刺参(Apostichopus japonicus)中 13 种三嗪类 除草剂残留情况及风险评估

任传博^{1,2},田秀慧¹,孙岩¹,邓旭修^{1,2},刘慧慧¹,薛敬林^{1,2},徐英江¹,宫向红¹,王茂剑¹ (1.山东省海洋资源与环境研究院,山东省海洋生态修复重点实验室,山东烟台 264006) (2.烟台山水海产有限公司,山东烟台 264006)

摘要:超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)分析了刺参(Apostichopus japonicus)3 种三嗪类除草剂的残留水平,并采用食品安全状态指数和危害残留物的风险系数评估了其潜在风险。在采集的 57 个样品中,阿特拉津、扑草净和莠灭净均有不同程度的检出,其余 10 种除草剂均未检出,其中检出率最高的为扑草净(77.2%),其次为阿特拉津(15.8%)和莠灭净(8.77%);最高检出浓度分别为阿特拉津(0.84 μg/kg)、扑草净(54.4 μg/kg)和莠灭净(0.69 μg/kg)。依照所建立的方法对采集的刺参样品中三嗪类除草剂的残留量采用安全指数法进行评估,表明在所采样月份中,13 种三嗪类除草剂残留对刺参安全没有影响。在所采样的 6 个城市中,其安全指数均小于 1,说明刺参安全状态很好,除草剂对刺参安全没有影响。阿特拉津、扑草净和莠灭净的风险系数依次为0.2、0.38 和 0.2,均小于 1.5,表明上述 3 种物质均为低度风险。从风险系数来看,本研究进一步确定所采样的 6 城市的刺参在除草剂残留方面是低风险的,是安全的。

关键词: 刺参; 除草剂; 阿特拉津; 扑草净; 莠灭净; 液相色谱串联质谱法; 风险评估

文章篇号: 1673-9078(2014)3-244-249

Residues and Risk Assessment of 13 Triazine Herbicides in

Apostichopus japonicus

REN Chuan-bo^{1,2}, TIAN Xiu-hui¹, SUN Yan¹, DENG Xu-xiu^{1,2}, LIU Hui-hui¹, XUE Jing-lin^{1,2}, XU Ying-jiang¹, GONG Xiang-hong¹, WANG Mao-jian¹

(1.Shandong Marine Resource and Environment Research Institute, Shandong Province Key Laboratory of Restoration for Marine Ecology, Yantai 264006, China) (2.Yantai Shanshui Seafood Co. Ltd, Yantai 264006, China)

Abstract: A method for the determination of triazine herbicide residues in *Apostichopus japonicus* by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry was established. In order to investigate the situation of 13 triazine herbicide residues, food safety indexes and risk coefficient were used to evaluate the potential risk of triazine herbicide. The triazine herbicides of atrazine, prometryn and ametryn were detected in 57 samples. The highest detection rate was prometryn (77.2%), followed by atrazine (15.8%) and ametryn (8.77%). The maximum concentration of atrazine, prometryn and ametryn was 0.84 μg/kg, 54.4 μg/kg and 0.69 μg/kg, respectively. The detection ratio in August were significantly higher than those in September, October and November, which suggested that during the collected month, triazine herbicide had few influence on *Apostichopus japonicus*. According to the assessment of food safety indexes of 57 *Apostichopus japonicus* samples collected from six cities, the safety indexes of 13 analytes were less than 1, indicating *Apostichopus japonicus* were in safe and good condition. The risk coefficients of atrazine, prometryn and ametryn were 0.2, 0.38 and 0.2, all less than 1.5, which proved that the three analytes were at low risk group. Therefore, *Apostichopus japonicus* from six cities was at low risk on triazine herbicides and safe to eat.

