

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测辣椒中5种杀菌剂残留

张盈, 魏进, 段婷婷, 朱峰, 陈才俊*

(贵州省农业科学院植物保护研究所, 贵阳 550006)

摘要: **目的** 建立 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时检测辣椒中多菌灵、甲基硫菌灵、烯酰吗啉、啉菌酯和苯醚甲环唑 5 种杀菌剂的分析方法。**方法** 样品经 2.0%乙酸乙腈提取, 50 mg C₁₈ 和 20 mg GCB 净化, 超高效液相色谱-串联质谱法检测, 基质外标法定量。**结果** 5 种杀菌剂在 0.01~1.00 mg/L 质量浓度范围内, 峰面积与对应的质量浓度间线性关系良好, 相关系数均大于 0.989; 5 种杀菌剂在 0.01、0.1 和 1.0 mg/kg 添加水平下的平均回收率为 74%~105%, 相对标准偏差为 2.07%~9.61% (n=5), 方法定量限均为 0.01 mg/kg。贵州辣椒中 5 种杀菌剂的残留量为<0.01~0.092 mg/kg。**结论** 本方法满足农药残留检测分析要求, 适用于 5 种农药在辣椒中的多残留准确定性和定量分析以及市场监督抽查等。实际样品检测显示 5 种杀菌剂在贵州辣椒上的使用是安全的, 不会产生相关膳食风险与危害, 不影响出口贸易。

关键词: 辣椒; 残留; 超高效液相色谱-串联质谱法; 杀菌剂

Simultaneous determination of 5 kinds of fungicides residues in pepper by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Ying, WEI Jin, DUAN Ting-Ting, ZHU Feng, CHEN Cai-Jun*

(Institute of Plant Protection, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 5 kinds of fungicides (namely, thiophanate methyl, dimethomorph, azoxystrobin and difenoconazole) in pepper by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted with 2.0% acetic acid acetonitrile, purified by 50 mg C₁₈ and 20 mg GCB, and detected by UPLC-MS/MS with matrix external standard method for quantification. **Results** The linear relationships between the peak areas and the corresponding mass concentrations of the 5 kinds of fungicides were good within the mass concentration range of 0.01–1.00 mg/L, and the correlation coefficients were all greater than 0.989. The average recoveries of 5 kinds of fungicides at the 0.01, 0.1, and 1.0 mg/kg addition levels were 74%–105%, the relative standard deviations

基金项目: 贵州省科技支撑计划项目(黔科合支撑[2018]2353、黔科合支撑[2017]2582)

Fund: Supported by the Guizhou Science and Technology Support Project (Guizhou Science and Support [2018]2353, Guizhou Science and Support [2017]2582)

***通信作者:** 陈才俊, 博士, 研究员, 主要研究方向为农药残留与环境毒理。E-mail: chencj1123@126.com

***Corresponding author:** CHEN Cai-Jun, Ph.D, Professor, Institute of Plant Protection, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Jinnong Road, Huaxi District, Guiyang 550006, China. E-mail: chencj1123@126.com

were 2.07%–9.61% ($n=5$), and the limits of quantification of method were 0.01 mg/kg. The residual amount of 5 kinds of fungicides in Guizhou pepper was between <0.01 mg/kg to 0.092 mg/kg. **Conclusion** This method meets the requirements of pesticide residue detection and analysis, and is suitable for accurate qualitative and quantitative analysis of 5 kinds of pesticides in pepper, market supervision and spot check, etc. The actual samples showed that the application of 5 kinds of fungicides in Guizhou pepper is safe, which does not produce related dietary risks and hazards, and does not affect export trade.

KEY WORDS: pepper; residue; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; fungicides

0 引言

在全球农药市场中, 杀菌剂市场份额位于除草剂与杀虫剂之后, 2013 年占 26%、2015 年占 27%, 是农药市场中的重要角色^[1-2]。多菌灵(carbendazim)和甲基硫菌灵(thiophanate-methyl)为内吸性广谱杀菌剂^[3], 可用于防治辣椒炭疽病^[4-5]; 烯酰吗啉(dimethomorph)常用于防治卵菌病害, 可有效防控辣椒疫病^[6-7]; 嘧菌酯(azoxystrobin)具有低毒、内吸性强、杀菌活性高等特点, 对辣椒疫病和辣椒炭疽病有较好的防控作用^[7-9]; 苯醚甲环唑(difenoconazole)对多种蔬菜和瓜果病害有较好的保护和治疗作用, 在辣椒上可用于防治炭疽病^[10-11]。多菌灵、甲基硫菌灵、烯酰吗啉、嘧菌酯和苯醚甲环唑 5 种杀菌剂在我国均已登记为辣椒用药, 是辣椒上较为常用的农药。

