

张家宁, 龙复涵, 杨中华, 等. 柑橘采后分选中咪鲜胺和抑霉唑浓度检测[J]. 华中农业大学学报, 2025, 44(2): 221-227.
DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2025.02.022

柑橘采后分选中咪鲜胺和抑霉唑浓度检测

张家宁^{1,2}, 龙复涵^{1,2}, 杨中华¹, 李亚荣¹, 谢合平³,
林杨¹, 郑文艳³, 于晓¹, 付艳苹^{1,2}

1. 华中农业大学植物科学技术学院/湖北省作物病害检测和安全控制重点实验室, 武汉 430070;
2. 国家柑橘保鲜技术研发专业中心, 武汉 430070; 3. 宜昌市夷陵区农业技术服务中心, 宜昌 443100

摘要 为了科学规范咪鲜胺和抑霉唑在柑橘果实保鲜处理中的使用, 基于HPLC建立一种同时检测较高质量浓度条件下咪鲜胺和抑霉唑的方法。结果显示, 在5~300 $\mu\text{g/mL}$ 范围内, 咪鲜胺和抑霉唑线性关系良好, 该方法灵敏度和准确度高。温州蜜柑采后分选线上, 室温条件下咪鲜胺稳定, 抑霉唑降解率高, 工作6 h处理温州蜜柑15 t, 咪鲜胺和抑霉唑质量浓度分别降低98.6、290.3 $\mu\text{g/mL}$ 。结果表明, 该方法可以应用于柑橘采后处理过程中咪鲜胺和抑霉唑的质量浓度检测, 有利于提高杀菌剂使用效率及降低生产成本。

关键词 柑橘采后病害; 咪鲜胺; 抑霉唑; 高效液相色谱法

中图分类号 S663.1 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2025)02-0221-07

柑橘是世界第一大水果, 也是全球重要的经济作物。中国是世界上最大的柑橘生产国, 柑橘种植面积和产量均居世界首位, 2022年柑橘栽培面积约333万 hm^2 , 产量约6000万t, 是中国最具竞争力的农产品之一。由于生理性失调和病原菌侵染, 柑橘采后病害频发, 对柑橘产业造成了严重的经济损失。为了降低柑橘腐烂率、提高商品价值, 在柑橘采后分选过程中常在柑橘采后分选线上使用杀菌剂浸果。咪鲜胺(N-丙基-N-[2-(2,4,6-三氯苯氧基)乙基]-咪唑-1-甲酰胺, Prochloraz), 是一种广谱、高效和低毒的新型咪唑类杀菌剂; 抑霉唑((\pm)烯丙基-1-(2,4-二氯苯基)-2-咪唑-1-基乙基醚, Imazalil), 则是一种内吸性的广谱杀菌剂。咪鲜胺和抑霉唑通过抑制麦角甾醇的生物合成, 破坏病原真菌细胞膜功能。在生产过程中常单独或混合使用, 以防治柑橘采后病害^[1-3]。

目前对咪鲜胺和抑霉唑的检测主要集中于果实中的残留, 采用方法包括气相色谱法(GC)^[4]、高效液相色谱法(HPLC)^[5-6]、超高效液相色谱法

(UPLC)^[6]、液相色谱与质谱联用等^[7-8], 近年来亦建立了酶联免疫吸附(ELISA)^[9-10]、胶体金免疫层析(GICT)^[11]和表面增强拉曼光谱技术(SERS)^[12-13]和毛细管电泳法检测技术(CE)^[14]等。然而, 上述方法通常用来检测果蔬、食品中微量的咪鲜胺和抑霉唑残留, 其提取方法复杂, 且涉及大量有机溶剂的使用。在柑橘采后处理中, 柑橘果实经过水洗、杀菌剂保鲜、烘干、分级、包装等环节, 实现了从农产品到商品的转换。在采后分选线中, 随着对柑橘果实的处理, 杀菌剂药剂池中的有效成分浓度会逐渐下降, 因此需要及时补充药剂, 以确保其浓度维持在有效范围内。然而, 由于缺乏药剂池中杀菌剂浓度变化动态规律的研究, 导致采后生产中杀菌剂的使用缺乏理论指导, 致使杀菌剂使用效率低或病害防治效果不理想。本研究旨在建立一种基于HPLC的同时检测较高质量浓度条件下咪鲜胺和抑霉唑的方法, 揭示咪鲜胺和抑霉唑在采后处理过程中质量浓度变化规律, 为规范柑橘采后杀菌剂的使用方法提供理论依据。

