

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240606002

氟菌唑及其代谢物在葡萄中的动态残留分析及膳食风险评估

张 霞, 王琳琳, 江曾杰, 李玲玉, 卢竹阳, 邵 彪*

(南通市产品质量监督检验所, 南通市食品危害因子分析重点实验室, 南通 226011)

摘 要: **目的** 探究 30% 氟菌唑可湿性粉剂在葡萄中的残留及消解动态, 并评估膳食摄入风险。**方法** 葡萄园内选 3 个试验小区内不同时期的葡萄, 经乙腈提取、盐析、Captiva EMR-GPF 净化后, 利用气相色谱-三重四极杆质谱法多重反应离子监测模式进行定性定量分析氟菌唑及其代谢物残留量及消解动态实验, 并进行摄入膳食风险评估。**结果** 氟菌唑及其代谢物在葡萄中的检出限为 0.001 mg/kg, 平均回收率为 82.1%~90.4%, 相对标准偏差 2.04%~3.96%。氟菌唑及其代谢物在葡萄中的半衰期分别为 1.1~1.2 d 和 1.9~2.9 d。不论以低剂量还是高剂量, 施药后 30 d, 氟菌唑及其代谢物在葡萄样品中最终残留量均低于 0.3 mg/kg。膳食风险评估表明, 施药 15 d 后, 不同人群膳食摄入风险概率均小于 100%。**结论** 该方法简单、准确、灵敏度高, 适用于葡萄中氟菌唑及其代谢物的残留检测。最终结果表明, 葡萄中氟菌唑及其代谢物的残留量未超过标准规定临时限量, 施药 15 d 后产生的膳食风险可接受。

关键词: 氟菌唑及其代谢物; 葡萄; 消解动态; 残留; 膳食风险评估

Dynamic residue analysis and dietary risk assessment of fluconazole and its metabolites in *Vitis vinifera*

ZHANG Xia, WANG Lin-Lin, JIANG Zeng-Jie, LI Ling-Yu,
LU Zhu-Yang, SHAO Biao*

(Nantong Product Quality Supervision and Inspection Institute, Nantong Key Laboratory of Food Hazards,
Nantong 226011, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the residue and degradation dynamics of 30% fluconazole wettable powder in *Vitis vinifera*, and evaluate the dietary intake risk. **Methods** *Vitis vinifera* from different stages in 3 experimental plots were selected in the vineyard. After extraction with acetonitrile, salt precipitation, and purification with Captiva EMR-GPF, qualitative and quantitative analysis of fluconazole and its metabolites residues and degradation dynamics were conducted using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry with multiple reaction ion monitoring mode. Dietary risk assessment was also conducted. **Results** The limit of detection of fluconazole and its metabolites in *Vitis vinifera* was 0.001 mg/kg, the average recovery rates were 82.1%-90.4%, relative standard

基金项目: 南通市科技局项目(JC12022035)

Fund: Supported by the Nantong Science and Technology Bureau (JC12022035)

*通讯作者: 邵彪, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全分析。E-mail: 175735364@qq.com

*Corresponding author: SHAO Biao, Ph.D, Professor, Nantong Product Quality Supervision and Inspection Institute, No.119, Guoqiang Road, Chongchuan District, Nantong 226011, China. E-mail: 175735364@qq.com

deviations were 2.04%-3.96%. The half-lives of fluconazole and its metabolites in *Vitis vinifera* are 1.1 to 1.2 days and 1.9 to 2.9 days, respectively. Regardless of whether at low or high doses, the final residual amount of fluconazole and its metabolites in grape samples was less than 0.3 mg/kg 30 days after application. The dietary risk assessment showed that after 15 d of application, the probability of dietary intake risk for different populations was less than 100%. **Conclusion** This method is simple, accurate, and highly sensitive, and is suitable for the residual detection of fluconazole and its metabolites in *Vitis vinifera*. The final results indicate that the residual levels of fluconazole and its metabolites in *Vitis vinifera* do not exceed the temporary limit specified by the standard, and the dietary risk generated after 15 days of application is acceptable.

KEY WORDS: fluconazole and its metabolites; *Vitis vinifera*; digestive dynamics; residue; dietary risk assessment

0 引 言

葡萄(*Vitis vinifera* L.)是一种具有重要经济价值的水果, 酸甜味美, 营养丰富, 除鲜食外, 还可酿酒和制干, 在全球范围内广泛种植, 我国葡萄种植面积现居世界第二位^[1]。危害葡萄的病虫害有 40 多种^[2-5], 葡萄在生长及贮存过程中易得霜霉病、白粉病、灰霉病、炭疽病、白腐病、枝干病害等, 需要加强防控^[6-8]。目前防治方法中, 化学防治仍是较为普遍且显著的方法, 而杀菌剂的过量频繁使用易导致病原菌抗药性的产生和发展, 增加防治难度和成本^[9-10]。

