

茶叶中甲基对硫磷、对硫磷农药残留分析及安全性评价

Residue analysis and security judgement of parathion-methyl and parathion residues in tea

陈彦彤 李杰 李欢 谭君

CHEN Yantong LI Jie LI Huan TAN Jun

(湖南农业大学园艺学院, 湖南长沙 410128)

(College of Horticulture, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China)

摘要:目的:应用高效液相色谱法结合基质固相分散技术,对不同茶类中对硫磷和甲基对硫磷农药残留量进行检测。方法:茶叶样品采用基质固相分散方法进行预处理,经中性 Al_2O_3 研磨分散后,以乙酸乙酯—正己烷 ($V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{正己烷}}$ 为 8%) 洗脱,浓缩定容,经高效液相色谱检定。结果:该方法简便、快速、准确;呈良好的线性相关,甲基对硫磷和对硫磷的线性相关系数分别为 0.999 6, 0.999 5;方法检出限分别为 0.015, 0.006 mg/kg;加标回收率分别为 90.67%, 86.67%。此外,甲基对硫磷和对硫磷的检出率分别为 7.69%, 19.23%, 平均残留量分别为 0.004 8, 0.008 5 mg/kg。不同茶叶中对硫磷和甲基对硫磷的残留水平不同。甲基对硫磷和对硫磷的平均日摄入量分别为 0.023 6, 0.104 1 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{BW})$ 。结论:不同茶样中甲基对硫磷和对硫磷的残留问题并不突出,其残留量均未超标;对硫磷的检出概率和残留量均高于甲基对硫磷的;乌龙茶、红茶和绿茶中检出对硫磷的概率较高,但不会对一般消费者产生因饮茶所导致的健康风险问题。

关键词:对硫磷;甲基对硫磷;残留分析;茶叶;安全性评价

Abstract: Objective: To detect the level of parathion-methyl and parathion residues in different types of tea by high pressure liquid chromatography coupled with matrix solid phase dispersion. **Methods:** Before determined by high pressure liquid chromatography (HPLC), the tea samples were pretreated by matrix solid phase dispersion method grinding with neutral

alumina as dispersant and eluting by ethyl acetate: n-hexane (8%). **Results:** The results showed that this method was simple, rapid and accurate, with good linearity (0.999 6 for parathion-methyl and 0.999 5 for parathion), low detection limits (0.015, 0.006 mg/kg, respectively) and high recoveries (90.67% and 86.67%, respectively). Incidence of parathion-methyl and parathion occurred with a frequency of 7.69% and 19.23%, and the average concentration of 0.004 8 mg/kg and 0.008 5 mg/kg, respectively. The residue levels varied from tea types. The corresponding average daily intake of parathion-methyl and parathion by drinking was 0.023 6 and 0.104 1 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{BW})$, respectively. **Conclusion:** The problem of methyl parathion and parathion residues in different tea samples was not prominent, and their residues did not exceed the standard. The detection probability and residue of parathion were higher than those of methyl parathion. The probability of parathion detection in oolong tea, black tea and green tea was higher, but the analysis data showed that there was no health risk problem caused by drinking tea for general consumers.

Keywords: parathion; parathion-methyl; residues analysis; tea; health risk assessment

中国茶叶年产量居世界第一位,是全球第二大茶叶出口国^[1-2]。2022年,中国干毛茶总产量突破 320 万 t,总产值超过 3 000 亿元。甲基对硫磷和对硫磷是中国使用量较大、典型的有机磷农药,具有高毒、高效、广谱持久性等特点。2017年,甲基对硫磷和对硫磷被列入世界卫生组织国际癌症研究机构(IRAC)公布的 2B 类致癌物清单。中国虽已于 2007 年全面禁止生产和使用甲基对硫磷和对硫磷,但其在茶叶中的残留及其健康危害仍是食品安全中需要关注的重要问题^[3]。研究^[4-6]发现,即使有约 70% 的有机磷农药因高毒性而被禁用,依然有甲基

基金项目:国家自然科学基金面上项目(编号:32172519);湖南省教育厅科学研究重点项目(编号:19A243)

