

成都市售果蔬中农药残留水平分析及慢性膳食风险评估

常 薇, 李 慧, 李春梅, 何 强, 黄 湛, 陈江涛, 吕朋晏, 宋美婕, 李青松, 刘 宏, 李 傲

Residue Levels and Chronic Dietary Intake Risk of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables in Chengdu

CHANG Wei, LI Hui, LI Chunmei, HE Qiang, HUANG Zhan, CHEN Jiangtao, LV Pengyan, SONG Meijie, LI Qingsong, LIU Hong, and LI Ao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021060041>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定枸杞中46种农药残留

Simultaneous Determination of 46 Pesticide Residues in *Lycium barbarum* by QuEChERS Method Combined with Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

食品工业科技. 2020, 41(10): 244-249

气相色谱-三重四级杆串联质谱同时测定香精中22种邻苯二甲酸酯

Determination of 22 Phthalate Esters in Essence by Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

食品工业科技. 2018, 39(22): 235-240,246

QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中28种农药残留

Determination of 28 Kinds of Pesticide Residues in Tea by QuEChERS/Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

食品工业科技. 2021, 42(2): 223-229,236

茶叶中10种农药残留的液相色谱-串联质谱法和气相色谱-串联质谱法测定

Determination of Ten Pesticide Residues in Tea by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry and Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

食品工业科技. 2018, 39(17): 240-247,252

QuEChERS-气相色谱质谱法测定苹果中45种农药残留

Determination of 45 Pesticide Residues in Apples by QuEChERS-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

食品工业科技. 2020, 41(16): 243-251

气相色谱-质谱法测定苹果和番茄中11种农药残留

Determination of 11 Kinds of Pesticide Residues in Apple and Tomato by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

食品工业科技. 2020, 41(16): 227-231



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

常薇, 李慧, 李春梅, 等. 成都市售果蔬中农药残留水平分析及慢性膳食风险评估 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(6): 258–268. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021060041

CHANG Wei, LI Hui, LI Chunmei, et al. Residue Levels and Chronic Dietary Intake Risk of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables in Chengdu[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(6): 258–268. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021060041

· 分析检测 ·

成都市售果蔬中农药残留水平分析及慢性膳食风险评估

常 薇¹, 李 慧^{1,*}, 李春梅^{2,*}, 何 强¹, 黄 湛¹, 陈江涛¹, 吕朋晏¹, 宋美婕¹, 李青松¹, 刘 宏¹, 李 傲¹

(1.四川省轻工业研究设计院有限公司, 四川成都 610081;

2.中国农业科学院农产品加工研究所, 北京 100193)

摘 要: 了解成都市果蔬中农药残留污染现状及其对成都市居民的膳食风险水平。采集成都市果蔬大型农贸市场和超市的 9 类果蔬共 203 份样品, 采用改良的 GB 23200.113-2018 QuEChERS 前处理方法, 结合气相色谱-三重四级杆串联质谱对 48 种农药进行检测, 分析成都市果蔬中农药残留现状, 并结合大城市居民的果蔬消费情况和食品安全指数法对成都市居民从果蔬中摄入农药风险进行慢性膳食暴露评估。结果显示: 48 种农药在 0.025~25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.99, 回收率为 60.1%~117.7%, 相对标准偏差均小于 10%, 方法定量限为 0.083~3.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 可以满足果蔬中农药痕量检测的要求。203 份果蔬样品中农药残留检出率为 50.2%, 共检出 6 种农药, 均未超标, 其中吡唑醚菌酯检出率最高, 为 29.1%。不同种类果蔬受农药污染程度不同, 以草莓为代表的浆果和其他小型类水果检出率最高, 达 91.7%。慢性膳食暴露评估结果显示所有检出农药的食品安全指数值为 0.00002~0.004, 均小于 1, 但块茎类的日摄入量最高, 为 0.00257 mg/d , 应重点关注。

关键词: QuEChERS, 气相色谱-三重四级杆串联质谱, 农药残留, 膳食暴露评估, 食品安全指数

中图分类号: TS255.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)06-0258-11

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021060041



本文网刊:

Residue Levels and Chronic Dietary Intake Risk of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables in Chengdu

CHANG Wei¹, LI Hui^{1,*}, LI Chunmei^{2,*}, HE Qiang¹, HUANG Zhan¹, CHEN Jiangtao¹, LV Pengyan¹, SONG Meijie¹, LI Qingsong¹, LIU Hong¹, LI Ao¹

(1.Sichuan Light Industry Research and Design Institute Co., Ltd., Chengdu 610081, China;

2.Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100193, China)

Abstract: To investigate the pesticide residues in fruits and vegetables and their dietary risk to Chengdu residents. A total of 203 samples of 9 kinds of fruits and vegetables were collected from large farmer markets and supermarkets in Chengdu. The modified GB 23200.113-2018 QuEChERS pre-treatment method combined with gas chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry method was used to analyze 48 pesticides. Chronic dietary intake risk was assessed by a combination of fruit and vegetable consumption of residents in big cities and the food safety index method. It showed good linear relationships for 48 pesticides in the range of 0.025~25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, with the correlation coefficients higher than 0.99. The average recoveries of the pesticides were 60.1%~117.7%, with relative standard deviations less than 10%. The limits of quantification were 0.083~3.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$. This method could meet the requirements for trace determination of the 48 pesticides in fruits and vegetables. The detection rate of pesticide residues in 203 fruit and vegetable samples was 50.2%. Six

收稿日期: 2021-06-08

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1604503); 四川省科技成果转化项目 (2020JDZH0012)。

作者简介: 常薇 (1982-), 女, 本科, 工程师, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: changwei@scii.com。

* 通信作者: 李慧 (1992-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: lihui@scii.com。

李春梅 (1986-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品加工与质量安全, E-mail: lichunmei@caas.cn。

pesticides were detected in all the samples, and all of them did not exceed the maximum residue limits. The detection rate of pyraclostrobin was the highest, being 29.1%. Various kinds of fruits and vegetables were polluted differently by pesticides. Berries and other small kinds of fruits, represented by strawberries, had the highest detection rate up to 91.7%. The results of chronic dietary exposure assessment showed that the food safety index values of all detected pesticides ranged from 0.00002 to 0.004, much less than 1. But the daily intake of propargite was relatively high (0.00257 mg/d), which should be paid more attention in the future.

Key words: QuEChERS; gas chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry; pesticide residues; dietary exposure assessment; food safety index

果蔬是维生素、矿物质和膳食纤维的重要来源,是人们日常饮食中必不可少的重要食品^[1-2]。但果蔬病虫害发生程度高、蔓延快,为了控制病虫害的发生和蔓延,生产者不得不使用农药以保证果蔬的产量^[3]。然而,直接或间接食用受农药污染过的食品可能会导致农药在人体内蓄积^[4],即使浓度很低,这种蓄积也可能导致严重的疾病,如生殖和内分泌系统紊乱、癌症、肾病、帕金森病和阿尔茨海默病等^[5-9]。因此,开展果蔬中农药残留检测及风险评估,摸清农产品中可能存在的主要危害因子,科学评价其膳食风险,对保障果蔬质量安全具有重要意义。

