

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240130001

静电场轨道阱高分辨质谱法快速筛查上海市流通环节蔬菜的农药残留

徐红斌¹, 张申平^{1*}, 秦宇^{1,2}

[1. 上海市质量监督检验技术研究院, 国家食品质量检验检测中心(上海), 上海 200233;

2. 华东理工大学生物工程学院, 上海 200237]

摘要: **目的** 建立静电场轨道阱高分辨质谱法快速筛查蔬菜中农药多残留的方法。**方法** 使用 QuEChERS 法净化蔬菜样品, 结合静电场轨道阱高分辨质谱法开展 809 种农药的快速非靶向筛查。**结果** 62 种阳性农药的筛查限(screening detection limit, SDL)为 0.005~0.010 mg/kg, 定量限(limits of quantitation, LOQ)为 0.01 mg/kg, 线性范围为 10.0~200.0 $\mu\text{g/L}$, 线性相关系数(r^2)为 0.9917~0.9997, 日内精密密度为 2.77%~6.98% ($n=5$), 日间精密密度为 4.82%~10.8% ($n=5$)。200 批次样品共检出 62 种农药, 不合格样品 28 批次, 不合格率为 14.0%。豇豆的不合格情况比较突出, 不合格样品 22 批次, 主要的不合格项是灭蝇胺和噻虫胺。**结论** 该方法快速、准确、分析通量高, 在无标准品的情况下实现了蔬菜中 809 种农药的非靶向快速筛查, 可为蔬菜农药残留风险监测和质量控制提供支撑。

关键词: 静电场轨道阱高分辨质谱法; 快速筛查; 蔬菜; 农药残留

Rapid screening of pesticide residues of vegetables in circulation in Shanghai by orbitrap high resolution mass spectrometry

XU Hong-Bin¹, ZHANG Shen-Ping^{1*}, QIN Yu^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, National Institute of Quality Inspection and Research on Product in Shanghai, Shanghai 200233, China; 2. School of Biotechnology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid method for screening pesticide residues in vegetables by orbitrap high resolution mass spectrometry. **Methods** Vegetable samples were purified by QuEChERS method, 809 kinds of pesticides could be quickly and non-targeted screened by orbitrap high resolution mass spectrometry. **Results** The screening detection limit (SDL) of 62 kinds of positive pesticides was 0.005–0.010 mg/kg, and the limits of quantitation (LOQ) were 0.01 mg/kg. The linear range was 10.0–200.0 $\mu\text{g/L}$, the linear correlation coefficients (r^2) were 0.9917–0.9997, the intra-day precisions were 2.77%–6.98% ($n=5$), and the inter-day precisions were 4.82%–10.8% ($n=5$). The 62 kinds of pesticides were detected in 200 samples, and there were 28 unqualified samples with the unqualified rate was 14.0%. The unqualified situation of cowpea was more prominent, and the unqualified samples were 22 batches, the main unqualified items were cyromazine and clothianidin. **Conclusion** The method

*通信作者: 张申平, 博士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: zhangsp1@sqi.org.cn

*Corresponding author: ZHANG Shen-Ping, Ph.D, Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, No.381, Cangwu Road, Xuhui District, Shanghai 200233, China. E-mail: zhangsp1@sqi.org.cn

has the advantages of rapid screening, high accuracy and high analytical throughput. It can realize the non-targeted rapid screening of 809 kinds of pesticides in vegetables without standard substances, which can provide support for the risk monitoring and quality control of pesticide residues in vegetables.

KEY WORDS: orbitrap high resolution mass spectrometry; rapid screening; vegetables; pesticide residues

0 引言

蔬菜是居民膳食纤维和矿物质等营养素的主要来源。近年来,随着生活水平的提高,消费者越来越追求绿色健康的生活方式,膳食结构也发生了诸多变化,对绿色蔬菜的消费量有所增加^[1]。消费量的增加促使了反季节大棚种植^[2]、水培^[3]等蔬菜生产技术的快速发展,在这些新技术的应用过程中,农药等化学投入品的使用和残留情况亟待明确,以便通过食品安全监管降低农药残留对消费者健康的影响。部分蔬菜属于连续采收,采摘期和施药期重叠,种植户未严格按照农药登记的使用范围、推荐使用量和施药间隔用药,导致蔬菜中检出农药残留^[4-5],甚至同时检出多种农药残留^[6-7],残留的农药对周边环境和人们的生命健康安全产生了严重威胁。蔬菜消费量的增加及农药多残留的现状对农药残留检测方法提出了新的要求。

目前食品安全监管和检测部门多采用色谱法^[8]、色谱-质谱法^[9]、色谱-串联质谱法^[10-12]等技术开展农药残留检测,这类仪器普及度较高,标准配套度高,成为检验检测的中坚力量。但在多种农药同时检测时,需要采用多个样品前处理方法和仪器方法,并且每个方法的检出限和定量限存在差异。目前扫描速度更快、分辨率更高的高分辨质谱法,已在实际食品安全工作中有了初步应用^[13-15],该质谱仪可以基于全扫描模式采集农药母离子信息,有利于信息回溯,而且可以基于本地质谱数据库和先进分析软件开展数百种农药的定性筛查和定量检测,有效提高了检测人员工作效率。基于高分辨质谱仪的研究报道,已从检测数个目标化合物发展至同时检测某一大类化合物,甚至上百种不同类别化合物的检测方法也有报道^[16-18],但讨论的重点多集中在方法学的探究,在实际检测过程中的应用较少,缺少对实际样品检测数据的分析。

本研究基于我国农药残留检测标准中的 QuEChERS 样品前处理方法和自建农药质谱数据库,开展了上海市流通环节 200 批次蔬菜样品的农药残留分析工作,旨在为食品安全抽检及膳食摄入风险评估等工作提供支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

乙腈、乙酸乙酯、甲醇(色谱纯,美国赛默飞世尔科技公司);甲酸、乙酸铵(分析纯,国药集团化学试剂有限公

司); QuEChERS 固相萃取盐包[4 g 无水硫酸镁, 1 g 氯化钠, 0.5 g 柠檬酸二钠, 1 g 柠檬酸钠, 安谱实验科技(上海)有限公司]; 微孔滤膜(13 mm×0.22 μm, 有机相, 上海普誉科贸有限公司); 环氧七氯 B 内标溶液(1000 mg/L, 正己烷为溶剂)、62 种农药标准溶液(100 mg/L, 甲醇或乙腈为溶剂)(上海普誉科贸有限公司)。

蔬菜样品采自上海市多个农贸市场、超市、蔬菜店及电商平台,包括韭菜、芹菜、豇豆、油麦菜 4 个品类,各 50 批次,共 200 批次。

1.2 仪器与设备

UPLC-Q/Orbitrap MS 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱联用仪、GC-Orbitrap MS 气相色谱-高分辨质谱联用仪、Thermo Accucore VDX 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2.6 μm)、TG-5Sil MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国赛默飞世尔科技公司); PL2002 分析天平(精度 0.01 g, 瑞士 Metter Toledo 公司); Reax Control 涡旋振荡器(德国 Heidolph 公司); Centrifuge 5804 离心机(德国 Eppendorf 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理方法