作者简介:谭君(1980—),女,湖南农业大学副教授,博士。

E-mail: junjuntan@163.com

收稿日期:2022-10-05 **改回日期:**2023-06-04

对硫磷和对硫磷等几种毒性较高的有机磷农药在茶叶中被检测到^[7]。

目前,有关茶叶样品中农药残留的含量检测与样品预处理方法开发的研究较多,而针对日常饮茶中甲基对硫磷和对硫磷暴露所引发的膳食风险的研究较少。由于茶叶基质复杂,含有大量的色素、多酚、生物碱类物质,茶叶农残分析的样品预处理过程需要严格的净化操作;常用的方法有固相萃取法^[8]、QuEChERS 法^[9-12]、基质固相分散法^[13-14]、固相微萃取法^[15-16]等,固相萃取和固相微萃取法均需要专用的萃取装置,成本较高;QuEChERS 法需要加入 PSA、GCB、MgSO₄ 等多种吸附剂,购买试剂较为繁琐且价格较贵;基质固相分散法相对较为简单,但处理效果不佳,农残测定的加标回收率低。

因此,研究拟建立一种简便高效的研磨—柱层析处理方法,集提取、过滤、净化于一步完成,并结合高效液相色谱—质谱联用(LC-MS)技术,对不同茶叶样品中甲基对硫磷和对硫磷的残留量进行准确的定性与定量检测,以期对茶叶农残的潜在健康风险评估和消费建议提供依据。

1 材料与与方法

1.1 材料与试剂

正己烷、乙酸乙酯:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

甲醇、乙腈:色谱纯,天津市大茂化学试剂厂;

正丁醇:分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;

丙酮、无水 Na₂SO₄:分析纯,医药集团化学试剂有限公司;

柱层析硅胶:100~200 目,青岛市基德达硅胶试剂厂;

柱层析中性 Al₂O₃:100~200 目,上海五四化学试剂厂;

Florisil 硅藻土:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲基对硫磷、对硫磷标准品:100 μg/mL,丙酮介质,中国标准物质局。

1.2 仪器与设备

液相色谱仪:1290 型,美国 Agilent 公司;

质谱仪:6460A 型,美国 Agilent 公司;

超纯水处理系统:EASYPure II D7411 型,美国 Barnstead 公司;

紫外—可见分光光度计:UV-2100 型,北京莱伯泰科仪器有限公司;

微型植物粉碎机:FZ102 型,天津市泰斯特仪器有限公司;

超声波清洗器:KWDOS 型,上海科导超声仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:01A-Z 型,上海实验仪器厂有限公司;

箱式电阻炉: SX-4-16 型,上海实验电炉厂;

电子分析天平:Shimadzu AUW220D 型,日本岛津公司。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液配制 将甲基对硫磷和对硫磷标准品分别稀释成质量浓度为 10.0 mg/L 的储备溶液,使用前将其配制成质量浓度为 2.0 mg/L 的混合标准溶液,再依次稀释成质量浓度为 0.40,0.80,1.20,1.60,2.00 mg/L 的标准工作溶液,上述所有标准溶液于 4 ℃ 贮藏备用。

1.3.2 样品预处理 参照 GB 23200.113—2018。

1.3.3 仪器工作条件 采用 BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm),等度洗脱,流动相为甲醇—水(V_{甲醇}:V_水为 85:15),流速 0.4 mL/min,检测波长 254 nm,进样体积 20 μL。

1.4 样品预处理方法中各影响因素的考察

1.4.1 吸附剂种类 遵循唯一—差异原则,分别以粉末活性炭和高温灼烧处理的硅胶、中性 Al₂O₃、硅藻土作为吸附剂进行研磨,并按 1.3.3 的方法进行 HPLC 检测。

1.4.2 洗脱剂类型 按照有机溶剂极性大小的差异,分别考察正己烷、丙酮、乙酸乙酯、甲醇和乙腈作为洗脱剂的效果。在遵循唯一—差异原则的基础上,其他试验条件保持一致。

1.4.3 洗脱剂体积 分别采用 4,6,8,10 mL 的洗脱溶剂,通过洗脱曲线试验来考察洗脱剂的最佳体积用量。

1.5 方法验证和质量控制

1.5.1 方法的线性与范围 按 1.3.1 配制 0.40~2.00 mg/L 的标准工作溶液,按 1.3.3 的方法进行 HPLC 分析,以目标物的峰面积对其质量浓度绘制线性工作曲线,考察方法的线性与范围。

