

桃胶中多农药残留分析及风险评估

Analysis and risk assessment of pesticide residues in peach gum

田菊^{1,2,3} 李勇^{1,2,3} 吕春茂¹ 余向阳^{1,2,3}

TIAN Ju^{1,2,3} LI Yong^{1,2,3} LU Chun-mao¹ YU Xiang-yang^{1,2,3}

(1. 沈阳农业大学食品学院, 辽宁 沈阳 110000; 2. 省部共建国家重点实验室培育基地—江苏省食品质量安全重点实验室, 江苏 南京 210014; 3. 江苏省农业科学院农产品质量安全与营养研究所, 江苏 南京 210014)

(1. College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang, Liaoning 110000, China; 2. Key Lab of Food Quality and Safety of Jiangsu Province, State Key Laboratory Breeding Base, Nanjing, Jiangsu 210014, China; 3. Institute of Food Safety and Nutrition, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing, Jiangsu 210014, China)

摘要:目的:研究桃胶中农药残留及风险。方法:基于液相色谱—串联质谱法(LC-MS/MS)建立桃胶中 44 种农药残留的定量分析方法,并对全国 173 份桃胶样品进行农药残留检测和风险评估分析。结果:基于 LC-MS/MS 农药残留检测方法的检出限(LOD)为 0.05~1.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量下限(LOQ)为 0.20~2.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 加标回收率为 61.77%~119.48%。桃胶样品中共检出 22 种农药,农药总检出率为 98.8%, 平均每个样品检出农药次数为 2.8 次,苯醚甲环唑检出率最高(95%), 其次是毒死蜱(54%)、多菌灵(34%)、吡虫啉(32%)、吡唑醚菌酯(19%)等。不同桃胶样品中苯醚甲环唑平均残留量最高为 0.332 mg/kg , 其次是吡虫啉(0.093 mg/kg)、多菌灵(0.061 mg/kg)、毒死蜱(0.033 mg/kg)。结论:桃胶中农药的残留与桃生产用药有关,其残留量总体处于低风险水平,推荐 8—10 月份采摘桃胶。

关键词:桃胶;农药残留;液相色谱—串联质谱法;风险排序;风险评估

Abstract: Objective: This study aimed to investigate the residues and risk assessment of pesticides in peach gum. **Methods:** The quantitative analysis of 44 pesticide residues in peach gum was established based on liquid chromatography tandem-mass spectrometry (LC-MS/MS), and the pesticide residues in 173

peach gum samples were detected as well as the risk assessment of pesticide residues. **Results:** The limits of detection (LOD) and the limits of quantification (LOQ) of 44 kinds of pesticides in this quantitative method were between 0.05~1.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.20~2.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. Recoveries of these pesticides ranged from 61.77%~119.48%. In 173 peach gum samples, 22 out of 44 pesticides were detected and the total detection rate of pesticides in peach gum was 98.8%. The detection rate of difenoconazole was the highest (95%), followed by chlorpyrifos (54%), carbendazim (34%), furamethoxam (32%) and pyraclostrobin (19%). The average residue of difenoconazole in different peach gum samples was the highest (0.332 mg/kg), followed by furamethoxam (0.093 mg/kg), carbendazim (0.061 mg/kg) and chlorpyrifos (0.033 mg/kg). **Conclusion:** Pesticide residues in peach gum were related to the usage of pesticides in peach production and were at a low risk level. It is recommended to pick peach gum from August to October.

Keywords: peach gum; pesticide residues; liquid chromatography tandem mass spectrometry; risk ranking; risk assessment of chronic dietary intake

桃胶又名桃树胶,是桃 [*Prunus persica* (L.) Batsch] 或山桃等蔷薇科植物树干受机械伤或致病后分泌出来的胶质半透明物质^[1],桃胶是桃树的重要农副产品^[2]。桃胶对人畜均无毒害作用,具有较高的医用、药用和食用等价值^[3-5]。中国桃树栽培面积和产量均居世界第一位^[6]。

目前,有关鲜桃果实农药残留分析的研究较多^[7-8],马智玲等^[9]利用气相色谱—飞行时间质谱联用技术建立了快速筛查桃中 25 种农药残留的方法。李海飞等^[10]检

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:32272583)

作者简介:田菊,女,沈阳农业大学在读硕士研究生。

通信作者:李勇(1987—),男,江苏省农业科学院副研究员,博士。

E-mail: liyong201508@jaas.ac.cn

余向阳(1972—),男,江苏省农业科学院研究员,博士。

E-mail: yuxy@jaas.ac.cn

收稿日期:2022-08-21 改回日期:2022-12-30

测评估了桃中 38 种残留农药不会对人体产生慢性或急性风险,风险排序结果表明桃果品中氟虫腈、硫丹、灭多威、丁硫克百威、毒死蜱、联苯菊酯 6 种为高风险农药。王冬群等^[11]评估了水蜜桃的农药残留慢、急性膳食摄入风险均很低,但毒死蜱等 6 种农药的检出率、超标率较高。目前桃胶中的农药残留情况及风险评估尚未见报道,GB 2763—2019 中也未制定桃胶相关的残留农药最大限量标准。

液相色谱—串联质谱(LC-MS/MS)技术在食品中多类农药的高通量、高效率筛查和确证分析方面发挥了重要作用。该仪器常采用质谱多反应监测(MRM)模式测定,可有效降低背景噪音的干扰,从而大大提高了检测的灵敏度和准确性,可以作为复杂基质中痕量农药残留的理想分析方法^[12]。LC-MS/MS 已被广泛应用于农产品中有机磷类^[13]、氨基甲酸酯类^[14]、苯甲酰胺类^[15]、酰胺类^[16]、三唑类^[17]、三嗪类^[18]等农药残留分析,且具备同时检测多类农药的能力^[19-20]。

农药残留风险评估一般计算慢性膳食摄入风险(%ADI)和急性膳食摄入风险(%ARfD)^[21-22],同时可借鉴英国兽药残留委员会提出的兽药残留风险排序矩阵,兼顾农药毒性和暴露两方面因素^[23-24]。研究拟开展桃胶的农药残留分析及风险评估,明确桃胶中农药残留情况,旨在为桃胶的安全生产、健康消费、农药残留监管及最大农药残留限量定制提供依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

桃胶样品:2019 年 3—10 月采集于全国各地,共计 173 份,其中包括北京(1 份)、福建(12 份)、广西(15 份)、贵州(5 份)、河北(12 份)、河南(10 份)、湖北(21 份)、江苏(14 份)、辽宁(3 份)、山东(31 份)、四川(10 份)、浙江(39 份);选择江苏南京、湖北武汉、浙江杭州和福建福州固定 4 个桃园 9 个品种的桃树进行不同月份采样,其中 6 月(7 份)、7 月(9 份)、8 月(7 份)、9 月(9 份)、10 月(9 份);原桃胶样品收集后,60 ℃烘干后粉碎过 60 目筛,-20 ℃下贮藏备用;

