

吡唑醚菌酯在小麦上的残留分析及安全性 评价研究

邓立刚, 李 霞, 陈 璐, 郭栋梁, 刘俊华, 韩凯欣, 杨晓刚, 侯 倩, 李欣欣, 李增梅^{*}
(山东省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 山东省食品质量与安全检测技术重点实验室, 济南 250100)

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)测定小麦中吡唑醚菌酯的含量, 研究其在小麦籽粒和秸秆中的残留状况及消解规律, 评估吡唑醚菌酯的膳食风险。**方法** 实验样品经乙腈提取、净化后, 经 Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ 柱 (50 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 分离, 以 0.1% 甲酸水-甲醇为流动相进行梯度洗脱; 流速为 0.3 mL/min, 多反应监测模式监测。**结果** 吡唑醚菌酯在 0.0005~0.20 mg/mL 的范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.999, 小麦籽粒、小麦秸秆不同添加水平下的平均回收率范围为 66%~97%、88%~98%, 相对标准偏差分别为 1.9%~5.5%、1.2%~12.4%, 定量限为 0.01 mg/kg。吡唑醚菌酯在小麦籽粒中的残留消解符合一级动力学方程, 其消解半衰期为 2.74~5.82 d; 用药后小麦籽粒中吡唑醚菌酯的最终残留未检出~0.10 mg/kg; 膳食风险评估表明, 末次施药 21 d 后吡唑醚菌酯的国家估算每日摄入量是 1.0874 mg, 风险概率为 57.53%。**结论** 吡唑醚菌酯在小麦中的消解速度较快, 虽不能在小麦中完全降解, 但通过膳食评估发现长期膳食摄入对人体健康不会产生不可接受的风险。

关键词: 吡唑醚菌酯; 小麦; 残留; 消解; 超高效液相色谱-串联质谱法

Residue analysis and safety evaluation of pyraclostrobin on wheat

DENG Li-Gang, LI Xia, CHEN Lu, GUO Dong-Liang, LIU Jun-Hua, HAN Kai-Xin,
YANG Xiao-Gang, HOU Qian, LI Xin-Xin, LI Zeng-Mei^{*}

(Shandong Key Laboratory of Food Quality and Safety Testing Technology, Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China)

ABSTRACT: Objective To establish an ultra performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method for the determination of pyrazoxystrobin in wheat, study its residual status and digestion rule of pyrazoxystrobin in wheat grains and straw, and assess the dietary risk of pyraclostrobin. **Methods** After the experimental samples were extracted and purified by acetonitrile, and separated by Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ column (50 mm×2.1 mm, 1.7 μm) with 0.1% formic acid water-methanol gradient elution as the mobile phase at the flow rate of 0.3 mL/min, monitored by multiple- reaction monitoring mode. **Results** The pyrazoxystrobin had a good linear relationship in the range of 0.0005–0.20 mg/mL, with a correlation coefficient greater than 0.999. The

基金项目: 山东省农业科学院农业科技创新工程

Fund: Supported by Agricultural Science and Technology Innovation Project of Shandong Academy of Agricultural Sciences

*通讯作者: 李增梅, 博士, 研究员, 主要研究方向为检测技术研发与药物在农产品中代谢残留规律的研究。E-mail: lizengmei78@163.com

*Corresponding author: LI Zeng-Mei, Ph.D, Professor, Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology Research, Shandong Academy of Agricultural Sciences, 202 Gongyebeilu Road, Jinan 250100, Shandong Province, China. E-mail: lizengmei78@163.com

average recovery rates of wheat grains and wheat straw under different levels of addition were 66%–97%, 88%–98%, and the relative standard deviations were 1.9%–5.5%, 1.2%–12.4%, respectively. The limit of quantitation was 0.01 mg/kg. The digestion state of pyraclostrobin in wheat grain accorded with the first-order degradation kinetics, and the half-life of digestion was 2.74~5.82 days. The final residue of pyraclostrobin in wheat grain after treatment was not detected–0.10 mg/kg. The national estimated daily intake of pyraclostrobin after the last application of 21 d was 1.0874 mg, and the risk probability was 57.53%. **Conclusion** Pyraclostrobin has a faster digestion rate in wheat, although it cannot be completely degraded in wheat, dietary assessment has found that long-term dietary intake does not pose unacceptable risks to human health.