1.5.2 方法检出限 参照文献^[16]。

1.5.3 方法空白的测定 称取茶叶样品直接进行 1.3.2 的样品预处理操作步骤,平行 10 次,取 10 次测定的平均值作为该试验的方法空白。

1.5.4 方法重复性的评估 采用质量浓度为 2.0 mg/L 的混合标准溶液,在 1.3.3 所述条件下连续进样 10 次,计算峰面积结果之间的相对标准偏差(RSD)值,以此作为衡量该方法重复性的评估指标。

1.5.5 方法准确性评估 准确称取 0.5 g 茶叶空白样品 9 份,分别精密加入 0.02,0.10,0.50 mL 混合标准溶液(10 mg/L),不同加标量水平的样本平行 3 份,其他试验操作同 1.3.2,1.3.3,经 HPLC 检测后,计算不同加标水平下的回收率,并进行方法的准确性评估。

1.6 茶叶中农药残留浸出安全性评价

1.6.1 农药日摄入量(EDI) 参照文献^[1]的方法,并按式(1)计算 EDI。

$$EDI = C \times R \times K \times BW^{-1}, \quad (1)$$

$$C = (C_{\text{avg}} \times N_{\text{pos}}) \times N^{-1}, \quad (2)$$

式中:

C ——茶叶样品中某一农药的平均残留量, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

R ——农药从干茶到茶汤中的浸出率;

K ——茶叶每人每天的平均消费量, $\text{kg}/(\text{d}\cdot\text{人})$;

BW ——消费者平均体重, 约为 $70\text{ kg}^{[17]}$;

C_{avg} ——检测有残留的分析样品中该农药的平均含量, ng/g ;

N_{pos} ——有残留的样品数量;

N ——分析的样品总数。

1.6.2 风险商(HQ) 根据欧盟(EU)推荐的评估方法和技术, HQ为有机磷农药的风险程度, $\text{HQ}<1$ 表示摄入食品的风险是可接受的, 风险较低; HQ值越大则风险越高^[18]。按式(3)计算HQ。

$$\text{HQ} = \text{EDI} \times \text{ADI}^{-1} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

ADI——有机磷农药可接受日摄入量, $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\text{BW})$ 。

1.7 数据处理与统计分析

采用 Excel 2019、OriginPro 8.5 软件进行数据统计并绘制相关图表。

2 结果与分析

2.1 样品预处理方法中各影响因素的优化

2.1.1 吸附剂种类 根据洗脱液的 HPLC 色谱图结果发现, 硅胶、活性炭和硅藻土 3 种吸附剂的效果均不佳; 其

中活性炭的吸附性能太强, 目标物难洗脱, 损失较大; 硅胶作为吸附剂洗脱出大量的杂质峰; 硅藻土相较于其他 2 种吸附剂而言, 同等用量下所需的洗脱剂体积较多。因此, 选择中性 Al_2O_3 作为吸附剂。

2.1.2 洗脱剂类型 在上述研究基础上, 分别配制不同体积比的乙酸乙酯和正己烷混合溶剂, 其中乙酸乙酯占比分别为 15%, 20%, 25%, 30%, 50%, 观察洗脱液的 HPLC 色谱图, 结果证实 10% 的乙酸乙酯—正己烷的洗脱效果较好, 甲基对硫磷和对硫磷呈基线分离状态, 无杂质峰干扰、重叠或掩盖。在此基础上对乙酸乙酯—正己烷的体积比进一步优化, 结果见图 1。由图 1(a)可知, 随着洗脱剂中乙酸乙酯比例的增大, 洗脱液中甲基对硫磷和对硫磷的峰面积均增加; 当乙酸乙酯含量 $>8\%$ 时, 洗脱液中目标峰面积呈显著减小趋势。因此, 选择 8% 乙酸乙酯—正己烷作为洗脱溶剂。

2.1.3 洗脱剂体积 由图 1(b)可知, 当洗脱剂体积为 4~10 mL 时, 随着洗脱剂用量的增加, 甲基对硫磷和对硫磷的峰面积均逐渐增大, 当洗脱剂用量为 8 mL 时洗脱效果最佳, 故选择洗脱剂体积为 8 mL。

