

氰霜唑及其代谢物 4-氯-5-(4-甲苯基)-1H-咪唑-2-腈在苦瓜中的残留消解动态及膳食安全性评价

叶 倩^{1,2,3}, 朱富伟^{1,2,3}, 王富华^{1,2,3}, 万 凯^{1,2,3*}

(1. 广东省农业科学院农产品公共监测中心, 广州 510640; 2. 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(广州), 广州 510640; 3. 农业农村部农产品质量安全检测与评价重点实验室, 广州 510640)

摘 要: **目的** 优化苦瓜中氰霜唑(cyazofamid)及其代谢物 4-氯-5-(4-甲苯基)-1H-咪唑-2-腈(4-chloro-5-(4-tolyl)-1h-imidazole-2-carbonitrile, CCIM)的 QuEChERS-液相色谱-串联质谱(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)分析方法, 并结合苦瓜的田间残留消解动态实验, 对膳食摄入风险进行评价。**方法** 采用含 1%乙酸的乙腈溶液提取苦瓜样品, LC-MS/MS 进行检测, 通过基质匹配标准溶液外标法定量。通过在黑龙江、河北、河南、重庆、浙江和广东 6 地进行了 100 g/L 氰霜唑悬浮剂在苦瓜上残留的田间实验, 研究氰霜唑在苦瓜中的消解动态, 对苦瓜中氰霜唑可能产生的膳食摄入风险安全进行评价。**结果** 氰霜唑在 0.005~1.0 mg/L、CCIM 在 0.001~1.0 mg/L 质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数均不小于 0.9987; 方法检出限为 0.364~0.654 µg/kg, 方法定量限为添加的最低浓度 0.010 mg/kg; 在 0.01、0.10、0.50 mg/kg 3 个浓度下, 苦瓜中氰霜唑及 CCIM 的回收率为 80.0%~100.0%, 相对标准偏差为 0.05%~12.1%。氰霜唑在苦瓜中消解符合一级反应动力学方程, 半衰期为 3.0~4.9 d, 属易降解农药; 使用 100 g/L 氰霜唑悬浮剂, 施药剂量 105-157.5 g a.i./hm², 分别施药 2、3 次, 苦瓜中氰霜唑总的最终残留量最大值为 6.54 mg/kg; 膳食摄入风险评估结果表明: 氰霜唑的风险概率为每人每日摄入总量的 1.0%。**结论** 在苦瓜生长期按照推荐剂量合理使用氰霜唑对消费者的膳食健康风险极低, 对消费者健康是安全的。

关键词: 氰霜唑; 4-氯-5-(4-甲苯基)-1H-咪唑-2-腈; 代谢物; 苦瓜; 残留; 风险评估

Residual degradation dynamics and dietary safety assessment of cyazofamid and its metabolite(4-chloro-5-(4-tolyl)-1 H-imidazole-2-carbonitrile in balsam pear

YE Qian^{1,2,3}, ZHU Fu-Wei^{1,2,3}, WANG Fu-Hua^{1,2,3}, WAN Kai^{1,2,3*}

(1. Public Monitoring Center for Agro-Product, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment of Agro-Product (Guangzhou), Ministry of Agriculture and Rural, Guangzhou 510640, China; 3. Key Laboratory of Testing and Evaluation for Agro-Product Safety and Quality, Ministry of Agriculture and Rural, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: Objective To optimize the QuEChERS liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1605602)、广东省农业科学院院长基金项目(201804)

Fund: Supported by National Key R&D Program of China(2019YFC1605602), and the President Foundation of Guangdong Academy of Agricultural Sciences (201804)

***通讯作者:** 万凯, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全研究。E-mail: 149431103@qq.com

***Corresponding author:** WAN Kai, Associate Professor, Public Monitoring Center for Agro-Product, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China. E-mail: 149431103@qq.com