收稿日期: 2024-10-28

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFD1600103); 湖北省重点研发计划项目(2021BBA095); 现代农业产业技术体系建设专项(CARS-26)

张家宁, E-mail: zhangjianing199904@163.com

通信作者: 付艳苹, E-mail: yanpingfu@mail.hzau.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试验材料

咪鲜胺原药:湖北速普尔化工有限公司,纯度98%,甲醇溶解;抑霉唑原药:湖北速普尔化工有限公司,纯度97%,甲醇溶解;正邦百使特水乳剂:咪鲜胺有效成分含量45%,推荐使用质量浓度300~450 $\mu\text{g}/\text{mL}$;禾益待玉水乳剂:抑霉唑有效成分含量20%,推荐使用质量浓度250~500 $\mu\text{g}/\text{mL}$;甲醇和乙腈:色谱级,购自月旭科技股份有限公司;温州蜜柑(*Citrus unshiu* Marc.):2023年10月收集自宜昌市夷陵区某采后处理厂。

1.2 试验仪器

高效液相色谱仪U3000(美国赛默飞世尔科技公司)、Ultimate PFP(4.6 mm \times 250 mm, 5 μm)色谱柱(月旭科技股份有限公司)、分析天平PR1602ZH/E(美国奥豪斯仪器有限公司)、超声波清洗仪DTC-15J(湖北鼎泰生化科技设备制造有限公司)和高速离心机(Beckman, USA)。

1.3 HPLC检测咪鲜胺和抑霉唑

1)咪鲜胺和抑霉唑标准曲线的绘制。使用甲醇溶解咪鲜胺和抑霉唑原药,经0.22 μm 微孔滤膜过滤后用甲醇稀释至不同质量浓度(5.0、10.0、20.0、50.0、100.0和300.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$),采用高效液相色谱法进行检测,以溶液的质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制咪鲜胺和抑霉唑的标准曲线。

2)咪鲜胺和抑霉唑检出限的测定。使用甲醇溶解咪鲜胺和抑霉唑原药,设置咪鲜胺质量浓度分别为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9和1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,设置抑霉唑质量浓度分别为0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4和1.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。采用高效液相色谱法进行检测,3倍噪声峰高即为咪鲜胺和抑霉唑的检出限。

3)仪器精密度的测定。为了评估高效液相色谱仪的可靠性,选择50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的咪鲜胺溶液和50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的抑霉唑溶液,在12 h内每隔2 h采用高效液相色谱法进行检测,共检测6次,分别记录峰面积。对检测的6次峰面积计算平均值、标准差和相对标准偏差。

4)咪鲜胺和抑霉唑添加回收率的测定。为了检测抽提方法导致的样品损失,评估测量过程中农药商品制剂中各种助剂对抽提效果的干扰,进行回收

率测定。使用蒸馏水配制正邦百使特水乳剂和禾益待玉水乳剂,使咪鲜胺和抑霉唑的有效质量浓度分别为450.0、300.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,记为溶液A和B;使用甲醇溶解咪鲜胺和抑霉唑原药,使其质量浓度为5 000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,记为溶液C和D;分别取400.0 μL 、800.0 μL 和1.6 mL的溶液C与溶液A(D与B)混合定容至10 mL,得到混合溶液。分别吸取2 mL混合溶液,甲醇定容至10 mL,使混合液中的咪鲜胺终质量浓度分别为130.0、170.0和250.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,抑霉唑的终质量浓度分别为100.0、140.0和220.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,每组3次重复。涡旋震荡1 min后超声波处理10 min,8 000 r/min离心5 min,取1 mL上清液后0.22 μm 微孔滤膜过滤。采用高效液相色谱法进行检测,根据实际加标峰面积与理论加标峰面积之比计算添加回收率。