2.2 方法验证和质量控制

2.2.1 方法的线性与范围 由图 2 和表 1 可知, 在 0.40~2.00 mg/L 的质量浓度范围内, 甲基对硫磷和对硫磷均呈

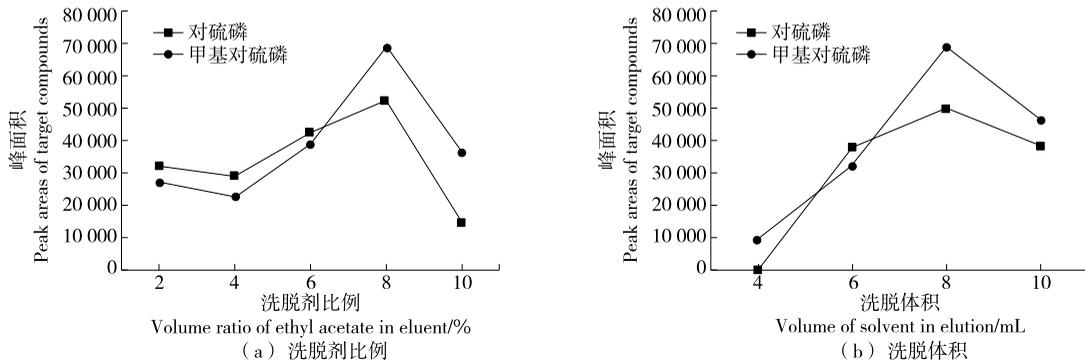


图 1 洗脱剂比例与洗脱剂用量对目标物峰面积的影响

Figure 1 Change laws of peak areas of the target compounds eluted by different proportions of ethyl acetate; *n*-hexane and treated by different volumes of eluent

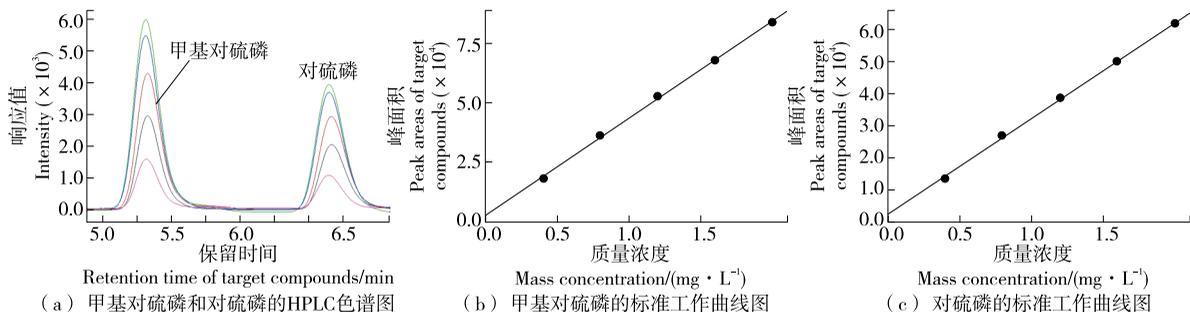


图 2 甲基对硫磷和对硫磷的 HPLC 色谱图与标准工作曲线图

Figure 2 HPLC chromatograms and the standard curves of two organophosphorus pesticides

表 1 甲基对硫磷和对硫磷的方法学结果[†]
Table 1 Methodological results for methyl parathion and parathion

化合物	保留时间/min	线性相 关系数	LOD/ (mg · kg ⁻¹)	方法空白	回收率/ %	RSD/ %
甲基对硫磷	5.32	0.999 6	0.015	ND	90.67	12.78
对硫磷	6.65	0.999 5	0.006	ND	86.67	8.82

[†] LOD 为检出限;RSD 为相对标准偏差;ND 为未检出,即低于检出限。

良好的线性相关,其线性相关系数分别为 0.999 6, 0.999 5。

2.2.2 方法的检出限 由表 1 可知,甲基对硫磷和对硫磷的检出限分别为 0.015,0.006 mg/kg,与 SN/T 2324—2009 中的相关规定(甲基对硫磷为 0.01 mg/kg,对硫磷为 0.005 mg/kg)较为接近,且符合欧盟、美国、日本和中国等组织对于食品中农残分析方法的高灵敏度要求。