44 个农药[品种包括杀虫剂、杀菌剂及除草剂,分别为多菌灵(10605-21-7)、啉霉胺(53112-28-0)、涕灭威(671-04-5)、氧乐果(1113-02-6)、克百威(1563-66-2)、啉虫脒(135410-20-7)、久效磷(2157-98-4)、三羟基克百威(16655-82-6)、吡虫啉(105827-78-9)、甲霜灵(57837-19-1)、噻虫嗪(153719-23-4)、噻虫胺(210880-92-5)、辛硫磷(14816-18-3)、噻嗪酮(69327-76-0)、丙环唑(60207-90-1)、咪鲜胺(67747-09-5)、吡唑醚菌酯(175013-18-0)、啉菌酯(131860-33-8)、苯醚甲环唑(119446-68-3)、氯吡脞(68157-60-8)、甲维盐(155569-91-8)、毒死蜱(2921-88-2)、

对硫磷(2921-88-2)、三唑酮(43121-43-3)、丙溴磷(41198-08-7)、氟环唑(106325-08-0)、三唑磷(24017-47-8)、亚胺硫磷(732-11-6)、乙螨唑(153233-91-1)、螺螨酯(148477-71-8)、水胺硫磷(24353-61-5)、丙硫菌唑(178928-70-6)、啉虫酰胺(129558-76-5)、丙草胺(51218-49-6)、呋虫胺(165252-70-0)、啉唑菌酰胺(907204-31-3)、啉硅唑(85509-19-9)、吡蚜酮(123312-89-0)、啉啉脞(71422-67-8)、丙硫克百威(898780-18-2)、烯啶虫胺(120738-89-8)、内吸磷(8065-48-3)、硫环磷(947-02-4)和灭多威(59669-26-0)]标准品:纯度≥95%,农业部环境保护科研检验所,每个农药标准准确称取 0.1 g 溶于乙腈,配制成质量浓度为 100 μg/mL 的工作液,贮藏于 4 ℃冰箱,有效期为 1 年;

乙腈:色谱纯,德国 Merck 公司;

甲酸:色谱纯,美国 Fisher 公司;

N-丙基乙二胺(PSA):美国 Sigma 公司;

试验用水均为超纯水(18.2 MΩ/cm)。

1.2 仪器与设备

高效液相色谱—串联质谱分析仪:QTRAP 6500 型,美国 AB SCIEX 公司;

高通量组织研磨仪:CK-2000 型,北京托摩根生物科技有限公司;

高速冷冻离心机:KDC-220HR 型,安徽中科中佳科学仪器有限公司;

超纯水系统:Direct-Q5 UV 型,美国 Millipore 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理 准确称取 2 g 原桃胶粉末样品于 50 mL 具塞离心管中,加入 10 mL 乙腈,600 MHz 下震荡 20 min,5 000 r/min 离心 5 min,取 4 mL 上清液加入 20 mg PSA 涡旋 30 s,静置 5 min,取上清液经 0.22 μm 滤膜过滤至进样小瓶中。

1.3.2 LC-MS/MS 条件

(1) 色谱条件:ZORBAX SB-C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm,3.5 μm);流动相 A 为 0.1% 甲酸水,B 为甲醇。梯度洗脱程序为 0.00~1.00 min,95%~80% A;1.00~4.00 min,80%~25% A;4.00~7.00 min,25%~5% A;7.00~9.00 min,5% A;9.00~9.10 min,5%~95% A;9.10~13.00 min,95% A。柱温 30 ℃,流速 0.3 mL/min,进样体积 2.0 μL。

(2) 质谱条件:正负离子切换模式电喷雾电离,气帘气 40 kPa,离子化电压+5 500 V、-4 500 V,雾化温度 400 ℃,雾化气 65 kPa,辅助气 60 kPa。44 种目标农药的离子检测条件及出峰时间见表 1。

1.3.3 方法验证 方法的准确度和精密度分别用样品的添加回收率和相对标准偏差 RSD 表示:在 10,100 μg/kg 的添加水平下,2 g 桃胶样品中加入相应体积混标涡旋 1 min,再静置 10 min 后加入 10 mL 乙腈。平行测定 5 次

表 1 44 种农药的质谱条件及保留时间[†]

Table 1 Mass spectrometric condition and retention time of 44 kinds of pesticides

农药	电离原极性	保留时间/min	定量离子对	定性离子对	碎裂电压/V	碰撞电压/eV
多菌灵	正模式	3.37	192.2/160.0	192.2/132.0	106	26;40
嘧霉胺	正模式	5.66	200.2/107.0	200.2/168.0	145	32;40
涕灭威	正模式	4.77	213.2/88.9	213.2/116.1	60	19;15
氧乐果	正模式	5.09	214.2/124.9	214.2/109.0	80	26;34
克百威	正模式	5.10	222.2/165.1	222.2/123.1	60	15;25
啶虫脒	正模式	4.30	223.2/56.0	223.3/126.0	80	18;26
久效磷	正模式	3.70	224.0/193.0	224.0/127.0	80	5;11
三羟基克百威	正模式	4.20	238.1/180.9	238.1/162.9	80	14;20
吡虫啉	正模式	4.00	256.1/208.9	256.1/175.1	130	20;25
甲霜灵	正模式	5.60	280.3/220.2	280.3/192.1	100	18;23
噻虫嗪	正模式	3.60	291.9/211.0	291.9/181.1	90	15;29
噻虫胺	正模式	4.05	249.9/169.0	249.9/132.0	20	15;20
辛硫磷	正模式	6.76	299.0/129.0	299.0/97.0	40	14;24
噻嗪酮	正模式	7.37	306.0/201.1	306.0/116.0	40	10;20
丙环唑	正模式	6.81	342.3/159.0	342.3/205.0	105	30;25
咪鲜胺	正模式	6.77	376.2/308.0	376.2/266.0	50	15;21
吡唑醚菌酯	正模式	6.78	388.0/194.0	388.0/163.0	40	16;30
啉菌酯	正模式	5.85	404.0/372.0	404.0/344.1	45	8;25
苯醚甲环唑	正模式	7.05	406.2/251.0	406.2/337.1	140	34;22
氯吡脒	正模式	5.60	248.2/129.0	248.2/92.9	100	22;45
甲维盐	正模式	7.29	886.7/158.0	886.7/126.0	220	41;38
毒死蜱	正模式	7.70	350.1/198.0	350.1/96.8	80	24;42
对硫磷	正模式	6.50	292.0/236.0	292.0/94.0	50	13;35
三唑酮	正模式	6.12	294.0/197.1	294.0/225.1	120	19;16
丙溴磷	正模式	7.34	373.0/345.0	373.0/303.0	120	24;23
氟环唑	正模式	6.30	330.1/121.0	330.1/141.0	130	28;23
三唑磷	正模式	6.11	314.2/162.1	314.2/119.0	110	23;46
亚胺硫磷	正模式	5.71	318.1/160.1	318.1/285.9	35	12;10
乙螨唑	正模式	7.86	360.4/140.9	360.4/304.1	130	39;22
螺螨酯	正模式	8.10	411.0/312.9	411.0/71.0	70	14;27
水胺硫磷	正模式	5.50	312.2/270.0	312.2/235.9	80	20;20
丙硫菌唑	负模式	6.72	342.0/306.0	342.0/180.1	45	21;27
啉虫酰胺	负模式	5.40	543.1/136.9	543.1/274.1	70	19;14
丙草胺	正模式	7.30	312.0/252.1	312.0/176.2	120	10;31
呋虫胺	正模式	3.09	203.3/129.2	203.3/87.1	20	15;19
氟唑菌酰胺	负模式	5.90	380.0/131.0	380.0/248	55	31;31
氟硅唑	正模式	6.38	315.9/247.1	315.9/165.1	120	24;33
吡蚜酮	正模式	2.60	218.1/105	218.1/78.0	50	15;50
氟啶脲	正模式	7.89	540.0/383.0	540.0/158.2	70	31;30
丙硫克百威	正模式	7.30	411.1/195.2	411.1/252.2	60	34;19
烯啶虫胺	正模式	3.18	271.0/237.1	271.0/224.1	96	24;19
内吸磷	正模式	5.80	259.1/89.0	259.1/61.0	45	26;30
硫环磷	正模式	4.67	256.1/140.0	256.1/168.0	45	33;20
灭多威	正模式	3.50	163.2/87.9	163.2/105.9	50	12;11