氟菌唑及其代谢物[4-氯- α,α,α -三氟-N-(1-氨基-2-丙氧基亚乙基)-氧-甲苯胺], 在 PCl_5 存在下, 4-氯- α,α,α -三氟甲苯胺与 N-正丙氧基乙酸反应, 生成 N-(正丙氧基甲基甲酰基)-4-氯- α,α,α -三氟甲苯胺, 生成的酰胺化合物在三乙胺存在下与光气作用, 最后与咪唑缩合, 合成氟菌唑^[11]。氟菌唑作为一种高效、低毒、低残留的内吸性杀菌剂, 是葡萄种植过程常用的杀菌剂之一, 它兼具保护和治疗作用, 具有活性高、不易产生抗药性等特点^[12-14], 其主要通过抑制病原菌麦角甾醇的生物合成, 从而使病原菌细胞无法维持正常的膜系统而死亡^[15-16]。氟菌唑在植物体内代谢生成的主要产物为氟菌唑代谢物^[17], 具有强大的渗透力, 能够渗透到葡萄果肉内, 并残留在葡萄皮表面。GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》关于葡萄产品农药残留限量标准的制定日益严格, 氟菌唑及其代谢物的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)在葡萄中规定为 1 mg/kg。因此需建立一种快速、高效的检测技术进行残留分析, 从而有效地对葡萄的农药残留问题实现监管。此外了解农药的消解动态规律及安全间隔期对保障农产品质量和保护生态环境具有重要意义^[18-20]。但目前鲜有对氟菌唑及其代谢物之和进行相关研究, 也未有氟菌唑及其代谢物在葡萄中原始沉积量的残留、降解动态分析研究及膳食风险评估。

本研究利用 QuEChERS 法结合 EMR 吸附剂作为前处理方法, 气相色谱-三重四极杆质谱法(gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, GC-MS/MS)多重反应离子监

测模式测定葡萄中氟菌唑及其代谢物残留量, 研究其残留及消解动态趋势, 为检测葡萄中氟菌唑及其代谢物残留提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪 器

7890GC/7000DMS 三重四极杆气质联用仪(美国安捷伦公司); 3k-15 冷冻离心机(德国 Sigma 公司); SQP 电子天平[感量 0.01 mg, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]。

1.2 标准物质和试剂耗材

氟菌唑标准品(纯度 99.9%)、乙腈(色谱醇)(上海安谱实验科技股份有限公司); 氟菌唑代谢物标准品(纯度 97.80%, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 盐包、Captiva EMR-GPF 过滤柱(3 mL)(美国安捷伦公司); 30%氟菌唑可湿性粉剂制剂(日本曹达株式会社); HP-5MS 色谱柱(15 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm , 美国 Agilent 公司)。

1.3 方 法

1.3.1 田间试验方法

本研究设计葡萄园内选有代表性的地块参照 NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》进行, 在江苏省南通市选 3 个试验小区, 每个小区不少于 3 棵树, 手动喷雾, 均匀喷雾于葡萄果实上, 以葡萄和葡萄叶滴水为准, 且满足多次采样量的要求。小区按照用药量由低到高的顺序排列, 避免交叉感染。

2023 年 6 月 15 日, 选取果园内初结果穗, 30%氟菌唑可湿性粉剂制成 3 组, 适用于 3 个试验小区, 第 1 组用量为 333.3 mg/kg(有效成分用量 100 mg/kg), 第 2 组剂量调整为 3333 mg/kg(有效成分用量 1000 mg/kg), 第 3 组用量为 5333.3 mg/kg(有效成分用量 1600 mg/kg)。用药 1 次, 于药后 2 h、1 d、3 d、5 d、7 d、10 d、15 d、20 d、30 d, 随机在试验小区内上、下、左、右不同方位上采集生长正常、无病害的葡萄样品, 挂上标识牌^[21-24]。四周随机采果, 不少于 500 g。装入封口密封袋中, 贴好标签, 于-18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。

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 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 乙腈,旋涡混合 2 min,将 Agilent 盐包中的盐和陶瓷均质子加入到样品中。盖紧管盖,剧烈振摇 5 min,然后以 4000 r/min 离心 5 min。取 3 mL 粗提物上清液转移到 Captiva EMR-GPF 过滤柱中,进行重力洗脱,直到过滤柱中无可见液体,经 0.22 μm 有机滤膜过滤,待检测。

1.3.3 仪器方法

色谱条件: 色谱柱: HP-5MS 色谱柱(15 m× 0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度为 280 ℃; 进样模式: 不分流; 柱温: 初始温度 60 ℃保持 1 min, 40 ℃/min 升至 120 ℃, 然后以 5 ℃/min 升至 310 ℃; 柱流量: 1.0 mL/min; 隔垫吹扫流量 3 mL/min; 进样量: 1 μL。

质谱条件: 离子源: 电子轰击源; 扫描方式: 多反应监测; 离子源温度为 230 ℃, MS1 四极杆温度 150 ℃, MS2 四极杆温度 150 ℃; 传输线温度 280 ℃; 电离能量 70 eV。

1.3.4 标准溶液配制及曲线绘制

准确称取氟菌唑及其代谢物标准品 10 mg, 于 10 mL 容量瓶中,用丙酮溶解并定容;再用丙酮配成适当浓度标准曲线。以标准溶液浓度为横坐标(X),以待测物峰面积为纵坐标(Y),计算曲线方程和相关系数。

1.3.5 添加回收试验

在葡萄空白基质样品中添加 0.01、0.10、0.50 mg/kg 的氟菌唑及其代谢物,每个添加含量设 5 次重复。按 1.3.2 方法进行样品处理,用 GC-MS/MS 进行检测分析,计算加标回收率及相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

1.4 残留量计算

氟菌唑及其代谢物消解反应动力学方程按公式(1)计算,降解半衰期按公式(2)计算:

$$C_t=Ce^{-KT} \tag{1}$$

$$T_{1/2}=\ln 2/K \tag{2}$$

式中: C_t -时间 T 时的农药残留量, mg/kg; C -试验后原始沉积量, mg/kg; $T_{1/2}$ -降解半衰期, d; K -降解速率常数。

