

超高效液相色谱-串联质谱法检测柑橘中的 氟唑菌酰胺残留量

江伊彤¹, 张佳铭¹, 陈定宁¹, 付岩², 吴银良², 游曹奕¹, 苏俊玮¹, 沈昊宇^{1*}

(1. 浙大宁波理工学院, 宁波 315100; 2. 宁波市农业科学研究院, 宁波 315040)

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)测定柑橘中氟唑菌酰胺的分析方法。**方法** 样品采用乙腈提取, 选取 Acquity UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)色谱柱对氟唑菌酰胺进行分离, 以 0.1%甲酸-乙腈作为流动相进行梯度洗脱, 使用电喷雾正离子电离模式进行数据收集, 采用基质匹配外标法对氟唑菌酰胺进行定量分析。**结果** 使用量为 50 mg 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(ethylenediamine-N-propylsilane, PSA)和 300 mg 无水硫酸镁时净化效果最佳。氟唑菌酰胺在柑橘全果中的加标回收率为 89.1%~105.5%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)≤1.18%。氟唑菌酰胺在果肉中的加标回收率为 93.4%~104.4%, RSD≤1.41%。氟唑菌酰胺在全果和果肉中的消解半衰期分别为 13.56 d 和 10.56 d。在采样时间分别为距离最后 1 次施药后第 14 d 和第 21 d 时, 氟唑菌酰胺在柑橘全果中的残留量为 0.206、0.178 mg/kg; 在柑橘果肉中的残留量为 0.028、0.020 mg/kg。**结论** 该方法灵敏度较高、操作简单, 准确度与精密度均能达到定量分析要求, 适用于柑橘中氟唑菌酰胺的检测; 根据氟唑菌酰胺在柑橘中的残留实验结果, 推荐施药剂量为不超过稀释 2500 倍液的制剂用量, 且最多施药 3 次, 安全间隔期(10 d)以 21 d 为宜。

关键词: 氟唑菌酰胺; 超高效液相色谱-串联质谱法; 柑橘; 残留; 消解

Determination of fluxapyroxad residues in citrus by ultra performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry

JIANG Yi-Tong¹, ZHANG Jia-Ming¹, CHEN Ding-Ning¹, FU Yan², WU Yin-Liang²,
YOU Cao-Yi¹, SU Jun-Wei¹, SHEN Hao-Yu^{1*}

(1. Ningbo Tech. University, Ningbo 315100, China; 2. Ningbo Academy of Agricultural Science, Ningbo 315040, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of fluxapyroxad in citrus by ultra performance liquid chromatography-quadrupole tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The sample was extracted with acetonitrile, and the separation was processed in a C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) column. The gradient elution was carried out with 0.1% formic acid and acetonitrile as mobile phase, and electrospray positive ion scanning and multi-response monitoring pattern detection were used. The matrix matching external standard method

基金项目: 国家自然科学基金项目(51608479)、浙江省公益基金项目(LGC20B070001)、宁波市创新工程项目(2019CXGC006)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of China (51608479), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LGC20B070001), and the Innovation Planning Project of Ningbo (2019CXGC006)

***通信作者:** 沈昊宇, 博士, 教授, 主要研究方向为食品与环境分析化学。E-mail: hyshen@nbt.edu.cn

***Corresponding author:** SHEN Hao-Yu, Ph.D, Professor, Ningbo Tech. University, No.1, Xuefu Road, Ningbo 315100, China. E-mail: hyshen@nbt.edu.cn

was utilized for quantification. **Results** The best purification effect was obtained when 50 mg PSA and 300 mg magnesium sulfate (anhydrous) were selected for purification. The recoveries of fluxapyroxad in citrus fruit were 89.1%–105.5%, and the relative standard deviation (RSD) was less than or equal to 1.18%. And in citrus pulp, the recoveries were 93.4%–104.4%, and the RSD was less than or equal to 1.41%. When the sampling time was 14 days and 21 days after the last application, respectively, the residue of fluxapyroxad in whole citrus fruit were 0.206, 0.178 mg/kg, the digestion half-life was 13.56 days, and the residue in citrus pulp were 0.028, 0.020 mg/kg, and the digestion half-life was 10.56 days. **Conclusion** The method is sensitive, simple and convenient, and the accuracy and precision can meet the requirements of quantitative analysis of fluxapyroxad. It is suitable for the determination of fluxapyroxad in citrus. According to the results of residue test of fluxapyroxad in citrus, the recommended dosage is not more than 2500 times of dilution, and the maximum dosage is 3 times. The safe interval (10 days) is 21 days.

