

# 山东潍坊地区黄瓜中 623 种农药及代谢物残留的快速筛查及风险评估

李晓慧, 王琦, 张琛, 岳宁, 李敏洁, 邵勇, 邵华, 郑鹭飞, 王静, 金芬\*

(中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081)

**摘要:** 为了解山东潍坊地区黄瓜的农药残留状况, 该研究采用保留指数-气相色谱-串联质谱法对在山东潍坊地区生产和流通环节采集的 392 份黄瓜样品进行 623 种农药及代谢物残留的定性筛查和定量检测, 并进行农药残留风险评估及排序。结果表明, 392 份黄瓜样品中共检出 55 种农药及代谢物, 检出率为 0.26%~92.09%, 筛查出 19 种现有国标方法 (GB 23200.113-2018 和 GB 23200.8-2016) 未覆盖的农药残留; 5 种农药超出最大残留限量, 即螺螨酯 (2.30%)、硫丹 (1.02%)、甲霜灵 (0.51%)、醚菌酯 (0.26%)、啶螨灵 (0.26%); 检出 55 种农药残留的慢性和急性膳食摄入风险均低于 100%, 摄入风险可接受; 根据残留风险得分排序, 中高风险农药占比较高 (60%), 特别是一些禁用农药 (硫丹、2,4-滴丁酯) 的检出可能与农业投入品的隐性添加有关; 流通环节 (33.5%) 检出农药数量高于 15 种的样品占比明显高于生产环节 (4.08%), 这一现象可能与从基地到市场的“三前环节”存在风险点, 缺乏有效监管有关, 建议加强“三前环节”监管和农药使用管理, 确保农产品质量安全。

**关键词:** 保留指数-气相色谱-三重四极杆质谱联用法; 筛查; 黄瓜; 农药残留; 风险评估

文章编号: 1673-9078(2022)09-333-344

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.9.1194

## Rapid Screening and Risk Assessment of 623 Pesticide and Metabolite Residues in Cucumber in Weifang, Shandong Province

LI Xiaohui, WANG Qi, ZHANG Chen, YUE Ning, LI Minjie, SHAO Yong, SHAO Hua, ZHENG Lufei, WANG Jing, JIN Fen\*

(Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

**Abstract:** In order to understand the status of pesticide residues in cucumbers in Weifang, Shandong Province, 623 pesticides and metabolites in 392 cucumber samples produced and circulated in Weifang were qualitatively screened and quantitatively measured by retention index-gas chromatography-tandem mass spectrometry (RI-GC-MS/MS). Dietary intake risks of the pesticide residues were assessed and ranked. In total, 55 pesticides and metabolites were detected in 392 cucumber samples with detection rates of 0.26%~92.09%. In particular, 19 pesticides which are not covered by the national food safety standard methods (GB 23200.113-2018 and GB 23200.8-2016) were found. Among the pesticides detected, five pesticides exceeded the maximum residue limits. They are spirodiclofen (2.30%), endosulfan (1.02%), metalaxyl (0.51%), pyraclostrobin (0.26%), and pyridaben (0.26%). The chronic dietary intake and acute dietary intake risks of the 55 detected pesticide residues were all less than 100%, and the intake risks were acceptable. According to the residual risk score ranking, medium- and high-risk pesticides accounted for a relatively high proportion (60%) of the samples. In particular, the detection of some banned and restricted pesticides (endosulfan and 2,4-D butyl ester) may be related to the illegal addition of agricultural inputs. The present study found more residues in the circulation stage (33.5% of the samples having

引文格式:

李晓慧,王琦,张琛,等.山东潍坊地区黄瓜中 623 种农药及代谢物残留的快速筛查及风险评估[J].现代食品科技,2022,38(9):333-344

LI Xiaohui, WANG Qi, ZHANG Chen, et al. Rapid screening and risk assessment of 623 pesticide and metabolite residues in cucumber in Weifang, Shandong province [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(9): 333-344

收稿日期: 2021-10-26

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1605600)

作者简介: 李晓慧 (1997-), 女, 硕士, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: lxhui33362@163.com

通讯作者: 金芬 (1978-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 食品质量与安全, E-mail: jinfenbj@163.com

more than 15 pesticides) than in the production stage (4.08%). This phenomenon may be related to the existence of risk points and lack of effective supervision in the first three stages of transportation from the production base to the market. It is suggested that monitoring of these three stages and management of pesticide use should be strengthened to ensure the quality and safety of agricultural products.

**Key words:** retention index-gas chromatography-tandem mass spectrometry; screening; cucumber; pesticide residues; risk assessment

蔬菜质量安全与广大民众的身体健康和生命安全息息相关。黄瓜作为我国重要的蔬菜作物,种植面积达 $125.8 \times 10^4 \text{ hm}^2$ ,产量为 $7\,033.9 \times 10^4 \text{ t}$ ,生产规模位居世界第一<sup>[1]</sup>。然而黄瓜易遭受病虫害侵害<sup>[2]</sup>,农药仍是目前防治黄瓜病虫害最有效的措施之一<sup>[3]</sup>。因此,黄瓜中农药残留也成为消费者关注的主要问题之一。山东是我国蔬菜的主要产区和销区,开展从生产基地到批发市场、农贸市场和超市等流通环节中黄瓜的农药残留调查及膳食暴露评估,摸清主要危害因子的类型和风险水平,对保障我国蔬菜产品质量安全具有重要意义。

利用保留指数-气相色谱-串联质谱法,结合数据库分析是近年来发展起来的一种非常有效的高通量筛查方法,已在果蔬及中草药等风险监测、隐患识别及未知风险筛查中应用。Tan等<sup>[4,5]</sup>采用保留指数-气相色谱-串联质谱法分别快速筛查中草药和西洋参中74种和130种农药残留;高会兰等<sup>[6]</sup>建立了基于保留指数原理结合气相色谱-三重四极杆质谱法,构建了蔬菜中257种农药残留快速筛查法。张鹏云等<sup>[7]</sup>采用顶空固相微萃取技术,利用气相色谱-三重四级杆串联质谱退卷稳定性系统,结合保留指数法分析了杭白菊挥发性成分,共检出88种化合物。

目前,我国针对蔬菜中已知农药残留的靶向分析,已建立了成熟可靠的检测方法和体系<sup>[8,9]</sup>,而针对样品中不可预知的农药及代谢物,亟需建立快速的筛查技术。此外,零星的采样并不能反映潍坊地区农药残留的真实情况和风险高低,从生产环节到流通环节的全程风险评估研究缺乏。采用保留指数结合气相色谱-三重四极杆质谱法,自建农药残留数据库,对黄瓜样品进行623种农药及代谢物的快速定性筛查,然后通过标准物质对检出农药及代谢物再进行验证,定量测定了山东潍坊地区从生产基地到不同流通环节的农药残留;并结合农药残留慢性和急性膳食摄入风险评估方法、残留风险排序矩阵对农药残留风险进行评估和排序,明确了黄瓜样品中需要重点关注的高风险农药的类型,为保障农产品质量安全和人民健康提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 样品采集与制备

2020年11月于山东潍坊地区采集25个种植基地

和25个市场(农贸市场、超市、便利店、合作社各10个)的黄瓜样品,共392个样品。对采集样品的名称、采集地点、采集日期、采样人等相关信息进行登记并编号,去除泥土等杂质,按照GB 2763-2021《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》附录A取其可食部分,进行匀浆混匀后,装入自封袋,于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 的深加工冷库中冷冻保存待测。