世界卫生组织农药危害性分类中多菌灵、甲基硫菌灵、嘧菌酯和茚虫威为 U(正常使用无急性危害), 烯酰吗啉为 III(轻度危害), 苯醚甲环唑为 II(中度危害)^[12]。这些农药直接毒性虽不高, 但人类与动物长期食用残留超标的食品仍可能存在一定潜在危害或风险。有研究表明长期食用多菌灵残留超标的食品会造成其残留在人体内积累, 引起人精神恍惚、抽搐、头昏头疼、恶心呕吐等中毒症状^[12]。目前关于辣椒中的农药残留问题及相关检测方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)^[13]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[14]、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[15-16]、超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法(ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry, UPLC-Q-TOF/MS)^[17]和气相色谱-四极杆/飞行时间质谱法(gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry, GC-TOF/MS)^[18]等, 未见采用同一种方法同时检测多菌灵、甲基硫菌灵、烯酰吗啉、嘧菌酯和苯醚甲环唑 5 种杀菌剂的检测方法。近年来 QuEChERS 方法的广泛应用使农药残留分析变得简单、快速和便捷。本研究采用 QuEChERS 前处理方法, 利用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定, 建立辣椒中多菌灵、甲基硫菌灵、烯酰吗啉、嘧菌酯和苯醚甲环唑 5 种杀菌剂的快速、同时检测方法, 并采购市

售鲜食辣椒进行残留检测, 比较 6 个国家的最大残留限量标准, 评价其膳食安全性, 旨在为 5 种农药在贵州辣椒上的残留检测提供膳食安全参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

UltiMate 3000/TSQ VANTGE 超高效液相色谱串联质谱仪、色谱柱: Hypersil GOLD C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.9 μm)(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); TG 16-II 离心机(湖南平凡科技有限公司); TG16 离心机(长沙迈森仪器有限公司); XW-80A 涡旋仪(海门市其林贝尔仪器制造有限公司); ID5002C 电子天平(天津天马衡基有限公司); CK2000 高通量组织研磨器(北京托摩根生物科技有限公司); 600A 粉碎机(浙江荣浩工贸有限公司); Sartorius BSA224S-CW 型十万分之一分析天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]。

多菌灵(97%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 甲基硫菌灵(97%)、烯酰吗啉(98.6%)、苯醚甲环唑标准品(99.0%)(北京勤诚亦信科技开发有限公司); 嘧菌酯(99.0%, 国家农药质量监督检验中心); 乙腈(色谱纯, 德国默克公司); 无水硫酸镁、氯化钠、乙腈(分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司); 甲酸[88%, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司]; 冰乙酸(99.8%, 分析纯, 天津市光复科技发展有限公司); C₁₈ 固相分散剂(octadecylsilane, 40~60 μm)、0.22 μm 有机滤膜、石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB, 120~400 mesh)(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

1.2 标准溶液的配制

准确称取多菌灵 0.0103 g±0.0001 g、甲基硫菌灵 0.0103 g±0.0001 g、烯酰吗啉 0.0101 g±0.0001 g、苯醚甲环唑 0.0101 g±0.0001 g、嘧菌酯 0.0101 g±0.0001 g, 分别以色谱纯乙腈为溶剂配制成 1000 mg/L 的储备液 10 mL, 得到 5 种农药的单一标准储备液, 密封, -20 °C 保存。准确移取 5 种农药 1000 mg/L 单一标准储备液 1.0 mL 至 10 mL 容量瓶, 用色谱纯乙腈定容至刻度, 得到 100 mg/L 的 5 种农药混合标准储备液, 密封, 4 °C 保存。后期根据实际需要进行稀释。

1.3 样品前处理

准确称取粉碎后的样品 10.0 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 2%冰乙酸乙腈,以 1000 r/min 振荡提取 20 min,加入 2 g NaCl 和 4 g 无水 MgSO₄,振荡 5 min,5000 r/min 离心 5 min。移取 1.5 mL 上清液于装有 50 mg C₁₈、20 mg GCB 的 2 mL 离心管中,涡旋 2 min,5000 r/min 离心 5 min,过 0.22 μm 有机滤膜,滤液用纯净蒸馏水 1:4 (V:V)混匀至进样瓶中,待测。

