

豇豆中灭蝇胺残留分析与膳食风险评估

黄健祥, 谢书越, 唐雪妹, 黄聪灵, 万凯*

(广东省农业科学院农业质量标准与监测技术研究所, 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(广州), 国家农业检测基准实验室(农药残留), 广东广州 510640)

摘要: 该文建立了一种简便、快速、准确的豇豆中灭蝇胺残留的液相色谱-串联质谱分析方法, 优化了提取溶剂等提取条件, 以乙腈(含15%乙酸, V%)为提取溶剂, 利用 QuEChERS 法进行净化。结果表明, 该方法线性范围 0.005~1.00 mg/L, 检出限为 0.001 mg/kg, 定量限为 0.010 mg/kg。0.010、0.10、0.50、1.00 mg/kg 4 个添加水平的回收率为 76.2%~82.8%, 相对标准偏差为 1.0%~5.7%, 满足农药残留分析的要求。采用该方法分析了本地市场上 112 个豇豆样品, 灭蝇胺的检出比例为 22.3%, 超标比例 4.5%。长期膳食风险评估结果表明, 灭蝇胺的风险熵 RQ 为 10.74%, 不会对一般人群健康造成不可接受的风险。在室温(约 20 °C)或冷藏(4 °C)贮藏条件下, 灭蝇胺在豇豆样品中的残留消解动态规律符合一级动力学方程, 消解半衰期分别为 5.0 和 7.2 d。存放温度、存放时间均对豇豆中灭蝇胺的残留变化有影响, 较高的温度有利于残留值降低。

关键词: 灭蝇胺; 豇豆; 液相色谱-串联质谱; 风险评估

文章编号: 1673-9078(2023)11-263-269

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.11.1552

Analysis and Dietary Risk Assessment of Cyromazine Residue in Cowpea

HUANG Jianxiang, XIE Shuyue, TANG Xuemei, HUANG Congling, WAN Kai*

(Institute of Quality Standard and Monitoring Technology for Agro-products of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-product (Guangzhou), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, National Reference Laboratory for Agricultural Testing (Pesticide residues), Guangzhou 510640, China)

Abstract: A simple, rapid and accurate liquid chromatography-tandem mass spectrometry method was developed for the analysis of THE cyromazine residue in cowpea. The extraction conditions including the extraction solvent were optimized. Acetonitrile (containing 15% acetic acid, V%) was used as the extraction solvent, which was purified by the QuEChERS method. The linear range was 0.005~1.00 mg/L, with the limit of detection being 0.001 mg/kg and the limit of quantification being 0.010 mg/kg. The recoveries at 4 spiking levels (0.010, 0.10 0.50 and 1.00 mg/kg) were 76.2%~82.8% with the relative standard deviations in the range of 1.0%~5.7% ($n=5$), which met the requirements of pesticide residue analysis. The proposed method was used to analyze 112 cowpea samples from the local market, and the detection rate of cyromazine was 22.3%, (4.5% exceeded the standard limit). The results of long-term dietary risk assessment showed that the risk quotient (RQ) was 10.74%, indicating that the cyromazine in cowpea won't pose an unacceptable risk to the health of the general population. Being stored at room temperature (about 20 °C) or under cool conditions (4 °C), the dissipation kinetics of cyromazine residue in cowpea followed the first-order kinetic equation with the half-lives being 5.0 and 7.2 days, respectively. Both the storage temperature and storage time had effects on the change of cyromazine residue in cowpea. Higher temperature would be beneficial to the dissipation of cyromazine residue.

Key words: cyromazine; cowpea; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; risk assessment

引文格式:

黄健祥, 谢书越, 唐雪妹, 等. 豇豆中灭蝇胺残留分析与膳食风险评估[J]. 现代食品科技, 2023, 39(11): 263-269

HUANG Jianxiang, XIE Shuyue, TANG Xuemei, et al. Analysis and dietary risk assessment of cyromazine residue in cowpea [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(11): 263-269

收稿日期: 2022-12-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1605600); 广东省农业科学院协同创新中心项目(XTXM202202); 国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP2019006)

作者简介: 黄健祥(1981-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品质量安全检测与评价, E-mail: hjxjason@163.com

通讯作者: 万凯(1981-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: 149431103@qq.com