蔬菜样品的制备和前处理按照 GB 23200.113—2018 《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》的 6.1 和 7.1.1 及 GB 23200.121—2021 《食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》的 6.1 和 7.1 进行,前处理采用 QuEChERS 法。

1.3.2 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法

色谱柱: Thermo Accucore VDX 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2.6 μm); 进样量: 5 μL; 柱温: 30°C; 流动相 A: 5 mmol 乙酸铵 0.1%甲酸水溶液; 流动相 B: 5 mmol 乙酸铵 0.1%甲酸甲醇溶液; 梯度洗脱程: 0~4.0 min, 0~20% B; 4.0~5.5 min, 20%~40% B; 5.5~10.5 min, 40%~100% B; 10.5~12.9 min, 100% B; 12.9~15.0 min, 100%~0% B。

离子源: 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI); 扫描方式: 正负离子同时扫描, Full MS/dd MS² 模式; 电喷雾电压: 正离子 3.0 kV, 负离子 3.1 kV; 离子源温度: 325°C; 鞘气流速: 40 arb; 辅助气流速: 10 arb; 辅助气温度: 350°C。

1.3.3 气相色谱-高分辨质谱法

色谱柱: TG-5Sil MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 柱温: 40°C保持 1.5 min, 以 25°C/min 升至 90°C, 保持 1.5 min, 以 25°C/min 升至 180°C, 保持 1.5 min, 以 5°C/min 升至 280°C, 再以 10°C/min 升至 300°C, 保持 5 min; 载气: 高纯氦气, 流速 1.2 mL/min; 进样口温度: 300°C; 进样量: 1 μL; 进样方式: 不分流进样。

离子源: 电子轰击源(electron ionization, EI), 70 eV; 离子源温度: 280°C; 传输线温度: 260°C; 溶剂延迟: 5 min; 扫描模式: 全扫描模式。

1.3.4 标准工作曲线

混合标准溶液(1 mg/L): 分别吸取 100 μL 的农药标准溶液(100 mg/L)至 10 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯[超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法(ultra performance liquid chromatography-quadrupole/orbitrap high resolution mass spectrometry, UPLC-Q/Orbitrap MS)中用乙腈定容]定容至刻度。混合标准溶液避光 0~4°C 保存, 有效期 1 个月。

内标溶液: 环氧七氯 B 内标用乙酸乙酯稀释至 5 mg/L 为内标溶液。

基质混合标准工作溶液: 准确吸取一定量的混合标准溶液, 逐级用乙酸乙酯(UPLC-Q/Orbitrap MS 中用乙腈定容)稀释为质量浓度为 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20 mg/L 的标准工作溶液。空白基质溶液氮气吹干, 加入 20 μL 内标溶液, 分别加入 1 mL 上述标准工作溶液复溶, 过微孔滤膜, 供仪器测定。

1.3.5 定性及定量分析

被测试样中目标农药的色谱峰保留时间与标准色谱峰的保留时间的相对误差应在±2.5%之内, 一级质谱碎片离子的精确质量数偏差应小于 5 ppm, 二级质谱碎片离子的精确质量数偏差应小于 10 ppm。

UPLC-Q/Orbitrap MS 采用外标法定量。气相色谱-高分辨质谱法(gas chromatography-orbitrap high resolution mass spectrometry, GC-Orbitrap MS)采用内标法定量, 以农药定量离子峰面积和内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标、农药标准溶液质量浓度和内标物质量浓度的比值为横坐标, 绘制标准曲线。

1.4 数据处理

使用 Thermo Xcalibur 4.5 软件采集样品信息。UPLC-Q/Orbitrap MS 使用 mZ Vault 2.3 软件建立数据库, GC-Orbitrap MS 使用 TraceFinder 5.1 软件的解卷积功能建立数据库。农药定性筛查和定量测定均采用 TraceFinder 5.1 软件。

2 结果与分析

2.1 高分辨数据库及筛查方法

本研究使用的农药定性定量离子信息分别来自标准

品进样测定、仪器公司提供和文献报道, 基本覆盖 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》、GB 2763.1—2022《食品安全国家标准 食品中 2,4-滴丁酸钠盐等 112 种农药最大残留限量》、GB 23200.113—2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》、GB 23200.121—2021 及 GB/T 20769—2008《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》涉及的农药, 并有所扩充, 共包括 809 种农药化合物。参照欧盟对于农药残留分析的质量控制和方法学要求^[19], 本研究的农药数据库中, 各农药定量离子的精确质量数偏差应小于 5 ppm, 每个农药应有 2~3 个定性离子, 定性离子的精确质量数偏差应小于 10 ppm。

基于以上数据库, 由 TraceFinder 软件建立定性筛查方法, 设置保留时间偏差范围、质量数允许偏差、峰面积阈值、同位素质量数偏差及阈值范围, 使用 Identify 方式。因 GB 23200 系列标准涉及的农药基本可以包含蔬菜中常检出的农药, 为节省操作成本, 本研究的筛查方法验证仅针对该系列标准的农药混合标准溶液。筛查方法的验证采用空白基质加标方法进行, 目标农药在 95% 的样品中均可检出的加标浓度为该农药的筛查限(screening detection limit, SDL), 即可接受的假阴性率应小于 5%^[19]。本研究采集的 200 批次样品共检出 62 种阳性农药及其代谢物, 其和环氧七氯 B 内标的保留时间、质谱参数及筛查限见表 1。62 种农药(0.1 mg/L)的提取离子色谱图见图 1。

2.2 线性范围、定量限与精密度

对本研究中检出的阳性农药, 采用空白基质提取液配制标准溶液, 因仪器方法不同分别使用内标法和外标法绘制标准曲线。各农药在 10.0~200.0 μg/L 质量浓度范围内线性良好, 线性相关系数(r^2)在 0.9917~0.9997 之间, 见表 2。在基于精确质量数定量的高分辨质谱分析中, 由于提取的色谱图基线噪音极低, 因此采用信噪比方法无法定义定量限(limits of quantitation, LOQ)^[20]。本研究以标准曲线最低浓度点作为定量限, 62 种农药及代谢物的定量限均为 0.01 mg/kg, 满足 GB 23200 系列标准的要求, 可见静电场轨道阱高分辨质谱仪检测平台和标准方法规定的 QuEChERS 样品前处理方法具有良好的适配性。

以基质加标样品(0.02 mg/kg)为精密度考察对象。日内精密度为该溶液连续进样 5 次, 计算各农药的质量浓度平均值及相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 日内 RSD 为 2.77%~6.98%。日间精密度为该溶液每天测定一次, 连续测定 5 d, 计算各浓度的质量浓度平均值及 RSD, 日间 RSD 为 4.82%~10.8%。仪器精密度良好。