Key words: Apostichopus japonicus; herbicide; atrazine; prometryne; ametryn; liquid chromatography tandem mass spectrometer; risk assessment

收稿日期: 2013-10-21

基金项目:山东省现代农业产业技术体系刺参产业创新团队资助项目(SDAIT-08);烟台市科技发展计划资助项目(2012134);山东省科学技术发展计划资助项目(2012GHY11517);山东省水生动物营养与饲料泰山学者岗位资助项目(2007-2012)

作者简介:任传博(1982-),男,助理工程师,研究方向为食品质量与安全

通讯作者:王茂剑(1964-),男,研究员,研究方向为食品科学与工程

作为现代除草剂最重要类型之一的三嗪类除草剂,其用量约占农用除草剂的30%,大量使用会危害生态环境,影响人类健康,并且造成巨大的经济损失^[1-2]。在三嗪类除草剂中,西玛津已被美国环保署列入内分泌干扰物名单,嗪草酮被确证为内分泌干扰物质,阿特拉津会增大哺乳动物乳腺癌发病率,并且可能引起人体垂体功能紊乱^[3-4]。随着除草剂对人类健康的影响和对环境的危害越来越被关注,各国制订了一系列更严格的限量指标。欧盟规定,正式禁止使用莠灭净、环嗪酮、扑草净等三嗪类除草剂。西玛津和阿特拉津被美国环保署列为优先控制污染物名单^[5]。2002年9月起,法国禁止销售西玛津和阿特拉津,并规定从2003年6月起禁止使用。

各种除草剂残留最终随着径流排入大海,污染海 洋环境,由于大部分除草剂具有亲脂性特点,因此能 在水产品体内富集。刺参作为产于我国北方海域的名 贵水产品, 可富集海水中除草剂, 导致体内除草剂残 留检出。因此其质量安全水平与海洋污染情况密切相 关,且其药物残留多少直接制约刺参品质[6]。风险分 析可以发现刺参风险情况,并对其进行针对性监管, 提高监管效率[7-8]。目前对刺参药物残留监测的报道很 多[9-11],但根据刺参中药物残留情况进行系统风险评 估的报道较少。近年来,人们生活水平逐步提高,对 食品营养品质的要求越来越严苛,刺参作为高级的消 费品已走进一般家庭的餐桌。刺参养殖是沿海城市创 收的主要来源之一,其风险评估问题应越来越受到关 注[12~13]。全面调查和测定刺参中的药物残留,对了解 刺参健康风险具有重要意义。本研究采用液相色谱-串联质谱法对沿海6城市刺参中13种三嗪类除草剂残 留状况进行了测定研究,并在此基础上利用安全指数 法和危害残留物的风险系数对刺参中三嗪类除草剂的 残留情况进行风险评估[14~16]。

1 材料与方法

1.1 样品来源

选取养殖刺参作为抽样调查目标,2012 年 8 月至 11 月取样,共抽取刺参样品 57 个,抽样按照 SC/T 3016-2004 标准执行^[17],A、B、C、D、E 和 F 各城市抽样数如下图所示。

1.2 仪器和试剂

超高效液相色谱-串联质谱仪(Quattro Premier XE, Waters, USA);高速离心机(TGL-10C),上海安亭科学仪器厂);氮吹仪(N-EVAPTM112,Organomation

Associates , USA); 超纯水仪 (Milli-Q Gradient, Millipore , France); 超声波清洗器 (KQ-600E),昆山市超声仪器有限公司。

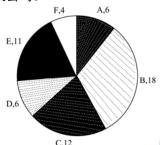


图 1 6 城市抽样数图

Fig.1 Sampling numbers of 6 cities

丙酮、甲醇、正己烷、乙腈和乙酸乙酯(色谱纯), 甲酸(优级纯), 固相萃取小柱(安捷伦: Bond Elut Carbon 500 mg 6 mL; 上海安普: CNWBOND NH₂ SPE TUBES 500 mg 3 mL)。标准品(购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)纯度不小于 98%。

