

# 柑橘果实贮藏期咪鲜胺和抑霉唑残留量的动态变化

谢莉 罗焘 许让伟 程运江

农业部华中地区园艺作物生物学与种质创制重点实验室/园艺植物生物学教育部重点实验室/  
华中农业大学园艺林学学院, 武汉 430070

**摘要** 用不同浓度的咪鲜胺及抑霉唑分别浸果处理柑橘果实, 采用 UPLC 和气相色谱(gas chromatography, GC)检测咪鲜胺、抑霉唑在柑橘果实贮藏过程中的残留量。结果表明: 咪鲜胺和抑霉唑在脐橙果皮中的残留量均高于椪柑果皮; 咪鲜胺和抑霉唑在脐橙和椪柑果肉中的残留量均非常低。咪鲜胺在脐橙果皮中的降解趋势先慢后快, 在椪柑果皮中的降解趋势则先快后慢; 抑霉唑在椪柑果皮中的降解趋势与咪鲜胺在椪柑中的降解趋势类似。咪鲜胺(0.5、1.0、1.5 mg/mL)和抑霉唑(0.5、1.0、1.5 mg/mL)分别浸果 2 min 后常温贮藏, 柑橘全果中的残留量在整个贮藏期内均低于 GB 2763—2014 标准规定的 5.00 mg/kg 最大残留限量(MRL)值, 贮藏过程中柑橘可随时出库上市。

**关键词** 咪鲜胺; 抑霉唑; 柑橘贮藏; 杀菌剂; 残留检测; 纽荷尔脐橙; 椪柑

**中图分类号** S 482.2<sup>+</sup>95 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2016)01-0017-07

咪鲜胺(prochloraz)是一种广谱高效的咪唑类杀菌剂, 具有向顶性传导活性, 对子囊菌及半知菌引起的多种作物病害有特效<sup>[1-2]</sup>。咪鲜胺属于内吸性杀菌剂, 通过抑制麦角甾醇的生物合成, 从而使菌体细胞膜功能受破坏而起作用。多年来咪鲜胺作为一种优良的水果、蔬菜采后杀菌剂以及防治种子、苗木病害在国际上广泛使用, 在中国已获登记使用的作物有水稻、柑橘、芒果等<sup>[3-5]</sup>。目前咪鲜胺在柑橘上用于贮藏果实防腐保鲜, 可防治柑橘绿霉病(*Penicillium digitatum*)、青霉病(*Penicillium italicum*)、蒂腐病(*Diplodia natalensis* Evans)、黑腐病(*Alternaria citri*)<sup>[6]</sup>等。抑霉唑(imazalil)能影响病菌细胞膜的渗透性、生理功能和脂类合成代谢, 从而杀死霉菌细胞, 具有保护及治疗功能<sup>[7]</sup>。

目前检测咪鲜胺和抑霉唑残留的方法主要包括气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)、超高效液相色谱法(UPLC)等。国家标准中规定的 GC 在检测咪鲜胺残留时应用十分广泛<sup>[8-17]</sup>; 运用 HPLC 检测咪鲜胺或抑霉唑残留的报道也相对较多<sup>[18-19]</sup>; 而 UPLC 出峰时间快、分离度好、节省时

间、节省溶剂, 是农药残留检测比较好的仪器<sup>[12, 17]</sup>。但上述检测方法的提取方法中有机溶剂的使用量一般为 20~100 mL<sup>[20-24]</sup>, 不仅使得杀菌剂的提取过程复杂, 而且还因有机溶剂用量大, 加大了环境污染风险。关于咪鲜胺在柑橘上的动态残留变化的研究已有报道<sup>[3]</sup>, 但咪鲜胺质量浓度梯度仅有 0.450、0.675 mg/mL 2 个梯度且研究的柑橘品种仅有柑类, 对橙类等其他主栽品种未能涉及。抑霉唑在柑橘果实贮藏期残留量的动态变化则鲜见相关报道。

我国柑橘采后腐烂率高, 防腐保鲜措施过度依赖化学杀菌剂。柑橘果实整个贮藏期的杀菌剂残留动态变化规律和最大残留量的评估对规范柑橘采后生产具有重要意义。笔者以我国主栽鲜食柑橘品种纽荷尔脐橙(*Citrus sinensis* Osbeck cv. Newhall)和鄂柑 1 号椪柑(*Citrus reticulata* Blanco cv. Egan No.1)果实为试材, 分别采用咪鲜胺(0.5、1.0、1.5 mg/mL)和抑霉唑(0.5、1.0、1.5 mg/mL)浸果处理柑橘果实, 测定 2 种果实在通风库贮藏过程中杀菌剂的残留量, 旨在建立柑橘果实中咪鲜胺和抑霉唑残留量的快速、低成本检测方法, 揭示咪鲜胺和抑霉