表 1 内标及农药化合物的保留时间、质谱参数及筛查限

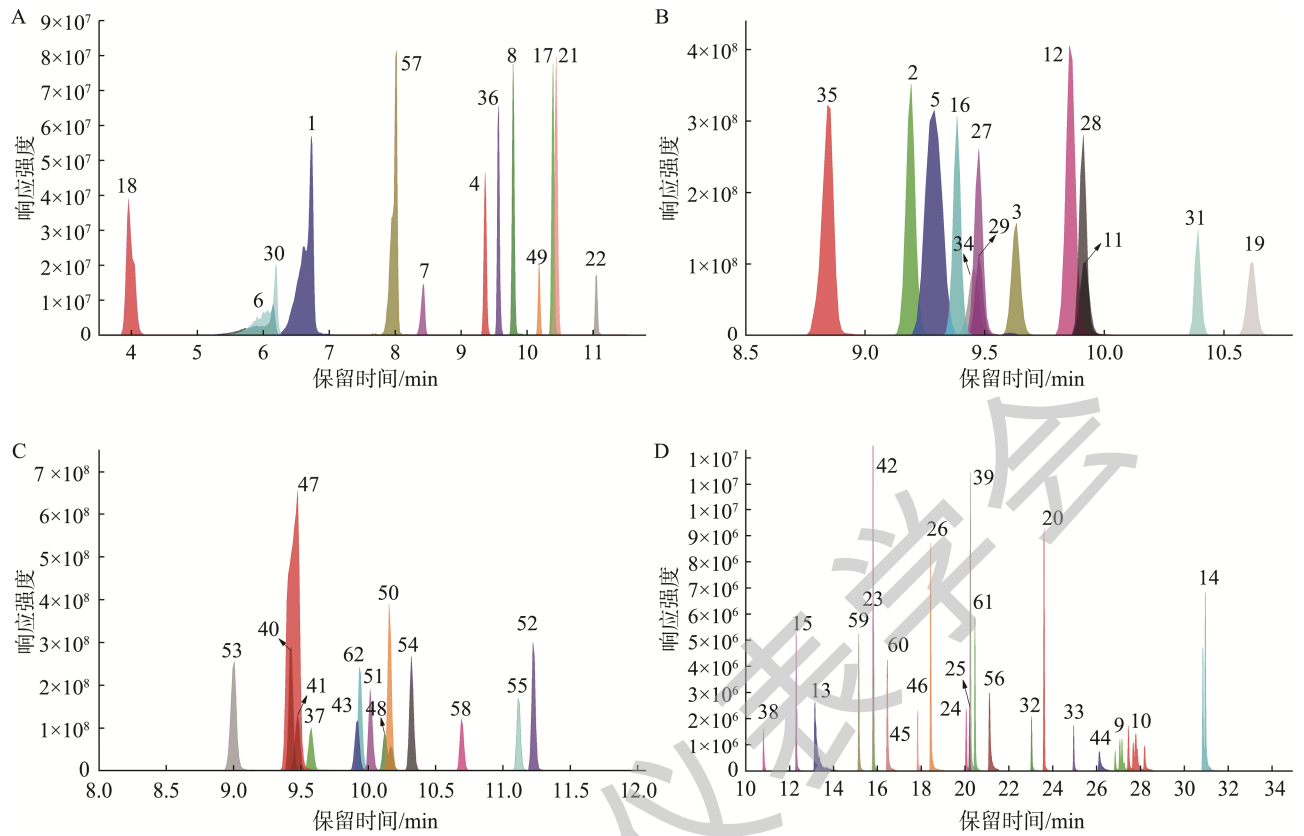
Table 1 Retention times, mass spectrum parameters and screening detection limits of internal standard and pesticide compounds

序号	化合物	CAS 号	分子式	仪器方法	保留时间 /min	定量离子 (<i>m/z</i>)	定性离子 (<i>m/z</i>)	SDL/(mg/kg)
1	啉虫脒	135410-20-7	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	UPLC-Q/Orbitrap MS	6.71	223.0745	126.0105, 98.9996, 90.03383	0.005
2	噻菌酯	131860-33-8	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.19	404.1241	372.09788, 329.07949, 344.10297	0.005
3	联苯肼酯	149877-41-8	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.61	301.15467	170.09643, 198.09134, 153.06988	0.005
4	啉酰菌胺	188425-85-6	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.36	343.03994	307.06327, 271.08659, 139.98977	0.005
5	氯虫苯甲酰胺	500008-45-7	C ₁₈ H ₁₄ BrCl ₂ N ₅ O ₂	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.28	481.97807	283.92208, 450.93587, 194.00082	0.010
6	噻虫胺	210880-92-5	C ₆ H ₈ ClN ₃ O ₂ S	UPLC-Q/Orbitrap MS	6.14	250.0159	131.96692, 113.0168, 169.05424	0.005
7	溴虫虱酰胺	736994-63-1	C ₁₉ H ₁₄ BrClN ₆ O ₂	UPLC-Q/Orbitrap MS	8.41	473.01229	283.92148, 177.0085, 130.00526	0.010
8	氟霜唑	120116-88-3	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₄ O ₂ S	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.78	325.05205	108.01138, 217.04013, 156.06601	0.005
9	氟氯氟菊酯 ^a	68359-37-5	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ FNO ₃	GC-Orbitrap MS	26.83, 27.05, 27.15, 27.24, 27.44, 27.66, 27.78, 28.17	206.06006	127.031, 163.00763, 199.05539	0.010
10	氯氟菊酯 ^a	52315-07-8	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	GC-Orbitrap MS		181.06476	127.03108, 163.00768, 165.00476	0.010
11	环丙唑醇	94361-06-5	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.91	292.12112	70.03997, 125.01525	0.005
12	噻菌环胺	121552-61-2	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.85	226.13387	93.0573, 108.08708, 119.06037	0.005
13	灭蝇胺	66215-27-8	C ₆ H ₁₀ N ₆	GC-Orbitrap MS	13.12	151.07271	165.08835, 109.05093, 166.09607	0.010
14	苯醚甲环唑 ^a	119446-68-3	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	GC-Orbitrap MS	30.81, 30.95	323.02359	325.02051, 266.98129, 202.0179	0.010
15	乐果	60-51-5	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	GC-Orbitrap MS	12.31	87.01376	93.01006, 124.98166, 142.99272	0.010
16	烯酰吗啉	110488-70-5	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.38	388.13101	301.0626, 165.05462, 138.99452	0.005
17	烯唑醇	83657-24-3	C ₁₃ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	UPLC-Q/Orbitrap MS	10.38	326.08214	70.03997, 158.97628, 172.95555	0.005
18	呋虫胺	165252-70-0	C ₇ H ₁₄ N ₄ O ₃	UPLC-Q/Orbitrap MS	3.95	203.11387	129.08966, 114.10257, 157.12096	0.005
19	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	137512-74-4	C ₄₉ H ₇₇ NO ₁₃	UPLC-Q/Orbitrap MS	10.61	886.53112	158.11756, 82.06513, 126.09134	0.010
20	乙磷唑	153233-91-1	C ₂₁ H ₂₃ F ₂ NO ₂	GC-Orbitrap MS	23.59	141.01479	204.13841, 187.11186, 300.11935	0.005
21	噁唑菌酮	131807-57-3	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₄	UPLC-Q/Orbitrap MS	10.44	375.13393	238.11006, 331.1441, 93.0573	0.010
22	甲氧菊酯	39515-41-8	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	UPLC-Q/Orbitrap MS	11.03	350.17507	69.06988, 125.09609, 97.10118	0.010
23	倍硫磷	55-38-9	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂	GC-Orbitrap MS	15.79	278.01953	124.98166, 169.01404, 245.03972	0.010
24	倍硫磷亚砷	3761-41-9	C ₁₀ H ₁₅ O ₄ PS ₂	GC-Orbitrap MS	20.05	278.99091	124.98203, 152.98276, 138.99464	0.010
25	倍硫磷砷	3761-42-0	C ₁₀ H ₁₅ O ₅ PS ₂	GC-Orbitrap MS	20.20	310.00931	136.03423, 124.98203, 78.99434	0.010
26	咯菌腈	131341-86-1	C ₁₂ H ₆ F ₂ N ₂ O ₂	GC-Orbitrap MS	18.44	248.03812	154.05187, 127.04118, 182.04668	0.010
27	氟吡菌胺	123572-88-3	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ O ₂	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.47	382.97271	172.95555, 108.98395, 144.96063	0.005
28	氟硅唑	85509-19-9	C ₁₆ H ₁₅ F ₂ N ₃ Si	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.91	316.10761	187.05819, 165.06969	0.005
29	氟唑菌酰胺	907204-31-3	C ₁₈ H ₁₂ F ₅ N ₃ O	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.47	382.09733	342.0849, 314.09018	0.010
30	吡虫啉	105827-78-9	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	UPLC-Q/Orbitrap MS	6.18	256.05958	209.05885, 175.09782, 84.05562	0.005

