

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.01.040

# 果蔬中吡虫啉和高效氯氟氰菊酯的残留 及检测技术研究进展

Research progress on residues and detection technology of imidacloprid  
and  $\lambda$ -cyhalothrin in fruits and vegetables

龚方圆<sup>1,2</sup> 王成秋<sup>1,2,3,4</sup> 焦必宁<sup>1,2,3,4</sup>

GONG Fang-yuan<sup>1,2</sup> WANG Cheng-qiu<sup>1,2,3,4</sup> JIAO Bi-ning<sup>1,2,3,4</sup>

张耀海<sup>1,2,3,4</sup> 安姣<sup>1,2</sup> 康霞丽<sup>1,2</sup>

ZHANG Yao-hai<sup>1,2,3,4</sup> AA Jiao<sup>1,2</sup> KANG Xia-li<sup>1,2</sup>

(1. 中国农业科学院柑桔研究所, 重庆 400712; 2. 西南大学柑桔研究所, 重庆 400712; 3. 农业农村部柑桔产品质量安全风险实验室, 重庆 400712; 4. 国家柑桔工程技术研究中心, 重庆 400712)

(1. Citrus Research Institute, Academy of Agricultural Sciences, Chongqing 400712, China; 2. Citrus Research Institute, Southwest University, Chongqing 400712, China; 3. Laboratory of Risk Assessment for Citrus Quality and Safety, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Chongqing 400712, China; 4. National Center for Citrus Engineering, Chongqing 400712, China)

**摘要:** 文章以吡虫啉与高效氯氟氰菊酯为代表, 对其在果蔬中的残留现状及检测技术进行了综述, 着重介绍了 QuEChERS-色质联用技术的实际应用研究进展。

**关键词:** 吡虫啉; 高效氯氟氰菊酯; 残留; 检测技术; QuEChERS-色质联用技术

**Abstract:** Neonicotine-pyrethroid mixed pesticides are a new type of compound insecticides which have higher activities, broader insecticidal spectrum and longer duration compared with the single-does of  $\lambda$ -cyhalothrin and imidacloprid. They can effectively reduce pesticide residues in agricultural products and lower the harm to human health. Residue analysis methods of neonicotine and pyrethroid pesticides on fruits and vegetables have been studied, but because of the difference of physical and chemical properties of the two pesticides, the detection methods are different. Therefore, it is necessary to establish a rapid screening method

for residues of nicotine-pyrethroid pesticides. In this study, imidacloprid and  $\lambda$ -cyhalothrin were taken as representatives to study residues and detection technology of neonicotine-pyrethroid mixed pesticides in fruits and vegetables. Moreover, the application of imidacloprid and  $\lambda$ -cyhalothrin by using QuEChERS-GC/LC-MS was emphasized.

**Keywords:** imidacloprid;  $\lambda$ -cyhalothrin; residue; detection technology; QuEChERS-GC/LC-MS

当前果蔬种植中存在农药施用不合理的问题, 部分种植地生态环境遭到严重破坏, 病虫害发生较为严重, 并呈逐年上升趋势<sup>[1]</sup>。种植户为防止病虫害进一步蔓延扩大, 往往会加大农药施用剂量和次数, 这无疑会加剧农药抗性风险, 并致使农残量剧增、加大对人体健康的潜在风险。烟碱类和菊酯类农药是优良的杀虫剂, 在防治同翅目等小型昆虫方面占有重要地位。研究<sup>[2]</sup>表明, 两类农药复配后使用具有增效作用, 具有更高的活性和更广的杀虫谱, 并能较好地延缓抗性的发生, 同时可有效减少农药使用以降低农残超标的风险。

吡虫啉(Imidacloprid)是全球用量最大的烟碱类杀虫剂, 主要作用于昆虫烟酸乙酰胆碱酶受体, 广泛应用于防治蚜虫、橘小实蝇、潜叶蛾等害虫; 高效氯氟氰菊酯( $\lambda$ -cyhalothrin)是菊酯类杀虫剂的典型代表, 主要表现为抑制昆虫神经轴突部位的传导, 对潜叶蛾、木虱、象甲等害虫

**基金项目:** 2018 年柑橘及热带作物产品质量安全风险专项(编号: GJFP2018004); 国家现代农业(柑橘)产业技术体系质量安全与营养品质评价(编号: CARS-26); 奉节脐橙减药减肥增效技术集成与示范应用(编号: cstc2017shms-kjfp80001)

