, LI W, ZHAO L L, CHEN Z L. Research progress on assessment models for dietary exposure to pesticide residues[J]. Food Science, 2023, 44(3): 269-277. (in Chinese)
- [23] 王向未, 仇厚媛, 张志恒, 吴莉宇, 袁玉伟, 王强. 食品中膳食暴露评估模型研究进展[J]. 浙江农业学报, 2012, 24(4): 733-738.
WANG X W, QIU H Y, ZHANG Z H, WU L Y, YUAN Y W, WANG Q. Diet exposure assessment methods in food[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2012, 24(4): 733-738. (in Chinese)
- [24] 宋雯, 陈志军, 钱永忠, 徐辰武, 刘贤金. 中国农产品膳食暴露评估模型构建初探[J]. 中国农学通报, 2014, 30(9): 311-316.
SONG W, CHEN Z J, QIAN Y Z, XU C W, LIU X J. Preliminary study on model construction of dietary exposure assessment for Chinese agricultural products[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2014, 30(9): 311-316. (in Chinese)
- [25] 陈志军, 徐扬, 宋雯, 钱永忠, 王敏, 徐辰武. 基于 U-V 模拟分析方法的农产品安全风险评估模型研究[J]. 农产品质量与安全, 2013(6): 52-59.
CHEN Z J, XU Y, SONG W, QIAN Y Z, WANG M, XU C W. Study on the agricultural product safety risk assessment model based on U-V simulation analysis method[J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2013(6): 52-59. (in Chinese)
- [26] EFRON B, TIBSHIRANI R J. An introduction to the bootstrap[M]. New York: Chapman & Hall, 1993: 14-15.
- [27] JMPR (Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues). Food safety collaborative platform[DB/OL]. [2025-04-10]. <https://apps.who.int/foscollab/Download/DownloadConso>.
- [28] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 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: 中国农业出版社, 2021.
National Health Commission of the People's Republic of China. National food safety standard. Maximum residue limits for pesticides in food: GB2763—2021[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2021. (in Chinese)
- [29] CHEN Z J, XU Y P, LI N, QIAN Y Z, WANG Z J, LIU Y. A national-scale cumulative exposure assessment of organophosphorus pesticides through dietary vegetable consumption in China[J]. Food Control, 2019, 104: 34-41.
- [30] 林青, 李备, 吴基任, 余欢欢, 梁晓涵, 魏静. 芒果中农药残留分析及膳食风险评估[J]. 热带农业科学, 2024, 43(10): 72-79.
LIN Q, LI B, WU J R, YU H H, LIANG X H, WEI J. Analysis of pesticide residues and dietary risk assessment in mango[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2024, 43(10): 72-79. (in Chinese)
- [31] 刘姝甜, 李贤宾, 梁慧芯, 赵莉茜, 程有普, 张斌, 陈增龙. 农药残留累积性膳食风险评估研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(6): 99-105.
LIU S T, LI X B, LIANG H X, ZHAO L L, CHENG Y P, ZHANG B, CHEN Z L. Research progress on cumulative dietary risk assessment of pesticide residues[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2025, 16(6): 99-105. (in Chinese)
- [32] European Food Safety Authority. 2008 annual report on pesticide residues according to Article 32 of Regulation (EC) No. 396/2005[J]. EFSA Journal, 2010, 8(6): 1646.