

超高效液相色谱-串联质谱法测定柑橘中 11 种 保鲜剂残留

李 曦, 唐春燕, 仲伶俐, 雷欣宇, 赵 珊, 魏 超*

(四川省农业科学院分析测试中心, 成都 610066)

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)测定柑橘中多菌灵、噻菌灵、嘧霉胺、抑霉唑、甲基硫菌灵、咪鲜胺、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯和 2,4-D 的分析方法。**方法** 用乙腈作为提取剂, 振荡 30 min 后加入 5 g 氯化钠静置 30 min, 上清液过滤待 UPLC-MS/MS 分析。采用 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)进行液相色谱分离, 以 0.1%甲酸 0.5 mmol/L 甲酸铵和甲醇作为流动相进行梯度洗脱。采用多反应监测模式进行质谱测定, 以基质配制标准溶液外标法定量。**结果** 11 种保鲜剂在 1.0~100 μg/L 范围内线性关系良好($r^2 > 0.999$), 方法最低检出限为 0.03~0.21 μg/kg, 最低定量限为 0.07~0.5 μg/kg; 在 3 个添加水平为 1.0、5.0、10.0 μg/kg 时, 回收率为 75.1%~110.4%, 相对偏差为 0.4%~9.8%。对 26 个柑橘样品进行分析, 多菌灵、咪鲜胺和对羟基苯甲酸丙酯在所有样品中均有检出, 2,4-D 在 25 个样品中有检出, 嘧霉胺检出率最低, 仅在一个样品中检出。从品种上看, 柠檬的平均用药量最大(2285.51 μg/kg), 其次是橙类、橘类、柑类和金橘。**结论** 该方法简便、灵敏、准确, 适用于柑橘中多种保鲜剂的同时测定。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 保鲜剂; 柑橘

Determination of 11 Preservatives in Citrus by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LI Xi, TANG Chun-Yan, ZHONG Ling-Li, LEI Xin-Yu, ZHAO Shan, WEI Chao*

(Analysis and Determination Center, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method of determination of carbendazim, thiabendazole, pyrimethanil, imazalil, thiophanate, prochloraz, methylparaben, ethyl p-hydroxybenzoate, propyl p-hydroxybenzoate, butyl p-hydroxybenzoate and 2,4-D. in citrus by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UTS-MS/MS). **Methods** The sample was treated with acetonitrile as extractant. After shaking for 30 min, 5 g of sodium chloride was added and allowed to stand for 30 min. The liquid chromatographic separation was carried out using an ACQUITY UPLC BEH C₁₈ column (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm) with gradient elution with 0.1% formic acid 0.5 mmol/L ammonium formate and methanol as mobile phase. Mass spectrometry was performed using a multi-reaction monitoring mode and quantified by matrix preparation of standard solution external standards. **Results** The linearity of 11 kinds of preservatives in the range of 1.0–100 μg/L was good ($r^2 > 0.999$). The minimum detection limit of the method was 0.03–0.21 μg/kg, and the lowest limit of quantification was 0.07–0.5 μg/kg. At 1.0,

*通讯作者: 魏超, 硕士, 助理研究员, 研究方向为农产品与食品安全。E-mail: 443945512@qq.com

*Corresponding author: WEI Chao, Master, Research Assistant, Analysis and Determination Center, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066, China. E-mail: 443945512@qq.com

5.0, and 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the recoveries were 75.1% to 110.4%, and the relative standard deviations were 0.4% to 9.8%. Analysis of 26 citrus samples, carbendazim, prochloraz and propylparaben were detected in all samples, 2,4-D was detected in 25 samples, and pyrimethanil was detected in one sample. In terms of variety, the average dosage of lemon was the highest (2285.51 $\mu\text{g}/\text{kg}$), followed by orange, orange, citrus and kumquat. **Conclusion** This method is simple, sensitive and accurate, which is suitable for simultaneous determination of various preservatives in citrus.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; preservatives; citrus