成都地区果蔬消费量具有较大规模,成都市果蔬的质量安全问题关系到蓉城 1600 多万消费者的健康。目前,针对成都市果蔬中农药残留分析及膳食风险评估已有部分报道。刘剑等^[10]对成都 20 批草莓样品进行了 58 种农药的残留检测和风险评估,结果显示农药残留的检出率为 22.4%,共检出 13 种农药,其中烯酰吗啉和噻虫嗪超标,但对草莓安全影响的风险和安全状态均在可接受范围内。高琴等^[11]研究了四川省 119 个柑橘样品中 55 种农药的残留水平和风险评估,结果共检出 25 种农药,检出率为 53.8%,其中丙溴磷、水胺硫磷、甲基异柳磷和三唑磷超标,但柑橘农药残留的安全指数均小于 1,其安全状态在可接受范围内。尹全等^[12]对成都市生产基地 531 份蔬菜中 66 种农药残留状况进行了分析,结果表明,17.3% 的蔬菜样品中检出农药残留,共检出 32 种农药,其中叶菜类蔬菜农药残留尤为突出。李步南^[13]对四川省 4 种常见蔬菜韭菜、小白菜、番茄和芹菜中 16 种农药进行了农药残留检测和风险评估,结果显示农药检出种类为 8~10 种,检出率为 30%~62.5%,其中韭菜和番茄农药检出率最高,其中多菌灵、毒死蜱、腐霉利和啉虫脒超标,风险评估结果显示目标危险系数和复合污染系数均小于 1,不会对人体健康产生潜在危害。但这些研究主要集中于一类或几类水果或蔬菜中农药残留分析,关于成都市售不同种类果蔬中农药残留情况及相应的膳食风险评估缺乏系统全面的研究。

因此,本文采用改良的 QuEChERS 方法结合气相色谱-三重四级杆串联质谱(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)对成都市 9 类果蔬中 48 种农药的残留水平进行系统分析,并

利用食品安全指数法对检出农药进行慢性膳食风险评估,以期为监管部门制定风险管理措施和保障消费者的生命健康提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

果蔬样品 采集自成都市 15 个主要区县市售环节的新鲜果蔬,采样地点为当地人口密度大、流通范围广的农贸市场和超市。果蔬种类包括鳞茎类蔬菜、叶菜类蔬菜、茄果类蔬菜、根茎类蔬菜、以及柑橘类水果、仁果类水果、核果类水果、浆果和其他小型水果、热带和亚热带水果等 9 类,共计 203 份。48 种农药标准品 见表 1,纯度>95%,质量浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$,天津阿尔塔科技有限公司;乙腈、乙酸乙酯 色谱纯,美国 Fisher Chemical 公司;柠檬酸盐提取盐试剂包(4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠和 1 g 柠檬酸钠)、乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)净化管 I (150 mg PSA、900 mg 硫酸镁)、乙二胺-N-丙基硅烷/石墨化炭黑(PSA/raphitizing of carbon black, GCB)净化管 II (150 mg PSA、900 mg 硫酸镁和 45 mg GCB) 分析纯,岛津技迹商贸有限公司。

TQ8040NX 气相色谱-三重四级杆串联质谱 日本岛津公司;冷冻离心机 德国 Eppendorf 公司;涡旋器 美国 Talboys 公司;氮气发生器 上海析友分析仪器有限公司;氮气浓缩仪 上海屹尧仪器科技发展有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理方法 采用 GB 23200.113-2018 中的前处理方法并做部分改进。具体为:取果蔬样品的可食部分(去核、去萼)将其切碎、匀浆。称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)置 50 mL 聚苯乙烯具塞离心管中,精密加入乙腈溶液 10 mL,涡旋使混匀,加入柠檬酸盐提取盐试剂包后立即摇散,置振荡器上剧烈震荡 1 min,于冰浴中冷却 10 min,离心(4000 r/min) 5 min。取上清液 6 mL,置预先装有净化材料的分散固相萃取 PSA 净化管 I (对于颜色较深的试样,包括韭菜、菠菜、芹菜,加入分散固相萃取 PSA 净化管 II)涡旋使充分混匀,离心(4000 r/min) 5 min。精确吸取上清液 2 mL,置氮气浓缩仪上于 35 $^{\circ}\text{C}$ 水浴浓缩至近干。1 mL 乙酸乙酯复溶,经 0.22 μm 滤膜过滤后,于气相色谱-串联质谱仪测定。

表 1 MRM 模式下 48 种农药的保留时间、监测离子对和碰撞能量

Table 1 Retention times, monitoring ion pairs and collision energy of 48 pesticides under multiple reaction monitoring (MRM) mode

序号	化合物		CAS号	保留时间(min)	母离子/子离子(m/z)	碰撞能量(eV)
	中文名称	英文名称				
1	氯氧磷	Chlorethoxyfos	54593-83-8	10.463	153.00>97.00*	12
					153.00>125.00	4
					153.00>65.00	24
2	硫线磷	Cadusafos	95465-99-9	11.221	158.90>130.90*	8
					158.90>97.00	18
					158.90>65.00	28
3	戊菌隆	Pencycuron	66063-05-6	11.354	180.00>125.00*	10
					209.00>180.00	10
					209.00>125.00	15
4	咯嗪酮	Pyroquilon	57369-32-1	12.424	173.10>130.10*	24
					130.10>77.00	26
					130.10>103.10	18
5	解草嗪	Benoxacor	98730-04-2	12.954	176.00>120.00*	10
					259.00>120.00	18
					259.00>176.00	8
6	呋草黄	Benfuresate	68505-69-1	13.137	256.10>163.10*	10
					163.10>121.10	6
					163.10>91.00	22
7	特草灵	Terbucarb	1918-11-2	13.202	220.20>205.20*	12
					205.20>57.10	18
					205.20>177.20	8
8	螺环菌胺-1	Spiroxamine -1	118134-30-8	13.438	100.10>58.00*	12
					100.10>72.00	8
					100.10>99.10	14
9	氟硫草定	Dithiopyr	97886-45-8	13.664	354.10>306.10*	8
					354.10>286.10	14
					354.10>210.10	28
10	螺环菌胺-2	Spiroxamine -2	118134-30-8	13.960	100.10>58.00*	12
					100.10>72.00	8
					100.10>99.10	14
11	甲基毒虫畏	Dimethylvinphos	2274-67-1	14.001	294.90>109.00*	14
					296.90>109.00	20
					296.90>281.90	20
12	苯氟磺胺	Dichlofluanid	1085-98-9	14.065	224.00>123.00*	18
					226.00>123.00	18
					226.00>77.10	30
13	氯酞酸甲酯	Chlorthal-dimethyl	1861-32-1	14.346	298.90>220.90*	24
					300.90>222.90	26
					300.90>272.90	14
14	氟噻草胺	Flufenacet	142459-58-3	14.366	151.00>136.00*	12
					151.00>95.00	26
					151.00>123.00	6
15	仲丁灵	Butralin	33629-47-9	14.579	266.10>190.10*	12
					266.10>236.10	8
					266.10>174.10	20
16	四氯苯酞	Phthalide	27355-22-2	14.699	272.00>242.90*	9
					243.00>214.90	9
					243.00>178.90	30
17	异戊乙净	Dimethametryn	22936-75-0	15.008	212.10>122.10*	12
					212.10>94.00	22
					212.10>71.00	18
18	(Z)-啞斑肟	(Z)-PyrifenoX	88283-41-4	15.076	262.00>91.00*	16
					262.00>227.00	10
					262.00>200.00	18
19	(E)-啞斑肟	(E)-PyrifenoX	88283-41-4	15.592	262.00>91.00*	16
					262.00>227.00	10
					262.00>200.00	18