1.4 咪鲜胺和抑霉唑商品制剂的稳定性

为了明确咪鲜胺和抑霉唑商品制剂在水溶液中的稳定性,将正邦百使特水乳剂和禾益待玉水乳剂溶于水配制为混合液。将混配的商品制剂分别在室温(20 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$ 和-20 $^{\circ}\text{C}$ 条件下储存。不同时间点分别取2 mL,用甲醇定容至10 mL后旋涡震荡1 min,超声波处理10 min,离心,取1 mL上清液过0.22 μm 滤膜,采用高效液相色谱仪进行检测,每次检测3个重复。

1.5 采后处理过程中咪鲜胺和抑霉唑质量浓度的检测

2023年10月24日07:00宜昌市夷陵区某采后处理厂配制保鲜剂。保鲜剂选用300 mL龙灯富而乐(咪鲜胺有效成分含量450 g/L)和300 mL安道麦万利得(抑霉唑有效成分含量500 g/L),混合溶于300 kg水中后充分搅拌溶解。07:30开始对直径60 mm的温州蜜柑进行保鲜处理。温州蜜柑首先在清水池清洗后进入药剂池,经烘干和分级后进行包装。

自药剂池取100 mL配制的尚未浸果的药液作为未浸果的药液对照;自分选线药剂池中,每2 h取5 mL药液作为浸果的样本;每一时间点取样3次,干冰保存。全程记录处理的温州蜜柑量。

取2 mL药液,甲醇定容至10 mL后,涡旋震荡1 min,超声10 min,8 000 r/min离心5 min,取1 mL上清液过0.22 μm 微孔滤膜,采用高效液相色谱仪对咪鲜胺和抑霉唑的质量浓度进行检测。

2 结果与分析

2.1 HPLC检测咪鲜胺和抑霉唑的条件

结合保留时间、色谱峰图、检测灵敏度等因素,确定使用乙腈和水作为流动相进行梯度洗脱,洗脱条件如表1所示:使用Ultimate PFP色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm);以纯水(A)和乙腈(B)为流动相进行梯度洗脱,0~10 min乙腈的比例从10%增加到90%,10~17 min乙腈的比例维持在90%,17 min以后乙腈的比例恢复到10%,进样量10 μL,在流速1 mL/min,柱温30 ℃,205 nm波长下对咪鲜胺和抑霉唑进行检测。咪鲜胺原药、抑霉唑原药和2种原药混标的检测结果如图1所示,咪鲜胺的保留时间是14.880 min,抑霉唑的保留时间是11.697 min,咪鲜胺和抑霉唑在此检测条件下峰形良好且互不干扰。

表1 咪鲜胺和抑霉唑检测条件

Table 1 Detection of Prochloraz and Imazalil

时间/min Time	A/%	B/%
0	90	10
10	10	90
17	10	90
17.1	90	10
25	90	10

2.2 咪鲜胺和抑霉唑标准曲线的建立

使用建立的检测方法绘制咪鲜胺和抑霉唑的标准曲线。咪鲜胺的标准曲线 $y=0.7841x+2.2483$, $R^2=0.9997$,抑霉唑的标准曲线 $y=1.6618x-3.4097$, $R^2=0.9996$,在5.0~300.0 μg/mL范围内样品峰面积与质量浓度呈良好的线性关系。

2.3 检测方法的精密度、灵敏度和准确度

按照信噪比S/N=3标准,咪鲜胺和抑霉唑的最低检测限分别为0.80、1.20 μg/mL。仪器精密度试

表2 仪器精密度检测

Table 2 The precision of the instrument

杀菌剂 Rungicides	峰面积/(mAU·min) Peak area						平均值/ (mAU·min) Average	标准偏差 SD	相对标准 偏差/% RSD
	1	2	3	4	5	6			
咪鲜胺 Prochloraz	61.912 0	61.912 0	61.911 0	61.912 0	61.912 0	61.912 7	61.912 0	0.000 543 139	0.000 9
抑霉唑 Imazalil	32.632 6	32.632 6	32.632 6	32.632 6	32.632 2	32.632 8	32.632 6	0.000 196 638	0.000 6