收稿日期: 2015-04-15

基金项目: 农业部国家现代农业产业(柑橘)技术体系(CARS-27)

谢莉, 硕士研究生, 研究方向: 采后生物学与技术应用. E-mail: shelleydatou@163.com

通信作者: 程运江, 博士, 教授. 研究方向: 柑橘采后生物学与技术. E-mail: yjcheng@mail.hzau.edu.cn

唑在不同柑橘品种贮藏过程中残留量的动态变化规律,为规范柑橘采后杀菌剂的使用方法提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

纽荷尔脐橙 (*Citrus sinensis* Osbeck cv. Newhall) 于 2013 年 12 月 5 日采自湖北省秭归县水田坝镇柑橘主产区;鄂柑 1 号椪柑 (*Citrus reticulata* Blanco cv. Egan No.1) 于 2013 年 12 月 10 日采自湖北省当阳市半月镇椪柑主产区。供试果实均达到商业成熟度,大小和着色度一致,表面无瑕疵或机械损伤。采后立即运回华中农业大学进行保鲜处理和贮藏试验。

### 1.2 试剂和仪器

1) 试验试剂。咪鲜胺 (prochloraz), 纯度 98.6% 标准品购自美国 Sigma 公司;抑霉唑 (imazalil), analytical standard 标准品购自中国上海阿拉丁公司;甲醇和乙腈均购自美国 Fisher 公司;甲酸购自天津市光复精细化学研究所,以上试剂均为色谱纯。乙腈、正己烷、氯化钠均购自上海国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。45% 咪鲜胺乳油杀菌剂和 50% 抑霉唑乳油杀菌剂均由以色列马克西姆化学公司生产,江苏龙灯化学有限公司分装;聚乙烯塑料保鲜袋及一次性 1 mL 无菌注射器购自武汉恒康医疗器械有限公司;微孔滤膜均购自上海兴亚净化材料厂。

2) 试验仪器。气相色谱仪 GC (Agilent 7890A, USA), FID 检测器,毛细管柱型号 HP-5 (30 m × 0.320 mm × 0.25 μm)。超高效液相色谱仪 UPLC (Waters UPLC H-class, USA), 色谱柱型号 Waters BEH C18 (3.0 mm × 150 mm, 1.8 μm), Waters HSS T3 (3.0 mm × 150 mm, 1.8 μm)。真空浓缩仪 Eppendorf, German。电子天平 JY1002, 上海浦春。超声波清洗仪 KQ3200DA, 昆山市超声仪器有限公司。高速离心机 Beckman, USA。超纯水系统 Millipore, USA。磨样机 IKA, German。

### 1.3 试验方法

1) 果实浸果处理。纽荷尔脐橙和椪柑果实均采用不同质量浓度 (0.5、1.0、1.5 mg/mL) 咪鲜胺浸果,自然晾干 3 d 后用聚乙烯塑料保鲜袋单果套袋,于通风库 (温度:11.4~23.8 °C;相对湿度:74.6%~94.6%) 贮藏。浸果处理后分别在第 0、10、30、50、

70、90、120、150 天取样,每个处理随机选取 16 个果实,果皮、果肉和全果样品用液氮速冻磨碎混匀后,于 -80 °C 冰箱冷藏待测。抑霉唑浸果处理方法相同。

2) 样品制备及纯化。2 种杀菌剂处理的样品采用相同的提取及纯化方法。样品提取及除色素的方法参照李天秀等<sup>[25]</sup>的报道并适当改进。准确称取细磨的果皮或全果样品 2.0 g 于 10 mL 离心管中,每个样品 4 个重复;每管中加入 3 mL 乙腈,充分震荡,充分混匀后 35 °C 下超声波处理 45 min。室温下 5 000 r/min 离心 15 min,上清液转入新的 10 mL 离心管;残渣中加入 2 mL 乙腈重复萃取 1 次,合并 2 次萃取的上清液;上清液中依次加入 2.0 g NaCl 及 2 mL 正己烷,充分震荡混匀,室温静置 1~2 h;室温下 5 000 r/min 离心 25 min,去掉正己烷层,将乙腈层 (中间相) 分装到 2 mL 离心管中于真空浓缩干燥仪中 30 °C 蒸干;检测咪鲜胺时加入 500 μL 乙腈 (色谱纯) 溶解;检测抑霉唑时加入 500 μL 丙酮 (色谱纯) 溶解,室温下 11 000 r/min 离心 10 min,上清液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤待测。抑霉唑和咪鲜胺残留分别用 GC 和 UPLC 进行检测。果肉样品的提取方法:称取样品 20.0 g,加入 10 mL 乙腈提取,除杂时只加入 5.0 g NaCl,最后用 200 μL 色谱纯溶液溶解。其他步骤与果皮样品提取方法相同。