1.5 膳食摄入风险评估

依据我国居民的膳食结构及消费量为依据,结合氟菌唑及其代谢物在葡萄中的残留田间试验中值(supervised trials median residue, STMR, mg/kg),国家估计的每日摄入量[national estimated daily intake, NEDI, mg/(kg bw·d)]及膳食摄入风险商(risk quotient, RQ)按照公式(3)、(4)计算^[25-26], RQ 值≤100%时表示风险可以接受, RQ 值越小,风险越小; RQ 值>100%则表示风险不可接受, RQ 值越大,风险越大^[27]。

$$NEDI=\sum (STMR_i \times F_i) \tag{3}$$

$$RQ/\%=\frac{NEDI}{ADI \times bw} \times 100\% \tag{4}$$

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,根据世界卫生组织/世界粮农组织数据库、CIFOCoss 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 g^[28]; bw 为我国一般人群人均体质量,为 63.0 kg^[29]。

1.6 数据处理

采用 Agilent Mass hunter 软件对数据进行分析,采用 WPS Office 2024 进行图片和表格绘制。

2 结果与分析

2.1 质谱参数优化

取质量浓度为 0.1 mg/L 的氟菌唑及其代谢物标准溶液按 1.3.3 进行分析,通过优化进样口温度和柱温程序升温参数,确保所分析目标获得良好的分离。按照确定的色谱条件进行全扫描,确定氟菌唑及其代谢物的保留时间,并选择丰度较高的离子作为母离子。设定不同碰撞电压,对母离子进行碰撞,比较选择丰度较高的离子对进行监测。经过优化,确定氟菌唑及其代谢物多反应监测参数,包括保留时间、前级离子、产物离子、驻留时间、碰撞能量见表 1。

表 1 多反应监测模式下待测农药的检测条件
Table 1 Detection conditions of pesticide under multi ion reaction monitoring mode

农药	保留时间 /min	前级离子 (m/z)	产物离子 (m/z)	驻留时间 /ms	碰撞能量 /eV
氟菌唑	22.45	206	186	166	15
		206	179	166	15
氟菌唑 代谢物	15.88	167	131.9	80	25
		195	175.2	80	10

2.2 方法有效性评价

用仪器方法 1.3.3 和优化好的质谱参数 2.1 法,测定按照 1.3.4 配制的氟菌唑及其代谢物标准溶液进行分析,其对称性好、基线较平稳、目标物的响应大,能达到较好的分离效果,总离子流图见图 1,色谱图见图 2。以 3 倍信号噪声比值计算检出限 0.001 mg/kg。氟菌唑及其代谢物的线性范围、曲线方程、相关系数和检出限见表 2。在葡萄空白基质样品中添加 0.01、0.10、0.50 mg/kg 的氟菌唑及其代谢物,平均回收率为 87.2%、90.4%、89.5%, RSD 为 2.52%、2.11%、3.67%。平均回收率为 82.1%、85.1%、87.3%, RSD 为 2.42%、2.04%、3.96%。

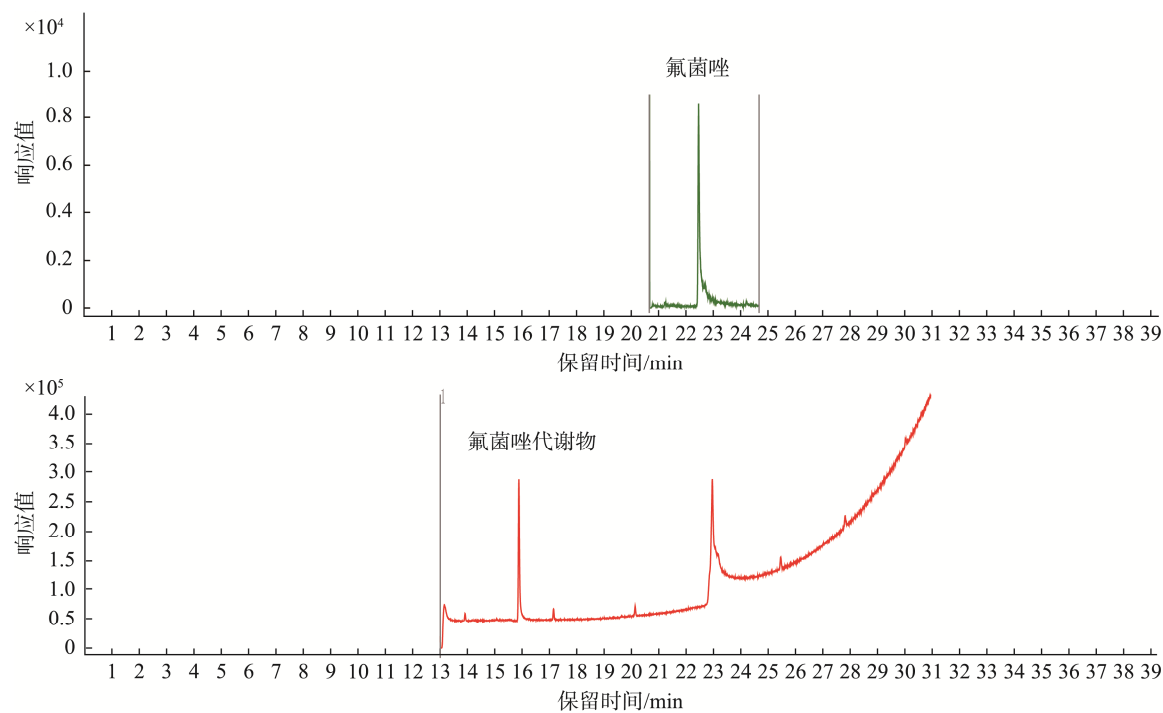


图1 氟菌唑及其代谢物总离子流图(0.1 mg/L)
Fig.1 Total ion current diagrams of triflumizole and its metabolites (0.1 mg/L)