1 引言

新鲜柑橘采收后仍然进行着复杂的生理变化, 细胞和组织继续进行呼吸和蒸腾作用, 很容易产生皱缩、萎蔫、变质等现象, 在储藏、运输期间常因病腐烂, 其腐果率常达 10%~30%^[1]。真菌类引起的青霉病、绿霉病是其主要病害^[2]。因此柑橘的防腐保鲜成为了减少损失的必要程序。常见的保鲜防腐措施有表面防腐保鲜处理、气调、温湿度控制、涂膜、薄膜袋单果包装以及留树保鲜等^[3-5]。表面防腐保鲜处理是目前市面上使用最普遍的防腐措施: 一种是采前喷药, 即果实采前 10 d 左右喷 1~2 次杀菌剂, 降低病原基数; 二是采后药剂处理, 采后 24 h 内用药浸果处理^[6]。常用的化学保鲜剂如下甲基硫菌灵、多菌灵、噻菌灵、抑霉唑、咪鲜胺、2,4-D、对羟基苯甲酸酯类等^[2,7]。

化学保鲜剂有不同程度的毒性, 柑橘中的保鲜剂残留会对人体健康产生不利影响, 甚至出现致癌、致畸、致突变等情况^[8-10], 保鲜剂在柑橘贮藏中的应用造成的残留问题也越来越受到关注。目前对水果蔬菜中的农药残留研究较多, 但对柑橘中保鲜剂的检测研究较少。柳亚男^[11]采用超高效-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)对夏橙贮藏过程中 5 种保鲜剂残留进行了分析, 奉夏平等^[12]用液相色谱法对柑橘中的 6 种防腐保鲜剂进行了检测, 彭芳等^[13]采用超高效液相色谱-串联质谱法对柑橘中的 7 种保鲜剂进行了测定。现有的对柑橘中保鲜剂的研究存在前处理繁复(多使用固相萃取小柱)、检测灵敏度低、保鲜剂种类少等问题。

本研究选用高灵敏度、高选择性的超高效液相色谱-串联质谱法对柑橘中保鲜剂的含量进行比较分析, 包括以下 11 种柑橘中常用的保鲜防腐剂: 多菌灵(carbendazol)、噻菌灵(probenazole)、咪霉胺(pyrimethanil)、抑霉唑(imazalil)、甲基硫菌灵(thiophanate-methyl)、咪鲜胺(prochloraz)、对羟基苯甲酸甲酯(methyl paraben)、对羟基苯甲酸乙酯(ethyl paraben)、对羟基苯甲酸丙酯(propyl paraben)、对羟基苯甲酸丁酯(butyl paraben)和 2,4-D, 以期建立前处理简单、灵敏度高的检测方法。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

柑橘: 共 26 个样品, 包含以下 5 个种类: 橙类、橘类、

柑类、柠檬、金橘, 购于四川成都市各水果批发市场。

甲醇、乙腈、甲酸(色谱纯, 德国 CNW 公司); 甲酸铵(纯度 99.995%, 美国 Sigma 公司); 标准品: 多菌灵(98.6%)、噻菌灵(99.7%)、咪霉胺(98.2%)、抑霉唑(99.3%)、甲基硫菌灵(98.9%)、咪鲜胺(99.0%)、对羟基苯甲酸甲酯(97.8%)、对羟基苯甲酸乙酯(98.5%)、对羟基苯甲酸丙酯(98.9%)、对羟基苯甲酸丁酯(98.8%)和 2,4-D(99.1%)(德国 DR 公司); 实验用水均为超纯水。

Xevo TQ-XS 超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 Waters 公司); 0.22 μm 微孔滤膜(美国 Agilent 公司); ZD-85 恒温振荡器(国华企业); ZYUPT-I-20T 超纯水系统(成都优普公司)。

2.2 标准溶液配制

准确称取多菌灵、噻菌灵、咪霉胺、抑霉唑、甲基硫菌灵、咪鲜胺、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯和 2,4-D 标准物质各 10.0 mg 于 100 mL 容量瓶, 用甲醇溶解并定容至刻度配制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准品储备液。吸取适量混合标准储备液, 用甲醇稀释成 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准工作溶液。

