

超高效液相色谱-串联质谱法同时检测辣椒中吡唑醚菌酯和戊唑醇农药残留

靖俊杰*, 赵尔成, 贾春虹, 解安琦, 王东, 杜晓颖, 刘冰洁, 王飞飞

(北京市农林科学院植物保护环境保护研究所, 北京 100097)

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)同时检测辣椒中吡唑醚菌酯和戊唑醇农药残留的分析方法。**方法** 辣椒样品经乙腈提取, N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)+石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)分散吸附剂净化, 采用甲醇(A)和 0.1%甲酸水溶液(B)作为流动相进行梯度洗脱, 质谱应用电喷雾正离子源(electrospray ionization, ESI⁺), 采用多离子监测 (multiple reaction monitoring, MRM)模式对吡唑醚菌酯和戊唑醇的定量离子和定性离子进行监测, 外标法定量。**结果** 通过优化仪器方法中的流动相体系、质谱调谐参数及前处理过程中的提取溶剂和净化剂, 利用 UPLC-MS/MS 在 6 min 内完成吡唑醚菌酯和戊唑醇的分离分析。2 种农药在 0.001~0.100 mg/L 范围内呈现出良好的线性关系($r>0.999$), 检出限为 0.001 mg/kg, 方法定量限为 0.0025 mg/kg。当添加水平为 0.0025、0.0050、0.0100、0.1000 mg/kg 时, 吡唑醚菌酯在辣椒中的平均回收率为 72.9%~96.1%, 相对标准偏差为 3.5%~8.0% ($n=5$); 戊唑醇在辣椒中的平均回收率为 78.4%~88.5%, 相对标准偏差为 2.5%~11.8% ($n=5$)。**结论** 本研究建立的方法检测速度快、灵敏度高、准确度和精密度符合农药残留分析的要求, 适用于辣椒中吡唑醚菌酯和戊唑醇农药残留的同时检测。

关键词: 吡唑醚菌酯; 戊唑醇; 辣椒; QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱法; 农药残留

Simultaneous determination of pyraclostrobin and tebuconazole residues in peppers by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

JING Jun-Jie*, ZHAO Er-Cheng, JIA Chun-Hong, XIE An-Qi, WANG Dong, DU Xiao-Ying, LIU Bing-Jie, WANG Fei-Fei

(Institute of Plant Protection and Environment Protection, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of pyraclostrobin and tebuconazole residues in peppers by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31701822)、国家重点研发计划项目(2016YFD0200208)、北京市农林科学院创新能力建设项目(KJCX20200302-06)

Fund: Supported by the Youth Science Fund Project of National Natural Science Foundation of China (31701822), the National Key Research and Development Program (2016YFD0200208), and the Innovation Capability Construction Program of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences (KJCX20200302-06)

***通信作者:** 靖俊杰, 硕士, 主要研究方向为农药残留分析、农药残留风险评估。E-mail: jingjunjie@ipepbaafs.cn

***Corresponding author:** JING Jun-Jie, Master, Institute of Plant Protection and Environment Protection, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, No.9, Shuguanghuayuan Middle Road, Haidian District, Beijing 100097, China. E-mail: jingjunjie@ipepbaafs.cn

(UPLC-MS/MS). **Methods** Pepper samples were extracted with acetonitrile, cleaned up with primary secondary amine (PSA)+graphitized carbon black (GCB), and separated by mobile system of methanol and 0.1% formic acid with gradient elution, then monitored for the quantitative ions and qualitative ions of pyraclostrobin and tebuconazole with multiple reactions monitoring (MRM) mode using electrospray ionization, and quantified with external standard method. **Results** This method made it possible that the simultaneous separation analysis was completed within 6 minutes using UPLC-MS/MS by modifying the mobile phase system and mass tune parameters in the instrumental method, and extraction solvent and purifying agent in the sample preparation. In the range of 0.001-0.100 mg/L, the linearity of pyraclostrobin and tebuconazole turned out excellent ($r>0.999$), and the limits of detection were 0.001 mg/kg, and the limits of quantitation of were 0.0025 mg/kg. With the spike level of 0.0025, 0.0050, 0.0100, 0.1000 mg/kg, the average recoveries of pyraclostrobin in peppers ranged from 72.9% to 96.1% and the relative standard deviations ranged from 3.5% to 8.0% ($n=5$), the average recoveries of tebuconazole in peppers ranged from 78.4% to 88.5% with the RSDs ranged from 2.5% to 11.8% ($n=5$). **Conclusion** The accuracy and precision of the method were appropriate for the pesticide residue analysis with a quick detection speed and high sensitivity, which is suitable for the simultaneous determination of pyrazole and tebuconazole pesticide residues in pepper.

