

腐霉利检测技术研究进展

胡晓飞^{1*}, 魏凤仙², 邢云瑞¹, 孙亚宁¹, 王耀³, 庞杏豪^{1,3}

(1. 河南省农业科学院动物免疫学重点实验室, 郑州 450002; 2. 河南省农业科学院畜牧兽医研究所, 郑州 450002;
3. 河南科技大学食品与生物工程学院, 洛阳 471023)

摘要: 腐霉利是一种杀菌剂类农药, 主要作用是防治蔬菜、水果及农作物的菌核病、灰霉病及黑斑病, 由于其抗真菌效果良好, 高效低毒, 因此其在世界各国农业生产中得到广泛应用。腐霉利在果蔬中的残留可能通过食物链进入动物或人体, 从而危害动物及人体健康与安全, 甚至导致癌症发生, 因此许多国家对农产品中腐霉利最大残留做了限量要求。2020年, 我国有多起农产品中腐霉利超标的报道, 凸显出对腐霉利监控检测的重要性。为了减少腐霉利对消费者的危害, 本文对腐霉利监控检测技术进行了归纳总结, 并展望了该检测技术未来的发展方向。

关键词: 腐霉利; 杀菌剂; 危害

Research progress on the detection technologies of procymidone

HU Xiao-Fei^{1*}, WEI Feng-Xian², XING Yun-Rui¹, SUN Ya-Ning¹, WANG Yao³, PANG Xing-Hao^{1,3}

(1. Henan Key Laboratory of Animal Immunology, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China;
2. Institute of Animal Husbandry and Veterinary Science, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China; 3. College of Food and Bioengineering, Henan University of Science & Technology, Luoyang 471023, China)

ABSTRACT: Procymidone is a fungicide pesticides, the main function of which is to control *Sclerotinia sclerotiorum*, gray mold and black spot of vegetables, fruits and crops. Because of the good antifungal effect, high efficiency and low toxicity, it has been widely used in agricultural production all over the world. However, the procymidone residues in fruits and vegetables could enter into the bodies of animal or human through the food chain and do harm to the health and safety of animal and human, and even lead to cancer. Therefore, many countries have made limit requirements for the maximum residue of procymidone in agricultural products. In 2020, there are many reports about procymidone residue exceeding the maximum limit in food in China, which highlight the importance of monitoring and detecting procymidone. In order to reduce procymidone's harm to consumers, this paper summarized the monitoring detection technology of procymidone, and looked forward to development direction of prophylide detection technology in the future.

KEY WORDS: procymidone; fungicide; harm

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2018YFC1602903)

Fund: Supported by the “the Thirteenth Five-year” National Key Research and Development Project (2018YFC1602903)

*通信作者: 胡晓飞, 博士, 研究员, 主要研究方向为动物营养, 食品、饲料免疫学快速检测技术。E-mail: huxf1972@126.com

*Corresponding author: HU Xiao-Fei, Ph.D, Professor, Key Laboratory of Animal Immunology, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China. E-mail: huxf1972@126.com

0 引言

食品安全问题是全世界共同关注的问题, 食品安全也是公共卫生事件的主要诱因之一。尽管世界各国对食品安全问题都特别重视, 且食品安全水平随着科技进步尤其是食品监控检测技术的不断进步及检测能力的持续提高而越来越高, 但由于食品质量影响因素繁杂多样, 导致食品安全事件时有发生, 农药残留超标是其中一个重要因素。

腐霉利(procymidone)是一种杀菌剂类农药, 主要用于防治蔬菜水果的菌核病及灰霉病^[1-4], 其他作物或食物如三七、人参等的黑斑病^[5-8]。腐霉利抗真菌效果良好, 高效低毒, 因此在世界各国得到了广泛应用。而研究表明, 腐霉利进入机体后最终代谢产物二氯苯胺与其他芳香胺类一样对机体有毒性^[9]。不同的动物对腐霉利的毒性表现也不相同^[10-12], 但主要危害动物生殖功能^[13-14]。

鉴于腐霉利残留对消费者存在危害作用, 世界主要发达国家欧盟、美国、韩国、日本、加拿大等均对农产品中腐霉利的最大残留作出限量要求^[15]。我国食品安全国家标准 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》也规定了腐霉利在各种食品中的最大残留限量, 详见表 1。

表 1 我国各种食品中腐霉利最大残留限量标准
Table 1 Maximum residue limits of procymidone in various foods in China

食品属性	食品类别/名称	最大残留限量/(mg/kg)
谷物	糙米	0.02
	小麦	0.002
	大麦	0.002
	燕麦	0.002
	黑麦	0.002
	玉米	0.1
	鲜食玉米	0.1
油料和油脂	花生仁	0.02
	葵花籽	0.002
蔬菜	鳞茎类蔬菜	0.02
	芸薹属类蔬菜	0.02
	叶菜类蔬菜	0.02
	茄果类蔬菜	0.02
	瓜类蔬菜	0.02
	豆类蔬菜	0.02
	茎类蔬菜	0.02
	根茎类和薯芋类蔬菜	0.02
	水生类蔬菜	0.02
	芽菜类蔬菜	0.02
	其他类蔬菜	0.02