2.3 样品前处理

柑橘样品带皮切碎, 进行匀浆处理。称取 20 g 匀浆样品于 100 mL 离心管中, 加入 40 mL 乙腈, 涡旋 1 min, 恒温振荡器振摇 30 min。加入 5 g 氯化钠, 静置 30 min 后取上清液, 0.22 μm 针式过滤器过滤待上机。

2.4 仪器工作条件

1) 液相色谱条件: 色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C_{18} 柱(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.7 μm); 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 流动相 A: 0.5 mmol/L 甲酸铵 0.1 %甲酸水溶液, 流动相 B: 甲醇; 梯度洗脱程序: 0~3 min A 相由 80%降至 50%, 3~8 min 时 A 相降至 10%, 8.1 min 回升为 80%, 保持到 11 min; 流速: 0.25 mL/min; 进样量: 2 μL 。

2) 质谱条件: 电喷雾离子源(electrospray ion source, ESI), 正负离子切换扫描; 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式; 电喷雾电压正离子模式 + 3000 V 负离子模式 -500 V; 离子源温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 脱溶剂温度 500 $^{\circ}\text{C}$; 脱溶剂流量 1000 L/Hr; 锥孔反吹气流量 150 L/Hr; N_2 压力 6.5 Bar; 碰撞气流量正离子模式

0.17 mL/min 负离子模式 0.15 mL/min。

11 种保鲜剂的多反应监测质谱参数见表 1。

2.5 方法验证

2.5.1 校正曲线与灵敏度

由于生物样品基质成分复杂,电喷雾离子化效率易受共洗脱物质影响,使分析物的质谱响应增加或降低,从而影响 UPLC-MS/MS 分析方法的准确度和精密度^[14]。为提高准确性,本研究采用基质匹配标准溶液校正的方法对基质效应进行补偿^[15,16]。空白样品经过前处理后,用其提取液配制不同浓度水平的混合标准工作溶液,得到浓度为 1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 μg/L 的系列标准混合溶液。依次进样,以质量浓度为横坐标,定量离子的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。以 3 倍信噪比($S/N=3$)和 10 倍信噪比($S/N=10$)计算方法的检出限(limit of detection, LODs)和定量限(limit of quantitation, LOQs)^[17]。

2.5.2 回收率与精密度测定

向空白样品添加不同浓度水平的标准混合溶液,使加标后的样品中含有的保鲜防腐剂含量分别为 1.0、10、25 μg/kg,每个浓度水平设 6 个平行,混匀后静置 1 h。之后按 2.3 匀浆样品进行前处理,按 2.4 方法进行测定,计算平均回收率及相对标准偏差(relative standard deviation, RSDs)。

2.5.3 样品测定

采用本研究建立的方法对 26 个柑橘样品中的 11 种保鲜防腐剂(多菌灵、噻菌灵、嘧霉胺、抑霉唑、甲基硫菌灵、咪鲜胺、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯和 2,4-D)进行同时检测。

3 结果与分析

3.1 色谱行为

按照本研究建立的方法测定 11 种保鲜防腐剂的标准混合溶液(10.0 μg/L),色谱图见图 1。11 种化合物实现了很好的分离,峰形好,灵敏度高。

3.2 流动相的选择

比较了甲醇、乙腈和甲酸-甲酸铵水溶液作为流动相时,标准溶液和样品中 11 种保鲜剂的分离和灵敏度情况。结果表明,使用甲醇和甲酸-甲酸铵水溶液作为流动相时,液相色谱的分离效果和质谱的响应最好。继而对甲酸和甲酸铵的浓度进行了考察,发现随甲酸浓度增大 2,4-D 的响应增强,而甲酸铵浓度增加对对羟基苯甲酸甲酯的峰形拖尾有较好的改善。因而本研究采用甲醇-0.1%甲酸 0.5 mmol/L 甲酸铵水溶液作为流动相。

3.3 线性范围、检出限和定量限

11 种保鲜剂的线性方程、相关系数、检出限及定量限见表 2。11 种保鲜剂在 1.0~100 μg/L 范围内线性关系良好($r^2>0.999$),最低检出限为 0.03~0.21 μg/kg,最低定量限为 0.07~0.5 μg/kg,检出限和定量限均能满足国内外标准限量要求。