[†] 碰撞电压中前者对应定量离子对,后者对应定性离子对。

加标回收率,同时做 3 组空白试验,根据测定结果计算相对标准偏差。

1.3.4 慢性膳食摄入风险评估 仅通过计算慢性膳食摄入风险(%ADI)和农药残留风险排序矩阵对桃胶中农药进行风险评估。按式(1)计算慢性膳食摄入风险。

$$\%ADI = S_{TMR} \times 0.01 / (BW \times ADD) \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

S_{TMR} ——农药平均残留值,mg/kg;

0.01——预估居民日均桃胶消费量,kg;

ADI——每日允许摄入量,mg/kg。

BW——体重(成人按 60 kg 计算,儿童按 13.1 kg 计算,预估成人和儿童桃胶消费量为 0.01,0.005 kg),kg。

1.3.5 风险排序 借鉴英国兽药残留委员会兽药残留风险排序矩阵^[23-24]对桃胶中农药残留风险进行排序,其中用毒性指标代替药性指标,膳食比例、农药毒效、农药使用频率、高暴露人群、残留水平 5 项指标均采用原赋值标准(见表 2)。毒性采用急性经口毒性,根据经口半数致死量(LD₅₀)分为剧毒、高毒、中毒和低毒 4 类,各农药的 LD₅₀从药物在线网化学物质索引数据库^[25]查得,毒效采用 ADI 值,根据桃胶膳食估算其占居民总膳食的百分

比<2.5,分别按式(2)~式(4)计算农药使用频率和各农药的残留风险得分。

$$F_{OD} = T/P \times 100, \quad (2)$$

$$S = (A+B) \times (C+D+E+F), \quad (3)$$

$$R_1 = \sum_{i=0}^n S - TS_0, \quad (4)$$

式中:

F_{OD} ——农药使用频率;

P ——桃胶形成时间,5 d(估计);

T ——桃胶形成中使用该农药的次数(根据桃生产,预估最多 2 次);

S ——残留风险得分;

A ——毒性得分;

B ——毒效得分;

C ——桃胶膳食比例得分;

D ——农药使用频率得分;

E ——高暴露人群得分;

F ——残留水平得分;

R_1 ——风险指数;

S_0 —— n 种农药均未检出的样品的残留风险得分。

表 2 桃胶中农药残留风险排序指标的得分赋值

Table 2 Scores of indices for risk ranking of pesticide residues in peach gum

指标	指标值	得分	指标	指标值	得分
毒性	低毒	2	使用频率/%	<2.5	0
	中毒	3		2.5~20	1
	高毒	4		20~50	2
	剧毒	5		50~100	3
毒效/(mg·kg ⁻¹)	≥1×10 ⁻²	0	高暴露人群	无	0
	1×10 ⁻⁴ ~1×10 ⁻²	1		不太可能	1
	1×10 ⁻⁶ ~1×10 ⁻⁴	2		很可能	2
	<1×10 ⁻⁶	3		有或无相关数据	3
膳食比例/%	<2.5	0	残留水平/(mg·kg ⁻¹)	未检出	1
	2.5~20	1		<1 MRL	2
	20~50	2		≥1 MRL	3
	50~100	3		≥10 MRL	4

2 结果与讨论

2.1 桃胶中 44 种农药分析方法建立

由表 3 可知,44 种农药在各自浓度范围内线性良好,相关系数均>0.99。在 10 μg/kg 水平的添加回收率和相对标准偏差分别为 66.12%~119.48%,0.91%~15.75%;在 100 μg/kg 水平的添加回收率和相对标准偏差分别为 61.77%~102%,0.32%~7.29%。44 种农药的添加回收率为 60%~120%,满足 GB/T 27404—2008 对添加回收率的要求。分别以信噪比(S/N)为 3 和 10 计算方法的

检出限(LOD)和定量下限(LOQ),得 44 种农药的 LOD 和 LOQ 分别为 0.05~1.80,0.20~2.42 μg/kg,表明试验建立的 LC-MS/MS 农药残留检测方法用于桃胶中农药测定是可行的。

2.2 桃胶样品中农药残留分析

由图 1 可知,173 份桃胶样品中农药检出率为 98.8%,平均每份样品中检出农药次数为 2.80 次,同一样品中最多检出 9 种农药。在所检测的 44 种农药中,有 22 种农药被检出,农药检出率为 50%,其中样品检出率>5%的有 8 种,即苯醚甲环唑(95%)、毒死蜱(54%)、

表 3 桃胶中 44 种农药的线性范围、相关系数 (R^2) 及加标回收率Table 3 Linear range, correlation coefficients (R^2) and recoveries of 44 kinds of pesticides