表 1(续)

食品属性	食品类别/名称	最大残留限量/(mg/kg)
水果	柑橘类水果	0.02
	仁果类水果	0.02
	核果类水果	0.02
	浆果和其他小型水果	0.02
	热带和亚热带水果 (香蕉除外)	0.02
	香蕉	0.005
糖料	挂果类水果	0.02
	甘蔗	0.02
食用菌	甜菜	0.02
	蘑菇	0.02
哺乳动物内脏 (海洋哺乳动物除外)	牛肝	0.1*
	牛肾	0.02*
禽肉类		0.01*
禽类内脏		0.02*
蛋类		0.02
生乳	牛奶	0.02*

注: * 该限量为临时限量。

近年来, 国内时有报道食品中农药腐霉利超标问题。2020 年以来, 河南省食品安全事件通报中, 多次出现产品中腐霉利超标的蔬菜食品^[16-19]。而在搜索引擎百度上输入“食品安全, 腐霉利”时, 可以发现, 我国多个省市均出现过腐霉利超标的蔬菜食品, 凸显出对食品中腐霉利监控检测的重要性。因此本文对目前食品中腐霉利残留监控检测技术进行了综述, 为腐霉利检测技术的进一步发展提供参考。

1 理化检测方法

1.1 液相色谱法

液相色谱法主要包括高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 和高效液相色谱结合二极管阵列检测器法 (high performance liquid chromatography coupled with diode array detection method, DAD)。

有研究^[9]建立了反相高效液相色谱 (reversed-phase high performance liquid chromatography, RP-HPLC) 法测定未发酵的葡萄汁及红酒中腐霉利等二氯苯胺类物质, 该方法检出限为 0.05 mg/kg; 采用了 5 种样品提取方法, 其中最好的提取方法是石油醚浸提, 用此方法提取后, 提取液可以直接注入到色谱柱进行检测, 不需要进一步的净化, 腐

霉利回收率达到 106%。而用苯或乙醚以及苯-乙醚混合物 [1:1 或 1:2 (V:V)] 作为浸提试剂时, 添加回收率比较低, 且变异系数较大。HPLC 结合二极管阵列检测器的检测方法为利用色谱仪探测紫外可见光的所有波长提供了便利, 改善了 HPLC 的选择性, 这样就可以从阻滞行为表现及紫外光谱特性 2 个方面来确定化合物。DAD 可以选择测定波长, 从而使检测敏感性达到最大^[20]。DAD 在分析测定复杂基质及高油含量的样品时, 由于可以获取物质的紫外光谱并在色谱图上评估吸收峰纯度而显得更为有效^[8]。因此, HPLC-DAD 方法被广泛地应用到不同基质中腐霉利及其他农药的测定, 如油料作物籽粒中^[8]、地下水及土壤中^[20-21]。HPLC 测定腐霉利时, 样品基质的自身性质比样品的前处理方式对检测结果影响更大, 简单的样品基质如葡萄酒、地下水、土壤等即使用简单的前处理方法如固相萃取也可以得到较高的添加回收率^[9,20-21]; 而对于复杂的样品基质如植物油, 即使是复杂的前处理方法也不一定能够得到比较准确的检测结果^[8]。但是 HPLC-DAD 的检测方法比液相色谱质谱联用法 (liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS) 或液相色谱串联质谱法 (liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS/MS) 要更经济一些^[8]。

1.2 气相色谱法

气相色谱法 (gas chromatography, GC) 主要有气相色谱质谱联用法 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 及气相色谱电捕获检测器 (gas chromatograph equipped with an electron capture detector, GC-ECD) 检测法等。孙大江等^[22]建立了固相萃取气相色谱法测定浆果中的腐霉利含量, 该方法首先对样品液进行 HLB 固相萃取净化, 然后由气相色谱检测。HLB 萃取去除可能影响检测结果的背景物质, 如色素, 提高了分析靶标物的回收率; 检测方法对腐霉利的定量限为 0.6 ng/g, 线性范围为 0.002~0.2 $\mu\text{g/mL}$, 加标回收率为 85.8%~99.7%, 相对标准偏差小于 10%, 说明方法的准确度及精密度比较高。而对比研究发现, 尽管气相色谱法及气相色谱质谱联用法测定腐霉利均能达到限量要求, 但 GC-MS 检测用时较少, 实际检测样品用量更节约, 既高效又环保^[23]。且 GC-MS 检测方法准确性比较高, 检测湖水、城市废水、医疗废水及灌溉用水中的腐霉利其回收率在 86%~116% 之间^[24-25]; GC-MS 检测结果稳定性及准确性还与检测对象基质效应及检测前的萃取技术有关, 双溶剂萃取要比单溶剂萃取效率更高^[24], 萃取试剂成分、浓度、pH 值、用量等也会影响萃取效果^[25]。ZHANG 等^[26]建立了 GC-ECD 检测方法对茶叶中的腐霉利等 3 种农药进行检测, 利用石油醚-乙酸乙酯浸提茶叶中的农药, 佛罗里硅固相柱净化, 然后由 GC-ECD 检测, 腐霉利检测范围 0.01~0.2 $\mu\text{g/mL}$, 检出限