#### 1.1.2 材料与试剂

正构烷烃(C7-C40, 10 mg/L), AccuStandard; N-丙基乙二胺(40-60  $\mu\text{m}$  PSA), 天津博纳艾杰尔科技公司; 正己烷(色谱级), 美国Fisher公司; 乙腈(色谱级), 美国Fisher公司; 柠檬酸钠、柠檬酸二氢钠无水硫酸镁和氯化钠(均为分析纯), 北京化工厂; 0.22  $\mu\text{m}$  有机系滤膜, 天津博纳艾杰尔公司; 55种农药及代谢物标准品: 购自First standard。

#### 1.1.3 仪器与设备

GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪, 日本岛津企业管理有限公司; 电子天平, 瑞士Mettler Toledo公司; 涡旋混匀器, 美国Scientific industries公司; 高速冷冻离心机, 美国Thermo公司。

## 1.2 方法

### 1.2.1 样品前处理

参照国家标准方法GB 23200.113-2018,称取10 g黄瓜试样(精确至0.01 g)于50 mL塑料离心管中,加入10 mL乙腈剧烈振荡1 min。加入4 g无水硫酸镁、1 g氯化钠、1 g柠檬酸钠、0.5 g柠檬酸二氢钠,剧烈振荡1 min, 4 200 r/min离心5 min。准确吸取3 mL上清液加入到内含450 mg无水硫酸镁、75 mg PSA的15 mL塑料离心管,涡旋混匀1 min, 4 200 r/min离心5 min,准确吸取2 mL上清液于10 mL试管中,40  $^\circ\text{C}$ 水浴中氮气吹干,加入正己烷复溶,过0.22  $\mu\text{m}$ 有机系滤膜后用于测定。

### 1.2.2 色谱、质谱条件

色谱条件: 色谱柱: DB-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ); 色谱柱温度程序: 50  $^\circ\text{C}$ 保持1 min, 然后以25  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温至125  $^\circ\text{C}$ , 再以10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至300  $^\circ\text{C}$ 保持15 min; 载气: 氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$ ; 流速: 1.69 mL/min; 进样口温度: 250  $^\circ\text{C}$ ; 进样量: 1  $\mu\text{L}$ ; 进样方式: 无分流进样。

质谱条件：电子轰击源：70 eV；离子源：EI；离子源温度：200 ℃；GC-MS 接口温度：250 ℃；碰撞气为氦气；溶剂延迟时间为 1.5 min。

### 1.2.3 保留指数-气相色谱-串联质谱快速定性筛查方法

$$RI = 100Z + 100 \frac{t_{R(X)} - t_{R(Z)}}{t_{R(Z+1)} - t_{R(Z)}} \quad (1)$$

$$t_R = t_{R(Z)} + t_{R(Z+1)} - t_{R(Z)} \frac{RI_T - RI_Z}{RI_{Z+1} - RI_Z} \quad (2)$$

式中：

$RI$ ——保留指数，

$t_R$ ——保留时间，min；

$X$ ——待分析的化合物；

$Z, Z+1$ ——待分析物前后的两个正构烷烃的碳原子数，

即  $t_{R(Z)} < t_{R(X)} < t_{R(Z+1)}$ 。

用正己烷准确配制质量浓度为 5 mg/kg 的 C7-C40 正构烷烃的溶液，进行全扫描，获得 C7-C40 正构烷烃 TIC 图（图 1）；依据公式（1），带入对应的正构烷烃的保留时间，计算 623 种农药及代谢物的保留指数  $RI$ 。以 623 种农药及代谢物为目标物，建立质谱多反应监测（Multiple Reaction Monitoring, MRM）方法，结合自建农药残留数据库，计算出待测目标农药的预测保留时间及质谱分析参数，采用保留时间和离子比率对黄瓜样品中的农药残留及代谢物进行定性筛查。

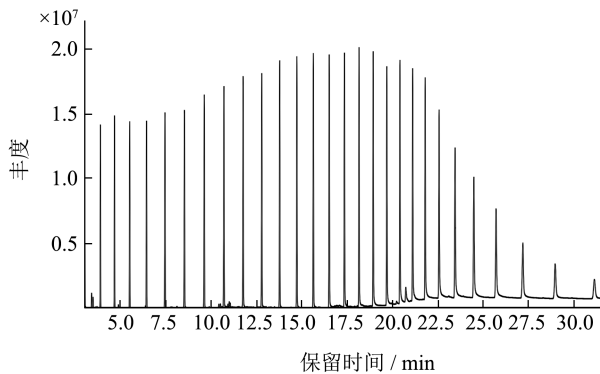


图 1 C7-C40 正构烷烃混合标准品总离子流图

Fig.1 Total ions chromatogram of C7-C40 n-alkane mixture standard

### 1.2.4 气相色谱-串联质谱定量分析方法

对于定性筛查的结果，采用标准品进行验证。准确称取 10 mg（精确至 0.1 mg）各农药标准品，根据标准品的溶解性选丙酮或正己烷等溶剂溶解并定容至 10 mL，配制 10 mg/L 储备液。取黄瓜空白样品，按 1.2.1 的方法制得空白基质溶液，配制浓度为 0.01、0.02、0.05、0.10、0.2、0.5 mg/kg 的基质匹配混合标准溶液，并按 1.2.2 中的色谱、质谱条件进样，绘制基质匹配标准曲线，采用外标法对定性筛查出的农药及

代谢物进行定量分析。

### 1.2.5 慢性和急性膳食摄入风险计算方法

慢性膳食摄入风险（%ADI）使用以下方程式：

$$ADI = \frac{STMR \times 0.01854}{bw \times ADI} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

$STMR$ ——规范试验残留中值，取平均残留值，mg/kg；

0.01854<sup>[10]</sup>——居民日均黄瓜消费量，kg；

$ADI$ ——每日允许摄入量，mg/kg；

$bw$ ——体重，单位 kg，按 60 kg<sup>[10]</sup>计。

%ADI 越小风险越小，当 %ADI ≤ 100% 时，表示风险可以接受；反之，当 %ADI > 100% 时，表示有不可接受的风险。

急性膳食摄入风险（%ARfD）使用方程式（4）和（5）：

$$IESTI = \frac{HR \times LP}{bw} \quad (4)$$

$$\%ARfD = \frac{IESTI}{ARfD} \times 100\% \quad (5)$$

式中：

$IESTI$ ——估计短期摄入量，kg；

$HR$ ——最高残留量，mg/kg；

$LP$ ——大份餐，kg，按 0.42469<sup>[10]</sup>计；

$ARfD$ ——急性参考剂量，mg/kg，

$bw$ ——体重，kg，按 60 kg 计。

%ARfD 越小风险越小，当 %ARfD ≤ 100% 时，表示风险可以接受；反之，%ARfD > 100% 时，表示有不可接受的风险。

### 1.2.6 风险排序

参考 Fang 等<sup>[11]</sup>所采用的风险排序矩阵对黄瓜中农药残留风险排序，其中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、残留水平等 5 项指标均采用原赋值标准<sup>[12]</sup>，各指标的赋值标准见表 1。毒性采用急性经口毒性，毒效采用 ADI 值，膳食比例指中国黄瓜暴露量占总膳食的比例，农药使用频率（FOD）根据公式（6）计算，各农药的残留风险得分 S 用公式（7）计算，最终每种农药的残留风险得分以该农药在所有样品中残留风险得分平均值计算。S 值越高，残留风险越大。

$$FOD = \frac{T}{P} \times 100 \quad (6)$$

$$S = (A+B) \times (C+D+E+F) \quad (7)$$

式中：

$FOD$ ——农药使用频率，

$P$ ——果实发育日数。（黄瓜从开花到果实成熟所经历的时

间, 单位 d, 按 40 d<sup>[13]</sup>计);

T——黄瓜发育过程中使用该农药的次数;

A——毒性得分;

B——毒效得分;

C——黄瓜膳食比例得分;

