

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2023.81260

# 渝东北地区常见果蔬中 6 种农药残留量分析与安全性评价

吴秋杰<sup>1,2</sup> 张雨婷<sup>1</sup> 和 欣<sup>1</sup> 黄婉怡<sup>1</sup> 王兆丹<sup>1</sup>

(1. 重庆三峡学院生物与食品工程学院, 重庆 404100; 2. 重庆市万州区分水镇农业服务中心, 重庆 404045)

**摘要:** [目的] 了解渝东北地区果蔬中 6 种农药的残留现状及其对当地居民存在的健康风险。[方法] 利用气相色谱仪并结合食品安全指数分析法(index of food safety, IFS)对 6 种农药进行检测和安全性评价。[结果] 6 种农药中狄氏剂未被检出, 其余 5 种农药均被检出。5 种农药在 7 类果蔬中平均残留量分别为腐霉利 0.265 mg/kg、联苯菊酯 0.037 mg/kg、高效氯氟氰菊酯 0.073 mg/kg、氯氰菊酯 0.060 mg/kg 和溴氰菊酯 0.025 mg/kg。其中高效氯氟氰菊酯在所有样品中检出率最高(25.34%), 其次是腐霉利(18.46%), 溴氰菊酯检出率最低(5.52%); 高效氯氟氰菊酯超标率最高(1.00%), 其次是腐霉利(0.90%), 超标率最低的是溴氰菊酯(0.09%)。安全性评价研究显示, 5 种检出农药的单种农药平均安全指数和多种农药平均安全指数均小于 1。[结论] 渝东北市售果蔬样品对人体无显著风险。

**关键词:** 食品安全; 气相色谱; 果蔬; 农药残留; 安全性评价

## Analysis and safety evaluation of six pesticide residues in fruits and vegetables in northeast Chongqing

WU Qiujie<sup>1,2</sup> ZHANG Yuting<sup>1</sup> HE Xin<sup>1</sup> HUANG Wanyi<sup>1</sup> WANG Zhaodan<sup>1</sup>

(1. College of Biology and Food Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404100, China; 2. Agricultural Service Center in Fenshui Zhen, Chongqing 404045, China)

**Abstract:** [Objective] To understand the residue status of six pesticides in fruits and vegetables in northeast Chongqing and the associated health risks to local residents. [Methods] Six pesticides were detected and evaluated for safety using gas chromatography combined with the index of food safety (IFS). [Results] Among the six pesticides, dieldrin was not detected, while the remaining five pesticides were detected. The average residual concentrations of the five pesticides in seven types of fruits and vegetables were as follows: procymidon 0.265 mg/kg, biphenanthrin 0.037 mg/kg, beta-cyfluthrin 0.073 mg/kg, cypermethrin 0.060 mg/kg, and deltamethrin 0.025 mg/kg. Among all the samples, beta-cyfluthrin had the highest detection rate (25.34%), followed by procymidon (18.46%), with deltamethrin having the lowest detection rate (5.52%). The exceedance rate was highest for beta-cyfluthrin (1.00%), followed by procymidon (0.90%), while deltamethrin had the lowest exceedance rate (0.09%). The safety evaluation showed that both the single-pesticide average IFS and multiple-pesticide average IFS for the five detected pesticides were all less than 1. [Conclusion] The fruit and vegetable samples sold in northeast Chongqing do not pose significant health risks to humans.

**Keywords:** food safety; gas chromatography; fruits and vegetables; pesticide residues; safety evaluation

果蔬种类丰富, 富含大量的维生素、矿物质和膳食纤维等营养成分, 对保障人体健康起到至关重要的作用。但由于果蔬易发生病虫害, 且传播速度快, 实践过程中通过使用农药来确保果蔬的产量和品质。而农药的使用为

果蔬带来增产的同时也可能出现农药残留等食品安全问题。

国内外对农药残留的研究中, 涉及到的技术方法有免疫分析技术<sup>[1]</sup>、气相色谱—质谱联用<sup>[2]</sup>、酶抑制法<sup>[3]</sup>、电

**基金项目:** 重庆市自然科学基金面上项目(编号: cstc2020jcyj-msxmX0090); 重庆市智慧生态旅游学科群开放基金资助项目(编号: zhlv20221013)

**通信作者:** 王兆丹(1982—), 男, 重庆三峡学院副教授, 博士。E-mail: wdeairen07@163.com

**收稿日期:** 2023-12-20 **改回日期:** 2025-02-06

化学分析法<sup>[4]</sup>、气相色谱法<sup>[5]</sup>和液相色谱-质谱联用法<sup>[6]</sup>等,用到的样品有鸡肉<sup>[7]</sup>、茶叶<sup>[8]</sup>、蔬菜<sup>[9]</sup>和水稻<sup>[10]</sup>等。前处理方法有固相萃取法<sup>[11]</sup>、液液萃取法<sup>[12]</sup>、基质分散固相萃取法<sup>[13]</sup>和磁固相萃取技术<sup>[14]</sup>等。虽然农药残留检测仪器越来越灵敏,但是果蔬样品中的农药残留基质复杂,同时新型农药不断涌入市场,导致基质效应越来越难以消除,并且上述前处理方法成本高,耗时长,需要大量的有机溶剂,要想准确地测定果蔬中农药的含量并不容易。因此,不仅要选择适合果蔬农药的测定方法,同时在预处理方法上也要优化。

QuEChERS方法通过与基体中的杂质作用,实现对污染物的去除和净化<sup>[15]</sup>。该方法操作简便,所需的原料和试剂价格低廉,样品用量少,有机溶剂消耗少,时间短,可以实现快速、简单、高效的样品前处理。在实际分析中,由于待测对象或基质的不同,常需要对QuEChERS方法进行改进。研究拟建立一种同时检测6种化合物的仪器方法结合优化后的QuEChERS前处理方法,对渝东北地区不同种类果蔬农药残留进行准确的定量与定性检测,以期对渝东北地区的果蔬农残的安全性评价和消费建议提供依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

#### 1.1.1 仪器

气相色谱仪:7890B型,上海弥楼生物科技有限公司;

全自动样品浓缩仪:Turhovap型,拜泰齐贸易有限公司;

离心机:3-15M型,上海艾研生物科技有限公司;

数显漩涡混匀仪:IKA-MS3型,广州华西科创科技有限公司;

电子天平:ME215S型,浙江纳德科学仪器有限公司。

#### 1.1.2 试剂

乙腈、乙酸乙酯、正己烷、乙酸:色谱纯,德国赛默飞公司;

无水硫酸镁、氯化钠:分析纯,重庆川东化工公司;

乙二胺-*N*-丙基硅烷(PSA):40~60 μm,德国CNW公司;

石墨化碳黑(GCB):120~400目,德国CNW公司;

十八烷基硅烷键合硅胶(C<sub>18</sub>):40~63 μm,德国CNW公司;

腐霉利(98.0%)、联苯菊酯(98.5%)、高效氯氟氰菊酯(98.3%)、氯氰菊酯(98.6%)、溴氰菊酯(99.7%)、狄氏剂(98.0%):北京坛墨质检科技有限公司。

### 1.2 样品采集

按照NY/T 789—2004《农药残留分析样品的采样方法》要求进行样品采集和信息登记,包括样品名称、样品编号、采样地点的记录。采样区域为渝东北相关区县,包括万州区、梁平区、城口县、忠县、开州区、云阳县、奉节县、巫山县、巫溪县,采样地点设置在超市、商场、农贸市场等。根据GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留量》,将采集的蔬果样品分为7类,包含柑橘类、仁果类、根茎类、茄果类、叶菜类、豆类、鳞茎类,共1105份样品,制备及检测部位也遵循其要求。

### 1.3 标准储备液和混合溶液配制

标准储备液:准确称取腐霉利5.183 mg、狄氏剂5.104 mg、联苯菊酯5.081 mg、高效氯氟氰菊酯5.106 mg、氯氰菊酯5.187 mg、溴氰菊酯5.075 mg各置于50 mL容量瓶中,用正己烷溶解并定容,得标准储备溶液,于-20℃密封保存。