KEY WORDS: pyraclostrobin; wheat; residue; digestion; ultra performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry

1 引言

吡唑醚菌酯,化学名称为 N-[2-[[1-(4-氯苯基)吡唑-3-基]氧甲基]苯基]-N-甲氧基氨基甲酸甲酯,结构见图1。它是一种新型广谱甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂^[1],通过抑制线粒体呼吸作用,最终导致细胞死亡,具有保护、治疗、叶片渗透传导作用,主要用于防治作物上由真菌引起的多种病害,吡唑醚菌酯对小麦白粉病、赤霉病具有较好的防治功效^[2]。吡唑醚菌酯除对病原菌有直接作用外,还能诱变许多作物尤其是谷物的生理现象,如提高对氮的吸收,从而促进作物快速生长,提高作物产量,从而达到作物高产的目的^[3]。

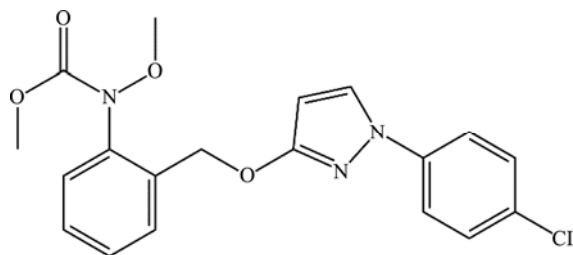


图1 吡唑醚菌酯结构图

Fig.1 Pyraclostrobin structure diagram

白粉病(*Erysiphegraminis* D. C. f. sp. *Tritiei*)是小麦中主要的病害之一^[4],显著影响小麦产量,严重时可减产24.54%~35.95%^[5]。吡唑醚菌酯是防治小麦白粉病病害的主要农药,其大量使用所带来的健康风险、环境安全问题值得关注。刘小波^[6]研究发现,吡唑醚菌酯对斑马鱼的急性毒性较高,可导致斑马鱼卵黄囊肿大、脊椎畸形等。尽管吡唑醚菌酯毒性较低,但超剂量使用存在的农药残留可威胁人体健康^[7],食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)、美国、欧盟规定吡唑醚菌酯在小麦上的最大残留限量值(maximum residue limit value, MRL)分别为0.1、0.02、0.2 mg/kg。

目前,吡唑醚菌酯在蔬菜^[8-10]、水果^[11,12]、谷类^[13]、咖啡^[14]等作物中的残留、消解研究已有报道,但小麦中吡唑醚菌酯的残留检测方法、残留规律及膳食风险评估研究较少。本研究建立了小麦中吡唑醚菌酯的超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS),并利用该方法研究了田间试验中小麦籽粒和秸秆中吡唑醚菌酯的残留消解规律,并对吡唑醚菌酯在小麦中的最终残留结果进行膳食风险评估,以期为我国吡唑醚菌酯的科学合理使用提供技术支撑。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Waters ACQUITY I-Class 超高效液相色谱仪、Waters Xevo TQS 三重四级杆串联质谱仪(美国 Waters 公司); WERLE T25BS2 型高速分散匀浆机(德国 IKA 公司); JE502 电子天平(上海蒲春计量仪器有限公司); LDZ5-2 型离心机(北京京立离心机有限公司); WondaPak QuEChERS SPE 15 mL PSA/GCB(石墨炭黑)净化管(岛津技迹商贸有限公司)。