表 1(续)

序号	化合物	CAS 号	分子式	仪器方法	保留时间 /min	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	SDL/(mg/kg)
31	茚虫威	144171-61-9	C ₂₂ H ₁₇ ClF ₃ N ₃ O ₇	UPLC-Q/Orbitrap MS	10.38	528.07799	218.04259, 203.01912, 190.00542	0.010
32	异菌脲	36734-19-7	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃	GC-Orbitrap MS	23.02	314.00974	244.98805, 316.00635, 246.98517	0.010
33	吡啶萘菌胺	881685-58-1	C ₂₀ H ₂₃ F ₂ N ₃ O	GC-Orbitrap MS	24.93	159.03645	276.11322, 303.11774, 359.18036	0.005
34	双炔酰菌胺	374726-62-2	C ₂₃ H ₂₂ ClNO ₄	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.45	412.13101	356.1048, 328.10988, 125.01525	0.005
35	甲霜灵	57837-19-1	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	UPLC-Q/Orbitrap MS	8.85	280.15433	220.13321, 192.13829, 160.11208	0.010
36	甲氧虫酰胺	161050-58-4	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₃	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.54	369.21727	149.05971, 133.06479, 91.05423	0.005
37	腈菌唑	88671-89-0	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.45	289.12145	151.0309, 70.03997, 125.01525	0.005
38	氧乐果	1113-02-6	C ₅ H ₁₂ NO ₄ PS	GC-Orbitrap MS	10.75	156.00038	140.97696, 110.01272, 78.99434	0.010
39	噁霜灵	77732-09-3	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	GC-Orbitrap MS	20.22	132.08086	105.06996, 163.0992, 120.08102	0.010
40	氟噻唑吡 乙酮	1003318-67-9	C ₂₄ H ₂₂ F ₅ N ₅ O ₂ S	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.42	540.14871	500.13565, 350.11276, 163.04739	0.010
41	多效唑	76738-62-0	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.42	294.13677	70.03997, 125.01525, 87.08044	0.005
42	二甲戊灵	40487-42-1	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	GC-Orbitrap MS	15.78	252.09816	191.06911, 162.07886, 208.07192	0.010
43	啶氧菌酯	117428-22-5	C ₁₈ H ₁₆ F ₃ NO ₄	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.91	368.11042	145.06479, 205.08592, 117.06988	0.005
44	咪鲜胺	67747-09-5	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂	GC-Orbitrap MS	26.12	180.11328	70.02878, 308.00064, 309.99765	0.010
45	腐霉利	32809-16-8	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	GC-Orbitrap MS	16.47	283.01617	285.01318, 96.05698, 67.05425	0.010
46	丙溴磷	41198-08-7	C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₃ PS	GC-Orbitrap MS	17.81	207.90952	205.91188, 96.95084, 338.9617	0.010
47	扑草净	7287-19-6	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.47	242.14339	158.04949, 200.09644, 116.02769	0.010
48	丙环唑 ^a	60207-90-1	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	UPLC-Q/Orbitrap MS	10.11, 10.16	342.07706	158.97628, 204.98176, 186.9712	0.005
49	丙硫菌唑	178928-70-6	C ₁₄ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ OS	UPLC-Q/Orbitrap MS	10.17	344.03856	225.02323, 102.01204, 69.06988	0.005
50	氟唑菌酰 羟胺	1228284-64-7	C ₁₆ H ₁₆ Cl ₃ F ₂ N ₃ O ₂	UPLC-Q/Orbitrap MS	10.15	426.03489	192.9373, 166.06088, 171.05615	0.010
51	吡啶唑菌酯	175013-18-0	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄	UPLC-Q/Orbitrap MS	10.01	388.10586	163.06278, 194.08117, 149.04713	0.005
52	哒螨灵	96489-71-3	C ₁₉ H ₂₅ ClN ₂ OS	UPLC-Q/Orbitrap MS	11.22	365.14489	147.11683, 309.08229, 132.09335	0.005
53	啉霉胺	53112-28-0	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.00	200.11822	107.06037, 82.06513, 183.09167	0.005
54	多杀菌素 A	131929-60-7	C ₄₁ H ₆₅ NO ₁₀	UPLC-Q/Orbitrap MS	10.32	732.46812	142.12264, 98.09643, 97.06479	0.010
55	螺螨酯	148477-71-8	C ₂₁ H ₂₄ Cl ₂ O ₄	UPLC-Q/Orbitrap MS	11.10	411.11244	71.08553, 313.03928, 295.02871	0.005
56	戊唑醇	107534-96-3	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	GC-Orbitrap MS	21.10	125.01531	127.01233, 250.07419, 70.04005	0.010
57	甲基硫菌灵	23564-05-8	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S ₂	UPLC-Q/Orbitrap MS	8.01	343.05292	151.03226, 311.02618	0.005
58	唑虫酰胺	129558-76-5	C ₂₁ H ₂₂ ClN ₃ O ₂	UPLC-Q/Orbitrap MS	10.69	384.14733	197.09609, 145.0527, 117.0214	0.010
59	三唑酮	43121-43-3	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	GC-Orbitrap MS	15.15	208.02696	181.01607, 57.06983, 210.02289	0.010
60	三唑醇	55219-65-3	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₃ O ₂	GC-Orbitrap MS	16.46	112.05062	128.00247, 168.11322, 70.04005	0.010
61	腈菌酯	141517-21-7	C ₂₀ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₄	GC-Orbitrap MS	20.41	116.0495	190.04977, 131.07298, 186.0524	0.010
62	烯效唑	83657-22-1	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	UPLC-Q/Orbitrap MS	9.93	292.12112	70.04078, 125.01525	0.005
内标	环氧七氯 B	1024-57-3	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	GC-Orbitrap MS	16.87	352.84363	350.84662, 354.84061	/