KEY WORDS: pyraclostrobin; tebuconazole; pepper; QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; pesticide residues

0 引言

我国是世界上最大的辣椒生产国和消费国^[1], 目前我国辣椒种植面积在蔬菜中仅次于白菜, 但其产值和经济效益均高于白菜^[2]。辣椒含有辣椒素、类胡萝卜素、类黄酮和维生素等化学物质^[3], 具有抗氧化、抗癌、抗辐射及调节免疫等多重功效^[4], 广泛应用于食品、医药及饲料添加剂等领域^[5]。然而, 辣椒在生长过程中容易受炭疽病、青枯病等病害的影响, 使用杀菌剂是防治辣椒各类病害的重要手段之一。其中, 吡唑醚菌酯和戊唑醇是常见的 2 种杀菌剂。吡唑醚菌酯是由德国巴斯夫公司开发的一种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 通过组织细胞色素 bc1 复合体的电子传递而抑制线粒体呼吸作用达到杀菌效果^[6], 在我国已经在辣椒、白菜等 57 种作物上登记使用。据报道, 吡唑醚菌酯除可以防治霜霉、白粉、纹枯等病害^[6], 还能通过单配或复配方式防治火龙果溃疡病^[7]、槟榔炭疽病^[8]、蓝莓灰霉病、枝枯病^[9]等病害。戊唑醇是世界上应用最广泛、销量最大的杀菌剂之一, 能有效防治水果、蔬菜、水稻以及小麦等作物上的真菌病害^[10], 在我国已在辣椒、苹果等 40 种作物上登记使用。GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》已制定 60 项吡唑醚菌酯最大残留限量(maximum residues limits, MRLs)和 59 项戊唑醇的 MRL, 其中辣椒(茄果类蔬菜)的 MRLs 值分别为 0.5、2 mg/kg。目前, 检测吡唑醚菌酯的方法主要有液相色谱法^[11]和液相色谱-质谱法^[12], 检测戊唑醇的方法主要有气相色谱法^[13]、气相色谱-质谱法^[14]及液相色谱-质谱法^[15], 然而上述检测方法中, 气相色谱法、气相色谱-质谱法和液相色谱法耗时长,

液相色谱-质谱法最低检测灵敏度仅为 0.01 mg/kg, 难以满足更低残留水平的样品检测需求, 因此, 有必要建立一个用时短、灵敏度高的分析方法。因此, 本研究基于 QuEChERS 方法简单快速等优点^[16], 通过优化 QuEChERS 前处理方法及仪器条件, 拟采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)建立一个精密度、准确度均符合 NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》要求, 检测速度快、灵敏度更高, 且能同时检测辣椒中吡唑醚菌酯和戊唑醇残留的分析方法, 为辣椒中吡唑醚菌酯和戊唑醇残留监测提供技术支持。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)、I-Class/Xevo TQD 超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪(美国 Waters 公司); JY2002 电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司); UMV-2 多管漩涡混合器(北京优晟联合科技有限公司); TDZ5-WS 台式低速离心机、H1650-W 台式高速离心机(湖南湘仪仪器实验开发有限公司); FOSS Homogenizer 2094 型粉碎机(丹麦福斯公司); Master-S30UV 纯水机(上海和泰仪器有限公司)。

吡唑醚菌酯、戊唑醇对照品(100 mg/L, 农业部环境保护科研监测所); 乙腈、甲醇(色谱纯, 迪马科技有限公司); 甲酸(纯度 88%, 赛默飞世尔公司); 氯化钠、无水硫酸镁(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); Filter Unit 滤膜(0.22 μm)、N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA,

40~60 μm)、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB, 120~400 mesh)(博纳艾杰尔科技有限公司);超纯水由Master-S30UV纯水机制备。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

(1)采样和样品制备

将(北京市通州区马驹桥镇神驹村)田间采集的辣椒对照样品冷冻后,加入适量干冰粉碎,混匀,四分法缩分至200 g,装入自封袋中,-18 °C避光储存备用。

(2)提取

准确称取辣椒样品10.0 g于50 mL聚四氟乙烯离心管中,加入20 mL乙腈,涡旋5 min,依次加入3 g氯化钠和3 g无水硫酸镁,涡旋1 min,4000 r/min离心5 min;取1.5 mL上清液,待净化。

(3)净化

将上清液转移至2 mL离心管(含50 mg PSA+10 mg GCB+150 mg无水硫酸镁)中,涡旋1 min,12000 r/min离心3 min,过0.22 μm滤膜后转入预切口进样小瓶,待色谱分析。

1.2.2 液相色谱-串联质谱条件

(1)液相色谱条件

ACQUITY UPLC BEH C₁₈色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm);柱温40 °C;流动相A为甲醇,B为0.1%甲酸水溶液;流速为0.3 mL/min,进样体积为1 μL;梯度洗脱程序:初始为5% A;0~2.0 min,A由5%线性增加至95%;2.0~4.0 min时,保持95% A;4.0~4.2 min时,A由95%线性降低至5%;4.2~6.0 min时,保持5% A。