3.4 回收试验和精密度

如表 3 所示,11 种保鲜剂在 1.0、5.0 和 10.0 μg/kg 添加水平的回收率为 75.1%~110.4%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.4%~9.8%,回收率和精密度均能满足检测要求。

表 1 11 种保鲜剂的多反应监测质谱参数
Table 1 MS parameters of 11 preservatives

编号 No.	保鲜剂	保留时间 /min	质荷比 m/z		锥孔电压 /V	碰撞能量 /eV	扫描模式
			定量离子	定性离子			
1	多菌灵	2.04	191.9/160.0	191.9/132.0	28	18 ^a ,28 ^b	正
2	噻菌灵	2.36	201.9/175.0	201.9/131.0	4	24 ^a ,28 ^b	正
3	咪鲜胺	7.58	375.9/307.9	375.9/265.9	6	12 ^a ,16 ^b	正
4	甲基硫菌灵	4.57	343.0/150.9	343.0/311.0	12	18 ^a ,10 ^b	正
5	抑霉唑	5.22	296.9/158.8	296.9/200.9	2	18	正
6	嘧霉胺	5.63	201.0/107.4	201.0/82.1	98	24 ^a ,26 ^b	正
7	2,4-D	5.79	218.9/160.9	218.9/124.9	2	14 ^a ,24 ^b	负
8	对羟基苯甲酸丁酯	6.47	192.9/92.0	192.9/136.3	4	24 ^a ,16 ^b	负
9	对羟基苯甲酸丙酯	5.63	179.0/92.0	179.0/136.2	12	20 ^a ,16 ^b	负
10	对羟基苯甲酸乙酯	4.72	165.0/92.1	165.0/136.7	2	20 ^a ,14 ^b	负
11	对羟基苯甲酸甲酯	3.81	151.0/92.0	151.0/136.0	6	18 ^a ,14 ^b	负