续表 1

序号	化合物		CAS号	保留时间(min)	母离子/子离子(m/z)	碰撞能量(eV)
	中文名称	英文名称				
20	苯线磷	Fenamiphos	22224-92-6	15.886	303.10>195.10*	8
					288.10>260.10	6
					288.10>243.10	10
21	(E)-苯氧菌胺	(E)-Metominostrobin	133408-50-1	15.986	191.00>160.00*	10
					238.10>210.10	14
					238.10>197.00	24
22	(Z)-苯氧菌胺	(Z)-Metominostrobin	133408-51 -2	16.383	191.00>160.00*	10
					238.10>210.10	14
					238.10>197.00	24
23	溴虫腈	Chlorfenapyr	122453-73-0	16.506	247.10>227.00*	16
					139.00>102.00	12
					139.00>75.00	28
24	双苯噁唑酸	Isoxadifen-Ethyl	163520-33-0	17.405	294.10>204.00*	16
					204.00>177.00	18
					204.00>151.00	28
25	唑啉草酯	Carfentrazone-Ethyl	122453-73-0	17.406	340.10>312.10*	14
					312.10>151.10	24
					312.10>195.10	20
26	苯虫醚	Diofenolan -1	63837-33-2	17.593	300.00>186.10*	10
					186.00>77.10	26
					186.00>109.00	20
27	嘧草醚	Pyriminobac-Methyl	147411-69-6	17.587	302.00>256.00*	18
					302.00>230.00	18
					302.00>83.10	33
28	吡草醚	Pyraflufen Ethyl	129630-17-7	17.641	412.00>349.00*	16
					412.00>289.00	24
					412.00>307.00	24
29	噻吩草胺	Thenylchlor	96491-05-3	17.905	288.10>141.10*	14
					141.10>126.10	16
					141.10>97.0	24
30	炔螨特	Propargite	2312-35-8	18.006	135.10>107.10*	16
					135.10>77.00	24
					135.10>95.00	14
31	吡啶除草酯	Mefenpyr-diethyl	2312-35-8	18.239	253.00>189.00*	28
					299.00>253.00	10
					299.00>190.00	28
32	稗草丹	Pyributicarb	88678-67-5	18.307	165.10>108.10*	10
					165.10>93.00	24
					165.10>65.00	28
33	苯线磷亚砷	Fenamiphos sulfoxide	31972-43-7	18.369	304.00>196.00*	10
					319.00>304.00	5
					319.00>122.00	20
34	苯线磷砷	Fenamiphos sulfone	31972-44-8	18.426	292.00>214.00*	10
					320.00>292.00	10
					320.00>214.00	15
35	异狄氏剂酮	Endrin ketone	53494-70-5	18.599	317.00>100.80*	18
					317.00>208.70	34
					317.00>208.90	8
36	联苯腈酯	Bifenazate	149877-41-8	18.714	300.10>258.10*	8
					258.10>196.10	12
					258.10>214.10	4
37	呋草酮	Flurtamone	96525 -23 -4	19.130	333.00>120.10*	12
					247.00>178.10	20
					247.00>207.10	24
38	乳氟禾草灵	Lactofen	77501-63-4	19.576	223.00>132.00*	20
					344.00>223.00	15
					344.00>300.00	10
39	萘丙胺	Naproanilide	52570-16-8	19.901	291.00>120.10*	20
					291.00>171.10	10
					291.00>144.10	8

续表 1

序号	化合物		CAS号	保留时间(min)	母离子/子离子(m/z)	碰撞能量(eV)
	中文名称	英文名称				
40	环酯草醚	Pyrifthalid	135186-78-6	19.903	318.00>274.00*	8
					303.00>192.00	10
					303.00>200.50	14
					312.00>109.00*	20
41	螺螨酯	Spirodiclofen	148477-71-8	20.291	312.00>259.00	12
					312.00>277.00	6
					331.00>180.00*	14
42	氟丙嘧草酯	Butafenacil	134605-64-4	20.667	180.00>124.00	18
					180.00>152.00	10
					100.10>72.00*	6
43	苯酮唑	Cafenstrole	125306-83-4	20.871	188.10>119.10	20
					188.10>82.00	18
					263.00>117.00*	14
44	苄螨醚	Halfenprox	111872-58-3	21.326	263.00>235.00	14
					263.00>129.00	26
					163.10>135.10*	10
45	醚菊酯	Etofenprox	80844-07-1	21.585	163.10>107.10	18
					163.10>95.00	18
					328.10>259.00*	24
46	氟啶草酮	Fluridone	59756-60-4	21.922	328.10>313.00	22
					328.10>127.00	24
					184.10>169.00*	14
47	啉螨醚	Pyrimidifen	105779-78-0	22.008	186.10>171.00	22
					186.10>143.00	30
					132.10>77.00*	20
48	吡啶醚菌酯	Pyraclostrobin	175013-18-0	22.358	164.10>132.10	14
					164.10>104.10	26

注:表中带“*”的离子对为定量离子对。

1.2.2 标准溶液的配制 准确移取 48 种农药标准物质 0.5 mL 于 5 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯溶解并定容,配制成 1 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准储备液,于 -18°C 冰箱避光保存备用。后续所需不同浓度溶剂标准溶液通过 1 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准溶液进行逐级稀释。

精确吸取一定量的混合标准储备液,逐级用乙酸乙酯稀释成质量浓度为 0.025、0.05、0.1、0.25、0.5、1、2.5、5、10、25 $\mu\text{g/kg}$ 的混合标准使用液。按 1.2.1 制备的空白基质提取溶液取 10 份 2 mL 氮气吹干,分别加入 1 mL 上述相应质量的标准使用液复溶,配制成系列基质匹配混合标准工作溶液,现用现配。

1.2.3 仪器方法 气相色谱条件:色谱柱:SH-Rxi-5il MS(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm);升温程序:初温 50°C ,保持 1 min,以 25°C/min 升温 125°C ,再以 10°C/min 升至 300°C ,保持 2 min;进样量 1 μL ,不分流进样;载气:氮气;载气控制方式:恒线速度(47.2 cm/sec);进样口温度: 250°C

质谱条件:检测器电压: 0.6 kV ;接口温度: 250°C ;离子源温度: 200°C ;多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM);碰撞气:氦气;溶剂延迟时间: 8.5 min。

1.2.4 定性定量方法 在与基质匹配标准溶液相一致的保留时间下,所选择的所有离子或离子对的丰度

比与基质匹配标准溶液的离子丰度比相一致(相对丰度 $>50\%$, 允许 $\pm 20\%$ 偏差;相对丰度 $>20\%\sim 50\%$, 允许 $\pm 25\%$ 偏差;相对丰度 $>10\%\sim 20\%$, 允许 $\pm 30\%$ 偏差;相对丰度 $\leq 10\%$, 允许 $\pm 50\%$ 偏差)^[14],则可判断样品中存在该目标化合物。目标化合物的定量采用外标法,定量用标准溶液应采用基质混合标准工作溶液。

1.2.5 标准曲线的绘制及定量限、检出限的测定 取基质匹配混合标准工作溶液,以 48 种农药的定量离子峰的峰面积响应值为纵坐标,以其质量浓度为横坐标绘制基质匹配标准曲线。采用标准添加法进行测定,分别以定量离子信噪比 $S/N \geq 3$ 和信噪比 $S/N \geq 10$ 得到 48 种农药化合物的检出限(LODs)和定量限(LOQs)。

1.2.6 加标回收试验 选择柑橘和芹菜 2 种基质空白样品,准确加入 48 种农药标准混合溶液(1.2.2)适量,制备 3 个水平的添加样品,每个水平重复 6 次。添加水平分别为 2.5、5 和 25 $\mu\text{g/kg}$,按照 1.2.1 的处理方法提取和净化,按照 1.2.3 的方法分析,基质匹配外标法定量,计算加标回收率和相对标准偏差(RSD%)。

1.2.7 基质效应评价 基质效应指样品提取液中除目标物质外的其他组分对样品定量分析准确性和重现性的影响^[15]。本研究采用的计算公式如下^[16-17]:

$$\text{基质效应(Matrix effect, ME(\%))} = \left(\frac{\text{基质匹配标准溶液响应}}{\text{无基质标准溶液响应}} - 1 \right) \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