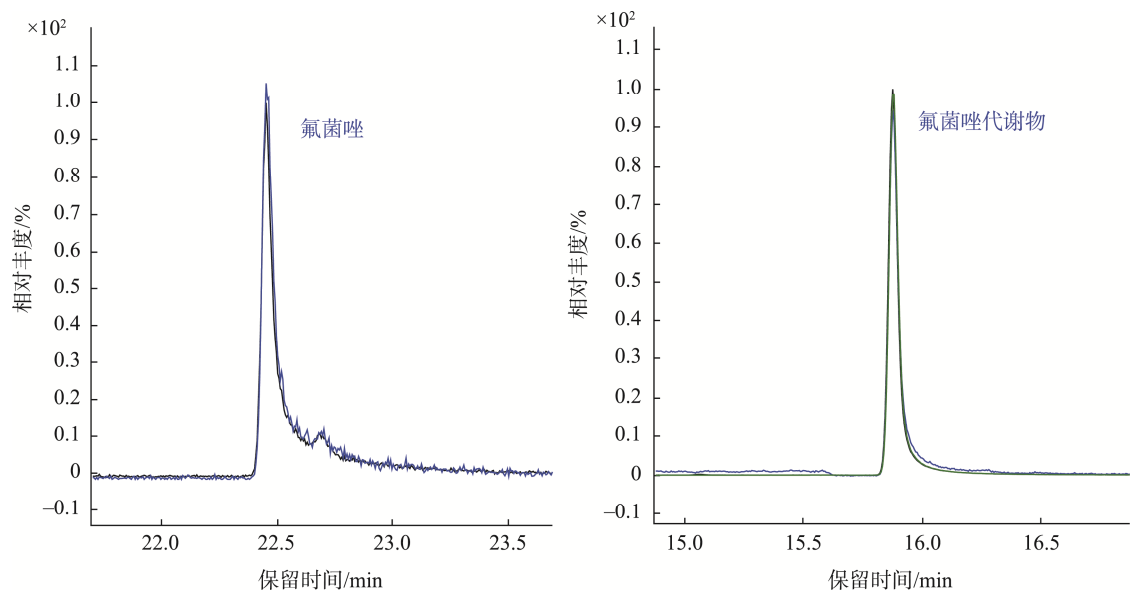


图2 氟菌唑及其代谢物色谱图(0.1 mg/L)
Fig.2 Chromatogram of triflumizole and its metabolites (0.1 mg/L)

表 2 氟菌唑及其代谢物线性范围、曲线方程、相关系数和检出限

Table 2 Linear ranges, curve equations, correlation coefficients, and limits of detection of fluconazole and its metabolites					
方法	项目	线性范围/(mg/mL)	曲线方程	相关系数(r^2)	检出限/(mg/kg)
GC-MS/MS	氟菌唑	0.001~1.000	$Y=67.43X-891.32$	0.9910	0.001
	氟菌唑代谢物		$Y=4035.54X-50667.12$	0.9975	0.001

2.3 氟菌唑及其代谢物在葡萄中的消解动态

按 1.3.1 田间试验方法进行最终残留试验, 残留试验结果来看: 30%氟菌唑可湿性粉剂按 333.3、3333.0、5333.3 mg/kg 进行不同区域不同剂量喷雾处理, 施药 1 次, 进行消解动态试验, 按残留量计算公式(1)计算, 氟菌唑及其代谢物在葡

萄样品中的降解动力学方程拟合结果见表 3。由此可见, 氟菌唑及其代谢物在葡萄样品中的消解均符合一级动力学特征^[29-30]。在 3 个试验小区的降解试验中, 葡萄中氟菌唑及其代谢物的半衰期按公式(2)计算结果见表 3, 葡萄中氟菌唑及其代谢物样品总离子流图见图 3, 色谱图见图 4。

表 3 氟菌唑及其代谢物在葡萄中的消解动力学参数
Table 3 Degradation kinetics parameters of fluconazole and its metabolites in *Vitis vinifera*

项目	区域	编号	动力学方程	相关系数(r)	半衰期/d
氟菌唑	一区	1#树	$Y=5.9055e-0.744X$	0.8992	1.14
		2#树	$Y=6.8557e-0.769X$	0.9150	1.14
		3#树	$Y=6.1514e-0.752X$	0.9053	1.14
	二区	1#树	$Y=69.41e-0.769X$	0.9815	1.17
		2#树	$Y=72.696e-0.757X$	0.9829	1.18
		3#树	$Y=72.831e-0.767X$	0.9803	1.18
	三区	1#树	$Y=268.8e-0.882X$	0.9637	1.24
		2#树	$Y=275.06e-0.886X$	0.9674	1.23
		3#树	$Y=277.54e-0.881X$	0.9643	1.22
氟菌唑代谢物	一区	1#树	$Y=0.0344e-0.026X$	0.6534	2.86
		2#树	$Y=0.0411e-0.031X$	0.8267	2.69
		3#树	$Y=0.0377e-0.026X$	0.8149	2.87
	二区	1#树	$Y=0.1467e-0.073X$	0.7755	2.07
		2#树	$Y=0.1481e-0.118X$	0.8482	1.87
		3#树	$Y=0.1614e-0.092X$	0.7607	1.94
	三区	1#树	$Y=0.1971e-0.072X$	0.7388	2.32
		2#树	$Y=0.2139e-0.071X$	0.7820	2.34
		3#树	$Y=0.2069e-0.077X$	0.7877	2.31