2.2.3 方法的空白 经 HPLC 检测证实,在甲基对硫磷和对硫磷的出峰时间段,无其他杂质的信号峰,不存在空白干扰问题。

2.2.4 方法的重复性 由表 1 可知,甲基对硫磷和对硫磷的 RSD 值分别为 12.78%,8.82%,符合 GB 2763—2021 的要求。

2.2.5 方法的准确性 由表 1 可知,甲基对硫磷和对硫磷的回收率分别为 90.67%和 86.67%,检测目标物质的损失在可接受范围内,符合 GB 2763—2021 的要求,说明该方法的准确性较高。

2.3 茶叶中甲基对硫磷和对硫磷的污染特征分析

由图 3(a)可知,52 份茶叶样品中有 10 份样品检出甲基对硫磷和对硫磷,其中 4 份样品(3 份乌龙茶和 1 份黑茶)中检出甲基对硫磷,检出率为 7.69%,但残留量均未超出 GB 2763—2021 中规定的 0.02 mg/kg。对硫磷的检出率较高为 19.23%,且对硫磷的残留量普遍高于甲基对硫磷的,但其残留量均 < 0.02 mg/kg;由于对硫磷残留量

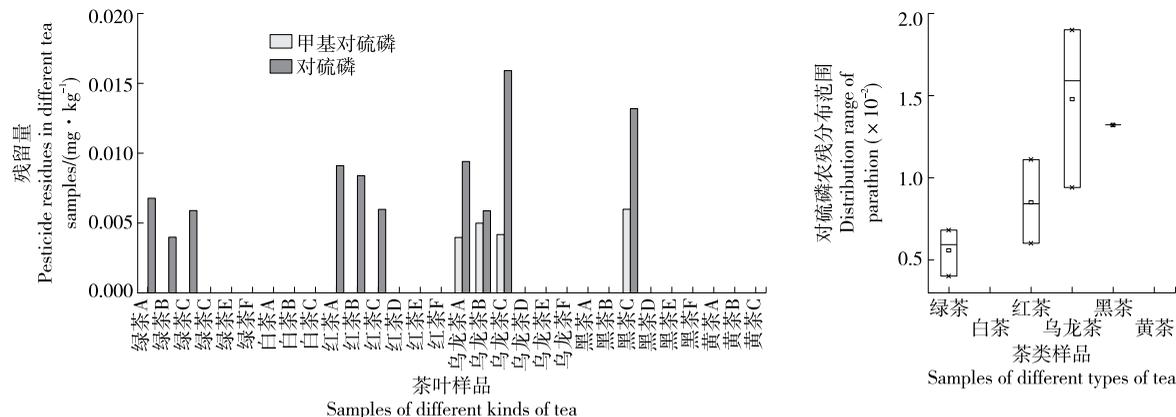
在茶叶中尚未制定限量标准,若参考 GB 2763—2021 中针对蔬菜水果的 MRLs 规定 0.01 mg/kg,则仅有乌龙茶 C 和黑茶 C 两个样品中的对硫磷残留量稍高。

由图 3(b)可知,对硫磷在不同类型茶叶样品中的分布差异较大,检出最多的为乌龙茶,其次为红茶和绿茶;白茶和黄茶中并未检出对硫磷,而黑茶中仅有 1 份样品检出对硫磷,充分说明对硫磷农药在茶叶中的残留问题相对较大,且乌龙茶、红茶和绿茶中的对硫磷农药残留风险较高,与 Chen 等^[1]的结果一致。

2.4 茶叶中甲基对硫磷和对硫磷的残留安全性评价

试验结果表明,甲基对硫磷和对硫磷的平均残留量分别为 0.004 8,0.008 5 mg/kg,根据欧盟农药数据库 2014,其可接受日摄入量(ADI)规定分别为 0.000 6,0.001 0 mg/(kg · d · BW)。由于不同茶类中甲基对硫磷和对硫磷的浸出率数据难以确定,二者均为水溶性较高的农药,溶解度分别为 0.006,0.001 g/100 g;而茶叶中农药浸出率与农药的水溶性相关,水溶性越高农药浸出越高,故为了保守评估,根据世界卫生组织推荐的方法 GEMS/FOOD 2012,试验中甲基对硫磷和对硫磷农药从干茶到茶汤中的浸出率参考较大值为 97.5%^[13]。