**作者简介:** 龚方圆, 女, 西南大学在读硕士研究生。

**通信作者:** 王成秋(1966—), 男, 西南大学副研究员, 硕士。

E-mail: wangchengqiu@cric.cn

焦必宁(1964—), 男, 西南大学研究员, 本科。

E-mail: jiaobining@cric.cn

收稿日期: 2018-10-20

有较好防效,对害虫也有一定抑制作用。两种药剂性质不同<sup>[3-4]</sup>,残留降解规律及检测方法存在差异。GB 2763—2016《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定了适用于蔬菜、水果中吡虫啉和高效氯氟氰菊酯残留量的测定方法。此外,夏晓明等<sup>[5]</sup>及赵秀玲<sup>[6]</sup>研究了吡虫啉残留分析方法,详细介绍了当前适用于吡虫啉的各种前处理技术以及检测方法,而高效氯氟氰菊酯在某种作物中的残留分析方法报道较多,但暂无系统的综述介绍。QuEChERS-色质联用技术作为一种高效检测食品中农药多残留的方法,成为国内外广泛研究的热点,目前也是检测吡虫啉与高效氯氟氰菊酯最常用的方式。

## 1 果蔬中吡虫啉和高效氯氟氰菊酯的残留现状

据有关文献<sup>[7]</sup>报道,对美国波士顿果蔬等进行检测时,发现吡虫啉检出率最高,果蔬中的检出率分别为 82% 和 58%,其中蛇果和青椒检出值最高,存在超标。苏里南科默韦讷蔬菜中农残的检测数据<sup>[8]</sup>表明,茄子、豇豆等均检出吡虫啉,检出值均高于欧盟最大残留限值相关规定。印度勒克瑙果蔬及谷物的农残检测<sup>[9]</sup>表明,吡虫啉检出率为 22%~33%,其中 2.0%~5.7% 的样品残留高于最大残留限值,检出值较高的包括卷心菜、葡萄等。阿尔及利亚国内生产和进口果蔬中的农残监测<sup>[10]</sup>显示,39.4% 的样品检出高效氯氟氰菊酯,其中 6.3% 的样品检出值超过最大残留限值。塞内加尔达喀尔尼亚斯地区蔬菜中农残状况的调查<sup>[11]</sup>显示, $\lambda$ -氯氟氰菊酯是检出频率最高的农药之一,每种样品中至少 35% 的样品有检出,其中卷心菜和莴苣中 $\lambda$ -氯氟氰菊酯残留状况尤为突出。对印度勒克瑙果蔬样品的农药监测<sup>[12]</sup>中发现, $\lambda$ -氯氟氰菊酯检出较为普遍,其中西红柿、辣椒和葡萄残留量超过 PFA-MRL 和 CODEX-MRL 相关规定。加纳阿拉克市售蔬菜中农残的监测报告<sup>[13]</sup>显示,3.6% 的样品中高效氯氟氰菊酯存在超标,其中生菜、青椒、豆角等严重超标。

重庆蔬菜中农残的现状<sup>[14]</sup>分析表明,白菜、豇豆、番茄等生鲜蔬菜样品中吡虫啉检出极为普遍,检出率为 33.8%,无残留超标情况。北京蔬菜中的农残状况调查<sup>[15]</sup>显示,吡虫啉残留存在超标,但超标率仅为 0.2%。海南等 5 省青辣椒农残检测分析数据<sup>[16]</sup>显示,吡虫啉检出率(27.3%)较高,不合格率达 41%,且存在违规使用情况。广西荔枝主产区荔枝中农残现状的调查<sup>[17]</sup>表明,高效氯氟氰菊酯检出较为普遍,检出率为 20.4%,超标率较低为 0.02%。山西多地韭菜动态监测及评价情况<sup>[18]</sup>表明,高效氯氟氰菊酯检出率为 16.7%,部分存在超标,其中 1 份样品超标近 2 倍。贵州修文各猕猴桃种植园农残状况显示,所有样品中均检出了高效氯氟氰菊酯残留,但均未超标<sup>[19]</sup>。

综合国内外报道可见,大部分生鲜果蔬中均可检出

吡虫啉或高效氯氟氰菊酯残留,部分检出值甚至高于 MRLs 值。各国在监测植物源食品中的农残方面虽然制定了完备的法律条例,但仍旧不可避免残留物的存在及超标,尽管大部分检出值较低且符合相关国家标准,但部分高检出值以及由长期低剂量摄入对人体的危害仍不可忽视。一直以来包括世界卫生组织(WTO)在内的一些国际性权威机构均认为烟碱和菊酯杀虫剂对哺乳动物是低毒安全的,但是现在科学家们已经开始意识到它们的一些生物体富集效应和慢性毒性作用是不容忽视的<sup>[20-22]</sup>。