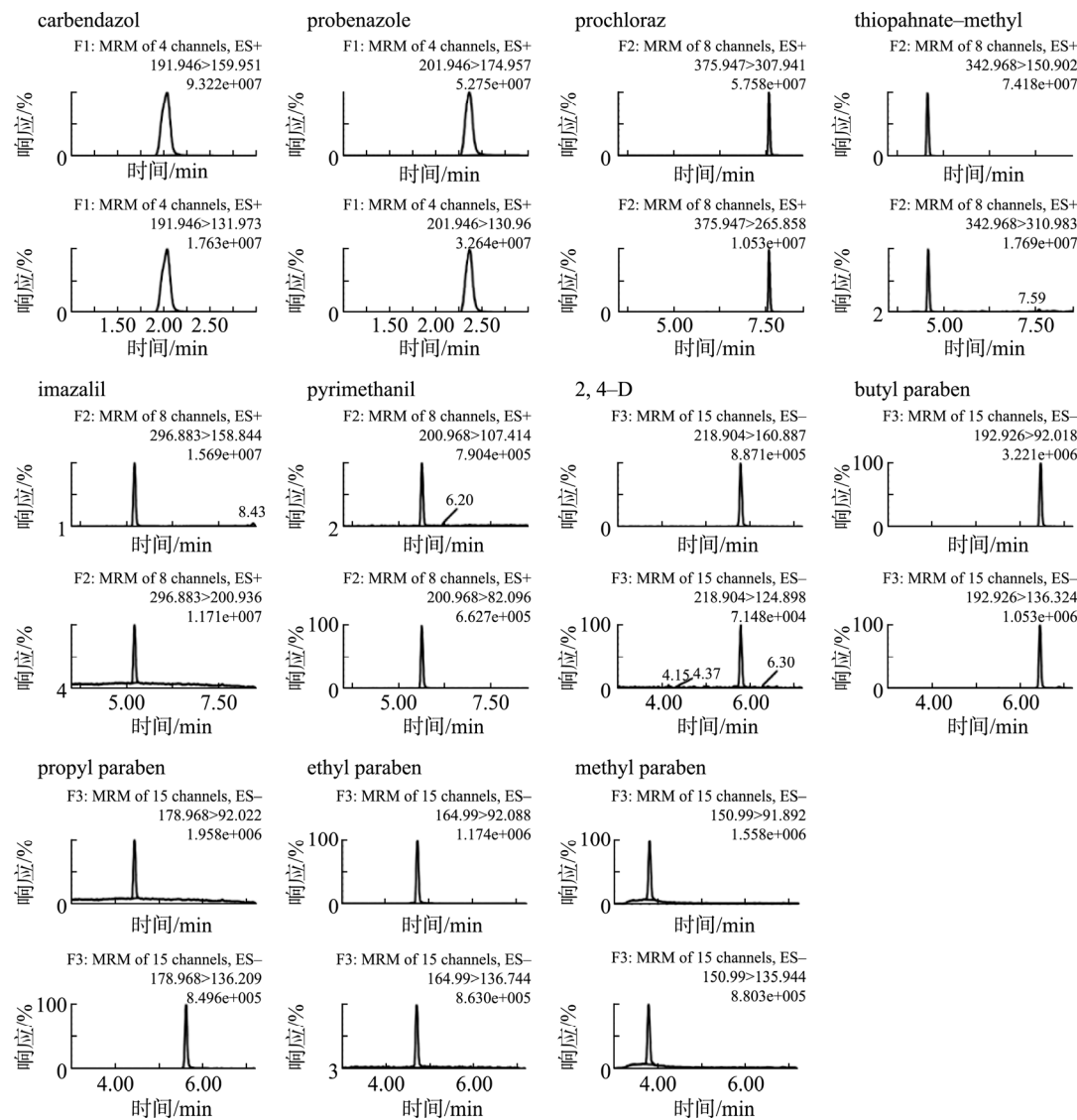


图 1 11 种保鲜剂标准溶液色谱图

Fig.1 Chromatograms of standard solution with 11 preservatives

表 2 11 种保鲜剂的回归方程、相关系数、检出限及定量限

Table 2 Linearity parameters, LODs and LOQs of 11 preservatives

编号	保鲜剂	线性回归方程	相关系数	LODs/(μg/kg)	LOQs/(μg/kg)
1	多菌灵	$Y=948577X+42375$	1	0.03	0.08
2	噻菌灵	$Y=476217X-149473$	0.9998	0.05	0.11
3	咪鲜胺	$Y=308948X-62283$	0.9999	0.05	0.12
4	甲基硫菌灵	$Y=468401X-79288$	0.9999	0.03	0.07
5	抑霉唑	$Y=108175X-76188$	0.9997	0.1	0.25
6	啉霉胺	$Y=5293.2X+1672.2$	0.9997	0.15	0.42
7	2,4-D	$Y=5417.3X-1301.9$	0.9999	0.11	0.28
8	对羟基苯甲酸丁酯	$Y=18063X+4347$	0.9998	0.08	0.22
9	对羟基苯甲酸丙酯	$Y=12590X-2461.6$	0.9998	0.1	0.27
10	对羟基苯甲酸乙酯	$Y=7606X+749$	0.9998	0.12	0.31
11	对羟基苯甲酸甲酯	$Y=9101.2X+862.37$	0.9996	0.21	0.5

3.5 样品测试

按方法对 26 个柑橘样品进行前处理后进行液相色谱-串联质谱分析, 检测结果见表 4。多菌灵、咪鲜胺和对羟基苯甲酸丙酯在所有样品中都有检出, 2,4-D 在 25 个样品中有检出, 其次是对羟基苯甲酸丁酯、甲基硫菌灵和对羟基苯甲酸甲酯。嘧霉胺检出率最低, 仅在一个样品中有检出, 其次是噻菌灵、抑霉唑、对羟基苯甲酸乙酯。在有检出的样品中, 以抑霉唑的平均含量最高, 达到 575.43 $\mu\text{g/kg}$, 其次是甲基硫菌灵 254.98 $\mu\text{g/kg}$, 咪鲜胺和噻菌灵的平均含量也达到 220.98 和 113.78 $\mu\text{g/kg}$ 。由此可见, 咪鲜胺、多菌灵、2,4-D、

