

◆ 残留与环境 ◆

# QuEChERS-UPLC-MS/MS法分析氟唑菌酰羟胺在苹果果实中的残留消解动态

巩润梓<sup>1</sup>, 王作泱<sup>2</sup>, 任维超<sup>1</sup>, 张清明<sup>1</sup>, 李平亮<sup>1\*</sup>

(1. 青岛农业大学植物医学学院 山东青岛 266109 2. 青岛市即墨区农业农村局 山东青岛 266200)

**摘要:** 建立了一种苹果果实中氟唑菌酰羟胺残留的超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)分析方法。通过优化的QuEChERS前处理方法,在正离子电离模式(ESI<sup>+</sup>)下,可实现对苹果果实样品中氟唑菌酰羟胺的快速分离与准确定量检测。在0.002~5.0 mg/L质量浓度范围内,方法的线性、精度和重复性较好,定量限为0.008 mg/kg,添加回收率为77.0%~94.2%。采用该方法研究了氟唑菌酰羟胺在苹果果实中的残留消解动态,结果显示其消解动态符合一级动力学模型,1倍和1.5倍推荐施药剂量下,氟唑菌酰羟胺消解动力学方程分别为 $C_t=1.127 \times e^{-0.2186t}$ 和 $C_t=1.254 \times e^{-0.2079t}$ ,半衰期分别为3.170 d和3.333 d。本研究所得结果为氟唑菌酰羟胺在苹果树上的应用及其安全性评价提供了方法学参考和重要数据。

**关键词:** 苹果; 氟唑菌酰羟胺; 残留量; 消解动态; 超高效液相色谱-串联质谱

中图分类号:TQ 450.2 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2025.06.010

## Analysis of residue degradation dynamics of pydiflumetofen in apple fruits by QuEChERS-UPLC-MS/MS

GONG Runzi<sup>1</sup>, WANG Zuoyang<sup>2</sup>, REN Weichao<sup>1</sup>, ZHANG Qingming<sup>1</sup>, LI Pingliang<sup>1\*</sup>

(1. College of Plant Health and Medicine, Qingdao Agricultural University, Shandong Qingdao 266109, China; 2. Bureau of Agriculture and Rural Affairs of Jimo District, Qingdao City, Shandong Qingdao 266200, China)

**Abstract:** An ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method was established for analyzing pydiflumetofen residues in apple fruits. By optimizing the QuEChERS, under positive ion mode (ESI<sup>+</sup>), the rapid separation and quantitative analysis of pydiflumetofen in apple fruit could be achieved. The method demonstrated good linearity (0.002–5.0 mg/L), precision and repeatability, with the limit of quantification (LOQ) of 0.008 mg/kg, and the recoveries ranged from 77.0% to 94.2%. Using this method, the residue degradation dynamics of pydiflumetofen was investigated after the application. The results showed that degradation dynamics of pydiflumetofen in apple fruits followed the first-order kinetics. The degradation kinetic equations under 1-fold and 1.5-fold recommended spray dosages were  $C_t=1.127 \times e^{-0.2186t}$  and  $C_t=1.254 \times e^{-0.2079t}$ , the values of degradation half-life were 3.170 and 3.333 d, respectively. The results provided the method and important data for the application and safety evaluation of pydiflumetofen in apple trees.

**Key words:** apple; pydiflumetofen; residue; degradation dynamics; UPLC-MS/MS

苹果产业是我国农业经济的重要组成部分,而苹果病害是制约其发展的主要因素之一。近年来,以轮纹病、腐烂病、褐斑病为代表的病害对苹果的产量和品质构成严重威胁<sup>[1]</sup>。目前,针对这些病害的

收稿日期:2025-04-28

基金项目:国家自然科学基金青年项目(32102253) 山东省自然科学基金青年项目(ZR2020QC137) 青岛农业大学横向科研项目(6602424154);国家苹果产业技术体系(CARS-27)