混合溶液:准确吸取腐霉利标准储备溶液200 μL、狄氏剂40 μL、联苯菊酯60 μL、高效氯氟氰菊酯50 μL、氯氰菊酯300 μL、溴氰菊酯100 μL置同一容量瓶(10 mL)中,用正己烷定容,得混合标准使用液A;准确吸取1 mL混合标准使用液A于10 mL容量瓶中,用正己烷定容,得混合标准使用液B。

### 1.4 试验方法

#### 1.4.1 气相色谱条件优化

(1)初定条件:安捷伦气相色谱柱Agilent DB-35石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),中等级性,填料为35%苯基-甲基聚硅氧烷;进样口设置为250℃;进样方式为脉冲不分流进样;考虑μ-ECD检测器的使用寿命,故温度设置为300℃;载气为氮气(纯度为99.999%);柱流速1.0 mL/min;柱升温程序:100℃保持1 min,以30℃/min升至250℃,保持5 min,以20℃/min升至280℃,保持10 min,再以40℃/min升至300℃,保持5 min;进样量1 μL。

(2)气相色谱条件优化试验:标准品的响应强度、峰形、出峰时间与气相色谱条件密切相关。通过对进样口温度、色谱柱流速和柱升温程序等试验条件进行考察优化,建立同时检测6种农药的仪器方法。

进样口温度优化:将色谱条件中进样口温度分别设置为160,190,220,250,280℃,其他参数按照1.4.1(1)设置。

色谱柱流速优化:将色谱条件中柱流速分别设置为0.6,0.8,1.0,1.2,1.4 mL/min,除进样口温度设置为220℃之外其他参数按照1.4.1(1)设置。

程序升温优化:分别设置 3 个升温程序:① 80 °C 保持 1 min,以 30 °C/min 升至 250 °C,保持 5 min,以 10 °C/min 升至 280 °C,保持 10 min,再以 30 °C/min 升至 300 °C,保持 5 min;② 100 °C 保持 1 min,以 30 °C/min 升至 250 °C,保持 5 min,以 20 °C/min 升至 280 °C,保持 10 min,再以 40 °C/min 升至 300 °C,保持 5 min;③ 100 °C 保持 1 min,以 20 °C/min 升至 270 °C,保持 8 min,以 10 °C/min 升至 280 °C,保持 10 min,再以 20 °C/min 升至 300 °C,保持 6 min。其他参数按照 1.4.1(1) 设置。

1.4.2 QuEChERS 前处理方法优化 实际样品检测时会根据目标物或基质的差异通常会对 QuEChERS 法加以优化,包括对 3 种基质的提取溶剂考察、除水剂无水硫酸镁的考察、单种净化剂考察、多种净化剂联合考察。前处理初定提取条件:称取 5 g 果蔬样品至 50 mL 离心管中,准确加入提取溶剂 10 mL,涡旋 2 min,加入 3 g 干燥后的氯化钠,加入无水硫酸镁,涡旋 2 min,离心,吸取上清液 6 mL 于 10 mL 离心管中,加入适量净化剂,涡旋 2 min 后离心,准确吸取 4.0 mL 上清液于氮吹仪浓缩至近干,用 2.0 mL 正己烷复溶,过 0.22 μm 滤膜后待气相色谱测定。

(1) 提取剂的考察:为最大程度地提高目标物提取率,考察不同果蔬基质的影响。选取芹菜、柑橘、生姜 3 种基质较复杂的果蔬考察纯乙腈、0.1% 酸性乙腈、0.5% 酸性乙腈、1% 酸性乙腈、乙酸乙酯 5 种提取溶剂的提取效果差异。

(2) 无水硫酸镁的考察:设置无水硫酸镁的 5 个添加量分别为 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 g。

(3) 单种净化剂的考察:设置 PSA 添加量分别为 50, 100, 200, 300, 400 mg, C<sub>18</sub> 添加量分别为 50, 100, 200, 300, 400 mg, GCB 添加量分别为 10, 20, 50, 100, 200 mg。

(4) 3 种净化剂的联合考察:对于不同基质的化合物单种净化剂净化效果不是很理想,故选取 1.4.2(3) 下符合标准且回收率相对较好的 3 个添加量进行联合考察,试验设计如表 1 所示。

1.4.3 标准工作曲线线性范围、相关线性和检出限 精密量取混合标准使用液 B 100, 200, 400, 600, 800, 1 000 μL 各置于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容,按 1.4.1

确定的气相色谱条件进行测定,即得混合标准工作曲线,标准曲线的质量浓度范围为 0.000 4~0.030 0 μg/mL。以农药的峰面积为纵坐标(Y),以溶液浓度(X)为横坐标,绘制标准曲线,可得 6 种农药的线性回归方程。通常用检出限来反映方法的灵敏度。称取 5 g 样品至 50 mL 离心管中,加入混合标准溶液 B 50 μL,按 1.4.2 优化后的前处理方法处理后测定,信噪比(S/N)均大于 3,即得方法检出限。

1.4.4 样品加标回收和精密度考察 分别向样品中添加混合标准溶液 A 10, 20, 50 μL 3 个添加水平浓度混合标准溶液,每水平做 4 个平行,按确定的前处理方法处理后测定,考察溶液的精密度,连续进样 8 针,并计算相对标准偏差(RSD)。

## 1.5 果蔬中 6 种农药的安全性评价分析

1.5.1 农药日摄入量 按文献[16]的方法计算农药日摄入量(EDI)。

1.5.2 食品安全指数 按文献[17]的方法计算食品安全指数,包括单种农药安全指数(IFSc)和多种农药安全指数(IFs)。

## 1.6 数据处理

采用 Excel 2022、Origin 2021 软件进行数据统计并绘制相关图表。

## 2 结果与分析

### 2.1 气相色谱条件优化

2.1.1 进样口温度 由图 1 可知,进样口温度对目标物的信号强度和保留时间的影响较大。如进样口温度为 160 °C 时,有 4 种目标物响应值低甚至无响应值,可能是因为化合物沸点过高而进样口温度过低,导致目标物未汽化或不能完全汽化,使样品沉积或凝固在进样口中,从而进样不均匀或者进样不完整,可能导致分析结果失真;腐霉利、狄氏剂保留时间延长;高效氯氟氰菊酯、氯氟菊酯、溴氟菊酯随进样口温度升高信号强度增强,但是随着温度升高到一定值时信号又逐渐减弱。综合考虑目标物的响应值及隔垫、色谱柱的耗能问题,选择进样口温度为 220 °C。

2.1.2 色谱柱流速 由图 2 可知,柱流速主要影响化合物的保留时间,柱流速越小,化合物出峰越慢,对化合物响应值和峰形影响不大。考虑果蔬基质影响,且尽可能减少分析时间的情况下选择流速 1.0 mL/min。

2.1.3 程序升温 程序升温条件主要是影响目标物响应值、保留时间和分离度。由图 3 可知,升温程序 2 条件下各目标物保留时间较短,且信号强度略高于升温程序 1,升温程序 3 条件下保留时间比升温程序 2 长,有几种目标物信号强度显著高于升温程序 2,结合基质影响,故选择