甲基硫菌灵和对羟基苯甲酸酯类是柑橘中常用的保鲜防腐剂, 且咪鲜胺和甲基硫菌灵在柑橘上的用量较大, 而对羟基苯甲酸酯类虽然检出率较高, 但用量较低。

从品种上看, 柠檬的平均用药量最大, 主要用药是抑霉唑、甲基硫菌灵、2,4-D 和多菌灵, 每个样品的平均用药量达到 2285.51 $\mu\text{g/kg}$, 其次是橙类、橘类、柑类和金橘, 分别是 658.48、421.35、342.72、145.75 $\mu\text{g/kg}$ 。与橙、柑、橘去皮后食用不同, 柠檬和金橘是全果食用, 因而保鲜剂全部进入人体, 而柠檬的保鲜剂含量最高, 对人体健康造成极大的风险。

表 3 11 种保鲜剂在柑橘中的回收率及 RSDs 结果($n=6$)
Table 3 Spiked recoveries and RSDs of 11 preservatives ($n=6$)

编号	化合物	加标浓度/ $(\mu\text{g/kg})$					
		1.0		5.0		10.0	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	多菌灵	89.7	2.4	93.4	8.8	101.4	6.6
2	噻菌灵	84.1	6.8	84.5	6.2	90	1.5
3	咪鲜胺	84.2	3.9	84.7	9.8	79.2	2.3
4	甲基硫菌灵	80.1	1.5	94.8	3.4	92.6	3.9
5	抑霉唑	76.1	9.3	82.0	1.1	80.4	0.4
6	嘧霉胺	75.4	6.8	80.9	4.4	87.3	2.4
7	2,4-D	76.6	2.4	100.0	8.7	90.8	0.6
8	对羟基苯甲酸丁酯	75.1	7.5	77.8	5.5	80.9	2.0
9	对羟基苯甲酸丙酯	76.6	2.3	92.1	6.3	80.5	0.6
10	对羟基苯甲酸乙酯	80.9	6.7	87.7	8.6	87.6	2.2
11	对羟基苯甲酸甲酯	110.4	0.6	112.1	2.7	89.8	0.6

表 4 柑橘样品中保鲜剂的检测结果/ $(\mu\text{g/kg})$
Table 4 Results of preservatives in oranges/ $(\mu\text{g/kg})$

编号	样品	多菌灵	噻菌灵	咪鲜胺	甲基硫菌灵	抑霉唑	嘧霉胺	2,4-D	对羟基苯甲酸丁酯	对羟基苯甲酸丙酯	对羟基苯甲酸乙酯	对羟基苯甲酸甲酯
1	橙	0.94	ND	305.88	ND	ND	ND	11.76	0.18	11.82	6.20	16.27
2	橙	7.61	ND	352.92	4.45	91.13	ND	66.06	0.23	6.27	ND	3.51
3	橙	0.17	ND	255.17	ND	ND	ND	44.46	0.17	7.04	3.98	12.30
4	橙	0.18	634.85	1.59	ND	87.64	ND	2.35	0.29	6.82	ND	ND
5	橙	0.35	ND	123.66	ND	ND	ND	7.11	ND	3.18	1.16	3.64
6	橙	0.12	ND	1.67	1.67	1003.73	5.07	ND	0.17	2.77	1.44	1.61
7	橙	2.52	0.23	1407.17	1.17	ND	ND	90.75	0.12	1.99	2.82	2.99
8	柑	4.10	ND	1.01	7.14	5.95	ND	8.21	0.18	5.65	ND	ND
9	柑	0.12	ND	319.02	0.69	ND	ND	3.05	0.23	6.04	ND	4.78
10	柑	0.76	ND	245.06	1.74	ND	ND	21.03	0.12	4.71	1.98	3.95