2.4 室温20 ℃和低温-20 ℃条件下咪鲜胺和抑霉唑商品制剂的稳定性

正邦百使特水乳剂溶于水后,其咪鲜胺质量浓

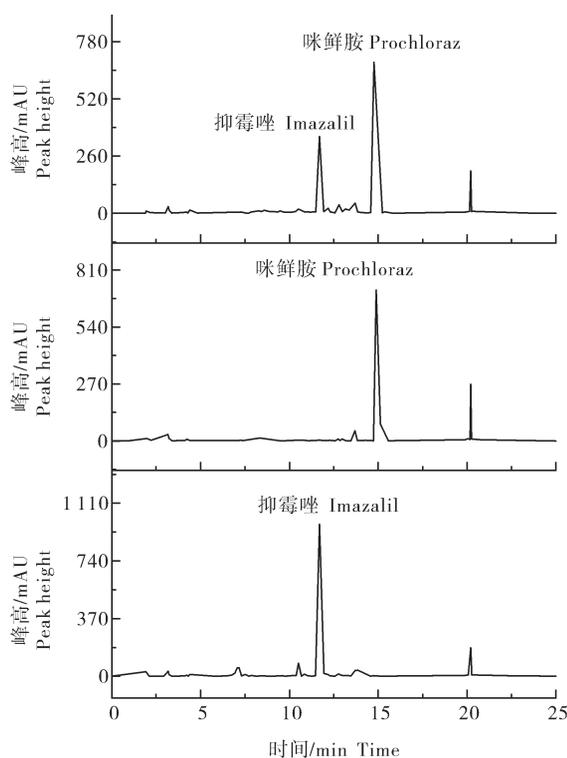


图1 咪鲜胺和抑霉唑色谱图

Fig. 1 Chromatogram of Prochloraz and Imazalil

验结果显示,6次检测咪鲜胺峰面积平均值为61.912 0、标准偏差为0.000 543 139、相对标准偏差为0.000 9%,6次检测抑霉唑峰面积平均值为32.632 57、标准偏差为0.000 196 638、相对标准偏差为0.000 6%,咪鲜胺和抑霉唑检测相对标准偏差均小于2%(表2)。在咪鲜胺和抑霉唑商品制剂中添加甲醇溶解的原药,咪鲜胺的添加回收率为96.47%~100.49%,相对标准偏差为1.23%~3.29%(表3);抑霉唑的添加回收率为94.78%~100.81%,相对标准偏差为4.20%~7.80%(表3)。以上结果表明,该检测技术灵敏、准确,对咪鲜胺和抑霉唑质量浓度的检测可靠性高。

度在室温20 ℃和低温-20 ℃条件下96 h内基本保持稳定;禾益待玉水乳剂溶于水后,其抑霉唑质量浓度下降幅度较大,24 h时降低68.3%,48 h降低80.0%,

表3 咪鲜胺和抑霉唑添加回收率的测定
Table 3 The recovery of Prochloraz and Imazalil

类型 Type	加标量/(g/L) Fortified level	测得峰面积/ (mAU·min) Peak area	实际加标量峰面积/ (mAU·min) Actual peak area	理论加标峰面积/ (mAU·min) Theoretical peak area	平均回收率/% Average recovery	相对标准偏差/% RSD
咪鲜胺 Prochloraz	0	113.923 0	0	0	-	-
	0.2	160.368 3	46.445 3	48.146 5	96.47	1.23
	0.4	213.571 5	99.648 5	99.160 4	100.49	3.29
	0.8	311.921 6	197.998 6	201.188 2	98.41	2.83
抑霉唑 Imazalil	0	37.943 0	0	0	-	-
	0.2	62.702 5	24.759 5	26.122 1	94.78	5.61
	0.4	86.590 8	48.647 8	50.192 4	96.92	7.80
	0.8	137.068 2	99.125 2	98.333 0	100.81	4.20