农药名称	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相关系数 R^2	加标回收率($n=5$)/%	
			10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	100 $\mu\text{g}/\text{kg}$
多菌灵	1~500	0.994	69.87±2.34	61.77±1.51
嘧霉胺	1~500	0.998	95.15±1.40	96.40±1.85
涕灭威	1~200	0.992	89.84±2.29	74.88±1.45
氧乐果	1~200	0.993	87.34±2.83	79.67±1.94
克百威	1~500	0.995	93.72±0.91	88.29±1.20
啶虫脒	1~500	0.993	85.40±3.24	80.83±0.65
久效磷	1~200	0.991	82.46±1.80	70.92±0.90
三羟基克百威	1~200	0.993	94.08±5.60	82.61±1.72
吡虫啉	1~500	0.997	92.96±2.30	85.69±1.17
甲霜灵	1~500	0.994	106.76±2.01	96.32±0.85
噻虫嗪	1~200	0.994	91.73±1.85	74.23±0.34
噻虫胺	1~500	0.996	92.72±2.40	86.57±1.04
辛硫磷	1~500	0.990	100.70±2.60	90.95±1.08
噻嗪酮	1~100	0.996	92.90±1.87	73.59±1.30
丙环唑	1~500	0.996	96.92±1.86	90.57±1.31
咪鲜胺	1~500	0.998	93.36±1.11	93.70±1.56
吡唑醚菌酯	1~500	0.994	100.20±1.92	94.89±1.69
啉菌酯	1~500	0.996	85.05±3.67	79.32±1.40
苯醚甲环唑	1~500	0.991	91.53±6.77	94.80±7.29
氯吡脞	1~500	0.999	83.98±2.94	84.88±2.34
甲维盐	1~200	0.991	68.50±6.28	72.93±6.28
毒死蜱	1~500	0.997	93.04±3.60	89.09±1.55
对硫磷	1~500	0.998	92.28±5.44	92.95±4.42
三唑酮	1~200	0.996	85.36±2.65	78.99±1.70
丙溴磷	1~200	0.990	93.20±13.18	86.36±4.29
氟环唑	1~500	0.996	94.82±2.36	95.06±2.05
三唑磷	1~500	0.998	88.82±1.39	93.46±0.32
亚胺硫磷	1~500	0.997	98.34±1.62	99.29±1.31
乙螨唑	1~200	0.994	95.88±1.62	81.34±0.86
螺螨酯	1~500	0.993	92.66±2.25	95.59±1.95
水胺硫磷	1~200	0.991	103.70±3.88	88.14±1.12
丙硫菌唑	1~200	0.995	66.12±15.75	71.28±7.03
唑虫酰胺	1~200	0.995	118.52±1.68	80.50±1.73
丙草胺	1~500	0.991	86.58±11.03	92.78±1.13
呋虫胺	1~100	0.994	95.83±4.44	76.73±1.21
氟唑菌酰胺	1~500	0.993	109.91±2.92	100.64±1.77
氟硅唑	1~500	0.997	99.94±1.77	98.20±1.46
吡蚜酮	1~500	0.995	75.54±4.05	71.08±0.62
氟啶脞	1~500	0.998	99.96±3.16	102.02±1.93
丙硫克百威	1~500	0.998	97.22±2.05	99.93±1.61
烯啶虫胺	1~200	0.993	90.02±7.39	79.08±1.30
内吸磷	1~500	0.994	98.26±8.43	94.35±6.12
硫环磷	1~500	0.995	91.94±2.10	83.80±1.29
灭多威	1~200	0.995	95.38±2.58	86.28±2.06

多菌灵(34%)、呋虫胺(32%)、吡唑醚菌酯(19%)、吡虫啉(8%)、螺螨酯(8%)、噻嗪酮(7%)。

由图 2 可知,22 种农药中检出高毒农药 1 种(对硫磷),中等毒性农药 4 种(丙环唑、吡唑醚菌酯、毒死蜱和丙溴磷),其余 17 种为低毒性农药。不同桃胶样品中苯醚甲环唑平均残留量最高为 0.332 mg/kg,其次是呋虫胺(0.093 mg/kg)、多菌灵(0.061 mg/kg)、毒死蜱(0.033 mg/kg)。此外,不同省份农药残留存在较大差异,江苏和四川桃胶样品中苯醚甲环唑的残留量相对较高,而江苏和浙江桃胶样品中毒死蜱的残留量相对较低。

因桃胶尚未制定所测农药的最大残留限量标准,根据其成分为植物多糖,粉碎成粉不含水等性质,参考

GB 2763—2019 的谷物类大(稻)米或糙米的 MRL 值,桃胶中检出的 22 种农药超标的有 6 种,分别为苯醚甲环唑(19.08%)、吡虫啉(1.73%)、丙溴磷(1.73%)、多菌灵(1.16%)、呋虫胺(1.16%)、毒死蜱(0.57%)。郝变青等^[26]对桃果实进行 116 种残留农药检测,检出的农药种类有毒死蜱、吡虫啉、啶虫脒、噻嗪酮、氯氟氰菊酯 5 种杀虫剂,杀菌剂多菌灵以及植物生长调节剂多效唑,其中,检出最多的分别是杀虫剂毒死蜱和杀菌剂多菌灵。李海飞等^[10]对桃中农药残留分析共检出 38 种农药,其中多菌灵、吡虫啉、啶虫脒、苯醚甲环唑和吡螨灵检测率较高。综上,桃生产过程中用药普遍,多残留现象明显,桃胶作为桃树的副产品农药残留基本与桃果实一致,但为减少