乙腈、甲醇(色谱纯,美国飞世尔科技公司);甲酸(色谱纯,阿沙埃莎(天津)化学有限公司);氯化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);吡唑醚菌酯(浓度 100 $\mu\text{g/mL}$,农业部环境保护科研监测所);25%的吡唑醚菌酯悬浮剂(济南仕邦农化有限公司)。

2.2 田间试验方法

试验地区覆盖我国小麦主产区,包括黑龙江省、山西省、北京市、山东省济南市、山东省青岛市、河南省新乡市、河南省驻马店市、江苏省、云南省、陕西省、浙江省、湖南省。试验方案按 NY/T 788-2018《农作物中农药残留试验准则》^[14]设置试验小区,小区面积 $\geq 100 \text{ m}^2$,另设对照小区。

最终残留试验方法:施药剂量 100 g a.i./ha,施药次数 2 次,距小麦最终收获前 28、21 d 及 21、14 d 施药,施药

间隔期为 7 d, 收获期随机采集小麦麦穗和秸秆样品。

消解残留试验方法: 施药剂量为 100 g a.i./ha, 施药次数 2 次, 施药间隔期为 7 d, 末次施药后 2 h、1、2、3、5、7、10、14、21、28 d, 同时采集样品。

2.3 样品制备

将田间采集的麦穗样品, 先脱粒, 混匀, 磨成粉末, 低温(−20 ℃)保存; 将秸秆样品, 剪切成 1 cm 以下的小段, 混匀, 粉碎, 低温(−20 ℃)保存。

2.4 样品检测方法

2.4.1 样品前处理

称取小麦籽粒试样 5.00 g(秸秆试样 2.00 g)于 80 mL 塑料离心管中, 加 10 mL 水浸润, 再加入 5 g 氯化钠、20 mL 乙腈, 10000 r/min 高速均浆 1 min, 4000 r/min 离心 5 min 后备用。

取 10 mL 上清液转移至 15 mL 净化管中, 涡旋振荡 3 min, 静置 30 min, 4000 r/min 离心 5 min。取 1 mL 上清液于 5 mL 离心管中, 加 1 mL 水, 涡旋振荡 1 min, 过 0.22 μm 滤膜后待测。

2.4.2 液相色谱条件

参照国标 GB/T 20770-2008《粮谷中 486 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[15]并稍作修改, Waters Acquity UPLC BEH C₁₈柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 流动相 A 为 0.1%甲酸水, B 为甲醇; 柱温为 40 ℃; 流速为 0.3 mL/min; 进样体积 2.0 μL; 采用梯度洗脱; 0 min, A 为 90%; 0.2 min, A 为 90%; 4 min, A 为 10%; 6 min, A 为 10%; 7 min, A 为 90%; 8 min, A 为 90%。

2.4.3 质谱条件

电喷雾离子源, 正离子扫描 ESI⁺; 毛细管电压(capillary): 3.0 kV; 锥孔电压(sampling cone): 30 V; 补偿电压(source offset): 20 V; 源温度(source temperature): 120 ℃; 脱溶剂温度(desolvation temperature): 450 ℃; 锥孔气流(cone gas flow): 50 L/Hr; 脱溶剂气流(desolvation gas flow): 800 L/Hr; 扫描模式: 多反应监测(multiple-reaction monitoring, MRM); 定性离子对: 388.1>193.9, 388.1>163; 定量离子对: 388.1>163, 如表 1。

2.4.4 标准曲线制备

将标准储备液分别用籽粒空白基质和秸秆空白基质液与水的混合液(空白基质: 水 1: 1)依次稀释成 0.0005、0.001、0.005、0.01、0.02、0.1、0.2 mg/L 不同浓度的基质

标准工作液, 用于籽粒样品与秸秆样品的定量。

2.4.5 回收率和精密度

在制备好的小麦籽粒和秸秆空白样品中分别添加 0.01、0.1、1.0 mg/kg 3 个浓度级别, 每一浓度重复 5 次, 用上述检测步骤测定添加回收率, 结果数据用于考察方法的准确度和精密度。