当基质效应在-20%~20%之间为弱基质效应,在-50%~-20%和20%~50%为中等基质效应,超过-50%或50%为强基质效应。

1.2.8 食品安全指数分析 针对成都市农贸市场和超市的果蔬样品农药残留的检测结果,提取检测数据并引入国家调查大城市人群人口果蔬摄入量和体重数据以及 GB 2763-2019^[18]规定的农药 ADI 值,以 IFS 值即食品安全指数计算果蔬中各种农药对消费者的健康危害程度,从而评估农药残留摄入的安全风险,如 $\text{IFS} \geq 1$,表示存在安全风险,超过了可接受程度,反之则风险可接受^[19-21]。计算公式如下:

$$\text{IFS} = \frac{\text{EDIC} \times f}{\text{SIC} \times \text{bw}} \quad \text{式 (2)}$$

式中:EDIC 为农药的实际摄入量估算值,等于 $R_i \times F_i \times E_i \times P_i$,其中 R_i 为果蔬 i 中某农药的残留平均值, $\mu\text{g/kg}$; F_i 为果蔬 i 的估计摄入量, $\text{g}/(\text{人} \cdot \text{d})$; E_i 为果蔬 i 的可食用部分因子; P_i 为果蔬 i 的加工处理因子; SIC 为农药的安全摄入量; bw 为人的平均体重 (kg); f 为农药安全摄入量的矫正因子。

1.3 数据处理

采用岛津 GC-MS 再解析软件对数据进行统计分析;采用 Office Excel 2016 进行表格和图片绘制。

2 结果与分析

2.1 仪器条件的确定

分别对 48 种农药化合物进行全扫描,选择 2~3 个特征且丰度高的离子作为母离子。再分别对每个母离子进行子离子扫描,择优选择强度和信噪比兼顾的离子对,并确定定量和定性离子。通过对定性定量离子的确定及碰撞电压的优化后,建立 MRM 模式方法,每种农药选择 1 对定量离子,2 对定性离子,按照保留时间顺序分段检测。每种农药的保留时间、定量离子和定性离子见表 1。在芹菜基质中添加 48 种农药标准溶液 ($25 \mu\text{g/kg}$) 的总离子流图见图 1。

2.2 方法学考察

2.2.1 基质效应 色谱质谱分析中的基质效应是样品基质对目标化合物分析的干扰效应。本实验 48 种农药的基质效应如图 2 所示,基质效应值为 -18.4%~294%,其中柑橘和芹菜中分别有 33 种和 32 种农药表现为中等以上基质增强效应。因此,采用基质标准溶液对果蔬样品进行定量分析,以减少基质效应对实验结果的影响。

2.2.2 线性范围、检出限、定量限、回收率和精密度 取 1.2.2 配制的基质匹配混合标准工作溶液,在 1.2.3 仪器条件下,以农药的峰面积与质量浓度作标准曲线,结果如表 2 所示。48 种农药在 $0.025 \sim 25 \mu\text{g/kg}$

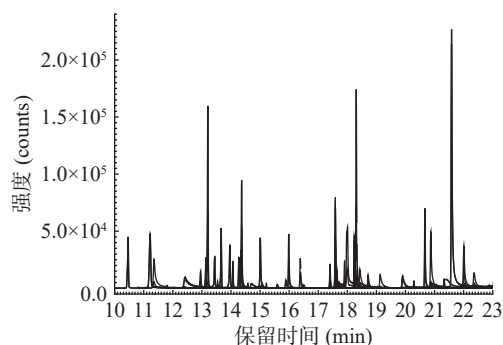


图 1 芹菜基质混合标准溶液总离子流色谱图 ($25 \mu\text{g/kg}$)

Fig.1 Total ion chromatogram of celery matrix spiked with mixed pesticide standards at $25 \mu\text{g/kg}$

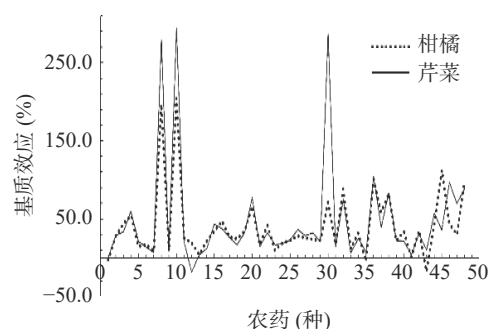


图 2 48 种农药在柑橘和芹菜中的基质效应

Fig.2 Matrix effects of 45 pesticides in orange and celery sample

范围内线性关系良好,各农药的线性相关系数 r 为 $0.9970 \sim 0.9999$;按 1.2.6 方法进行添加回收试验,得到 48 种农药的平均回收率为 $60.1\% \sim 117.7\%$, RSD 为 $0.14\% \sim 9.88\%$ 。分别以 3 倍和 10 倍信噪比确定 48 种农药在果蔬样品中的方法的 LODs 和 LOQs,结果见表 2,方法检出限为 $0.025 \sim 1 \mu\text{g/kg}$,定量限为 $0.083 \sim 3.3 \mu\text{g/kg}$,远远低于食品安全国家标准 GB 23200.8-2016 中的 LOQs ($12.6 \sim 600 \mu\text{g/kg}$)^[22],可以满足果蔬中 48 种农药的痕量检测要求。

2.3 果蔬中农药残留情况

2.3.1 不同种类果蔬农药残留情况 成都市各类果蔬中农药残留检出情况如表 3 所示。采集的 203 个果蔬样品中共有 102 个样品检出农药残留,检出率为 50.2% ,表明成都市果蔬生产过程中农药使用情况比较普遍,但均未超过国家农药残留限量标准。与其他地区果蔬中农药检出情况相比,成都市蔬菜中农药检出率为 27.9% ,低于绵阳市 2010~2011 年蔬菜的检出率 (74.2%)^[23]、吉林省 5 城市市售蔬菜中的检出率 (44.8%)^[24],而与深圳市 2016 年市售蔬菜的检出率 (22.86%)^[25] 和北京市蔬菜的检出率 (21.5%)^[16] 相近;成都市水果样品中农药检出率为 66.7% ,远高于温州市水果中农药检出率 (20%)^[26] 和四川省 2009 年水果中农药检出情况 (3.5%)^[27],这可能与监测农药种类有关,如吴俊^[26] 仅对温州市果蔬中有机磷农药进行了分析,农药覆盖范围少,同时,可能与各地气候、病虫害发生以及生产者用药情况等有关。

表 2 48 种农药的线性范围、相关系数、检出限、定量限、平均回收率和相对标准偏差

Table 2 Linear ranges, correlation coefficients (r), LODs, LOQs, average recoveries and RSDs of 48 pesticides