3) UPLC 检测咪鲜胺。流动相选用甲醇及乙腈作为有机相,甲酸作为水相缓冲液,色谱柱选用 Waters BEH C18 (3.0 mm × 150 mm, 1.8 μm) 及 Waters HSS T3 (3.0 mm × 150 mm, 1.8 μm) 2 种型号摸索色谱条件。

咪鲜胺标准曲线绘制:将 250.0 mg 咪鲜胺标准品全部溶于色谱纯乙腈,反复润洗药瓶最后定容到 25 mL,即为 10 mg/mL 咪鲜胺标准品母液。将母液逐步稀释为 0.97、1.95、3.90、7.80、15.63、31.25、62.50、125.00 μg/mL 的系列标准工作液。以标准溶液的质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制咪鲜胺标准曲线 (基质效应较小可忽略不计)。

4) GC 检测抑霉唑。气相色谱 (Agilent 7890A) 的分析条件参考徐国峰等<sup>[20]</sup>的报道,并做适当修改,主要方法如下:HP-5 色谱柱;FID 检测器;高纯 N<sub>2</sub> 作载气,流量 45 mL/min, H<sub>2</sub> 流量 40 mL/min;恒流流速 1.3 mL/min;升温程序:柱温 160 °C,保持 1 min 后再以 30 °C/min 升到 240 °C 保持 10 min;进样口温度为 280 °C;分流进样,分流比为 30 : 1;进

样量为 1  $\mu\text{L}$ 。

抑霉唑标准曲线:配制质量浓度分别为 0.90、1.90、3.80、7.60、15.30、31.25、62.50、125.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  系列标准工作液。以标准溶液的质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制抑霉唑标准曲线(基质效应较小可忽略不计)。

## 2 结果与分析

### 2.1 UPLC 检测咪鲜胺的条件优化

综合考虑时间、峰型、检测灵敏度等因素并比较 2 种色谱柱的分离效果,最终确定采用 UPLC 检测柑橘各组织中的咪鲜胺残留量。色谱柱为 Acquity UPLC HSS T3(3.0 mm $\times$ 150 mm,1.8  $\mu\text{m}$ );柱温 35  $^{\circ}\text{C}$ ;进样量 1  $\mu\text{L}$ ;流速 0.55 mL/min;流动相:A 相为含 0.1% 甲酸的水溶液,B 相为含 0.1% 甲酸的乙腈溶液;梯度洗脱条件见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱条件

Table 1 The condition of mobile phase gradient elution

时间/min Time	流速/(mL/min) Rate	流动相 A/% $\varphi\text{A}$	流动相 B/% $\varphi\text{B}$
0.0	0.55	10	90
0.2	0.55	10	90
1.0	0.55	40	60
4.0	0.55	40	60
11.0	0.55	50	50
12.0	0.55	95	5
12.5	0.55	10	90
15.0	0.55	10	90

表 2 咪鲜胺和抑霉唑的添加回收率和精密度的

Table 2 The fortified recoveries and RSD of prochloraz and imazalil

样品类型 Sample types	添加量/( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) Fortified levels	咪鲜胺 Prochloraz		抑霉唑 Imazalil	
		平均回收率/% Average recovery	RSD/%	平均回收率/% Average recovery	RSD/%
脐橙果皮 Orange peel	1.0	104	4.3	105	6.6
	2.0	107	1.4	104	8.0
	5.0	101	3.7	88	3.8
脐橙果肉 Orange pulp	0.2	73	3.2	83	5.5
	0.5	73	1.4	88	6.4
	1.0	75	1.8	81	5.9
椪柑果皮 Ponkan peel	1.0	101	3.5	110	4.5
	2.0	76	3.6	89	6.7
	5.0	76	5.2	105	6.6
椪柑果肉 Ponkan pulp	0.2	74	5.0	90	5.7
	0.5	72	1.6	92	6.8
	1.0	77	7.2	97	7.5