2.4.6 膳食风险评估方法

采用国家估算每日摄入量(national estimated daily intake, NEDI)和风险概率 2 种常用方法计算吡唑醚菌酯在小麦中的膳食风险评估, 计算公式如下:

$$NEDI=\sum [STMR_i(STMR-P_i)\times F_i] \tag{1}$$

$$\text{风险概率}(\%)=NEDI/(ADI\times bw) \tag{2}$$

STMR_i: 农药在某一食品中的规范残留试验中值, mg/kg; STMR-P_i: 用加工因子校正的规范残留试验中值; F_i: 普通人群某一食品的消费量; ADI: 每千克体重的每日允许摄入量, mg/kg bw。bw: 人群平均体重, 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; 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, 风险就越小。

3 结果与分析

3.1 吡唑醚菌酯标准曲线与线性关系

以吡唑醚菌酯的质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。籽粒基质线性方程为: Y=5366152.2540X+9262.4070, 相关系数 r²=0.9992, 秸秆基质线性方程为: Y=5422199.6550X+21398.9502, 相关系数 r²=0.9985。表明吡唑醚菌酯在浓度为 0.0005 ~ 0.20 mg/L 的范围内线性关系良好, 定量限为 0.01 mg/kg。

3.2 方法的准确度和精密度

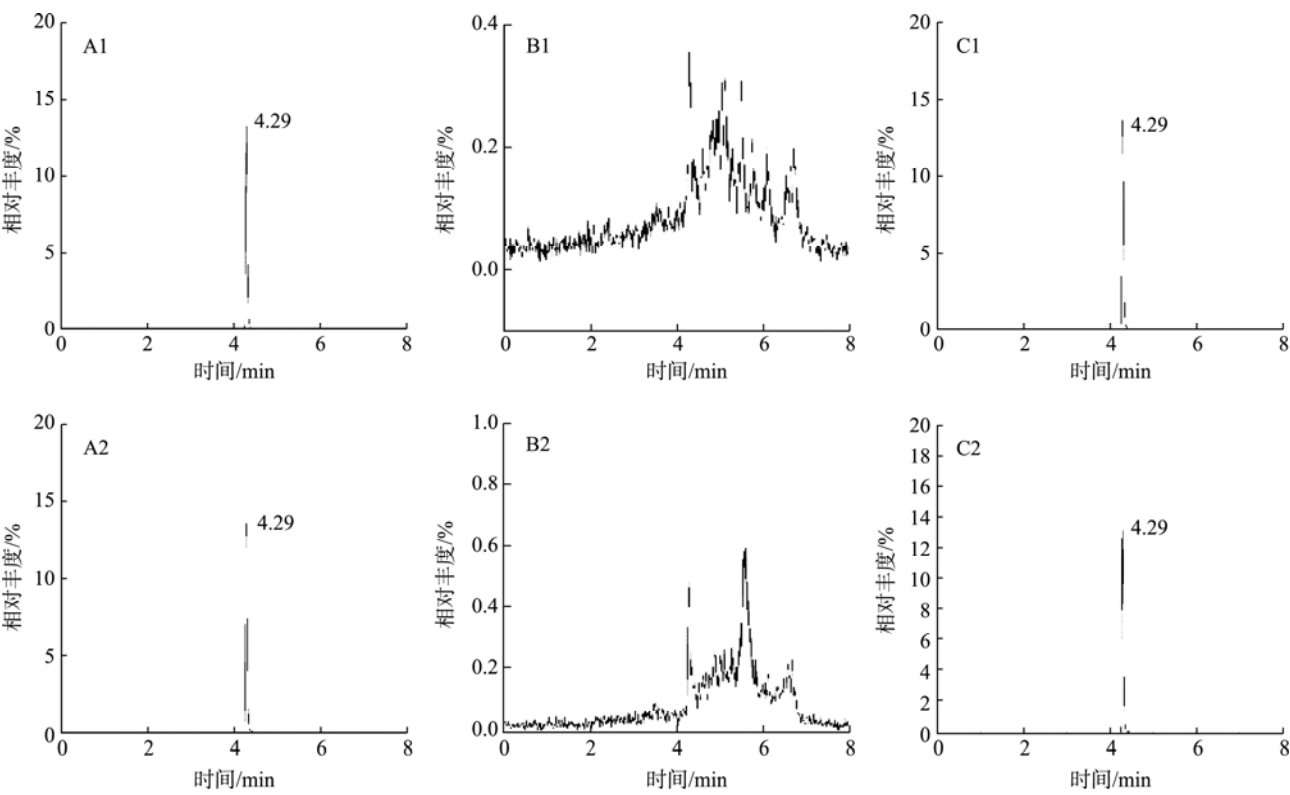
添加回收试验可以反映残留检测方法准确度^[11], 吡唑醚菌酯在小麦籽粒和秸秆中的添加浓度为 0.01、0.1、1.0 mg/kg, 平均回收率分别为 66%~97%、88%~98%, 相对标准偏差分别为 1.9%~5.5%、1.2%~12.4%。结果表明, 小麦籽粒和秸秆中吡唑醚菌酯的残留方法准确度、精密度较高, 可满足于小麦中农残分析的要求。吡唑醚菌酯在小麦籽粒和秸秆中的添加回收率见表 2, 空白样品及添加回收样品的色谱图见图 2。