序号	名称	线性范围 ($\mu\text{g/kg}$)	r	LOD ($\mu\text{g/kg}$)	LOQ ($\mu\text{g/kg}$)	2.5 $\mu\text{g/kg}$				5 $\mu\text{g/kg}$				25 $\mu\text{g/kg}$			
						柑橘		芹菜		柑橘		芹菜		柑橘		芹菜	
						回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
1	氯氧磷	0.025~25	0.9999	0.025	0.083	96.4	6.26	115.3	1.06	102.7	3.23	84.3	3.56	79.5	8.74	89.0	0.14
2	硫线磷	0.025~25	0.9972	0.025	0.083	90.9	3.51	114.5	2.11	92.8	0.65	86.6	2.61	89.5	7.56	82.1	3.28
3	戊菌隆	0.025~25	0.9998	0.025	0.083	101.7	2.41	102.5	1.10	103.9	1.83	102.8	1.83	99.3	1.40	97.1	0.76
4	咯嗪酮	1~25	0.9996	1.0	3.3	/	/	/	/	94.0	1.24	103.4	3.25	100.1	1.32	82.9	1.18
5	解草啉	0.25~25	0.9997	0.25	0.83	98.0	5.07	91.5	2.91	99.7	0.39	63.1	1.29	97.6	4.15	62.9	5.85
6	呋草黄	0.5~25	0.9997	0.50	1.7	92.5	9.56	87.4	0.60	85.5	0.64	86.6	0.72	77.0	0.67	81.7	1.92
7	特草灵	0.025~25	0.9999	0.025	0.083	94.6	4.65	100.1	0.93	90.7	5.13	93.3	0.28	87.8	5.27	88.1	1.67
8	螺环菌胺-1	0.5~25	0.9985	0.50	1.7	94.3	5.65	113.5	1.46	91.9	7.15	101.8	2.15	94.3	3.94	73.5	1.85
9	氟硫草定	0.05~25	0.9999	0.050	0.17	93.6	6.71	97.5	2.12	89.8	8.29	87.1	1.57	85.3	4.14	80.8	1.15
10	螺环菌胺-2	1~25	0.9989	1.0	3.3	/	/	/	/	109.5	4.17	101.7	1.20	88.8	5.16	79.1	0.75
11	甲基毒虫畏	0.05~25	0.9999	0.050	0.17	101.9	1.37	84.1	2.46	100.8	2.24	77.4	1.39	97.1	3.96	74.8	1.92
12	苯氟磺胺	0.1~25	0.9999	0.10	0.33	67.8	8.21	81.6	2.90	65.2	3.83	60.1	2.42	70.0	5.37	52.9	6.50
13	氯酞酸甲酯	0.025~25	0.9999	0.025	0.083	93.3	5.78	88.1	1.27	96.5	8.72	82.9	0.72	94.0	6.30	75.3	1.86
14	氟噻草胺	0.1~25	0.9999	0.10	0.33	102.1	2.70	100.8	0.43	102.5	1.79	95.8	0.31	98.2	1.43	89.7	1.01
15	仲丁灵	0.25~25	0.9994	0.25	0.83	96.2	7.23	99.5	0.90	102.0	5.01	87.6	1.43	105.3	8.53	80.9	2.98
16	四氯苯酞	0.5~25	0.9998	0.50	1.7	92.9	3.94	114.8	1.58	106.2	3.71	101.8	1.14	100.2	2.25	97.7	2.65
17	异戊乙净	0.05~25	0.9999	0.050	0.17	101.7	1.52	98.1	1.15	99.9	3.34	96.9	0.61	95.9	3.25	92.9	0.72
18	(Z)-啶斑肟	0.25~25	0.9998	0.25	0.83	95.8	2.13	108.2	1.85	102.3	4.83	102.9	1.68	100.4	0.90	90.4	1.61
19	(E)-啶斑肟	1~25	0.9994	1.0	3.3	/	/	/	/	100.2	4.04	105.5	2.72	100.6	0.72	86.2	2.23
20	苯线磷	0.25~25	0.9996	0.25	0.83	100.7	1.89	116.8	1.14	105.6	4.38	103.7	2.50	100.7	0.96	102.1	0.67
21	(E)-苯氧菌胺	0.1~25	0.9999	0.10	0.33	99.2	2.65	109.9	1.27	108.3	3.66	102.4	1.40	101.0	2.08	99.2	1.05
22	(Z)-苯氧菌胺	0.1~25	0.9997	0.10	0.33	101.5	1.43	117.7	0.90	103.5	1.77	106.8	3.66	101.2	1.27	101.1	0.70
23	溴虫腈	0.05~25	0.9989	0.050	0.17	108.0	3.10	79.9	0.81	99.8	5.62	117.1	4.79	94.5	7.55	60.5	1.71
24	双苯噻唑酸	0.25~25	0.9997	0.25	0.83	101.0	2.14	116.0	1.53	105.5	5.57	103.5	1.44	102.7	1.74	99.4	1.02
25	唑啉草酯	0.25~25	0.9999	0.25	0.83	102.2	1.22	109.4	1.69	102.6	4.09	97.1	0.66	100.7	2.12	91.7	1.43
26	苯虫醚	0.25~25	0.9999	0.25	0.83	98.8	3.01	98.1	1.18	95.4	5.83	91.2	0.61	91.5	5.11	81.0	0.90
27	噻草醚	0.025~25	0.9997	0.025	0.083	102.7	2.87	107.9	1.99	99.7	1.92	101.0	1.98	97.1	4.66	95.0	1.83
28	吡草醚	0.25~25	0.9999	0.25	0.83	105.6	1.12	112.1	3.20	99.3	3.96	104.2	3.61	99.8	2.81	99.3	2.75
29	噻吩草胺	0.05~5	0.9999	0.050	0.17	103.2	1.07	102.7	1.22	98.5	5.29	97.0	5.10	100.0	2.53	92.8	1.41
30	炔螨特	0.5~25	0.9997	0.50	1.7	100.3	2.98	104.8	2.30	102.7	4.33	94.6	3.07	84.3	3.00	86.8	1.84
31	吡啶解草酯	0.025~25	0.9999	0.025	0.083	102.4	1.41	101.8	1.09	102.7	1.24	101.2	1.28	96.8	2.89	99.2	0.59
32	稗草丹	0.1~25	0.9996	0.10	0.33	103.3	2.25	100.1	0.98	103.4	2.03	99.4	1.65	101.8	1.29	90.7	1.31
33	苯线磷亚砷	1~25	0.9996	1.0	3.3	/	/	/	/	114.0	3.54	71.7	1.93	104.2	1.04	72.1	5.49
34	苯线磷砷	0.1~25	0.9997	0.10	0.33	102.4	2.42	99.0	0.57	106.5	5.01	84.3	3.56	99.0	0.90	81.7	2.11
35	异狄氏剂酮	0.5~25	0.9998	0.50	1.7	81.7	8.42	64.8	9.88	78.7	4.86	86.6	2.61	93.8	5.00	63.9	5.86
36	联苯腈酯	0.25~25	0.9999	0.25	0.83	102.5	2.52	99.7	0.82	97.9	5.25	103.2	3.24	100.8	1.72	100.6	0.25
37	呋草酮	0.25~25	0.9999	0.25	0.83	103.0	1.71	102.2	0.97	103.7	2.89	104.6	2.67	100.6	1.98	100.2	1.51
38	乳氟禾草灵	0.5~25	0.9970	0.50	1.7	98.1	6.20	117.3	2.23	83.6	3.63	102.7	2.81	82.2	4.26	100.4	1.73
39	萘丙胺	0.25~25	0.9998	0.25	0.83	98.4	2.51	99.3	2.09	99.8	2.53	101.5	1.97	100.5	3.28	95.2	1.10
40	环酯草醚	0.5~25	0.9999	0.50	1.7	101.7	2.51	100.2	1.30	102.1	3.46	102.8	3.63	97.7	3.23	98.8	1.76
41	螺螨酯	0.025~25	0.9997	0.025	0.083	101.4	4.91	101.4	1.60	94.7	7.03	102.4	4.87	90.4	7.66	86.3	2.20
42	(氟)丙噻草酯	0.025~25	0.9998	0.025	0.083	105.5	2.40	98.5	2.15	114.5	4.17	113.1	2.61	103.3	1.26	99.5	0.70
43	苯酮唑	1~25	0.9998	1.00	3.3	/	/	/	/	106.5	5.66	86.7	2.63	99.0	2.80	74.7	3.63
44	苄螨醚	0.25~25	0.9990	0.25	0.83	100.2	7.15	115.6	0.70	97.6	5.88	94.8	1.03	104.1	6.42	84.1	2.24
45	醚菊酯	0.25~25	0.9999	0.25	0.83	96.2	5.50	87.1	1.58	92.9	5.11	88.9	0.69	86.5	3.80	88.2	1.16
46	氟啶草酮	0.5~25	0.9999	0.50	1.7	98.6	3.67	97.3	2.34	110.8	1.75	100.2	1.88	105.9	2.16	99.7	1.13
47	噻螨醚	0.5~25	0.9997	0.50	1.7	99.2	1.91	99.3	2.20	107.2	4.74	109.4	6.60	97.9	3.24	101.4	1.04
48	吡啶醚菌酯	0.5~25	0.9995	0.50	1.7	97.9	4.47	115.6	0.70	113.0	5.66	86.6	2.61	104.4	2.11	98.7	3.37