## 2 吡虫啉和高效氯氟氰菊酯的检测技术

农残不可避免,而在日常生活中人们每天都会进食大量的蔬菜水果,为了尽可能减少农残给人体带来的危害,除了加强田间管理,农残检测技术的研究也是必要的手段之一。

### 2.1 主要前处理方法

样品前处理过程工作量大、繁琐耗时,极易引起误差,是农残分析的关键步骤。方法选择性的好坏和回收率的高低制约着检测效率和分析结果的准确性,同时果蔬基质的多样性加大了检测难度,实际检测工作往往也需要同时测定多种农药的残留。这使得目前亟待建立一种快速有效的前处理方法来提升农残的分析质量控制。

2.1.1 前处理方法 目前常用的前处理技术主要划分为以提取所检测农药为主要目的、以净化为主要目的和同时包含提取和净化两个步骤的样品前处理技术。

以提取所检测农药为主要目的前处理技术包括加速溶剂萃取法(ASE)、微波辅助萃取法(MAE)等。ASE 技术设备投资较大,在日常分析中并不普遍<sup>[23]</sup>;MAE 技术对极性物质选择性加热,对非极性或弱极性农药的萃取效果较差<sup>[24]</sup>,吡虫啉属强极性物质,但具热不稳定性,提取过程中微波能量可能会加速其降解,而高效氯氟氰菊酯为弱极性物质,用 MAE 技术提取不利于此类复配剂的检测分析。

以净化为主要目的前处理手段包括凝胶渗透色谱(GPC)、免疫亲和色谱(IAC)、分子印迹技术(MIT)和固相萃取技术(SPE)等,GPC、IAC 和 MIT 技术存在各自的优势<sup>[24-26]</sup>,但或是由于成本、抗体或模板制备技术等问题,限制了各自的使用范围,故暂不利于大批量果蔬中多残留农药的检测。而 SPE 技术简单快捷、适用性广,为中国农残检测样品前处理的主流技术,中国多个国家标准<sup>[27-29]</sup>和行业标准<sup>[30-31]</sup>都使用相应的 SPE 柱净化,例如 GB 2763—2016 中规定的适用于蔬菜、水果中吡虫啉和高效氯氟氰菊酯残留量的测定方法 GB/T 20769、GB/T 23379、NY/T 1275 和 GB/T 5009.146、NY/T 761 均采用的是 SPE 技术,既可富集,又可除杂,还可以减少相应的基质效应,大大提高了检测灵敏度;但 SPE 技术浓缩过

程耗时长,不利于快速及时地检测果蔬中农残,加之价格昂贵、性价比较低,实际应用还是相当有限。

同时包含提取和净化两个步骤的前处理技术包括超临界流体萃取技术(SPE)、膜萃取技术(ME)、固相微萃取技术(SPME)、基质固相分散萃取技术(MSPD)、QuEChERS 技术等。SPE 技术需要配备专门仪器,工艺要求高、成本高,且流体浓度较高时容易因萃取不完全而引起较大误差,故在农残分析方面较少应用<sup>[24]</sup>;ME 技术较多用于含水食品如果汁饮料中农残的检测<sup>[24]</sup>;SPME 技术在国外已被广泛应用于分析化学的诸多领域<sup>[32]</sup>,但目前研制出的 SPME 纤维涂层尚不能同时高效萃取非极性及中极性的农残,因而限制了极性跨度较大的多残留农药的检测;MSPD 和 QuEChERS 技术是目前各国实验室常用的分析检测技术之一,但 QuEChERS 技术相对于 MSPD 技术,耗时更短、快速方便、溶剂用量更少,逐渐成为多农残样品前处理的首选方法。

**2.1.2 QuEChERS 方法** QuEChERS 法为固相萃取(SFE)和基质固相分散萃取(MSPD)的衍生和发展,原本应用于含水量高、基质简单的果蔬样品,现逐渐适用于其他农产品和水产品等的残留分析,目前烟碱类与菊酯类杀虫剂的残留分析也多采用此法。以吡虫啉和高效氯氟氰菊酯为例,QuEChERS 法与国标法相比<sup>[28-29]</sup>,操作步骤简单,所需材料试剂经济实惠,所需试样少(国标法需样品 10~25 g,QuEChERS 法仅需 5~10 g)、消耗有机溶剂少(国标法需有机溶剂 60~100 mL,QuEChERS 法仅需 10~20 mL)、耗费时间少(国标法需耗时 100~120 min,QuEChERS 法仅需不到 25 min),可实现快速、简便、高效的样品制备。实际样品检测时往往还会根据目标物或基质的差异通常会对 QuEChERS 法加以优化,主要包括对提取剂、脱水剂、提取方式、净化剂及净化方式的选择等等。