表 1 质谱条件
Table 1 Mass spectrometry condition

化学物名称	驻留时间/s	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能/V	锥孔电压/V
吡唑醚菌酯	0.197	388.100	163.000	25	30
			193.900	12	30

表 2 吡唑醚菌酯在小麦籽粒和秸秆中的添加回收率
Table 2 Addition recovery rate of prcyalostrobin in Wheat grain and straw

作物	添加浓度/(mg/kg)	回收率%					相对标准偏差 RSD/%	
		1	2	3	4	5		平均值
籽粒	0.01	72	64	64	64	64	66	5.5
	0.1	94	98	97	97	99	97	1.9
	1.0	91	95	95	95	93	94	2.0
秸秆	0.01	100	80	100	80	80	88	12.4
	0.1	90	90	90	88	88	89	1.2
	1.0	97	99	100	96	99	98	1.5



注: A1: 籽粒基质标准图谱; A2: 秸秆基质标准曲线 B1: 小麦籽粒空白图谱; B2: 小麦籽粒添加样品图谱(0.01 $\mu\text{g/mL}$); C1: 小麦秸秆空白图谱; C2: 小麦秸秆添加样品图谱(0.01 $\mu\text{g/mL}$)

图 2 空白样品和添加吡唑醚菌酯样品的色谱图

Fig.2 Chromatograms of blank samples and samples with pyrazole ether added

3.3 最终残留试验结果

吡唑醚菌酯在 12 地小麦中的最终残留测定结果见表 3。距末次施药 14 d 采集样品, 吡唑醚菌酯在小麦籽粒中的残留量为<0.01 mg/kg~0.10 mg/kg, 在小麦秸秆中的残留量为 0.44~7.52 mg/kg(以干重计); 距末次施药 21 d 采集样品, 吡唑醚菌酯在小麦籽粒中的残留量为<0.01 mg/kg~0.03 m g / k g , 在 小 麦 秸 秆 中 的 残 留 量 为

0.04~1.41 mg/kg(以干重计)。结果表明, 吡唑醚菌酯在小麦中未完全降解, 存在残留, 距末次施药 14 d 采集的样品最高残留量达到 0.1 mg/kg。结合小麦白粉病防治实际和试验结果, 建议吡唑醚菌酯的安全间隔期为 21 d。小麦秸秆中吡唑醚菌酯的残留量为小麦籽粒的 4~47 倍, 说明喷药后吡唑醚菌酯主要残留在小麦秸秆中, 秸秆作为饲用原料, 应对其安全性进行进一步评估。