KEY WORDS: fluxapyroxad; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; citrus; residue; digestion

0 引言

柑橘是销售市场广阔、经济效益较好的一种农作物水果。在浙江丽水、龙游等地均有大面积柑橘种植园。然而,柑橘的病虫害防治从种植的新梢萌发到果实收获一直都具有挑战性,其主要病害有锈病、斑枯病、白粉病、灰霉病等^[1-3]。农业上用于柑橘病虫害防治常见的药物有:苯并烯氟菌唑、氟唑菌酰胺、联苯吡菌胺、异丙噻菌胺等琥珀酸脱氢酶抑制剂(succinate dehydrogenase inhibitors, SDHIs)类杀菌剂^[4-6]。氟唑菌酰胺是由巴斯夫公司开发的广谱琥珀酸脱氢酶抑制剂杀真菌剂,因具有真菌杀菌效果好、对环境和人体毒性小等优点,成为防治农作物病害的一大主流农药。它是一种线粒体呼吸抑制剂,通过阻断病原体的琥珀酸脱氢酶来干扰呼吸链中的电子运输,从而终止电子流并中断细胞呼吸^[7-8],已经被广泛用于马铃薯、葡萄、大豆、水稻、小麦、玉米等农作物的真菌防治。同时氟唑菌酰胺适配性强,有多种复配产品。因此,随着此类杀菌剂的使用日益广泛,对它们的残留物和检测进行详细的调查对于食品安全是非常有必要的。

目前,虽然已有部分报道对这些化合物进行了研究,但大多数都集中在杀菌活性上^[9-10]。在蔬菜、水果和环境材料中,仅报道了少数有关 SDHI 杀真菌剂残留分析方法的研究^[11-13]。现阶段用于检测氟唑菌酰胺的方法有液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)、气相色谱-串联质谱法。其中, YAN 等^[14]建立气相色谱-串联质谱法测定葡萄中氟唑菌酰胺含量。杨欢等^[15]建立了一种同时测定果蔬中氟唑菌酰胺等 8 种新型琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂残留量的液相色谱-串联质谱方法。已有文献中,氟唑菌酰胺的前处理方法常用 QuEChERS 技术^[15]、固相萃取法^[16-17]。陈祥准等^[17]使用固相萃取法,在净化时对不同 SPE 柱进行对比后,选择使用 HLB 柱,但其回收率仍不高。乐渊等^[18]使用多壁碳

纳米管新型吸附材料对净化柱进行优化,与传统离心分离相比更节省时间,但该材料不具备普遍性。而分散固相萃取是近年来发展较迅速的一项前处理方式,它有着比固相萃取更加便捷,成本更低等优点,常使用在食品的残留检测上^[19-20]。而萃取过程中,样品里含有的某些物质常常会干扰目标化合物的萃取,例如脂肪、色素、脂肪酸和有机酸等等,因此选用合适的净化剂才能有最佳净化效果。目前,常用的吸附剂有乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(ethylenediamine-N-propylsilane, PSA)、C₁₈、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)等。GCB 主要是对色素和甾醇等非极性大分子杂质的吸附,更适用于含有高色素基质样品的净化。但 GCB 对氟唑菌酰胺的吸附较明显,对回收率影响较大^[21]; C₁₈ 主要用于除去样本中的脂肪、中等极性和非极性的化合物。路彩红等^[22]使用 C₁₈ 对糙米、土壤和水中的氟唑菌酰胺进行净化后发现,仅在水中有较好的平均回收率。因此推测,在有较多化合物杂质时, C₁₈ 对氟唑菌酰胺净化作用不太理想; PSA 含有 2 个氨基与 NH₂ 类似,但拥有更大的离子交换容量,对去除样本中的脂肪酸和有机酸等极性干扰物有较大作用。据研究调查,柑橘中含有较多糖和多种氨基酸等有机酸^[23]。

综合考虑,本研究对色谱条件和 PSA 的用量进行了优化,建立了超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)检测氟唑菌酰胺的分析方法。在此基础上,探明柑橘中氟唑菌酰胺的残留消解动态规律及最终残留水平,以期对氟唑菌酰胺的安全使用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Waters Acquity UPLC-Xevo TQ-S 超高效液相色谱-串联质谱仪、Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×