1.4 仪器条件

1.4.1 色谱条件

采用二元梯度洗脱分离,以甲醇(A)和含体积分数 0.1% (V:V)甲酸的水溶液(B)为流动相,进行梯度洗脱,流速:0.25 mL/min;柱温:40 ℃;样品室温度 10 ℃;运行 10 min。进样体积 5 μL,洗脱程序见表 1。

表 1 流动相及梯度洗脱条件 Table 1 Mobile phase and elution conditions			
时间/min	流速/(mL/min)	流动相 A (甲醇)/%	流动相 B (0.1%甲酸水)/%
0.0	0.250	20	80
1.0	0.250	20	80
3.0	0.250	90	10
7.0	0.250	90	10
8.0	0.250	20	80
10.0	0.250	20	80

1.4.2 质谱条件

采用超高效液相色谱-串联质谱电喷雾离子源,选择反应监测(selected reaction monitoring, SRM);电离源模式为电喷雾离子化(electrospray ionization, ESI);离子源极性为 ESI⁺;电喷雾电压 3200 V;毛细管温度 350 ℃;离子传输管温度 320 ℃;鞘气和辅助气均为氮气,鞘气流速 30 arb;辅助气流速 10 arb;5 种杀菌剂质谱参数见表 2。

1.5 回收率实验

向空白辣椒样品中准确添加 5 种农药的混合标准溶液,综合 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药

最大残留限量》标准中规定 5 种杀菌剂的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)值,制备 0.01、0.1 和 1.0 mg/kg 3 个水平的添加样品,每个水平重复 5 次。采用上述前处理方法及仪器条件进行前处理与检测分析,计算各添加水平下的平均添加回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

1.6 辣椒农药残留检测

在贵州省各辣椒市场采集市场销售鲜食辣椒 303 份,样品均为农户手中购买的待售或销售中的鲜食辣椒,样品采集后带回实验室粉碎,-20 ℃冰箱保存,然后按照上述前处理方法和检测条件进行处理和测定 5 种杀菌剂残留。

1.7 数据处理

采用数据处理软件 Microsoft Excel 整理和计算数据,按照公式(1)计算样品中各物质的含量:

$$x_i = \frac{\frac{A_{\text{样}}}{A_{\text{标}}} \times C_{\text{标}} \times V \times 5}{m}$$
(1)

式中: x_i 表示样品中被测物质含量,单位为 mg/kg; $A_{\text{样}}$ 表示样品峰面积; $A_{\text{标}}$ 表示标准品峰面积; $C_{\text{标}}$ 表示基质标准溶液浓度,单位为 μg/mL; V 表示样品提取溶剂体积,单位为 mL; 5 表示样品净化液稀释倍数; m 表示样品质量,单位为 g。

2 结果与分析

2.1 方法的选择和确定

分别配制 5 种农药的 1.0 mg/L 标准溶液,农药分别在质谱仪的选择反应监测模式下扫描得到母离子、S-lens 电压、子离子和碰撞能量的数值,然后采用 5 种农药的混合标准溶液进样,优化液相条件。

以甲醇、乙腈作为有机相,水和 0.1% (V:V)甲酸水作为水相,比较甲醇-水、乙腈-水、甲醇-0.1% (V:V)甲酸水、乙腈-0.1% (V:V)甲酸水作为流动相时 5 种农药的分离效果和响应值,可以发现以甲醇-0.1% (V:V)甲酸水作为流动相时效果较为理想;调整流动相比例和洗脱程序,使 5 种农药拥有合适的保留时间、理想的峰型,得到的 5 种农药色谱图见图 1。

表 2 5 种农药的质谱参数 Table 2 Mass spectrum parameters of 5 kinds of pesticides					
化合物	保留时间/min	母离子(m/z)	监测离子对(m/z)	S-lens 电压/V	碰撞能量/V
多菌灵	2.65	191.95	131.96/159.96*	56	29/18
甲基硫菌灵	4.45	342.94	117.92/150.90*	61	43/19
烯酰吗啉	5.00	387.97	164.92/300.88*	95	30/21
嘧菌酯	4.82	403.99	343.99/371.99*	64	24/13
苯醚甲环唑	5.49	405.97	250.88*/338.90	98	25/16