表 3 吡唑醚菌酯在小麦籽粒和秸秆中的最终残留汇总表
Table 3 Final residue of pyraclostrobin in wheat grains and straw

施药量/(g a.i./ha)	施药次数	采样距末次施药时间/d	样品种类	残留量/(mg/kg)	残留中值/(STMR, mg/kg)
100	2	14	籽粒	<0.01、0.01(2 个)、0.02(4 个)、0.04、0.06、0.07、0.09、0.10	0.02
			秸秆	0.44、0.68、1.16、1.67、2.01、2.06、2.14、2.22、3.13、3.24、3.36、7.52	2.10
	21		籽粒	<0.01(6 个)、0.01(2 个)、0.02(3 个)、0.03	0.01
			秸秆	0.04、0.07、0.57、0.7、0.8、0.84、0.94、1.03、1.06、1.09、1.37、1.41	0.89

3.4 残留消解试验

吡唑醚菌酯在小麦籽粒中的残留消解试验结果如图 3 所示,吡唑醚菌酯在 4 地小麦籽粒中的残留消解状态均符合降解一级动力学,消解规律均符合 $C=C_0e^{-kt}$ 的指数回归方程,其消解半衰期为 2.74~5.82 d。2018 年,吡唑醚菌酯在小麦籽粒上的残留消解半衰期分别为青岛 4.15 d, 济南 5.82 d, 黑龙江 4.62 d, 云南 2.74 d。试验结果表明,吡唑醚菌酯在小麦籽粒中的消解速度较快,半衰期 < 10 d,属于易降解农药。其中山东济南降解稍慢,可能与品种和生长状况等原因有关。黑龙江、青岛、云南的降雨量与降雨时间呈递增关系,吡唑醚菌酯在这 3 地的消解速率基本上也呈递增关系。吡唑醚菌酯在小麦籽粒中消解的半衰期比兰丰等^[16]测定的吡唑醚菌酯在苹果中的半衰期(13.5~23.6 d)短,可能的原因是吡唑醚菌酯喷洒于小麦籽粒外壳,籽粒生长吸收较低,以及不同试验地点的土质类型、雨水量、光照时间等因素不同有关。

3.5 吡唑醚菌酯膳食风险评估

基于规范最终残留试验中吡唑醚菌酯对人体健康的影响,对末次施药 21 d 后的小麦籽粒样品进行膳食风险评估,见表 3。根据 GB2763-2016 的规定,吡唑醚菌酯的 ADI

值为 0.03 mg/kg,本试验以普通人群的膳食结构为基础,人群平均体重为 63 kg,表 4 列出了我国普通人群通过膳食摄入吡唑醚菌酯的 NEDI、风险概率等值。末次施药 21 d 后普通人群吡唑醚菌酯的国家估算每日摄入量分别为 1.0874 mg,占日允许摄入量的 57.53 %。余维维^[8]等测定的黄瓜中吡唑醚菌酯的长期膳食摄入的风险商为 0.02~0.05,均小于 1,表明我国居民对吡唑醚菌酯的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。