(1) 样品加水量以及溶剂提取比例确定:QuEChERS 法最初主要是针对含水量较高( $\geq 75\%$ )的蔬菜水果。一般的蔬菜水果样品无需加水处理就可直接进行目标物提取;含水量较低的农产品及蔬果干则需加入适量水提高样品含水量以保障提取效率。含水量为 25%~75%的果蔬基质通常水添加量为取样质量减去其本身的含水量。溶剂提取比例的确定是根据各样品基质以及目标物的差异做出的调整,通常需进行预试验,从试验结果确定最优比例。

(2) 提取溶剂酸碱度控制:不同果蔬基质 pH 值差异大,对酸、碱性环境敏感的农药极易降解,吡虫啉和高效氯氟氰菊酯在酸性介质中能够稳定存在,但在碱性环境中易分解,采用 1% 乙酸乙腈为提取液并加入醋酸盐为盐析试剂时<sup>[33]</sup>,构成的乙酸-醋酸钠缓冲溶液使溶液 pH 值被控制在 5 左右,微酸环境使吡虫啉、高效氯氟氰菊酯保持稳定状态,更有利于目标物提取。此外,添加柠檬酸

盐作缓冲保护剂<sup>[34-35]</sup>的方式也可控制提取液酸碱度。

(3) 净化剂选择:传统 QuEChERS 法多采用 PSA (N-丙基乙二胺)作为净化剂,它能够有效吸附各种有机酸、一些糖类和脂肪酸等极性基质成分而对农残物无吸附作用,但 PSA 去除色素、维生素和甾醇的能力一般,针对复杂基质的样品,无法满足前处理的需求。GCB(石墨化炭黑)化学结构特殊,对色素、维生素、甾醇等非极性干扰物有较强吸附能力,但 GCB 具有强吸附性,使一些农药不易洗脱。C18(C18 烷基-硅胶)则含有硅胶基质,对脂肪含量高的农产品有较理想的净化效果。

不同样品的净化选择合理搭配的净化剂组合,通过几种净化剂的协同作用来优化净化效果及净化流程有利于提高净化效率。果蔬中糖类、有机酸、色素物质及维生素含量丰富,而油脂类物质含量较低且多存在于植物种子或果皮中,故前处理多选择 PSA 或 GCB 作为净化剂。Schenck 等<sup>[36]</sup>研究了 PSA 与 GCB 净化基质的实际效果,结果表明:PSA 能够除去 50% 左右的色素和 90% 以上的脂肪酸;GCB 能够除去 90% 以上的色素,但仅能够除去 10% 左右的脂肪酸。因此,对于色素及有机酸含量高的基质,PSA 与 GCB 联合使用可以提升净化能力。此外,还有二氧化锆、氧化铝、EMR-Lipid 等新型净化剂,其中纳米材料成为 QuEChERS 法前处理的热点,碳纳米管<sup>[37]</sup>、磁性纳米材料等<sup>[38-39]</sup>在农药分析领域展现出良好的应用前景。

(4) 脱水剂选择:硫酸盐的加入能有效减少水相体积、促进极性目标物进入有机层实现分离,同时产热促进农药的萃取。常用的硫酸盐盐析剂包含无水  $MgSO_4$  和无水  $Na_2SO_4$ ,无水  $MgSO_4$  的吸水能力是无水  $Na_2SO_4$  的 4 倍,可使样品更加粉碎,达到更好的萃取效果。Lehotay 等<sup>[40]</sup>就无水  $MgSO_4$  和乙腈的协同作用进行了评估,结果证明其适合应用于果蔬的农残分析中。考虑到提取的选择性,采用  $MgSO_4$  促进分离的同时,一般还通过改变 NaCl 的量来控制方法的极性范围。

## 2.2 色谱-质谱联用检测技术

色谱-质谱联用技术是将色谱和质谱相结合的一种现代分析技术,可在短时间内实现几十种甚至几百种复杂化合物的分离、定性及定量。国标法中检测果蔬中吡虫啉残留<sup>[30-32]</sup>主要采用高效液相色谱法、检测高效氯氟氰菊酯残留<sup>[33-34]</sup>主要采用气相色谱法。与国标法相比,色谱-质谱联用技术具有灵敏度更高、分析速度更快、定量分析精度更高等优势,因而在实际应用中也更为广泛。

**2.2.1 气相色谱-质谱联用法(GC-MS)** 气相色谱-质谱联用法主要包括气相色谱-质谱(GC-MS)、气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS),对农残物尤其是农药代谢物、降解物和多残留等检测具有突出的优点,适用于挥发和半挥发性杀虫剂等的残留分析。气-质法是目前检测