标准溶液的配制: 称取适量标准品,甲醇溶解, 配成 100 mg/L 储备溶液,使用前流动相稀释至所需质量浓度。

1.3 样品提取

称取刺参样品(体壁匀浆)5.00(±0.01)g于50 mL 塑料离心管中,加乙酸乙酯20 mL,超声提取15 min,4 000 r/min 离心10 min,上清液转移至100 mL 梨形烧瓶中,残渣用20 mL 乙酸乙酯重复提取一次,合并上清液,40 ℃旋转蒸发至近干,用2 mL 正己烷溶解残留物。

1.4 样品净化

固相萃取柱分别用 $10 \, \text{mL}$ 丙酮、 $10 \, \text{mL}$ 正己烷活化,将两个小柱串接,Bond Elut Carbon 柱在上,CNWBOND NH_2 柱在下,将样品溶液过柱, $3 \, \text{mL}$ 正己烷淋洗梨形瓶后转移到柱上,用 $10 \, \text{mL}$ 正己烷+丙酮(V+V=6+4)洗脱。收集洗脱液,氮气吹干,用乙腈+水(V+V=1+1)定容至 $1 \, \text{mL}$,过 $0.2 \, \mu \text{m}$ 膜,供液相色谱-串联质谱仪测定。

1.5 样品测定

1.5.1 仪器分析条件

液相色谱条件: 色谱柱: ACQUITYTM UPLC HSS $C_{18}(1.8 \mu m, 2.1 \text{ mm i.d.} \times 100 \text{ mm})$; 色谱柱温度: $40 \degree C$; 流动相: 甲醇和 0.1%甲酸水溶液; 流速: 0.25 mL/min; 进样量: $10 \mu L$ 。梯度洗脱程序见表 1。

质谱条件: 配制 13 种三嗪类除草剂自动调谐液

(均为 1 μg/mL),采用蠕动泵进样方式(10 μL/min),自动调谐确定 MS/MS 条件: 电离方式: 正离子 (ESI+); 电离电压: 2.50 kV; 锥孔电压: 30 V; 离子源温度: 110 $^{\circ}$ C; 锥孔反吹气流速: 50 L/h; 脱溶剂气温度: 350 $^{\circ}$ C; 脱溶剂气流速: 700 L/h; 氩气流速: 0.14 mL/min,优化的各除草剂采集条件详见本研究小组前期研究成果文献^[18]。

1.5.2 样品的定性与定量

定性条件:特征离子色谱峰的信噪比 S/N≥3; 试样中目标物色谱峰的保留时间应与标准品的保留时间一致,容许偏差为±2.5%; 检测离子的相对丰度与基质匹配标准溶液对应离子的相对丰度一致,容许偏差满足 2002/657/EC^[19]中的要求。

定量方法: 采用标准溶液外标法定量。

1.6 质量控制与保证 (QA/QC)

表 1 13 种三嗪类除草剂平均回收率及相应变异系数数据表 (n=6)

Table 1 Mean recoveries and relative standard deviation of 13 triazine herbicides (n=6)

化合物 名称	回收率/% (0.2 μg/kg)	10. 1	回收率/% (1 μg/kg)	RSD /%	回收率/% (20 μg/kg)	RSD /%
阿特拉津	82.10	9.80	88.00	5.69	92.89	3.66
扑草净	88.20	11.20	91.50	5.55	94.12	2.15
环嗪酮	77.80	12.20	76.00	6.95	95.21	4.33
扑灭津	75.20	9.87	80.00	9.32	88.64	6.21
敌草净	69.80	10.11	74.40	5.44	75.21	3.22
嗪草酮	70.20	9.77	77.20	9.78	78.11	4.15
苯嗪草酮	80.10	6.88	95.10	6.69	81.52	3.33
草净津	71.50	9.25	82.10	8.52	75.05	2.32
西玛津	65.80	10.21	72.60	4.35	66.98	2.11
特丁津	66.80	11.23	69.88	4.35	65.22	4.55
仲丁通	77.30	10.65	82.63	8.99	72.68	6.21
莠灭净	89.50	9.87	99.43	6.93	81.66	5.11
特丁净	69.70	10.11	78.11	7.55	70.69	4.90