100 mm, 1.7 μm) (美国 Waters 公司); KS4000ic 恒温振荡器、GENIUS3 旋涡混合器 (德国 IKA 公司); 3K15 高速离心机 (德国 Sigma 公司); PL1502E、XPE205 电子天平 (瑞士 Mettler Toledo 公司)

乙腈 (色谱纯, 德国默克公司); 甲酸、无水硫酸镁、氯化钠 (分析纯, 中国国药集团); 纯净水 (中国娃哈哈集团); N-丙基乙二胺固相吸附剂 (primary secondary amine, PSA, 填料 40~63 μm , 上海安谱实验科技股份有限公司); 氟唑菌酰胺标准品 (纯度 99.7%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 田间实验

实验于 2020 年 10 月在宁波市农业科学研究院实验基地进行。将 42.4% 唑醚氟酰胺悬浮剂 (氟唑菌酰胺有效成分含量为 21.2%, 吡唑醚菌酯含量为 21.2%) 稀释 2500 倍液 (有效成分施药剂量为 170 mg/kg) 后, 使用背负电动喷雾器, 在实验设置的 4 株柑橘上进行农药喷施。

柑橘最终残留实验: 用 42.4% 唑醚氟酰胺悬浮剂稀释 2500 倍液后, 在柑橘发病前或初期进行 3 次喷雾施药, 施药间隔期为 10 d, 再分别于最后 1 次施药后第 14、21 d 进行采样测量。每次采集柑橘独立样品果实 1 份, 每份样品至少 2 kg, 带回实验室将样品打碎混匀, 分 4 瓶装每瓶 100 g。将处理后的样品存储在 -18 $^{\circ}\text{C}$ 以下的冰柜冷冻储藏待进行前处理和分析测定, 测定部位为全果和果肉。

柑橘残留消解实验: 取样时间从最后 1 次喷药后开始, 且实验地点为进行最终残留实验的小区。采样距最后 1 次施药间隔期分别为 0 d (2 h) 及 1、3、7 d。每次采集柑橘独立样品果实 1 份, 每份样品至少 2 kg, 带回实验所前处理室进行样品称量打碎混匀, 分 4 瓶装每瓶 100 g。将样品存储在 -18 $^{\circ}\text{C}$ 以下的冰柜冷冻储藏待进行前处理和分析测定, 测定部位为全果和果肉。

1.2.2 样品前处理

(1) 提取

称取全果、果肉样品 5 g (精确至 0.01 g) 放置于 50 mL 离心管中, 加入 20.0 mL 乙腈, 使用恒温摇床进行 350 r/min 振荡提取, 于 30 min 后加入 5 g 氯化钠, 再放回摇床剧烈振荡 1 min, 最后以 9500 r/min 离心 3 min, 待净化。

(2) 净化

吸取 2 mL 上清液放置于装有 50 mg PSA 和 300 mg 无水硫酸镁的 10 mL 塑料离心管中, 使用漩涡振荡 1 min 后以 9500 r/min 进行离心 3 min。再吸取净化上清液 0.5 mL 至另一试管中, 加入 0.5 mL 0.1% 甲酸溶液进行均匀混合, 将溶液过 0.22 μm 滤膜后供 UPLC-MS/MS 测定。

1.2.3 液相色谱-串联质谱条件

(1) 液相色谱条件

Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm \times 100 mm,

1.7 μm), 流动相: 0.1% 甲酸溶液 (A)-乙腈 (B), 采用梯度淋洗, 具体如表 1, 色谱柱柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$, 样品室温度: 15 $^{\circ}\text{C}$, 进样体积: 10.0 μL 。

表 1 氟唑菌酰胺流动相梯度洗脱条件
Table 1 Gradient elution conditions of fluxapyroxad

梯度	时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%
1	0.00	0.300	50.0	50.0
2	0.50	0.300	50.0	50.0
3	0.60	0.300	25.0	75.0
4	3.50	0.300	25.0	75.0
5	3.60	0.300	50.0	50.0
6	5.00	0.300	50.0	50.0