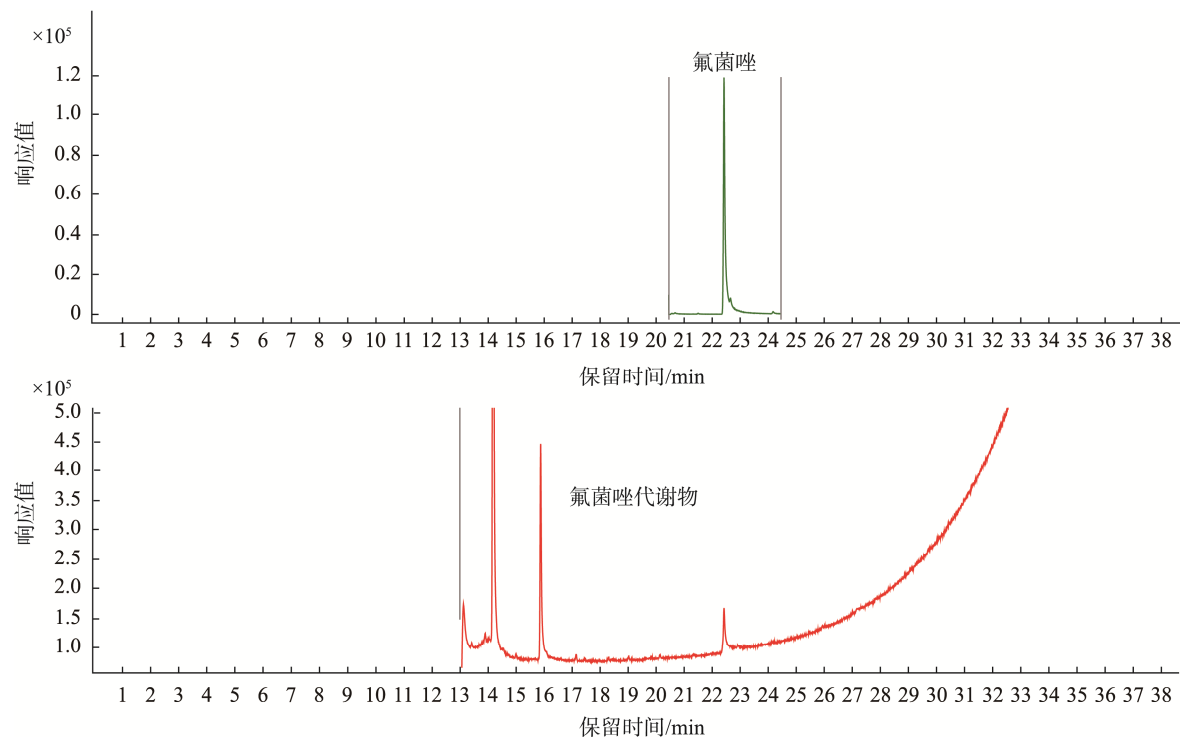


图3 葡萄中氟菌唑及代谢物总离子流图
Fig.3 Total ion current diagrams of triflumizole and its metabolites in *Vitis vinifera*

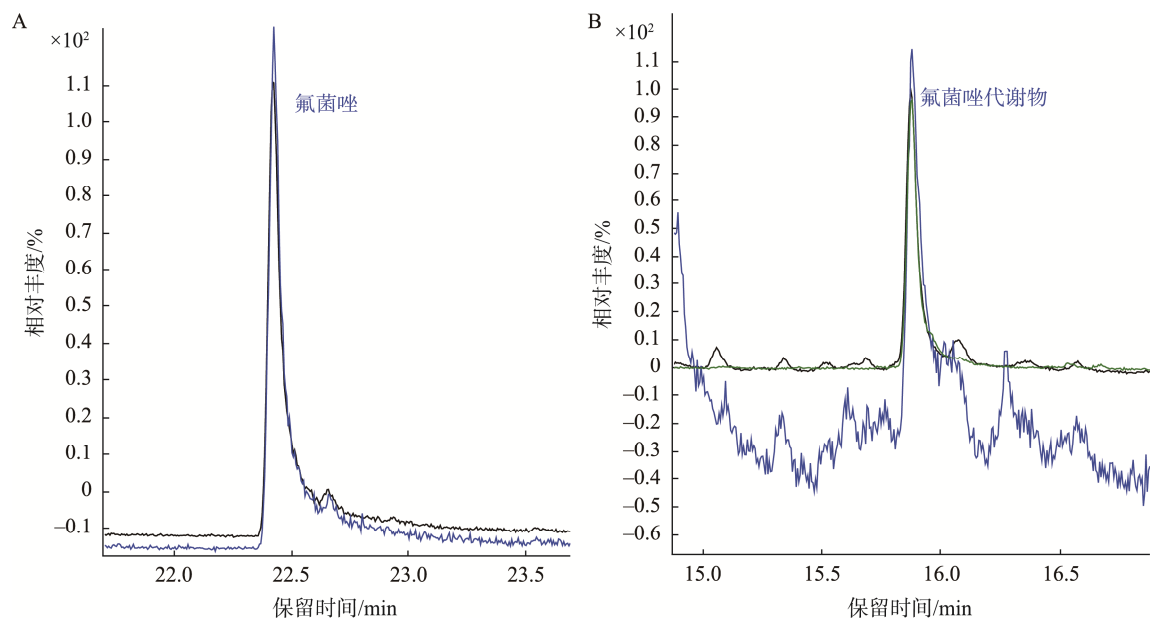


图4 葡萄中氟菌唑及代谢物色谱图
Fig.4 Chromatogram of fluconazole and metabolites in *Vitis vinifera*