注: ^a 表示该农药是手性农药, 具有多个保留时间, /表示无此项。



注: A~C: UPLC-Q/Orbitrap MS 色谱图; D: GC-Orbitrap MS 色谱图。农药编号同表 1。

图 1 62 种农药(0.1 mg/L)的提取离子色谱图

Fig.1 Extracted chromatograms of the 62 kinds of pesticides (0.1 mg/L)

表 2 农药的线性方程、相关系数、定量限、农药分类、检出值及检出率

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, LOQs, function, detection values and detection rates of pesticides

名称	线性方程	相关系数(r^2)	LOQs/(mg/kg)	农药分类	残留水平/(mg/kg)	平均残留浓度/(mg/kg)	P_{90} /(mg/kg)	检出率/%
啶虫脒	$Y=3456000X+20250000$	0.9971	0.01	杀虫剂	0.01~1.85	0.17	0.29	30.0
嘧菌酯	$Y=8596000X+40530000$	0.9984	0.01	杀菌剂	0.01~0.41	0.05	0.11	13.0
联苯肼酯	$Y=6263450X+392600$	0.9938	0.01	杀螨剂	0.01~0.02	0.02	/	1.0
啶酰菌胺	$Y=1215000X+3222010$	0.9991	0.01	杀菌剂	0.01~5.32	0.50	1.37	19.5
氯虫苯甲酰胺	$Y=1172000X+6719000$	0.9968	0.01	杀虫剂	0.01~0.33	0.10	/	3.0
噻虫胺	$Y=3095000X+3118000$	0.9991	0.01	杀虫剂	0.01~1.75	0.10	0.16	27.0
溴氰虫酰胺	$Y=1135400X+1347000$	0.9970	0.01	杀虫剂	0.01~0.28	0.08	/	3.5
氟霜唑	$Y=4677000X+798600$	0.9974	0.01	杀菌剂	0.01~3.13	0.96	2.72	10.5
氟氯氰菊酯	$Y=5045000X-472500$	0.9979	0.01	杀虫剂	0.05	0.05	/	0.5
氯氰菊酯	$Y=75910000X-423600$	0.9974	0.01	杀虫剂	0.01~1.35	0.17	0.24	8.0
环丙唑醇	$Y=5398000X+173700$	0.9971	0.01	杀菌剂	0.01~0.17	0.09	/	1.0
嘧菌环胺	$Y=6686000X+2141000$	0.9978	0.01	杀菌剂	0.01~0.02	0.01	/	3.0
灭蝇胺	$Y=1514000X+726100$	0.9957	0.01	杀虫剂	0.01~9.27	0.78	2.09	49.5
苯醚甲环唑	$Y=7033000X-584100$	0.9988	0.01	杀菌剂	0.01~3.78	0.29	0.61	42.0
乐果	$Y=3102000X-17500$	0.9984	0.01	杀虫剂	0.03	0.03	/	1.0
烯酰吗啉	$Y=53712000X+2493000$	0.9965	0.01	杀菌剂	0.01~5.41	0.66	1.94	61.0
烯唑醇	$Y=29152000X-2037000$	0.9917	0.01	杀菌剂	0.01~0.09	0.03	0.06	11.0
吡虫啉	$Y=808000X-2881000$	0.9984	0.01	杀虫剂	0.01~0.03	0.02	0.02	5.0

表 2(续)

名称	线性方程	相关系数(r^2)	LOQs/(mg/kg)	农药分类	残留水平/(mg/kg)	平均残留浓度/(mg/kg)	P_{90} /(mg/kg)	检出率/%
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	$Y=978400X-1735000$	0.9997	0.01	杀虫剂	0.01~0.21	0.08	/	3.5
乙螨唑	$Y=47580000X-364500$	0.9983	0.01	杀螨剂	0.01~0.16	0.04	0.08	5.5
噁唑菌酮	$Y=468200X+483800$	0.9992	0.01	杀菌剂	0.14~0.52	0.37	/	1.5
甲氧菊酯	$Y=371600X+183700$	0.9989	0.01	杀虫剂	0.09	0.09	/	0.5
倍硫磷	$Y=114400000X-1112000$	0.9979	0.01	杀虫剂	0.03	0.03	/	0.5
倍硫磷亚砷	$Y=92480000X-459400$	0.9992	0.01	杀虫剂	0.02~4.20	1.07	/	2.0
倍硫磷砷	$Y=17260000X-863600$	0.9929	0.01	杀虫剂	0.02~1.35	0.68	/	1.0
咯菌腈	$Y=422100X+255100$	0.9919	0.01	杀菌剂	0.06~0.13	0.09	/	1.0
氟吡菌胺	$Y=1898000X+16540000$	0.9997	0.01	杀菌剂	0.01~1.07	0.18	0.51	26.0
氟硅唑	$Y=2917000X+408900$	0.9930	0.01	杀菌剂	0.01~0.76	0.22	0.55	20.5
氟唑菌酰胺	$Y=7066000X+142900$	0.9919	0.01	杀菌剂	0.01~0.03	0.02	/	2.0
吡虫啉	$Y=1265000X-566000$	0.9990	0.01	杀虫剂	0.01~0.49	0.09	0.22	13.5
茚虫威	$Y=4375000X+129860$	0.9965	0.01	杀虫剂	0.01~0.12	0.04	0.07	6.5
异菌脲	$Y=27930000X-236100$	0.9972	0.01	杀菌剂	0.08~15.26	2.11	5.16	18.5
吡唑萘菌胺	$Y=3358000X-1551200$	0.9993	0.01	杀菌剂	0.18~0.23	0.20	/	2.0
双炔酰菌胺	$Y=46835000X+2888000$	0.9958	0.01	杀菌剂	0.01~1.00	0.26	0.78	10.0
甲霜灵	$Y=6420000X+7557000$	0.9997	0.01	杀菌剂	0.01~0.37	0.09	0.32	6.5
甲氧虫酰肼	$Y=4873500X+355280$	0.9927	0.01	杀虫剂	0.01~1.46	0.30	0.61	7.5
腈菌唑	$Y=4558000X+1321000$	0.9976	0.01	杀菌剂	0.10~0.30	0.15	/	2.0
氧乐果	$Y=27530000X-945500$	0.9997	0.01	杀虫剂	0.34	0.34	/	0.5
噁霜灵	$Y=149700000X-729100$	0.9990	0.01	杀菌剂	0.01~0.74	0.11	0.24	9.0
氟噁唑吡乙酮	$Y=31402000X+693400$	0.9946	0.01	杀菌剂	0.01~0.27	0.11	0.22	11.5
多效唑	$Y=2699000X-63720000$	0.9971	0.01	植物生长调节剂	0.02~0.13	0.06	/	3.5
二甲戊灵	$Y=64120000X-493000$	0.9986	0.01	除草剂	0.01~0.05	0.02	0.03	8.0
啶氧菌酯	$Y=5218000X+2235000$	0.9996	0.01	杀菌剂	0.03~0.04	0.03	/	1.0
咪鲜胺	$Y=23970000X-424100$	0.9926	0.01	杀菌剂	0.01~0.77	0.16	0.48	10.0
腐霉利	$Y=66070000X-330800$	0.9993	0.01	杀菌剂	0.01~2.56	0.38	1.67	22.0
丙溴磷	$Y=27320000X-388700$	0.9949	0.01	杀虫剂	0.06	0.06	/	0.5
扑草净	$Y=1693000X-353000$	0.9958	0.01	除草剂	0.01~4.50	0.20	0.33	26.5
丙环唑	$Y=1789000X+2045100$	0.9974	0.01	杀菌剂	0.01~2.75	0.55	1.62	44.5
丙硫菌唑	$Y=1461000X+4354000$	0.9961	0.01	杀菌剂	0.08	0.08	/	0.5
氟唑菌酰胺	$Y=2234000X-1037000$	0.9974	0.01	杀菌剂	0.01~0.23	0.05	0.11	8.0
吡唑醚菌酯	$Y=4547000X+742500$	0.9977	0.01	杀菌剂	0.01~3.29	0.26	0.39	48.0
哒螨灵	$Y=3396000X+1512000$	0.9925	0.01	杀螨剂	0.02~0.46	0.12	0.23	5.0
啶菌脲	$Y=4329000X+6255000$	0.9956	0.01	杀菌剂	0.01~0.18	0.04	0.11	15.0
多杀菌素 A	$Y=1276000X-814500$	0.9918	0.01	杀虫剂	0.01~0.08	0.04	/	3.5
螺螨酯	$Y=2739000X+308100$	0.9983	0.01	杀螨剂	0.03~0.42	0.17	/	2.0
戊唑醇	$Y=68050000X-643200$	0.9980	0.01	杀菌剂	0.01~9.05	0.46	0.90	30.5
甲基硫菌灵	$Y=5324000X+2893500$	0.9946	0.01	杀菌剂	0.01~0.31	0.12	0.22	7.5
唑虫酰胺	$Y=7867300X+380700$	0.9965	0.01	杀虫剂	0.01~1.29	0.38	0.92	10.0
三唑酮	$Y=76000000X-2966000$	0.9934	0.01	杀菌剂	0.01~1.87	0.56	/	2.0
三唑醇	$Y=73410000X-626600$	0.9990	0.01	杀菌剂	0.02~1.42	0.33	/	3.0
肟菌酯	$Y=69120000X-382800$	0.9988	0.01	杀菌剂	0.01~0.12	0.05	/	2.5
烯效唑	$Y=896800X+188400$	0.9928	0.01	植物生长调节剂	0.09~0.20	0.15	/	1.0