(2) 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源正离子 (electron spray ionization, ESI+), 离子源接口电压: 2.5 kV, 雾化气流速: 1000 L/h, 锥孔气流速: 50 L/h, 源温: 150 $^{\circ}\text{C}$, 雾化温度: 500 $^{\circ}\text{C}$, 检测方式: 多重反应监测。

1.2.4 标准溶液配制

标准储备液: 称取纯度为 99.7% 的氟唑菌酰胺标样 10.01 mg 于 10 mL 的容量瓶中, 用色谱纯乙腈进行定容, 配制成质量浓度为 1000 mg/L 的氟唑菌酰胺标准储备液。

标准中间液: 用色谱纯乙腈定容, 进行逐级稀释, 将氟唑菌酰胺标准储备液配制成质量浓度为 100 mg/L 和 10 mg/L 的氟唑菌酰胺标准中间液。

基质标准工作液: 将质量浓度为 10 mg/L 的氟唑菌酰胺标准中间液用乙腈稀释成质量浓度为 1.0 mg/L 基质标准工作液。将上述前处理方法中净化得到的空白柑橘全果和果肉上清液, 配制成氟唑菌酰胺基质标准工作液的定容溶液, 即: 柑橘全果和果肉空白基质液: 纯水 (5:5, V:V), 对质量浓度为 1 mg/L 的混合标准工作液进行逐级稀释, 将其配制成质量浓度为 0.05、0.01、0.005、0.001、0.0005 mg/L 系列的基质标准工作液, 用来建立标准曲线, 对检测结果进行定量分析。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

为优化质谱条件, 实验配制 5 mg/L 的氟唑菌酰胺标准溶液进行全扫描。由于氟唑菌酰胺的化学结构性质, 实验采用电喷雾正离子模式来确定目标化合物的母离子。使用二级质谱扫描, 通过对碰撞电压的改变, 选取 3 个响应程度较高且稳定的离子作为子离子, 再对选取的离子对进行锥孔电压和碰撞电压的优化, 其质谱参数见表 2。

表2 多重反应监测条件
Table 2 Multiple reaction monitoring conditions

化合物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	驻留时间 /s	锥孔电压 /V	碰撞电压 /eV
氟唑菌酰胺	382.14	206.05	0.025	31	45
		234.08	0.025	31	19
		314.12*	0.025	31	19

注: *为定量离子。

2.2 前处理条件优化

2.2.1 提取条件优化

为确定最佳流动相,控制 pH 值使物质尽可能呈现最佳状态,实验对乙腈-甲酸和乙腈-乙酸铵 2 种流动相体系进行比对。实验结果显示,同浓度标准溶液下,乙腈-甲酸流动相较乙酸铵体系流动相响应更高,因此,选取常用乙腈-0.1%甲酸溶液作为流动相。同时,为了减少基质效应,实验通过增加洗脱时间的方式来减少单位时间的杂质质量。实验对流动相梯度比例进行调整,探寻乙腈-0.1%甲酸溶液最佳初始比例和流动相速,调整后确定初始比例为 50:50 (V:V),流动相流速为 0.3 mL/min,此时氟唑菌酰胺的保留时间及峰形均达到最佳。

2.2.2 净化条件优化

PSA 的使用量会对基质效应和回收率两方面有所影响。为了探寻 PSA 使用量对氟唑菌酰胺在全果和果肉基质净化效果的影响,实验进行用量比对,对回收率和基质效应进行评价。实验设置 0、50、100、150、200、250 mg 共 5 组 PSA 使用量进行梯度比对,结果如表 3 所示。当 PSA 使用量为 50 mg 时,平均回收率为 97.31%,此时净化效果最佳,因此最终选择 50 mg PSA。