不同种类果蔬由于其种植特性导致受农药污染的程度不同, 农药检出率为 13.3%~91.7%(表 3), 其

中检出率在 50% 以上的占 3 类, 主要为水果类, 分别为浆果和其他小型类(91.7%)>柑橘类(77.6%)>热带

表 3 成都市各类果蔬中农药残留检出情况
Table 3 Detection of pesticides in all kinds of fruits and vegetables in Chengdu

	种类	样品数 (个)	检出数 (个)	检出含量范围 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出率 (%)
蔬菜	鳞茎类	13	4	ND~117	30.8
	叶菜类蔬菜	38	8	ND~120	21.1
	茄果类	24	8	ND~33.8	33.3
	根茎类	11	4	ND~13.9	36.4
	合计	86	24	—	27.9
	柑橘类	58	45	ND~505	77.6
水果	仁果类	15	2	ND~30.5	13.3
	核果类	10	4	ND~43.4	40.0
	浆果和其他小型类	12	11	ND~124	91.7
	热带和亚热带类	22	16	ND~254	72.7
	合计	117	78	—	66.7
	总计	203	102	ND~505	50.2

和亚热带(72.7%)。以草莓为代表的浆果和其他小型类水果检出率最高,这可能是因为草莓主要是设施栽培,与露地栽培相比,具有高温高湿的种植环境^[28],因而添加的农药更多。近期,班思凡^[29]等对我国设施栽培 120 个草莓样品中 88 种农药的残留水平和膳食风险进行了研究,结果显示 100% 的样品检出了农药残留,共检出 50 种农药。以柑橘为代表的柑橘类水果和以香蕉为代表热带亚热带类水果检出率亦较高,这主要是因为柑橘和香蕉在生产过程中容易感染黑斑病病菌,引起果实上产生黑星型、毒性型和黑斑型病斑^[30],导致商品价值降低,严重时可导致田间落果,成熟果实因果面病斑而难以鲜销,另柑橘和香蕉真菌病害的防治的过程中,农民为追求产量和效益,存在着用药次数多、水平低等现象。与水果相比,蔬菜中农药检出率相对较低,检出率为 21.1%~36.4%,其中根茎类蔬菜生长在土壤,病虫害不容易防治,种植者可能加大药量频次、且防治地下病虫害的农药残效期较长且不易分解,故检出率相对较高,为 36.4%。叶菜类和仁果类 2 类果蔬农药残留检出率较低,在 21.1% 以下。综上所述,今后应加大对浆

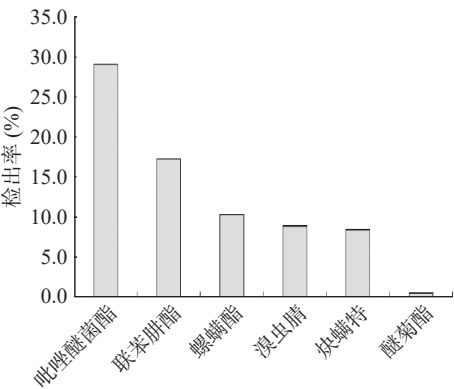


图 3 果蔬中农药残留检出率
Fig.3 Detection rate of pesticides in fruits and vegetables

果和其他小型类水果、柑橘类和热带亚热带类水果的农药残留抽检力度。

2.3.2 不同种类农药残留情况 48 种农药在成都市果蔬中共检出 6 种,如图 3 所示。吡唑醚菌酯是检出率最高的农药,检出率为 29.1%,其次是联苯腈酯(17.2%),螺螨酯(10.3%),溴虫腈(8.87%),炔螨特(8.37%),醚菊酯(0.493%)。同时,表 4 列出了检出农药分别在蔬菜和水果中的检出情况,由表可见,蔬菜样品中有 4 种农药有检出,分别为吡唑醚菌酯,联苯腈酯,溴虫腈和螺螨酯,检出率在 1.16%~17.4% 之间。水果样品中 6 种农药都被检出,检出率为 0.855%~37.6%。这些农药均属于低毒农药,表明成都市果蔬生产者积极响应国家禁止在农产品中使用高毒农药的政策,但是低毒农药的不合理使用也是造成果蔬农药残留检出的重要因素,应给予高度重视。

同一种农药在不同种类果蔬中的检出率也存在差异,由图 4 可见,6 种农药在果蔬中的检出率在 ND~91.7% 之间。蔬菜中农药检出合计:茄果类 4 种>根茎类 2 种=叶菜类 2 种>鳞茎类 1 种。其中吡唑醚菌酯在 4 类蔬菜中都有不同程度的检出,且在鳞茎类蔬菜中的检出率最高为 30.8%,吡唑醚菌酯为杀菌剂,但其在鳞茎类韭菜中未登记使用,属超范围用药,且我国也尚未制定吡唑醚菌酯在韭菜中的限量标准,

表 4 成都市果蔬中主要农药残留安全指数
Table 4 Food safety index of the main pesticides detected in fruits and vegetables in Chengdu

种类	农药残留种类	检出数(个)	检出率(%)	平均含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	P50值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出含量范围($\mu\text{g}/\text{kg}$)	F_0 ($\text{g}/(\text{人}\cdot\text{d})$)	ED1c(mg/d)	ADI(mg/kg)	IFS
蔬菜	吡唑醚菌酯	15	17.4	5.17	0.25	ND~117	271.9	0.00141	0.03	0.0008
	联苯腈酯	1	1.16	0.342	0.125	ND~18.8	271.9	0.0000930	0.01	0.0002
	溴虫腈	8	9.30	2.34	0.025	ND~120	271.9	0.000636	0.03	0.0004
	螺螨酯	6	6.98	0.582	0.0125	ND~33.8	271.9	0.000158	0.01	0.0003
水果	吡唑醚菌酯	44	37.6	10.6	0.250	ND~254	220.0	0.00233	0.03	0.001
	联苯腈酯	34	29.1	7.33	0.125	ND~142	220.0	0.00161	0.01	0.003
	溴虫腈	10	8.55	1.82	0.0250	ND~95.5	220.0	0.000400	0.03	0.0002
	螺螨酯	15	12.8	0.811	0.0125	ND~31.8	220.0	0.000178	0.01	0.0003
	炔螨特	17	14.5	11.7	0.250	ND~505	220.0	0.00257	0.01	0.004
	醚菊酯	1	0.855	0.145	0.125	ND~2.44	220.0	0.0000319	0.03	0.00002

注: ND表示未检出。

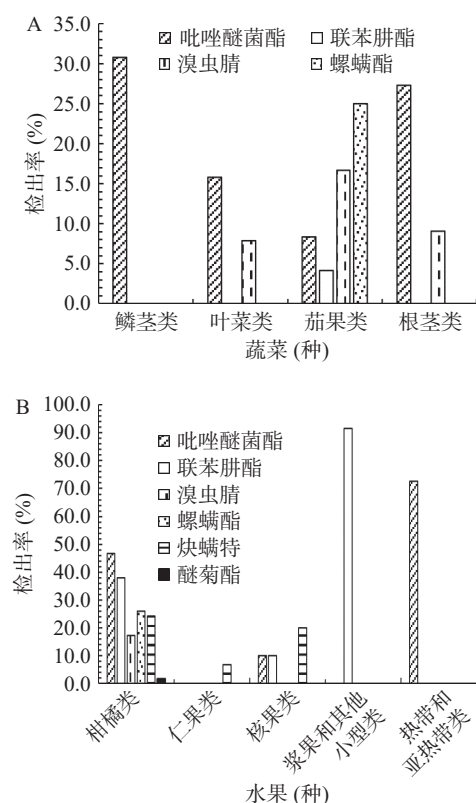


图4 不同种类果蔬的农药检出率

Fig.4 Detectable rate of pesticide residue in different kinds of fruits and vegetables