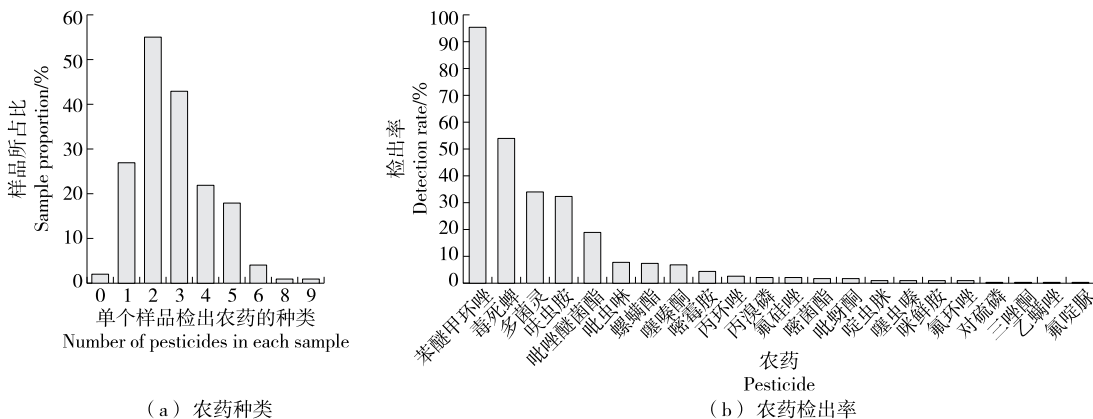


图 1 单个桃胶样品检出农药种类及检出率

Figure 1 Pesticide species and detection rate of single peach gum sample

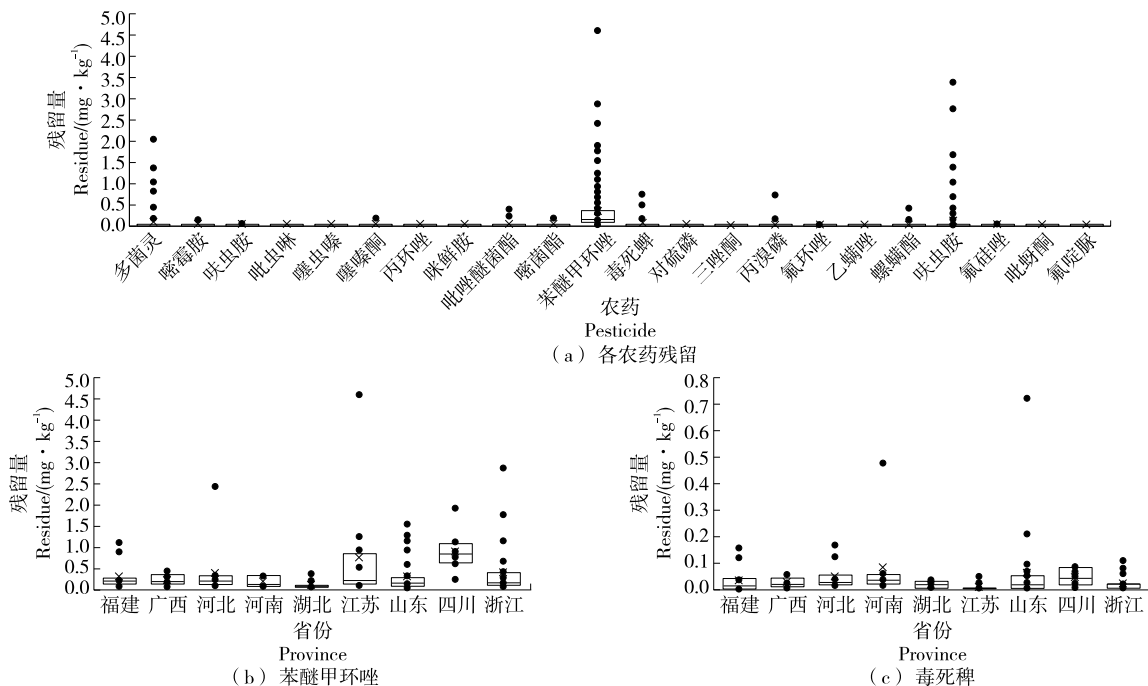


图 2 桃胶样品农药残留

Figure 2 Pesticide residues in peach gum samples

树体分泌桃胶以提高桃果实产量,施于树干上的杀菌剂可能远比桃果的多。因此,在桃胶生产过程中应更关注其农药使用情况,对食用级桃胶的安全生产应该建立完善的管理体系。

为研究桃胶中农药的残留动态变化规律,选定江苏南京、湖北武汉、浙江杭州及福建福州 4 个地方 7 个桃园采集不同月份(6—10 月)桃胶样品,基于 LC-MS/MS 共检出 10 种农药,即苯醚甲环唑、呋虫胺、螺螨酯、吡唑醚菌酯、毒死蜱、多菌灵、啉霉胺、丙环唑、啉虫脒、啉菌酯,其中前 7 个农药检出率 > 10%,苯醚甲环唑检出率最高为 100%。由图 3 可知,6 月份平均检出农药次数最高为 3.14 次,9 月份和 10 月份的农药平均检出次数最少,分别为 2.00 和 1.86 次。毒死蜱、苯醚甲环唑、螺螨酯在 6 月份或 7 月份残留浓度较高,8—10 月份残留低,这与桃生产用药有关,桃果实一般在 8—9 月份成熟收获,成熟期农药使用减少,9—10 月份处于桃胶盛产期,此时生产的桃胶农药残留较低,农药残留风险也相对较低,可为桃胶的安全生产提供参考。

2.3 桃胶中农药风险评估

由于缺少桃胶的具体消费数据,无法计算急性膳食摄入风险,因此依据平均农药残留和最大残留计算慢性膳食摄入风险(%ADI)。由表 4 可知,依据平均农残和最

大残留的成人%ADI 范围为 0~0.553 7% 和 0.003 2%~7.740 6%,平均值分别为 0.030 8% 和 0.562 1%;依据平均农残和最大残留的儿童%ADI 范围为 0.000 1%~1.267 9% 和 0.007 2%~17.726 5%,平均值分别为 0.070 6% 和 1.287 2%。综上,%ADI 远低于 100%,表明目前桃胶中农药残留慢性膳食摄入风险较低,可接受。

由图 4 可知,桃胶中无风险得分 ≥ 20 的高风险农药;对硫磷的风险得分为 16.02 > 15 为中风险农药;毒死蜱、吡唑醚菌酯、噻嗪酮、丙溴磷、丙环唑、氟硅唑、氟环唑、氟啉脲、苯醚甲环唑的风险得分为 10~15,为低风险农药;其余 12 种风险得分 < 10 为极低风险农药,说明桃胶中农药残留风险基本处在低风险水平以下。但有机磷类农药,如对硫磷(高毒)和毒死蜱(中毒)等,在桃胶的生产中还需更多关注。

3 结论

基于液相色谱—串联质谱法(LC-MS/MS)建立了桃胶中 44 种农药残留的定量分析方法。结果表明,方法检出限(LOD)为 0.05~1.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量下限(LOQ)为 0.20~2.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$,加标回收率和线性范围良好。基于该方法对全国 173 份桃胶样品中农药残留进行检测,平均每个样品检出农药为 2.80 种,其中苯醚甲环唑检出率最高,其次是毒死蜱、多菌灵、呋虫胺、吡唑醚菌酯,8—10 月