2.3 线性范围、检出限及定量限

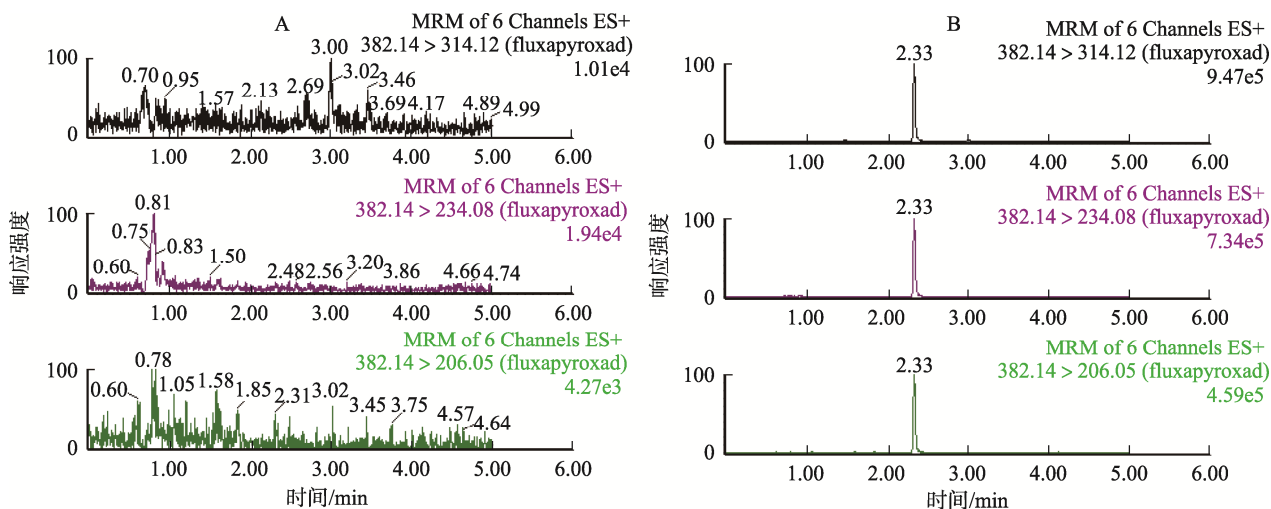
氟唑菌酰胺的质量浓度在 0.0005~0.05 mg/L 区间内与对应的峰面积均呈现出良好的线性关系。其中在全果基质中线性方程为 $Y=10890421.4X+8255.4$, 相关系数为 $r^2=0.9999$; 在果肉基质中线性方程为 $Y=13466552.2X+1453.0$, 相关系数为 $r^2=0.9998$ 。方法检出限为 5×10^{-12} g, 定量限为 0.01 mg/kg, 满足检测要求。

表3 PSA 使用量净化梯度
Table 3 PSA usage purification gradient

PSA 使用量 /mg	标样浓度 /(mg/L)	残留量 /(mg/kg)	平均回 收率/%	样液峰 面积	基质 效应
0		0.083	83.01	138314	0.83
50		0.097	97.31	162132	0.97
100	0.0125	0.103	102.93	171497	1.03
150		0.109	108.92	181473	1.09
200		0.103	102.77	171235	1.03

2.4 回收率及精密度

实验采用加标回收实验来判断该分析方法的准确度和精密度是否达标。将氟唑菌酰胺标准液添加至柑橘全果和果肉空白样品中,添加浓度分别为 0.01、0.1、1.0 mg/kg, 每个浓度重复 5 次。按上述前处理步骤及仪器条件进行添加回收实验,结果表明:当氟唑菌酰胺在柑橘果肉中的添加浓度为 0.01~1.0 mg/kg 时,其平均回收率为 93.4%~104.4%,最大相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.41%;当氟唑菌酰胺在柑橘全果中的添加浓度为 0.01~1.0 mg/kg 时,其平均回收率为 89.1%~105.5%,最大 RSD 为 1.18%,准确度和精密度均较好,符合《农作物中农药残留实验准则》中的相关要求。相关谱图见图 1。图 1 显示,所选取的离子对在出峰时间无干扰,吡唑醚菌酯对氟唑菌酰胺的分析没有影响。



注: 添加浓度 0.01 mg/kg。

图1 氟唑菌酰胺在柑橘果肉中的空白(A)和添加回收色谱图(B)

Fig.1 Chromatograms of blank (A) and spiked recovery (B) of fluxapyroxad in citrus pulp

2.5 实际样品测定

2.5.1 消解实验

氟唑菌酰胺在柑橘全果和果肉中的消解动态结果如图 2 所示。柑橘全果中残留量较高但降解速率较快, 柑橘果肉中残留量较低的同时降解速率也较慢。二者降解速率均呈先快后慢最终逐渐趋于平缓的降解趋势, 其消解动态方程均符合一级动力学方程。氟唑菌酰胺在柑橘全果中的初始沉积量为 0.437 mg/kg, 用药后第 1、3、7、14、21 d 降解率为分别为 9%、35%、50%、53%和 59%。全果的消解方程 $C=0.3944e^{-0.0511t}$, 相关系数 $r^2=0.7761$, 半衰期为 13.56 d。