样品分析过程中采用方法空白、基质空白、基质标定、基质添加标准平行样和样品平行样等措施进行质量控制。每次分析试样前,按照相同分析步骤作空白实验,以保证实验结果的准确度;在分析实际样品时,采用2组平行样进行分析;同时本研究通过对空白海参中添加3个浓度水平0.2 μg/kg、1 μg/kg、20μg/kg 的13种三嗪类除草剂,进行该方法的回收率验证实验,实验数据见表1,通过下表可以看出本方法回收率在65.2~99.4%之间,批内相对标准偏差(RSD,n=6)在2.11~12.20%之间,满足实验要求,方法稳定

可靠。

1.7 风险评估方法

依照所建立的超高效液相色谱-串联质谱法对采集的刺参样品中三嗪类除草剂的残留量进行检测,采用安全指数法进行评估^[20]。计算公式如下:

$$IFS = \frac{EDIc \times f}{SIc \times m_b} \tag{1}$$

$$\overline{IFS} == \frac{\sum_{i=1}^{n} IFS_{Ci}}{n}$$
 (2)

1.8 风险系数

危害物风险系数是衡量一个危害物风险程度大小最直观的参数,综合考虑了危害物的超标率或阳性检出率、施检频率和其本身的敏感性影响,并能直观而全面地反映出危害物在一段时间内的风险程度^[21]。故可以采用危害物风险系数来评估刺参中除草剂残留的风险系数,其计算公式如下:

$$R = aP + \frac{b}{F} + S \tag{3}$$

注: P 为某种三嗪类除草剂残留的超标率, F 为施捡频率, S 为敏感因子, a 和 b 分别为相应的权重系数。式中 P、F 和 S 随研究的时间区段而动态变化,可根据具体情况采用长期风险系数、中期风险系数和短期风险系数。

2 结果与讨论

2.1 刺参三嗪类除草剂残留与海水中含量的

关系

需要特别说明的是,除阿特拉津、扑草净和莠灭净外其它 10 种三嗪类药物没有检出,这与我们课题小组的固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定海水中 13 种三嗪类除草剂残留量的研究结果一致,在海水中也只检出上述 3 中三嗪类除草剂。但刺参中阿特拉津、扑草净和莠灭净残留量水平与海水中无明显相关性,一可能是因为海水样品取自某特定海域,未针对

刺参样品量取水样;二可能与阿特拉津、扑草净和莠灭净本身的生物富集特性有关。研究表明,lgKow 值在 2~6之间的化合物易于在生物体内富集^[22],阿特拉津 lgKow 值为 2.70,扑草净 lgKow 值为 2.99,莠灭净 lgKow 值为 2.86^[23],从这个角度来看扑草净应更易于在生物体内富集,在本研究中,也出现了扑草净浓度显著高于其他待测物的现象,这有可能是刺参在生长过程中,持续不断地从环境中摄入三嗪类除草剂引起的。

2.2 刺参三嗪类除草剂残留的时间变化

表 2 刺参三嗪类除草剂残留检出率的时间变化(%) Table 2 Triazine herbicide residues detection ratio in Apostichopus japonicus variation with time

_		1 0 1	t .			
	时间	8月	9月	10 月	11 月	总检出率
	阿特拉津	50	0	18.6	0	15.8
	扑草净	100	60	92.6	41.7	77.2
	莠灭净	25	0	11.1	0	8.77