(2)质谱条件

离子源:正离子电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI⁺);毛细管电压:3.0 kV;脱溶剂气和锥孔反吹气:高纯氮气(99.999%);脱溶剂气流量:600 L/h;锥孔反吹气流量:50 L/h。

碰撞气:氩气(99.999%);脱溶剂气温度:400 °C;离子源温度:150 °C;数据处理软件:Masslynx 4.1。以定量离子对、定性离子对和保留时间进行定性分析,以响应值更高的定量离子对进行定量分析,2种农药的质谱参数见表1。

表1 吡唑醚菌酯和戊唑醇的质谱参数
Table 1 Mass spectrometric parameters of pyraclostrobin and tebuconazole

农药	保留时间/min	离子对(m/z)	锥孔电压/V	碰撞池电压/V
吡唑醚菌酯	3.09	388.0/163.2	12	22
		388.0/194.0*	12	12
戊唑醇	3.06	308.0/124.9*	20	34
		308.0/151.0	20	24

注:*为定量离子对。

1.2.3 标准曲线和添加回收率实验

分别移取1 mL的100 mg/L的吡唑醚菌酯和戊唑醇标准母液,用乙腈定容到10 mL,配成质量浓度为10 mg/L的混合标准溶液。用逐级稀释的方法配制成为0.001、0.002、0.005、0.010、0.020、0.050、0.100 mg/L的系列标准曲线工作液。

取空白的辣椒样品,按照1.2.1的方法进行实验,获取空白辣椒基质。用质量浓度10 mg/L的混合标准溶液作为母液配制溶剂和基质标准溶液,溶剂标准溶液使用色谱纯乙腈配制,而基质标准溶液使用1.2.1净化后的辣椒基质溶液配制。

称取空白辣椒样品,添加一定量的吡唑醚菌酯和戊唑醇的混合标准溶液,设定0.0025、0.0050、0.0100、0.1000 mg/kg 4个添加水平,每个浓度设置5个平行,另设空白对照,按照1.2.1所述的方法进行实验,进行添加回收率实验。

1.2.4 外标法定量

采用外标法定量,以标准溶液质量浓度为横坐标,以定量离子对的色谱峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。在相同检测条件下,用公式(1)计算出待测样品中农药残留量:

$$C = \frac{A_{\text{样}} \times C_{\text{标}} \times V_{\text{标}} \times L_1}{A_{\text{标}} \times m \times V_{\text{样}}} \quad (1)$$

式中: C为样品中农药残留量,mg/kg; A_样为样品溶液定量离子对的峰面积; A_标为标准溶液定量离子对的峰面积; C_标为标准溶液的浓度,mg/L; V_标为标准溶液进样体积,μL; V_样为样品溶液进样体积,μL; L₁为提取溶液中有机的体积,mL; m为样品质量,g。

1.2.5 基质效应评价

基质效应(matrix effects, ME)是指样品中目标分析物的浓度或者质量检测受一种或多种不被检测成分影响的现象^[17]。本研究采用提取净化后空白基质添加标准品的方法评价2种农药在辣椒提取液中的基质效应,用公式(2)计算^[18-19]:

$$ME = \frac{B-A}{A} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ME为基质效应; A为溶剂标准曲线方程的斜率; B为基质标准曲线方程斜率。

当-20%<ME<20%,基质效应可以忽略,用溶剂标准曲线定量即可;当20%≤ME≤50%或-50%≤ME≤-20%,有基质效应增强或减弱现象,用基质标准曲线定量可适当消除基质效应对定量分析的影响;当ME>50%或<-50%,基质效应对定量的干扰较大,应优化样品预处理方法使-50%≤ME≤50%^[20]。

2 结果与分析

2.1 液相条件优化

为了实现对目标化合物更好的色谱分离,提高灵敏

度, 本研究分别考察了乙腈+水、甲醇+水、乙腈+0.1%甲酸水溶液和甲醇+0.1%甲酸水溶液 4 种流动相体系对色谱峰形及灵敏度的影响。结果表明, 在相同进样浓度(0.1 mg/L)条件下, 戊唑醇在乙腈+水、甲醇+水、乙腈+0.1%甲酸水溶液和甲醇+0.1%甲酸水溶液作为流动相时的响应值分别是 e^4 、 e^4 、 e^5 、 e^5 , 吡唑醚菌酯在 4 种流动相体系对应的响应值分别是 e^4 、 e^5 、 e^5 、 e^5 , 根据以上实验结果, 戊唑醇和吡唑醚菌酯在乙腈+0.1%甲酸水溶液和甲醇+0.1%甲酸水溶液作为流动相体系的响应值区别并不明显, 考虑到试剂成本因素, 最终选择甲醇+0.1%甲酸水溶液作为液相条件中的流动相体系。