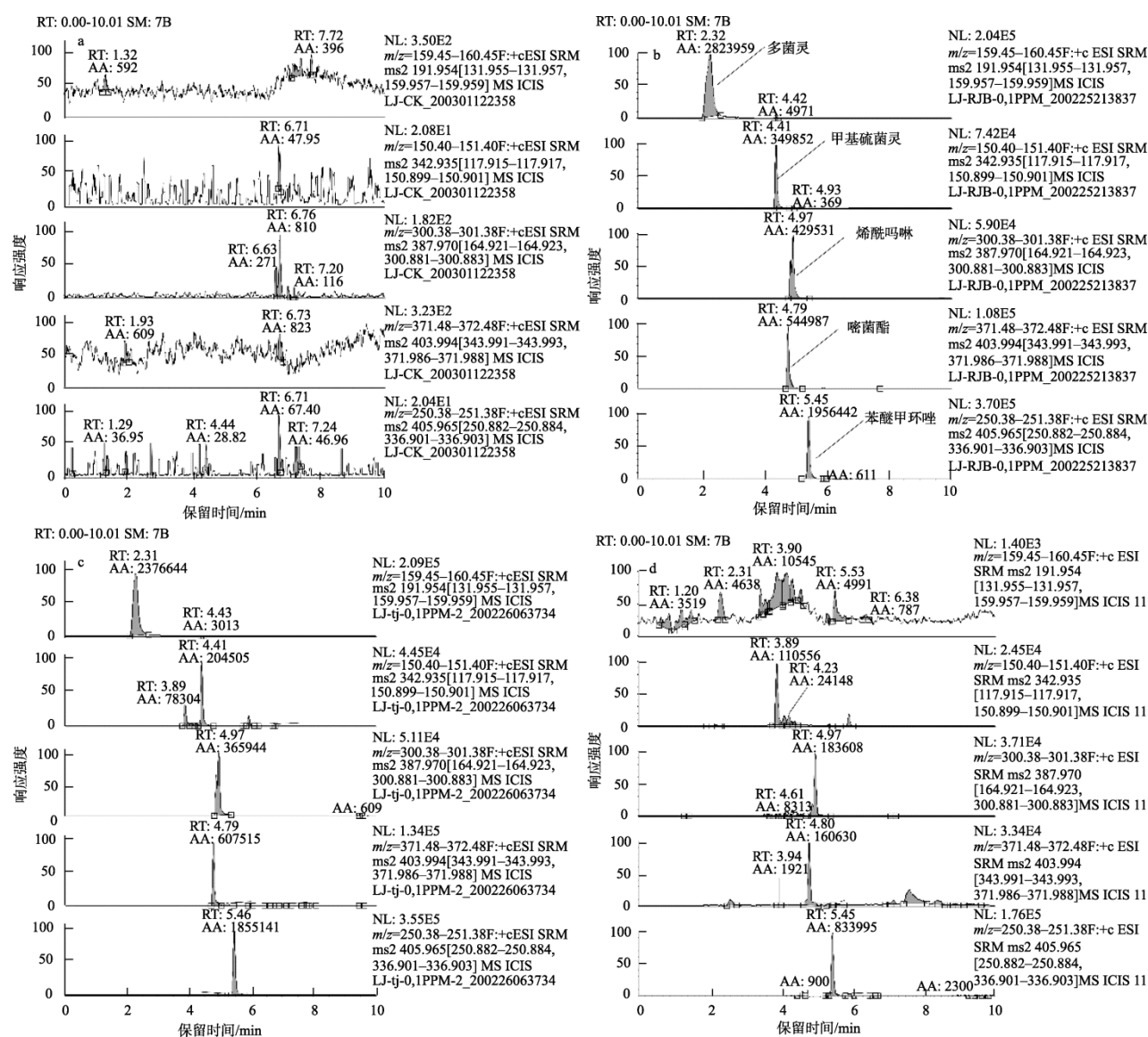
注: *为定量离子。

QuEChERS 方法如今已是农药残留检测的常用前处理方法, PSA、 C_{18} 和 GCB 是该方法的主要净化剂。司露露等^[19]参照香港特别行政区制定的《食物内除害剂残余规例》的相关要求, 通过研究发现与丙酮、甲醇相比, 乙腈对农药化合物的提取效率更好, 易通过盐析作用与水相分离, 有利于萃取和净化, 加入乙酸适当酸化后提取效率更高。张盈等^[20]采用 2% 冰乙酸乙腈对辣椒中的不同类型农药进行提取, 50 mg C_{18} 、20 mg GCB 进行净化, 得到理想的添加回收率和相对标准偏差。本研究参照张盈等^[20]的方法进行 5 种农药在辣椒中的 0.1 mg/kg 添加回收实验, 结果显示 5 种农药平均添加回收率为 75%~99%, 相对标准偏差为 2.25%~7.14%, 满足 NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》中农药残留检测分析要求, 因此本研究使用 2% 冰乙酸乙腈作为提