采用甲基对硫磷和对硫磷残留量的平均值来评估日常饮茶过程中农药摄入的 EDI;并对其高风险暴露情况进行评估,结果见表 2。由表 2 可知,饮茶过程中甲基对硫磷和对硫磷单体的 EDI 值远低于其相应的 ADI 值,根



(a) 甲基对硫磷和对硫磷残留量柱状图 (b) 对硫磷在不同茶类中的分布情况

图 3 茶叶样品中甲基对硫磷和对硫磷的残留量统计结果

Figure 3 The statistical results of two organophosphorus pesticide residues in different types of tea samples

表 2 甲基对硫磷和对硫磷的残留安全性评价结果[†]
Table 2 Safety evaluation results of methyl parathion and parathion residues

化合物	MRLs/ (mg · kg ⁻¹)	EDI/(μg · kg ⁻¹ · d ⁻¹ · BW)	THQ	HQ
甲基对硫磷	0.02	0.023 6	0.039 4	0.177 2
对硫磷	/	0.104 1	0.104 1	0.187 4

[†] MRLs 为 GB 2763—2021 规定最大残留限量;“/”为 GB 2763—2021 中无相关规定。

据《食品中农药残留风险评估指南》评估结果,饮茶过程中甲基对硫磷和对硫磷的长期摄入风险商 HQ 值均低于 0.2,远远低于 1.0,证明饮茶方式对于甲基对硫磷和对硫磷的健康暴露风险较低。

3 结论

研究建立了研磨—柱层析样品预处理方法,分析了茶样中甲基对硫磷和对硫磷的残留风险。结果表明,该方法操作简便、分析速度快、有机溶剂消耗量小;甲基对硫磷和对硫磷在不同类型茶样中的污染特征差异较大,对硫磷检出率较高但其残留量较低(0.004 0~0.015 9 mg/kg),并未超过 0.02 mg/kg。此外,甲基对硫磷和对硫磷的平均日摄入量分别为 0.023 6,0.104 1 μg/(kg · d · BW),日常饮茶不会产生健康风险问题。

参考文献

- [1] CHEN H P, HAO Z X, WANG Q H, et al. Occurrence and risk assessment of organophosphorus pesticide residues in Chinese tea [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2016, 22(1): 28-38.
- [2] ZENG X S, LU H F, CAMPBELL D E, et al. Integrated energy and economic evaluation of tea production chains in Anxi, China[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 60: 354-362.
- [3] WEI G X, HUANG J K, YANG J. The impacts of food safety standards on China's tea exports[J]. *China Economic Review*, 2012, 23(2): 253-264.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局. 茶叶中 519 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱—质谱法: GB/T 23204—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 2-7.
General Administration of Quality Supervision. Determination of 519 pesticides and related chemicals residues in tea-GC-MS method: GB/T 23204—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008: 2-7.
- [5] 王振峰. 气相色谱法同时测定茶叶中有机磷农药残留的方法 [J]. *化工设计通讯*, 2021, 47(5): 162-163.
WANG Z F. Simultaneous determination of organophosphorus pesticide residues in tea by gas chromatography [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2021, 47(5): 162-163.
- [6] 王艳丽, 李洁, 李海霞, 等. 固相萃取—气相色谱—三重四极杆串联质谱法测定茶叶中 45 种有机磷农药残留 [J]. *农药学报*, 2020, 22(4): 675-684.
WANG Y L, LI J, LI H X, et al. Determination of