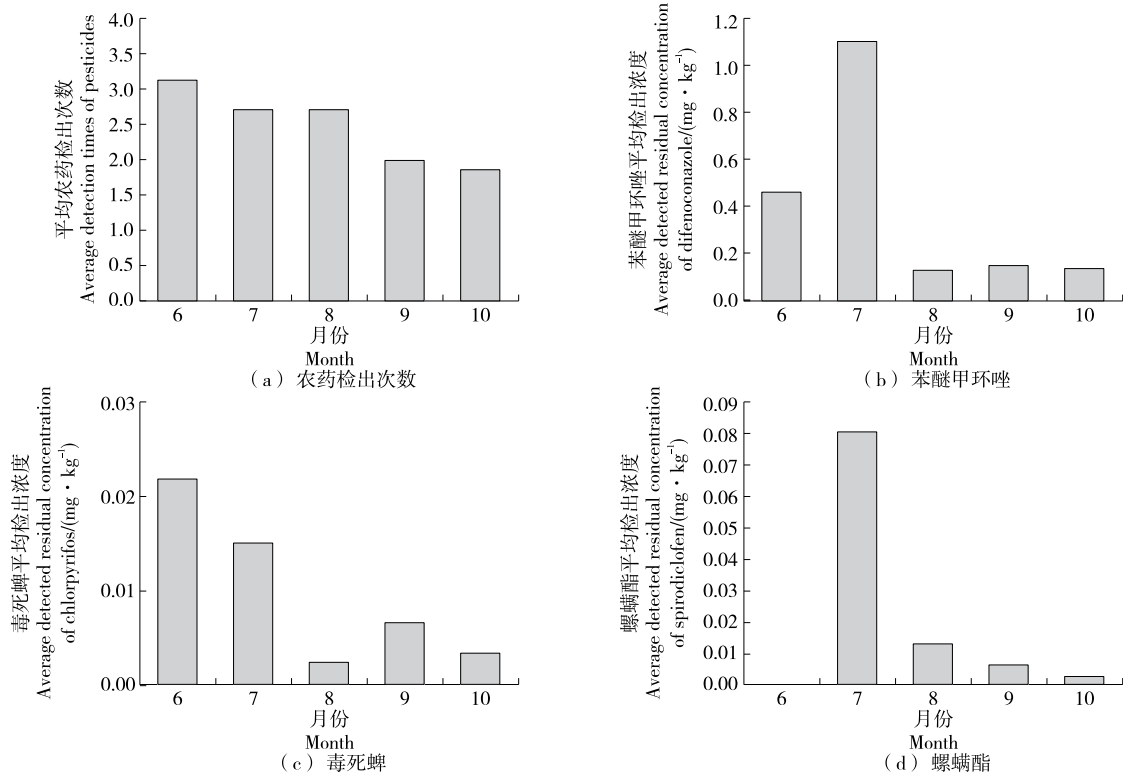


图 3 不同月份农药平均检出次数及苯醚甲环唑、毒死蜱、螺螨酯平均检出浓度

Figure 3 The average detection times of pesticides in different months and the average detection concentrations of difenoconazole, chlorpyrifos and spiroticlofen

表 4 桃胶中 22 种农药残留慢性风险评估

Table 4 Chronic risk assessment of 22 kinds of pesticides residues in peach gum

农药	平均残留/ (mg · kg ⁻¹)	最大残留/ (mg · kg ⁻¹)	ADI/ (mg · kg ⁻¹ · BW)	ADI%(成人)		ADI%(儿童)	
				平均残留/ (mg · kg ⁻¹)	最大残留/ (mg · kg ⁻¹)	平均残留/ (mg · kg ⁻¹)	最大残留/ (mg · kg ⁻¹)
多菌灵	0.060 5	2.093 4	0.030	0.033 6	1.163 0	0.077 0	2.663 4
啉霉胺	0.002 1	0.127 2	0.200	0.000 2	0.010 6	0.000 4	0.024 3
啉虫脒	0.000 1	0.013 3	0.070	0.000 0	0.003 2	0.000 1	0.007 2
吡虫啉	0.002 8	0.117 8	0.060	0.000 8	0.032 7	0.001 8	0.074 9
噻虫嗪	0.000 4	0.043 8	0.080	0.000 1	0.009 1	0.000 2	0.020 9
噻嗪酮	0.003 1	0.158 9	0.009	0.005 7	0.294 3	0.013 0	0.673 9
丙环唑	0.001 2	0.092 8	0.070	0.000 3	0.022 1	0.000 6	0.050 6
咪鲜胺	0.000 3	0.044 0	0.010	0.000 5	0.073 3	0.001 2	0.167 9
吡唑醚菌酯	0.010 8	0.374 2	0.030	0.006 0	0.207 9	0.013 8	0.476 1
啉菌酯	0.001 8	0.145 3	0.200	0.000 1	0.012 1	0.000 3	0.027 7
苯醚甲环唑	0.332 2	4.644 4	0.010	0.553 7	7.740 6	1.267 9	17.726 5
毒死蜱	0.032 5	9.476 8	0.010	0.054 1	1.216 2	0.123 9	2.785 1
对硫磷	0.000 1	0.025 0	0.061	0.000 0	0.007 0	0.000 1	0.015 9
三唑酮	0.000 1	0.014 9	0.030	0.000 0	0.008 3	0.000 1	0.018 9
丙溴磷	0.006 0	0.714 0	0.030	0.003 4	0.397 0	0.007 7	0.909 2
氟环唑	0.000 1	0.010 7	0.007	0.000 3	0.025 4	0.000 7	0.058 1
乙螨唑	0.000 1	0.013 1	0.050	0.000 0	0.004 4	0.000 1	0.010 0
螺螨酯	0.006 0	0.397 1	0.010	0.009 9	0.661 8	0.022 8	1.515 6
呋虫胺	0.093 2	3.393 2	0.200	0.007 8	0.282 8	0.017 8	0.647 6
氟硅唑	0.000 6	0.057 8	0.007	0.001 5	0.137 6	0.003 3	0.315 2
吡蚜酮	0.000 3	0.027 2	0.030	0.000 2	0.015 1	0.000 4	0.034 5
氟啶脲	0.000 1	0.012 6	0.005	0.000 2	0.041 8	0.000 6	0.095 8

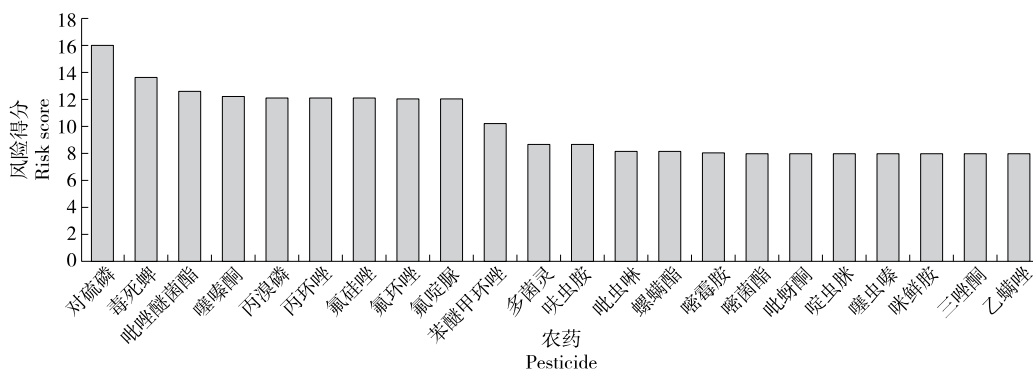


图 4 桃胶农药残留风险排序

Figure 4 Ranking of pesticide residue risk in peach gum

份农药残留种类及残留量均低于 6—7 月份。通过慢性膳食摄入风险分析和农药风险排序,桃胶中的农药残留总体处于低风险水平。此外,桃胶中的农药残留与桃生产用药有关。为推动桃胶的进一步安全生产和消费,后续可制定如桃胶一类食材的农药残留最大限量标准(MRL)。

参考文献

[1] 钱育恩. 桃胶的研究与应用进展[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(6): 70.
 QIAN Y E. Progress in research and application of peach gum[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2018, 44(6): 70.
 [2] 郑智敏. 广西恭城桃胶现朝阳产业端倪[J]. 果树实用技术与信息, 2019, 299(10): 46-47.