取溶剂, 50 mg C_{18} 、20 mg GCB 作为净化剂。

2.2 方法的线性范围与基质效应

参考我国 5 种杀菌剂的限量标准及仪器的灵敏度, 使用乙腈和空白辣椒样品经前处理后最终净化溶液作为基质, 用备用标准溶液分别配制 0.01、0.05、0.10、0.50 和 1.00 mg/L 的溶剂标准溶液和辣椒空白基质匹配标准溶液。用 UPLC-MS/MS 测定并绘制标准曲线, 以峰面积为纵坐标 (Y), 质量浓度为横坐标 (X, mg/L) 拟合标准工作曲线, 得到表 3 的线性回归方程。结果表明, 在 0.01~1.00 mg/L 线性范围内, 5 种杀菌剂在乙腈溶剂及辣椒空白基质中线性关系良好, 相关系数均大于 0.989, 满足 NY/T 788—2018 的农药残留分析要求。



注: a 为辣椒空白基质色谱图; b 为 0.1 mg/L 溶剂匹配标准溶液色谱图; c 为 0.1 mg/kg 辣椒添加回收色谱图; d 为市场辣椒样品色谱图。

图 1 5 种农药的 MRM 色谱图

Fig.1 MRM chromatograms of 5 kinds of pesticides

采用基质匹配标准曲线斜率与溶剂标准曲线斜率的比值来评价基质效应^[21], 5 种杀菌剂在辣椒基质中的基质效应见表 3, 多菌灵、甲基硫菌灵和烯酰吗啉基质效应在 0.8~1.2 范围以内, 表现为弱基质效应, 即无基质效应; 嘧菌酯基质效应低于 0.8, 表现为中等基质抑制效应; 苯醚甲环唑基质效应大于 1.2, 表现为中等基质增强效应。为最大程度保证检测的准确性, 在实际样品检测中采用基质匹配标准曲线行定量分析。

2.3 方法的回收率和精密度

参考并综合我国规定的各农药最大残留限量设定 0.01、0.1 和 1.0 mg/kg 的 3 个添加水平, 以不含各农药残留的辣椒空白样品, 通过添加回收实验, 考察前处理方法的精确度、准确度和精密度。结果如表 4 所示, 在 3 个添加水平下, 5 种杀菌剂的平均回收率为 74%~105%, 相对标准偏差为 2.07%~9.61%。结果表明, 方法的各项指标均符合 NY/T 788—2018 中农药残留测定的标准要求。根据欧盟 SANTE/12628/2019 规定需通过采用完整的分析方法得到可接受的准确度验证的目标物的最低添加水平为定量限(limit of quantitation, LOQ)和检出限(limit of detection, LOD)^[22], 表 4 结果表明 5 种杀菌剂在辣椒中的 LOQ 和

LOD 均为 0.01 mg/kg。该方法 5 种农药的定量限均远低于 GB 2763—2019 标准中规定的在辣椒中的 MRL 值。

2.4 辣椒农药残留检测

采用本研究建立的方法对采集于贵州省各地鲜食辣椒市场的 303 份辣椒鲜果样品进行检测, 5 种杀菌剂残留检测结果见表 5, 多菌灵和甲基硫菌灵所检样品均为未检出, 其余 3 种杀菌剂检测结果均未超过我国 GB 2763—2019 标准中规定的 MRL 值。由于 5 种农药在我国 GB 2763—2019 标准中的 MRL 值均≥1.0 mg/kg, 因此查询了其他国家和权威组织的相关文件、标准规定的 MRL 值与检测结果进行比较。结果显示, 仅有 1 份样品中苯醚甲环唑残留超过欧盟标准 MRL 值^[23], 在澳大利亚 2019 农业和兽医化学品代码(MRL 标准)文书 [Agricultural and Veterinary Chemicals Code (MRL Standard) Instrument 2019]^[24]、韩国食品农药残留许可标准(食品中农药残留限量)[식품의농약잔류허용기준 (Pesticide MRLs in Food)]^[25]、美国联邦法规和日本食品化学研究基金会-食品中农药最大残留限量(肯定列表制度)数据库^[26]等规定下的所测辣椒样品中 5 种农药均未超过规定 MRL 值。从检测结果来看, 对于研究涉及的 5 种农药在贵州辣椒上的使用是安全的, 不会产生相关的危害, 不影响出口贸易。