为 6 ng/mL, 在绿茶及黑茶中的加标回收率为 92.81%~102.94%, 批内变异系数为 1.29%~3.85%, 批间变异系数为 2.69%~5.18%, 说明方法的准确性比较高。毕思远等^[27]采用 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe) 前处理技术处理样品, 然后采用 GC-ECD 检测法对柑橘类水果中的腐霉利等 7 种农药进行检测, 检测腐霉利的线性范围为 0.02~2 $\mu\text{g/mL}$, 检出限为 0.9 ng/mL, 加标回收率为 85.7%~92.6%, 变异系数为 2.22%~2.65%。王德宣等^[28]采用佛罗里硅柱对地表水样进行萃取, 然后经 GC-ECD 检测法检测水中的腐霉利等 3 种农药, 检测腐霉利的线性范围为 1.0~500 ng/mL, 检出限最大残留限量 0.24 ng/mL, 50 $\mu\text{g/L}$ 的腐霉利添加回收率为 94.2%。对比上述 3 种腐霉利的 GC-ECD 检测方法, 检测的准确性及稳定性均较好; 但三者的检测范围及检出限相差巨大, 这可能与它们的前处理萃取方法及检测的样品基质效应有关。段毅宏等^[29]建立了 GC-MS/MS 方法测定药材三七中的腐霉利, 检出限性范围比较宽为 0.005~25 $\mu\text{g/mL}$, 加标回收率为 92.0%~96.4%, 变异系数为 1.26%~4.21%, 说明方法的精密度比较高, 重现性比较好; 且对比发现该方法准确度、灵敏度和线性范围方面均优于 GC-MS、GC-ECD 检测方法。

气相色谱法具有灵敏度高、准确性好、稳定性强的特点。我国对腐霉利的检测, 按照 GB 23200.9—2016《食品安全国家标准 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量测定》对谷物、油料与油脂类中腐霉利的检测要求及 GB 23200.8—2016《食品安全国家标准 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定》对水果、蔬菜与食用菌中腐霉利的检测要求, 均采用气相色谱质谱联用法。

1.3 其他理化检测方法

其他一些检测技术也被应用于腐霉利的检测分析, 如近红外光谱法 (near infrared spectroscopy, NIR)、质谱成像 (mass spectrometry imaging, MSI) 技术、毛细管区带电泳 (capillary zone electrophoresis, CZE) 检测技术、毛细管电泳-电喷雾质谱法 (capillary electrophoresis-electrospray mass spectrometry, CE-ESMS)、分子印迹荧光传感器 (molecularly imprinted-fluorescence sensors, MI-FS) 检测技术等。

SUN 等^[30]利用近红外光谱技术结合变量选择方法对食用植物油中的腐霉利进行定性检测, 该方法可以对含不同浓度腐霉利的植物油进行分类, 分类正确率可以达到 98.7%, 分类特异性为 100%, 灵敏度达 95%。该方法不用对研究对象进行复杂的前处理, 可以直接检测, 因此比较简单快捷, 但不能对样品进行定量测定, 且样本色泽可能会干扰检测结果。TAIRA 等^[31]利用 MSI 技术测定了腐霉利在黄瓜中的位置, 因为激光解析电离 MSI 技术可以使小分子的腐霉利残留无背景信号地离子化成像, 且 MS 强度