D——农药使用频率得分;

E——高暴露人群得分;

F——残留水平得分。

表 1 黄瓜农药残留风险排序指标得分赋值标准

Table 1 Evaluation criteria for ranking index scores of pesticide residue risk in cucumber

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

注: “MRL” 表示最大残留限量。

### 1.2.7 数据处理

MRL 和 ADI 均为 GB 2763-2021 标准中给定数值。依据相关检测标准规定, 残留含量>1.00 mg/kg 时, 计算结果保留 3 位有效数字; 残留含量<1.00 mg/kg 时, 计算结果保留 2 位有效数字。检出率、超标率等统一保留两位小数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 黄瓜中农药及代谢产物的定性筛查分析

采用保留指数-气相色谱-串联质谱联用法对黄瓜中 623 种农药及代谢物进行快速定性筛查, 发现 392 份黄瓜样品中均存在不同程度的农药残留, 共筛出 55 种农药及代谢物。其中, 26 种为我国登记农药, 29 种为我国未登记使用农药, 检出率分别为 1.02%~92.09% 和 0.26%~63.78%。从单个样品检出农药的数量看, 农药多残留现象较突出, 大部分样品检出农药数量为 6~15 种, 占比 92.39%, 而检出农药数量少于 5 种和大于 15 种的黄瓜样品占比分别为 4.06% 和 3.56%。值得注意的是, 不同环节单个黄瓜样品中农药检出的数量分布存在明显差异。如图 2 所示, 采自生产基地的黄瓜样品检出农药数量相对较少, 为 0~20 种 (图 2a), 检出农药数量高于 15 种的样品仅占 4.08%; 而采自流通环节的黄瓜样品检出农药数量较多, 为 0~25 种 (图 2b), 检出农药数量高于 15 种的样品占 33.5%。与生产环节 (4.08%) 相比, 流通环节 (33.5%) 单个黄瓜样品的多残留现象更严重, 这可能与黄瓜采后收、贮、运环节缺乏有效监管有关。有研究表明, 在果蔬采后采用杀菌剂浸果、涂布、喷洒可以起到防腐保鲜

的作用<sup>[14]</sup>, 如烯酰吗啉处理椪柑可有效防治贮藏期褐腐病<sup>[15]</sup>; 咯菌腈<sup>[16]</sup>、吡唑醚菌酯<sup>[17]</sup>可有效控制苹果采摘后由真菌引起的腐烂病; 啉菌酯<sup>[18]</sup>用于处理收获后的柑橘可防治储运期间的腐败变质; 戊唑醇、百菌清等杀菌剂用于卷心菜采收后灰霉病的有效控制<sup>[19]</sup>; 抑霉唑、多菌灵等用于提高蒜薹贮藏期<sup>[20]</sup>。黄瓜在采后收、贮、运环节的农药残留应引起关注。