作者简介:巩润梓(2001—)男 山东淄博人 硕士研究生,主要从事农药毒理学研究。E-mail: runzi\_gong@163.com

通信作者:李平亮(1986—)男 河南卫辉人 博士 副教授,主要从事农药毒理学研究。E-mail: lipingliang\_2010@126.com

防治措施仍以化学防治为主。但因化学农药的大量使用,农药残留、环境污染问题日益严峻,严重影响食品安全、生态环境,最终影响人体健康。鉴于此,监测农药残留及其代谢产物的消解动态,对环境质量监测、膳食风险评估等具有重要意义。

氟唑菌酰羟胺(pydiflumetofen)是由瑞士先正达公司研发的一种新型、广谱、高效、低毒杀菌剂。其作用机理为抑制病原菌线粒体呼吸链复合体中的琥珀酸脱氢酶(SDH),进而抑制病原菌孢子萌发、芽管伸长和菌丝生长<sup>[2]</sup>。目前,氟唑菌酰羟胺已在我国小麦、水稻、黄瓜、番茄、梨、苹果等作物上登记,主要用于小麦赤霉病、番茄灰霉病、黄瓜靶斑病等病害的防治<sup>[3]</sup>。已有研究表明,氟唑菌酰羟胺对苹果黑星病、白粉病和锈病均展现出良好的防治效果<sup>[4-6]</sup>。预计其在苹果上的应用范围将进一步扩大。目前尚无其在苹果中残留消解规律的研究报道。

近年来,各个国家及组织相继公布了氟唑菌酰羟胺的最大残留限量(MRL)。国际食品标准《食品法典》<sup>[7]</sup>、美国<sup>[8]</sup>、日本<sup>[9]</sup>规定氟唑菌酰羟胺在苹果果实中MRL分别为0.2、0.2、0.9 mg/kg,我国规定氟唑菌酰羟胺在苹果、黄瓜、西瓜中的MRL分别为0.50、0.50、0.02 mg/kg。建立苹果果实中氟唑菌酰羟胺的残留检测方法,研究其残留消解动态,对于其膳食风险评估至关重要。

目前,针对氟唑菌酰羟胺的残留检测方法较少。吴琴燕等<sup>[10]</sup>、智沈伟等<sup>[11]</sup>、Rong等<sup>[12]</sup>分别采用乙腈混合提取、固相萃取(SPE)、QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)法进行样品前处理,测定了麦穗、西瓜、葡萄等植物源性食品中的氟唑菌酰羟胺残留量,定量限分别为0.15 ng/mL、0.02 mg/kg、10 μg/kg。Wei等<sup>[13]</sup>、潘苗等<sup>[14]</sup>使用HPLC-MS/MS和GC-MS/MS测定了氟唑菌酰羟胺在大豆和烟草中的残留,方法线性拟合良好,均符合一级动力学模型,半衰期分别为3.60~5.70 d、5.73~9.12 d。此外,赵方方等<sup>[15]</sup>、王富芸等<sup>[16]</sup>分别评估了氟唑菌酰羟胺在香蕉和番茄中的长期、短期膳食风险,风险商分别为0.73%、0.60%~1.00%。

本研究采用盐析辅助QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法,分析检测了氟唑菌酰羟胺在苹果果实中不同时间段的残留量,研究了其在苹果上的残留消解动态。此外,根据所拟合的一级降解动力学模型数学表达式推导出药剂的降解半衰期,为氟唑菌酰羟胺在苹果树上的应用及安全评价提供了重要参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器和试剂

安捷伦超高效液相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司),包括Agilent 1290 Infinity超高效液相色谱系统(UPLC)和Agilent 6460串联三重四极杆质谱仪(Triple quadrupole mass spectrometry, QQQ-MS/MS),配备Agilent Poroshell 120 EC-C<sub>18</sub>液相色谱柱(75 mm×2.1 mm, 2.7 μm)和Mass Hunter Qualitative Analysis B.04.00工作站。富勒姆FBZ2002-UP-P超纯水制备系统(青岛富勒姆科技有限公司);WS-12D背负式电动喷雾器(山东卫士植保机械有限公司);QCC-O3C超声波清洗机(济南清川仪器有限公司);MQD-S2R振荡培养箱(上海曼泉仪器有限公司);Eppendorf 5810/R多功能台式冷冻离心机(德国Eppendorf公司)。