与 GC-MS 测定的值比较一致, 说明这种方法准确度比较高。毛细管电泳技术(capillary electrophoresis, CE)具有很高的分离效率, 常被用于分析非挥发性或热降解化学品, 而且费用低廉, 但它只能用于高效分离成分明确的化合物。毛细管区带电泳(capillary zone electrophoresis, CZE)属于 CE 的一种, 它可以通过选择电解质溶液的 pH 值, 非常便捷地测定和表征有机碱类物质。CZE 具有分离时间短、高效高通量、试剂耗费极少、背景电解质简单、依靠分子量分离混合物的特性, 因而被广泛应用于各种基质中有机碱类物质的测定。RODRÍGUEZ 等^[32]采用固相柱对葡萄中腐霉利进行提取, 经 CZE 对葡萄中的腐霉利等 3 种农药进行测定, 在最佳 pH 值条件下, 腐霉利的加标回收率为 91.32%~93.02%, 变异系数为 2.08%~3.79%, 定量限为 0.30 $\mu\text{g/mL}$ 。此外 RODRÍGUEZ 等^[33]又建立了毛细管电泳-电喷雾质谱方法, 对苹果、葡萄、桔子、梨、草莓及西红柿中的腐霉利及噻苯达唑进行检测, 首先采用固相萃取技术进行样品制备, 然后样品在电喷雾装置中进行阳离子化, 后经质谱仪测定, 腐霉利在不同水果中添加回收率为 71%~80%, 变异系数在 6%~11%, 定量限均为 0.05 $\mu\text{g/mL}$, 该定量限比欧盟对葡萄、梨、草莓及西红柿中腐霉利的限量要求更低, 但高于苹果及桔子的限量要求。总体上, 毛细管电泳方法的检出限比较高, 因此近些年该方法在腐霉利的检测中使用比较少。分子印迹荧光传感器检测技术, 既有荧光传感器的速度快、高灵敏度、特异性好的优点, 又结合了分子印迹材料耐高温高压, 抗复杂环境干扰的长处, 因此该项技术灵敏、稳定、快速。黄一^[15]用异硫氰酸荧光素修饰二氧化硅纳米颗粒骨架, 并对腐霉利进行印迹, 从而制备出腐霉利的分子印迹荧光传感器, 并以此检测湖水及人参中的腐霉利, 检出限性范围为 0~40 nmol/L, 而且特异性比较强, 只与腐霉利产生反应, 18 min 即可得到检测结果, 3 个浓度水平腐霉利在湖水中的添加回收率为 97.8%~118.9%, 变异系数为 2.12%~4.18%; 人参中的添加回收率为 93.2%~109.7%, 变异系数为 1.14%~2.36%; 检测结果与 GC-MS 检测结果趋势一致, 说明该检测方法重复性、稳定性好, 且灵敏度、准确性较高。

腐霉利的其他理化检测方法往往存在着各种需要改进的地方, 因此应用不如液相色谱法或气相色谱法广泛。但也是腐霉利检测的补充方法。

2 免疫学检测方法

免疫学检测方法是以前抗原抗体特异性反应, 结合酶、放射性元素、量子点等各种标记材料建立起来的检测方法^[34]。免疫检测方法在各种生物分析装置中扮演着至关重要的角色, 比如临床诊断、体内药物分析、环境监测、食品安全监测方面提供定量、半定量或定性检测^[35]。有些

免疫学检测方法也被应用到腐霉利的监控检测中。

FERNANDEZ-ALBA 等^[36]采用竞争抑制酶联免疫吸附测定(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)试剂盒, 对辣椒中的腐霉利进行检测, 切碎的辣椒样品与无水硫酸钠混合均匀, 用乙酸乙酯提取 5 min, 弃沉淀, 上清提取液真空旋转蒸干, 残留物复溶于石油醚中, 将此石油醚用硅胶固相萃取柱萃取净化, 洗脱后蒸干, 残留物分别溶于石油醚及水中, 溶解于石油醚中的部分用 GC 进行分析, 而溶解于水中的部分通过超声波处理用 ELISA 试剂盒进行检测。试剂盒检测的线性范围为 1~16 ng/g, 检出限为 0.6 ng/g, 试剂盒特异性比较强, 与其他农药乙烯菌核利(vinclozolin)、异菌脲(iprodione)、多菌灵(carbendazime)、乙菌利(clozolate)、苯菌灵(benomyl)、噻苯唑(thiabendazole)几乎不反应, 交叉反应率均在 0.01%以下; 样品的加标回收率为 70.2%~120.9%, 批内变异系数为 3.5%~18%, 批间变异系数为 8%~16%。而同时用 GC 法测定的检出限为 8 ng/g, 免疫学检测方法的检出限大大低于 GC 法。试剂盒与 GC 法相比, 准确性稍差, 但灵敏度更高, 且可以大批量检测, 同时费用相对较低。邹强^[37]通过人工合成抗原、动物免疫、细胞融合、阳性杂交瘤筛选, 得到一株分泌抗腐霉利单克隆抗体的阳性杂交瘤细胞株, 并利用阳性杂交瘤细胞的培养上清液, 初步建立了腐霉利间接竞争 ELLISA 检测方法, 该法的半数抑制浓度(the 50% inhibitory concentration, IC_{50})为 71 ng/mL, 根据文中给出的抑制曲线及回归方程式, 可以计算检出限约为 2.36 ng/mL(根据所建立的标准曲线, 把 15%抑制率时所对应的腐霉利浓度作为方法的检出限)。尽管该免疫检测方法与 FERNANDEZ-ALBA^[36]使用的试剂盒相比, 灵敏度比较低, 但也完全能满足我国对腐霉利检出限量要求。