表 1 净化剂联合考察设计表

Table 1 Design table for joint investigation of purification agent mg

水平	A PSA	B C <sub>18</sub>	C GCB
1	50	50	10
2	100	100	20
3	200	200	50

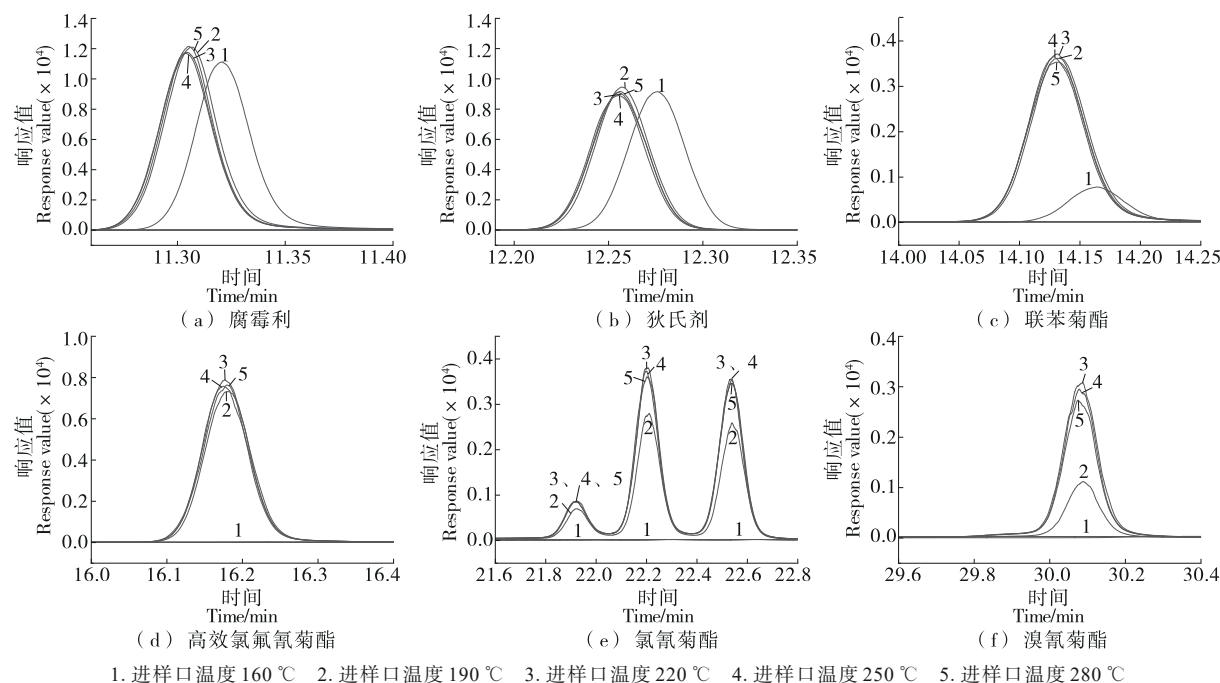
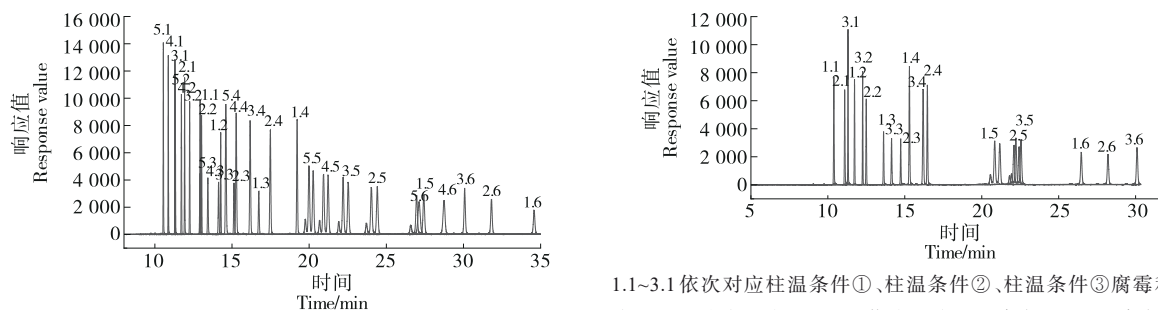


图1 进样口温度考察色谱图

Figure 1 Chromatogram of temperature inspection at the inlet



1.1~5.1 依次对应柱流速为 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 mL/min 时腐霉利出峰时间及响应强度; 1.2~5.2 依次表示柱流速为 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 mL/min 时狄氏剂出峰时间及响应强度; 1.3~5.3 依次表示柱流速为 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 mL/min 时联苯菊酯出峰时间及响应强度; 1.4~5.4 依次表示柱流速为 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 mL/min 时高效氯氟氰菊酯出峰时间及响应强度; 1.5~5.5 依次表示柱流速为 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 mL/min 时氯氰菊酯出峰时间及响应强度; 1.6~5.6 依次表示柱流速为 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 mL/min 时溴氰菊酯出峰时间及响应强度

图2 色谱柱流速考察

Figure 2 Column flow rate investigation

升温程序 3。

2.1.4 优化后的色谱条件 优化后的色谱条件确定为色谱柱 Agilent DB-35 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 中等极性, 填料为 35% 苯基-甲基聚硅氧烷; 进样口温度 220 °C; 进样方式为脉冲不分流进样; μ-ECD 检测器温度 300 °C; 载气为氮气 (纯度 ≥99.999%); 柱流速

1.1~3.1 依次对应柱温条件①、柱温条件②、柱温条件③腐霉利出峰时间及响应强度; 1.2~3.2 依次对应柱温条件①、柱温条件②、柱温条件③狄氏剂出峰时间及响应强度; 1.3~3.3 依次对应柱温条件①、柱温条件②、柱温条件③联苯菊酯出峰时间及响应强度; 1.4~3.4 依次对应柱温条件①、柱温条件②、柱温条件③高效氯氟氰菊酯出峰时间及响应强度; 1.5~3.5 依次对应柱温条件①、柱温条件②、柱温条件③氯氰菊酯出峰时间及响应强度; 1.6~3.6 依次对应柱温条件①、柱温条件②、柱温条件③溴氰菊酯出峰时间及响应强度

图3 程序升温考察色谱图

Figure 3 Chromatogram of temperature programmed investigation

1.0 mL/min; 柱升温程序: 100 °C 保持 1 min, 以 20 °C/min 升至 270 °C, 保持 8 min, 以 10 °C/min 升至 280 °C, 保持 10 min, 再以 20 °C/min 升至 300 °C, 保持 6 min; 进样量 1 μL; 总分析时间为 35.5 min。

## 2.2 QuEChERS 前处理方法优化

2.2.1 提取剂的考察 由图 4 可知, 不同提取溶剂在不同

样品基质中对目标物提取效果差异较大。3 种基质中乙腈提取 6 种目标物回收率范围为 63.00%~116.50%, 0.1% 酸性乙腈提取 6 种目标物回收率范围为 30.00%~109.98%, 0.5% 酸性乙腈提取 6 种目标物回收率范围为

31.67%~116.54%, 1% 酸性乙腈提取 6 种目标物回收率范围为 41.67%~112.52%, 乙酸乙酯提取 6 种目标物回收率范围为 76.67%~115.85%。综合比较, 乙酸乙酯的提取效果较好。

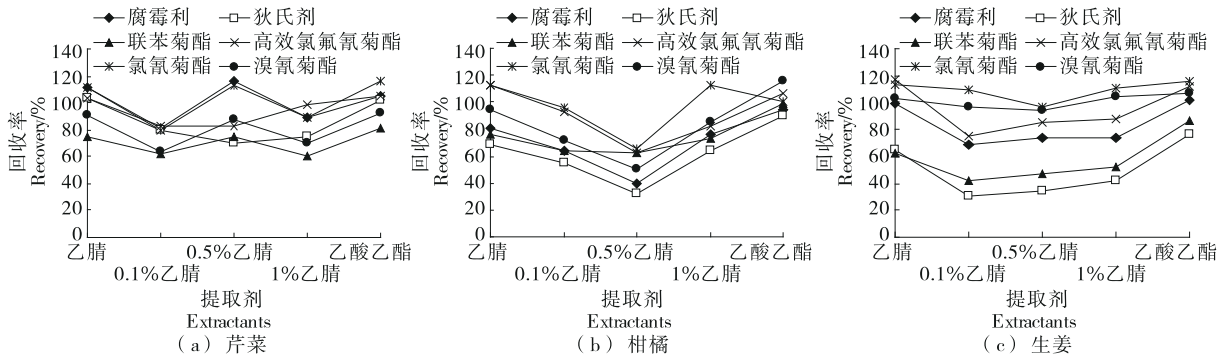


图 4 3 种基质中不同溶剂对目标物的提取率

Figure 4 Results of extraction rates of different solvents in three substrates

2.2.2 无水硫酸镁的考察 由图 5 可知, 当无水硫酸镁添加量为 0.25 g 时, 在 3 种基质中 6 种目标物回收率范围为 55.00%~118.70%; 当无水硫酸镁添加量为 0.50 g 时, 在 3 种基质中 6 种目标物回收率范围为 64.96%~119.09%; 当无水硫酸镁添加量为 1.00 g 时, 在 3 种基质中 6 种目标物