MS/MS) method for the determination of cyazofamid and its metabolite 4-chloro-5-(4-tolyl)-1H-imidazole-2-carbonitrile (CCIM), and to evaluate the risk of dietary intake based on the field residue digestion dynamic experiment of balsam pear. **Methods** Balsam pear samples were extracted with acetonitrile solution containing 1% acetic acid, detected by LC-MS/MS, and quantified by matrix matching standard solution external standard method. Field experiments were conducted in Heilongjiang, Hebei, Henan, Chongqing, Zhejiang and Guangdong provinces to study the degradation dynamics of fenoxazole in balsam pear, and to evaluate the potential dietary intake risk and safety of fenoxazole in balsam pear. **Results** The linear range of fenoxazole was 0.005–1.0 mg/L, CCIM was 0.001–1.0 mg/L, the correlation coefficients was greater than 0.9987, the limit of detection was 0.364–0.654 $\mu\text{g/kg}$, the limit of quantitation was 0.010 mg/kg. The recoveries of fenoxazole and CCIM in balsam pear were 80.0%–100.0% and the relative standard deviations were 0.05%–12.1% at 3 concentration levels of 0.01, 0.10 and 0.50 mg/kg. The degradation of fenoxazole in balsam pear accorded with the first-order reaction kinetic equation, and the half-life was 3.0–4.9 d, which was a kind of easily degradable pesticide. The maximum final residue of fenoxazole in balsam pear was 6.54 mg/kg when 100 g/L fenoxazole suspending agent was applied at the dosage of 105–157.5 g a.i./hm² respectively for 2 and 3 times. The results of dietary intake risk assessment showed that the risk probability of fenoxazole was 1.0% of the total daily intake per person. **Conclusion** The reasonable use of fenoxazole at the recommended dose during the growth of balsam pear has very low dietary health risk and is safe for consumers.

KEY WORDS: cyazofamid; 4-chloro-5-(4-tolyl)-1H-imidazole-2-carbonitrile; metabolite; balsam pear; residues; risk assessment

1 引言

氰霜唑 (cyazofamid) 是日本石原株式会社研制、巴斯夫股份公司共同开发、对卵菌门细菌具有高度活性的新型苯基咪唑类杀菌剂。其属环保型低毒杀菌剂, 对生态环境安全, 对人畜的毒性为微毒, 对鱼毒性为最为安全类, 对蜜蜂、圆花蜂等访花昆虫, 以及捕食性螨等天敌安全, 适合于病虫害综合防治^[1]。目前, 我国在大白菜、番茄、黄瓜、荔枝、马铃薯、葡萄、西瓜中对氰霜唑进行了登记, 广泛用于防治霜霉病、疫霉病、晚疫病和疫病等病害^[2]。氰霜唑在蔬菜类作物上使用后会迅速分解, 分解产物为 4-氯-5-(4-甲基)-1H-咪唑-2-腈 (4-chloro-5-(4-tolyl)-1H-imidazole-2-carbonitrile, CCIM)、4-氯-5-(4-甲基)-1H-咪唑-2-甲酰胺、4-氯-5-(4-甲基)-1H-咪唑-2-羧酸等多个代谢产物, 而 CCIM 作为氰霜唑在植物体内的主要降解产物, 较母体氰霜唑更易被吸收, 同时与氰霜唑相比具有更高的毒性^[3–6]。

随着人们对食品安全意识的日益提高, 消费者对蔬菜中农药残留关注的同时, 对农药代谢物的关注程度也越来越高。目前有关于氰霜唑在黄瓜、马铃薯以及土壤中的液相色谱残留测定报道^[7,8], 但是并没有对代谢物进行检测。张翠芳等^[9]、朱光艳等^[10]采用液相色谱-串联质谱 (liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS) 分析方法对葡萄、黄瓜及土壤中氰霜唑及其代谢物 CCIM 的

残留及其消解规律进行了初步的研究。本研究在已有的研究基础上, 简化样品前处理过程, 采用 QuEChERS-相色谱-串联质谱法优化了苦瓜中氰霜唑及其代谢物 CCIM 的残留分析方法, 开展氰霜唑在苦瓜上的残留消解动态研究, 以期为氰霜唑的安全使用及限量制定提供数据支撑。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

8050 液相色谱-串联质谱仪 (液相色谱配 LC-30AD 泵, 质谱配电喷雾离子源, 日本岛津公司); Mul tiReax 振荡器 (德国 Heidolph 公司); TDL-40B 高速离心机 (上海安亭科学仪器厂); Milli Q 超纯水系统 (美国 Millipore 公司)。