免疫学检测方法比较快速, 可以实现大批量筛查, 因此免疫学检测方法在食品安全检测领域得到越来越广泛应用。

3 展望

随着世界经济发展、生活水平的提高, 人类对食品质量及安全的关注度空前提高。对食品的要求已经不单是数量上的满足, 更是对品质提出了更高的要求, 包括食品的新鲜程度、污染物残留等。因此, 对食品检测技术也提出了更严格的要求, 一方面要求检测方法的灵敏度要高, 确保能够检测出含有药物残留的食品, 杜绝不合格的食品流通到消费者的餐桌上; 另一方面要求检测技术要快并且高通量, 可以同时检测多个样品, 这样可以减少因质检造成的食品储存时间延长、新鲜度降低的风险。

目前对于腐霉利的检测, 色谱法报道的比较多, 也比较成熟, 且随着样品前处理技术, 特别是提取、浓缩、净化技术的发展, 使得色谱检测方法对食品样品中腐霉

利的检出限进一步降低,提高了对食品中腐霉利的监控能力和水平。尽管色谱法灵敏、准确、重现性好,但限于色谱法内在的不足之处,如仪器昂贵、需要经过专业培训的人员才能操作、检测费用比较高等问题,只是局限于国家的食品质量监控检测单位、高等院校及科研单位及大型公司使用,对于一般的中小企业或地方小的科研院所,很难开展相关研究或购买相关仪器,制约了色谱法的普及推广应用。

免疫学检测方法是基于抗原抗体反应结合各种标记技术建立起来的检测技术,抗原抗体特异性反应决定了这种方法的特异性比较强,而标记材料扩大了反应信号增加了反应的灵敏性,因此免疫学检测方法具有灵敏度高、特异性强及大批量检测等优点。且免疫学方法检测耗时比较短,基本在 2 h 以内,相应仪器比较简单、便宜,因此各种免疫学检测方法在食品安全检测中得到了广泛应用。特别是肉眼可视的胶体金免疫层析试纸检测方法,更是操作简单,直接用肉眼对检测结果进行判断,检测耗时只有 1~5 min,而且不需要检测仪器辅助,实现了现场实时检测,因此尽管金标免疫层析试纸只是定性检测且灵敏度相对较低,但由于其简单快速,还是得到了广泛的应用包括对农药残留^[38]、兽药残留^[39-40]、饲料违禁添加物^[41-42]、霉菌毒素^[43-44]、环境重金属污染物^[45-46]、食物过敏原及抗营养因子^[47-48]、细菌^[49-50]、病毒^[51-52]等的监控检测。目前,有关腐霉利免疫学检测方法的报道总体比较少,更缺少有关免疫层析检测技术的报道。因此,未来可以采用新型标记材料如纳米量子点标记材料建立高灵敏性的腐霉利免疫检测试剂盒;也可以采用金纳米颗粒或金纳米棒标记建立腐霉利快速检测试纸。我国农业部鼓励采用快速检测方法对食品样品进行快速筛查,建立腐霉利快速检测技术,既符合国家要求,也符合市场需要,因此腐霉利快速检测产品应用前景也比较广阔。同时,腐霉利快速检测技术产品的研发应用,也将为有效监控腐霉利的不法使用,降低由腐霉利残留超标造成的食品安全风险提供有力的技术支持。