豇豆俗称豆角、长豆角，是一类涉及千家万户、量大面广的食用农产品，在丰富人们菜篮子方面起着重要的作用^[1,2]。豇豆在广东省多个地区均有广泛种植^[3,4]，属于连续采摘的蔬菜且病虫害频发，在华南地区湿热气候下尤其严重^[5]。日常管理耗费的人力成本高，依赖农药防控比较普遍，其质量安全情况长期备受关注^[6,7]。但化学防治目前仍然是最方便、最稳定、最有效、最可靠、最经济的防治方法^[8,9]。滥用、乱用、不遵守安全间隔期、使用高毒禁用农药等不科学不规范的使用行为，可能会导致豇豆中农药残留超标、食用风险过高等问题^[10]，如 2010 年海南的豇豆质量安全事件就一度引发了消费者恐慌^[11]。近年来，豇豆中农药残留仍是频频出现问题的农产品质量安全软肋之一^[12]。灭蝇胺（用作兽药时称为环丙氨嗪）化学名 *N*-环丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺，是一种新型的三嗪类昆虫生长调节剂^[13]，能干扰双翅目幼虫和蛹在发育过程中的正常生长从而防治虫害^[14,15]；也可用在养殖业上用以控制苍蝇^[16,17]。灭蝇胺常用来防治豇豆生长过程中的虫害美洲斑潜蝇（俗名“鬼画符”，图 1）。它具有内吸性，在植物体内有较强的传导性；施到土壤中由根系吸收、向顶传导^[18]。灭蝇胺在豇豆生产中大量被使用，有时会造成农药残留超标问题^[19]。与此同时，灭蝇胺在豇豆上未登记，缺乏科学的用药指引，需要重点关注。因此，有必要开发一种简便、快速、准确的分析方法，为豇豆的质量安全监测提供高效的技术支撑。



图1 美洲斑潜蝇危害的豇豆叶片

Fig.1 Cowpea leaves damaged by *Liriomyza sativae* Blanchard

灭蝇胺极性比较强，可溶于水，多农残的前处理方法往往不能很好地将其提取，影响回收率^[20]。目前，灭蝇胺分析中常见的前处理技术有固相萃取（Solid Phase Extraction, SPE）^[21-23]、分散固相微萃取（Dispersive Micro Solid Phase Extraction, DMSPE）^[24]、QuEChERS 法（Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe）^[25]等，检测以液相法^[26]、液相-串联质谱法^[27,28]为主。液相法灵敏度较低且容易受到干扰，所需的前处理过程往往比较繁琐费时^[29]；液相色谱-质谱法抗干扰性强、灵敏度高、通量高，常见挑战是灭蝇胺的回收率低和样品的基质效应。为了保证结果的准确性，

研究者尝试了同位素内标法、加水提取后定容^[30]、加酸提取^[31,32]等方法。本研究建立了一种基于 QuEChERS-液相色谱-串联质谱仪（Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, LC-MS/MS）的豇豆中灭蝇胺高效分析方法。优化了提取溶剂等条件，在乙腈中加入 $\varphi=15\%$ 的乙酸提升灭蝇胺的提取率；使用基质匹配标准溶液进行定量，降低豇豆样品基质效应的影响；对方法进行了确认并应用于实际样品的分析；进行膳食暴露风险评估，探明豇豆中灭蝇胺的食用风险；研究灭蝇胺残留在豇豆中的降解动态，为风险评估和预警提供技术支撑和基础数据。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

LCMS-8060 液相色谱-串联质谱仪，日本岛津公司；SiO-6512 QuEChERS 自动样品制备系统，浙江本立科技股份有限公司；Multi Reax 高速涡旋仪，德国 Heidolph 公司；高速离心机，德国 Eppendorf 公司；Milli-Q 超纯水仪，Merk Millipore 公司。

1 000 mg/L 灭蝇胺标准溶液（纯度 $\geq 99.5\%$ ），农业农村部环境保护科研监测所；乙腈、甲醇，色谱纯，德国 Merck 公司；甲酸（纯度 99%），冰乙酸（纯度 99%），甲酸铵（纯度 $\geq 99.0\%$ ），上海阿拉丁生化科技股份有限公司；NaCl、无水 MgSO₄，分析纯，广州化学试剂厂；PSA 吸附剂（40~60 μm ），GCB 吸附剂（40~120 μm ），天津博纳艾杰尔科技有限公司；尼龙 66 滤膜（0.22 μm ），天津津滕公司。

112 份豇豆鲜样来源于本地流通市场，覆盖农贸市场、超市、连锁生鲜店、流动小摊档等各类场所。

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理

称取 10.00 g 样品于 50 mL 塑料离心管中，加入 10.00 mL 乙腈（含体积分数 15% 的乙酸）、1.0 g NaCl、4.0 g 无水 MgSO₄ 和 5 颗陶瓷均质子，使用振荡离心一体化装置在 1 000 r/min 下振荡 2 min 后以 4 500 r/min 离心 5 min；吸取上清液 5.00 mL 于 15 mL 塑料离心管中，管中加入 15 mg GCB、150 mg PSA 和 835 mg 无水 MgSO₄，涡旋振荡 1 min 后以 4 500 r/min 离心 5 min；取 1 mL 上清液过 0.22 μm 尼龙滤膜，LC-MS/MS 检测。