而种植户通常使用吡唑醚菌酯用于防治韭菜疫病、灰霉病等病虫害。因此建议将其纳入韭菜种植过程中农药登记名单并制定相应限量标准。联苯肼酯和螺螨酯只在茄果类蔬菜中检出;溴虫腈在叶菜类、茄果类、根茎类蔬菜中有检出,且在茄果类蔬菜的检出率高于叶菜类和根茎类蔬菜。水果中农药检出合计:柑橘类6种>核果类3种>仁果类1种=浆果和其他小型类1种=热带和亚热带类1种。吡唑醚菌酯在柑橘类、热带和亚热带类和核果类水果中有检出,且在柑橘类和热带和亚热带类水果的检出率较高,分别为46.6%和72.7%,吡唑醚菌酯主要登记用于防治香蕉黑星病和柑橘褐斑病等病害^[31],我国已制定吡唑醚菌酯在香蕉中的最大残留限量(1 mg/kg),但未制定其在柑橘中的最大残留限量,因此建议制定吡唑醚菌酯在柑橘中的限量标准;联苯肼酯在柑橘类、核果类和浆果和其他小型类水果中有不同程度的检出,且在浆果和其他小型类水果中尤为突出,检出率为91.7%,联苯肼酯为杀螨剂^[32],主要登记用于防治草莓叶螨、红蜘蛛等害螨^[33],目前我国规定联苯肼酯在草莓上的最大残留限量为2 mg/kg;呋虫胺在柑橘类、核果类水果和仁果类中有检出,且在柑橘类水果的检出率高于核果类和仁果类水果;溴虫腈、螺螨酯和噻虫嗪只在柑橘类水果中检出,其中噻虫嗪检出率在1%以内。

2.4 农药残留安全指数分析

根据食品安全指数法计算成都市果蔬中6种检

出农药的安全指数。采用《中国居民营养与健康状况监测报告(2010~2013)膳食与营养素摄入状况》^[34]中大城市人群果蔬平均摄入量数据,其中大城市人群蔬菜的日摄入量为 $Fi=271.9\text{ g}/(\text{人}\cdot\text{d})$,水果的日摄入量为 $Fi=220.0\text{ g}/(\text{人}\cdot\text{d})$ 。根据文献资料^[35-37],本次评估设 $Ei=1$; $Pi=1$; $bw=60\text{ kg}$; SIc 取可接受日摄入量(即ADI值); f 取1;未检出值按1/2 LOD值处理,计算结果如表4所示。从表4可以看出,呋虫胺的膳食摄入量最高为0.00257 mg/d,其IFS值也比其他农药高,因此是主要的风险因子之一。总体上看,成都市果蔬中所有检出农药的食品安全指数值为0.00002~0.004,均小于1,表明这些农药残留量对果蔬安全风险是可以接受的。

3 结论

本研究建立了果蔬中48种农药同时定性定量分析的GC-MS/MS检测方法,该方法灵敏度高,重复性好,能够满足果蔬中农药痕量分析要求。成都市售9类果蔬样品农药检出率为13.3%~91.7%,但合格率达100%,其中以草莓为代表的浆果和其他小型类水果检出率最高,达91.7%。48种农药中共检出6种,其中吡唑醚菌酯检出率最高,为29.1%,但其在韭菜中未登记使用,我国也未制定相应的限量标准,属超范围用药,今后应重点关注。慢性膳食暴露评估结果表明,成都市果蔬中所有检出农药的食品安全指数值均小于1,农药残留安全风险可接受,但呋虫胺的日摄入量相对较高,应列入重点防患的风险因子。

参考文献

- [1] LIAND S X, ZHAO Z, FAN C L, et al. Fipronil residues and risk assessment of Chinese marketed fruits and vegetables: A long-term investigation over 6 years[J]. *Food Control*, 2019, 106: 106734.
- [2] 何洁, 刘文锋, 胡承成, 等. 贵州黔东南州番茄农药残留膳食摄入风险评估[J]. *食品科学*, 2019, 40(1): 202-208. [HE J, LIU W F, HU C C, et al. Risk assessment of pesticide residues via dietary intake of tomatoes from Qiandongnan, Guizhou[J]. *Food Science*, 2019, 40(1): 202-208.]
- [3] SRIVASTAVA A, RAI S, KUMAR SONKER A, et al. Simultaneous determination of multiclass pesticide residues in human plasma using a mini QuEChERS method[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(15): 3757-3765.
- [4] 马新耀, 王静, 朱九生, 等. 山西省黄瓜农药残留检测及膳食摄入风险评估[J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(5): 333-344. [MA X Y, WANG J, ZHU J S, et al. Detecting cucumber pesticide residues and assessing its dietary intake risk in Shanxi province[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(5): 333-344.]
- [5] QIN G F, ZOU K T, LI Y B, et al. Pesticide residue determination in vegetables from western China applying gas chromatography with mass spectrometry[J]. *Biomedical Chromatography*, 2015, 72: 161-167.
- [6] PANG G, CHAND Q, BAI R, et al. Simultaneous screening of 733 pesticide residues in fruits and vegetables by a GC/LC-Q-