参考文献

- [1] 食品伙伴网. 农药腐霉利的基本信息[EB/OL]. [2020-10-07]. http://db.foodmate.net/pesticide/read_nyxz.php?pid=711. [2020-12-02]. Foodmate network. General information of procymidone [EB/OL]. [2020-10-07]. http://db.foodmate.net/pesticide/read_nyxz.php?pid=711. [2020-12-02].
- [2] ABE J, TOMIGAHARA Y, TARUI H, *et al.* Identification of metabolism and excretion differences of procymidone between rats and humans using chimeric mice: Implications for differential developmental toxicity [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(8): 1955-1963.
- [3] LI SH, HAN YY, JIANGYUAN CZ, *et al.* Revealing the biodiversity and the response of pathogen to a combined use of procymidone and thiamethoxam in tomatoes [J]. *Food Chem*, 2019, 284(6): 73-79.
- [4] 李泳, 吴委林, 颜尘栋, 等. 生物质热解液和腐霉利混配对照番茄灰霉病的防病作用及机理研究[J]. *延边大学农学学报*, 2020, 42(1): 28-35, 75.
- LI Y, WU WL, YAN CD, *et al.* Studies on the preventive effect and mechanism of biomass pyrolysis solution and procymidone mixed for tomato gray mold [J]. *J Agric Sci Yanbian Univ*, 2020, 42(1): 28-35, 75.
- [5] 毛春玲, 刘洋, 赵薇薇, 等. 平菇和榆黄蘑及培养料中腐霉利的残留动态研究[J]. *食用菌*, 2014, 36(4): 72-73.
- MAO CL, LIU Y, ZHAO WW, *et al.* Research on residue dynamics of procymidone in *Pleurotus ostreatus*, *Pleurotus eryngii* and their culture media [J]. *Edible Fung*, 2014, 36(4): 72-73.
- [6] 宋妮泽, 段毅宏, 徐丹先. 不同冲泡条件三七花中腐霉利的溶出研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(17): 5735-5739.
- SONG NZ, DUAN YH, XU DX. Study on dissolution of procymidone in *Panax notoginseng* under different brewing conditions [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(17): 5735-5739.
- [7] LI GT, SUN LW, TANG SK. Combination of supercritical fluid elution and resin adsorption for removal of procymidone from ginseng extracts [J]. *Korean J Chem Eng*, 2018, 35(4): 956-963.
- [8] 周思齐, 汪志威, 苍涛, 等. 植物油助剂对腐霉利在草莓上连续施药的残留、累积和膳食安全风险影响[J]. *农药*, 2020, 59(9): 655-659.
- ZHOU SQ, WANG ZW, CANG T, *et al.* Effects of vegetable oil adjuvants on residue, accumulation and dietary risk after repeated spraying of procymidone on strawberries [J]. *Agrochemicals*, 2020, 59(9): 655-659.
- [9] LAI Q, SUN XF, LI LS, *et al.* Toxicity effects of procymidone, iprodione and their metabolite of 3,5-dichloroaniline to zebrafish [J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129577.
- [10] YOSHITAKA T, HIROKAZU T, HIROHISA N, *et al.* Species differences in the developmental toxicity of procymidone-remarkable variation in pharmacokinetics, metabolism, and excretion [J]. *J Pest Sci*, 2015, 40(3): 111-123.
- [11] INAWAKA K, KISHIMOTO N, HIGUCHI H, *et al.* Maternal exposure to procymidone has no effects on fetal external genitalia development in male rabbit fetuses in a modified developmental toxicity study [J]. *J Toxicol Sci*, 2010, 35(3): 299-307.
- [12] TARUI H, TOMIGAHARA Y, NAGAHORI H, *et al.* Species differences in the developmental toxicity of procymidone-placental transfer of procymidone in pregnant rats, rabbits, and monkeys [J]. *J Pest Sci*, 2018, 43(2): 79-87.
- [13] SAPONE A, AFFATATO A, CANISTRO D, *et al.* Induction and suppression of cytochrome P450 isoenzymes and generation of oxygen radicals by procymidone in liver, kidney and lung of CD₁ mice [J]. *Mutat Res*, 2003, 527(1-2): 67-80.
- [14] 王振, 李锐, 阎政礼, 等. 腐霉利对雄性青春期小鼠睾丸和精子的损伤[J]. *卫生研究*, 2020, 49(6): 949-954.
- WANG Z, LI R, YAN LZ, *et al.* Injury of procymidone on testis and sperm in the male adolescent mice [J]. *J Hyg Res*, 2020, 49(6): 949-954.
- [15] 黄一. 分子印迹荧光传感器的设计合成及其对腐霉利的检测[D]. 长春: 吉林大学, 2019.
- HUANG Y. Design and synthesis of molecularly imprinted fluorescence sensors and detection of procymidone [D]. Changchun: Jilin university, 2019.
- [16] 河南省市场监督管理局通告. 关于 25 批次食品不合格情况的通告(2020 年第 8 期)[EB/OL]. [2020-03-11]. <http://scjg.henan.gov.cn/2020/03-11/1303626.html>. [2020-09-30].