但在-20℃条件下保持稳定(图2、图3)。

柑橘采后处理厂在使用咪鲜胺和抑霉唑对柑橘进行保鲜处理时,药剂池中杀菌剂的使用时间通常不会超过24 h,基于此,本研究进一步分析了24 h内室温20℃和低温-20℃条件下咪鲜胺和抑霉唑的质量浓

度动态变化,24 h内,正邦百使特水乳剂溶于水后,其咪鲜胺质量浓度在室温20℃和低温-20℃条件下基本保持稳定;禾益待玉水乳剂溶于水后,其抑霉唑质量浓度在室温20℃下8 h时降低57.00%,12 h降低69.02%,但在-20℃条件下保持稳定(图2、图3)。

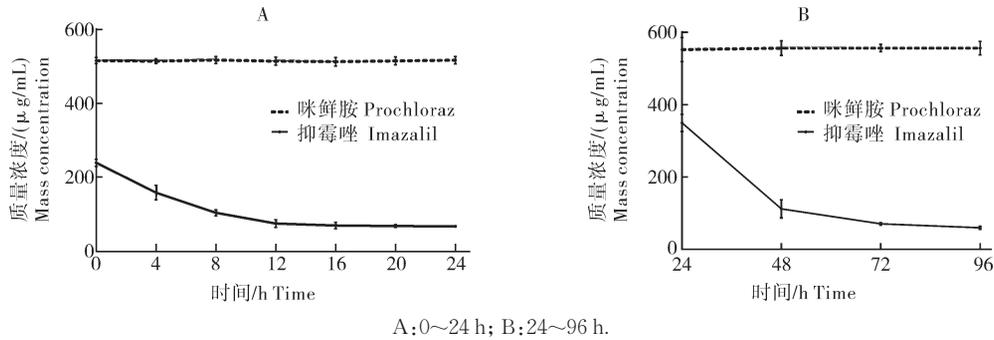


图2 咪鲜胺和抑霉唑商品制剂水溶液在室温20℃条件下的稳定性

Fig. 2 Stability of Prochloraz and Imazalil in aqueous solution under room temperature

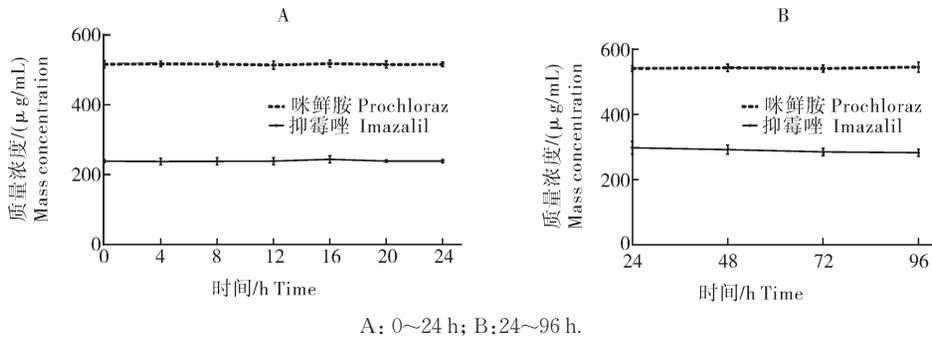


图3 咪鲜胺和抑霉唑商品制剂水溶液在低温-20℃条件下的稳定性

Fig. 3 Stability of Prochloraz and Imazalil in aqueous solution under -20℃

2.5 处理厂药剂池中咪鲜胺和抑霉唑质量浓度的变化

该处理厂药剂池中药剂总量为300 kg,其中咪鲜胺起始质量浓度为556.0 µg/mL,抑霉唑起始质量浓度为625.4 µg/mL,处理的温州蜜柑数量、药剂池中

咪鲜胺及抑霉唑的质量浓度见表4。

本研究中,采后处理厂的操作过程中,咪鲜胺始终保持在较高水平,处理6 h后咪鲜胺的质量浓度为456.9 µg/mL,依旧高于咪鲜胺推荐使用质量浓度的下限250 µg/mL。6 h内共处理温州蜜柑15 t,咪鲜胺