表 3 5 种农药的线性关系及基质效应
Table 3 Linear relationships and matrix effects of 5 kinds of pesticides

化合物	线性范围/(mg/L)	基质	线性回归方程	相关系数	基质效应
多菌灵	0.01~1.00	溶剂	Y=19300281X+447807	0.9991	--
		辣椒	Y=22114434X+409877	0.9958	1.15
甲基硫菌灵	0.01~1.00	溶剂	Y=47282246X-148667	1.0000	--
		辣椒	Y=39197207X-249732	0.9999	0.83
烯酰吗啉	0.01~1.00	溶剂	Y=19300281X+447807	0.9991	--
		辣椒	Y=22114434X+409877	0.9958	1.15
嘧菌酯	0.01~1.00	溶剂	Y=1800026X+8429.5	0.9988	--
		辣椒	Y=1371608X+24277	0.9903	0.76
苯醚甲环唑	0.01~1.00	溶剂	Y=758652X+37742	0.9932	--
		辣椒	Y=1181968X+40463	0.9895	1.56

表 4 辣椒中 5 种杀菌剂的添加回收率和相对标准偏差(n=5)
Table 4 Average recoveries and relative standard deviations of 5 kinds of pesticides in pepper (n=5)

农药名称	0.01 mg/kg		0.1 mg/kg		1.0 mg/kg	
	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
多菌灵	77	3.18	99	7.14	74	4.20
甲基硫菌灵	80	2.73	76	2.25	92	5.35
烯酰吗啉	105	2.11	88	2.43	101	3.27
嘧菌酯	85	2.07	89	3.14	102	3.15
苯醚甲环唑	81	9.61	75	5.50	95	3.60

表 5 辣椒实际样品的 5 种农药检测结果
Table 5 Test results of 5 kinds of pesticides in actual pepper samples

农药	检出范围/(mg/kg)	检出份数	检出率/%	中国标准		欧盟标准	
				MRL/(mg/kg)	超过 MRL 份数	MRL/(mg/kg)	超过 MRL 份数
多菌灵	<LOQ	0	0	2.0	0	0.1*	0
甲基硫菌灵	<LOQ	0	0	2.0	0	0.1*	0
烯酰吗啉	<LOQ~0.049	12	3.96	3.0	0	1.0	0
嘧菌酯	<LOQ~0.011	2	0.66	2.0	0	3.0	0
苯醚甲环唑	<LOQ~0.092	10	3.30	1.0	0	0.9	1

注: *为临时限量。

3 结 论

本研究建立了同时测定辣椒中多菌灵、甲基硫菌灵、烯酰吗啉、嘧菌酯和苯醚甲环唑残留的 QuEChERS-UPLC-MS/MS 检测分析方法。由于该方法样品前处理基于 QuEChERS 方法因而具备操作便捷、简单、安全、耗材少等特点;方法的线性关系、添加回收率及其相对标准偏差等均满足 NY/T 788—2018 中农药残留检测分析要求;定量限和检出限均为 0.01 mg/kg, 远低于欧盟、澳大利亚、韩国、美国、日本和我国 GB 2763—2016 中规定的 5 种农药的 MRL 值, 适用于这 5 种杀菌剂农药在辣椒中的多残留准确定性和定量分析、市场监督抽查及进出口贸易中的残留检测等, 具有一定的实际应用价值。贵州各地鲜食辣椒样品检测结果显示 5 种杀菌剂残留均未超过我国及澳大利亚、韩国、日本制定的辣椒中 5 种农药残留的 MRL 值, 仅 1 份样品中的苯醚甲环唑超过欧盟标准, 研究涉及的 5 种农药在贵州辣椒上的使用是安全的, 不会产生相关危害, 不影响出口贸易。

参考文献

[1] 孙克. 全球十大杀菌剂的市场与展望[J]. 农药, 2013, 52(7): 469-475.
SUN K. Market and outlook of the top ten fungicides in the world [J]. Agrochemicals, 2013, 52(7): 469-475.

[2] 赵平. 2015 年全球农药市场概况及发展趋势[J]. 农药, 2017, 56(2): 79-85.
ZHAO P. General situation and development trend of the world pesticide market in 2015 [J]. Agrochemicals, 2017, 56(2): 79-85.