续表 4

编号	样品	多菌灵	噻菌灵	咪鲜胺	甲基硫 菌灵	抑霉唑	啉霉胺	2,4-D	对羟基苯 甲酸丁酯	对羟基苯 甲酸丙酯	对羟基苯甲 酸乙酯	对羟基苯甲 酸甲酯
11	柑	199.67	ND	42.01	171.42	ND	ND	11.02	ND	3.38	ND	6.34
12	柑	2.52	0.47	845.22	ND	ND	ND	7.31	ND	2.75	ND	ND
13	柑	32.49	0.24	36.62	24.83	ND	ND	19.16	ND	2.95	ND	2.42
14	橘	11.70	160.43	8.33	2.72	ND	ND	3.01	0.35	5.38	3.66	ND
15	橘	28.27	ND	711.46	0.47	ND	ND	5.97	0.18	4.08	ND	ND
16	橘	13.4	ND	611.12	1.17	ND	ND	4.44	0.17	2.54	ND	ND
17	橘	19.7	0.11	78.88	2.46	ND	ND	2.41	0.20	2.77	ND	ND
18	柠檬	79.24	ND	2.40	1146.74	410.28	ND	212.34	0.23	12.58	ND	22.01
19	柠檬	2.67	0.12	18.23	4.70	1620.66	ND	339.90	ND	8.77	ND	ND
20	柠檬	45.44	ND	40.00	1022.52	666.47	ND	677.9	0.25	7.77	ND	ND
21	青柠檬	36.02	ND	15.24	848.71	597.71	ND	585.7	ND	4.28	ND	10.11
22	青柠檬	106.44	ND	25.29	1344.48	695.27	ND	800.01	0.35	9.68	ND	7.04
23	金桔	20.00	ND	21.16	2.50	ND	ND	3.08	0.29	7.21	ND	5.23
24	金桔	81.85	ND	135.79	ND	ND	ND	21.74	0.35	7.15	ND	ND
25	金桔	60.14	ND	84.46	ND	ND	ND	17.78	0.15	7.41	ND	ND
26	金桔	25.22	ND	56.10	ND	ND	ND	14.11	0.18	5.55	ND	5.55
	检出频次	26	7	26	18	9	1	25	20	26	7	15
	含量 范围	0.12~ 199.67	0.12~ 634.85	1.01~ 1407.17	0.47~ 1344.48	5.95~ 1620.66	5.07	2.35~ 800.01	0.12~ 0.35	1.99~ 12.58	1.16~ 6.20	2.42~ 22.01
	平均值	30.06	113.78	220.98	254.98	575.43	5.07	119.23	0.22	5.79	3.03	7.18

4 结 论

本研究建立了超高效液相色谱-串联质谱法测定多菌灵、噻菌灵、啉霉胺、抑霉唑、甲基硫菌灵、咪鲜胺、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯和 2,4-D 共 11 种保鲜剂的方法。本方法简便、灵敏度更高,可以满足国内外对于柑橘中保鲜剂残留的要求。

参考文献

[1] 周先艳, 龚琪, 李菊湘, 等. 柑橘采后生理及病害研究进展[J]. 保鲜与加工, 2016, 16(1): 91–96.
Zhou XY, Gong Q, Li JX, *et al.* Advances of research on postharvest physiology and diseases of citrus [J]. Stor Proc, 2016, 16(1): 91–96.

[2] 刘旭, 刘月悦, 代娟. 四川柑橘果实贮藏期主要病害及综合防治技术[J]. 四川农业科技, 2011, (11): 40–41.
Liu X, Liu YY, Dai J. Main diseases and comprehensive control techniques of citrus fruits in Sichuan during storage [J]. Sichuan Agric Sci Technol, 2011, (11): 40–41.

[3] 黄家红, 梁芸志, 李少华, 等. 低温气调协同臭氧间歇处理对柑橘贮藏品质的影响[J]. 保鲜与加工, 2018, 18(3): 28–32.

Huang JH, Liang YZ, Li SH, *et al.* Effects of low temperature modified atmosphere and intermittent ozone treatment on the storage quality of citrus [J]. Stor Proc, 2018, 18(3): 28–32.

[4] 屈立武, 谭谊谈, 周雅涵, 等. 天然涂膜材料在柑橘贮藏中的应用研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(3): 379–382.
Qu LW, Tan YT, Zhou YH, *et al.* Research progress in natural coating materials of citrus fruit storage [J]. Food Ind Sci Technol, 2013, 34(3): 379–382.