1.2.2 标准溶液配制与基质效应

准确量取适量灭蝇胺的标准储备溶液，以空白样品提取液稀释成 0.005、0.010、0.050、0.10、0.50 和 1.00 mg/L 基质匹配标准溶液。同时以乙腈（含体积分

数 15%的乙酸) 稀释配置溶剂标准溶液。基质效应 (Matrix Effect, ME), 计算公式如下:

$$E = \left(\frac{S_m}{S_s} - 1 \right) \times 100 \quad (1)$$

式中:

E ——基质效应 (ME);

S_m ——基质匹配标准曲线的斜率;

S_s ——溶剂标准曲线的斜率。

当 ME 为 -20%~20% 时, 可以忽略。

1.2.3 LC-MS/MS 检测条件

1.2.3.1 液相色谱条件

色谱柱: 岛津 Shim-pack XR-ODS III (50 mm×2.0 mm, 1.6 μm); 流动相: 0.1% 甲酸 (A) - 乙腈 (B); 流速: 0.4 mL/min; 进样体积: 1 μL; 柱温: 40 °C。色谱梯度洗脱程序: 0~2.5 min, 5%~30% B; 2.5~2.6 min, 30%~5% B; 2.6~4 min, 5% B。

1.2.3.2 质谱条件

雾化气: 3.0 L/min, 干燥气: 10 L/min, 加热气: 10 L/min; 离子源接口温度: 300 °C, 加热块温度: 400 °C, 脱溶剂温度: 250 °C; 采用 ESI 离子源, 正源扫描多反应监测 (Multiple Reaction Monitoring, MRM) 模式。灭蝇胺的质谱检测参数如表 1 所示。

表1 灭蝇胺的质谱检测参数

Table 1 Mass spectrometry parameters for the detection of cyromazine

农药	前体离子(m/z)	产物离子(m/z)	驻留时间/ms	Q1 Pre Bais/V	碰撞能量/eV	Q3 Pre Bais/V
灭蝇胺	167.10	68.00*	200	-15.0	-30.0	-27.0
		60.00	200	-15.0	-19.0	-23.0

注: *为定量离子。

1.2.4 添加回收试验

称取 10.00 g 样品于 50 mL 塑料离心管中, 加入适量灭蝇胺标准溶液, 振荡、涡旋混匀后在 4 °C 下静置 15 h。添加浓度为 0.010、0.10、0.50 和 1.00 mg/kg。

1.2.5 膳食暴露风险评估

我国规定豇豆中灭蝇胺的最大残留限量 (Maximum Residue Limit, MRL) 为 0.5 mg/kg^[33]。同时使用膳食摄入风险评估方法进行评价, 豇豆中灭蝇胺残留的长期摄入风险以风险熵 (Risk Quotient, RQ) 表示。风险熵 RQ (%) 采用下列公式计算^[34,35]:

$$E = \frac{\sum [C_i \times F_i]}{bw} \quad (2)$$

$$Q = \frac{E}{A} \quad (3)$$

式中:

E ——估算每日摄入量 (National Estimated Daily Intake, NEDI), mg/(kg·d);

Q ——风险熵 (Risk Quotient, RQ), %;

C_i ——豇豆样品中灭蝇胺的阳性样品检出平均值或灭蝇胺在我国已登记作物上的 MRL, mg/kg;

F_i ——一般人群对该种食物的摄入量^[35], kg·person⁻¹·d⁻¹;

bw ——取值 63 kg·person⁻¹^[36];

A ——每日允许摄入量^[33], (Acceptable Daily Intake, ADI), mg/(kg·d)。

当国家估算每日摄入量 (National Estimated Daily Intake, NEDI) 低于每日允许摄入量时, 可认为灭蝇胺残留产生的健康风险可以接受。即 RQ 越小, 风险越低。

1.2.6 灭蝇胺在豇豆中的消解动态试验

选取检出残留值高于灭蝇胺 MRL 0.5 mg/kg 的市场豇豆匀浆样品, 分别在室温 (约 20 °C) 和 4 °C 下保存 (模拟家庭储藏温度条件), 按 0、1、2、3、5、7 d 时间点进行取样检测, 分析储存温度、储存时间对灭蝇胺残留量的影响及其动态变化规律。

1.3 数据处理

通过 Excel 2007 进行数据处理, 通过 Origin 8.6 和 Excel 2007 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 样品前处理条件的优化