2.4 氟菌唑及其代谢物在葡萄样品中的最终残留

氟菌唑在葡萄中的原始沉积量为 5~62 mg/kg, 消解很快, 半衰期为 1.1~1.2 d, 分解掉 90%所需 8 d 时间, 属于消解较快的农药。代谢物在葡萄中的残留量呈现先小, 再转化积累, 最后再消解的过程, 消解的速度也很快。氟菌唑代谢物原始沉积量为 0.03~0.18 mg/kg, 半衰期为 1.9~2.9 d, 残留

量 0.01~0.10 mg/kg。氟菌唑和代谢物的残留量以折算为氟菌唑总量来计算(氟菌唑及其代谢物残留总量=氟菌唑残留量+代谢物残留量×1.17), 具体结果见图 5。根据 GB 2763—2021 规定, 葡萄中氟菌唑及其代谢物的 MRL 为 1 mg/kg, 不论以低剂量 333.3 mg/kg, 还是高剂量 5333.3 mg/kg, 氟菌唑及其代谢物在葡萄样品中最终残留量均低于 0.3 mg/kg, 符合要求。

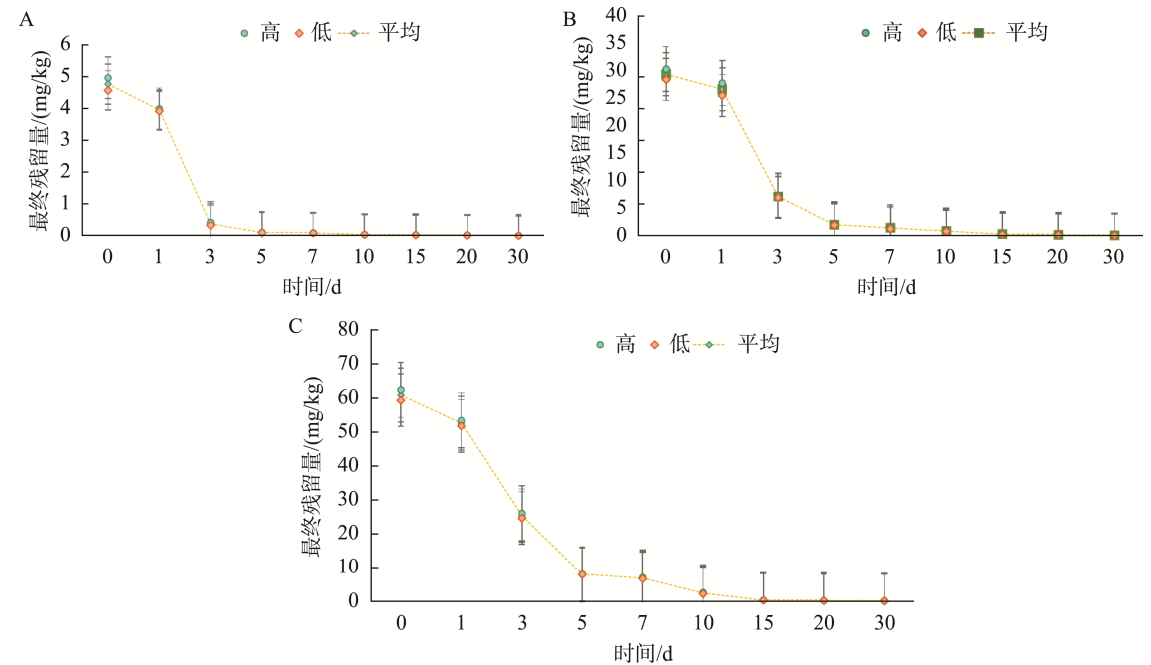


图5 一区(A)、二区(B)、三区(C)最终残留量趋势(n=3)
Fig.5 Trend of final residual levels in zone 1 (A), zone 2 (B) and zone 3 (C) (n=3)

2.5 膳食风险评估

2.5.1 我国居民膳食风险评估

我国在 GB 2763—2021 中制定氟菌唑及其代谢物的每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)值为 0.04 mg/kg bw。不论以低剂量还是高剂量,施药后 7、15 和 30 d 时计算 NEDI 值,结果如表 4 所示,葡萄中氟菌唑及其代谢物残留量对我国一般人群的 RQ 分别为:0.29960%、0.06494%、0.01887%,均远低于 100%。结果表明:葡萄中氟菌唑及其代谢物的残留量对在一般人群中的膳食风险较小,可接受。

由于我国 GB 2763—2021 标准中氟菌唑及其代谢物在制定茺荑(30 mg/kg)和啤酒花(30 mg/kg)上的 MRL 值均较高,葡萄与这些食物共同食用时可能存在长期的膳食摄入风险,值得关注^[10]。

表 4 葡萄中氟菌唑及其代谢物膳食摄入量和 RQ
Table 4 Chronic dietary intake and RQ of fluconazole and its metabolites in *Vitis vinifera*

采收时间/d	STMR/(mg/kg)	NEDI/(μg/kg bw)	RQ/%
7	1.35100	7.5490	0.29960
15	0.29290	1.6370	0.06494
30	0.08512	0.4756	0.01887

2.5.2 不同年龄段人群膳食风险评估

不同年龄段群体膳食消费量差别较大,膳食摄入风险商有明显差异。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^[31]。1~6 儿童的人均体质量为 16.1 kg^[32]。依据体质量和膳食量计算不同人群膳食摄入风险概率,结果表明:7 d 的膳食风险率远大于 100%,不在可接受范围内^[33],15 d 以后膳食风险率低于 100%,在可接受范围内。由于儿童人均体重偏低,导致 1~6 岁儿童膳食摄入风险高于一般人群,因此儿童避免摄入过于单一的食物,需要均衡膳食。具体结果见表 5。