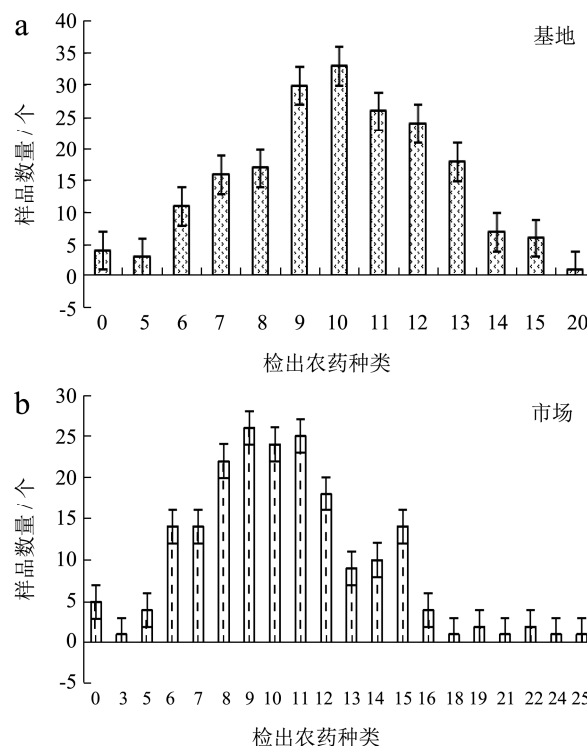


图 2 黄瓜样品中农药及代谢物残留分布

Fig.2 Residue distribution of pesticides and metabolites in cucumber samples

表2 黄瓜中55种农药及代谢物的检出情况

Table 2 Detection of 55 pesticides and metabolites in cucumbers

序号	名称	CAS	是否登记	类型	毒性	最大残留 限量/(mg/kg)	残留样 品数/个	检出 率/%	残留水平 /(mg/kg)	超标 频次	基地残留中 位值/(mg/kg)	检出 率/%	市场残留中 位值/(mg/kg)	检出 率/%	检出限 /(mg/kg)	线性方程	相关系 数( $R^2$ )	
农药	1	腐霉利	32809-16-8	是	杀菌剂	低毒	2	361	92.09	n.d-0.89		0.033	97.94	0.013	86.36	0.01	$Y=4\ 604\ 136X-61\ 107.77$	0.999 8
	2	甲霜灵	57837-19-1	是	杀菌剂	低毒	0.5	257	65.56	n.d-0.76	2	0.065	58.76	0.050	72.22	0.01	$Y=2\ 786\ 642X-42\ 648.27$	0.999 8
	3	敌菌丹	2425-06-1	否	杀菌剂	低毒	-	250	63.78	n.d-0.93		0.25	84.54	0.15	43.43	0.01	$Y=1\ 566\ 633X+88\ 900.52$	0.998 9
	4	苯醚甲环唑	119446-68-3	是	杀菌剂	低毒	1	205	52.30	n.d-0.43		0.030	49.48	0.030	55.05	0.01	$Y=4\ 070\ 766X-371\ 487.1$	0.998 4
	5	啶酰菌胺	188425-85-6	是	杀菌剂	低毒	5	203	51.79	n.d-0.24		0.020	47.42	0.020	56.06	0.01	$Y=3.049\ 957\times 10^7X-308\ 232.6$	0.999 9
	6	嘧菌胺	131860-33-8	否	杀菌剂	低毒	-	179	45.66	n.d-0.025		0.021	40.72	0.021	50.51	0.01	$Y=2.727\ 971\times 10^7X-196\ 857.5$	0.999 8
	7	2,4-滴丁酯	94-80-4	否	除草剂	低毒	-	153	39.03	n.d-1.59		0.020	38.14	0.021	39.90	0.01	$Y=2\ 123\ 275X-35\ 737.2$	0.999 5
	8	咯菌腈	131341-86-1	是	杀菌剂	低毒	0.5	146	37.24	n.d-0.25		0.049	45.36	0.051	29.29	0.01	$Y=5\ 204\ 467X-142\ 133.8$	0.998 2
	9	醚菌酯	121552-61-2	否	杀菌剂	低毒	0.5	145	36.99	n.d-0.50	1	0.12	25.26	0.090	48.48	0.01	$Y=83\ 345.03X-1\ 987.702$	0.999 5
10	多效唑	76738-62-0	否	植物生长 调节剂	低毒	-	136	34.69	n.d-0.071		0.019	28.35	0.019	40.91	0.01	$Y=1.010\ 104\times 10^7X-214\ 120.4$	0.999 5	
11	氟吡菌胺	239110-15-7	是	杀菌剂	低毒	0.5*	119	30.36	n.d-0.12		0.024	19.07	0.026	41.41	0.01	$Y=9\ 247\ 287X-204\ 100.2$	0.999 5	
12	氟吡菌酰胺	658066-35-4	是	杀菌剂	低毒	0.5	112	28.57	n.d-0.12		0.072	20.10	0.033	36.87	0.01	$Y=4\ 150\ 584X-94\ 166.1$	0.999 4	
13	噁唑菌酮	131807-57-3	是	杀菌剂	低毒	1	100	25.51	n.d-0.64		0.042	38.14	0.039	13.13	0.01	$Y=6\ 139\ 400X-244\ 362.5$	0.996 1	
14	甲草胺	15972-60-8	否	除草剂	低毒	-	96	24.49	n.d-0.058		0.015	19.59	0.015	29.29	0.01	$Y=7\ 139\ 650X-109\ 441.4$	0.999 6	
15	菌核净	24096-53-5	否	杀菌剂	低毒	-	92	23.47	n.d-0.39		0.048	23.71	0.052	23.23	0.01	$Y=3\ 516\ 098X-61\ 658.33$	0.999 8	
16	炔丙菊酯	23031-36-9	否	卫生杀虫剂	-	-	92	23.47	n.d-5.33		1.06	24.74	0.58	22.22	0.01	$Y=1\ 753\ 634X-47\ 792.87$	0.998 5	
17	吡唑醚菌酯	175013-18-0	是	杀菌剂	低毒	0.5	70	17.86	n.d-0.192		0.049	27.32	0.046	8.59	0.01	$Y=1.498\ 561\times 10^7X-564\ 111.0$	0.997 1	
18	残杀威	114-26-1	否	卫生杀虫剂	中毒	-	65	16.58	n.d-0.058		0.057	11.34	0.057	21.72	0.01	$Y=1.836\ 861\times 10^7X+24\ 783.46$	0.995 6	
19	氟啶	1929-82-4	否	除草剂	-	-	55	14.03	n.d-0.11		0.048	9.28	0.053	18.69	0.01	$Y=304\ 827.4X-4\ 907.038$	0.999 6	
20	驱虫特	141-03-7	否	杀虫剂	-	-	55	14.03	n.d-0.044		0.043	6.70	0.043	21.21	0.01	$Y=1\ 955\ 028X-17\ 581.58$	0.999 9	
21	联苯三唑醇	55179-31-2	否	杀菌剂	低毒	0.5	54	13.78	n.d-0.087		0.011	26.80	0.045	1.01	0.01	$Y=1.915\ 168\times 10^7X-436\ 063.9$	0.999 7	
22	噻唑磷	98886-44-3	是	杀菌剂	中毒	0.2	51	13.01	n.d-0.12		0.053	12.37	0.023	13.64	0.01	$Y=2\ 140\ 899X-72\ 738.02$	0.999 3	
23	硫丹	115-29-7	否	杀虫剂	高毒	0.05	47	11.99	n.d-0.13	4	0.020	14.43	0.021	9.60	0.01	$Y=2\ 656.304X-77.849\ 41$	0.999 5	
24	氟硅唑	85509-19-9	是	杀菌剂	低毒	1	46	11.73	n.d-0.094		0.049	8.76	0.020	14.65	0.01	$Y=3\ 174\ 682X-69\ 933.52$	0.999 5	
25	嘧菌酯	131860-33-8	是	杀菌剂	低毒	0.5	42	10.71	n.d-0.24		0.038	6.70	0.039	14.65	0.01	$Y=2\ 807\ 652X-91\ 031.4$	0.998 7	
26	螺螨酯	148477-71-8	否	杀螨剂	低毒	0.07	39	9.95	n.d-0.30	9	0.030	6.19	0.036	13.64	0.01	$Y=797\ 060.6X-15\ 897.21$	0.999 8	
27	联苯菊酯	82657-04-3	是	杀虫剂	低毒	0.5	35	8.93	n.d-0.087		0.069	11.86	0.068	6.06	0.01	$Y=4.082\ 38\times 10^7X-340\ 688.1$	0.998 6	
28	嘧霉胺	53112-28-0	是	杀菌剂	低毒	2	35	8.93	n.d-0.22		0.095	9.79	0.066	8.08	0.01	$Y=5\ 005\ 900X-85\ 543.15$	0.999 6	

续表 2

序号	名称	CAS	是否登记	类型	毒性	最大残留限量/(mg/kg)	残留样品数/个	检出率/%	残留水平/(mg/kg)	超标频次	基地残留中位值/(mg/kg)	检出率/%	市场残留中位值/(mg/kg)	检出率/%	检出限/(mg/kg)	线性方程	相关系数( $R^2$ )
29	溴虫腈	122453-73-0	是	杀虫剂	中毒	0.5	32	8.16	n.d-0.12		0.056	5.15	0.061	11.11	0.01	$Y=478\ 313.2X-8\ 045.941$	0.999 7
30	噻菌环胺	121552-61-2	是	杀菌剂	低毒	0.2	31	7.91	n.d-0.080		0.042	13.40	0.012	2.53	0.01	$Y=7\ 937\ 415X-133\ 916.6$	0.999 7
31	噻草酮	101205-02-1	否	除草剂	低毒	-	30	7.65	n.d-0.025		0.021	12.89	0.019	2.53	0.01	$Y=3\ 331\ 834X-64\ 255.9$	0.999 8
32	烯酰吗啉	110488-70-5	是	杀菌剂	低毒	5	27	6.89	n.d-0.28		0.086	3.61	0.12	10.10	0.01	$Y=5\ 172\ 560X-145\ 353.4$	0.999 0
33	吡虫啉	165252-70-0	否	杀虫剂	低毒	-	25	6.38	n.d-1.32		0.76	1.55	0.35	11.11	0.01	$Y=3\ 032.471X+269.811\ 2$	0.992 1
34	咪唑啉	67747-09-5	是	杀菌剂	低毒	1	24	6.12	n.d-0.062		0.042	7.22	0.041	5.05	0.01	$Y=4\ 181\ 715X-153\ 731.6$	0.997 4
35	异丙威	2631-40-5	是	杀虫剂	低毒	0.5	23	5.87	n.d-0.50		0.045	2.58	0.045	9.09	0.01	$Y=1.676\ 094\times 10^7X-39\ 015.52$	0.999 9
36	霜霉威	24579-73-5	是	杀菌剂	低毒	5	22	5.61	n.d-1.07		0.24	5.15	0.24	6.06	0.01	$Y=10\ 444.04X-699.067\ 8$	0.990 5
37	戊唑醇	107534-96-3	是	杀菌剂	低毒	1	17	4.34	n.d-0.090		0.084	3.61	0.084	5.05	0.01	$Y=6\ 059\ 451X-204\ 674.6$	0.998 7
38	溴菌腈	35691-65-7	是	杀菌剂	低毒	0.5	13	3.32	n.d-0.032		0.031	2.06	0.031	4.55	0.01	$Y=5\ 831\ 947X-49\ 008.69$	0.999 5
39	乙霉威	87130-20-9	是	杀菌剂	低毒	5	11	2.81	n.d-0.082		0.067	3.61	0.074	2.02	0.01	$Y=6\ 880\ 554X-124\ 095.7$	0.999 7
40	啞螨灵	96489-71-3	是	杀螨剂	低毒	0.1	11	2.81	n.d-0.11	1	0.064	5.15	0.085	0.51	0.01	$Y=1.991\ 921\times 10^7X+69\ 350.29$	0.998 5
41	甲氰菊酯	39515-41-8	否	杀虫剂	中毒	0.2	11	2.81	n.d-0.033		0.032	4.64	0.032	1.01	0.01	$Y=6\ 747\ 405X-224\ 221.6$	0.997 6
42	联苯腈酯	149877-41-8	否	杀虫剂	低毒	0.5	9	2.30	n.d-0.085		0.057	2.06	0.03	2.53	0.01	$Y=4\ 433\ 209X-165\ 887.3$	0.997 6
43	杀螟丹	15263-52-2	否	杀虫剂	中毒	-	9	2.30	n.d-0.50		0.052	2.06	0.053	2.53	0.01	$Y=69\ 257.31X-3\ 958.616$	0.996 5
44	粉唑醇	76674-21-0	否	杀菌剂	低毒	0.3	7	1.79	n.d-0.072		0.018	0.52	0.017	3.03	0.01	$Y=1.239\ 863\times 10^7X-260\ 001.5$	0.999 6
45	氟环唑	106325-08-0	否	杀菌剂	低毒	-	6	1.53	n.d-0.024		0.023	2.06	0.023	1.01	0.01	$Y=1.360\ 954\times 10^7X-382\ 433.8$	0.999 1
46	肟菌酯	141517-21-7	是	杀菌剂	低毒	0.3	5	1.28	n.d-0.093		0.086	2.06	0.081	0.51	0.01	$Y=2\ 161\ 824X-59\ 459.66$	0.998 7
47	三唑酮	43121-43-3	是	杀菌剂	低毒	0.1	4	1.02	n.d-0.071		-	-	0.068	2.02	0.01	$Y=5\ 173\ 872X-126\ 865.6$	0.998 5
48	茚虫威	144171-61-9	否	杀虫剂	低毒	-	4	1.02	n.d-0.16		-	-	0.089	2.02	0.01	$Y=4\ 851\ 726X-135\ 668.5$	0.998 2
49	四氟醚唑	112281-77-3	否	杀菌剂	低毒	-	1	0.26	n.d-0.020		0.020	0.52	-	-	0.01	$Y=2\ 291\ 758X-51\ 123.19$	0.999 5
50	猛杀威	2631-37-0	否	杀虫剂	高毒	-	1	0.26	n.d-0.060		-	-	0.057	0.51	0.01	$Y=1.863\ 859\times 10^7X-13\ 103.81$	0.999 7
51	噻氟菌胺	130000-40-7	否	杀菌剂	-	-	1	0.26	n.d-0.11		-	-	0.11	0.51	0.01	$Y=4\ 415\ 516X-148\ 789.1$	0.998 1
52	四氢邻苯二甲酰亚胺	1469-48-3	否	代谢物	-	-	29	7.40	n.d-0.12		0.084	3.61	0.052	11.11	0.01	$Y=6\ 021\ 988X-106\ 443.5$	0.999 9
53	2,6-二氯苯甲酰胺	2008-58-4	否	代谢物	低毒	0.01	16	4.08	n.d-0.066		0.027	2.06	0.030	6.06	0.01	$Y=9\ 095\ 006X-286\ 444.6$	0.998 3
54	3,5-二氯苯胺	626-43-7	否	代谢物	-	1	4	1.02	n.d-0.059		0.034	2.06	-	-	0.01	$Y=1\ 231\ 658X-43\ 967.57$	0.990 3
55	五氯苯腈	20925-85-3	否	代谢物	-	-	4	1.02	n.d-0.041		-	-	0.040	2.02	0.01	$Y=2\ 920\ 730X-29\ 859.87$	0.999 8