高效氯氟氰菊酯等菊酯类农残的主要方法<sup>[41-43]</sup>;吡虫啉在正常气相色谱的条件下所出的峰为碎片峰<sup>[44]</sup>,效果很不理想,这可能与吡虫啉的热不稳定性和极性的N-硝基弧部分有关,即使采用衍生法进行GC-MS分析也没有达到比较理想的检测效果,且衍生法过程较为麻烦<sup>[5]</sup>,故吡虫啉等烟碱类农药较少采用气-质的方法分析。

2.2.2 高效液相色谱法(HPLC)及液相色谱-质谱联用法(LC-MS) 高效液相色谱法适合大分子、强极性、非挥发性和热稳定性差的分析物的分离。GC需要较高的气化温度,遇热不稳定的某些菊酯类农药及代谢产物在气化过程中立体结构易发生变化,而HPLC无需高温分离,可实现热不稳定性残留物的有效检测;吡虫啉等烟碱类杀虫剂因自身强极性和热不稳定性,不宜用GC法进行分析,故常采用HPLC进行检测。

但液相色谱仪对检测器的使用具有选择性,检测特定样品时存在局限,综合了高效液相色谱的优秀分离能力与质谱检测器的丰富信息、高灵敏度优势的液-质联用(LC-MS)技术成为目前发展最迅速的分析手段之一。对于宽适用范围、复杂基质及高灵敏度要求的多残留农药监测工作,液-质联用法是最佳的检测方式,尤其适于非挥发性、热不稳定性物质的分离。目前三重四级杆串联质谱(MS-MS)是最重要且应用最广泛的一种质谱方法,它可以做二级质谱扫描,在多反应监测(MRM)模式下,可通过保留时间、分子量和母离子的碎裂反应对目标物进行定性,特异性较强,即使样品中存在一些与目标物共洗脱的杂质分子也能准确实现目标物的定性定量。

当前部分实验室、分析检测机构采用的超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱(UPLC-QqQ-MS-MS)设备能快速稳定地分离农药,在15 min之内即可完成有效分离,其前处理方法相同,仪器条件相同,在实际样品检测中一次进样即可测定多种农药,发挥出强大的分析功能。烟碱类杀虫剂经过简单QuEChERS处理再使用UPLC-MS/MS分析即可得到理想的结果<sup>[45]</sup>;菊酯类杀虫剂通过优化QuEChERS提取净化过程和改变流动相<sup>[46]</sup>,目前也能得到较好的结果。

2.2.3 高分辨质谱 在多残留农药的分析检测中,低分辨质谱在面对复杂基质的样品时往往会出现假阳性。高分辨质谱具有质量分辨率高和精确分子量的功能,可在复杂背景中确证和筛选分析物的元素组成和痕量成分,主要包括飞行时间质谱(TOF)、磁质谱(SECTOR)、傅里叶变换离子回旋共振质谱(FI ICR)及傅里叶变换静电场轨道阱(FI Orbitrap) 4种类型。高分辨质谱的发展很大程度上弥补了低分辨率的缺陷,在蛋白质组学研究、新药研发以及食品残留物检测和危害残留物、违禁残留物确认的筛查等方面已经有广泛应用<sup>[47-49]</sup>。普通的高分辨质谱虽在采集分析物信息和定性方面具有突出优势,但其定量灵敏度却不及三重四级杆质谱,将四级杆与

Orbitrap相结合的Q-Exactive,在一定程度上改善了高分辨质谱的定量效果,提高残留农药定性筛查可靠性的同时可获得较高灵敏度的定量分析结果<sup>[50]</sup>。

### 3 结束语

吡虫啉和高效氯氟氰菊酯残留主要集中于绿叶蔬菜、浆果和梨果中<sup>[11-14]</sup>,尽管大部分检测结果符合相关规定,但部分高检出值以及长期低剂量摄入带给人体的威胁仍不可忽视,因而农残检测工作对人们的健康饮食具有重要意义。

QuEChERS-色质联用技术是目前检测吡虫啉与高效氯氟氰菊酯最广泛的分析方法之一,中极性、非极性农药品种采用此技术均能得到较好的检测效果,对大量极性挥发性农药的回收率也能达到85%以上,其分析速度快,前处理快速、简单,溶剂使用量少、污染小,在短时间内可同时完成几十种甚至上百种农药的分离和定性定量,已成为农药多残留分析不可或缺的手段,但目前大多数检测仅针对原药母体,较少涉及高效氯氟氰菊酯多种异构体及吡虫啉各代谢物的检测,为了降低果蔬中农药残留的潜在风险,减轻人体内的农药残留威胁,需进一步加强多类型农药的同时检测及其异构体和代谢物的检测研究。此外,前处理技术的主要影响因素、检测仪器的改进等方面还需要进一步研究。这些问题的研究和解决,将有助于进一步建立快速高效、灵敏准确、自动化程度更高的农药多残留检测技术,为严格监管和控制农药残留问题和保障国民身体健康提供有力的技术支持。