- 45 organophosphorus pesticide residues in tea by solid-phase extraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2020, 22(4): 675-684.
- [7] 曾艳, 郎红, 杨巧慧, 等. 固相萃取-GC/LC-MS/MS 测定茶叶中 79 种农药残留 [J]. *茶叶科学*, 2019, 39(5): 576-586.
ZENG Y, LANG H, YANG Q H, et al. Determination of 79 pesticide residues in tea by solid phase extraction with GC-MS/MS and LC-MS/MS[J]. *Journal of Tea Science*, 2019, 39(5): 576-586.
- [8] 邓桂添, 邹苑眉, 张琼, 等. 气相色谱法对茶叶中有机磷农药不同净化方法的研究 [J]. *安徽农学通报*, 2019, 25(7): 76-78, 87.
DENG T G, ZOU W M, ZHANG Q, et al. Gas chromatographic method for organophosphorus pesticides in tea of different purification methods[J]. *Anhui Agric Sci Bull*, 2019, 25(7): 76-78, 87.
- [9] YU C C, HAO D Y, CHU Q, et al. A one adsorbent QuEChERS method coupled with LC-MS/MS for simultaneous determination of 10 organophosphorus pesticide residues in tea[J]. *Food Chemistry*, 2020, 321: 126657.
- [10] 杨永坛, 陈士恒, 史晓梅, 等. 气相色谱法快速测定茶叶中有机氯、拟除虫菊酯和有机磷农药残留 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(8): 2 500-2 511.
YANG Y T, CHEN S H, SHI X M, et al. Rapid determination of multi-residues of organochlorine, pyrethroid and organophosphorus in tea by gas chromatography[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2014, 5(8): 2 500-2 511.
- [11] LY T K, HO T D, BEHRA P, et al. Determination of 400 pesticide residues in green tea leaves by UPLC-MS/MS and GC-MS/MS combined with QuEChERS extraction and mixed-mode SPE clean-up method[J]. *Food Chemistry*, 2020, 326: 126928.
- [12] GE G Q, GAO W J, YAN M, et al. Comparison study on the metabolism destination of neonicotinoid and organophosphate insecticides in tea plant (*Camellia sinensis* L.) [J]. *Food Chemistry*, 2021, 344: 128579.
- [13] CAO Y L, TANG H, CHEN D Z, et al. A novel method based on MSPD for simultaneous determination of 16 pesticide residues in tea by LC-MS/MS [J]. *Journal of Chromatography B*, 2015, 998/999: 72-79.
- [14] 曹亚林. MSPD 联合 LC-MS/MS 技术在茶叶中农药残留分析中的应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015: 18-38.
CAO Y L. A novel method based on MSPD for simultaneous determination of pesticide residues in tea by LC-MS/MS [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015: 18-38.
- [15] 袁宁, 余彬彬, 张茂升, 等. 微波辅助萃取—固相微萃取—气相色谱法同时测定茶叶中的有机氯和拟除虫菊酯农药残留 [J]. *色谱*, 2006(6): 636-640.
YUAN N, YU B B, ZHANG M S, et al. Simultaneous of residues of organochlorine and pyrethroid pesticides in tea by microwave assisted extraction solid phase Microextraction-Gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2006(6): 636-640.

(下转第 159 页)