注：“\*”表示临时最大残留限量；“-”表示无；“n.d”表示未检出。

## 2.2 黄瓜中农药及代谢产物的残留水平

在采用保留指数-气相色谱-串联质谱联用法对黄瓜样品中不可预知的农药残留进行初筛后,采用标准品对所有检出农药进行了定性验证和定量分析,结果如表 2 所示。为考察方法的准确度和精密度,对试样进行了加标回收率实验,在已知空白试样中分别添加三个水平(1、0.5 和 0.2 mg/kg) 55 种农药混合标准溶液( $n=6$ ),农药的回收率在 68.02%~119.90%之间,相对标准偏差小于 15.1%。

55 种检出农药及代谢物的残留浓度范围为 0.010~5.33 mg/kg,其中生产环节和流通环节的黄瓜样品中农药残留浓度存在明显差异。最高浓度出现在基地黄瓜样品中,为炔丙菊酯,检出浓度为 5.33 mg/kg;与 GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》相比,有 5 种农药存在超标现象,即螺螨酯、硫丹、甲霜灵、醚菌酯、哒螨灵,超标率分别为 2.30%、1.02%、0.51%、0.26%、0.26%,超标浓度范围分别为 0.072~0.30、0.051~0.12、0.50~0.76、0.50、0.11 mg/kg。Ma 等<sup>[21]</sup>对湖北省黄瓜中哒螨灵进行检测,叶片中含量高达 2.19 mg/kg,但果实未检出;Ramadan 等<sup>[22]</sup>对沙特阿拉伯的黄瓜进行检测甲霜灵检出率达 16.67%,但均未超过欧盟的最大残留限量;Wang 等<sup>[23]</sup>对浙江福建江苏三省黄瓜样品进行检测,均未检出醚菌酯;本研究检出超标农药中,其中硫丹为高毒禁用农药,而螺螨酯和醚菌酯未在我国黄瓜中登记使用,其检出可能与农业投入品的违法使用、隐性添加和未严格遵守采收间隔期等有关。总体看,本研究黄瓜样品中农药残留超标现象较先前研究突出,可能与冬季黄瓜均为大棚设施栽培,棚室内温度高和湿度大,易受病害侵袭,农药施用更加频繁有关。

55 种检出农药及代谢物中有 19 种(占比 34.55%)不在现行国标方法(GB 23200.113-2018 和 GB 23200.8-2016)的检测范围内。值得注意的是,在这 19 个农药中,氟吡菌酰胺的检出率为 28.57%,这与崔春艳等<sup>[24]</sup>的结果相类似,在京津冀地区的黄瓜样品中氟吡菌酰胺的检出率高达 100%,浓度为 0.06~14.41 mg/kg。氟吡菌胺的检出率为 30.36%,浓度为 0.02~0.11 mg/kg,Vieira 等<sup>[25]</sup>在巴西的黄瓜样品中也检出未登记成分氟吡菌胺,浓度为 1.50 mg/kg。敌菌丹虽未在我国黄瓜中登记使用,但也呈现了高检出率(63.78%)。此外,通过该方法还筛查出氟吡菌胺<sup>[26]</sup>、克菌丹<sup>[27]</sup>、百菌清<sup>[28]</sup>、乙烯菌核利<sup>[29]</sup>的代谢物 2,6-二

氯苯甲酰胺、四氢邻苯二甲酰亚胺、五氯苯腈和 3,5-二氯苯胺,其浓度分别为 0.03~0.07、0.05~0.12、0.040~0.041 和 0.03~0.06 mg/kg。虽然这些代谢物的检出浓度较低,但由于其毒性均高于其母体<sup>[30-33]</sup>,也应引起关注。Manikrao 等<sup>[34]</sup>、Shi 等<sup>[35]</sup>在对印度和中国的北京、河南及安徽等地黄瓜的检测中,也发现了类似的结果,2,6-二氯苯甲酰胺的检出浓度小于 0.05 mg/kg,与本研究相当。

而在检出的 29 种未登记农药中,其中 12 种农药,即甲氧菊酯、多效唑、甲草胺、敌菌丹、四氟醚唑、呋虫胺、醚菌酯、啞菌胺、茚虫威、残杀威、氟环唑、噻草酮,国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)、欧盟委员会(European Commission)和日本已制定最大残留限量,而我国均未制定其在黄瓜中的最大残留限量<sup>[36]</sup>。对照国外限量,敌菌丹、多效唑、甲草胺、甲氧菊酯、呋虫胺存在部分超标现象,超标率分别为 63.78%、34.69%、24.49%、2.81%、1.02%,在我国黄瓜产品出口时,应重点关注这些农药。