氟唑菌酰羟胺标准品(质量分数99%)、200 g/L氟唑菌酰羟胺悬浮剂,均购自瑞士先正达作物保护有限公司;色谱流动相用超纯水由富勒姆FBZ2002-UP-P超纯水系统制备;色谱级乙腈、色谱级甲酸、分析纯乙腈、NaCl等试剂,均购自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 样品采集

试验地点位于青岛农业大学校内苹果试验园(东经120°23'26",北纬36°19'7"),属于温带季风气候区。选取长势良好、12个月内未使用过含氟唑菌酰羟胺成分农药的3~4年生“富士”苹果树,作为供试果树。于2023年9月15日喷施农药,喷雾时间为9:25,天气晴转多云,风速3级,微风,相对湿度93%,空气质量良好。施药进行喷雾时气温为22℃,整个喷药过程基本无风。

氟唑菌酰羟胺单剂尚未在我国苹果树上登记,因此根据其复配剂200 g/L氟羟胺·苯甲唑悬浮剂(氟唑菌酰羟胺75 g/L+苯醚甲环唑125 g/L)在苹果上推荐的最大施用浓度(1 700倍液),计算出该药剂在苹果树上的推荐施药质量浓度44.1 mg/L。设置44.1 mg/L作为1倍推荐剂量,66.2 mg/L作为1.5倍推荐剂量。根据计算量称取一定质量的200 g/L氟唑菌酰羟胺悬浮剂,用少量水稀释、混匀,使得氟唑菌酰羟胺质量浓度分别为44.1和66.2 mg/L。

本次试验设置3个小区,分别为对照小区、1倍和1.5倍推荐施药剂量小区。每个小区4株苹果树,品种为“富士”,树龄为3年。3个小区处于同一排,小区间相隔1棵树,避免施药时相互污染。采用电动喷雾

器将药液喷洒到苹果树上,直至药液自然滴落时停止喷洒。施药后1、3、5、7、14、21、28 d,从果树不同方位各摘取10个健康的苹果果实(质量≥2 kg),果实大小相近、无虫蛀和病斑,封装存放于密封袋中,放置于-20℃冰箱保存等待样品前处理。

### 1.3 标样溶液制备

称取0.040 g氟唑菌酰羟胺标准品置于容量瓶中,用色谱级乙腈定容至100 mL,制备成400 mg/L的标准储备溶液,于4℃冰箱中保存。使用时用色谱级乙腈逐级稀释成质量浓度为10.00、5.00、1.00、0.50、0.20、0.10、0.05、0.025、0.010、0.005、0.002、0.001 mg/L的标样溶液。

### 1.4 样品前处理

借助榨汁机,将果实打碎、搅拌混匀。称取苹果匀浆20 g,置于锥形瓶中,加入50 mL萃取液(乙腈+水,体积比3:1)摇匀。常温水浴超声5 min,在25℃、转速180 r/min摇床中振荡提取2 h。混合液过滤后,取8 mL滤液于5 000 r/min离心20 min;取5 mL上清液加入1.5 g NaCl使溶液过饱和、盐析分层,氟唑菌酰羟胺等有机化合物进入上层(乙腈层)。摇匀分层后,吸取上层乙腈1.0 mL转移至离心管中,加入25 mg PSA,涡旋振荡60 s,静置5 min,进行样品净化。净化步骤完成后,10 000 r/min离心10 min,0.22 μm针式过滤器过滤至棕色进样小瓶中,放置在冰箱中,于4℃保存。

### 1.5 仪器分析条件

色谱条件:采用等度洗脱,流动相为0.1%甲酸水溶液+乙腈(体积比20:80)流速为0.3 mL/min;洗脱时间5.0 min,柱温30℃,进样量3 μL。

质谱条件:电喷雾离子源,正离子电离模式(ESI<sup>+</sup>);毛细管电压为3.0 kV,锥孔反吹气流量为8 mL/min,反吹气温度为300℃;去溶剂气为高纯度氮,流量10 L/min,温度350℃。采用多反应监测(MRM)模式进行检测,母离子为426.0(*m/z*),定性