[5] 刘璐忆, 张沛宇, 周志钦. 奉节脐橙果实留树和低温保鲜期间滋味品质变化分析及综合评价[J]. 食品与发酵工业, 2019, (1): 228–235.
Liu LY, Zhang PY, Zhou ZQ. Analysis and comprehensive evaluation of changes in taste quality of Fengjie navel oranges during late-harvest preservation and low temperature storage [J]. Food Ferment Ind, 2019, (1): 228–235.

[6] 范坤成. 柑橘防腐保鲜技术进展[J]. 中国南方果树, 2006, (35): 106–108
Fan KC. Progress on citrus preservation [J]. China South Fruit Tree, 2006, (35): 106–108.

[7] 郑文艳, 谢合平, 余桂林, 等. 不同化学保鲜剂对椪柑贮藏保鲜效果研究[J]. 浙江柑橘, 2017, 34(3): 22–25.
Zheng WY, Xie HP, Yu GL, *et al.* Research on effect of different preservatives during citrus fruit storage [J]. Zhejiang Citrus, 2017, 34(3):

- 22–25.
- [8] Wayessa A, Dante S, Seblework M, *et al.* Commission Directive 2004/73/EC of 29 April 2004 adapting to technical progress for the twenty-ninth time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labeling of dangerous substances [J]. *Offic J EC*, 2004, (L152): 1–308.
- [9] Bangs G. Revised occupational and residential exposure assessment and recommendations for the risk assessment document for carbendazim (MBC) [R]. Washington D.C.: United States Environmental Protection Agency, 2001.
- [10] Mantovani A, Maranghi F, Ricciardi C, *et al.* Developmental toxicity of carbendazim: comparison of no-observed-adverse-effect level and benchmark dose approach [J]. *Food Chem Toxicol*, 1998, (36): 37–45.
- [11] 柳亚男. 夏橙贮藏过程中五种保鲜剂残留分析及多菌灵降解行为研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2015.
- Liu YN. Study on residues of five preservatives and degradation of carbendazim in stored Valencia orange [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2015.
- [12] 奉夏平, 曾宪远, 付丽敏, 等. 高效液相色谱法测定柑橘中 6 种防腐保鲜剂的残留 [J]. *现代食品科技*, 2013, 29(8): 2025–2029.
- Feng XP, Zeng XY, Fu LM, *et al.* Detection of 6 preservative residues of in orange by high performance liquid chromatography [J]. *Mod Food Sci*, 2013, 29(8): 2025–2029.
- [13] 彭芳, 雷美康, 徐佳文, 等. QuEChERS 净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定柑橘中 7 种保鲜剂的残留量 [J]. *理化检验(化学分册)*, 2016, (52): 1007–1010.
- Peng F, Lei MK, Xu JW, *et al.* Determination of 7 preservatives in citrus by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. *PTCA (Part B Chem Anal)*, 2016, (52): 1007–1010.
- [14] 刘晓云, 陈笑艳, 钟大放. 液相色谱-串联质谱生物分析方法的基质效应和对策 [J]. *质谱学报*, 2017, 38(4): 388–399.
- Liu XY, Chen XY, Zhong DF. Matrix effects and counter measure of liquid chromatography-tandem mass spectrometry in bioanalysis [J]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2017, 38(4): 388–399.
- [15] 苏萌, 艾连峰. 液相色谱-串联质谱基质效应及其消除方法 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(5): 511–515.
- Su M, Ai LF. Matrix effects and elimination methods of liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(5): 511–515.
- [16] Janusch F, Kalthoff L, Hamscher G, *et al.* Evaluation and subsequent minimization of matrix effects caused by phospholipids in LC-MS analysis of biological samples [J]. *Bioanalysis*, 2013, 5(17): 2101–2114.
- [17] 王艳. 农产品质量安全检验检测质量控制 [M]. 北京: 中国质检出版社, 2018.
- Wang Y. Safety control on agricultural product detection [M]. Beijing: China Quality Detection Press, 2018.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介

李 曦, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品与食品安全。
E-mail: 359832594@qq.com

魏 超, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品与食品安全。
E-mail: 443945512@qq.com