回收率范围为 38.33%~132.67%; 当无水硫酸镁添加量为 1.50 g 时, 在 3 种基质中 6 种目标物回收率范围为 41.50%~127.79%; 当无水硫酸镁添加量为 2.00 g 时, 在 3 种基质中 6 种目标物回收率范围为 81.67%~118.20%。故选择无水硫酸镁添加量为 2.00 g。

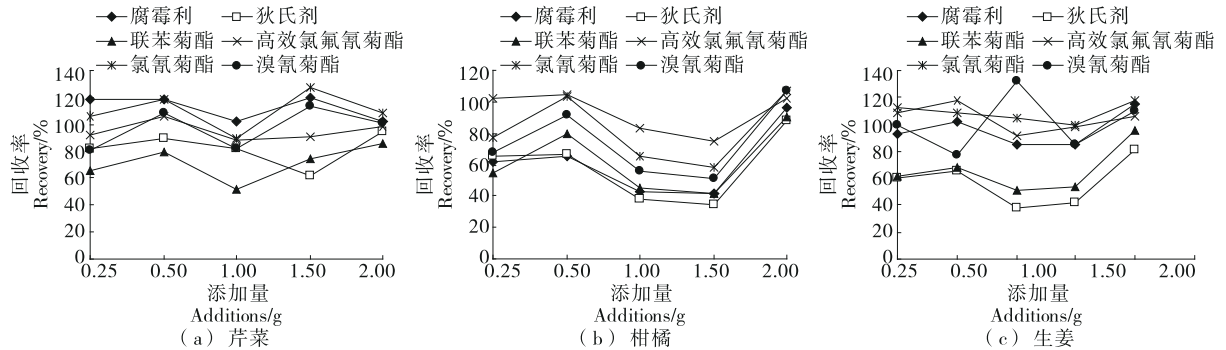


图 5 3 种基质中无水硫酸镁添加量对目标物的影响

Figure 5 Effect of the amount of anhydrous magnesium sulfate added in three substrates on the target substance

2.2.3 单种净化剂的考察 如图 6 所示, 当 PSA 添加量为 50, 100, 200 mg 时, 回收率较好且符合标准要求; 当 C<sub>18</sub> 添加量为 50, 100, 200 mg 时, 回收率较好且符合标准要求; 当 GCB 添加量为 10, 20, 50 mg 时, 回收率较好并符合标准要求。

通过对 3 种基质的提取溶剂考察、除水剂无水硫酸镁的考察、单种净化剂考察、多种净化剂联合考察, 建立同时检测果蔬样品中 6 种农药的检测方法: 称取 5 g 果蔬样品至 50 mL 离心管中, 准确加入乙酸乙酯 10 mL, 涡旋 2 min, 加入 2 g 干燥后的氯化钠, 加入 2 g 无水硫酸镁, 涡旋 2 min, 离心, 吸取上清液 6 mL 于 10 mL 离心管中, 加入 PSA 粉末 50 mg、C<sub>18</sub> 粉末 100 mg、GCB 粉末 20 mg, 涡旋 2 min 后离心, 准确吸取 4.0 mL 上清液于氮吹仪浓缩至近干, 用 2.0 mL 正己烷复溶, 0.22 μm 滤膜过滤后待气相色谱测定。

2.2.4 3 种净化剂的联合考察 由图 7 可知, 6 种目标物回收率差异较大, 各目标物回收率都相对较好, 回收率范围为 72.00%~110.63%, 相比单种净化剂回收率明显提高, 表明 3 种净化剂联合效果优于单种净化剂。综上所述, 3 种净化剂联合考察结果确定为: PSA 50 mg、C<sub>18</sub> 100 mg、GCB 20 mg。

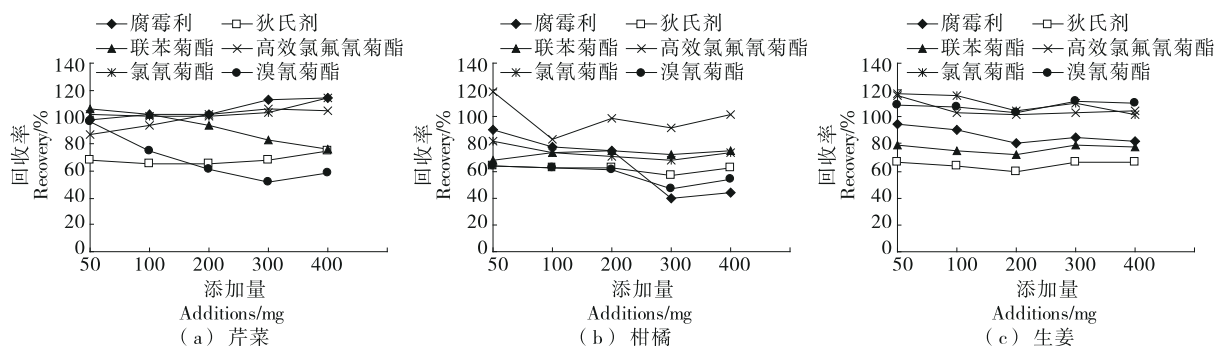


图6 3种基质中GCB添加量对目标物的影响

Figure 6 Effect of GCB addition amount on target substance in three substrates

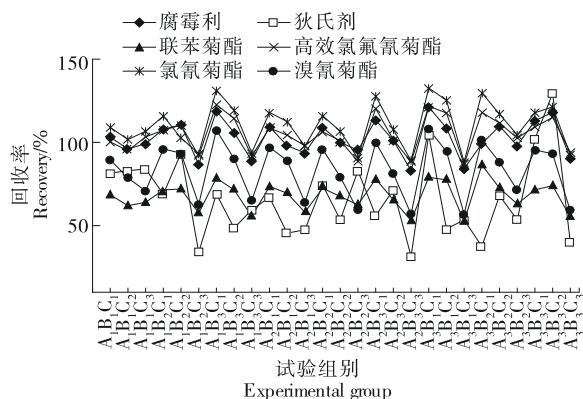


图7 3种净化剂联合考察对目标物的影响

Figure 7 Results of the joint investigation of three kinds of purification agents on the target substance

2.3 方法的有效性

如表2所示,利用精密度试验、重复性试验以及加标回收试验对方法的科学性进行考察,结果表明该方法检出限在0.000 4~0.003 0 μg/mL,精密度试验RSD值在0~6.80%,加标回收率为80.46%~118.00%。各添加浓度的RSD值均符合农药残留测定要求,重复性良好,说明该方

法可用于样品检测。

2.4 7类果蔬中6种农药残留浓度

按照GB 2763—2021,将采集的果蔬样品分成7类,按照前面确定的前处理方法进行样品溶液制备,再通过确定的仪器方法进行检测,其农药残留结果见表3。

由表3可知,有5种农药均被检出,狄氏剂未检出。叶菜类蔬菜中农药最大残留浓度腐霉利最高(42.200 mg/kg),氯氰菊酯次之(0.814 mg/kg);茄果类蔬菜农药最大残留浓度腐霉利最高(2.610 mg/kg),氯氰菊酯次之(0.113 mg/kg);鳞茎类蔬菜农药最大残留浓度腐霉利最高(2.470 mg/kg),高效氯氟氰菊酯次之(2.080 mg/kg);豆类蔬菜农药最大残留浓度腐霉利最高(2.340 mg/kg),联苯菊酯次之(0.259 mg/kg);根茎类蔬菜农药最大残留浓度联苯菊酯最高(0.075 mg/kg),高效氯氟氰菊酯次之(0.062 mg/kg)。柑橘类水果农药最大残留浓度氯氰菊酯最高(0.252 mg/kg),高效氯氟氰菊酯次之(0.204 mg/kg);仁果类水果农药最大残留浓度氯氰菊酯最高(0.473 mg/kg),高效氯氟氰菊酯次之(0.257 mg/kg)。