离子对为426.0>406.2(*m/z*),定量离子对为426.0>193.0(*m/z*)。

### 1.6 数据处理与统计分析

采用安捷伦MassHunter Qualitative Analysis B.04.00工作站对数据进行预处理和分析,得出不同取样时间MRM色谱图(定量离子对426.0>193.0)中的氟唑菌酰羟胺峰面积后,根据标准工作曲线和样品前处理过程的稀释系数,计算不同取样时间果实中氟唑菌酰羟胺的残留量(mg/kg)。残留量结果用“平均值±标准偏差”表示。农药残留动态采用一级降解动力学模型进行拟合,描述农药残留量与施药后时间的关系,得出氟唑菌酰羟胺在苹果果实中的半衰期。一级降解动力学模型及半衰期的计算公式如式(1)和式(2)。

$$C_t = C_0 \times e^{-kt} \quad (1)$$

$$DT_{50} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

式中,C<sub>t</sub>和C<sub>0</sub>分别为施药后苹果果实中的农药残留量和果实中的农药初始残留量 mg/kg,k为消解速率常数,DT<sub>50</sub>为半衰期 d。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前处理方法的优化

本研究采用盐析辅助QuEChERS的前处理步骤,以含氟唑菌酰羟胺0.50 mg/L苹果果实匀浆中氟唑菌酰羟胺的添加回收率作为评价指标,进行苹果果实样品中氟唑菌酰羟胺的提取和净化。首先优化了盐析剂氯化钠(NaCl)的用量。结果显示,在5 mL的盐析体系中,NaCl用量为1.5 g时,氟唑菌酰羟胺回收率(图1A)达到133.3%,盐析分层后,乙腈层出现浓缩效果,且溶液分层(上层乙腈,下层水溶液)明显。这表明溶液中的NaCl达到过饱和,溶液体系中的氟唑菌酰羟胺最大限度地溶于有机层。因此,层析体系使用NaCl的质量为1.5 g。

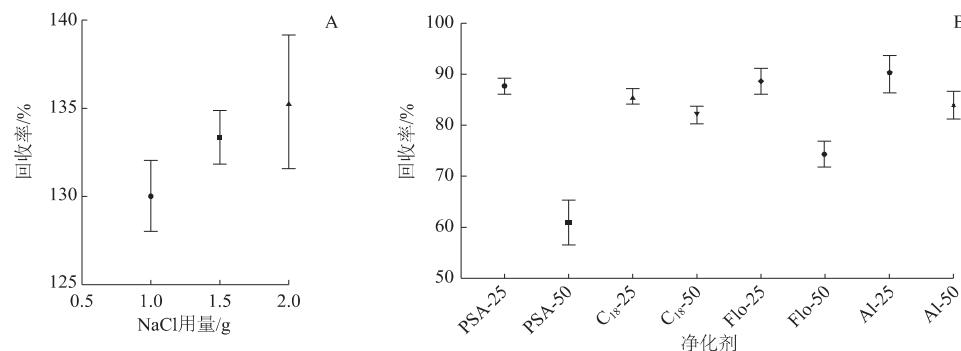


图1 盐析剂NaCl用量(A)和不同净化剂(B)对氟唑菌酰羟胺添加回收率的影响

向盐析分层后的乙腈层中加入不同净化剂(PSA、C<sub>18</sub>、佛罗里硅土Flo、中性氧化铝Al)进行样品净化,结果如图1B显示。4种吸附剂在用量为25 mg/mL时,回收率均较高,其中以中性氧化铝为净化剂的添加回收率最高;当用量增加至50 mg/mL时,回收率均呈现不同程度的下降,尤其是以PSA为净化剂的平均回收率下降至61%。结果表明,吸附剂用量较多时不仅能吸附杂质,还会吸附氟唑菌酰羟胺。进一步的研究显示,净化剂用量为25 mg/mL时,对苹果果实色素去除效果最好的是PSA。综合考虑净化效果和氟唑菌酰羟胺回收率,本研究选择用量为25 mg/mL PSA作为QuEChERS步骤中的净化剂。