## 2.3 农药残留慢性和急性膳食摄入风险

如表 3 所示,55 种农药及代谢物残留的慢性膳食摄入风险%ADI 值为 0.05%~11.88%,平均值为 1.56%,远低于 100%;总体上看,黄瓜中农药残留慢性膳食摄入风险较低,%ADI 值最高为 11.88%(异丙威)。对有 ARfD 信息的 27 种农药及代谢物进行急性膳食摄入风险评估,%ARfD 为 0.01%~52.66%,平均值为 4.57%,均远低于 100%,其中腐霉利的%ARfD 值最高为 52.66%。腐霉利、噻唑磷、氟硅唑、联苯三唑醇、溴虫腈 5 种农药的%ARfD 大于 5%(5.54%~52.66%);吡唑醚菌酯、硫丹、噁唑菌酮、戊唑醇、联苯菊酯、残杀威、苯醚甲环唑、哒螨灵、咪鲜胺、甲霜灵、粉唑醇 11 种农药的%ARfD 为 1.02%~4.52%,介于 1%~5%之间,而呋虫胺、茚虫威、霜霉威、三唑酮、多效唑、氟吡菌胺、烯酰吗啉、氟吡菌酰胺、肟菌酯、甲草胺、噻草酮 11 种农药的%ARfD 最低,均小于 1%,这表明黄瓜农药残留急性膳食摄入风险可以接受,且风险很低。李运朝等<sup>[37]</sup>对河北黄瓜中对腐霉利、烯酰吗啉、吡唑醚菌酯等 8 种杀菌剂进行膳食暴露评估,残留慢性和急性膳食摄入风险均远低于 100%;Ozgun Golge 等<sup>[38]</sup>对土耳其的黄瓜样品中 170 种农药进行检测并进行急性膳食摄入评估,风险值均远低于 100%,均不会对一般人群的健康造成不可接受的风险。

表3 农药及代谢物残留慢性风险评估和急性风险评估

Table 3 Chronic and acute risk assessment of pesticide and metabolites residues in cucumbers

序号	中文名称	慢性风险评估				急性风险评估		
		每日允许摄入量/(mg/kg)	平均残留量/(mg/kg)	%ADI/%	最高残留/(mg/kg)	急性参考剂量/(mg/kg)	估计短期摄入量/(mg/kg)	%ARfD/%
1	腐霉利	0.1	0.06	0.18	0.89	0.012	6.32	52.66
2	甲霜灵	0.08	0.08	0.33	0.76	0.5	5.36	1.07
3	敌菌丹	-	0.23	-	0.93	-	6.55	-
4	苯醚甲环唑	0.01	0.04	1.36	0.43	0.16	3.02	1.89
5	啶酰菌胺	0.04	0.03	0.26	0.24	不需要	1.70	-
6	啞菌胺	-	0.02	-	0.025	-	0.17	-
7	2,4-滴丁酯	0.01	0.03	1.02	1.59	不需要	11.27	-
8	咯菌腈	0.4	0.07	0.05	0.25	不需要	1.76	-
9	醚菌酯	0.4	0.11	0.09	0.5	不需要	3.57	-
10	多效唑	0.1	0.03	0.09	0.071	0.1	0.50	0.50
11	氟吡菌胺	0.08	0.04	0.14	0.12	0.18	0.81	0.45
12	氟吡菌酰胺	0.01	0.05	1.59	0.12	0.5	0.85	0.17
13	噁唑菌酮	0.006	0.07	3.69	0.64	0.2	4.50	2.25
14	甲草胺	0.01	0.02	0.53	0.058	0.5	0.41	0.08
15	菌核净	-	0.08	-	0.39	-	2.79	-
16	炔丙菊酯	-	1.18	-	5.33	-	37.70	-
17	吡唑醚菌酯	0.03	0.07	0.69	0.192	0.03	1.36	4.52
18	残杀威	-	0.06	-	0.058	0.02	0.41	2.04
19	氯啶	-	0.05	-	0.11	-	0.75	-
20	驱虫特	-	0.04	-	0.044	-	0.31	-
21	联苯三唑醇	0.01	0.03	0.93	0.087	0.01	0.61	6.14
22	噻唑磷	0.004	0.05	3.7	0.12	0.005	0.82	16.44
23	硫丹	0.006	0.03	1.33	0.13	0.02	0.88	4.41
24	氟硅唑	0.007	0.04	1.75	0.094	0.005	0.66	13.29
25	啞菌酯	0.2	0.06	0.09	0.24	不需要	1.72	-
26	螺螨酯	0.01	0.05	1.51	0.3	不需要	2.09	-
27	联苯菊酯	0.01	0.06	1.99	0.087	0.03	0.62	2.05
28	啞霉胺	0.2	0.09	0.14	0.22	不需要	1.54	-
29	溴虫腈	0.03	0.06	0.64	0.12	0.015	0.83	5.54
30	啞菌环胺	0.03	0.04	0.39	0.08	不需要	0.57	-
31	噻草酮	0.07	0.02	0.09	0.025	2	0.17	0.01
32	烯酰吗啉	0.2	0.12	0.19	0.28	0.6	1.96	0.33
33	呋虫胺	-	0.42	-	1.32	1	9.33	0.93
34	咪鲜胺	0.01	0.05	1.39	0.062	0.03	0.44	1.46
35	异丙威	0.002	0.08	11.88	0.5	-	3.18	-
36	霜霉威	0.4	0.30	0.23	1.07	1	7.60	0.76
37	戊唑醇	0.03	0.08	0.87	0.09	0.03	0.63	2.11
38	溴菌腈	0.001	0.03	9.67	0.032	-	0.22	-
39	乙霉威	0.004	0.07	5.51	0.082	不需要	0.58	-
40	啞螨灵	0.01	0.06	1.97	0.11	0.05	0.77	1.54



续表 3

序号	中文名称	慢性风险评估				急性风险评估		
		每日允许摄入量/(mg/kg)	平均残留量/(mg/kg)	%ADI/%	最高残留/(mg/kg)	急性参考剂量/(mg/kg)	估计短期摄入量/(mg/kg)	%ARfD/%
41	甲氧菊酯	0.03	0.03	0.33	0.033	-	0.23	-
42	联苯肼酯	0.01	0.04	1.31	0.085	不需要	0.60	-
43	杀螟丹	0.1	0.13	0.39	0.5	-	3.53	-
44	粉唑醇	0.01	0.02	0.76	0.072	0.05	0.51	1.02
45	氟环唑	-	0.02	-	0.024	-	0.17	-
46	肟菌酯	0.04	0.09	0.67	0.093	0.5	0.66	0.13
47	三唑酮	0.03	0.07	0.71	0.071	0.08	0.50	0.62
48	茚虫威	0.01	0.10	3.23	0.16	0.125	1.10	0.88
49	四氟醚唑	0.004	0.02	1.52	0.02	-	0.14	-
50	猛杀威	-	0.06	-	0.06	-	0.40	-
51	噻氟菌胺	-	0.11	-	0.11	-	0.77	-
52	四氢邻苯二甲酰亚胺	-	0.07	-	0.12	-	0.87	-
53	2,6-二氯苯甲酰胺	0.01	0.04	1.3	0.066	-	0.47	-
54	3,5-二氯苯胺	0.01	0.04	1.22	0.059	-	0.42	-
55	五氯苯腈	-	0.04	-	0.041	-	0.29	-