[3] 王晓彬, 吴瑞梅, 刘木华, 等. 多菌灵农药的激光拉曼光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(6): 1566-1570.
WANG XB, WU RM, LIU MH, et al. Laser Raman spectrum analysis of carbendazim pesticide [J]. Spectrosc Spect Anal, 2014, 34(6): 1566-1570.

[4] 霍建飞, 姚玉荣, 郝永娟, 等. 天津市宁河区辣椒炭疽病原鉴定及防治药剂筛选[J]. 北方园艺, 2020, (3): 1-7.
HUO JF, YAO YR, HAO YJ, et al. Identification of pepper anthracnose and screening of fungicides against it in Ninghe of Tianjin [J]. Northern Horticul, 2020, (3): 1-7.

[5] 高杨杨, 禾丽菲, 李北兴, 等. 山东省辣椒上尖孢炭疽复合种对吡唑醚菌酯的敏感基线及吡唑醚菌酯增效配方筛选[J]. 农药学报, 2017, 19(6): 701-707.
GAO YY, HE LF, LI BX, et al. Baseline sensitivity to pyraclostrobin of *Colletotrichum acutatum* species complex collected from chili in Shandong province and the screening of synergistic formula [J]. Chin J Pestic Sci, 2017, 19(6): 701-707.

[6] 刘阿丽, 吴小毛, 李荣玉, 等. 应用溴甲酚紫建立贵州省辣椒炭疽病菌快速选药技术研究[J]. 河南农业科学, 2021, 50(2): 81-88.
LIU AL, WU XM, LI RY, et al. Establishment of technology of rapid fungicides selection against *Colletotrichum gloeosporioides* in Guizhou province using bromocresol purple [J]. J Henan Agric Sci, 2021, 50(2): 81-88.

[7] 朱书生, 陈磊, 卢晓红, 等. 三种羧酸酰胺类杀菌剂对黄瓜疫霉菌不同发育阶段的影响及其敏感性测定[J]. 农药学报, 2010, 12(2): 168-172.
ZHU SS, CHEN L, LU XH, et al. Effect of three carboxylic acid amide fungicides on different life stages of *Phytophthora melonis* and determination of the sensitivities [J]. Chin J Pestic Sci, 2010, 12(2): 168-172.

[8] 秦维彩, 闫晓静, 檀根甲, 等. 烯酰吗啉与嘧菌酯对辣椒疫霉菌生物活性的比较[J]. 植物保护学报, 2010, 37(1): 42-48.
QIN WC, YAN XJ, TAN GJ, et al. Comparative study on the efficacies of dimethomorph and azoxystrobin against *Phytophthora capsici* [J]. J Plant Prot, 2010, 37(1): 42-48.

[9] 李红霞, 刘照云, 王建新, 等. 辣椒炭疽病菌对嘧菌酯的敏感性测定[J]. 植物病理学报, 2005, (1): 73-77.
LI HX, LIU ZY, WANG JX, et al. Baseline sensitivity of *Colletotrichum gloeosporioides* and *C. capsici* from capsium to azoxystrobin [J]. Acta Phytopathol Sin, 2005, (1): 73-77.

[10] 何永新. 10%苯醚甲环唑等 4 种药剂防治西瓜炭疽病药效试验[J]. 南方园艺, 2016, 27(2): 44-45.
HE YX. Experimental study on the efficacy of four insecticides such as 10% phenyl ether dicycloazole against watermelon anthracnose [J]. South Horticul, 2016, 27(2): 44-45.

[11] 宋根苗, 蒋家珍, 邱立红. 噻霉酮和苯醚甲环唑混配对 4 种不同病原菌的增效作用[J]. 植物保护, 2012, 38(4): 171-174.
SONG GM, JIANG JZ, QIU LH. Synergistic activity of benziethiazolinone/difenoconazole complex against four different fungi [J].