## 2.2 色谱和质谱检测条件的选择

质谱分析条件的选择直接影响分析方法的灵敏度和选择性。首先对质量浓度为0.25 mg/L的氟唑菌酰羟胺标样溶液进行了二级质谱扫描,结果显示氟唑菌酰羟胺在正离子模式下信号丰度远高于负离子模式,因而采用正离子电离模式[M+H]<sup>+</sup>进行

后续方法优化。氟唑菌酰羟胺的相对分子质量为425,在正离子模式条件下,母离子为[M+H]<sup>+</sup>,即m/z 426.0。

通过进一步对碎裂电压、碰撞能量等参数进行优化,发现优化条件下子离子193.0的丰度最大,子离子406.2的m/z最接近母离子,且两者均较为稳定(图2)。综合考虑方法的灵敏度和选择性,选择离子m/z 426.0>193.0作为定量离子对,m/z 426.0>406.2为定性离子对。

为减少苹果样品杂质峰干扰,加快分析速度,对色谱流动相组成及其色谱分离条件进行了研究。结果表明,以0.1%甲酸水溶液+乙腈作为流动相进行等度洗脱,MRM模式色谱图中氟唑菌酰羟胺峰附近无其他杂质峰的干扰,方法选择性较好。进一步的研究表明,0.1%甲酸水溶液+乙腈体积比为20:80时,氟唑菌酰羟胺出峰时间合适,峰形尖锐、对称(图3)。因此,选择在该条件下进行色谱分离,氟唑菌酰羟胺的保留时间为2.58 min。

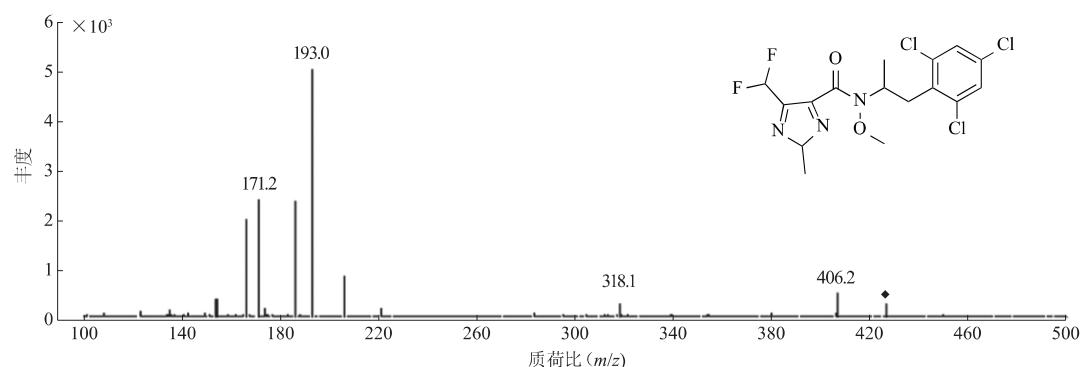


图2 氟唑菌酰羟胺的二级质谱扫描图

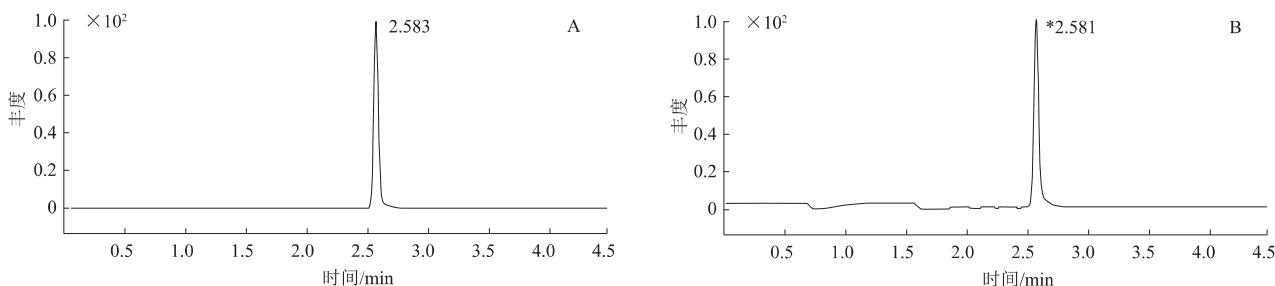


图3 氟唑菌酰羟胺标准品(A)和添加样品(B)的MRM色谱图

## 2.3 方法的精密度、重复性及准确度等

以MRM色谱图峰面积为响应值,采用相对响应值法研究苹果果实的基质效应(ME, %)<sup>[17-18]</sup>。ME>10%、ME<-10%则认为分别具有基质的促进效应和抑制效应。苹果果实提取液样品中添加质量浓度分