生物体内代谢功能的研究,另外其在化妆品及医药品中的用量以及实际功效还有待进一步研究。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志: 第 29 卷[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 9.
Editorial Committee of Flora of China. Chinese academy of sciences flora of China: Volume 29 [M]. Beijing: Science Press, 2001: 9.
- [2] 马传国, 董学工, 程亚芳. 三叶木通籽成分及三叶木通籽油的理化指标分析[J]. 中国油脂, 2009, 34(9): 77-79.
MA C G, DONG X G, CHENG Y F. Analysis of the components of *Akebia trifoliata* seeds and the physicochemical indexes of *Akebia trifoliata* seed oil[J]. China Oil and Fat, 2009, 34(9): 77-79.
- [3] 李伟业, 吴海顺, 于华忠. 三叶木通籽油提取方法对比及超临界 CO₂ 萃取法工艺优化[J]. 食品工业科技, 2021, 42(10): 203-208.
LI W Y, WU H S, YU H Z. Comparison of extraction methods of *Akebia trifoliata* seed oil and optimization of supercritical CO₂ extraction process[J]. Food Industry Science and Technology, 2021, 42(10): 203-208.
- [4] 李杏元, 张旺喜. 微波辅助超临界 CO₂ 萃取三叶木通籽油的工艺研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(12): 13-17.
LI X Y, ZHANG W X. Microwave assisted supercritical CO₂ extraction of *Akebia trifoliata* seed oil[J]. China Oil and Fat, 2018, 43(12): 13-17.
- [5] 杜文杰, 杨光蓉, 贾有青. 超声辅助法提取八月瓜油较优条件的研究[J]. 粮食与食品工业, 2020, 27(3): 46-49.
DU W J, YANG G R, JIA Y Q. Study on the optimal conditions for ultrasonic assisted extraction of August melon oil [J]. Grain and Food Industry, 2020, 27(3): 46-49.
- [6] 周娜娜. 三叶木通籽油提取及生物活性研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2018.
ZHOU N N. Study on extraction and biological activity of *Akebia trifoliata* seed oil [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2018.
- [7] 谭传波, 田华, 赖琼玮, 等. 鲜榨山茶油中生物活性物质研究[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(11): 19-21.
TAN C B, TIAN H, LAI Q W, et al. Study on bioactive substances in fresh camellia oil[J]. Food and Fat, 2019, 32(11): 19-21.
- [8] 刘芳, 吴苏喜, 蒋明芳, 等. 制油工艺对油茶籽油生物活性成分含量和抗氧化活性的影响[J]. 中国油脂, 2022, 47(4): 46-51.
LIU F, WU S X, JIANG M F, et al. The influence of oil making process on the content of bioactive components and antioxidant activity of *camellia oleifera* seed oil[J]. China Fats and Fats, 2022, 47(4): 46-51.
- [9] 谢小霞, 葛发欢. 超临界 CO₂ 萃取三叶木通种子油的研究[J]. 中药材, 2007(3): 345-349.
XIE X X, GE F H. Study on supercritical CO₂ extraction of *Akebia trifoliata* seed oil [J]. Chinese Medicinal Materials, 2007(3): 345-349.
- [10] 白成科. 猫儿屎和三叶木通种子油中脂肪酸成分的 GC-MS 分析[J]. 西北植物学报, 2007(5): 1 035-1 038.
BAI C K. GC-MS analysis of fatty acids in the seed oil of *paecium maori* and *Akebia trifoliata* [J]. Acta Botanica Sinica, 2007(5): 1 035-1 038.
- [11] 谭传波, 田华, 赖琼玮, 等. 不同工艺山茶油中生物活性物质含量的比较[J]. 中国油脂, 2018, 43(12): 41-44, 49.
TAN C B, TIAN H, LAI Q W, et al. Comparison of the content of bioactive substances in camellia oil from different processes [J]. China Oil and Fat, 2018, 43(12): 41-44, 49.
- [12] 李程勋, 徐晓俞, 李爱萍. 不同干燥温度对玫瑰花茶外观和总黄酮含量的影响[J]. 食品工业, 2022, 43(9): 44-46.
LI C X, XU X Y, LI A P. Effects of different drying temperatures on the appearance and total flavonoid content of rose tea [J]. Food Industry, 2022, 43(9): 44-46.
- [13] 周洋. 加工对亚麻籽油有益脂质伴随物和抗氧化能力的影响 [D]. 无锡: 江南大学, 2018: 22-26.
ZHOU Y. Effect of processing on beneficial lipid concomitants and antioxidant capacity of flaxseed oil [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018: 22-26.
- [14] 糟帆, 丁彩云, 马玉婷, 等. 不同制油工艺对亚麻籽油品质及抗氧化活性的影响[J]. 中国油脂, 2022, 47(9): 13-18, 25.
ZAO F, DING C Y, MA Y T, et al. The effect of different oil making processes on the quality and antioxidant activity of flaxseed oil [J]. China Fats and Fats, 2022, 47(9): 13-18, 25.
- [15] 李晓. 水酶法提取红花籽油及其抗氧化活性与氧化稳定性研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2017: 53-64.
LI X. Study on the extraction of safflower seed oil by aqueous enzymatic method and its antioxidant activity and oxidation stability [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2017: 53-64.

(上接第 59 页)

- [16] 钟浩文, 杨国顺, 陈文婷, 等. 稳定同位素内标 GC-QqQ-MS/MS 法测定葡萄酒中 33 种农药残留及其污染特征分析[J]. 食品科学, 2021, 42(14): 263-269.
ZHONG H W, YANG G S, CHEN W T, et al. Stable isotope internal standard quantification method for the determination of 33 pesticide residues in grape by GC-QqQ-MS/MS and the pollution characteristic analysis [J]. Journal of Food Science and Engineering, 2021, 42(14): 263-269.
- [17] CAO P, YANG D J, ZHU J H, et al. Estimated assessment of cumulative dietary exposure to organophosphorus residues from tea infusion in China [J]. Environmental Health and Preventive Medicine, 2018, 23: 1-9.
- [18] European Food Safety Authority. Scientific opinion on risk assessment for a selected group of pesticides from the triazole group to test possible, methodologies to assess cumulative effects from exposure through food from these pesticides on human health [J]. EFSA Journal, 2009, 7(9): 1 167.