注: /表示该农药检出批次较少, 不便于计算 P_{90} 值。

2.3 检出率与多残留分析

本研究中 4 种蔬菜共检出 62 种农药, 包括杀菌剂 33 种、杀虫剂 21 种、除草剂 2 种、杀螨剂 4 种、植物生长调节剂 2 种, 残留水平及检出率见表 3。用于防治霜霉病、白粉病、灰霉病等病害的杀菌剂检出率较高, 如烯酰吗啉、吡唑醚菌酯、丙环唑, 检出率分别为 61.0%、48.0%、44.5%, 残留水平分别为 0.01~5.41、0.01~3.29、0.01~2.75 mg/kg。

检出率最高的杀虫剂是灭蝇胺, 其主要用于杀灭双翅目昆虫幼虫和蛹, 共检出 99 批次, 检出率为 49.5% (99/200), 残留水平为 0.01~9.27 mg/kg, P_{90} 值为 2.09 mg/kg, 表明 90% 的检出值小于 2.09 mg/kg。本研究检出的灭蝇胺主要集中在豇豆这一类蔬菜, 灭蝇胺在豇豆中的检出率达到 62.0% (31/50), 检出值为 0.021~2.83 mg/kg。2022 年上半年杭州地区食用农产品监督抽检情况分析也发现灭蝇胺的检出主要集中在豇豆这一类蔬菜中, 检出值为 0.7~3.1 mg/kg^[21]。而重庆市 2018—2021 年豇豆质量安全状况调查工作中发现灭蝇胺的检出率和检出值均较低, 分别为 2.36%、0.014~0.94 mg/kg^[22], 这与本研究和杭州地区豇豆中灭蝇胺的检出情况有一定区别, 可能与不同地区农药使用习惯和监管力度有关。

4 种蔬菜的农药残留种类分别为豇豆 51 种、油麦菜 44 种、芹菜 31 种、韭菜 28 种, 检出的农药主要为杀菌剂和杀虫剂, 见表 3。本研究高检出率的农药项目与文献报道具有一定的相似性。陆仲斐^[23]于 2017—2021 年共抽检上海市郊 5779 批次叶菜类蔬菜的 58 种农药, 检出 28 种残留农药, 检出率较高的农药有烯酰吗啉、啶虫脒、哒螨灵、腐霉利等。黄玲娟等^[24]于 2020—2021 年上海市金山区地产农产品质量安全监测工作中蔬菜共检出 38 种残留农药, 检出的杀菌剂多于杀虫剂, 主要检出的农药是啶虫脒、烯酰吗啉、哒螨灵、腐霉利。本研究中检出的农药残留数量略高于文献报道的上海地区蔬菜中农药残留检出数量, 这可能与农药残留检测方法的覆盖范围有关。

200 批次蔬菜中均存在农药多残留情况, 其中检出 5~10 种农药残留的样品最多, 达 63 批次。各蔬菜的农药多残留占比分别为油麦菜 96.0% (48/50)、豇豆 64.0% (32/50)、韭菜 44.0% (22/50)、芹菜 44.0% (22/50)。油麦菜

农药多残留比较突出, 有 37 批次农药残留种类大于 10 种, 占总批次数 的 74.0% (37/50), 见表 4。可见上海市流通环节的蔬菜可能存在复合用药情况, 导致农药多残留情况比较普遍, 虽然大部分农药残留检出值未超过国家标准限量值, 但由农药多残留导致的联合毒性效应还不明确, 还需结合非靶向筛查结果、农药毒性、居民膳食摄入量对上海市蔬菜农药残留风险进行综合评判^[25-27]。

2.4 国内外标准限量值比较

按照 GB 2763—2021 进行判定, 本次筛查的 200 批次样品中共检出不合格样品 28 批次, 总体不合格率为 14.0% (28/200)。其中不合格率最高的为豇豆, 共检出不合格样品 22 批次, 不合格率为 44.0% (22/50); 油麦菜检出 3 批次不合格, 不合格率为 6.0% (3/50); 芹菜有 3 批次不合格, 不合格率为 6.0% (3/50); 韭菜未检出不合格样品, 见表 5。

豇豆的主要不合格项是灭蝇胺和噻虫胺, 不合格率分别为 24.0% (12/50)、18.0% (9/50), 不合格检出值分别为 0.53~2.83 mg/kg 和 0.02~0.14 mg/kg。该结果与杭州市 2022 年上半年豇豆的不合格情况类似, 后者豇豆的不合格率高达 27.4% (40/146), 灭蝇胺、倍硫磷、乙酰甲胺磷、噻虫胺是主要的不合格项。灭蝇胺和噻虫胺内吸性强, 均具有触杀和胃毒作用, 作用时间长但作用速度较慢, 需要严格按照标签说明书的使用剂量和使用间隔用药, 严防农药残留超标。