表2 6种农药标准曲线相关线性、检出限、样品加标回收试验结果及精密度

Table 2 Correlation linearity, detection limit, sample labeling and recovery test results, and precision of standard curves of six pesticides

标准品	回归方程	R <sup>2</sup>	检出限	添加水平1		添加水平2		添加水平3	
				回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
腐霉利	Y=35 240.808 5X	0.998 74	0.002 0	103.96	6.80	90.12	0.68	80.46	0.35
狄氏剂	Y=226 923.803X	0.999 98	0.000 4	112.50	0.00	96.88	3.72	95.63	1.31
联苯菊酯	Y=55 621.367 5X	0.999 86	0.000 6	116.67	0.00	108.33	3.14	103.75	1.54
高效氯氟氰菊酯	Y=78 437.545 5X	0.999 98	0.000 5	108.00	2.14	101.75	0.49	118.00	1.38
氯氰菊酯1	Y=76 374.933 1X	0.999 93	0.003 0	92.23	1.03	115.92	1.28	114.84	1.22
氯氰菊酯2	Y=76 380.720 3X	0.999 93							
氯氰菊酯3	Y=76 376.950 8X	0.999 93							
溴氰菊酯	Y=64 926.225 4X	0.999 25	0.001 0	115.00	3.55	113.13	1.11	116.75	1.90

表 3 蔬菜类样品中 6 种农药残留量<sup>†</sup>

Table 3 Concentration of six pesticide residues in vegetable samples mg/kg

名称	叶菜类蔬菜		茄果类蔬菜		鳞茎类蔬菜		豆类蔬菜		根茎类蔬菜		柑橘类水果		仁果类水果	
	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean
腐霉利	42.200	1.075	2.610	0.121	2.470	0.365	2.340	0.221	0.033	0.019	0.161	0.050	0.007	0.004
狄氏剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
联苯菊酯	0.436	0.043	0.057	0.010	0.383	0.085	0.259	0.049	0.075	0.039	0.194	0.028	0.040	0.007
高效氯氟 氰菊酯	0.339	0.025	0.078	0.018	2.080	0.343	0.121	0.025	0.062	0.037	0.204	0.050	0.257	0.012
氯氰菊酯	0.814	0.096	0.113	0.017	1.570	0.165	0.194	0.034	0.038	0.023	0.252	0.035	0.473	0.048
溴氰菊酯	0.141	0.042	0.041	0.016	0.035	0.034	0.062	0.027	0.021	0.018	0.080	0.027	0.014	0.011

† “Max”表示检测结果最大值;“Mean”表示检出结果平均值;“—”表示未检出。

从表 3 可以看出,叶菜类蔬菜的农药残留量普遍比其他果蔬类的高,与左晓磊等<sup>[18]</sup>的研究结果相一致。这可能是由于农药残留量除了与农药的使用有关外<sup>[19]</sup>,还与果蔬本身有很大的关系<sup>[20]</sup>。原因如下:① 对于作物生长时令而言,冬春季节生长的果蔬种类虫害相对较轻,而夏秋季节生长的果蔬种类虫害严重,因此农药喷洒较多<sup>[21]</sup>。② 对于果蔬的生长周期方面,周期越短,农药残留越多,

因为还没来得及充分降解就被采摘<sup>[22]</sup>。③ 在作物特性方面,有异味的果蔬农药残留比无异味的农药残留少<sup>[23]</sup>。④ 叶菜类不利于农药的挥发和代谢<sup>[24-25]</sup>。⑤ 大棚蔬菜种植方式不断扩大。温度高,湿度大,空气流通差,更不利于农药的挥发和降解,果蔬中农药残留更高<sup>[26-27]</sup>。

2.5 6 种农药在叶菜类样品中检出及超标情况

6 种农药在叶菜类样品中检出及超标情况见表 4。

表 4 6 种农药在叶菜类样品中检出及超标情况<sup>†</sup>

Table 4 Detection and exceedance of six pesticides in fruit and vegetable samples

名称	样本量(批)	农药	检出量/批	检出率/%	超标量/批	超标率/%
芹菜	144	腐霉利	43	29.86	/	/
		狄氏剂	ND	ND	ND	ND
		联苯菊酯	9	6.25	/	/
		高效氯氟氰菊酯	59	40.97	ND	ND
		氯氰菊酯	44	30.56	ND	ND
		溴氰菊酯	15	10.42	ND	ND
普通白菜	56	腐霉利	2	3.57	/	/
		狄氏剂	ND	ND	ND	ND
		联苯菊酯	9	16.07	/	/
		高效氯氟氰菊酯	19	33.93	ND	ND
		氯氰菊酯	24	42.86	ND	ND
		溴氰菊酯	9	16.07	ND	ND
叶菜类	200	腐霉利	45	22.50	/	/
		狄氏剂	ND	ND	ND	ND
		联苯菊酯	18	9.00	/	/
		高效氯氟氰菊酯	78	39.00	ND	ND
		氯氰菊酯	68	34.00	ND	ND
		溴氰菊酯	24	12.00	ND	ND
茄果类	205	腐霉利	98	47.80	1	0.49
		狄氏剂	ND	ND	ND	ND
		联苯菊酯	24	11.71	ND	ND
		高效氯氟氰菊酯	53	25.85	ND	ND

续表4

名称	样本量(批)	农药	检出量/批	检出率/%	超标量/批	超标率/%
茄果类	205	氯氰菊酯	28	13.66	ND	ND
		溴氰菊酯	12	5.85	ND	ND
鳞茎类	166	腐霉利	26	15.66	9	5.42
		狄氏剂	ND	ND	ND	ND
		联苯菊酯	25	15.06	/	/
		高效氯氟氰菊酯	28	16.87	5	3.01
		氯氰菊酯	27	16.27	1	0.60
		溴氰菊酯	2	1.20	ND	ND
鳞茎类	166	腐霉利	26	15.66	9	5.42
		狄氏剂	ND	ND	ND	ND
		联苯菊酯	25	15.06	/	/
		高效氯氟氰菊酯	28	16.87	5	3.01
		氯氰菊酯	27	16.27	1	0.60
		溴氰菊酯	2	1.20	ND	ND
根茎类	75	腐霉利	5	6.67	/	/
		狄氏剂	ND	ND	ND	ND
		联苯菊酯	2	2.67	1	1.33
		高效氯氟氰菊酯	7	9.33	4	5.33
		氯氰菊酯	2	2.67	1	1.33
		溴氰菊酯	2	2.67	/	/
柑	17	腐霉利	ND	ND	ND	ND
		狄氏剂	ND	ND	ND	ND
		联苯菊酯	10	58.82	/	/
		高效氯氟氰菊酯	4	23.53	ND	ND
		氯氰菊酯	3	17.65	ND	ND
		溴氰菊酯	5	29.41	1	5.88
橘	21	腐霉利	1	4.76	/	/
		狄氏剂	ND	ND	ND	ND
		联苯菊酯	2	9.52	1	5.00
		高效氯氟氰菊酯	3	14.29	ND	ND
		氯氰菊酯	3	14.29	ND	ND
		溴氰菊酯	2	9.52	ND	ND
橙	12	腐霉利	ND	ND	ND	ND
		狄氏剂	ND	ND	ND	ND
		联苯菊酯	1	8.33	ND	ND
		高效氯氟氰菊酯	4	33.33	ND	ND
		氯氰菊酯	6	50.00	ND	ND
		溴氰菊酯	2	16.67	ND	ND
柠檬	39	腐霉利	4	10.26	/	/
		狄氏剂	ND	ND	ND	ND
		联苯菊酯	1	2.56	ND	ND
		高效氯氟氰菊酯	7	17.95	ND	ND