乙腈、甲醇 (色谱纯, 德国默克公司); 甲酸铵 (色谱纯, 美国西格玛公司); C₁₈、石墨化碳黑 (graphitized carbon black, GCB)、Florisil 净化剂、N-丙基乙二胺 (primary secondary amine, PSA) 净化剂 (美国安捷伦公司); 氯化钠、无水硫酸镁 (分析纯, 广州化学试剂厂); 尼龙 66 有机滤膜 (天津津腾实验设备有限公司); 氰霜唑 (1000 mg/L)、CCIM 标准品 (纯度 $\geq 99.5\%$) (天津农业农村部环境质量监督检验测试中心)。

2.2 田间实验

田间实验于 2018 年分别在黑龙江省哈尔滨市、河北省定州市、河南省新乡市、重庆市、浙江省宁波市和广东省东莞市进行。按照《农作物中农药残留试验准则》^[11]和

《农药登记残留田间试验标准操作规程》^[12], 以 100 g/L 氰霜唑悬浮剂为供试农药, 在苦瓜生长到成熟个体一半大小时喷雾施药。设空白对照区、高剂量处理区、低剂量处理区和消解动态实验区。

2.2.1 消解动态实验

以 1 次施药多次取样方法进行。试验地点为广东省东莞市、黑龙江省哈尔滨市。施药剂量为氰霜唑 157.5 g a.i./hm² (推荐剂量的 1.5 倍)兑水一次性喷雾处理, 用水量为 50 L/hm²。每小区面积 50 m², 3 次重复处理。处理间设保护隔离区, 另设清水空白对照。分别于施药后 2 h 及 1、3、5、7、10、14、21 d 采集苦瓜样品。

2.2.2 最终残留实验

实验设低剂量和高剂量实验区。实验地点为黑龙江省哈尔滨市、河北省定州市、河南省新乡市、重庆市、浙江省宁波市和广东省东莞市。低剂量为 105 g a.i./hm², 高剂量为 157.5 g a.i./hm², 分别施药 2、3 次, 施药间隔期 7 d。每个处理重复 3 次, 每个小区面积 50 m²。另设清水空白对照, 处理间设保护带。分别于施药 2 h 及 5、7、10 d 采

集苦瓜样品。

2.3 样品前处理

苦瓜样品匀浆后, 冷冻保存备用。
称取 10.00 g 样品, 加入 10.00 mL 酸化乙腈(乙酸:乙腈=1:99, V/V), 涡旋提取 5 min, 加入 1.00 g 氯化钠、4.00 g 无水硫酸镁, 涡旋 2 min, 3800 r/min 离心 5 min, 取 2 mL 上清液过 0.22 μm 有机滤膜, 待测。

2.4 仪器条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODSIII C₁₈ 柱 (2.0 mm×150 mm, 1.6 μm); 柱温: 40 °C; 流动相: 0.1%甲酸水溶液 A: 乙腈 B; 洗脱梯度: 0 ~ 0.5 min, 20%B; 0.5 ~ 4 min, 20%~95%B; 4 ~ 6 min, 95%B; 6.1 ~ 8.0 min, 20%B; 流速: 0.4 mL/min;进样量: 5 μL。采用 ESI 源正离子多反应监测 (multiple reaction monitoring, MRM)检测。雾化气流速:3 L/min; 加热气、干燥气流速: 10 L/min; 离子源接口、脱溶剂、加热块温度分别为: 300、250 和 400 °C。氰霜唑及代谢物 CCIM 质谱参数见表 1。

表 1 氰霜唑及 CCIM 质谱参数
Table 1 The MS parameters of cyazofamid and CCIM

名称	保留时间/min	定性离子对(m/z)	定量离子对(m/z)	滞留时间/s	Q1/V	碰撞能量/eV	Q3/V
CCIM	3.64	218.1/183.2	218.1/183.2	100	-20	-25	-15
		218.1/139.2		100	-20	-22	-20
氰霜唑 (cyazofamid)	3.98	325.0/108.1	325.0/108.1	100	-22	-14	-21
		325.1/261.1		100	-22	-11	-10