### 参考文献

- [1] 王佳新,李媛,王秀东,等.中国农药使用现状及展望[J].农业展望,2017,13(2):56-60.
- [2] 魏勇,龚亮,何琪.高效氯氟氰菊酯与不同杀虫剂混合使用对茶假眼小绿叶蝉的防治效果[J].茶叶通讯,2010,37(1):20-22.
- [3] 王小青,练爱敏,李献.优化高效液相色谱法检测果蔬中吡虫啉残留[J].广州化工,2018,46(10):93-95.
- [4] 陈姣姣.高效氯氟氰菊酯、呋虫胺及其代谢产物在苹果上的残留检测及消解动态研究[D].贵阳:贵州大学,2017:7-11.
- [5] 夏晓明,王开运,姜兴印,等.吡虫啉的残留分析方法研究进展[C]//农药与环境安全国际学术研讨会论文集.北京:北京农药学会,2013:220-226.
- [6] 赵秀玲.食品中吡虫啉检测技术的研究进展[J].江苏调味副食品,2015(4):11-14.
- [7] CHEN Mei-mei, TAO Lin, MCLEAN J, et al. Quantitative analysis of neonicotinoid insecticide residues in foods: implication for dietary exposures[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(26): 6 082-6 090.
- [8] MAHABALI S, SPANOGHE P. Risk assessment of pesticide usage by farmers in Commewijne, Suriname, South America: a pilot study for the Alkmaar and Tamanredjo re-