的质量浓度降低 98.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。其中, 0~2 h 期间处理 1 t 温州蜜柑, 咪鲜胺质量浓度平均降低 7.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 2~4 h 期间处理 1 t 温州蜜柑, 咪鲜胺质量浓度平均降低 6.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 在 4~6 h 期间处理 1 t 温州蜜柑, 咪鲜胺质量浓度平均下降 5.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (表 4)。由于咪鲜胺在水中稳定, 咪鲜胺质量浓度与处理的温州蜜柑量相关。因此, 在咪鲜胺起始质量浓度 556.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 条件下, 至少能够实现 46 t 温州蜜柑的有效处理。

本研究中, 采后处理厂的操作过程中, 抑霉唑的质量浓度变化较为复杂。处理 6 h 后抑霉唑的质量

浓度为 226.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 低于推荐使用质量浓度的下限 250 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。6 h 内共处理温州蜜柑 15 t, 抑霉唑的质量浓度降低 398.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。在处理柑橘量和处理时间的双重作用下, 0~2 h 期间处理 1 t 温州蜜柑, 抑霉唑质量浓度平均降低 23.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 2~4 h 期间处理 1 t 温州蜜柑, 抑霉唑质量浓度平均降低 26.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 4~6 h 期间处理 1 t 温州蜜柑, 抑霉唑质量浓度平均降低 33.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (表 4)。由于抑霉唑在水中易降解, 抑霉唑的质量浓度与处理时间和处理的温州蜜柑量相关。

表 4 咪鲜胺和抑霉唑质量浓度变化

Table 4 Changes of mass concentration of Prochloraz and Imazalil

类型 Type	工作时间/h Time	未浸果对照浓度/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$ Concentration of control	浸果处理浓度/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$ Concentration of treatment	质量浓度变化/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$ Concentration changes	处理柑橘量/t Citrus treated
咪鲜胺 Prochloraz	0	556.4	/	/	0
	2	555.8	505.7	50.1	7
	4	559.5	472.6	86.9	12
	6	555.5	456.9	98.6	15
抑霉唑 Imazalil	0	625.4	/	/	0
	2	509.3	457.9	167.5	7
	4	419.3	327.8	297.6	12
	6	335.1	226.5	398.9	15

3 讨论

本研究建立了一种基于 HPLC, 可同时检测咪鲜胺和抑霉唑 2 种药剂的方法。采用乙腈和水作为流动相进行梯度洗脱, 用 Ultimate PFP(4.6 mm \times 250 mm, 5 μm) 色谱柱, 在柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ 、流速 1 mL/min、进样量 10 μL 、波长 205 nm 条件下对咪鲜胺和抑霉唑进行检测, 灵敏度和准确度高, 2 种物质峰形良好互不影响。使用建立的检测技术研究了柑橘采后分选线上咪鲜胺和抑霉唑的质量浓度变化动态, 发现咪鲜胺稳定, 质量浓度变化与处理的柑橘量相关, 抑霉唑稳定性差, 质量浓度变化与处理时间和处理的柑橘量相关。

果蔬、食品中微量咪鲜胺和抑霉唑的检测方法已有较多报道。谢莉等^[6]分别采用超高效液相色谱法(UPLC)和气相色谱法(GC), 对柑橘贮藏期果皮、果肉和全果中咪鲜胺和抑霉唑的残留进行了动态检测分析。UPLC 系统及其配套色谱柱相对购置成本较高, 且色谱柱易受污染。GC 法检测抑霉唑时, 其分离能力受到一定限制且易受标准气体的影响。姜军侠等^[5]采用 C18 色谱柱, 以 0.012 mol/L 庚烷磺酸

钠水溶液(pH 2.5)与甲醇作为流动相进行梯度洗脱, 在流速 1.5 mL/L、柱温 35 $^{\circ}\text{C}$ 、波长 220 nm 条件下进行检测, 实现了咪鲜胺和抑霉唑的同时检测。该检测方法中甲醇为有机相, 在水相中添加了离子对试剂和酸性物质, 然而, 离子对试剂和酸性物质对色谱柱和液相色谱仪产生影响, 可能增加分析成本。本研究建立的检测方法可同时检测咪鲜胺和抑霉唑, 具有简单经济、灵敏度高、分离能力强的特点。在有机相的选择上, 本研究采用了乙腈作为溶剂, 以最大程度地保护色谱柱免受损害。