氟唑菌酰胺在柑橘果肉中的初始沉积量为 0.0771 mg/kg, 用药后第 1、3、7、14、21 d 降解率为分别为 37%、45%、53%、64%和 74%。果肉消解方程为 $C=0.0620e^{-0.0656t}$, 相关系数 $r^2=0.7296$, 半衰期为 10.56 d。

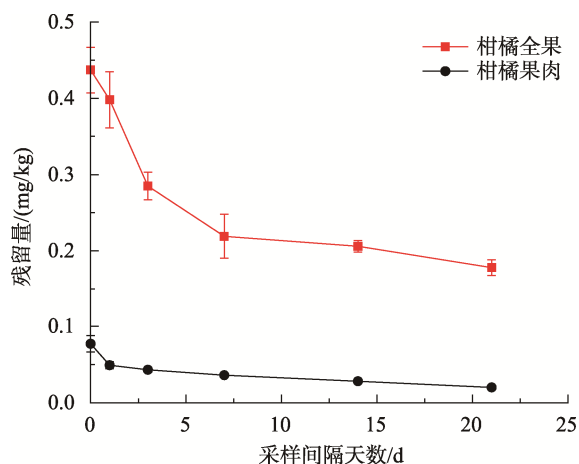


图 2 氟唑菌酰胺在柑橘上的残留消解曲线($n=2$)
Fig.2 Digestion curve of fluxaproxad in citrus ($n=2$)

2.5.2 最终残留实验

结果表明: 对柑橘进行氟唑菌酰胺农药施药后, 在采收间隔期为 7 d 时, 柑橘果肉中氟唑菌酰胺的残留中值为 0.036 mg/kg, 全果中的残留中值为 0.219 mg/kg; 在采收间隔期为 14 d 时, 柑橘果肉中氟唑菌酰胺的残留中值为 0.028 mg/kg, 全果中的残留中值为 0.206 mg/kg; 在采收间隔期为 21 d 时, 柑橘果肉中氟唑菌酰胺的残留中值为 0.020 mg/kg, 全果中的残留中值为 0.178 mg/kg。目前中国尚未制定柑橘上氟唑菌酰胺的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)。参考欧盟规定的柑橘上氟唑菌酰胺的 MRL 值 0.3 mg/kg, 推荐 42.4%唑醚·氟酰胺悬浮剂安全间隔期以 21 d 为宜。

3 结论与讨论

目前, 已有氟唑菌酰胺在草莓^[16]、芒果^[24]等水果中的

残留分析方法报道。刘磊等^[16]采用固相萃取-高效液相色谱法, 测定了草莓中氟唑菌酰胺的残留量, 方法检出限为 5×10^{-10} g, 定量限为 0.05 mg/kg。刘艳萍等^[24]建立了芒果中氟唑菌酰胺残留量的高效液相色谱检测方法。样品用丙酮提取, 乙酸乙酯液-液分配萃取, 佛罗里硅土柱层析净化, 高效液相色谱-二极管阵列紫外检测器检测, 外标法定量, 方法检出限为 1×10^{-10} g, 定量限为 0.01 mg/kg。本研究采用超高效液相色谱-串联质谱法对柑橘中氟唑菌酰胺进行检测。样品经乙腈提取后, 使用 PSA 进行净化, 用 0.1%甲酸溶液对提取液进行稀释定容, 使用 0.1%甲酸-乙腈梯度洗脱处理, 电喷雾正离子进行扫描, 采用多反应监测模式检测和基质匹配外标法定量。方法检出限为 5×10^{-12} g, 定量限为 0.01 mg/kg, 与已报道的方法相比, 前处理更加简便, 灵敏度和准确度较高。

将该方法用于监测柑橘中氟唑菌酰胺残留量的消解动态, 结果表明: 氟唑菌酰胺在柑橘全果中的初始沉积量为 0.437 mg/kg, 消解方程 $C=0.3944e^{-0.0511t}$ (相关系数 $r^2=0.7761$), 半衰期为 13.56 d。在柑橘果肉中的初始沉积量为 0.0771 mg/kg, 消解方程 $C=0.0620e^{-0.0656t}$ (相关系数 $r^2=0.7296$), 半衰期为 10.56 d。