2.5 膳食风险评估

膳食摄入评估是居民因膳食摄入而产生的农药残留对人体健康所造成的风险进行的定量评价^[13]。本研究中氰霜唑和 CCIM 在苦瓜中的膳食风险评估, 是根据《食品中农药残留风险评估指南》和《食品中农药最大残留限量制定指南》所进行的长期膳食摄入, 即国家估算每日摄入量 (national estimated daily intake, NEDI), 与每日摄入总量 (acceptable daily intake, ADI×bw)进行比较, 计算风险熵 (risk quotient, RQ)^[14]。

根据农药残留联席会议 (Joint Meeting on Pesticide Residues, JMPR)(2015)氰霜唑的风险评估残留定义^[5], 氰霜唑的最终残留值算法为: 氰霜唑=氰霜唑的实测值+1.49×CCIM 的实测值。氰霜唑的膳食摄入风险概率由下列公式计算得出^[15]:

$$NEDI=(\sum(STMR_i \times F_i))/bw \quad (1)$$

$$RQ=(NEDI/ADI) \times 100\% \quad (2)$$

公式(1)和(2)中, NEDI: 农药的国家估计每日摄入量, mg/kg bw; STMR_i: 农药在某一食品中的规范残留实验中值, mg/kg^[16]; F_i: 一般人群对某一食物摄入量, kg; bw: 人

群体重, kg; ADI: 日允许摄入量, mg/kg bw, 采用我国食品中农药最大残留限量 GB 2763-2019《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》^[17]中所规定的氰霜唑的 ADI 为 0.2 mg/kg bw。RQ: 农药的风险熵。

RQ 是评估化学组分对人类健康产生有害影响的潜在风险性及其可接受程度。当 RQ<100% 时, 表示风险是可以接受的, 数值越小, 风险越小; 当 RQ>100%时, 表示存在对人类的负面影响, 数值越大, 风险越大^[17-20]。

3 结果与分析

3.1 线性方程、相关系数、检出限与定量下限

用苦瓜空白基质将氰霜唑配制 0.005、0.010、0.050、0.100、0.500、1.0 mg/L 质量浓度的基质标准溶液; 将 CCIM 配制 0.001、0.005、0.010、0.050、0.100、0.500、1.0 mg/L 质量浓度的基质标准溶液。以目标物质量浓度为横坐标(X), 定量离子对响应为纵坐标(Y)分别得到氰霜唑和 CCIM 线性方程。结果表明(表 2), 氰霜唑和 CCIM 分别在 0.005~1.0 mg/L、0.001~1.0 mg/L 范围内线性关系良好,

相关系数大于 0.9987。以 3 倍信噪比(S/N=3)计算方法的检出限(limit of detection, LOD)为 0.364~0.654 μg/kg, 以最低添加浓度 0.010 mg/kg 为方法定量限(limit of quantitation, LOQ)。方法的灵敏度可满足农药残留检测的要求^[11]。

表 2 氰霜唑、CCIM 在苦瓜中的标准方程、相关系数和检出限 Table 2 Standard regression equations, correlation coefficients (r ²) and LODs of cyazofamid and CCIM in balsam pear			
分析物	线性方程	相关系数 r ²	检出限/(μg/kg)
氰霜唑 (cyazofamid)	Y = 481584X-3064	0.9987	0.654
CCIM	Y=2583984X -7742	0.9991	0.364

3.2 回收率与精密度

用空白苦瓜基质分别添加 0.01、0.10、0.50 mg/kg 3 个浓度的氰霜唑和 CCIM 以测定方法的正确度和精密度, 结果见表 3。经基质匹配标准溶液校正后, 氰霜唑在苦瓜中的回收率为 80.0%~94.4%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.9%~12.1%; CCIM 的回收率为 94.2%~100.0%, RSD 为 0.05%~3.8%。结果表明该方法具有良好的正确度和精密度, 满足苦瓜中氰霜唑及其代谢物 CCIM 的残留分析要求^[11]。

表 3 氰霜唑、CCIM 的回收率及相对标准偏差(n=5) Table 3 Recoveries and RSDs of cyazofamid and CCIM obtained from balsam pear (n=5)			
分析物	添加浓度/(mg/kg)	回收率/%	相对标准偏差/%
氰霜唑 (cyazofamid)	0.010	80.0	12.1
	0.10	91.5	0.9
	0.50	94.4	9.2
CCIM	0.010	100.0	0.05
	0.10	99.7	3.8
	0.50	94.2	1.4