- TOFMS combination technique[J]. *Engineering*, 2020, 6(4): 432–441.
- [7] CHOWDHURY M, FAKHRUDDIN A, ISLAM M N, et al. Detection of the residues of nineteen pesticides in fresh vegetable samples using gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Control*, 2013, 34(2): 457–465.
- [8] 左晓磊, 刘培, 齐琨, 等. 2018 年石家庄市蔬菜中农药残留及慢性膳食暴露评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(18): 6562–6567. [ZUO X L, LIU P, QI K, et al. Assessment of pesticide residues and chronic dietary exposure in vegetables in Shijiazhuang city in 2018[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(18): 6562–6567.]
- [9] TINGLE C, ROTHER J A, DEWHURST C F, et al. Fipronil: Environmental fate, ecotoxicology, and human health concerns[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 176: 1–66.
- [10] 刘剑, 方晓燕, 刘菊才, 等. 利用 IFS 法和风险系数评估成都市草莓中农药残留的风险[J]. *陕西农业科学*, 2016, 62(12): 59–63. [LIU J, FANG X Y, LIU J C, et al. To evaluate the risk of pesticide residual in strawberry at Chengdu city based on IFS method and risk parameter[J]. *Shannxi Journal of Agricultural Sciences*, 2016, 62(12): 59–63.]
- [11] 高琴, 钟攀, 刘纳, 等. 基于 IFS 法评估柑橘中农药残留的风险[J]. *四川农业科技*, 2019(4): 32–34. [GAO Q, ZHONG P, LIU N, et al. To evaluate the risk of pesticide residual in citrus based on IFS method[J]. *Scichuan Agricultural Science and Technology*, 2019(4): 32–34.]
- [12] 尹全, 李忆, 刘炜, 等. 成都市生产基地蔬菜农药残留状况及原因分析[J]. *湖北农业科学*, 2021, 60(1): 131–134. [YI Q, LI Y, LIU W, et al. Analysis of pesticide residues in vegetables of Chengdu city production base[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2021, 60(1): 131–134.]
- [13] 李步南. 四川省四种常用蔬菜农药残留检测和人体健康风险评估[D]. 西安: 西安科技大学, 2019. [LI B N. Detection of pesticide residues and human health risk assessment of four common vegetable in Sichan province[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2019.]
- [14] 杨洁, 周利, 余焕, 等. 固相萃取和分散固相净化-串联质谱测定茶鲜叶和干茶中的农药残留[J]. *茶叶科学*, 2020, 40(3): 113–122. [YAND J, ZHOU L, YU H, et al. Determination of pesticide residue in fresh tea leaves and dry tea by solid extraction and dispersive solid extraction cleanup coupled with tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Tea Science*, 2020, 40(3): 113–122.]
- [15] LI Y, CHEN X, FAN C, et al. Compensation for matrix effects in the gas chromatography-mass spectrometry analysis of 186 pesticides in tea matrices using analyte protectants[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1266: 131–142.
- [16] 舒晓, 褚能明, 张雪梅, 等. 脂质去除分散固相萃取-气相色谱串联质谱测定鸡蛋中 62 种农药残留[J]. *食品科学*, 2021, 42(14): 320–327. [SHU X, ZHU N M, ZHANG X M, et al. Rapid determination of 62 pesticide residues in chicken eggs by enhanced matrix removal of lipids combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS)[J]. *Food Science*, 2021, 42(14): 320–327.]
- [17] WANG J, CHOW W, CHANG J, et al. Ultrahigh-performance liquid chromatography electrospray ionization Q-Orbitrap mass spectrometry for the analysis of 451 pesticide residues in fruits and vegetables: method development and validation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(42): 10375–10391.
- [18] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. GB 2763-2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国农业出版社, 2020: 1–333. [National Health Commission of the People's Republic of China. GB 2763-2019 National food safety standard-maximum residue limits for pesticides in food[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2020: 1–333.]
- [19] 李安, 王北洪, 潘立刚, 等. 北京市蔬菜中农药残留现状及慢性膳食暴露评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(3): 1164–1169. [LI A, WANG B H, PAN L G, et al. Present situation and chronic dietary exposure assessment of pesticide residues in vegetable in Beijing[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2016, 7(3): 1164–1169.]
- [20] AHMED M, HASHEM D, AHMED S, et al. Monitoring of pesticide residues in cucumber samples marketed in Egypt[J]. *Journal of Plant Protection and Pathology*, 2019, 10(4): 225–228.
- [21] FENG J, TANG H, CHEN D Z, et al. Monitoring and risk assessment of pesticide residues in tea samples from China[J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2014.
- [22] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 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 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1–60. [National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 23200.8-2016 National food safety standards-determination of 500 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables gas chromatography-mass spectrometry[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1–60.]
- [23] 罗赞, 向仲朝, 岳蕴瑶, 等. 绵阳市 2010-2012 年蔬菜、水果和粮食中农药残留量分析[J]. *现代预防医学*, 2014, 41(8): 1386–1390. [LUO Y, XIANG Z C, YUE Y R, et al. Analysis of pesticide residues in vegetable, fruit and grains of Mianyang during 2010-2012[J]. *Modern Preventive Medicine*, 2014, 41(8): 1386–1390.]
- [24] 王俊增. 吉林省 5 城市市售蔬菜中 20 种农药残留现状调查分析及膳食暴露风险评估[D]. 吉林: 吉林大学, 2018. [WANG J Z. Investigation and analysis of 20 pesticide residues in vegetables marketed in 5 cities of Jilin province and risk assessment of dietary exposure[D]. Jilin: Jinlin University, 2018.]
- [25] 李思果, 张锦周, 王舟, 等. 2016 年深圳市市售蔬菜农药残留检测结果分析[J]. *华南预防医学*, 2018, 44(1): 98–100. [LI S S, ZHANG J Z, WANG Z, et al. Residue levels of pesticide residues in vegetables in Shenzhen city in 2016[J]. *South China Journal of Preventive Medicine*, 2018, 44(1): 98–100.]
- [26] 吴俊. 温州市蔬菜水果中有机磷农药残留调查与风险分析[D]. 衡阳: 南华大学, 2010. [WU J. A survey on residues and risk analysis of organophosphorus pesticide of vegetables and fruits in Wenzhou abstract[D]. Hengyang: University of South China, 2010.]

- [27] 许毅, 林黎, 郭艳, 等. 四川省食品中农药残留状况[J]. 预防医学情报杂志, 2012, 28(1): 23-25. [XU Y, LIN L, GUO Y, et al. Present situation of pesticide residues in food in Sichuan[J]. Journal of Preventive Medicine Information, 2012, 28(1): 23-25.]
- [28] 全小梅. 四川省某地果蔬农产品农药残留现状调查与分析[D]. 成都: 成都大学, 2020. [QUAN X M. Investigation and analysis of pesticide residues in fruit and vegetable agricultural products in a certain area of Sichuan province[D]. Chengdu: Chengdu University, 2020.]
- [29] 班思凡, 李春梅, 贺青华, 等. 设施栽培草莓中农药残留膳食风险评估[J]. 食品工业科技, 2020, 41(3): 212-220. [BAN S F, LI C M, HE Q H, et al. Dietary risk assessments of pesticide residues in greenhouse-grown strawberry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(3): 212-220.]
- [30] 赵方方, 谢德芳, 张月. UPLC-MS/MS法对香蕉果肉中吡唑醚菌酯残留的测定[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(10): 2477-2479. [ZHAO F F, XIE D F, ZHANG Y, et al. Determination of residue pyraclostrobin in banana by UPLC-MS/MS[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2015, 54(10): 2477-2479.]
- [31] 李福琴, 石丽红, 王飞, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时检测土壤和柑橘中吡唑醚菌酯、甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵的残留[J]. 色谱, 2017, 35(6): 620-626. [LI F Q, SHI L H, WANG F, et al. Simultaneous determination of pyraclostrobin and thiophanate-methyl and its metabolite carbendazim residues in soil and citrus by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(6): 620-626.]
- [32] 钟青, 罗逢健, 陈宗懋, 等. 超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法分析茶叶中联苯肼酯残留与风险评估[J]. 质谱学报, 2019, 40(1): 32-41. [ZHONG Q, LUO F J, CHEN Z M, et al. Risk assessment and residue analysis of bifenazate in tea by UPLC-MS/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2019, 40(1): 32-41.]
- [33] 何建红, 胡选祥, 赵帅锋, 等. 联苯肼酯在草莓上的残留降解及其安全使用[J]. 浙江农业学报, 2014, 26(5): 1268-1272. [HE J H, HU X X, ZHAO S F, et al. Degradation of bifenazate residue in strawberry and its safe application[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2014, 26(5): 1268-1272.]
- [34] 赵丽云, 何宇纳. 中国居民营养与健康状况监测报告(2010-2013)膳食与营养素摄入状况[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2018. [ZHAO L Y, HE Y N. Monitoring report on nutrition and health status of Chinese residents (2010-2013) dietary and nutrient intake[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2018.]
- [35] 徐丹先, 朱晓, 杨萍. 2012-2019年云南省蔬菜中毒死蜱膳食摄入风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(15): 5209-5214. [XU D X, ZHU X, YANG P, et al. Risk assessment of dietary intake of chlorpyrifos in vegetables in Yunnan province from 2012 to 2019[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(15): 5209-5214.]
- [36] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Submission and evaluation of pesticide residues data for estimation of maximum residue levels in food and feed (FAO plant production and protection paper 197)[M]. Rome: FAO, 2009.
- [37] 刘君, 任晓姣, 张水鸥, 等. 西安市猕猴桃主产区农药残留水平及累积急性膳食摄入风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(15): 5161-5166. [LIU J, REN X J, ZHANG S O, et al. Pesticide residue levels and risk assessment of cumulative acute dietary intake in kiwifruit main production area in Xi'an[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(15): 5161-5166.]