在使用 42.4%唑醚·氟酰胺悬浮剂进行防治柑橘炭疽病时, 通过对 42.4%唑醚·氟酰胺悬浮剂进行消解动态实验和最终残留实验, 实验结果表明, 推荐施药剂量为不超过稀释 2500 倍液的制剂用量(有效成分 170 mg/kg), 且最多施药 3 次, 推荐 42.4%唑醚·氟酰胺悬浮剂安全间隔期以 21 d 为宜。

参考文献

- [1] XAVIER KV, KC AN, VALLAD GE. Fungicide application timing essential for the management of leaf spot and fruit rot on pomegranate (*Punica granatum* L.) in Florida [J]. Plant Dis, 2020, 104(6): 1629-1637.
- [2] NEILS AL, BRISCO MEI, HARLAN BR, et al. Management strategies for *Alternaria* leaf blight on American ginseng [J]. Crop Prot, 2021, 139: 105302.
- [3] WANG YQ, WU JK, YAN Y, et al. Black phosphorus-based semiconductor multi-heterojunction TiO_2 - $BiVO_4$ -BP/RP film with an in situ junction and Z-scheme system for enhanced photoelectrocatalytic activity [J]. Chem Eng J, 2021, 403: 126313.
- [4] SAMARAS A, NTASIOU P, MYRESIOTIS C, et al. Multidrug resistance of *Penicillium expansum* to fungicides: Whole transcriptome analysis of MDR strains reveals overexpression of efflux transporter genes [J]. Int J Food Microbiol, 2020, 335: 108896.
- [5] 王吉锋, 刘喆, 陶磊, 等. 13 种常用农药对柑橘木虱田间种群防治效果室内评价[J]. 植物保护, 2019, 45(3): 249-253.
WANG JF, LIU Z, TAO L, et al. Laboratory evaluation of the effects of 13 common pesticides on the field population of Asian citrus psyllid *Diaphorina citri* Kuwayama [J]. Plant Protect, 2019, 45(3): 249-253.
- [6] OLIVEIRA MS, CORDOVA LG, PERES NA. Efficacy and baseline sensitivity of succinate-dehydrogenase-inhibitor fungicides for manage