为了比较不同浓度甲酸水溶液作为流动相对 2 种化合物灵敏度和色谱峰形的影响, 本研究考察了甲醇+0.05%甲酸水溶液、甲醇+0.1%甲酸水溶液、甲醇+0.2%甲酸水溶液 3 种不同流动相体系对戊唑醇的响应值及色谱峰形的影响。结果表明, 在相同进样浓度(0.1 mg/L)条件下, 3 种流动相体系中戊唑醇响应值分别为 $5.48e^4$ 、 $1.26e^5$ 、 $4.27e^4$, 其中, 甲醇+0.1%甲酸水体系对应色谱峰响应值最高, 因此最终选择甲醇+0.1%甲酸水作为最终液相方法中的流动相体系。

2.2 质谱条件优化

为了确定同时测定吡唑醚菌酯和戊唑醇的最佳质谱条件, 本研究分别考察了不同电离模式(ESI^+ 与 ESI^-)、不同毛细管电压、不同脱溶剂气流量、不同脱溶剂气温度对 2 种化合物母离子响应强度的影响。结果表明, 在相同进样浓度(0.1 mg/L)条件下, ESI^+ 下的吡唑醚菌酯母离子的响应强度($e^4 \sim e^5$)强于 ESI^- (e^4), 电离模式对戊唑醇母离子的响应强度影响并不明显(ESI^+ 和 ESI^- 均为 e^4)。当毛细管电压为 2.0~3.0 kV 时, 2 种农药母离子响应强度随毛细管电压的增加而逐渐增大, 但在 3.0~3.5 kV 时, 响应强度无明显变化; 在脱溶剂气流量 350~600 L/h 范围内, 随着脱溶剂气流量的增大, 离子响应强度呈增加趋势; 在脱溶剂气温度 250~550 °C 范围内, 随着温度升高, 2 种农药母离子响应强度变化不明显($e^4 \sim e^5$)。通过以上几个参数的优化, 最终选择 ESI^+ 电离模式、毛细管电压 3.0 kV, 脱溶剂气流量 600 L/h, 脱溶剂气温度 400 °C, 作为质谱调谐参数。

2.3 前处理条件优化

2.3.1 提取溶剂优化

为了实现目标化合物更高率地提取, 本研究分别考察了甲醇、乙腈和乙腈:水(4:1, V:V) 3 种提取溶剂对戊唑醇和吡唑醚菌酯提取效率的影响。由图 1 可知, 甲醇对辣椒中戊唑醇和吡唑醚菌酯的提取效率较低, 回收率仅在 60%~80%之间, 乙腈:水(4:1, V:V)和乙腈作为提取溶剂均可以使 2 种化合物的回收率达到 80%以上, 但乙腈提取溶剂回收率相比于乙腈:水(4:1, V:V)系更理想, 因此选择乙

腈作为提取溶剂。

2.3.2 净化条件优化

为了降低辣椒基质的影响, 同时保证戊唑醇和吡唑醚菌酯回收率满足农药残留分析的要求, 本研究分别考察了 50 mg PSA、50 mg PSA+50 mg GCB、50 mg PSA+40 mg GCB、50 mg PSA+25 mg GCB、50 mg PSA+10 mg GCB(分别加入 150 mg 无水硫酸镁)5 种净化剂对辣椒基质中 2 种农药残留的净化效果($n=5$)。由图 2 可知, 50 mg PSA+50 mg GCB、50 mg PSA+40 mg GCB 和 50 mg PSA+25 mg GCB 处理的样品中 2 种农药的回收率过低, 50 mg PSA 净化剂处理的样品 2 种农药回收率过高, 均不满足农药残留分析要求, 50 mg PSA+10 mg GCB 净化剂处理的 2 种农药残留回收率符合要求, 因此选择 50 mg PSA+10 mg GCB(加入 150 mg 无水硫酸镁)作为样品前处理的净化剂。

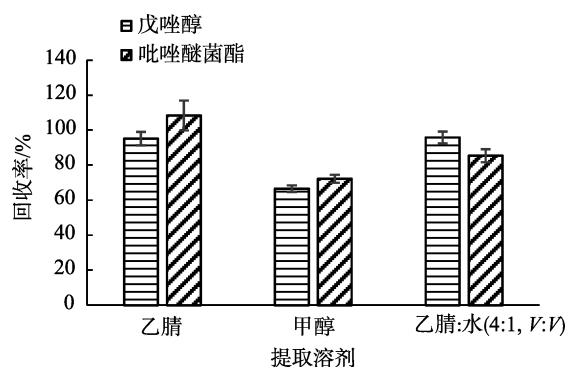


图 1 不同提取溶剂对辣椒中 2 种农药回收率的影响 (0.1 mg/kg, $n=5$)