- Plant Prot, 2012, 38(4): 171–174.
- [12] 农药名网. 农药基本信息数据库 [DB/OL]. <http://nyfzx.com/> [2020-09-20].
- Pesticide Ming Network. Pesticide basic information database [DB/OL]. <http://nyfzx.com/> [2020-09-20].
- [13] 李海畅, 张钰萍, 胡德禹, 等. 气相色谱法检测辣椒中 7 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 农药学报, 2013, 15(1): 117–120.
- LI HC, ZHANG YP, HU DY, *et al.* Determination of 7 pyrethroid residues in pepper by gas chromatography [J]. Chin J Pestic Sci, 2013, 15(1): 117–120.
- [14] FERRACANE A, ZOCCALI M, CACCIOLA F, *et al.* Determination of multi-pesticide residues in vegetable products using a "reduced-scale" QuEChERS method and flow-modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2021, 1645: 462126.
- [15] GAO Y, YANG S, LI X, *et al.* Residue determination of pyraclostrobin, picoxystrobin and its metabolite in pepper fruit via UPLC-MS/MS under open field conditions [J]. Ecotox Environ Saf, 2019, 182: 109445.
- [16] 黄玉芬, 黄健祥, 骆冲, 等. 吡虫啉在甜椒中的残留和膳食风险评估[J]. 农药, 2020, 59(8): 590–594.
- HUANG YF, HUANG JX, LUO C. *et al.* Residual behavior and risk assessment of imidacloprid in sweet pepper [J]. Agrochemicals, 2020, 59(8): 590–594.
- [17] 刘永强, 李凯, 许文娟, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查辣椒粉中 27 种农药残留[J]. 色谱, 2016, 34(11): 1055–1062.
- LIU YQ, LI K, XU WJ, *et al.* Rapid screening of 27 pesticide residues in chili powder by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2016, 34(11): 1055–1062.
- [18] 曹琦, 张亚珍, 朱正伟, 等. 气相色谱-四极杆/飞行时间质谱筛查确证辣椒中 244 种农药残留及其代谢物[J]. 色谱, 2021, 39(5): 494–509.
- CAO Q, ZHANG YZ, ZHU ZW, *et al.* Screening and confirmation of 244 pesticide residues in chilli by gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2021, 39(5): 494–509.
- [19] 司露露, 梁杨琳, 吕春秋, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中 267 种香港规例中的农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 122–136.
- SI LL, LIANG YL, LV CQ, *et al.* Rapid determination of 267 kinds of Hong Kong regulatory pesticide residues in vegetables by QuEChERS combined with gas chromatography tandem mass spectrometry and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(1): 122–136.
- [20] 张盈, 魏进, 段婷婷, 等. 贵州辣椒中腐霉利和高效氯氟氰菊酯的残留及膳食风险评估[J]. 农药, 2021, 60(3): 192–195.
- ZHANG Y, WEI J, DUAN TT, *et al.* Residue levels and health risk of procymidone and lambda-cyhalothrin residues in pepper in Guizhou [J]. Agrochemicals, 2021, 60(3): 192–195.
- [21] 徐江艳, 施瑛, 高贝贝, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱法同时测定大米中 7 种除草剂残留[J]. 农药学报, 2019, 21(4): 468–474.
- XU JY, SHI Y, GAO BB, *et al.* Simultaneous determination of seven herbicide residues in rice using QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry triple TOF [J]. Chin J Pestic Sci, 2019, 21(4): 468–474.
- [22] European Commission. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed [Z]. 2019.
- [23] 欧盟农药数据库 [DB/OL]. https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-db_en [2021-03-10].
- EU Pesticides database [DB/OL]. https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-db_en [2021-03-10].
- [24] 澳大利亚农药和兽药管理局-农药、兽药等最大残留限量标准[Z]. <https://www.legislation.gov.au/Details/F2019C00321/Download> Agricultural and Veterinary Chemicals Code (MRL Standard) Instrument 2019 [Z]. <https://www.legislation.gov.au/Details/F2019C00321/Download>
- [25] 韩国农产品中农药最大残留限量标准(식품의농약잔류허용기준)[Z]. <http://nyfzx.com/showHelp.aspx?id=85> 식품의농약잔류허용기준(Pesticide MRLs in Agricultural Commodities) [Z]. <http://nyfzx.com/showHelp.aspx?id=85>
- [26] 日本食品化学研究基金会-食品中农药最大残留限量(肯定列表制度)数据库[DB/OL]. <http://db.ffcr.or.jp/front/> [2021-03-10].
- Japan Foundation for Food Chemistry Research-Maximum residue limits for pesticides in food (positive list system) database [DB/OL]. <http://db.ffcr.or.jp/front/> [2021-03-10].

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



张 盈, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为农药残留与环境毒理。

E-mail: zhangying201201@126.com



陈才俊, 博士, 研究员, 主要研究方向为农药残留与环境毒理。

E-mail: chencj1123@126.com