表 5 不同采收时间的风险概率
Table 5 Risk probability of different harvesting times

人群	体质量/kg	膳食量/g	采收时间/d	风险概率/%
1~6 岁儿童	16.1	365.90	7	1174.00
			15	54.75
			30	16.33
一般人群	63.0	569.98	7	467.20
			15	22.79
			30	6.50

3 结 论

本研究建立了 GC-MS/MS 测定葡萄样品中氟菌唑及其代谢物的分析方法,该方法的线性关系、准确度、灵敏度和精密度均满足 NY/T 788—2018 对农药残留分析的要求。葡萄样品中氟菌唑及其代谢物残留消解动态试验结果显示:氟菌唑及其代谢物在葡萄样品中的消解均符合一级动力学特征,消解半衰期为 1.1~2.9 d,半衰期均比较短,属于易降解农药($T_{1/2}<30$ d)^[30]。依据 GB 2763—2021 标准规定临时 MRL 值 1.0 mg/kg,氟菌唑及其代谢物在葡萄样品中最终残留量均低于 0.3 mg/kg。膳食风险评估结果显示葡萄样品中氟菌唑及其代谢物在 15 d 后风险概率小于 100%,在可接受范围内。

参考文献

[1] 毕思远, 曹涛, 朱志强, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定葡萄等浆果中 7 种酰胺类杀菌剂残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2020, 56: 955-959.

BI SY, CAO T, ZHU ZQ, *et al.* QuEChERS-GC-MS/MS determination of residual amount of 7 amide fungicides in berries [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2020, 56: 955-959.

[2] 张立, 李涛. 不同杀菌剂防治葡萄大褐斑病的抑菌试验[J]. 农业与技术, 2019, 39(20): 48-49.

ZHANG L, LI T. Antibacterial tests of different fungicides for the prevention and treatment of grape brown spot disease [J] Agric Technol, 2019, 39(20): 48-49.

[3] 刘吉祥. 葡萄褐斑病发生特点及综合防治技术[J]. 农业与技术, 2015, 35(6): 148.

LIU JX. The occurrence characteristics and comprehensive control techniques of grape brown spot disease [J] Agric Technol, 2015, 35(6): 148.

[4] 王小平. 葡萄主要病虫害的发生规律及防治措施[J]. 现代农业科技, 2019(20): 113-115.

WANG XP. The occurrence patterns and control measures of major grape diseases and pests [J]. Agric Technol, 2019(20): 113-115.

[5] 赵荣华, 白世践, 陈光, 等. 无核白葡萄果实腐烂病的发生规律与防治技术研究[J]. 干旱地区农业研究, 2019, 37(5): 1-5.

ZHAO RH, BAI SJ, CHEN G, *et al.* Study of occurrence regularity and control techniques of fruit rot on thompson seedless grapes [J]. Agric Res Arid Areas, 2019, 37(5): 1-5.

[6] 高琪, 李兴红, 刘梅. 我国葡萄园病害发生危害及防治用药情况调查[J]. 中国果树, 2021, 9: 103-108.

GAO Q, LI XH, LIU M. Investigation on the occurrence and harm of grape orchard diseases in China, as well as the use of prevention and control drugs [J]. China Fruit, 2021, 9: 103-108.

[7] 李红阳, 陈志谊, 周加春, 等. 设施栽培葡萄田间及保鲜期主要病害的发生与危害[J]. 现代农业科技, 2010(20): 187-189, 191.

LI HY, CHEN ZY, ZHOU JC, *et al.* Occurrence and harm of main diseases in the field and fresh-keeping period of protected grapes [J]. Mod