3.3 氰霜唑在苦瓜中的消解动态

氰霜唑在苦瓜中的消解动态符合一级反应动力学方程, 黑龙江省原始沉积量为 1.39 mg/kg, 半衰期为 4.9 d; 广东省原始沉积量为 1.46 mg/kg, 半衰期 3.0 d; 施药后 10 d, 两地消解率均达 91%以上(图 1)。从结果中可以看出, 2 地的原始沉积量相差较小, 半衰期广东省略快于黑龙江省, 可能与当地的气温、湿度及风速等自然环境因素有一定关系。氰霜唑在苦瓜上的半衰期, 与其在黄瓜中的半衰

期相近^[9], 快于氰霜唑在葡萄中的半衰期^[10],且氰霜唑属于易降解的农药。

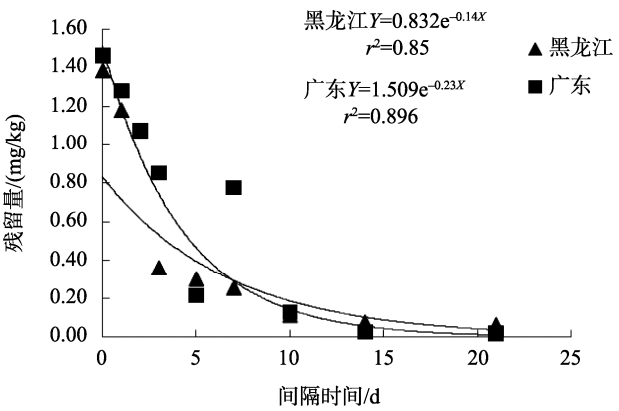


图 1 氰霜唑在苦瓜上的残留归趋
Fig.1 Fate of cyazofamid in balsam pear

3.4 氰霜唑及其代谢物 CCIM 在苦瓜中的最终残留量

按低剂量 (105 g a.i./hm²)和高剂量(157.5 g a.i./hm²)分别施药 2、3 次, 施药间隔期为 7 d。施药 2 h、5 d、7 d、10 d 后黑龙江、河北、河南、重庆、浙江和广东 6 地苦瓜样品中氰霜唑的最终残留量最大为 6.54 mg/kg, CCIM 的最终残留量均小于 0.01 mg/kg。氰霜唑总的最终残留最大值为 6.54 mg/kg。7 d 残留中值为 0.16 mg/kg。

3.5 苦瓜中氰霜唑及其代谢物 CCIM 的膳食摄入风险

氰霜唑在苦瓜上施用后对人类存在的膳食摄入风险通过 RQ 值进行评估^[16,17], 采用氰霜唑总的最终残留量进行。中国居民的饮食结构、相关各国和组织的最大残留限量(maximum residue limit, MRLs)值等信息见表 4。MRLs 值的选择标准为: 优先采用中国^[17], 然后是国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)^[21]、美国^[22]、澳大利亚^[23]、韩国^[24]和欧盟^[25], 最后是日本^[26], 并且数值的选用遵循风险最大化的原则, 其中 CAC 未制定氰霜唑的 MRLs 值。

氰霜唑及其代谢物 CCIM 的膳食摄入风险评估结果见表 5。结果表明, 氰霜唑及其代谢物 CCIM 总的风险概率为每人每日摄入总量的 1.0%, 低于 100%。说明采用 100 g/L 氰霜唑悬浮剂按照推荐剂量在苦瓜上施用, 其在苦瓜中的残留量对消费者产生的膳食摄入风险极低。因此, 按照推荐剂量施用此农药对人体健康是安全的。

表 4 各国及组织规定的氰霜唑在不同作物中的最大残留限量值
Table 4 The MRLs of cyazofamid registered by different countries and organizations

登记作物	食物归类	MRLs/(mg/kg)						
		中国	CAC	美国	澳大利亚	韩国	欧盟	日本
大白菜	浅色蔬菜					2.0		2.0
番茄	深色蔬菜					0.5	0.6	2.0
黄瓜	浅色蔬菜	0.5		0.1(葫芦类蔬菜)		0.5		0.7
苦瓜	浅色蔬菜			0.1(葫芦类蔬菜)				
马铃薯	薯类	0.02			0.01	0.1	0.01	0.05
葡萄	水果	1		1.5		2.0	0.9	10.0
荔枝	水果	0.02					0.01	
西瓜	水果	0.5				1.0		0.05