续表 4

名称	样本量(批)	农药	检出量/批	检出率/%	超标量/批	超标率/%
柠檬	39	氯氟菊酯	3	7.69	ND	ND
		溴氟菊酯	1	2.56	ND	ND
柚	22	腐霉利	ND	ND	ND	ND
		狄氏剂	ND	ND	ND	ND
		联苯菊酯	ND	ND	ND	ND
		高效氯氟氰菊酯	2	9.09	1	4.55
		氯氟菊酯	1	4.55	ND	ND
		溴氟菊酯	2	9.09	ND	ND
柑橘类	111	腐霉利	5	4.50	/	/
		狄氏剂	ND	ND	ND	ND
		联苯菊酯	14	12.61	1	0.90
		高效氯氟氰菊酯	20	18.02	1	0.90
		氯氟菊酯	16	14.41	ND	ND
		溴氟菊酯	12	10.81	1	0.90
仁果类	216	腐霉利	3	1.39	/	/
		狄氏剂	ND	ND	ND	ND
		联苯菊酯	16	7.41	ND	ND
		高效氯氟氰菊酯	75	34.72	1	0.46
		氯氟菊酯	24	11.11	ND	ND
		溴氟菊酯	2	0.93	ND	ND

† “ND”表示在所检测样品中未检出目标物或检出含量低于检出限;“/”表示国家标准未规定最大残留限量无法判定。

6种农药在所有样品中的检出率及超标率见图8。高效氯氟氰菊酯在所有样品中检出率最高(25.34%),其次是腐霉利(18.46%),溴氟菊酯检出率最低(5.52%),狄氏剂未检出;高效氯氟氰菊酯超标率最高(1.00%),其次是腐霉利(0.90%),超标率最低的是溴氟菊酯(0.09%)。造成这样的原因如下:① 高效氯氟氰菊酯被广泛使用<sup>[28]</sup>。② 高效氯氟氰菊酯杀虫剂属于手性杀虫剂,具有不同的对映体选择性,在体内存在着不同的代谢和毒性,有的甚至会产生截然相反的作用<sup>[29]</sup>。③ 腐霉利使用范围广,使用时间长,害虫很容易对其产生耐药性,生产者势必要增加使用的次数以及每次的用量来保障使用效果<sup>[30]</sup>。④ 腐霉利是一种具有内吸特性的杀菌剂,经叶面、根系快速吸收,在作物体内积累<sup>[31]</sup>。⑤ 仅重视化学防治,而忽略全面防治。⑥ 农户的不合理的用药手段或者是错误地使用药品。⑦ 农产品质量安全监管程序繁杂,责任体系不健全等原因。

### 2.6 安全性评价

依据果蔬中农药残留的数据,采用食品安全指数评价目标物是否对不同年龄段的人群造成伤害。其原理是根据果蔬中平均残留量及最大残留量估算单位化合物的估计摄入量与ADI值来反映化合物的风险大小,结合农

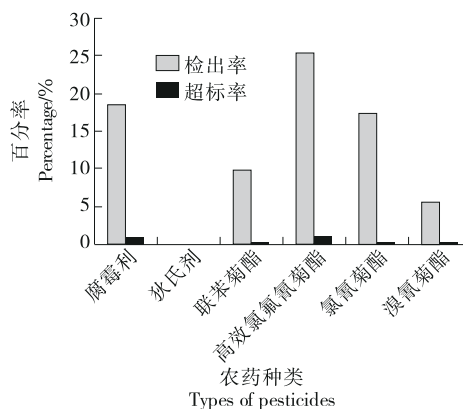


图8 全部样品6种农药检出及超标情况

Figure 8 Detection and exceedance of six kinds of pesticides in all samples

药残留监控和膳食暴露评估,进而计算出居民食用果蔬5种农药污染物对消费者的健康危害程度。

由表5可知,在渝东北市售果蔬样品中5种检出农药的单一农药平均安全指数、多种农药平均安全指数均小于1,从均值表明渝东北市售果蔬样品对人体无显著风险。但腐霉利对10组人群单一农药最大安全指数均大于1、高效氯氟氰菊酯对2~7、8~12、13~19岁人群单一农药最

大安全指数均大于1,氯氰菊酯对2~7岁人群单种农药最大安全指数大于1,因此表明这3种农药最大残留浓度会对人体产生显著危害,危害程度由大到小为:腐霉利>高效氯氟氰菊酯>氯氰菊酯>联苯菊酯>溴氰菊酯。在相同年龄人群中,大多对女性危害比男性更大;5种农药对10组人群危害由大到小顺序为:(2~7岁)>(8~12岁)>(13~19岁,女)>(13~19岁,男)>(20~50岁,女)>(51~65岁,男)>(51~65岁,女)>( >65岁,女)>(20~50岁,男)>( >65岁,男)。由于自身身体素质差异、性别差异导致的身体发育和饮食习惯,女性膳食暴露风险普遍高

于男性,未成年存在的健康风险比成年人更大<sup>[32]</sup>。故在今后关于食品中农药膳食风险评估中应尤为关注幼童、妇女、孕妇等人群。腐霉利、高效氯氟氰菊酯和氯氰菊酯3类农药单种农药最大安全指数大于1,不仅是因为这3种农药应用广泛,同时腐霉利这类农药生产已久,会产生耐药性,导致生产者加大药量和次数;而高效氯氟氰菊酯是当地种植者首选的杀虫剂,尤其在蔬菜种植季节;氯氰菊酯被认为对人体、恒温动物等毒性相对较低,但是它对水生动植物有很强的毒性,而后通过食物链作用,对人体有很大的危害,特别是未成年儿童。

表5 居民食用果蔬5种农药摄入量与相关的安全性评价<sup>†</sup>

Table 5 Resident intake of 5 kinds of pesticides in fruits and vegetables and related safety evaluation

人群	农药	ADI	aveEDI	aveIFSc	aveIFS	maxEDI	maxIFSc	maxIFS
2~7岁	腐霉利	0.10	0.095 3	0.053 2	0.248 2	11.010 0	6.150 8	9.651 8
	联苯菊酯	0.01	0.010 0	0.056 0		0.113 8	0.635 5	
	高效氯氟氰菊酯	0.02	0.014 2	0.039 6		0.542 7	1.515 8	
	氯氰菊酯	0.02	0.020 0	0.055 7		0.409 6	1.144 2	
	溴氰菊酯	0.01	0.007 8	0.043 6		0.036 8	0.205 5	
8~12岁	腐霉利	0.10	0.151 1	0.045 7	0.213 0	17.466 6	5.276 9	8.280 5
	联苯菊酯	0.01	0.015 9	0.048 1		0.180 5	0.545 2	
	高效氯氟氰菊酯	0.02	0.022 5	0.034 0		0.860 9	1.300 5	
	氯氰菊酯	0.02	0.031 7	0.047 8		0.649 8	0.981 6	
	溴氰菊酯	0.01	0.012 4	0.037 4		0.058 4	0.176 3	
13~19岁(男)	腐霉利	0.10	0.203 5	0.036 1	0.168 3	23.513 8	4.169 1	6.542 2
	联苯菊酯	0.01	0.021 4	0.038 0		0.242 9	0.430 7	
	高效氯氟氰菊酯	0.02	0.030 3	0.026 8		1.159 0	1.027 5	
	氯氰菊酯	0.02	0.042 6	0.037 8		0.874 8	0.775 5	
	溴氰菊酯	0.01	0.016 7	0.029 6		0.078 6	0.139 3	
13~19岁(女)	腐霉利	0.10	0.191 0	0.038 2	0.178 1	22.066 4	4.413 3	6.925 3
	联苯菊酯	0.01	0.020 1	0.040 2		0.228 0	0.456 0	
	高效氯氟氰菊酯	0.02	0.028 4	0.028 4		1.087 6	1.087 6	
	氯氰菊酯	0.02	0.040 0	0.040 0		0.821 0	0.821 0	
	溴氰菊酯	0.01	0.015 7	0.031 3		0.073 7	0.147 5	
20~50岁(男)	腐霉利	0.10	0.194 0	0.030 8	0.143 6	22.420 9	3.558 9	5.584 6
	联苯菊酯	0.01	0.020 4	0.032 4		0.231 6	0.367 7	
	高效氯氟氰菊酯	0.02	0.028 9	0.022 9		1.105 1	0.877 1	
	氯氰菊酯	0.02	0.040 6	0.032 3		0.834 1	0.662 0	
	溴氰菊酯	0.01	0.015 9	0.025 3		0.074 9	0.118 9	
20~50(女)	腐霉利	0.10	0.189 7	0.033 9	0.158 0	21.918 7	3.914 1	6.141 9
	联苯菊酯	0.01	0.020 0	0.035 7		0.226 5	0.404 4	
	高效氯氟氰菊酯	0.02	0.028 2	0.025 2		1.080 4	0.964 6	
	氯氰菊酯	0.02	0.039 7	0.035 5		0.815 5	0.728 1	
	溴氰菊酯	0.01	0.015 6	0.027 8		0.073 2	0.130 8	