- ment of colletotrichum crown rot of strawberry [J]. *Plant Dis*, 2020, 104(11): 2860–2865.
- [7] TIAN FJ, QIAO CK, LUO J, *et al.* Development of a fast multi-residue method for the determination of succinate dehydrogenase inhibitor fungicides in cereals, vegetables and fruits by modified QuEChERS and UHPLC-MS/MS [J]. *J Chromatogr B*, 2020, 1152: 122261.
- [8] GAO YY, HE LF, JIA M. The relationship between features enabling SDHI fungicide binding to the Sc-Sdh complex and its inhibitory activity against *Sclerotinia sclerotiorum* [J]. *Pest Manage Sci*, 2020, 76(8): 2799–2808.
- [9] ANASTASSIADOU M, BERNASCONI G, BRANCATO A. Review of the existing maximum residue levels for fluxapyroxad according to article 12 of regulation (EC) No 396/2005 [J]. *EFSA J*, 2020, 18(1): 5984–6083.
- [10] AMIRI A, HEATH SM, PERES NA. Phenotypic characterization of multifungicide resistance in botrytis cinerea isolates from strawberry fields in Florida [J]. *Plant Dis*, 2013, 97(3): 393–401.
- [11] GULKOWSKA A, BUERGE IJ, POIGER T. Online solid phase extraction LC-MS/MS method for the analysis of succinate dehydrogenase inhibitor fungicides and its applicability to surface water samples [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406(25): 6419–6427.
- [12] ANTONIO AF, ERIC CA, JOSEP VM, *et al.* Determination of succinate-dehydrogenase-inhibitor fungicide residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2015, 407(14): 4207–4211.
- [13] LI WH, WU YQ, YUAN MR, *et al.* Fluxapyroxad induces developmental delay in zebrafish [J]. *Chemosphere*, 2020, 256: 127037.
- [14] YAN S, ZHOU L, QIANG M, *et al.* Determination of six pyrazole fungicides in 14 grape wine by solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64(19): 3901–3907.
- [15] 杨欢, 孙伟华, 曹赵云. 改良 QuEChERS 方法快速测定果蔬中 8 种新型琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂[J]. *色谱*, 2016, 34(11): 1070–1076.
- YANG H, SUN WH, CAO ZY, *et al.* Determination of eight novel succinate dehydrogenase inhibitor fungicides in vegetables and fruits by modified QuEChERS [J]. *Chin J Chromatogr*, 2016, 34(11): 1070–1076.
- [16] 刘磊, 邵辉, 李辉, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定草莓中氟唑菌酰胺残留量[J]. *农药*, 2014, 53(11): 818–820.
- LIU L, SHAO H, LI H, *et al.* Determination of fluxapyroxad residues in strawberry by HPLC with solid phase extraction [J]. *Agrochemicals*, 2014, 53(11): 818–820.
- [17] 陈祥准, 夏碧琪, 黄芙蓉, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定葡萄酒中 6 种吡唑类杀菌剂[J]. *分析测试学报*, 2015, 34(11): 1311–1314.
- CHENG XZ, XIA BQ, HUANG FZ, *et al.* Simultaneous determination of six pyrazole fungicides in grape wine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Inst Anal*, 2015, 34(11): 1311–1314.
- [18] 乐渊, 刘春华, 尹桂豪, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定葡萄酒中 6 种吡唑类杀菌剂[J]. *分析科学学报*, 2020, 36(6): 874–878.
- LE Y, LIU C, YIN GH, *et al.* Determination of fluxapyroxad and pyraclostrobin residues in banana by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with multiplug filtration clean up with multiwalled carbon nanotubes [J]. *J Anal Sci*, 2020, 36(6): 874–878.
- [19] 陈兴连, 林涛, 刘兴勇, 等. 分散固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鱼和虾中抗生素及三苯甲烷类兽药残留[J]. *色谱*, 2019, 37(9): 946–954.
- CHEN XL, LIN T, LIU XY, *et al.* Simultaneous determination of antibiotics and triphenylmethanes veterinary drug residues in fish and shrimp by dispersive solidphase extraction purification-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(9): 946–954.
- [20] 岑建斌, 梁志森, 区硕俊, 等. 分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定保健品片剂中 5 种黄酮素类化合物[J]. *色谱*, 2020, 38(6): 672–678.
- CEN JB, LIANG ZS, OU SJ, *et al.* Simultaneous determination of five baicaleins in healthy product tablets by dispersive solid-phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2020, 38(6): 672–678.
- [21] 孙星, 杨邦保, 闫小龙, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法分析氟唑菌酰胺在小麦和土壤中的残留与消解动态[J]. *江苏农业科学*, 2020, 48(19): 210–214.
- SUN X, YANG BB, YAN XL, *et al.* Analysis of residue and digestion of fluconazole in wheat and soil by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Jiangsu Agric Sci*, 2020, 48(19): 210–214.
- [22] 路彩红, 杨林, 申流柱, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测水稻和土壤中氟唑菌酰胺的残留及消解动态[J]. *植物保护*, 2016, 42(4): 132–136.
- LU CH, YANG L, SHEN LZ, *et al.* Residues and degradation determination of fluxapyroxad in rice and soil by UPLC-MS/MS [J]. *Plant Prot*, 2016, 42(4): 132–136.
- [23] 张迪, 谢鸿根, 潘鹤立, 等. 不同品种柑橘果肉中氨基酸的测定与分析[J]. *亚热带植物科学*, 2018, 47(4): 322–326.
- ZHANG DX, XIE HG, PAN HL, *et al.* Determination and analysis of amino acids in pulp of different citrus cultivars [J]. *Subtrop Plant Sci*, 2018, 47(4): 322–326.
- [24] 刘艳萍, 王思威, 孙海滨. 田间条件下氟唑菌酰胺和吡唑醚菌酯在芒果上的残留及消解动态[J]. *农药学报*, 2016, 18(4): 509–515.
- LIU YP, WANG SW, SUN HB, *et al.* Residue and decline dynamics of fluxapyroxad and pyraclostrobin in mango under supervised field conditions [J]. *Chin J Pesti Sci*, 2016, 18(4): 509–515.

(责任编辑: 于梦娇 王欣)

作者简介



江伊彤, 主要研究方向为高分子材料与工程。

E-mail: 2238825635@qq.com

沈昊宇, 博士, 教授, 主要研究方向为食品与环境分析化学。

E-mail: hyshen@nbt.edu.cn