### 2.2 咪鲜胺在纽荷尔脐橙和椪柑中的残留量

### 2.2 标准曲线的绘制

按上述方法制作标准曲线,咪鲜胺线性方程为  $Y = 35500X + 17416$ , 相关系数  $R^2 = 0.9997$ , 在 0.97~125.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内线性关系良好。抑霉唑线性方程为  $Y = 0.9714X + 1.1471$ , 相关系数  $R^2 = 0.9996$ , 在 0.90~125.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内有良好的线性关系。

### 2.3 检测方法的准确度、精密度及灵敏度

对咪鲜胺及抑霉唑进行回收率试验。在纽荷尔脐橙和椪柑的对照果皮中分别添加 1.0、2.0、5.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准品溶液,在对照果肉中添加 0.2、0.5、1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准品溶液,每个质量浓度 6 次重复。按本文“1.3”中的优化方法提取及检测,结果见表 2。咪鲜胺在 1.0~5.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  添加水平时,果皮中平均回收率为 76%~107%,在 0.2~1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  添加水平时,果肉中平均回收率为 72%~77%,相对标准偏差(RSD)为 1.4%~7.2%;抑霉唑在 1.0~5.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  添加水平时,果皮中平均回收率为 88%~110%,在 0.2~1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  添加水平时,果肉中平均回收率为 81%~97%,相对标准偏差(RSD)为 3.8%~8.0%。按照信噪比(S/N)=3 求得咪鲜胺的最低检测限(LOD)为 0.10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,抑霉唑为 0.05  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。目前我国公布的咪鲜胺和抑霉唑在柑橘中的最大残留限量(MRL)值均为 5.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。因此,本研究确定的方法可以满足柑橘中咪鲜胺、抑霉唑的残留检测。

### 2.4 咪鲜胺在纽荷尔脐橙和椪柑中的残留量

橙中咪鲜胺残留量如图 1。不同质量浓度咪鲜胺溶液浸果处理脐橙果皮中咪鲜胺的残留量在贮藏 90 d

1)咪鲜胺在纽荷尔脐橙中的残留量。纽荷尔脐

内全部降到最大残留限量 (MRL) 以下, 其中 0.5 mg/mL 咪鲜胺溶液处理的脐橙果皮中的咪鲜胺残留量一直在 MRL 值以内。贮藏 0~50 d 内 3 种质量浓度浸果处理的纽荷尔脐橙果皮中咪鲜胺残留量变化量较小; 浸果处理 50 d 后 3 个质量浓度处理的咪鲜胺残留量均有较明显的下降趋势, 残留量逐渐减少直到处理后 150 d 降低到检测值中的最低。

不同质量浓度咪鲜胺溶液浸果处理脐橙果肉不同贮藏时间点的含量均非常低。其中 0.5 mg/mL 处理脐橙只有贮藏 30 d 和 50 d 的果肉中有咪鲜胺残留的检出, 其他时间点均无检出或者低于检测限。1.0、1.5 mg/mL 咪鲜胺溶液浸果处理的脐橙果肉中不同贮藏时间点的咪鲜胺残留量虽然没有较明显的变化趋势, 但是依然可以看出脐橙果肉中咪鲜胺的残留量在逐渐升高, 在 50~70 d 时间段增加到一个较高的含量, 随后的贮藏时间中又逐渐下降的一致

趋势。

2) 咪鲜胺在椪柑中的残留量。不同质量浓度咪鲜胺溶液浸果处理椪柑的果皮中咪鲜胺的残留量均较高(图 2)。3 个质量浓度处理后椪柑果皮呈现一致的下降趋势, 贮藏 0~50 d 期间咪鲜胺的残留量下降趋势较快, 随后下降较缓慢。0.5、1.0、1.5 mg/mL 咪鲜胺溶液浸果处理 0 d 和 150 d 的椪柑果皮咪鲜胺的残留量分别为 7.09、7.87、9.02  $\mu\text{g/g}$  和 3.56、5.85、6.90  $\mu\text{g/g}$ 。

不同质量浓度咪鲜胺溶液浸果处理椪柑的果肉不同贮藏时间点的含量均能检出。贮藏 0 d 的样品咪鲜胺的含量最高, 从低到高的质量浓度处理的咪鲜胺在椪柑果肉中的残留量分别为 0.058 0、0.061 3、0.063 9  $\mu\text{g/g}$ , 随时间推移迅速下降, 在 30~50 d 下降到一个极低值, 随后逐渐上升, 在 50~70 d 升到一个较高值, 随后便又逐渐下降, 在贮藏 120 d 下降到检测最低值。