韭菜中检出的农药残留主要是烯酰吗啉、噻虫胺、异菌脲、吡唑醚菌酯、腐霉利等, 检出值均低于国家标准限量值。需要注意的是 GB 2763.1—2022 调整了腐霉利在韭菜中的最大残留限量值, 由 0.2 mg/kg 增加至 5.0 mg/kg, 该限量值于 2023 年 5 月 11 日实施。本研究中腐霉利在韭菜中的检出值为 0.01~1.09 mg/kg, 满足限量值要求。

在我国的安全限量标准中, 本研究涉及的不合格农药所对应的农药残留最大限量值均严于或与其他国家、地区、组织的限量值基本一致^[28-30]。以不合格批次最多的噻虫胺和灭蝇胺为例, 我国对豇豆中噻虫胺的限量值为 0.01 mg/kg, 与日本、中国香港的限量值一致, 严于国际食品法典委员会的限量值; 我国对豇豆中灭蝇胺的限量值为 0.5 mg/kg, 严于日本的 3.0 mg/kg, 而中国香港和国际食品法典委员会还未规定豇豆中灭蝇胺的最大残留限量值, 见表 6。

表 3 4 种蔬菜中各类农药的检出情况

Table 3 Statistical results of detected pesticides in 4 kinds of vegetables

样品种类	杀菌剂	杀虫剂	除草剂	杀螨剂	植物生长调节剂	合计
豇豆	29	18	0	3	1	51
油麦菜	25	12	1	4	2	44
芹菜	21	9	0	1	0	31
韭菜	19	6	2	0	1	28

表 4 农药多残留统计
Table 4 Number of sample in each range of pesticide residues

样品种类	各残留农药种类数(n)区间的样品批次数					合计/批
	$n \leq 2$	$2 < n \leq 5$	$5 < n \leq 10$	$10 < n \leq 15$	$n > 15$	
油麦菜	1	1	11	23	14	50
豇豆	3	15	18	10	4	50
韭菜	9	19	19	3	0	50
芹菜	11	17	15	6	1	50
总计	24	52	63	42	19	200

表 5 不合格率及不合格批次数
Table 5 Unqualified rate and unqualified batch times

样品种类	不合格率/%	不合格项
豇豆	44.0 (22/50)	灭蝇胺(12 批次)、噻虫胺(9 批次)、氧乐果(1 批次)、啶虫脒(1 批次)、乐果(1 批次)、倍硫磷(1 批次)
芹菜	6.0 (3/50)	噻虫胺(2 批次)、腈菌唑(1 批次)
油麦菜	6.0 (3/50)	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐(3 批次)

表 6 不合格农药的国内外限量值
Table 6 Maximum residue limit of unqualified pesticides

样品种类	不合格项	GB 2763 限量/(mg/kg)	中国香港限量/(mg/kg)	日本限量/(mg/kg)	国际食品法典委员会限量/(mg/kg)
豇豆	噻虫胺	0.01	0.01	0.01(一律标准)	0.2
	灭蝇胺	0.5	/	3.0	/
	氧乐果	0.02	/	0.01(一律标准)	/
	乐果	0.01	1.0	0.01(一律标准)	/
	啶虫脒	0.4	/	2.0	0.3
芹菜	倍硫磷	0.5	0.05	/	/
	噻虫胺	0.04	0.04	10.0	0.04
油麦菜	腈菌唑	2	/	0.01(一律标准)	0.2
	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	0.05	/	0.5	0.7

注: /表示未规定限量值。

3 结论

本研究应用静电场轨道阱高分辨质谱筛查上海市流通环节蔬菜的农药残留, SDL 为 0.005~0.010 mg/kg。200 批次样品共检出 62 种农药, 不合格样品 28 批次, 不合格率为 14.0%。豇豆的不合格情况比较突出, 主要的不合格项是灭蝇胺和噻虫胺。高分辨质谱筛查方法和标准方法规定的 QuEChERS 样品前处理方法具有良好的适配性, 定性定量结果准确, 充分反映了本研究中蔬菜样品的农药多残留情况。农药残留监管的迫切需求势必推动非靶向筛查方法应用及其标准化进程, 有利于明确农药多残留情况, 可支撑农药多残留的人体膳食摄入风险评估及部分农药最大残留限量值的制定工作。

参考文献

- [1] 方晓舟. 居民收入继续稳步增长居民消费支出持续恢复[Z]. 2020. FANG XZ. Personal income continued to grow steadily and consumer spending continued to recover [Z]. 2020.
- [2] 李炳梅, 蒋丰霞. 大棚蔬菜种植技术与智慧农业发展趋势[J]. 农业工程技术, 2023, 43(5): 24-25. LI BM, JIANG FX. Greenhouse vegetable planting technology and the development trend of smart agriculture [J]. Appl Eng Technol, 2023, 43(5):

- 24-25.
- [3] 陈淑君, 赵凤, 姚慧敏, 等. 人工光植物工厂水培生菜高效生产关键技术[J]. 中国果菜, 2023, 43(1): 80-84. CHEN SJ, ZHAO F, YAO HM, *et al.* High efficiency cultivation technology of hydroponic lettuce in artificial light plant factory [J]. China Fruit Veg, 2023, 43(1): 80-84.
- [4] 杨慧, 曾坤宏, 陈岩, 等. 我国常见水生蔬菜中主要污染物风险分析[J]. 农产品质量与安全, 2023, (4): 81-87. YANG H, ZENG KH, CHEN Y, *et al.* Risk analysis of main pollutants in common aquatic vegetables in China [J]. Qual Saf Agro-Prod, 2023, (4): 81-87.
- [5] 李苗, 金萍, 代菲, 等. 苏州市蔬菜水果中新烟碱类农药残留监测[J]. 食品工业, 2023, 44(7): 301-303. LI M, JIN P, DAI F, *et al.* Monitoring of neonicotinoid pesticide residues in vegetables and fruits in Suzhou [J]. Food Ind, 2023, 44(7): 301-303.
- [6] 蒋蔓, 刘雅婧, 王炎炎. 淮安市 2016—2020 年市售蔬菜水果中农药残留监测与风险评估[J]. 江苏预防医学, 2022, 33(6): 723-726. JIANG M, LIU YJ, WANG YY. Monitoring and risk assessment of pesticide residues in vegetables and fruits in Huai'an from 2016 to 2020 [J]. Jiangsu J Prev Med, 2022, 33(6): 723-726.
- [7] 姜松强, 朱慧丽, 陈彦哲. 2016 年—2020 年郑州市市售蔬菜中农药残留监测结果分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(4): 499-503. JIANG SQ, ZHU HL, CHEN YZ. Analysis of monitoring results of pesticide residues in vegetables sold in Zhengzhou City from 2016 to 2020 [J]. Chin J Health Lab Technol, 2022, 32(4): 499-503.
- [8] 操江飞, 谢春生, 李志安, 等. 碳气凝胶分散固相萃取-气相色谱法检测蔬果中有机磷农药残留[J]. 食品科学, 2023, 44(20): 387-392. CAO JF, XIE CS, LI ZAN, *et al.* Determination of organophosphorus