- Agric Sci Technol, 2010(20): 187–189, 191.
- [8] 杨璐嘉, 初炳瑶, 邓杰, 等. 宁夏葡萄霜霉病菌致病型鉴定及葡萄品种抗性评价[J]. 植物保护学报, 2020, 47(6): 1321–1332.
- YANG LJ, CHU BY, DENG J, *et al.* Pathotype identification of downy mildew pathogen *Plasmopora viticola* and evaluation of variety resistance in Ningxia [J]. Acta Phytophy Sin, 2020, 47(6): 1321–1332.
- [9] 余欢, 周思泓, 李洪艳, 等. 避雨栽培葡萄花序灰霉病抗性调查与评价[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2024(2): 22–27.
- YU H, ZHOU SH, LI HY, *et al.* Investigation and analysis on resistance to gray mold of grape inflorescences under rain-shelter cultivation [J]. Sino-Overseas Grapev Wine, 2024(2): 22–27.
- [10] 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 QY, *et al.* Residues and dietary risk assessment of fluopyram and pyraclostrobin in grape [J]. J Agro-Environ Sci, 2024, 43(1): 30–36.
- [11] 韩世磊, 郝明峰, 徐浩, 等. 氟菌唑代谢物 FM-6-1 的合成与表征[J]. 化学试剂, 2019, 41(8): 864–868.
- HAN SL, HAO MF, XH, *et al.* Synthesis and characterization of triflumizole metabolite FM-6-1 [J]. Chem Reag, 2019, 41(8): 864–868.
- [12] 许允成. 人参中代森锰锌和氟菌唑的残留降解动态研究[D]. 吉林: 吉林农业大学, 2012.
- XU YC. Studies on residue dynamics of mancozeb and triflumizole in *Panax* [D]. Jilin: Jilin Agricultural University, 2012.
- [13] 刘长令. 世界农药大全: 杀菌剂卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2022.
- LIU CL. World pesticide encyclopedia: Fungicides volume [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2022.
- [14] 张一宾. 新颖杀菌剂 cyflufenamid 及其与氟菌唑混剂(Pancho)的作用特性和使用方法[J]. 世界农药, 2004, 26(5): 48–49.
- ZHANG YB. Novel fungicides cyflufenamid and their action characteristics and usage methods with fluconazole mixtures [J]. World Pestic, 2004, 26(5): 48–49.
- [15] 谭成侠, 徐瑶, 曾仲武, 等. 杀菌剂氟菌唑的合成及表征[J]. 农药, 2008, 47(7): 497–499.
- TAN CX, XU Y, ZENG ZW, *et al.* Synthesis and characterization of fungicide triflumizole [J]. Agrochemicals, 2008, 47(7): 497–499.
- [16] 刘好玲, 高亚楠, 冯岗. 吡唑醚菌酯和氟菌唑对番茄灰霉病菌室内联合毒力测定[J]. 热带农业科学, 2015, 35(4): 51–54.
- LIU YL, GAO YN, FENG G. Co-Toxicity test of pyraclostrobin and triflumizole against botrytis cinerea [J]. Chin J Trop Agric, 2015, 35(4): 51–54.
- [17] 段建发, 林隆强, 陆奕娜. 气相色谱-质谱法测定番茄中氟菌唑残留[J]. 检验检疫学报, 2012, 6(22): 33–36.
- DUAN JF, LIN RQ, LU YN. Determination of residues of triflumizole in tomatoes [J]. J Inspect Quarant, 2012, 6(22): 33–36.
- [18] 郭延萍, 刘永玲. 气相色谱质谱法测定土壤中 5 种苯并咪唑类的残留[J]. 中国测试, 2021, 47(9): 82–86.
- GUO YP, LIU YL. Determination of five benzimidazole residues in soil by gas chromatography mass spectrometry [J]. China Measure Test, 2021, 47(9): 82–86.
- [19] HORVAT AJM, PETROVIC M, BABIC S, *et al.* Analysis, occurrence and fate of anthelmintics and their transformation products in the environment [J]. Trac-Trends Anal Chem, 2012, 31: 61–84.
- [20] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册(第三卷)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005.
- Institute for the Control of Agrochemicals. Handbook of practical testing methods for pesticide residues (volume 3) [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2005.
- [21] 王素琴, 于福利, 付萍萍. 氟菌唑及其代谢物在梨和土壤中的残留及安全使用评价[J]. 现代农药, 2014, 13(1): 46–49.
- WANG SQ, YU FL, FU PP. Residue and application safety assessment of triflumizole and its metabolite in pear and soil [J]. Mod Agrochem, 2014, 13(1): 46–49.
- [22] 孙蕊, 史娜, 刘慧君, 等. 苹果中阿维菌素的残留分析与消解动态研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(3): 1247–1253.
- SUN R, SHI N, LIU HJ, *et al.* Study on abamectin residue analysis and digestion dynamics in apples [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(3): 1247–1253.
- [23] 李春勇, 金静, 王霞, 等. 噁菌酯在洋葱中的残留量及消解动态分析[J]. 现代农药, 2021, 20(1): 38–41.
- LI CY, JIN J, WANG X, *et al.* Analysis on residues and dissipation dynamics of azoxystrobin in onion [J]. Mod Agrochem, 2021, 20(1): 38–41.
- [24] 刘恩. 豇豆中菊酯类农药残留降解动态研究[J]. 现代食品, 2021, 1(62): 213–215.
- LIU EN. Study on the degradation of pyrethroid pesticide residues in cowpea [J]. Mod Food, 2021, 1(62): 213–215.
- [25] 黄永凯, 董必章, 胡继业. 露地条件下高效氟氯菊酯和噁虫胺在甘蓝中的残留行为与膳食风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(2): 404–412.
- HUANG YK, DONG BZ, HU JY. Residues behavior and dietary risk assessment of beta-cyfluthrin and clothianidin in cabbage under open-field conditions [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(2): 404–412.
- [26] GUI T, JIA GF, XU J, *et al.* Determination of the residue dynamics and dietary risk of thiamethoxam and its metabolite clothianidin in citrus and soil by LC-MS/MS [J]. J Environ Sci Health, 2019, 54(4): 326–335.
- [27] 王俊晓, 安莉, 马欢, 等. 山药中噁唑膦和阿维菌素的残留检测及膳食风险评估[J]. 现代农药, 2023, 22(3): 73–77.
- WANG JX, AN L, MA H, *et al.* Residue detection and dietary risk assessment of fosthiazate and abamectin in Chinese yam [J]. Mod Agrochem, 2023, 22(3): 73–77.
- [28] 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.\(2002\).](https://apps.who.int/foscollab/Download/DownloadConso.(2002).)
- [29] 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.
- JIN SG. 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.
- [30] 刘畅, 高洁, 闫嘉琦, 等. 氟菌唑在刺五加和土壤中的残留量及安全使用评价[J]. 农药, 2015, 54(6): 428–430.
- LIU C, GAO J, YAN JQ, *et al.* Final residue and safety evaluation of triflumizole in acanthopanax and soil [J]. Agrochemicals, 2015, 54(6): 428–430.
- [31] 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_dataoverview.xlsx?sfvrsn=ec9f2eb1_7 \(2020\) \[2024-05-28\]](https://cdn.who.int/media/docs/default-source/food-safety/gems-food/iesti_calculation21_dataoverview.xlsx?sfvrsn=ec9f2eb1_7 (2020) [2024-05-28]).
- [32] 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.
- CHANG JL, WANG Y. Comprehensive report of nutrition and health status for China residents of 2010—2013 [M]. Beijing: Peking University Medical Press, 2016.
- [33] 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) [2024-05-28].

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介

张 霞, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全分析。
E-mail: 504839380@qq.com

邵 彪, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全分析。
E-mail: 175735364@qq.com