注: 下划线数据用于计算 NEDI。

表 5 氰霜唑的膳食摄入风险评估结果
Table 5 The dietary intake risk probability of cyazofamid

登记作物	食物种类	膳食量/kg	参考限量	限量来源	NEDI/mg	日允许摄入量/mg	风险概率/%
马铃薯	薯类	0.0495	0.02	中国	0.00099		
番茄	深色蔬菜	0.0915	0.5	韩国	0.04575		
苦瓜	浅色蔬菜	0.1837	0.20	残留中值	0.03674		
葡萄	水果	0.0457	1	中国	0.0457		
	合计				0.1292	12.60	1.0

4 结 论

本研究在氰霜唑已有研究的基础上, 优化了苦瓜中氰霜唑及其代谢物 CCIM 的 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱检测方法, 同时在黑龙江、河北、河南、重庆、浙江和广东 6 个地方的田间实验表明, 氰霜唑属易降解农药, 半衰期为 3.0~4.9 d, 所得田间试验数据与已有研究结果相近^[9]。通过长期膳食摄入风险评估结果显示, 按照推荐剂量在苦瓜生产过程中施用氰霜唑对消费者的膳食健康风险极低, 对消费者是安全的。

参考文献

[1] Ohshima T, Komyoji T, Mitani S, *et al.* Development of a novel fungicide, cyazofamid [J]. J Pestic Sci, 2004, 29(2): 136–138.
[2] 中国农药信息网 [EB/OL]. [2019-10-20]. <http://www.chinapesticide.org.cn/yxcftozwf.jhtml>.
China Pesticide Information Network [EB/OL]. [2019-10-20]. <http://www.chinapesticide.org.cn/yxcftozwf.jhtml>.
[3] Pesticides Experts Committee. Evaluation report cyazofamid [EB/OL]. (2004-09-25) [2019-05-12]. <http://www.fsc.jp/english/evaluationreports/>

pesticide/cyazofamid_fullreport.
[4] European Food Safety Authority. Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance cyazofamid [EB/OL]. (2016-06-15). [2017-12-10]. <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4503>.
[5] Food and Agriculture Organization of United Nation. Pesticide residues in food. Geneva: World Health Organization [EB/OL]. (2015-10-23)[2018-12-20]. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agp_home/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation_2015/CYAZO_FAMID_281_.pdf.
[6] US Environmental Protection Agency. Pesticide fact sheet for cyazofamid [EB/OL]. (2004-09-04)[2018-12-20]. http://www.epa.gov/pesticides/cchem-search/reg_actions/registration/fs_PC-085651_01.
[7] 黄雅丽, 吴慧明, 毛黎娟, 等. 高效液相色谱法测定黄瓜和土壤中的氰霜唑残留[J]. 浙江农业学报, 2005, 17(1): 19–22.
Huang YL, Wu HM, Mao LJ, *et al.* Determination of cyazofamid residues in cucumber and soil by high effective liquid phase chromatography [J]. Acta Agric Zhejiang, 2005, 17(1): 19–22.
[8] 赵瑞, 李二虎, 张武, 等. 高效液相色谱法测定马铃薯和土壤中的氰霜唑残留[J]. 农药科学与管理, 2014, 35(7): 28–31.
Zhao R, Li EH, Zhang W, *et al.* Determination of cyazofamid residues in potato and soil by high performance liquid chromatography [J]. Pestic Sci Admin, 2014, 35(7): 28–31.
[9] 张翠芳, 陈兆杰, 宋世明, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱