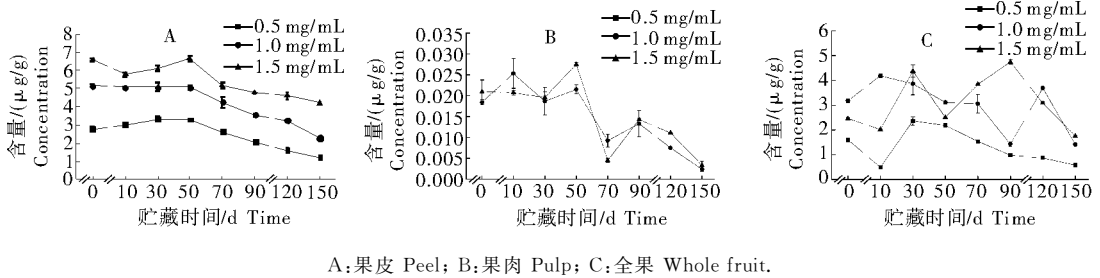


图 1 脐橙果皮、果肉以及全果中咪鲜胺残留量动态变化

Fig.1 The dynamic change of prochloraz residues in peel, pulp and whole fruit of Newhall navel orange

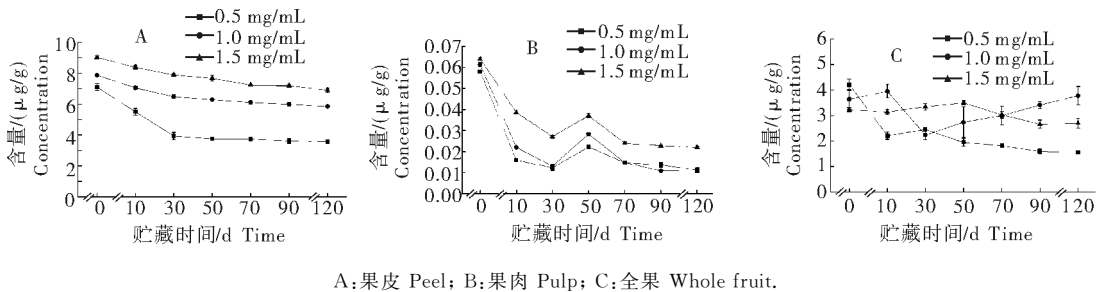


图 2 椪柑果皮、果肉以及全果中咪鲜胺残留量动态变化

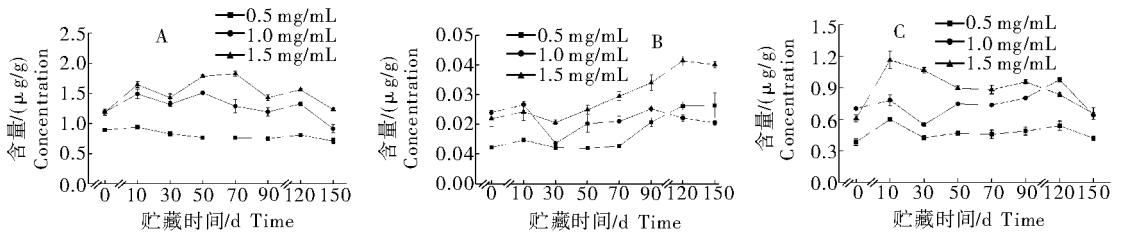
Fig.2 The dynamic change of prochloraz residues in peel, pulp and whole fruit of Ponkan

## 2.5 抑霉唑在纽荷尔脐橙和椪柑中的残留量

1) 抑霉唑在纽荷尔脐橙中的残留量。0.5 mg/mL 抑霉唑溶液浸果脐橙处理后的 8 个取样时间点果皮中抑霉唑残留量变化幅度很小(图 3), 仅在 0.49~0.80  $\mu\text{g/g}$  之间变化, 呈现极缓慢变化趋势; 而 1.0、1.5 mg/mL 抑霉唑溶液浸果处理的脐橙

果皮中抑霉唑残留量相同的贮藏时间点变化趋势较一致。脐橙果肉中不同贮藏时间点的抑霉唑残留量均非常低, 且远低于 1  $\mu\text{g/g}$ 。0.5、1.0、1.5 mg/mL 抑霉唑溶液浸果处理的脐橙果肉中不同贮藏时间点的抑霉唑残留量虽然没有很明显的变化趋势, 但是依然可以看出脐橙果肉中抑霉唑的残留量整体趋势





A:果皮 Peel; B:果肉 Pulp; C:全果 Whole fruit.