注：“-”表示无。

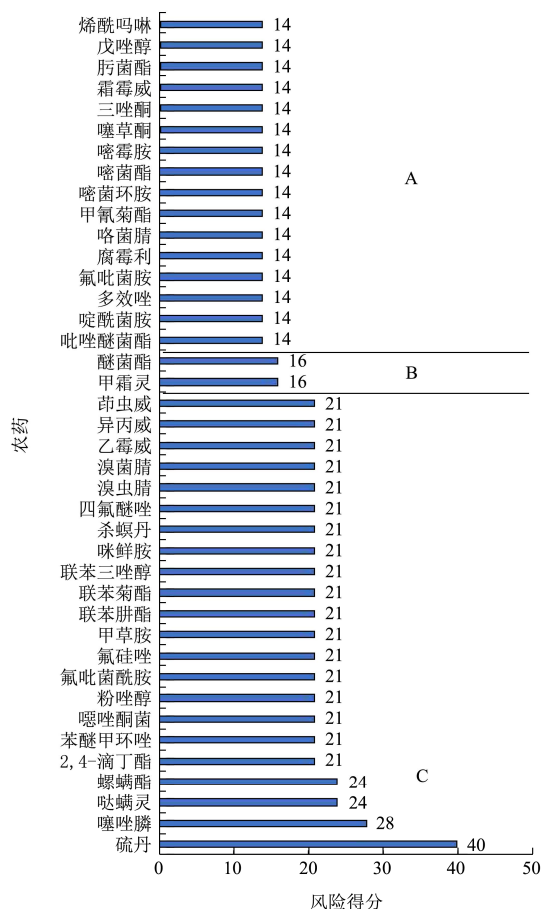


图 3 黄瓜中 40 种农药的残留风险排序

Fig.3 Ranking of residue risk of 40 pesticides in cucumber

注：A：低风险；B：中风险；C：高风险。

## 2.4 农药残留风险排序

由于五氯苯腈、3,5-二氯苯胺、炔丙菊酯、驱虫特、噻氟菌胺、氯啶、四氢邻苯二甲酰亚胺、等 7 种农药的毒性数据缺乏，敌菌丹、菌核净、2,6-二氯苯甲酰胺、呋虫胺、氟环唑、啶菌胺、残杀威、猛杀威等 8 种农药无 ADI 值，无法计算其残留风险。本研究仅对剩余 40 种检出农药残留的风险得分进行排序。由《中国居民营养与健康状况监测综合报告（2010-2013）》可知，黄瓜摄入量占总膳食的比例为 18.5%，由表 1 确定黄瓜膳食得分（C）为 1；经查询中国农药信息网，农药在黄瓜发育过程中使用次数（T）最多不超过 3 次，根据公式（6）可得农药的使用频率（FOD）低于 7.5%，使用频率得分（D）为 1；所有检出农药高暴露人群得分（E）统一赋值为 3。根据公式（7）计算，风险排序结果如图 3 所示：第 1 类风险得分  $\geq 20$ ，为高风险农药，有 22 种（占比 55%），主要为硫丹、噻唑膦、哒螨灵等；第 2 类风险得分为 20~15，为中风险农药，仅有 2 种（占比 5%）；第 3 类风险得分均  $< 15$ ，为低风险农药，共有 16 种（占比 40%），主要为腐霉利、咯菌腈、烯酰吗啉等。

本研究中高风险农药占比（60%）高于马新耀等<sup>[13]</sup>对山西省黄瓜农药残留进行风险排序时中高风险农药占比（30.8%），可能与本研究采用保留指数法对黄瓜样品中农药及相关化学品进行非靶向筛查，扩大了农

药筛查范围, 农药覆盖种类更广, 而上述研究仅针对常用农药靶向筛查, 覆盖农药种类有限(75种), 导致部分潜在风险因子未被识别、监测有关。本研究中检出51种农药主要为杀菌剂(56.4%)、杀虫剂(21.57%)和除草剂(7.84%), 其中高风险农药的类型为杀菌剂、杀虫剂、除草剂和杀螨剂, 分别占61.9%、33.33%、9.52%和9.52%。北方设施黄瓜常见的病虫害主要为霜霉病、灰霉病、细菌性角斑病等真菌性或细菌性疾病<sup>[39]</sup>以及蚜虫、斑潜蝇和粉虱等<sup>[40]</sup>, 这与本研究检出主要农药的类型相一致。因此, 针对上述常见的病虫害建议采用低毒已登记农药如腐霉利、霜霉威、烯酰吗啉等杀菌剂和灭蝇胺、阿维菌素等杀虫剂防治。

### 3 结论

本研究采用保留指数-气相色谱-串联质谱联用快速筛查法结合标准品确证定量的分析策略, 对山东潍坊黄瓜样品中623种农药及代谢物进行筛查分析, 扩大了现有农药残留风险筛查的范围, 检出农药及代谢物55种, 其中19种为现有国标方法未覆盖的农药, 提升了风险筛查的能力和准确度。筛查结果表明该地区黄瓜样品中农药多残留较为普遍, 但总体上农药残留的慢性和急性膳食摄入风险均较低, 流通环节单个黄瓜样品的多残留较生产环节更严重, 这一现象值得关注, 从基地到市场的“三前环节”存在风险点, 应加强监管。

### 参考文献

- [1] Food and Agriculture Organization of the United Nations [DB/OL] Crops Visualize Date [2021-6-30]. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>
- [2] Bian Y, Guo G, Liu F, et al. Meptyldinocap and azoxystrobin residue behaviors in different ecosystems under open field conditions and distribution on processed cucumber [J]. J Sci Food Agric, 2020, 100(2): 648-655
- [3] Ferracane A, Zoccali M, Cacciola F, et al. Determination of multi-pesticide residues in vegetable products using a "reduced-scale" quechers method and flow-modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2021, 1645: 462126
- [4] Tan P, Xu L, Wei X C, et al. Rapid Screening and quantitative analysis of 74 pesticide residues in herb by retention index combined with GC-QQQ-MS/MS [J]. J Anal Methods Chem, 2021, 2021: 8816854
- [5] Tan P, Wei X C, Zhang H Z, et al. A practical method for rapid screening and quantitative analysis of 130 pesticide residues in herbal medicines based on the Kovats retention index principle: an exemplary study using *Panacis quinquefolii* radix [J]. Analytical Methods, 2019, 11(38): 4868-4874
- [6] 高会兰,潘舰,韩叶,等.基于保留指数原理结合气相色谱-三重四极杆质谱法快速筛查蔬菜中农药残留的方法研究[J].食品安全质量检测学报,2021,12(2):822-826  
GAO Huilan, PAN Jian, HAN Ye, et al. Rapid screening of pesticide residues in vegetables by gas chromatography tandem mass spectrometry based on retention index [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(2): 822-826
- [7] 张鹏云,李蓉,李浩洋,等.顶空固相微萃取-气相色谱串联质谱结合保留指数分析杭白菊挥发性成分[J].食品与发酵工业,2019,45(1):202-209  
ZHANG Pengyun, LI Rong, LI Haoyang, et al. Analysis of volatile compounds in chrysanthemum morifolium ramat by HS-SPME-GC-MS/MS combing retention index [J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(1): 202-209
- [8] GB 23200.8-2016,食品安全国家标准 水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S]  
GB 23200.8-2016, National Food Safety Standard: Determination of 500 Pesticides and Related Chemicals Residues in Fruits and Vegetables-Gas Chromatography-Mass Spectrometry [S]
- [9] GB 23200.113-2018,食品安全国家标准 植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法[S]  
GB 23200.113-2018, National Food Safety Standard: Determination of 208 Pesticides and Metabolites Residues in Foods of Plant Origin - Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method [S]
- [10] Li C M, Zhou J, Yue N, et al. Dissipation and dietary risk assessment of tristyrylphenol ethoxylate homologues in cucumber after field application [J]. Food Chem, 2021, 338: 127988
- [11] Fang L P, Zhang S Q, Chen Z L, et al. Risk assessment of pesticide residues in dietary intake of celery in China [J]. Regul Toxicol Pharmacol, 2015, 73(2): 578-86
- [12] 聂继云,李志霞,刘传德,等.苹果农药残留风险评估[J].中国农业科学,2014,47(18):3655-3667  
NIE Jiyun, LI Zhixia, LIU Chuande, et al. Risk assessment of pesticide residues in apples [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2014, 47(18): 3655-3667