- Circular of Henan Market Supervision Administration. Notice on 25 batches of food nonconformance (8th issue of 2020) [DB/OL]. [2020-03-11]. <http://scjg.henan.gov.cn/2020/03-11/1303626.html>. [2020-09-30].
- [17] 河南省市场监督管理局通告. 关于 29 批次食品不合格情况的通告 (2020 年第 10 期) [EB/OL]. [2020-03-25]. <http://scjg.henan.gov.cn/2020/03-26/1309476.html>. [2020-09-30].
- Circular of Henan Market Supervision Administration. Notice on 29 batches of food nonconformance (10th issue of 2020) [EB/OL]. [2020-03-25]. <http://scjg.henan.gov.cn/2020/03-26/1309476.html>. [2020-09-30].
- [18] 河南省市场监督管理局通告. 关于 38 批次食品不合格情况的通告 (2020 年第 15 期) [EB/OL]. [2020-04-22]. <http://scjg.henan.gov.cn/2020/04-22/1325371.html>. [2020-10-27].
- Circular of Henan Market Supervision Administration. Notice on 38 batches of food nonconformance (15th issue of 2020) [EB/OL]. [2020-04-22]. <http://scjg.henan.gov.cn/2020/04-22/1325371.html>. [2020-10-27].
- [19] 河南省市场监督管理局通告. 关于 36 批次食品不合格情况的通告 (2020 年第 46 期) [EB/OL]. [2020-11-25]. <http://scjg.henan.gov.cn/2020/11-25/1908003.html>. [2020-12-02].
- Circular of Henan Market Supervision Administration. Notice on 36 batches of food nonconformance (46th issue of 2020) [2020-11-25]. <http://scjg.henan.gov.cn/2020/11-25/1908003.html>. [2020-12-02].
- [20] PARRILLA P, MARTINEZ GALERA M, *et al.* Determination of folpet, procymidone, and triazophos in groundwater by HPLC using partial least squares and principal component regression [J]. *J Liquid Chromatogr Relat Technol*, 1997, 20(3): 425–442.
- [21] GIL-GARCIA MD, GARRIDO FA, MARTINEZ VJL, *et al.* Resolution of overlapping peaks in HPLC with diode array detection by application of partial least squares calibration to cross-sections of spectrochromatograms [J]. *Anal Chim Acta*, 1997, 348(1-3): 177–185.
- [22] 孙大江, 任丹丹, 陈修红, 等. 固相萃取-气相色谱法测定桑葚等浆果中百菌清、腐霉利和联苯菊酯 3 种农药残留 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(17): 5908–5912.
- SUN DJ, REN DD, CHEN XH, *et al.* Determination of photinia, carbinomycin and permethrin residue in mulberry and other berries by solid phase extraction-gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(17): 5908–5912.
- [23] 张建辉, 汪滨, 宋佳, 等. 气相色谱法和气质联用法测定草莓中腐霉利和异菌脲残留量的方法对比 [J]. *上海农业科技*, 2019, (5): 28–29.
- ZHANG JH, WANG B, SONG J, *et al.* Comparison of gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry for the determination of procymidone and isoprocuron residues in strawberry [J]. *Shanghai Agric Sci Technol*, 2019, (5): 28–29.
- [24] ÖZDOĞAN N, KAPUKIRAN F, MUTLUOĞLU G, *et al.* Simultaneous determination of iprodione, procymidone, and chlorflurenol in lake water and wastewater matrices by GC-MS after multivariate optimization of binary dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *Environ Monitor Assess*, 2018, 190(10): 607.
- [25] KAPUKIRAN F, FIRAT M, CHORMEY DS, *et al.* Accurate and sensitive determination method for procymidone and chlorflurenol in municipal wastewater, medical wastewater and irrigation canal water by GC-MS after vortex assisted switchable solvent liquid phase microextraction [J]. *Bull Environ Contaminat Toxicol*, 2019, 102(6): 848–853.
- [26] ZHANG C, ZHAO H, WU M, *et al.* Simultaneous determination of procymidone, pyridaben and beta-cypermethrin residues in tea solution by GC-ECD [J]. *J Chromatogr Sci*, 2012, 50(10): 940–944.
- [27] 毕思远, 李保玲, 朱志强, 等. QuEChERS-GC-ECD 法检测柑橘类水果中腐霉利等 7 种常用农药残留 [J]. *食品工业*, 2019, 40(12): 305–308.
- BI SY, LI L, ZHU ZQ, *et al.* Determination of 7 commonly used pesticide residues in citrus fruits by QuEChERS-GC-ECD [J]. *Food Ind*, 2019, 40(12): 305–308.
- [28] 王德宣, 张代荣, 李强. 固相萃取-GC-ECD 法检测地表水中的溴氰菊酯、腐霉利和氰戊菊酯残留量 [J]. *能源与环境*, 2020, (1): 96–97.
- WANG DX, ZHANG DR, LI Q. Determination of deltamethrin, *Pythium* and fenvalerate residues in surface water by phase extraction GC-ECD [J]. *Energy Environ*, 2020, (1): 96–97.
- [29] 段毅宏, 李彦生, 刘建辉. 气相色谱-串联质谱法测定三七中腐霉利残留量 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(21): 5716–5720.
- DUAN YH, LI YS, LIU JH. Determination of procymidone residues in *Panax notoginseng* by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(21): 5716–5720.
- [30] SUN T, MO XX, LI XZ, *et al.* Qualitative detection of procymidone in edible vegetable oils by near infrared spectroscopy and variable selection methods [J]. *Spectrosc Spectral Anal*, 2016, 36(12): 3915–3919.
- [31] TAIRA S, TOKAI M, KANEKO D, *et al.* Mass spectrometry imaging analysis of location of procymidone in cucumber samples [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(27): 6109–6112.
- [32] RODRÍGUEZ R, BOYER I, FONT G, *et al.* Capillary zone electrophoresis for the determination of thiabendazole, prochloraz and procymidone in grapes [J]. *Analyst*, 2001, 126(12): 2134–2138.
- [33] RODRÍGUEZ R, PICO Y, FONT G, *et al.* Analysis of thiabendazole and procymidone in fruits and vegetables by capillary electrophoresis-electrospray mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2002, 949(1-2): 359–366.
- [34] WILD D. *The immunoassay handbook* [M]. 4th ed. Oxford: Elsevier Ltd, 2013.
- [35] VASHIST SK, LUONG JHT. *Handbook of immunoassay technologies* [M]. London: Academic Press, 2018: 477.
- [36] FERNANDEZ-ALBA AR, VALVERDE A, AGÜERA A, *et al.* Determination of procymidone in vegetables by a commercial competitive inhibition enzyme immunoassay [J]. *Anal Chim Acta*, 1995, 311: 371–376.
- [37] 邹强. 抗百菌清和腐霉利单克隆抗体制备及其特性分析 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
- ZOU Q. Preparation and analysis of monoclonal antibodies against chlorothalonil and procymidone [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2009.
- [38] YANG XD, ZHANG G, WANG F, *et al.* Development of a colloidal gold-based strip test for the detection of chlorothalonil residues in cucumber [J]. *Food Agric Immunol*, 2015, 26(5): 729–737.
- [39] SUN Y, YANG J, YANG S, *et al.* Development of an immunochromatographic lateral flow strip for the simultaneous detection of aminoglycoside residues in milk [J]. *Rsc Adv*, 2018, 8(17): 9580–9586.
- [40] YANG X, YANG J, WANG Y, *et al.* A lateral flow immunochromatographic strip test for rapid detection of oseltamivir phosphate in egg and chicken meat [J]. *Sci Reports*, 2018, 8(1): 16680–16688.