现有标准未对 13 种三嗪类除草剂在刺参中的残留限量做具体规定,因此本研究的检出率是以本方法的定量限为参考,检测结果大于 0.2 µg/kg 视为检出。按照月份分析,阿特拉津和莠灭净 9 月和 11 月均未检出,扑草净在所研究的月份均有检出,且检出率明显高于其他待测物;从时间上来看,8 至 11 月刺参中阿特拉津、扑草净和莠灭净检出率如表 2 所示。检出率随时间的变化而发生变化,阿特拉津、扑草净和莠灭净均呈现先降低后升高再降低的趋势,所研究四个月份的检出率分别为 15.8%、77.2%和 8.77%。相比较其他 3 个月份,8 月份检出率明显高于其他,秋季检出率高冬季检出率低,这符合所研究地区农田用药规律。其中刺参中同时检出 2 种及以上除草剂的频率为 17.5%,说明多种除草剂复合污染的情况值得关注。

2.3 不同城市刺参三嗪类除草剂残留的变化

很显然,不同城市受除草剂污染的种类和程度均不同,具体如表 3 所示,其残留检出率规律可能与本地的气候和种植特征有关。近年来我国农业生产发展迅速,农药使用量不断上升。所使用三嗪类除草剂等农药可能通过江河径流、大气转移和雨雪沉降等携带进入海洋环境,污染海洋环境,海参可能在生长过程中持续从环境中摄入三嗪类除草剂,最终使得海参体内出现三嗪类除草剂残留现象。入海河流的分布与近海海洋环境污染密切相关,从地域上来看 D 城市和 E 城市属于入海口地区,这可能是导致 3 种除草剂类药物均有不同程度检出的主要原因。

表 3 6 城市刺参三嗪类除草剂残留量

Table 3 Triazine herbicide residues detection ratio and maximum content in *Apostichopus japonicus*

ı.l. F	检出率/%			最高检出浓度/(μg/kg)			
地点	阿特拉津	扑草净	莠灭净	阿特拉津	扑草净	莠灭净	
A	0	0	0	0	0	0	
В	5.56	66.7	0	0.234	3.742	0	
C	0	100	0	0	54.402	0	
D	66.7	100	33.3	0.836	2.69	0.692	
E	36.4	100	27.3	0.322	4.644	0.528	
F	0	75	0	-0	3.016	0	

2.4 刺参除草剂残留安全指数评估

表 4 不同月份刺参中阿特拉津、扑草净和莠灭净残留安全指数 Table 4 Safety indexes of atrazine, prometryn and ametryn in *Apostichopus japonicus* of different months

化合物	8月	9月	10月	11月	ĪFS
阿特拉津	0.0070	0	0.0027	0	0.0008
扑草净	0.0448	0.9067	0.0773	0.0624	0.0839
莠灭净	0.0016	0	0.0012	0	0.0003

表 5 不同城市刺参中阿特拉津、扑草净和莠灭净残留安全指数
Table 5 Safety indexed of atrazine, prometryn and ametryn in

Apostichopus japonicus of 6 coastal cities

ripositenopus juponieus or o coustar cities								
	化合物	A	В	C	D	Е	F	
	阿特拉津	0	0.0020	0	0.0070	0.0027	0	
6	扑草净	0.0031	0.0624	0.9067	0.0448	0.0773	0.0503	
	莠灭净	0	0.0004	0	0.0016	0.0012	0	
	$\overline{\mathit{IFS}}$	0.0002	0.0050	0.0697	0.0041	0.0062	0.0040	

根据中国水产产品年度报告(2009 年),2009 年 城市人口人均消费估算为 40.3~g,农村人均消费量估算为 14.7~g,由于刺参在水产品中所占比例比较低,本实验中设F=10~g/人/天E=1,P=1, m_b =60~kg,f=1,R为该农药的最大检出值。由于本实验除阿特拉津、扑草净和莠灭净外,其他 10~p种草剂无残留情况,所以未计算其安全指数。依据GB $2763-2012^{[24]}$,查得阿特拉津ADI: 0.02~mg/kg b.w.、莠灭净ADI: 0.072~mg/kg b.w.;从"食品伙伴网"数据库查询到日本扑草净ADI: 0.01~mg/kg b.w.。根据公式(1)和公式(2)计算阿特拉津、扑草净和莠灭净在不同月份和不同城市的IFS_C和 13~p中被测物的 \overline{IFS} (表 4),其代表刺参中所研究的 13~p种除草剂对消费者健康的整体危害程度。