- ZHENG Z M. Guangxi Gongcheng peach gum is now a sunrise industry clue [J]. *Practical Techniques and Information on Fruit Trees*, 2019, 299(10): 46-47.
- [3] 潘文昭. 桃树胶的药用[J]. *农村新技术*, 2012(4): 43.
PAN W Z. Medicinal uses of peach gum[J]. *Nongcun Xinjishu*, 2012(4): 43.
- [4] LIU J, ZHANG X P, TIAN J, et al. Multiomics analysis reveals that peach gum colouring reflects plant defense responses against pathogenic fungi[J]. *Food Chemistry*, 2022, 383: 132424.
- [5] 郑依玲, 董鹏鹏, 梅全喜. 桃胶特性化学成分药理作用及临床应用研究进展[J]. *时珍国医国药*, 2017, 28(7): 1 728-1 730.
ZHENG Y L, DONG P P, MEI Q X. Research progress on pharmacological effects and clinical application of characteristic chemical constituents of peach gum [J]. *Lishizhen Medicine and Materia Medica Research*, 2017, 28(7): 1 728-1 730.
- [6] 汪祖华, 陆振翔, 胡征令. 我国桃育种栽培技术的进展与成就[J]. *中国果树*, 1989(4): 1-5.
WANG Z H, LU Z X, HU Z L. Progress and achievements of peach breeding and cultivation technology in my country [J]. *Zhongguo Guoshu*, 1989(4): 1-5.
- [7] 何华丽, 徐小民, 周珊, 等. 液相色谱—串联质谱法测定桃中 31 种农药残留[J]. *理化检验(化学分册)*, 2014, 50(11): 1 351-1 356.
HE H L, XU X M, ZHOU S, et al. LC-MS/MS determination of residual amounts of 31 pesticides in peaches[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis)*, 2014, 50(11): 1 351-1 356.
- [8] 陈双, 温清华, 陈雪梅, 等. GC/MS 技术检测鲜桃中 14 种菊酯类农药残留[J]. *农药科学与管理*, 2016, 37(8): 32-36.
CHEN S, WEN Q H, CHEN X M, et al. Determination of 14 pyrethroid pesticides residue in peach by GC/MS [J]. *Pesticide Science and Administration*, 2016, 37(8): 32-36.
- [9] 马智玲, 李凌云, 刘新艳, 等. 气相色谱—飞行时间质谱联用快速筛查桃中的 25 种农药残留[J]. *热带作物学报*, 2015, 36(4): 804-812.
MA Z L, LI L Y, LIU X Y, et al. Rapid screening of 25 pesticide residues in peach by gas chromatography-time of flight mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2015, 36(4): 804-812.
- [10] 李海飞, 聂继云, 徐国锋, 等. 桃中农药残留分析及膳食暴露评估研究[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(9): 1 066-1 072.
LI H F, NIE J Y, XU G F, et al. Analysis of pesticide residues in peaches and their dietary exposure risk assessments[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2019, 38(9): 1 066-1 072.
- [11] 王冬群, 潘丹霞, 华晓霞, 等. 水蜜桃农药残留膳食摄入风险评估[J]. *安徽农业科学*, 2016, 44(21): 126-130.
WANG D Q, PAN D X, HUA X X, et al. Dietary intake risk assessment of pesticide residue in honey peach [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2016, 44(21): 126-130.
- [12] 周纯洁, 候美玲, 何春兰, 等. LC-MS/MS 技术在食品中农药多残留分析的应用进展[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(13): 283-286, 298.
- ZHOU C J, HOU M L, HE C L, et al. Progress on application of LC-MS/MS technology in pesticide multiresidue analysis for food [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(13): 283-286, 298.
- [13] YAO Z, LIN M, XU M, et al. Simultaneous enantioselective determination of isocarbofos and its main metabolite isocarbofos oxon in rice, soil, and water by chiral liquid chromatography and tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 38(10): 1 663-1 672.
- [14] 杭学宇, 吴珺玮, 宋鑫, 等. QuEChERS 提取—超高效液相色谱—串联质谱法测定蔬菜中氨基甲酸酯类农药的残留量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2020, 56(1): 60-65.
HANG X Y, WU J W, SONG X, et al. Determination of carbamate pesticides residues in vegetables by UPLC-MS/MS with QuEChERS extraction[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2020, 56(1): 60-65.
- [15] 张月, 林靖凌, 韩丙军, 等. 超高效液相色谱—三重四级杆串联质谱法测定柑橘中 4 种苯甲酰胺类农药残留[J]. *农药学报*, 2014, 16(5): 614-618.
ZHANG Y, LIN J L, HAN B J, et al. Determining residues of 4 benzoylurea pesticides in citrus fruits by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2014, 16(5): 614-618.
- [16] 龚洋, 雷正达, 税丹, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法快速测定马铃薯中多种酰胺类杀菌剂方法的研究[J]. *食品与发酵科技*, 2019, 55(3): 95-99.
GONG Y, LEI Z D, SHUI D, et al. Simultaneous determination of amide fungicides residues in potato by using quechers-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food and Fermentation Sciences & Technology*, 2019, 55(3): 95-99.
- [17] 吴慧珍, 李晓丹, 汪建妹, 等. 选择性加速溶剂萃取法结合超高效液相色谱—串联质谱测定杭白菊中 19 种三唑类杀菌剂[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(6): 661-667.
WU H Z, LI X D, WANG J M, et al. Determination of 19 triazole fungicides in chrysanthemum morifolium by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with selective accelerated solvent extraction[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2019, 38(6): 661-667.
- [18] 窦银花. 高效液相色谱—串联质谱法测定油菜和油菜籽中草除灵残留量[J]. *食品与机械*, 2022, 38(4): 81-84.
DOU Y H. Determination of anilazine in rape and rapeseed by LC-MS/MS[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(4): 81-84.
- [19] 黄永桥, 马凯, 吴新文, 等. QuEChERS-UHPLC-MS/MS 法测定黑木耳中米酵菌酸残留量[J]. *食品与机械*, 2022, 38(7): 63-67.
HUANG Y Q, MA K, WU X W, et al. Determination of bongkrekic acid in *Auricularia auricular* combined QuEChERS with UHPLC-MS/MS[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(7): 63-67.