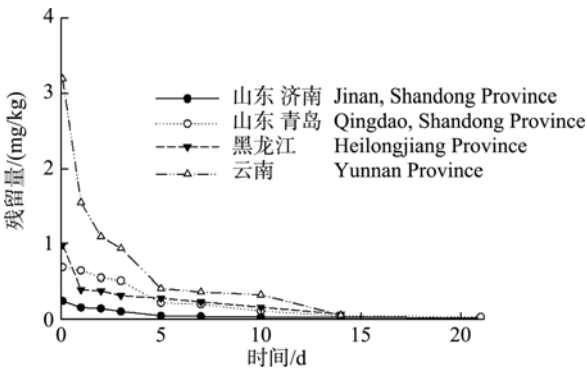


图 3 吡唑醚菌酯在小麦籽粒中的消解残留规律
Fig.3 Digestion dynamics of pyraclostrobin in wheat grain

表 4 膳食风险评估表
Table 4 Dietary risk assessment form

食物种类	膳食量/kg	参考限量/(mg/kg)	限量来源	NEDI/mg	日允许摄入量/mg	风险概率/%
米及其制品	0.2399	0.09	欧盟	0.02159	ADI×63	
面及其制品	0.1385	0.01	残留中值	0.00139		
其它谷类	0.0233	0.05	美国	0.001165		
薯类	0.0495	0.02	中国	0.00099		
干豆类及其制品	0.016	0.05	CAC	0.0008		
深色蔬菜	0.0915	0.5	中国	0.04575		
浅色蔬菜	0.1837	5	中国	0.9185		
腌菜	0.0103					

续表 4

食物种类	膳食量/kg	参考限量/(mg/kg)	限量来源	NEDI/mg	日允许摄入量/mg	风险概率/%
水果	0.0457	2	中国	0.0914		
坚果	0.0039					
畜禽类	0.0795					
奶及其制品	0.0263					
蛋及其制品	0.0236					
鱼虾类	0.0301	0.1	中国	0.00327		
植物油	0.0327					
动物油	0.0087					
糖、淀粉	0.0044					
食盐	0.012					
酱油	0.009	0.15	欧盟	0.00135		
合计	1.0286				1.89	57.53

4 结 论

建立了吡唑醚菌酯在小麦籽粒和秸秆上的残留分析方法, 该方法灵敏度、准确度高、重现性较好, 符合农药残留检测的要求。吡唑醚菌酯在小麦籽粒中的消解速度较快, 半衰期 < 10 d, 属于易降解农药。吡唑醚菌酯在小麦中未完全降解, 存在痕量残留, 残留水平远低于国家限量要求。根据规范残留试验数据对吡唑醚菌酯在小麦籽粒中的残留进行膳食评估, 风险概率 < 100, 说明吡唑醚菌酯通过长期膳食摄入不会对人群身体健康产生不可接受的风险。

参考文献

[1] 由晓. 吡唑醚菌酯在水稻中的残留及其生理生化 and 品质的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2015.
You X. Residue of pyraclostrobin and its effects on physiological and biochemical properties of rice and edible qualities of polished rice [D]. Harbin: Harbin Normal University, 2015.

[2] 张淑明, 付玉亮, 韩琳. 20%纳米苯甲·吡唑醚菌酯水悬浮剂对冬小麦生长发育的影响和对赤霉病、白粉病的防效研究[J]. 农业科技通讯, 2018, (8): 128–130.
Zhang SM, Fu YL, Han L. Effect of 20% nano-benzylpyrazol aqueous suspension on the growth and development of winter wheat and its control effect on fusarium and powdery mildew [J]. Bull Agric Sci Technol, 2018, (8): 128–130.

[3] 陈雨, 张爱芳, 夏本勇, 等. 吡唑醚菌酯对大豆炭疽病防效及保健增产作用[J]. 农药, 2011, 50(9): 697–699.
Chen Y, Zhang AF, Xia BY, et al. Efficacy of pyraclostrobin in controlling soybean anthracnose and their effects on the health protection and yield increase [J]. Agrochemicals, 2011, 50(9): 697–699.

[4] 范春捆. 小麦白粉病菌及其抗性基因研究进展[J]. 西藏农业科技, 2019, 41(2): 77–82.
Fan CK. Researches on powdery mildew and resistant genes in wheat [J]. Tibet J Agric Sci, 2019, 41(2): 77–82.

[5] 李金锁. 小麦白粉病危害损失及防治指标初步研究[A]. 小麦白粉病测报与防治技术研究[C]. 中国农业技术推广协会, 2000: 3.