从表 5 中可以看出,在所研究的月份中,三嗪类除草剂残留的 IFS_C 都小于 1,说明所研究的 13 种除草剂残留量对刺参安全影响的风险是可以接受的。其中大部分的除草剂残留的 IFS_C 远远小于 1,说明在所研究

月份中,除草剂残留对刺参安全没有影响。综合考虑所研究的消费者人群饮食习惯及刺参中除草剂的残留情况,采用公式(2)计算出 \overline{IFS} 值。综合比较 3 种检出的三嗪类除草剂,其中莠灭净 \overline{IFS} 值最小,说明其安全状态好于阿特拉津和扑草净;在所研究的 6 个城市中,A 城市的 \overline{IFS} 值最小,仅为 0.0002,其余 5 个城市的 \overline{IFS} 均远小于 1,说明其刺参安全状态很好,除草剂对刺参安全没有影响。

2.5 刺参除草剂残留的风险系数

本研究采用超高效液相色谱-串联质谱法测定刺参中 13 种除草剂残留情况,此方法具有灵敏度高、检出限低的特点,根据 10 倍信噪比计算,13 中被测物的检测限均可达到 0.2 µg/kg。因此在计算风险系数时,若采用检出率代表超标率,会使风险系数偏大失真。因国内暂无水产品中有关阿特拉津、扑草净和莠灭净等除草剂的限量标准,参考 GB2763-2012 有关食品中农药最大残留限量的相关规定,本研究将测定结果大于 0.05 mg/kg 作为计算超标率的衡量标准。按照上述规定,在所测定的刺参样品中,除扑草净外其他待测物均未有超标现象。扑草净超标检出仅 1 次,浓度为54.4 µg/kg。

本研究采用中期风险系数进行分析,设定本实验 a=10, b=0.1, 由于本实验的数据来源于正常施检, 所 以 F=1, 综合考虑阿特拉津等 13 种除草剂在国内外食 品安全关注情况,在本研究中将 S 设置为 0.1。此时 计算结果若 R<1.5,说明该危害物低度风险;1.5<R<2.5 时,该危害物中度风险; R>2.5 时,该危害物高度风 险。因为本实验中对除阿特拉津、扑草净和莠灭净外 的 10 种除草剂没有残留情况, 所以未计算其风险系 数。根据上述规定,阿特拉津、扑草净和莠灭净的风 险系数依次为 0.2、0.38 和 0.2,均小于 1.5,说明上述 3 种物质均为低度风险。从风险系数的结果来看,本 研究进一步确定沿海城市刺参在除草剂残留方面是低 风险的,是安全的,可以放心食用。但是,除草剂此 类的农药在水产上没有相关的明确的限量标准,因此, 应该根据除草剂等农药的实际使用情况及时更新相关 标准。

3 结论

3.1 从本次抽样检测结果来看,仅有阿特拉津、扑草净和莠灭净有不同程度的检出,其它 10 种除草剂没有残留情况,这与我们研究小组前期关于海水中 13 中三嗪类除草剂残留检测的调查结果一致。按照月份分析,8 月份检出率明显高于其他,秋季检出率高冬季检出

率低,符合农田用药规律,因此推测刺参在生长过程中持续从环境中摄入待测物。从安全指数评估结果来看,本试验所检测的13种三嗪类除草剂在所研究的月份对刺参安全没有明显影响,其安全状态均在可接受的范围内。从风险系数分析结果来看,也进一步确定6城市刺参在三嗪类除草剂残留方面是低风险的,是安全的并且可以放心食用。