(下转第 100 页)

- tracking system based on machine vision[J]. Machine Tool and Hydraulic, 2019, 47(17): 36-42.
- [12] 刘芳, 刘玉坤, 林森, 等. 基于改进型 YOLO 的复杂环境下番茄果实快速识别方法[J]. 农业机械学报, 2020, 51(6): 229-237. LIU F, LIU Y K, LIN S, et al. Rapid identification method of tomato fruit in complex environment based on improved Yolo[J]. Acta Agriculturae Sinica, 2020, 51(6): 229-237.
- [13] 赵利平, 吴德刚. 融合 GA 的三点定位夜间苹果目标的识别算法研究[J]. 中国农机化学报, 2020, 41(5): 134-138. ZHAO L P, WU D G. Research on recognition algorithm of three-point positioning night apple target based on GA [J]. China Agricultural Machinery Chemical Journal, 2020, 41(5): 134-138.
- [14] 朱建宝, 许志龙, 孙玉玮, 等. 基于 OpenPose 人体姿态识别的变电站危险行为检测[J]. 自动化与仪表, 2020, 35(2): 47-51. ZHU J B, XU Z L, SUN Y W, et al. Detection of dangerous behaviors in substations based on OpenPose human posture recognition[J]. Automation and Instrumentation, 2020, 35(2): 47-51.
- [15] 陶浩, 李笑, 陈敏. 基于改进 ORB 特征的遥操作工程机器人双目视觉定位[J]. 测控技术, 2019, 38(7): 19-23. TAO H, LI X, CHEN M. Binocular vision of teleoperation engineering robot based on improved ORB feature [J]. Measurement and Control Technology, 2019, 38(7): 19-23.
- [16] 宋海涛, 何文浩, 原魁. 一种基于 SIFT 特征的机器人环境感知双目立体视觉系统[J]. 控制与决策, 2019, 34(7): 1 545-1 552. SONG H T, HE W H, YUAN K. A robot environment perception binocular stereo vision system based on SIFT feature[J]. Control and Decision, 2019, 34(7): 1 545-1 552.
- [17] 马伟苹, 李文新, 孙晋川, 等. 基于粗一精立体匹配的双目视觉目标定位方法[J]. 计算机应用, 2020, 40(1): 227-232. MA W P, LI W X, SUN J C, et al. Binocular vision target location method based on coarse fine stereo matching [J]. Computer Applications, 2020, 40(1): 227-232.
- [18] 罗久飞, 邱广, 张毅, 等. 基于自适应双阈值的 SURF 双目视觉匹配算法研究[J]. 仪器仪表学报, 2020, 41(3): 240-247. LUO J F, QIU G, ZHANG Y, et al. Research on surf binocular vision matching algorithm based on adaptive double threshold[J]. Journal of Instrumentation, 2020, 41(3): 240-247.
- [19] 程禹, 王晓华, 王文杰, 等. 基于改进 AKAZE 算法的图像特征匹配方法[J]. 西安工程大学学报, 2020, 34(8): 51-56. CHENG Y, WANG X H, WANG W J, et al. Image feature matching method based on improved AKAZE algorithm[J]. Journal of Xi'an Engineering University, 2020, 34(8): 51-56.
- [20] 曾劲松, 薛文凯, 徐博凡, 等. 双目视觉引导机器人定位抓取技术的研究[J]. 组合机床与自动化加工技术, 2019, 12(1): 131-137. ZENG J S, XUE W K, XU B F, et al. Research on positioning and grasping technology of binocular vision guided robot[J]. Modular Machine Tools and Automatic Machining Technology, 2019, 12(1): 131-137.
- [21] 林义忠, 陈旭. 基于机器视觉的机器人定位抓取的研究进展[J]. 自动化与仪器仪表, 2021, 11(3): 9-12. LIN Y Z, CHEN X. Research progress of robot positioning and grasping based on machine vision [J]. Automation and Instrumentation, 2021, 11(3): 9-12.
- [22] 蒋熔圻, 彭月平, 谢文宣, 等. 嵌入 scSE 模块的改进 YOLOv4 小目标检测算法[J]. 图学学报, 2021, 42(4): 546-555. JIANG R Q, PENG Y P, XIE W X, et al. Improved YOLOv4 small target detection algorithm embedded in scSE module[J]. Journal of Graphics, 2021, 42(4): 546-555.

(上接第 63 页)

- [20] 汪霞丽, 言剑, 张丽, 等. 市售韭菜中农药残留及重金属污染状况[J]. 食品与机械, 2022, 38(10): 76-81. WANG X L, YAN J, ZHANG L, et al. Analysis of pesticide residues and heavy metal pollution in leek[J]. Food & Machinery, 2022, 38(10): 76-81.
- [21] GOLGE O, KABAK B. Determination of 115 pesticide residues in oranges by high-performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in combination with QuEChERS method[J]. Journal of Food Composition & Analysis, 2015, 41: 86-97.
- [22] 张志恒, 汤涛, 徐浩, 等. 果蔬中氯吡脞残留的膳食摄入风险评估[J]. 中国农业科学, 2012, 45(10): 1 982-1 991. ZHANG Z H, TANG T, XU H, et al. Dietary intake risk assessment of forchlorfenuron residue in fruits and vegetables[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2012, 45(10): 1 982-1 991.
- [23] 韦凯丽, 周晓龙, 闫巧俐, 等. 新疆甜瓜农药残留膳食风险评估[J]. 食品与机械, 2019, 35(8): 90-95. WEI K L, ZHOU X L, YAN Q L, et al. Risk assessment of pesticide residues in muskmelon in Xinjiang [J]. Food & Machinery, 2019, 35(8): 90-95.
- [24] 叶孟亮, 聂继云, 徐国锋, 等. 果品农药残留风险评估研究现状与展望[J]. 广东农业科学, 2016, 43(1): 117-124. YE M L, NIE J Y, XU G F, et al. Research status and prospects of risk assessment of pesticide residues in fruits [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2016, 43(1): 117-124.
- [25] 化学物质索引数据库 [DB/OL]. (2016-03-03) [2022-09-11]. <http://www.drugfuture.com/chemdata/>. Chemical index database [DB/OL]. (2016-03-03) [2022-09-11]. <http://www.drugfuture.com/chemdata/>.
- [26] 郝变青, 秦曙, 王霞, 等. 山西果品主产区苹果、梨、桃和枣果实农药残留水平及评价[J]. 山西农业科学, 2015, 43(4): 452-455. HAO B Q, QIN S, WANG X, et al. Detection and evaluation of pesticide residues in apple, pear, peach and jujube in Shanxi[J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2015, 43(4): 452-455.