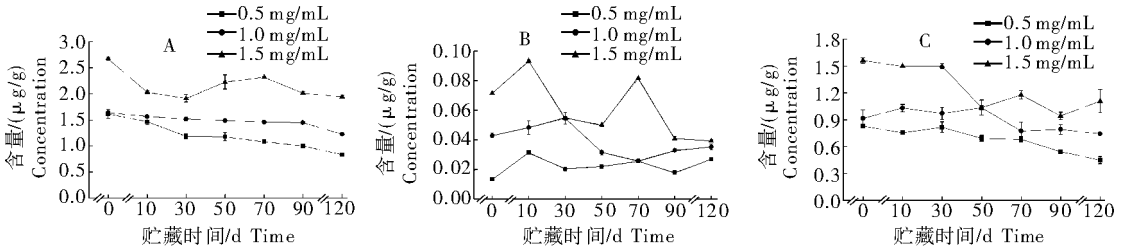
图 3 脐橙果皮、果肉以及全果中抑霉唑残留量动态变化

Fig.3 The dynamic change of imazalil residues in peel,pulp and whole fruit of Newhall navel orange

在逐渐升高,从 30~120 d 时间点逐渐增加到一个较高的含量,贮藏 120 d 之后逐渐趋于稳定。

2)抑霉唑在椪柑中的残留量。椪柑果皮中抑霉唑残留量呈现整体下降趋势(图 4),0.5、1.0 mg/mL 抑霉唑溶液浸果处理的椪柑果皮中抑霉唑的残留量在 0~120 d 呈现缓慢下降的趋势,而 1.5 mg/mL 抑霉唑溶液浸果后椪柑果皮中抑霉唑残留量变化趋

势稍有不同,但均在贮藏 120 d 时抑霉唑残留量降到最低。0.5、1.0、1.5 mg/mL 抑霉唑溶液浸果处理 0 d 和 150 d 的椪柑果皮咪鲜胺的残留量分别为 1.62、1.67、2.67  $\mu\text{g/g}$  和 0.83、1.22、1.94  $\mu\text{g/g}$ 。抑霉唑浸果处理 0 d 的果肉中抑霉唑的含量较低,随贮藏时间推移快速上升,在 10 d 或者 30 d 后又逐渐开始下降。0.5、1.0 mg/mL 抑霉唑溶液浸果处理的



A:果皮 Peel; B:果肉 Pulp; C:全果 Whole fruit.

图 4 椪柑果皮、果肉以及全果中抑霉唑残留量动态变化

Fig.4 The dynamic change of imazalil residues in peel,pulp and whole fruit of Ponkan

椪柑果肉抑霉唑残留量在 50~90 d 呈现上升趋势,而 1.5 mg/mL 浸果处理的椪柑果肉中抑霉唑残留量在贮藏 50~90 d 则在逐渐降低。

### 3 讨论

咪鲜胺在椪柑果皮中的下降趋势为贮藏前期较快,后期变慢;而咪鲜胺在脐橙果皮中降解趋势则正好相反,先慢后快。抑霉唑在椪柑果皮中的降解趋势同样呈现贮藏前期较快贮藏后期变慢的趋势。推测咪鲜胺、抑霉唑的降解与果皮中水分含量相关:椪柑在贮藏后期果皮中水分大量挥发,含量相对较低,杀菌剂残留降解则相应变慢;而咪鲜胺和抑霉唑是比较稳定的 2 种杀菌剂,因此,在纽荷尔脐橙的前期贮藏过程中二者的残留降解相对较慢,贮藏后期纽荷尔脐橙果皮失水相对于椪柑而言较少,故加快了杀菌剂残留降解,表现出贮藏后期降解趋势较快现

象。抑霉唑、咪鲜胺浸果处理的椪柑果皮中不同贮藏时间点的残留量明显高于纽荷尔脐橙相同质量浓度抑霉唑浸果处理的果皮。究其原因可能是由于纽荷尔脐橙和椪柑的果皮质地不同,质地疏松的椪柑果皮可能对杀菌剂的吸附能力更强,使得椪柑中杀菌剂残留较高;质地紧密的纽荷尔脐橙对杀菌剂的吸附能力更弱,纽荷尔脐橙果皮中的杀菌剂残留量较低。前人对于咪鲜胺残留研究也有类似报道<sup>[3]</sup>,果肉中咪鲜胺残留较低偶有检测不到咪鲜胺残留;咪鲜胺消解缓慢,且消解规律不明显等结果均与前人研究结果一致。