3.2 需要注意的是,食品安全指数是检验检疫行业在2002 年提出的^[20],利用其进行风险评估尚在起步阶段,缺少基础权威调查数据,特别是在公式(1)中提到的单一食品品种的单人日均消费量,此类数据目前缺失严重,因此进一步给分析结果有效性增加不确定性。同时安全指数中的 E、F、P 和 m_b 是目前的一个大概值,能在总体上反映某种水产品对人类的安全状态,但不能精确用于任何水产品和任何消费人群,在某一特定范围内,应相应调整各参数。现在我国仍未制定此类药物在水产品中明确的限量标准,因此更新相关标准势在必行。虽然除草剂类药物在农业生产中起到了很大的作用,并且日益成为一种有效的措施,但是因此而带来的潜在环境污染和破坏也同样应该引起重视。

参考文献

- [1] Wu C X, Liu Y, Wu Q H, et al. Combined Use of Liquid-Liquid Microextraction and Carbon Nanotube Reinforced Hollow Fiber Microporous Membrane Solid- Phase Microextraction for the Determination of Triazine Herbicides in Water and Milk Samples by High-Performance Liquid Chromatography [J]. Food analytical methods, 2012, 5: 540-550
- [2] Trimble A J, Lydy M J. Effects of Triazine Herbicides on Organophosphate Insecticide Toxicity inHyalella azteca [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2006, 51(1): 29-34
- [3] 陈春红,逯忠斌,侯志广.嗪草酮在土壤和大豆中的残留动态研究[J].江苏农业科学,2011,1:332-335 Chen C H, Lu Z B, Hou Z G Research of remains of Metribuzin in soil and soybeans [J]. Jiangsu Agricultural Science, 2011, 1: 332-335
- [4] 万年升,顾继东,段舜山.阿特拉津生态毒性与生物降解的研究[J].环境科学学报,2006,26(4):552-560 Wan N S, Gu J D, Duan S S. Eco-toxicity and biodegradation of atrazine in the environment [J]. Acta Scientiae Circum stantiae, 2006, 26(4): 552-560
- [5] 苗春云,刘衍忠,谢林,等.西玛津毒性的研究进展[J].环境与

- 健康杂志,2011,28(6):559-561
- Miao C Y, Liu Y Z, Xie L, et al. Research Progress of Toxicities of Simazin [J]. J. Environ. Health, 2011, 28(6): 559-561
- [6] 王印庚,方波,张春云,等.养殖刺参保苗期重大疾病"腐皮综合症"病原及其感染源分析[J].中国水产科学,2006,13(4):610-616
 - Wang Y G, Fang B, Zhang C Y, et al. Major disease breeding trepang protect seedling "rotten skin syndrome" pathogen and its source of infection [J]. China fisheries science, 2006, 13(4): 610-616
- [7] Chen C, Qian Y Z, Chen Q, et al. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Xiamen, China [J]. Food Control, 2011, 22: 1114-1120
- [8] Qian Y Z, Chen C, Zhang Q, et al. Concentrations of cadmium, lead, mercury and arsenic in Chinese market milled rice and associated population health risk [J]. Food Control, 2010, 21: 1757-1763
- [9] Wang X Y, Zhou Z C, Yang A F, et al. Molecular Characterization and Expression Analysis of Heat Shock Cognate 70 After Heat Stress and Lipopolysaccharide Challenge in Sea Cucumber (*Apostichopus japonicus*) [J]. Biochemical Genetics, 2013, 51(5-6): 443-457
- [10] Lee M H, Kim Y K, Moon H S, et al. Comparison on proximate composition and nutritional profile of red and black sea cucumbers (*Apostichopus japonicus*) from Ulleungdo(Island) and Dokdo(Island), Korea [J]. Food Science and Biotechnology, 2012, 21(5): 1285-1291
- [11] Soliman T, Kanno M, Kijima A, et al. Population genetic structure and gene flow in the Japanese sea cucumber *Apostichopus japonicus* across Toyama Bay, Japan [J]. Fisheries Science, 2012, 78(4): 775-783
- [12] 陈晨,李耘,陈志军,等美国 EPA 农药残留急性膳食暴露评估方法[J].中国农学通报,2009,25(16):69-74
 Chen C, Li Y, Chen Z J, et al. USEPA Acute dietary exposure assessment method for pesticide residue in Food [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2009, 25(16): 69-74
- [13] 陈晨·农产品质量安全风险评估的发展现状及对策研究[J]. 农产品质量与安全,2012,1:63-65
 Chen C. The development status of agricultural product
 - quality safety risk assessment and countermeasures research [J]. Quality and safety of agricultural products, 2012, 1: 63-65
- [14] Yang L J, Qian Y Z, Chen C, et al. Assessing the establishment of agro-food control systems based on a