- [13] 马新耀,王静,朱九生.山西省黄瓜农药残留检测及膳食摄入风险评估[J].生态毒理学报,2020,15(5):333-344  
MA Xinyao, WANG Jing, ZHU Jiusheng. Detecting cucumber pesticide residues and assessing its dietary intake risk in Shanxi province [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(5): 333-344
- [14] Jurak G, Bosnir J, Dikic D, et al. The risk assessment of pesticide ingestion with fruit and vegetables for consumer's health [J]. Int J Food Sci, 2021, 2021: 9990219
- [15] 徐三勤,黄永明,张小岳.烯酰吗啉防治桫柑果实贮藏期褐腐病的药效实验[J].中国果菜,2014,34(2):21-23  
XU Sanqin, HUANG Yongming, ZHANG Xiaoyue. Fungicide efficacy experiment of dimethomorph to prevent the diseases of the tan rot of *Citrus poonensis* in storage period [J]. China Fruit Vegetable, 2014, 34(2): 21-23
- [16] Thomidis T, Prodromou I. Evaluation of fungicides for the control of postharvest fruit rot pathogens of apple in Northern Greece [J]. Archives of Phytopathology and Plant Protection, 2020, 53(11-12): 581-590
- [17] Grantina-Ievina L. Fungi causing storage rot of apple fruit in integrated pest management system and their sensitivity to fungicides [J]. Rural Sustainability Research, 2015, 34(329): 10.1515
- [18] Choi S J, Kim E J, Lee J I, et al. Determination of post-harvest fungicide in citrus fruits using LC-MS [J]. Journal of Food Science and Technology, 2013, 45(4): 409-415
- [19] Miao G, Han J, Ye T, et al. Efficiency and safety assurance of six fungicides applied on postharvest cabbages stored in a natural environment [J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(41): 10864-10870
- [20] 李灿婴,葛永红.蒜薹采后贮藏保鲜及病害控制研究进展[J].北方园艺,2017,16:174-179  
LI Canying, GE Yonghong. Research advance on storage technology and postharvest disease of garlic shoot [J]. Northern Horticulture, 2017, 16: 174-179
- [21] Ma T T, Li S L, Li Y Q, et al. Simultaneous determination and exposure assessment of six common pesticides in greenhouses through modified QuEChERS and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, 2020, 34(11): 1967-1982
- [22] Ramadan M, Abdel-Hamid M, Altorgoman M, et al. Evaluation of pesticide residues in vegetables from the Asir Region, Saudi Arabia [J]. Molecules, 2020, 25(1):205
- [23] Wang Q S, Wei P, Cao M C, et al. Residual behavior and risk assessment of the mixed formulation of benzene kresoxim-methyl and fluazinam in cucumber field application [J]. Environ Monit Assess, 2016, 188(6): 341
- [24] 崔春艳,张红医,吴兴强,等.固相萃取-液相色谱-飞行时间质谱法快速筛查与确证谷物和果蔬中25种杀菌剂残留[J].分析化学,2017,45(8):1195-1202  
CUI Chunyan, ZHANG Hongyi, WU Xingqiang, et al. Rapid determination of 25 kinds of fungicides in cereals, fruits and vegetables by solid phase extraction and liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2017, 45(8): 1195-1202
- [25] Vieira Neto J, Gonçalves P A d S. Resíduos de agrotóxicos em pepinos para conserva in natura e industrializados [J]. Horticultura Brasileira, 2016, 34(1): 126-129
- [26] Manikrao G, Mohapatra S. Persistence and dissipation of fluopicolide and propamocarb on cabbage and soil under semi-arid climatic conditions [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2015, 96(1): 68-86
- [27] Oulkar D P, Shinde R, Khan Z, et al. Improved analysis of captan, tetrahydrophthalimide, captafol, folpet, phthalimide, and iprodione in fruits and vegetables by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2019, 301: 125216
- [28] Barry T L, Gretch F M, Rosen J D. Identification of pentachlorobenzonitrile residues in field crops [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1977, 18(6): 691-696
- [29] 侯颖焯,李菊,曾广丰,等.气相色谱-质谱联用法测定茶叶和辣椒粉中的乙烯菌核利及其代谢物 3,5-二氯苯胺残留量 [J].食品安全质量检测学报,2021,12(10):4155-4160  
HOU Yingye, LI Ju, ZENG Guangfeng, et al. Determination of vinclozolin and its metabolite 3, 5-dichloroaniline residues in tea and paprika by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(10): 4155-4160
- [30] Cutillas V, Jesus F, Ferrer C, et al. Overcoming difficulties in the evaluation of captan and folpet residues by supercritical fluid chromatography coupled to mass spectrometry [J]. Talanta, 2021, 223(Pt 1): 121714
- [31] Xu T H, Feng X X, Pan L X, et al. Residue and risk assessment of fluopicolide and cyazofamid in grapes and soil using LC-MS/MS and modified QuEChERS [J]. RSC Advances, 2018, 8(62): 35485-35495

- [32] Woodward E E, Kolpin D W, Zheng W, et al. Fate and transport of nitrapyrin in agroecosystems: Occurrence in agricultural soils, subsurface drains, and receiving streams in the Midwestern US [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 650(Pt 2): 2830-2841
- [33] Lai Q, Sun X, Li L, et al. Toxicity effects of procymidone, iprodione and their metabolite of 3,5-dichloroaniline to zebrafish [J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129577
- [34] Manikrao G, Mohapatra S, Siddamallaiah L, et al. Validation of gc and gc-ms methodologies for analysis of fluopicolide and 2, 6-dichlorobenzamide in vegetables and soil [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2015, 24(9A): 2985-2994
- [35] Shi K W, Li W, Yuan L F, et al. Dissipation, terminal residues and risk assessment of fluopicolide and its metabolite in cucumber under field conditions [J]. *Environ Monit Assess*, 2015, 187(11): 698
- [36] GB 2763-2021, 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]  
GB 2763-2021, National Food Safety Standard: Maximum Residue Limits for Pesticides in Food [S]
- [37] 李运朝, 及华, 王蒙, 等. 8 种杀菌剂在河北番茄和黄瓜中残留分析及其膳食暴露评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(17):4570-4576
- LI Yunchao, JI Hua, WANG Meng, et al. Residue levels and dietary exposure risk assessment of eight fungicides in the tomato and cucumber planted in Hebei [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2018, 9(17): 4570-4576
- [38] Golge O, Hepsag F, Kabak B. Health risk assessment of selected pesticide residues in green pepper and cucumber [J]. *Food Chem Toxicol*, 2018, 121: 51-64
- [39] 张博, 高新昊, 李长松, 等. 山东省寿光日光温室蔬菜病害及农药使用状况[J]. *中国蔬菜*, 2012, 15:7-10
- ZHANG Bo, GAO Xinhai, LI Changsong, et al. Vegetable diseases and pesticide use in solar greenhouse in Shouguang City, Shandong Province [J]. *China Vegetables*, 2012, 15: 7-10
- [40] 胡彬, 王晓青, 王胤. 冬季设施黄瓜病虫害化学防治指南[J]. *中国蔬菜*, 2017, 1:80-83
- HU Bin, WANG Xiaoqing, WANG Yin. Guidelines for chemical control of cucumber diseases and pests in winter facility [J]. *China Vegetables*, 2017, 1: 80-83