别为0.1、0.5、5.0 mg/L时,基质效应分别为-29.6%、-14.4%和-4.6%,表明基质效应为抑制效应,且添加质量浓度较低时基质效应较为明显。为减少基质效应对检测结果的影响,采用空白基质匹配标准曲线的方法,以外标法对线性方程进行了校正。以定量

离子193.0的MRM色谱峰峰面积(y)、质量浓度(x)绘制基质匹配标准工作曲线。得出线性方程为 $y=931.745x+4.429.5(R^2=0.9925)$ ,可定量分析的范围在0.002~5.0 mg/L。

向苹果果实匀浆中添加不同浓度的氟唑菌酰羟胺标样溶液,获得系列质量分数(0.01~1.00 mg/kg)的加标样品,进行样品前处理和仪器分析,获取不同添加量条件下的MRM色谱图。以MRM色谱图中氟唑菌酰羟胺色谱峰信噪比(S/N)为10时的样品添加量为定量限(LOQ),计算得出苹果果实中氟唑菌酰羟胺的定量限为0.008 mg/kg。本方法的LOQ(0.008 mg/kg)低于《食品法典》及美国、日本规定的苹果果实中氟唑菌酰羟胺最大残留限量(分别为0.2、0.2、0.9 mg/kg),也低于我国规定的苹果、黄瓜、西瓜中氟唑菌酰羟胺最大残留限量(分别为0.5、0.5、0.02 mg/kg),因而本方法的分析灵敏度较高。制备含氟唑菌酰羟胺0.50 mg/L的苹果果实提取液样品,以1 d内连续进样6次的日内相对标准偏差(日内RSD)来验证方法的精密度,以3 d内每日各连续进样6次的日间相对标准偏差(日间RSD)来验证方法的重复性。方法的日内和日间RSD分别为1.7%和2.9%,显示方法的精密度和重复性较好。

以农药在苹果果实中的添加回收率验证方法的准确度。向苹果果实匀浆中添加不同浓度的氟唑菌酰羟胺标样溶液,使其质量分数分别为0.008、0.050、0.200、1.00和5.00 mg/kg,添加试验重复5次,计算氟唑菌酰羟胺在苹果果实中的添加回收率。

结果(表1)表明,氟唑菌酰羟胺在苹果果实中的平均添加回收率为77.0%~94.2%,相对标准偏差(RSD)为1.8%~5.8%,符合农药残留检测对回收率的要求。基于以上验证结果,本文建立的UPLC-MS/MS分析方法具有较高的灵敏度、精密度,且重复性、准确性良好,可用于苹果果实中氟唑

菌酰羟胺残留量的检测。

表1 苹果果实样品中氟唑菌酰羟胺的添加回收率(n=5)

添加质量分 数/(mg/kg)	回收率/%					RSD/ %
	1	2	3	4	5	
0.008	71.3	77.0	74.4	82.7	79.6	77.0
0.050	75.6	78.5	81.0	83.4	86.4	81.0
0.200	85.8	85.7	80.3	80.2	83.0	83.0
1.000	92.4	92.7	94.0	96.1	95.6	94.2
5.000	91.9	91.2	95.3	95.5	94.3	93.6