- gions[J]. *Environ Monit Assess*, 2015, 187(3): 153.
- [9] KAPOOR U, SRIVASTAVA M K, SRIVASTAVA A K, et al. Analysis of imidacloprid residues in fruits, vegetables, cereals, fruit juices, and baby foods, and daily intake estimation in and around Lucknow, India[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2013, 32(3): 723-727.
- [10] SAMIRA Mebdoua, MOHAMED Lazali, SIDI Mohamed Ounane, et al. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Algeria[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2017, 10(2): 91-98.
- [11] AMADOU Diop, YÉRIM M Diop, DIÈNE D Thiaré, et al. Monitoring survey of the use patterns and pesticide residues on vegetables in the Niayes zone, Senegal [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1 715-1 721.
- [12] SATYAJEET Rai, ABHISHEK Kumar Singh, ANSHUMAN Srivastava, et al. Comparative evaluation of QuEChERS method coupled to dlme extraction for the analysis of multiresidue pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(9): 2 656-2 669.
- [13] PAUL Osei Fosu, AUGUSTINE Donkor, CEPHAS Ziwu, et al. Surveillance of pesticide residues in fruits and vegetables from Accra Metropolis markets, Ghana, 2010-2012: a case study in Sub-Saharan Africa[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(20): 17 187-17 205.
- [14] 龚久平, 杨晓霞, 褚能明, 等. 重庆产地蔬菜农残调查及健康风险评价[J]. *南方农业*, 2018, 12(31): 5-10.
- [15] 李安, 王北洪, 潘立刚. 北京市蔬菜中农残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): 1 164-1 169.
- [16] 郇志博. 2016 年南方 5 省 150 份青辣椒农残监测分析[J]. *现代预防医学*, 2018(21): 4 025-4 028.
- [17] 王运儒, 邓有展, 陈永森, 等. 广西荔枝农残现状及膳食风险评估[J]. *南方农业学报*, 2018, 49(9): 1 804-1 810.
- [18] 郭丽丽, 花锦. QuEChERS 法动态监测及评价山西省韭菜中 12 种农残[J]. *中国蔬菜*, 2018(4): 64-70.
- [19] 王跃竹, 王方梅. 修文县猕猴桃高效氯氟氰菊酯和吡效隆残留分析方法[J]. *现代农业科技*, 2018(18): 105-110.
- [20] EHSAN H Abu Zeid, RASHA T M Alam, SOZAN A Ali, et al. Hendawi, Dose-related impacts of imidacloprid oral intoxication on brain and liver of rock pigeon (*Columba livia domestica*), residues analysis in different organs[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 167: 60-68.
- [21] MOHAMED Amany Abdel-Rahman, MOHAMED Wafaa A M, KHATER Safaa I. Imidacloprid induces various toxicological effects related to the expression of 3 beta-HSD, NR5A1, and OGG1 genes in mature and immature rats[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 221: 15-25.
- [22] HSU Shu-shong, JAN Chung-ren, LIANG Wei-zhe. The investigation of the pyrethroid insecticide lambda-cyhalothrin (LCT)-affected  $Ca^{2+}$  homeostasis and-activated  $Ca^{2+}$ -associated mitochondrial apoptotic pathway in normal human astrocytes: The evaluation of protective effects of BAPTA-AM (a selective  $Ca^{2+}$  chelator)[J]. *Neuro Toxicology*, 2018, 69: 97-107.
- [23] YUN Seol-Hee, KIM Gyeong-Soo, HAN Byung-Jae, et al. Application of sample preparation of residual pesticides using accelerated solvent extraction method[J]. *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, 2016, 16(2): 179-188.
- [24] 黎小鹏, 刘红梅. 水果和蔬菜中农残检测前处理技术研究进展[J]. *仲恺农业工程学院学报*, 2013, 26(4): 65-70.
- [25] MICHELE Antoniuk Presta, DIANA I Ströher Kolberg, CRISTINE Wickert, et al. High resolution gel permeation chromatography followed by GC-ECD for the determination of pesticide residues in soybeans [J]. *Chromatographia*, 2009, 69(3/4): 237-241.
- [26] ZHENG Xu-dong, ZHANG Fu-sheng, LIU En-li, et al. A lanthanide complex-based molecularly imprinted luminescence probe for rapid and selective determination of lambda-cyhalothrin in the environment[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(7): 6 141-6 147.
- [27] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 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[S]. 北京: 中国农业出版社, 2008: 1-5.
- [28] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 23379—2009 水果、蔬菜及茶叶中吡虫啉残留的测定 高效液相色谱法[S]. 北京: 中国农业出版社, 2009: 1-3.
- [29] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.146—2008 植物性食品中有机氯和菊酯类农药多残留量的测定[S]. 北京: 中国农业出版社, 2008: 4-7.
- [30] 中华人民共和国农业部. NY/T 1275—2007 蔬菜、水果中吡虫啉残留的测定[S]. 北京: 中国农业出版社, 2007: 1-3.
- [31] 中华人民共和国农业部. NY/T 761—2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S]. 北京: 中国农业出版社, 2008: 14-23.
- [32] ABDULRA'UF Lukman Bola, CHAI Mee Kin, TAN Guan Huat. Applications of solid-phase microextraction for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables: a review[J]. *Journal of AOAC International*, 2012, 95(5): 1 272-1 290.
- [33] 李俊芳, 杜光明, 李德强, 等. 苹果中痕量吡虫啉农药的固相萃取及液相色谱-串联质谱分析[J]. *农药*, 2016, 55(3): 194-197.
- [34] LESUEUR C, KNITTL P, GARTNE M, et al. Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method[J]. *Food Control*, 2008, 19(9): 906-914.
- [35] PAYA P, ANASTASSIADES M, MACK D, et al. Analysis of pesticide residues using the quick easy cheap effective rugged and safe(QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography

- and tandem mass spectrometric detection[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 389: 1 697-1 714.
- [36] SCHENCK F, WONG Jon, LU Chen-seng, et al. Multiresidue analysis of 102 organophosphorus pesticides in produce at parts-per-billion levels using a modified QuEChERS method and gas chromatography with pulsed flame photometric detection[J]. *Journal of Aoac International*, 2009, 92(2): 561.
- [37] 刘琳, 李永新, 江阳, 等. 碳纳米管在农残分析样品前处理中的应用[J]. *现代预防医学*, 2017, 44(9): 1 688-1 687.
- [38] QI Pei-pei, WANG Zhi-wei, YANG Gui-ling, et al. Removal of acidic interferences in multi-pesticides residue analysis of fruits using modified magnetic nanoparticles prior to determination via ultra-HPLC-MS/MS[J]. *Microchimica Acta*, 2015, 182(15/16): 2 521-2 528.
- [39] 刘真真, 齐沛沛, 王新全, 等. 磁纳米材料净化-超高效液相色谱-串联质谱测定猕猴桃中多农残[J]. *色谱*, 2016, 34(8): 762-772.
- [40] STEVEN J Lehotay, KYUNG Ae Son, HYEYOUNG Kwon, et al. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1 217(16): 2 548-2 560.
- [41] 姚德祥, 黎小鹏, 李拥军, 等. QuEChERS 前处理-气相色谱仪检测火龙果中的多种农残[J]. *仲恺农业工程学院学报*, 2017, 30(1): 36-41.
- [42] 陈姣姣, 张静, 吴思卓, 等. 气相色谱法测定苹果和土壤中的高效氯氟氰菊酯[J]. *色谱*, 2016, 34(10): 1 005-1 010.
- [43] GARCÍA-RODRÍGUEZ D, CELA-TORRIJOS R, LORENZO-FERREIRA R A. Analysis of pesticide residues in seaweeds using matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry detection[J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(1): 259-267.
- [44] ISHII Y, KOBORI I, ARAKI Y, et al. HPLC determination of the new insecticide Imidacloprid and its behavior in rice and cucumber[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 1994, 42(12): 2 917-2 921.
- [45] 刘冰洁, 贾春虹, 陈莉, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定吡虫啉在花椰菜和土壤中的残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(6): 1 254-1 260.
- [46] ZHANG Fang, YU Chong-tian, WANG Wen-wen, et al. Rapid simultaneous screening and identification of multiple pesticide residues in vegetables[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 757(23): 39-47.
- [47] SHIZUKA Saito-Shida, TOMOKO Hamasaka, SATORU Nemoto, et al. Multiresidue determination of pesticides in tea by liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry: Comparison between Orbitrap and time-of-flight mass analyzers[J]. *Food Chemistry*, 2018, 256: 140-148.
- [48] FOUAD Fadhil Al-Qaim, ZAINAB Haider Mussa, ALI Yuzir, et al. The fate of prazosin and levonorgestrel after electrochemical degradation process: Monitoring by-products using LC-TOF/MS[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 74: 134-146.
- [49] MORENO-GONZÁLEZ David, ALCÁNTARA-DURÁN Jaime, GILBERT-LÓPEZ Bienvenida, et al. Sensitive detection of neonicotinoid insecticides and other selected pesticides in pollen and nectar using nanoflow liquid chromatography orbitrap tandem mass spectrometry[J]. *Journal of AOAC International*, 2018, 101(2): 367-373.
- [50] GANNA Fedorova, TOMAS Randak, RICHARD H Lindberg, et al. Comparison of the quantitative performance of a Q-Exactive high-resolution mass spectrometer with that of a triple quadrupole tandem mass spectrometer for the analysis of illicit drugs in wastewater[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2013, 27(15): 1 751-1 762.
- (上接第 203 页)
- [8] 李乐, 吴晖, 赖富饶. 不同提取 pH 条件下火麻仁蛋白组分的功能性质研究[J]. *食品与机械*, 2014, 30(2): 16-19.
- [9] 赵功玲, 梁新红, 郭延成, 等. 萝卜籽粕蛋白质的组成及功能性质[J]. *食品科学*, 2018(3): 117-122.
- [10] 张艳荣, 高宇航, 刘婷婷, 等. 白灵菇蛋白提取及功能特性和结构分析[J]. *食品科学*, 2018, 39(14): 42-50.
- [11] 田学智, 龙昌洲, 王子宇, 等. 高静压处理对魔芋葡甘聚糖/大豆分离蛋白复合溶胶特性的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2017(11): 157-162.
- [12] 赵希荣, 赵立, 叶华. 鸭蛋粉离心喷雾干燥工艺研究[J]. *食品与机械*, 2009, 25(4): 144-148.
- [13] 刘静波, 马爽, 刘博群, 等. 喷雾干燥条件对高铁蛋粉溶解特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(11): 365-371.
- [14] 谢孟峡, 刘媛. 红外光谱酰胺 III 带用于蛋白质二级结构的测定研究[J]. *高等学校化学学报*, 2003(2): 226-231.
- [15] 樊红秀. 高品质人参膳食纤维制取工艺优化及其功能特性的研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2013: 33-36.
- [16] 王大为, 赵鑫, 董欣, 等. 发芽对绿豆皮膳食纤维结构及性质的影响[J]. *食品科学*, 2016, 37(23): 111-117.
- [17] 黄正芬, 夏宁, 滕建文, 等. 猪皮蛋白粉的理化和功能特性研究[J]. *食品科技*, 2014(6): 145-150.
- [18] JOSHI M, ADHIKARI B, ALDRED P, et al. Interfacial and emulsifying properties of lentil protein isolate[J]. *Food Chemistry*, 2012, 134(3): 1 343-1 353.
- [19] 时文芳, 白榕, 吕丽爽, 等. 喷雾干燥和冷冻干燥莲子蛋白结构及其功能特性的比较[J]. *食品科学*, 2018(9): 95-101.
- [20] GONG Kui-jie, SHI Ai-min, LIU Hong-zhi, et al. Emulsifying properties and structure changes of spray and freeze-dried peanut protein isolate [J]. *Journal of Food Engineering*, 2016, 170: 33-40.