- 分析氟霜唑及代谢物 CCIM 在黄瓜和土壤中的残留[J]. 农药学报, 2018, 20(2): 204–210.
- Zhang CF, Chen ZJ, Song SM, *et al.* Determination of cyazofamid and its metabolite CCIM residue in cucumber and soil with a modified QuEChERS method by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2018, 20(2): 204–210.
- [10] 朱光艳, 郑尊涛, 简秋, 等. 氟霜唑及其代谢物在葡萄和土壤中的残留规律[J]. 农药, 2015, 54(6): 438–441.
- Zhu GY, Zheng ZT, Jian Q, *et al.* Residue dynamics of cyazofamid and its metabolite in grape and soil [J]. *Agrochemicals*, 2015, 54(6): 438–441.
- [11] NY/T 788-2018 农作物中农药残留试验准则[S].
- NY/T 788-2018 Guideline on pesticide residue trials on crops [S].
- [12] 农业部农药检定所. 农药登记残留田间试验标准操作规程[M]. 北京: 中国标准出版社.
- Institute for the Control of Agrochemicals. Standard operating procedures on pesticide registration residue field trial [M]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [13] 食品中农药残留风险评估指南[Z]. 北京. 2015–10–08.
- Guide for risk assessment of pesticide residues in food [Z]. 2015–10–08.
- [14] 中华人民共和国农业农村部. 中华人民共和国农业部公告第 2308 号 [EB/OL]. [2015-10-08]. http://www.moa.gov.cn/govpublic/zzygls/201510/t20151012_4860918.htm.
- Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. Public announcement No. 2308 of Ministry of Agriculture of the People's Republic of China [EB/OL]. [2015-10-08]. http://www.moa.gov.cn/govpublic/zzygls/201510/t20151012_4860918.htm.
- [15] 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所. 农产品质量安全风险评估: 原理、方法和应用[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agroproducts Chinese Academy of Agricultural Science. Risk assessment for quality and safety of agro-foods: principles, methodologies and applications [M]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [16] 钱传范, 刘丰茂, 潘灿平. 农药残留分析原理与方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- Qian CF, Liu FM, Pan CP. Principle and method of pesticide residue analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [17] GB 2763-2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
- GB 2763-2019 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [18] 叶倩, 黄健祥, 邓义才, 等. 广州地区芥蓝、菜心和普通白菜中丙环唑和矮壮素残留及膳食暴露风险[J]. 热带作物学报, 2017, 38(4): 752–757.
- Ye Q, Huang JX, Deng YC, *et al.* Residue and dietary exposure risk assessment of propiconazole and chlormequat in Chinese kale, flowering Chinese cabbage and pak-choi in Guangzhou [J]. *Chin J Trop Crop*, 2017, 38(4): 752–757.
- [19] 简秋, 单炜力, 段丽芳, 等. 我国农产品及食品中农药最大残留限量制定指导原则[J]. 农药科学与管理, 2012, 33(6): 24–27.
- Jian Q, Shan WL, Duan LF, *et al.* Guiding principles for the formulation of maximum residue limits of pesticides in agricultural products and food in China [J]. *Pestic Sci Admin*, 2012, 33(6): 24–27.
- [20] 张志恒, 李红叶, 吴珉, 等. 百菌清、腈菌唑和吡唑醚菌酯在草莓中的残留及其风险评估[J]. 农药学报, 2009, 11(4): 449–455.
- Zhang ZH, Li HY, Wu M, *et al.* Residue and risk assessment of chlorothalnil, myclobutanil and pyraclostrobin in greenhouse strawberry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2009, 11(4): 449–455.
- [21] Codex Alimentarius Commission. International food standards [EB/OL]. (2016-01-06) [2018-11-03]. <http://www.fao.org/fao-whocodexalimentarius/standards/en/>.
- [22] Electronic code of federal regulations. §180.596 Fosthiazate; tolerances for residues [EB/OL]. [2018-08-07] https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=668ec05c5f6afda81ad3ceb061134ec6&mct=true&node=40.26.180_1596&rgndiv=8.
- [23] Federal Register of Legislative Instruments F2016C00057 Standard 1.4.2 [S].
- [24] Korea: Ministry of Food and Drug Safety. Pesticide MRLs in food [S].
- [25] European Commission. EU-Pesticides database [EB/OL]. [2018-08-08]. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pestici-de-residue.Current.MRL&language=EN>.
- [26] The Japan Food Chemical Research Foundation. Maximum residue limits (MRLs) list of agricultural chemicals in foods [EB/OL]. [2018-08-07] <http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html>.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介

叶倩, 硕士, 高级实验师, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: yeqian.liao@foxmail.com

万凯, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全研究。

E-mail: 149431103@qq.com