## 2.4 残留检测结果及消解动态分析

采用建立的方法,对采集样品进行了残留量的UPLC-MS/MS分析,并采用一级降解动力学模型对数据动态进行了拟合,残留量结果见表2,消解动态见图4。在1倍与1.5倍剂量施用条件下,随着时间推移,氟唑菌酰羟胺的残留量逐渐降低,且前7 d降解速度较快,随后降解速度逐渐减缓。在1倍剂量条件下,氟唑菌酰羟胺的残留消解动态方程为 $C_t=1.127 \times e^{-0.2186t}$ ,相关系数 $R^2$ 为0.9451,半衰期 $DT_{50}$ 为3.170 d,半衰期95%置信限范围在2.530~4.244 d;在1.5倍剂量条件下,消解动态方程为 $C_t=1.254 \times e^{-0.2079t}$ ,相关系数 $R^2$ 为0.9116,半衰期 $DT_{50}$ 为3.333 d,半衰期95%置信限范围在2.557~4.785 d。

表2 2种施药剂量下氟唑菌酰羟胺在苹果果实中的残留量

时间/d	残留量/(mg/kg)	
	1倍剂量	1.5倍剂量
1	0.897±0.021	1.009±0.027
3	0.587±0.040	0.687±0.050
5	0.367±0.083	0.467±0.031
7	0.263±0.047	0.200±0.020
14	0.013±0.006	0.147±0.015
21	0.060±0.044	0.103±0.023
28	0.044±0.005	0.045±0.004

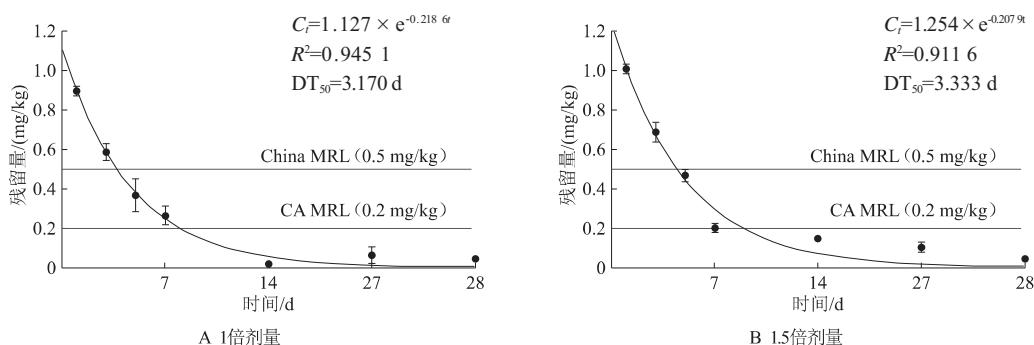


图4 氟唑菌酰羟胺在苹果果实中的残留消解动态

结果表明,氟唑菌酰羟胺在苹果上的残留消解动态符合一级动力学模型,施药剂量不同,降解速度和半衰期差别不大,药后28 d的残留量均<0.04 mg/kg,表明1倍及1.5倍施药剂量对苹果膳食风险的影响相对较小。按照一级动力学方程,以1倍剂量施药,苹果果实中氟唑菌酰羟胺残留量降至中国和国际食品法典(Codex Alimentarius CA)规定的最大残留限量(分别为0.5 mg/kg、0.2 mg/kg)以下,至少分别需要3.72和7.91 d;1.5倍剂量施药,则至少分别需要4.42和8.83 d。研究表明,氟唑菌酰羟胺在已登记作物香蕉、番茄中的半衰期分别为16.9 d<sup>[15]</sup>、7.1~11.4 d<sup>[16]</sup>,高于氟唑菌酰羟胺在苹果中的半衰期。表明不同的果实微环境能够影响氟唑菌酰羟胺的降解,而苹果果实表面的光滑蜡质层有利于药物的光解与机械冲刷。

### 3 结论

通过优化盐析辅助QuEChERS前处理步骤及仪器分析条件,建立了一种苹果果实中氟唑菌酰羟胺残留的超高效液相色谱-串联质谱分析方法。该方法可实现对苹果果实样品中氟唑菌酰羟胺残留的快速分离与定量分析。在0.002~5.0 mg/L范围内,方法的线性、精密度和重复性较好,定量限为0.008 mg/kg,平均添加回收率在77.0%~94.2%,符合农药残留检测的质量控制要求。