续表 5

人群	农药	ADI	aveEDI	aveIFSc	aveIFS	maxEDI	maxIFSc	maxIFS
51~65岁(男)	腐霉利	0.10	0.211 5	0.032 5	0.151 8	24.446 5	3.761 0	5.901 7
	联苯菊酯	0.01	0.022 3	0.034 3		0.252 6	0.388 6	
	高效氯氟氰菊酯	0.02	0.031 5	0.024 2		1.204 9	0.926 9	
	氯氰菊酯	0.02	0.044 3	0.034 1		0.909 5	0.699 6	
	溴氰菊酯	0.01	0.017 3	0.026 7		0.081 7	0.125 7	
51~65岁(女)	腐霉利	0.10	0.186 8	0.032 2	0.150 2	21.581 1	3.720 9	5.838 8
	联苯菊酯	0.01	0.019 7	0.033 9		0.223 0	0.384 4	
	高效氯氟氰菊酯	0.02	0.027 8	0.023 9		1.063 7	0.917 0	
	氯氰菊酯	0.02	0.039 1	0.033 7		0.802 9	0.692 2	
	溴氰菊酯	0.01	0.015 3	0.026 4		0.072 1	0.124 3	
>65岁(男)	腐霉利	0.10	0.170 9	0.028 7	0.134 0	19.749 6	3.319 3	5.208 6
	联苯菊酯	0.01	0.018 0	0.030 2		0.204 0	0.342 9	
	高效氯氟氰菊酯	0.02	0.025 4	0.021 4		0.973 4	0.818 0	
	氯氰菊酯	0.02	0.035 8	0.030 1		0.734 8	0.617 4	
	溴氰菊酯	0.01	0.014 0	0.023 6		0.066 0	0.110 9	
>65岁(女)	腐霉利	0.10	0.164 3	0.031 6	0.147 3	18.981 6	3.650 3	5.728 0
	联苯菊酯	0.01	0.017 3	0.033 3		0.196 1	0.377 1	
	高效氯氟氰菊酯	0.02	0.024 4	0.023 5		0.935 6	0.899 6	
	氯氰菊酯	0.02	0.034 4	0.033 1		0.706 2	0.679 0	
	溴氰菊酯	0.01	0.013 5	0.025 9		0.063 4	0.122 0	

† aveEDI:目标农药平均日摄入量;aveIFSc:单种农药平均安全指数;aveIFS:多种农药平均安全指数;maxEDI:目标农药最大日摄入量;maxIFSc:单种农药最大安全指数;maxIFS:多种农药最大安全指数。

### 3 结论

该研究中检测的样品除狄氏剂外其他 5 种农药都有检出和超标情况。其中高效氯氟氰菊酯、腐霉利检出率和超标率皆较高,检出率分别为 25.34%, 18.46%, 超标率分别为 1.00%, 0.90%;溴氰菊酯检出率和超标率都最低,分别为 5.52%, 0.09%。安全性评价结果显示,不同种类的果蔬所检出农药的单种农药平均安全指数、多种农药平均安全指数均小于 1,这表明检出的 5 种农药,从农药残留均值来看,不会对食用人群产生显著危害。检出的 5 种农药中,腐霉利、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯分别对不同年龄阶段人群有单种农药最大安全指数大于 1 的情况,说明这 3 种农药可能对人体健康有影响,应重点监测。检测的 7 类样品中,叶菜类和鳞茎类多种农药最大安全指数均大于 1,说明这两类蔬菜很可能对人体产生潜在危害,应该加强对这几种农药的监控与检测,为渝东北地区农药、市场监管等部门提供参考。

此外,该研究对渝东北地区果蔬的农残检测分析仅对选取的 6 种农药,虽然在一定程度上反映渝东北果蔬的

农残现状,但需进一步检测和分析才能全面反映出农残现状;在对检测结果进行安全性评价时,采用的居民年龄、体重是取用平均值,需进一步对渝东北地区居民信息补充完整。此外,目前的膳食安全性评价通常是以某一食物为单一农药残留暴露途径、农药残留中值进行,且大多数仅针对果蔬的种类和农药单剂来评估,而为了准确进行农产品中农药残留的膳食风险评估,需对多种农药及多种食物种类联合毒性进行系统研究且亟待进一步完善补充。

### 参考文献

- [1] 王琳,王耀,胡晓飞,等.免疫分析技术在金刚烷胺残留检测中的应用[J].食品与机械,2023,39(4):205-210.  
WANG L, WANG Y, HU X F, et al. Application of immunoassay in the detection of amantadine residues[J]. Food & Machinery, 2023, 39(4): 205-210.
- [2] 宋宁慧,单正军,郭敏.气相色谱-质谱法检测茶饮料中拟除虫菊酯类农药残留[J].分析试验室,2011,30(10):102-106.  
SONG N H, SAN Z J, GUO M. Determination of multi-residues of pyrethroid pesticides in tea drink by GC-MS[J]. Chinese