- relevant officials' survey in China [J]. Food Control, 2012, 26: 223-230
- [15] 于志勇,金芬,孙景芳,等.北京市场常见淡水食用鱼体内农 药残留水平调查及健康风险评价[J].环境科学,2013,34(1): 251-256
 - Yu Z Y, Jin F, Sun J F, et al. Residual levels of pesticides in freshwater fish from Beijing aquatic product markets and health risk assessment [J]. Environmental Scinece, 2013, 34(1): 251-256
- [16] 王冬群,马金金,胡寅侠,等.基于食品安全指数法评估慈溪市草莓农药残留的风险[J].中国蔬菜,2012,24:92-95 Wang D Q, Ma J J, Hu Y X, et al. Risk Evaluation of strawberry pesticide residue based on food safety index method in Cixi city [J]. China Vegetables, 2012, 24: 92-95
- [17] 中华人民共和国农业部. SC 3016-2004.水产品抽样方法 [S].北京:中国农业出版社,2004

 The ministry of agriculture of the People's Republic of China. SC 3016-2004. The sampling method of aquatic products [S]. Beijing: China Agriculture Press, 2004
- [18] 任传博,田秀慧,张华威,等.固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定海水中13种三嗪类除草剂残留量[J].质谱学报, 2013,34(5):213-221

 Ren C B, Tian X H, Zhang H W, et al. Determination of Trazine Herbicides in seawater using Solid Phase Extraction ultra performance liquid chromatography tandem msss spectrometry method [J]. Journal of chinese mass spectrometry society, 2013, 34(5): 2013-221
- [19] European Union Commission Decision 2002/657/EC, Off. J. Eur. Commun. 2002, L221
- [20] 李聪,张艺兵,李朝伟,等.暴露评估在食品安全状态评价中的应用[J].检验检疫科学,2012,12(1):7,11-12 Li C, Zhang Y B, Li C W, et al. The exposure assessment application in the food safety state evaluation [J]. Inspection and Quarantine Science, 2012, 12(1):7,11-12
- [21] 金征宇,胥传来,谢正军.食品安全导论[M].北京:化学工业 出版社 Jin Z Y, Xu C L, Xie Z J. An introduction to food safety[M]. Beijing: Chemical industry press
- [22] 李金杰,张栩嘉,赵元慧.有机污染物对水生生物毒性作用 机理的判别及影响因素[J].环境化学,2013,32(7):1236-1245 Li J J, Zhang X J, Zhao Y H. Discrimination of the mechanisms of toxic action for organic pollutants to aqueous organisms and its influencing factors [J]. Environmental chemistry, 2013, 32(7): 1236-1245
- [23] Kaune A, Bruggemann R, Kettrup A. High-performance

liquid chromatographic measurement of the 1-octanol-water partition coefficient of s-triazine herbicides and some of their degradation products [J]. Journal of Chromatograpy A, 1998, 805: 119-126

[24] 中华人民共和国卫生部.GB 2763-2012.食品安全国家标准

食品中农药最大残留限量[S].北京;中国标准出版社,2012 The ministry of health of the People's Republic of China. GB 2763-2012. National food safety standard Maximum residue limits for pesticides in food [S]. Beijing: Standards press of China, 2012