- pesticide residues in vegetables based on carbon aerogel dispersive solid phase extraction-gas chromatography [J]. *Food Sci*, 2023, 44(20): 387-392.
- [9] 苏雅航, 车颖欣, 唐俊妮, 等. 改进 QuEChERS 技术结合气相色谱-质谱法检测蔬菜中 6 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(6): 173-180.
- SU YH, CHE YX, TANG JN, *et al.* Determination of 6 kinds of pesticide residues in vegetables by improved QuEChERS technology combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(6): 173-180.
- [10] 王霞, 张维谊, 王敏, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中 10 种新烟碱类农药残留[J]. *分析试验室*, 2023, 42(7): 897-902.
- WANG X, ZHANG WY, WANG M, *et al.* Simultaneous determination of 10 kinds of neonicotinoid pesticide residues in vegetables by dispersive solid phase extraction-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2023, 42(7): 897-902.
- [11] YANG HY, LI B, WEI J, *et al.* Ultra-high performance liquid chromatography and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry for the analysis of 32 pyrethroid pesticides in fruits and vegetables: A comparative study [J]. *Food Chem*, 2023, 412: 135578.
- [12] MA LL, CAO LH, FENG YC, *et al.* Automatic multi-plug filtration cleanup tip-filtration with ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry detection for 22 pesticide residues in typical vegetables [J]. *J Chromatogr Sci*, 2023, 61(6): 559-568.
- [13] MA JM, FAN SF, YANG LQ, *et al.* Rapid screening of 420 pesticide residues in fruits and vegetables using ultra high performance liquid chromatography combined with quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. *Food Sci Hum Wellness*, 2023, 12(4): 1064-1070.
- [14] TONG KX, XIE YJ, HUANG SQ, *et al.* QuEChERS method combined with gas- and liquid-chromatography high resolution mass spectrometry to screen and confirm 237 pesticides and metabolites in cottonseed hull [J]. *Separations*, 2022, 9(4): 91.
- [15] 张申平, 周静, 杜茹芸, 等. 高分辨质谱在食品农药残留检测中的研究进展[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(4): 502-509.
- ZAHNG SP, ZHOU J, DU RY, *et al.* Research progress on detection of pesticide residues in food by high-resolution mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2023, 42(4): 502-509.
- [16] 宁霄, 张景然, 金绍明, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱分析牛乳及婴幼儿配方乳粉中 500 种农药残留[J]. *食品科学*, 2023, 44(18): 339-346.
- NING X, ZHANG JR, JIN SM, *et al.* Analysis of 500 pesticide residues in milk and infant formula by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2023, 44(18): 339-346.
- [17] 张朋杰, 张宪臣, 李云松, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速测定禽畜肉中 157 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(16): 5391-5400.
- ZHANG PJ, ZHANG XC, LI YS, *et al.* Rapid determination of 157 kinds of pesticide residues in livestock and poultry meat by QuEChERS combined with ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(16): 5391-5400.
- [18] MENG ZJ, LI Q, CONG JH, *et al.* Rapid screening of 350 pesticide residues in vegetable and fruit juices by multi-plug filtration cleanup method combined with gas chromatography-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Foods*, 2021, 10(7): 1651.
- [19] SANTE 11312/2021: Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed [J]. EURL, <https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl/article.asp?CntID=727>
- [20] 容裕荣, 张宪臣, 邓晓莹, 等. 分散液液微萃取/超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱质谱法快速筛查化妆品中 139 种药物残留[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(3): 264-274.
- RONG YT, ZHANG XC, DENG XY, *et al.* Rapid screening of 139 kinds of drug residues in lotion by dispersive liquid-liquid microextraction/ultra performance liquid chromatography-quadrupole/exactive orbitrap mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2023, 42(3): 264-274.
- [21] 戚亭, 倪伟红, 任昉涛, 等. 2022 年上半年杭州地区食用农产品监督抽检情况分析[J]. *浙江农业科学*, 2023, 64(10): 2487-2491.
- QI T, NI WH, REN YT, *et al.* Analysis of supervision and sampling of edible agricultural products in Hangzhou in the first half of 2022 [J]. *J Zhejiang Agric Sci*, 2023, 64(10): 2487-2491.
- [22] 龚久平, 杨晓霞, 余鸿燕, 等. 重庆市 2018—2021 年豇豆质量安全状况调查分析[J]. *南方农业*, 2022, 16(13): 144-148.
- GONG JP, YANG XX, YU HY, *et al.* Investigation and analysis on quality and safety of cowpea in Chongqing from 2018 to 2021 [J]. *South China Agric*, 2022, 16(13): 144-148.
- [23] 陆仲斐. 2017 年-2021 年上海市叶菜类蔬菜中农药残留检测与分析[J]. *上海农业科技*, 2022, (3): 27-30.
- LU ZF. Detection and analysis of pesticide residues in leafy vegetables in Shanghai from 2017 to 2021 [J]. *Shanghai Agric Sci Technol*, 2022, (3): 27-30.
- [24] 黄玲娟, 赵哲, 夏佳. 2020—2021 年金山区地产农产品质量安全监测评价分析[J]. *上海农业科技*, 2022, (4): 31-32, 69.
- HUANG LJ, ZHAO Z, XIA J. Analysis of quality and safety monitoring and evaluation of real estate agricultural products in Jinshan district from 2020 to 2021 [J]. *Shanghai Agric Sci Technol*, 2022, (4): 31-32, 69.
- [25] HAN MK, MA AJ, DONG Z, *et al.* Organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in serum of Beijing population: Exposure and health risk assessment [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 860: 160358.
- [26] TEKLU BM, YAKAN SD, BRINK PJVD. The use of a simple model for the regulatory environmental risk assessment of pesticides in Ethiopia [J]. *Chemosphere*, 2023, 316: 137794.
- [27] JIANG Y, ZHUANG MQ, XIAO PR, *et al.* Pesticide residues and dietary risk assessment in radishes in Shandong [J]. *J Food Sci*, 2022, 87(10): 4751-4760.
- [28] 周鹏, 康小斐, 蒋雄武, 等. 豇豆、韭菜和芹菜农药残留限量标准对比研究[J]. *农产品质量与安全*, 2022, (5): 83-88.
- ZHOU P, KANG XF, JIANG XW, *et al.* Comparative study on pesticide residue limit standard of cowpea, leek and celery [J]. *Qual Saf Agro-Prod*, 2022, (5): 83-88.
- [29] 徐明飞, 姜娟萍, 孙彩霞, 等. 蔬菜、食用菌及其制品中的致病细菌和重金属限量标准探讨[J]. *农产品质量与安全*, 2023, (3): 107-112.
- XU MF, JIANG JP, SUN CX, *et al.* Study on the limits of pathogenic bacteria and heavy metals in vegetables, edible fungi and their products [J]. *Qual Saf Agro-Prod*, 2023, (3): 107-112.
- [30] 世界其他各国组织和地区-食品中农药最大残留限量[EB/OL]. 农药名网. [2023-09-14]. <http://nyfzx.com/showHelp.aspx?id=85> [2023-12-25].
- Rest of other organizations and territories-maximum residue limits for pesticides in food [EB/OL]. Pesticide Network, [2023-09-14]. <http://nyfzx.com/showHelp.aspx?id=85> [2023-12-25].

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介

徐红斌, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检验。

E-mail: xuhb@sqi.org.cn



张申平, 博士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: zhangsp1@sqi.org.cn