- Journal of Analysis Laboratory, 2011, 30(10): 102-106.
- [3] SHAO Y L, WANG M, CAO J, et al. A method for the rapid determination of pesticides coupling thin-layer chromatography and enzyme inhibition principles[J]. Food Chemistry, 2023, 416: 135822.
- [4] 刘正才. SPE-MEKC测定蔬菜中农药残留量和杀扑磷、氟苯尼考的电化学分析[D]. 南京: 南京农业大学, 2004: 30-40.  
LIU Z C. Determination of pesticide residues in vegetables by SPE-MEKC and the study on electrochemical methods of methidathion and florfenicol[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2004: 30-40.
- [5] 刘超, 梅丽宝, 尹海飞, 等. 固相萃取—气相色谱/质谱法同时测定咖啡干果皮中24种农药残留[J]. 食品与机械, 2023, 39(1): 47-54.  
LIU C, MEI L B, YIN H F, et al. Simultaneous determination of 24 kinds of pesticide residues in coffee peel by solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food & Machinery, 2023, 39(1): 47-54.
- [6] 王思威, 王潇楠, 常虹, 等. 氟唑菌酰胺在香蕉和芒果果实中的残留分布[J]. 农药学报, 2024, 26(1): 203-210.  
WANG S W, WANG X N, CHANG H, et al. Residue distribution of mefenflufenazole in banana and mango fruits [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2024, 26(1): 203-210.
- [7] 常利民, 张洋, 汪春明, 等. 鸡蛋、鸡肉及奶粉中22种有机氯农药残留的测定[J]. 食品与生物技术学报, 2022, 41(5): 98-105.  
CHANG L M, ZHANG Y, WANG C M, et al. Determination of 22 organochlorine pesticides in egg, chicken and milk powder [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2022, 41(5): 98-105.
- [8] 胡付照, 陈正行, 李鹤, 等. 茶叶中农药残留标准及检测方法研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2018, 37(10): 1 009-1 014.  
HU F Z, CHEN Z X, LI H, et al. Research advance of pesticide residues standards and new detection methods in tea[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2018, 37(10): 1 009-1 014.
- [9] 丁葵英, 许文娟, 郭礼强, 等. 液相色谱—串联质谱法测定葱属蔬菜中的噻虫嗪、多菌灵等5种农药的残留量[J]. 食品与生物技术学报, 2016, 35(4): 424-428.  
DING K Y, XU W J, GUO L Q, et al. Determination of 5 pesticide residues in allium vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2016, 35(4): 424-428.
- [10] HOU X, HAN M, DAI X H, et al. A multi-residue method for the determination of 124 pesticides in rice by modified QuEChERS extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2013, 138(2/3): 1 198-1 205.
- [11] ANDRADE G C R M, FREGUGLIA R M O, FURLANI R P Z, et al. Determination of pesticide residues in tomato using dispersive solid-phase extraction and gas chromatography/ion trap mass spectrometry[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2011, 22(9): 1 701-1 708.
- [12] 熊大伟, 吴恩凯, 李桂晓. 液液萃取—气相色谱质谱法测定环境水体中有机磷农药[J]. 环境与发展, 2020, 32(5): 113, 115.  
XIONG D W, WU E K, LI G X. Determination of organophosphorus pesticides in environmental water by liquid-liquid extraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Environment and Development, 2020, 32(5): 113, 115.
- [13] 张权, 周贻兵, 林野, 等. 基质分散固相萃取结合气相色谱串联质谱法快速筛查皂角米中的73种农药残留[J]. 现代食品科技, 2021, 37(11): 354-363.  
ZHANG Q, ZHOU Y B, LIN Y, et al. Rapid screening of 73 pesticide residues in gleditsia sinensis seeds by matrix solid-phase dispersion extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(11): 354-363.
- [14] 刘莹, 王盼雪, 孙妍, 等. 利用磁固相萃取技术结合表面增强拉曼散射快速检测葡萄汁中的三唑磷[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(23): 7 554-7 562.  
LIU Y, WANG P X, SUN Y, et al. Rapid determination of triazophos in grape juice by magnetic solid phase extraction combined with surface enhanced Raman scattering[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(23): 7 554-7 562.
- [15] 黄小波, 刘维平. 基于QuEChERS的UHPLC-MS/MS同时检测鸡蛋中19种农药残留量[J]. 食品与机械, 2021, 37(10): 56-60.  
HUANG X B, LIU W P. Simultaneous determination of 19 kinds of pesticide residues in eggs by UHPLC-MS/MS based on QuEChERS[J]. Food & Machinery, 2021, 37(10): 56-60.
- [16] 赵杰斌, 邓浩, 徐振林. 基于食品安全指数法的台山市蔬菜和水果农药残留风险评估[J]. 现代食品科技, 2023, 39(6): 277-283.  
ZHAO J B, DENG H, XU Z L. Risk assessment of pesticide residues in vegetables and fruits from Taishan City based on the index of food safety[J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(6): 277-283.
- [17] 柴勇, 杨俊英, 李燕, 等. 基于食品安全指数法评估重庆市蔬菜中农药残留的风险[J]. 西南农业学报, 2010, 23(1): 98-102.  
CAI Y, YANG J Y, LI Y, et al. Risk estimate of vegetables based on food safety indexes methods in Chongqing[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2010, 23(1): 98-102.
- [18] 左晓磊, 刘培, 齐琨, 等. 2018年石家庄市蔬菜中农药残留及慢性膳食暴露评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18): 6 562-6 567.  
ZUO X L, LIU P, QI K, et al. Assessment of pesticide residues and chronic dietary exposure in vegetables in Shijiazhuang city

- in 2018 [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(18): 6 562-6 567.
- [19] GE Q, MEI J, CHEN S, et al. Deposition, dissipation, and minimum effective dosage of the fungicide carbendazim in the pepper-field ecosystem [J]. *Pest Management Science*, 2020, 76(3): 907-916.
- [20] 胡家萌. 3 种农药在叶菜类蔬菜中的残留与消解规律研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2019: 1-7.
- HU J M. Study on residues and digestion of three kinds of pesticides in leafy vegetables[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2019: 1-7.
- [21] 刘芳, 朱国华, 韩育梅. 乌兰察布市自产蔬菜农药残留检测与膳食暴露风险评估[J]. *江西农业学报*, 2022, 34(7): 182-189.
- LIU F, ZHU G H, HAN Y M. Detection and dietary risk assessment of pesticide residues in self-produced vegetables in Ulanqab City[J]. *Acta Agriculturae Jiangxi*, 2022, 34(7): 182-189.
- [22] 荆建忠, 刘俊丽. 2016—2018 年滨州市市售蔬菜农药残留调查[J]. *预防医学论坛*, 2019, 25(4): 306-308, 311.
- JING J Z, LIU J L. Survey on pesticide residues in vegetables, Binzhou city, 2016—2018[J]. *Preventive Medicine Tribune*, 2019, 25(4): 306-308, 311.
- [23] 秦培余, 隋佳琪. 蔬菜、水果中农药残留浅析[J]. *食品安全导刊*, 2019(36): 28.
- QIN P Y, SUI J Q. Analysis of pesticide residues in vegetables and fruits[J]. *China Food Safety Magazine*, 2019(36): 28.
- [24] 刘顺宇, 廖远东, 郭淑贞, 等. 叶菜上三大类农药残留现状及原因探析[J]. *园艺与种苗*, 2021, 41(4): 57-59.
- LIU S Y, LIAO Y D, GUO S Z, et al. Present situation and reasons of pesticide residues in three major types of leafy vegetables[J]. *Horticulture & Seed*, 2021, 41(4): 57-59.
- [25] ZHAO Y T, YUE Z C, ZHONG X M, et al. Distribution of primary and secondary metabolites among the leaf layers of headed cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata*) [J]. *Food Chemistry*, 2020, 312: 126028.
- [26] ZHAO E C, XIE A Q, WANG D, et al. Residue behavior and risk assessment of pyraclostrobin and tebuconazole in peppers under different growing conditions[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2022, 29(56): 84 096-84 105.
- [27] 张忠祥, 沈琦, 康佳乐, 等. 不同种植方式西瓜果实农药残留的比较[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(15): 265-271.
- ZHANG Z X, SHEN Q, KANG J L, et al. Comparison of pesticide residues in watermelon fruits with different planting methods[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(15): 265-271.
- [28] KOMAGATA O, KASAI S, TOMITA T. Overexpression of cytochrome P450 genes in pyrethroid-resistant *Culex quinquefasciatus*[J]. *Insect Biochemistry and Molecular Biology*, 2010, 40(2): 146-152.
- [29] CHANG J, HAO W Y, XU Y Y, et al. Stereoselective degradation and thyroid endocrine disruption of lambda-cyhalothrin in lizards (*Eremias argus*) following oral exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 232: 300-309.
- [30] 陈仁, 陈群航, 杜宜新, 等. 福州地区灰霉菌对腐霉利和啞霉胺抗药性测定[J]. *福建农业学报*, 2015, 30(2): 180-183.
- CHEN R, CHEN Q H, DU Y X, et al. Resistance detection of botrytis cinerea in Fuzhou to procymidone and pyrimethanil [J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2015, 30(2): 180-183.
- [31] 樊晓青, 陆貽通, 汪传炳. 腐霉利在生菜和土壤中的残留动态研究[J]. *上海交通大学学报(农业科学版)*, 2007, 25(6): 570-573.
- FAN X Q, LU Y T, WANG C B. Residue dynamics of procymidone in lettuce and soil[J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University (Agricultural Science)*, 2007, 25(6): 570-573.
- [32] 杨庆喜, 纪明山, 谷祖敏. 氟霜唑及其主要代谢物 CCIM 在番茄和葡萄上的残留行为及膳食暴露风险评估[J]. *农药学报*, 2020, 22(5): 815-822.
- YANG Q X, JI M S, GU Z M. Residues behavior and dietary exposure risk assessment of cyazofamid and its main metabolite CCIM in tomato and grape[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2020, 22(5): 815-822.