采用建立的方法分析了200 g/L氟唑菌酰羟胺悬浮剂施药后有效成分的残留消解动态,结果显示,氟唑菌酰羟胺在苹果果实中的消解符合一级动力学模型。在2种施药剂量(1倍和1.5倍剂量)下,消解动力学方程分别为 $C_t=1.127 \times e^{-0.218 t}$ 和 $C_t=1.254 \times e^{-0.207 t}$ ,半衰期( $DT_{50}$ )分别为3.170 d和3.333 d。根据《化学农药环境安全评价试验准则》,氟唑菌酰羟胺在苹果上属于易降解农药。本研究所得结果为氟唑菌酰羟胺在苹果作物上的应用及其安全评价提供了方法学参考和重要数据。

### 参考文献

- [1] 王树桐,王亚南,曹克强.近年我国重要苹果病害发生概况及研究进展[J].植物保护,2018,44(5): 13-25; 50.
- [2] 邓红霞,钱跃言.新型杀菌剂氟唑菌酰羟胺研究进展[J].浙江化工,2017,48(11): 31-33.
- [3] 彭钦,苗建强,刘西莉.重要内吸性杀菌剂的作用靶标及其登记

应用和抗药性现状[J].现代农药,2024,23(2): 1-12; 38.

- [4] 郭健,任维超,李保华.苹果黑星病有效防治药剂筛选及施药适期研究[J].中国果树,2022(3): 54-58.
- [5] 普继雄,马桂梅,孙秀梅,等.防治苹果白粉病的新型药剂室内毒力测定及田间药效试验[J].中国果树,2021(11): 58-60.
- [6] 骆文宾,李媛媛,郭鑫宇,等.6种杀菌剂对苹果锈病的田间防效[J].中国植保导刊,2021,41(11): 69-71.
- [7] FAO, WHO. Codex alimentarius[DB/OL]. [2025-04-09]. Pesticide Database. [https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codextexts/dbs/pestres/pesticide-detail/zh/?p\\_id=309](https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codextexts/dbs/pestres/pesticide-detail/zh/?p_id=309).
- [8] NARA. Code of federal regulations[DB/OL]. [2025-04-09]. <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-E/part-180/subpart-C/section-180.699>.
- [9] THE JAPAN FOOD CHEMICAL RESEARCH FOUNDATION. Table of MRLs for Agricultural Chemicals[DB/OL]. [2025-04-09]. [http://db.ffcr.or.jp/front/pesticide\\_detail?id=80055](http://db.ffcr.or.jp/front/pesticide_detail?id=80055).
- [10] 吴琴燕,陈宏州,李冬冬,等.UPLC-MS/MS法检测麦穗中氟唑菌酰羟胺的残留和消解动态[J].植物保护,2021,47(2): 164-168.
- [11] 智沈伟,闫思月,李兴海,等.高效液相色谱法测定氟唑菌酰羟胺在西瓜中的残留[J].农药,2017,56(4): 276-278.
- [12] RONG L, WU X, XU J, et al. Determination of pydiflumetofen residues in some foods of plant and animal origin by quechers extraction combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass[J]. Food Analytical Methods, 2018, 11: 2682-2691.
- [13] WEI L, HOU X, HOU Z, et al. Dissipation and dietary risk assessment of pydiflumetofen residues in soybean[J]. Molecules, 2022, 27(23): 8465.
- [14] 潘苗,于卫松,鲁世军,等.GC-MS/MS测定烟草上氟唑菌酰羟胺残留[J].中国烟草科学,2023,44(6): 53-58.
- [15] 赵方方,张月,乐渊,等.氟唑菌酰羟胺和苯醚甲环唑在香蕉上的残留分析及膳食风险评估[J].热带作物学报,2021,42(5): 1448-1454.
- [16] 王富芸,刘凤娇,马成,等.氟唑菌酰羟胺在番茄中的消解及短期膳食风险评估[J].农药学学报,2023,25(4): 930-936.
- [17] MATUSZEWSKI B K, CONSTANZER M L, CHAVEZ-ENG C M. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS[J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(13): 3019-3030.
- [18] DAMS R, HUESTIS M A, LAMBERT W E, et al. Matrix effect in bio-analysis of illicit drugs with LC-MS/MS: influence of ionization type, sample preparation, and biofluid[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2003, 14(11): 1290-1294.

(编辑:顾林玲)