试验吸取前人经验教训,扩大咪鲜胺、抑霉唑浓度范围,包括生产上常用质量浓度 1.0 mg/mL,短期贮藏时运用的低质量浓度 0.5 mg/mL 以及一些果农超量使用的高质量浓度 1.5 mg/mL 3 个质量浓度梯度;柑橘品种增加了纽荷尔脐橙。在前人试

验设计基础上更加完善;浸果浓度范围广;供试品种增多;且减少提取样品质量,减少提取难度和工作量。试验中杀菌剂提取方法在成本和工作量上均有优势。首先,使用少量乙腈萃取,较前人使用 20~100 mL 乙腈成本降低<sup>[20-24]</sup>;使用正己烷在萃取液中除杂,与前人报道运用正己烷在萃取过程中除杂效果较好<sup>[25]</sup>,且成本较低;其次,样品提取时仅称取 2.0 g 果皮或全果样品进行提取,减少工作量<sup>[3]</sup>。样品前处理提取杀菌剂时间较短,成本较低,检测限、准确度、精密度均符合国家农药残留检测标准。试验结果显示 0.5、1.0、1.5 mg/mL 咪鲜胺、抑霉唑分别浸果处理 2 min 后进行常温贮藏,纽荷兰脐橙和椪柑全果中的残留量在整个贮藏期内均低于 GB 2763-2014 标准规定的 5.00 mg/kg 最大残留限量(MRL)值,随时可出库销售。虽然咪鲜胺和抑霉唑对柑橘果实防腐保鲜的效果显著,但是长期使用该类杀菌剂不仅易使病菌产生抗性菌株而且容易造成残留,危害生态环境和消费者的健康,因此,出于发展环境友好型柑橘产业的战略和对消费者的健康认真负责的态度,需进一步加强杀菌剂采后残留的研究,为进一步合理规范杀菌剂的使用提供科学依据。同时还应加强采后病害防治新措施的研究,以期最终实现短期上市的柑橘果实不使用杀菌剂,而长期贮藏的柑橘果实少使用杀菌剂的目标。

## 参 考 文 献

[1] 陈平,柳训才.咪鲜胺的应用概况及其残留检测研究[J].湖北农业科学,2007,46(3):478-480.

[2] 季胤,项本平.咪唑类杀菌剂咪鲜胺的合成[J].高师理科学刊,2001,21(3):43-45.

[3] 罗逢健,楼正云,汤富彬,等.咪鲜胺及其代谢物在柑桔中的残留检测方法及其动态研究[J].分析测试学报,2010,29(7):730-734.

[4] 郑雪虹,吕岱竹,谢德芳,等.气相色谱法测定水果中咪鲜胺残留量的方法研究[J].热带农业科学,2012,32(8):43-48.

[5] 郑雪虹,谢德芳,吕岱竹,等.咪鲜胺在香蕉防腐保鲜储藏中的残留消解动态分析[J].热带作物学报,2012,33(2):2273-2278.

[6] 谢玲,黄思良,付岗,等.25%咪鲜胺水乳剂对香蕉冠腐病的控制效果[J].植物保护,2007,33(5):150-151.

[7] 郑重禄.柑桔防腐剂及其应用和发展方向[J].福建果树,1999(2):27-29.

[8] 赵其阳,焦必宁,王成秋,等.气相色谱法同时测定柑桔中抑霉唑、噻菌灵和啞霉胺残留[J].现代科学仪器,2007(1):77-79.

[9] 李振,叶兴祥,包环玉.抑霉唑和双胍辛胺在浙江柑桔中的降解与残留[J].浙江农业学报,2000,12(6):98-100.

[10] ROMERO-GONZALEZ R, GARRIDO F A, MARTINEZ V J L. Multiresidue method for fast determination of pesticides in fruit juices by ultra performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry[J]. Talanta, 2008, 76(1): 211-225.

[11] MENEZES F A, DOS-SANTOS F N, PEREIRA P A. Development, validation and application of a methodology based on solid-phase micro extraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (SPME/GC-MS) for the determination of pesticide residues in mangoes[J]. Talanta, 2010, 81(1/2):346-354.

[12] FARRE M, PICO Y, BARCELO D. Application of ultra-high pressure liquid chromatography linear ion-trap orbitrap to qualitative and quantitative assessment of pesticide residues[J]. J Chromatogr A, 2014, 1328:66-79.