Fig.1 Effects of different extraction solvents on the recoveries of 2 kinds of pesticides in peppers (0.1 mg/kg, $n=5$)

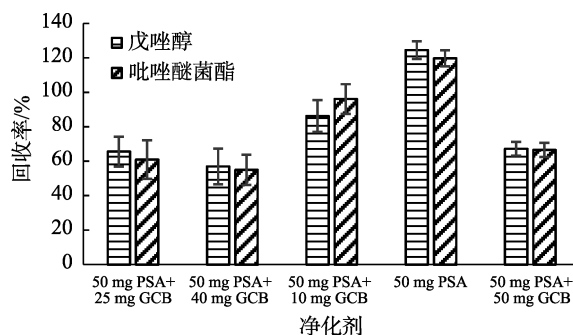


图 2 不同净化剂对辣椒中 2 种农药回收率的影响(0.1 mg/kg, $n=5$)

Fig.2 Effects of different purifying agents on the recoveries of 2 kinds of pesticides in peppers (0.1 mg/kg, $n=5$)

2.4 方法的线性范围和基质效应

以吡唑醚菌酯和戊唑醇的质量浓度为横坐标(X , mg/L), 定量离子对的峰面积为纵坐标(Y)绘制溶剂标准

曲线和基质标准曲线, 结果见表 2。2 种农药在 0.001~0.100 mg/L 范围内, 相关系数 r 均大于 0.999, 均呈现出很好的线性关系。

按照 1.2.5 的(2)式计算 2 种农药在辣椒基质提取液中的基质效应值, 结果显示, 吡唑醚菌酯和戊唑醇在辣椒基质液中的基质效应值分别为 -5.5% 和 -2.1%, 均属于弱的基质减弱效应, 因此基质效应可以忽略, 用溶剂标准曲线定量即可。2 种农药的定量限(limits of quantitation, LOQs)为 0.0025 mg/kg, 检出限(limits of detection, LODs)为 0.001 mg/kg, 满足农药残留分析的要求。

2.5 方法的灵敏度及精密度

在 0.0025、0.0050、0.0100、0.1000 mg/kg 的加标水平下时, 吡唑醚菌酯在辣椒中的平均添加回收率为 72.9%

~96.1%, 相对标准偏差为 3.5%~8.0%, 戊唑醇在辣椒中的平均回收率为 78.4%~88.5%, 相对标准偏差为 2.5%~11.8%, 综上, 本研究所建立的方法的准确度和精密度符合农药残留分析的要求。吡唑醚菌酯和戊唑醇在辣椒样品中 0.0025 mg/kg 添加水平的色谱图见图 3、4。

表 2 吡唑醚菌酯和戊唑醇的线性方程
Table 2 Linear equations of pyraclostrobin and tebuconazole

农药	基质	线性方程
吡唑醚菌酯	乙腈	$Y=175895X+204.6$
	辣椒	$Y=166170X+193.5$
戊唑醇	乙腈	$Y=44517X+30.3$
	辣椒	$Y=43615X+58.75$

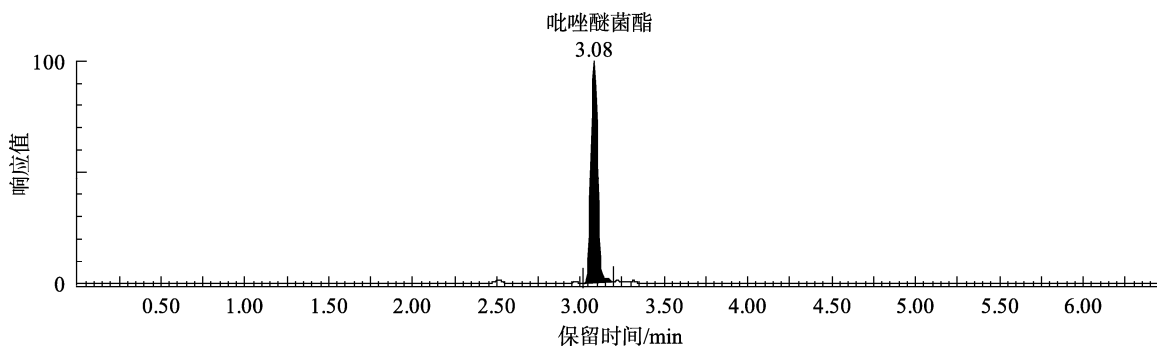


图 3 吡唑醚菌酯在辣椒中的 0.0025 mg/kg 添加水平的色谱图
Fig.3 Recovery chromatogram of pyraclostrobin in peppers at the spike level of 0.0025 mg/kg