应用建立的检测技术, 本研究对采后处理厂分选线上咪鲜胺和抑霉唑的质量浓度随处理时间和处理温州蜜柑量的动态变化进行了深入探讨。研究结果显示, 咪鲜胺稳定, 质量浓度变化与柑橘量相关, 而抑霉唑在水中易降解, 抑霉唑质量浓度与处理时间和处理的柑橘量有关。300 kg 的药液中, 咪鲜胺起始质量浓度为 556 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 至少可以处理温州蜜柑 46 t; 而抑霉唑起始质量浓度为 625 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 工作 6 h 处理 15 t 柑橘的情况下, 质量浓度已低于推荐的质量浓度下限, 需要及时补充。冯丹等^[15]研究发现, 在浙江衢州柑橘主产区, 柑橘绿霉病菌

对抑霉唑的抗药性频率高达77.1%^[12]。因此,从经济的角度出发,咪鲜胺更适合于柑橘采后病害的防控。

本研究结果可为规范柑橘采后杀菌剂的使用提供科学指导,并为其他水果的采后保鲜提供参考依据。然而,在实际生产过程中,由于柑橘种类繁多、果面性质和单果体积存在显著差异,以及分选线药剂池容积各不相同,导致采后杀菌剂使用的复杂性显著增加。因此,需要更为细致的工作才能满足生产的需求。此外,杀菌剂浓度的智能化或自动化动态监测的实现,也将会显著提升生产效率,并降低生产成本。