- [41] YANG X, SUN Z, TIAN F, *et al.* A lateral flow immunochromatographic strip test for rapid detection of hexoestrol in fish samples [J]. *Royal Soc Open Sci*, 2018, 5(8): 180504–1803.
- [42] WANG Z, ZHI D, ZHAO Y, *et al.* Lateral flow test strip based on colloidal selenium immunoassay for rapid detection of melamine in milk, milk powder, and animal feed [J]. *Int J Nanomed*, 2014, 9(1): 1699–1707.
- [43] YAO J, SUN Y, LI Q, *et al.* Colloidal gold-McAb probe-based rapid immunoassay strip for simultaneous detection of fumonisins in maize [J]. *J Sci Food Agric*, 2017, 97(7): 2223–2229.
- [44] YIN M, HU X, SUN Y, *et al.* Broad-spectrum detection of zeranol and its analogues by a colloidal gold-based lateral flow immunochromatographic assay in milk [J]. *Food Chem*, 2020, 321: 126697–126702.
- [45] DUAN J, GUO Z. Development of a test strip based on DNA-functionalized gold nanoparticles for rapid detection of mercury (II) ions [J]. *Chin Chem Lett*, 2012, 23: 225–228.
- [46] LIU X, XIANG JJ, TANG Y, *et al.* Colloidal gold nanoparticle probe-based immunochromatographic assay for the rapid detection of chromium ions in water and serum samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 745: 99–105.
- [47] WANG Y, DENG R, ZHANG G, *et al.* Rapid and sensitive detection of the food allergen glycinin in powdered milk using a lateral flow colloidal gold immunoassay strip test [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(8): 2172–2178.
- [48] WANG Y, LI YH, WU JB, *et al.* Development of an immunochromatographic strip test for the rapid detection of soybean Bowman-Birk inhibitor [J]. *Food Agric Immunol*, 2019, 30(1): 1202–1211.
- [49] SHUKLA S, LEEM H, LEE JS, *et al.* Immunochromatographic strip assay for the rapid and sensitive detection of *Salmonella typhimurium* in artificially contaminated tomato samples [J]. *Can J Microbiol*, 2014, 60(6): 399–406.
- [50] JUNG BY, JUNG SC, KWEON CH. Development of a rapid immunochromatographic strip for detection of *Escherichia coli* O157 [J]. *J Food Protect*, 2005, 68(10): 2140–2143.
- [51] LI H, YANG J, BAO D, *et al.* Development of an immunochromatographic strip for detection of antibodies against porcine reproductive and respiratory syndrome virus [J]. *J Vet Sci*, 2017, 18(3): 307–316.
- [52] YANG S, YANG J, SUN Y, *et al.* A rapid immunochromatographic strip for neutralizing antibodies detection of foot and mouth disease virus serotype O [J]. *Rsc Adv*, 2017, 7(76): 48095–48101.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



胡晓飞, 博士, 研究员, 主要研究方向为动物营养, 食品、饲料免疫学快速检测技术。
E-mail: huxf1972@126.com