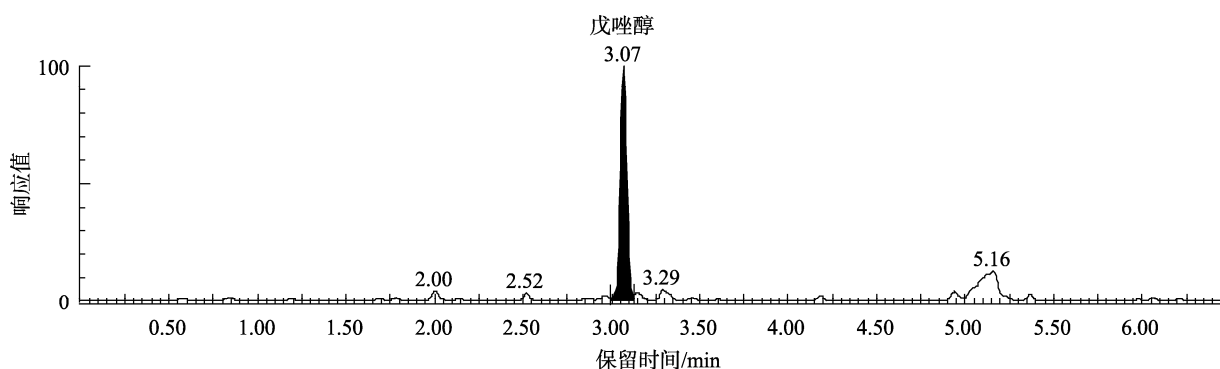


图 4 戊唑醇在辣椒中的 0.0025 mg/kg 添加回收率色谱图
Fig.4 Recovery chromatogram of tebuconazole in peppers at the spike level of 0.0025 mg/kg

2.6 实际样品测定

用本方法对 6 个田间施用 2 种农药混剂的 6 份辣椒样品和市场随机抽取的 6 份辣椒样品进行检测, 结果显示, 6 个田间采集的辣椒样品均有检出, 而市场随机抽取的 6 份辣椒样品均未检出, 详细数据见表 4, 典型样品谱图见图 5、图 6。

从数据中可以看出, 对于自内蒙古、江西及四川的未知田间样品, 吡唑醚菌酯在辣椒中的残留量在 0.018~0.087 mg/kg 之间, 低于其在辣椒上的 MRL 值 0.5 mg/kg; 戊唑醇在辣椒中的残留量在 0.025~0.097 mg/kg 之间, 远低于其在辣椒上的 MRL 值 2 mg/kg。对于超市的未知辣椒样品, 吡唑醚菌酯和戊唑醇 2 种农药的残留量均低于方法定量限 0.0025 mg/kg, 符合 MRLs 要求。

3 结论与讨论

本研究通过优化仪器流动相体系、质谱调谐参数, 比较了不同提取溶剂及净化剂对方法回收率的影响, 建立了 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定辣椒中吡唑醚菌酯和戊唑醇 2 种农药的残留分析方法。建立

方法的检出限达到 0.0025 mg/kg, 优于文献报道中的 0.01 mg/kg, 仪器分析单个样品时间为 6 min, 综上, 本研究建立的方法灵敏度高、分析速度快, 准确度、精密性均符合农药残留分析的要求, 为吡唑醚菌酯、戊唑醇复配剂型农药在辣椒上的安全使用提供了一种高灵敏度的快速分析方法。

表 4 未知辣椒样品中吡唑醚菌酯和戊唑醇的残留量
Table 4 Residues of pyraclostrobin and tebuconazole in unknown pepper samples

样品编号	吡唑醚菌酯残留量/(mg/kg)	戊唑醇残留量/(mg/kg)
Nmg-1	0.018	0.025
Nmg-2	0.031	0.048
Jx-1	0.084	0.084
Jx-2	0.087	0.090
Sc-1	0.052	0.097
Sc-2	0.060	0.081
Ck-1	<0.0025	<0.0025
Ck-2	<0.0025	<0.0025
Ck-3	<0.0025	<0.0025
Ck-4	<0.0025	<0.0025
Ck-5	<0.0025	<0.0025
Ck-6	<0.0025	<0.0025