参考文献 References

- [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. CHEN P, LIU X C. Progress on application and residue detection of the prochloraz[J]. Hubei agricultural sciences, 2007, 46(3): 478-480 (in Chinese).
- [2] 孟华岳,朱富伟,廖林瀚,等.柑橘防腐保鲜剂使用与残留监管研究[J].农产品质量与安全,2022(1):73-78. MENG H Y, ZHU F W, LIAO L H, et al. Applications and residue supervision of preservatives on *Citrus*[J]. Quality and safety of agro-products, 2022(1):73-78 (in Chinese).
- [3] 梁道崑,张耀海,王成秋,等.国内外柑橘中农药最大残留限量标准的比较分析[J].食品与发酵工业,2022,48(3):273-283. LIANG D W, ZHANG Y H, WANG C Q, et al. Comparative analysis of national and international standards of maximum residue limits for pesticides in citrus[J]. Food and fermentation industries, 2022, 48(3): 273-283 (in Chinese with English abstract).
- [4] 聂继云,李静,李海飞,等.我国水果防腐保鲜剂的使用及其检测方法[J].植物保护,2007,33(6):26-30. NIE J Y, LI J, LI H F, et al. Applications of fruit preservatives and the methods for their determination in China[J]. Plant protection, 2007, 33(6):26-30 (in Chinese with English abstract).
- [5] 姜军侠,雷琪,刘伟,等.咪鲜胺·抑霉唑混配制剂的反相离子对液相色谱分析[J].农药科学与管理,2005,26(2):8-11. JIANG J X, LEI Q, LIU W, et al. Quantitative analysis of mixture of prochloraz and imazalil by reversed phase ion pair high performance liquid chromatography[J]. Pesticide science and administration, 2005, 26(2):8-11 (in Chinese with English abstract).
- [6] 谢莉,罗焘,许让伟,等.柑橘果实贮藏期咪鲜胺和抑霉唑残留量的动态变化[J].华中农业大学学报,2016,35(1):17-23. XIE L, LUO T, XU R W, et al. Dynamic analyses of prochloraz and imazalil residues in citrus during fruit storage[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2016, 35(1):17-23 (in Chinese with English abstract).
- [7] ZHAO P Y, HUANG B Y, LI Y J, 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]. Journal of agricultural and food chemistry, 2014, 62(17):3710-3725.
- [8] 曹雪琴,杨飞,陈国通,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水果中10种保鲜剂残留量[J].食品科学,2020,41(4):319-324. CAO X Q, YANG F, CHEN G T, et al. Determination of 10 preservative residues in fruits by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food science, 2020, 41(4): 319-324 (in Chinese with English abstract).
- [9] WATANABE E, WATANABE S, ITO S, et al. Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the fungicide imazalil in citrus fruits[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2000, 48(11):5124-5130.
- [10] MORENO M J, PLANA E, MONTOYA A, et al. Application of a monoclonal-based immunoassay for the determination of imazalil in fruit juices[J]. Food additives and contaminants, 2007, 24(7):704-712.
- [11] 郭鑫.食品中六种化学药物残留的免疫检测方法研究[D].无锡:江南大学,2022. GUO X. Study on immunoassay of six chemical drug residues in food[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022 (in Chinese with English abstract).
- [12] 张莎,刘木华,陈金印,等.采用表面增强拉曼光谱技术快速检测脐橙果皮中抑霉唑残留[J].智慧农业(中英文),2021,3(4):42-52. ZHANG S, LIU M H, CHEN J Y, et al. Rapid detection of imazalil residues in navel orange peel using surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Smart agriculture, 2021, 3(4):42-52 (in Chinese with English abstract).
- [13] 李雯雯,龙长江,李善军,等.基于表面增强拉曼光谱技术的柑橘表皮咪鲜胺和抑霉唑农药残留检测[J].光谱学与光谱分析,2023,43(10):3052-3058. LI W W, LONG C J, LI S J, et al. Detection of mixed pesticide residues of prochloraz and imazalil in citrus epidermis by surface enhanced Raman spectroscopy[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2023, 43(10): 3052-3058 (in Chinese with English abstract).
- [14] 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.
- [15] 冯丹,孙学鹏,姜丽英,等.浙江衢州地区柑橘绿霉菌菌对抑霉唑和多菌灵的抗性水平及其分子机制[J].农药学报,2011,13(4):341-346. FENG D, SUN X P, JIANG L Y, et al. Resistance level and mechanism of *Penicillium digitatum* to imazalil and carbendazim in Quzhou, Zhejiang[J]. Chinese journal of pesticide science, 2011, 13(4): 341-346 (in Chinese with English abstract).

Determination of Prochloraz and Imazalil on postharvest sorting line of citrus

ZHANG Jianing^{1,2}, LONG Fuhan^{1,2}, YANG Zhonghua¹, LI Yarong¹,
XIE Heping³, LIN Yang¹, ZHENG Wenyan³, YU Xiao¹, FU Yanping^{1,2}

1. *College of Plant Science & Technology/Hubei Province Key Laboratory of Plant Pathology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;*

2. *National R & D Center for Citrus Postharvest Technology, Wuhan 430070, China;*

3. *Yichang Yiling District Agricultural Technology Service Center, Yichang 443100, China*

Abstract A method for simultaneously detecting the concentrations of Prochloraz and Imazalil at relatively high concentrations was established with high performance liquid chromatography (HPLC) to scientifically standardize the use of Prochloraz and Imazalil in the preservation of citrus fruits. The results showed that the linear relationship between Prochloraz and Imazalil was good within the range of 5-300 $\mu\text{g/mL}$, indicating that this method has high sensitivity and accuracy. Prochloraz was stable at room temperature and Imazalil had a high rate of degradation in the post-harvest sorting line of Satsuma mandarins. The concentration of Prochloraz and Imazalil after 6 hours of processing 15 tons of Satsuma mandarins decreased by 98.6 $\mu\text{g/mL}$ and 290.3 $\mu\text{g/mL}$, respectively. It is indicated that this method can be applied to detect the concentration of Prochloraz and Imazalil during the post-harvest processing of citrus fruits, which is beneficial for improving the efficiency of using fungicide and reducing costs of production.

Keywords citrus postharvest diseases; Prochloraz; Imazalil; high performance liquid chromatography (HPLC)

(责任编辑:葛晓霞)