Li JS. Preliminary study on the damage loss and control indexes of wheat powdery mildew [A]. Study on the Forecast and Control of Wheat Powdery Mildew [C]. China Agricultural Technology Extension Association, 2000: 3.

[6] 刘小波. 吡唑醚菌酯对斑马鱼安全性评价[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2015.
Liu XB. Safety evaluation of pyrazole in zebrafish [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2015.

[7] 余维维, 黄敏, 杨国强, 等. 吡唑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): 347–350.
Yu WW, Huang M, Yang GQ, et al. Residual analysis and dietary risk assessment of pyraclostrobin in cucumber [J]. Agrochemicals, 2018, 57(5): 347–350.

[8] 崔滢. 30%苯醚甲环唑·丙环唑·吡唑醚菌酯悬浮剂在辣椒上的残留分析和消解动态研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015.
Cui Y. Residue analysis and digestion dynamics of 30% anisole, propiconazole and pyrazoxystrobin in pepper [D]. Guiyang: Guizhou University, 2015.

[9] 陈鑫, 刘骞, 刘军, 等. LC-MS 测定南瓜、芦笋、水芹和番木瓜中吡唑醚菌酯残留量[J]. 湖北农业科学, 2019, 58(5): 92–95.
Chen X, Liu Q, Liu J, et al. Determination of pyraclostrobin residues in pumpkin, asparagus, cress and papaya by LC – MS [J]. Hubei Agric Sci, 2019, 58(5): 92–95.

[10] 王玉然, 梁化雨, 李平亮, 等. 苹果叶片中吡唑醚菌酯残留的超高效液相色谱-串联质谱检测方法[J]. 农药学报, 2016, 18(6): 752–758.
Wang YR, Liang HY, Li PL, et al. Development and validation of an ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the residue analysis of pyraclostrobin in Malus domestica leaves [J]. Chin J Pestic Sci, 2016, 18(6): 752–758.

[11] 王素茹, 葛会林, 韩丙军, 等. 香蕉及土壤中吡唑醚菌酯和戊唑醇残留的高效液相色谱分析[J]. 吉林农业, 2017, (18): 70–72.
Wang SR, Ge HL, Han BJ, et al. Analysis of pyraclostrobin and tebuconazole residues in banana and soil by high performance liquid chromatography [J]. Agric Jilin, 2017, (18): 70–72.

[12] 韩凯, 徐炜枫, 刁春友. 吡唑醚菌酯在水稻中的最终残留研究[J]. 现代农药, 2019, 18(1): 31–33.
Han K, Xu WF, Diao CY. Study on the residue of pyraclostrobin in rice

- [J]. *Mod Agrochem*, 2019, 18(1): 31–33.
- [13] De-Oliveira LAB, Pacheco HP, Scherer R. Flutriafol and pyraclostrobi residues in Br azilian green coffees [J]. *Food Chem*, 2016, 190: 60–63.
- [14] NY/T 788-2018 农作物中农药残留试验准则[S].
NY/T 788-2018 Guideline for the testing of pesticide residues in crops [S].
- [15] GB/T 20770-2008 粮谷中 486 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱串联质谱[S].
GB/T 20770-2008 Determination of 486 pesticides and related chemicals residues in grains-Liquid chromatography- tandem mass spectrometry [S].
- [16] 兰丰, 周先学, 李晓亮, 等. 二氰蒽醌和吡唑醚菌酯在苹果中的残留及消解残留[J]. *农药学报*, 2018, (4): 540–544.
Lan F, Zhou XX, Li XL, *et al.* Residue and dissipation dynamics of dithianon and pyraclostrobin in apples [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2018, (4): 540–544.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介

邓立刚, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品质量安全与检测技术。

E-mail: deng_ligang@163.com

李增梅, 博士, 研究员, 主要研究方向为检测技术研发与药物在农产品中的代谢残留规律的研究。

E-mail: lizengmei78@163.com