注: Nmg: 内蒙古未知样品; Jx: 江西未知样品; Sc: 四川未知样品; Ck: 超市采购未知样品。

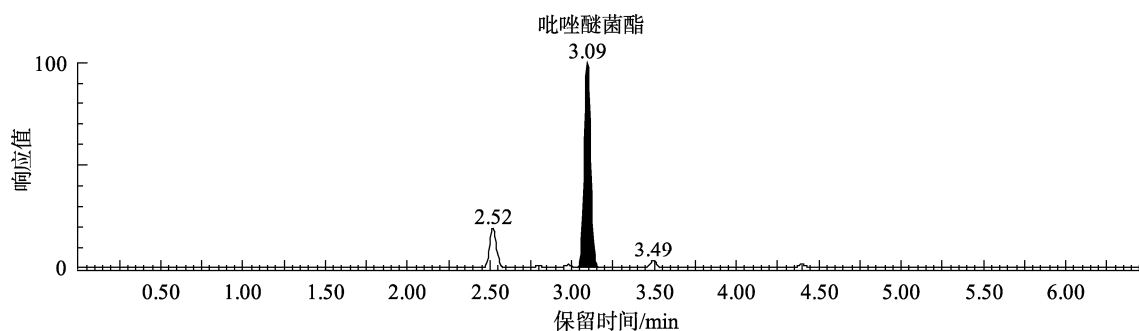


图 5 未知辣椒样品中吡唑醚菌酯典型色谱图
Fig.5 Typical chromatogram of pyraclostrobin in the unknown pepper sample

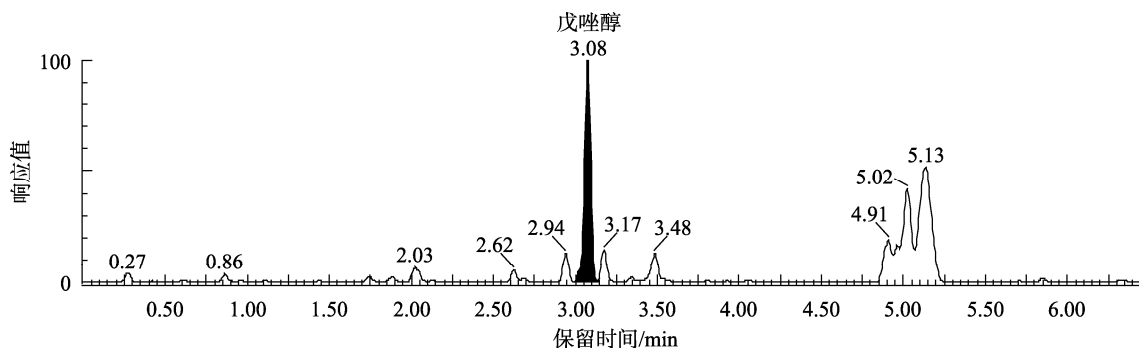


图 6 未知辣椒样品中戊唑醇典型色谱图
Fig.6 Typical chromatogram of tebuconazole in the unknown pepper sample