[13] CENGIZ M F, CATAL M, ERLER F, et al. Rapid and sensitive determination of the prochloraz residues in the cultivated mushroom, *Agaricus bisporus* (Lange) Imbach[J]. Analytical Methods, 2014, 6:1970-1976.

[14] EITZER B D, HAMMACK W, FILIGENZI M. Interlaboratory comparison of a general method to screen foods for pesticides using QuEChERS extraction with high performance liquid chromatography and high resolution mass spectrometry[J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(1):80-87.

[15] BAKIRCI G T, YAMANACAY D B, BAKIRCI F, et al. Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region, Turkey[J]. Food Chemistry, 2014, 160(11):379-392.

[16] LI Y, JIAO B, ZHAO Q, et al. Effect of commercial processing on pesticide residues in orange products[J]. Eur Food Res Technol, 2012, 234(3):449-456.

[17] ZHAO P, HUANG B, LI Y, et al. Rapid multiplug filtration cleanup with multiple-walled carbon nanotubes and gas chromatography-triple-quadrupole mass spectrometry detection for 186 pesticide residues in tomato and tomato products[J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(17):3710-3725.

[18] 林靖凌, 韩丙军, 张月. 香蕉和土壤中戊唑醇和咪鲜胺的 HPLC 分析[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(12):2909-2916.

[19] 于晓萍, 王斌. 悬乳剂中咪鲜胺和丙环唑含量的 HPLC 法快速分析[J]. 农药, 2011, 50:733-736.

[20] 徐国锋, 裴继云, 李静, 等. 苹果、香蕉和柑橘中腐霉利等 4 种防腐保鲜剂残留分析方法[J]. 农药学报, 2009, 11(3):351-356.

[21] 徐永, 寿林飞, 虞森, 等. 超高效液相色谱-串联四级杆质谱联用法测定水果中多效唑、氯吡脞和抑霉唑的残留[J]. 农药学报, 2012, 14(1):61-66.

[22] ZHAO Y, KANG S H U, ZHOU L I, et al. Decay and residue dynamics of 25% prochloraz Ec in mandarin orange by simulating postharvest treatment at different storage temperatures[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2012, 37:496-502.

[23] LOZOWICKA B, JANKOWSKA M, RUTKOWSKA E, et al. The evaluation of a fast and simple pesticide multiresidue

method in various herbs by gas chromatography[J]. *J Nat Med*, 2014, 68:95-111.

素的含量变化[J]. *华中农业大学学报*, 2015, 34(1):23-27.

[24] 李小丽, 梁远学, 鄢凌超, 等. 油棕果实不同发育时期类胡萝卜

[25] 李天秀, 王跃进, 刘波, 等. 抑霉唑在鸭梨果体上的残留分析与降解动态研究[J]. *华南农业大学学报*, 2010, 31(2):36-39.

## Dynamic analyses of prochloraz and imazalil residues in citrus during fruit storage

XIE Li LUO Tao XU Rangwei CHENG Yunjiang

*Key Laboratory of Central China Horticultural Crop Biology and Germplasm Enhancement, Ministry of Agriculture/*

*Key Laboratory of Horticultural Plant Biology, Ministry of Education/ College of Horticulture and Forestry Sciences, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China*

**Abstract** The extraction method for prochloraz and imazalil and the method for detecting imazalil was optimized. A improved method for detecting prochloraz with UPLC was established. Citrus fruits were dipped with different concentrations of prochloraz or imazalil according to the practice standards in production. The residues of prochloraz and imazalil in samples were detected by ultra-high performance liquid chromatography and gas chromatography, respectively. The results showed that prochloraz and imazalil residues of peel in Newhall navel orange were higher than those in Ponkan. The residues were very low in pulp. The trend of prochloraz degradation in Ponkan peel was from fast to slow, but trend of prochloraz degradation in Newhall navel orange peel was from slow to fast. The trend of imazalil degradation was similar with that of Ponkan peel. According to GB 2763—2014 standard, the maximum residue limits (MRL) of prochloraz and imazalil in whole citrus fruit is 5.00 mg/kg. After dipped with 0.5, 1.0 or 1.5 mg/mL prochloraz or imazalil for 2 minutes, the residues of prochloraz and imazalil in whole fruit did not exceed the GB 2763—2014 standard during the whole storage period under room temperature. It is indicated that the citrus fruits are safety to be sold at all times.

**Keywords** prochloraz; imazalil; citrus storage; bactericide; residues determination; *Citrus sinensis* Osbeck cv. Newhall; *Citrus reticulata* Blanco cv. Ponkan

(责任编辑: 陆文昌)