参考文献

- [1] 王永平, 张绍刚, 何嘉, 等. 国内外辣椒产业发展现状及趋势[J]. 现代农业科学, 2009, 16(6): 267-270.
WANG YP, ZHANG SG, HE J, *et al.* Current situation and developing trend of hot pepper industry in China and abroad [J]. Mod Agric Sci, 2009, 16(6): 267-270.
- [2] 戴雄泽, 刘志敏. 初论我国辣椒产业的现状及发展趋势[J]. 辣椒杂志, 2005, (4): 1-6.
DAI XZ, LIU ZM. On current situation and its development trends of the pepper industry in China [J]. J Chin Capsicum, 2005, (4): 1-6.
- [3] 邓文溢, 文江平. 辣椒的化学成分与药理作用研究进展[J]. 湖北农业科学, 2021, 60(15): 5-10, 75.
DENG WY, LIU JP. Research progress on chemical compositions and pharmacological effects of *Capsicum annuum* L. [J]. Hubei Agric Sci, 2021, 60(15): 5-10, 75.
- [4] 李甜甜, 王飞, 权乔凤, 等. 不同预处理工艺对辣椒红素得率及色价的影响[J/OL]. 食品研究与开发: 1-12. [2021-08-27]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1231.TS.20210818.0846.002.html>
LI TT, WANG F, QUAN QF, *et al.* Effects of different pre-treatments on yield and color value of extracted capsanthin [J/OL]. Food Res Dev: 1-12. [2021-08-27]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1231.TS.20210818.0846.002.html>
- [5] 李莉, 田士林. 贮藏温度对绿果期辣椒果实水分和 VC 含量的影响[J]. 河南科技学院学报(自然科学版), 2016, 44(2): 13-16.
LI L, TIAN SL. Effects of storage temperature on water and VC content of pepper at green fruit stage [J]. J Henan Inst Sci Technol (Nat Sci Ed), 2016, 44(2): 13-16.
- [6] C. 马克比恩. 农药手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
MACBEAN C. The Pesticide Manual [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.
- [7] 韦洁玲, 许哲, 李凤芳, 等. 25%吡唑醚菌酯·毒氟磷悬浮剂对火龙果溃疡病的防治效果研究[J]. 植物医生, 2021, 34(3): 29-35.
WEI JL, XU Z, LI FF, *et al.* Control efficacy of 25% pyraclostrobin dufulin suspension concentrate on pitaya canker [J]. Plant Doc, 2021, 34(3): 29-35.
- [8] 李培征, 潘润东. 吡唑醚菌酯和苯醚甲环唑复配对槟榔炭疽病菌的联合毒力[J]. 植物医生, 2021, 34(3): 26-28.
LI PZ, PAN RD. Co-toxicity of pyraclostrobin and difenoconazole against *Colletotrichum gloeosporioides* on *Areca* catechu [J]. Plant Doc, 2021, 34(3): 26-28.
- [9] 刘刚, 靳春香, 杜立群, 等. 我国蓝莓用杀菌剂登记、标准及使用研究[J]. 农产品质量与安全, 2021, (2): 61-66.
LIU G, JI CX, DU LQ, *et al.* Research on the registration, standards and application of bactericide for blueberry in China [J]. Qual Saf Agro-prod, 2021, (2): 61-66.
- [10] 崔媛媛, 吕岱竹, 周佳, 等. 戊唑醇在不同类型香蕉种植土壤中的环境行为研究[J]. 广东农业科学, 2021, 48(7): 84-91.
CUI YY, LV DZ, ZHOU J, *et al.* Study on environmental behavior of tebuconazole in different banana planting soils [J]. Guangdong Agric Sci, 2021, 48(7): 84-91.
- [11] 李亮亮, 王明林, 于建奎, 等. 60%唑醚·代森联水分散粒剂中吡唑醚菌酯在辣椒和土壤中的残留测定[J]. 山东农业科学, 2012, 44(12): 81-84.
LI LL, WANG ML, YU JL, *et al.* Residue determination of pyraclostrobin from 60% pyraclostrobin & metiram in pepper and soil [J]. Shandong Agric Sci, 2012, 44(12): 81-84.
- [12] 蔡光辉, 李萌, 吴绪金, 等. 吡唑醚菌酯在杨桃中残留检测及膳食风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(14): 5531-5539.
CAI GH, LI M, WU XJ, *et al.* Residual determination of pyraclostrobin in carambola and its dietary risk assessment [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(14): 5531-5539.
- [13] FENOLL J, RUIZ E, HELLIN P, *et al.* Dissipation rates of insecticides and fungicides in peppers grown in greenhouse and under cold storage conditions [J]. Food Chem, 2009, 113(2): 727-732.
- [14] JDUBEY JK, PATYAL SK, KATNA S, *et al.* Persistence and dissipation kinetics of tebuconazole in apple, tomato, chilli and onion crops of Himachal Pradesh, India [J]. Environ Sci Pollut Res, 2020, 27(10): 11290-11302.
- [15] 聂思桥, 傅强, 龚道新, 等. 不同栽培方式下戊唑醇在辣椒中残留量的对比[J]. 精细化工中间体, 2018, 48(4): 63-66.
NIE SQ, FU Q, GONG DX, *et al.* Comparing residues of tebuconazole in pepper under different cultivation modes [J]. Fine Chem Intermed, 2018, 48(4): 63-66.
- [16] 张国香. QuEChERS 方法在土壤农药残留检测中的研究进展[J]. 山西农经, 2020, (14): 111, 113.
ZHANG GX. Research progress of QuEChERS method in soil pesticide residue determination [J]. Shanxi Agric Econ, 2020, (14): 111, 113.
- [17] 周普国, 季颖, 刘丰茂, 等. 国际食品法典农药残留标准制定进展[M]. 北京: 中国农业出版社, 2017.
ZHOU PG, JI Y, LIU FM, *et al.* Development of CAC pesticide residue limits establishment [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2017.
- [18] VAN EA, LANCKMANS K, SARRE S, *et al.* Validation of bioanalytical LC-MS/MS assays: Evaluation of matrix effects [J]. J Chromatogr B, 2009, 877(23): 2198-2207
- [19] LI MM, LIU XG, DONG FS, *et al.* Simultaneous determination of cyflumetofen and its main metabolite residues in samples of plant and animal origin using multi-walled carbon nanotubes in dispersive solid-phase extraction and ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2013, (1300): 95-103.
- [20] 孟明辉, 贺泽英, 徐亚平, 等. QuEChERS 方法结合高效液相色谱-串联质谱法同时测定土壤中 20 种抗生素[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8): 1672-1679.
MENG MH, HE ZY, XU YP, *et al.* Simultaneous extraction and determination of antibiotics in soils using a QuEChERS-based method and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Agro-Environ Sci, 2017, 36(8): 1672-1679.

(责任编辑: 郑丽 张晓寒)

作者简介



靖俊杰, 硕士, 主要研究方向为农药残留分析、农药残留风险评估等方面工作。
E-mail: jingjunjie@ipepbaafs.cn