前处理条件的优化以添加灭蝇胺浓度为 0.10 mg/kg 的豇豆样品为考察对象 ($n=3$)。初始条件为: 加入 10.00 mL 乙腈、1.0 g NaCl、4.0 g 无水 MgSO₄ 和 5 颗陶瓷均质子; 使用振荡离心一体化装置在 1 000 r/min 下振荡 2 min 后以 4 500 r/min 离心 5 min; 吸取上清液 5.00 mL 于 15 mL 试管中, 试管中加入 15 mg GCB、150 mg PSA 和 835 mg 无水 MgSO₄, 涡旋振荡 1 min 后以 4 500 r/min 离心 5 min; 取 1 mL 上清液过 0.22 μm 尼龙滤膜, LC-MS/MS 检测, 基质匹配标准溶液定量。测得回收率为 48.1%, 未满足农药残留分析的要求。

2.1.1 提取时间

使用振荡离心一体化装置, 将提取时间由 2 min 分别增加为 3、4 和 5 min, 考察灭蝇胺回收率的变化。

结果显示,回收率分别为46.7%、47.6%和46.0%,提取时间的增加未能改善方法准确度低的问题。

2.1.2 涡旋和离心装置

固定其它条件,将前处理初始条件里的提取装置改为高速涡旋仪器,提取和净化涡旋时均使用10 000 r/min,灭蝇胺回收率为52.2%;固定其它条件,将前处理初始条件里的离心装置改为高速离心装置,提取和净化离心时均使用10 000 r/min,回收率为42.3%。结果表明,提高前处理过程中涡旋或者离心净化的强度均未能改善方法准确度低的问题。

2.1.3 提取溶剂

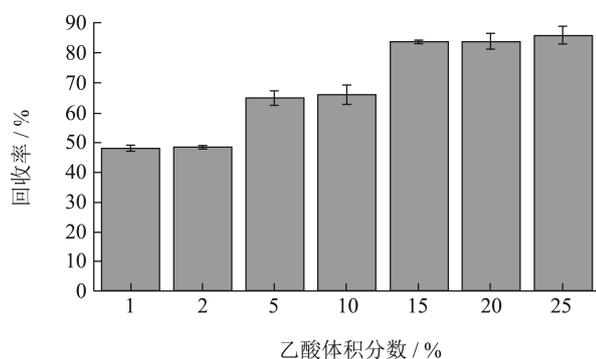


图2 乙酸体积分数对灭蝇胺回收率的影响

Fig.2 Effect of volume fraction of acetic acid on recovery of cyromazine

灭蝇胺为强极性物质,水溶性较好,在有机提取溶剂里加入酸有利于从样品中提取灭蝇胺。在乙腈中添加乙酸,体积分数分别为1%、2%、5%、10%、15%、20%和25%,考察了不同体积分数乙酸对提取灭蝇胺

效果的影响。结果如图2所示,随着提取溶剂乙腈中乙酸的增加,灭蝇胺回收率逐渐增高;当乙酸体分数增加到15%以上时,回收率无明显的变化。最终选择含 $\varphi=15\%$ 乙酸的乙腈为提取溶剂。

2.2 方法确认

根据1.2.2节的方法计算得到ME值 $<-20\%$,基质抑制效应较强,不能忽略。推测是因为提取溶剂中含有较大比例的乙酸,在提升对灭蝇胺提取效果的同时也增加了杂质。为进行准确的定量分析,本研究采用基质匹配标准溶液进行校正。

称取空白豇豆样品,经过仪器分析确定其灭蝇胺残留量低于检出限后,以空白样品提取液配制0.005、0.010、0.050、0.10、0.50、1.00 mg/L的基质匹配标准工作溶液。以基质标样浓度为横坐标,峰面积为纵坐标进行线性回归得到工作曲线。以0.005 mg/L标准溶液的定量离子色谱峰考察信噪比,按3倍信噪比计算检出限(Limit of Detection, LOD);定量限(Limit of Quantitation, LOQ)为最低添加浓度0.010 mg/kg,灵敏度高于韩永涛等^[23]、田培等^[32]的报道;与张锋锋等^[13]的菜豆中灭蝇胺检测方法相当。在空白样品中添加不同浓度的标样,每个添加量重复5次,结果显示豇豆中灭蝇胺的回收率为76.2%~82.8%,相对标准偏差(Relative Standard Deviations, RSDs)为1.0%~5.7%,符合农药残留分析的要求^[37]。豇豆中灭蝇胺的工作曲线、检出限、定量限和回收率详见表2,色谱图如图3所示。

表2 豇豆中灭蝇胺的线性方程、相关系数、检出限、定量限及回收率

Table 2 Linear equation, correlation coefficient, LOD and recoveries of cyromazine in cowpea

农药	线性方程	相关系数 r^2	LOD/(mg/kg)	回收率/(%)(RSD/%, n=5)			
				0.010 mg/kg	0.10 mg/kg	0.50 mg/kg	1.00 mg/kg
灭蝇胺	$y=1\ 641\ 613x+243\ 2$	0.999 9	0.001	82.8(5.7)	78.8(1.7)	77.5(1.8)	76.2(1.0)

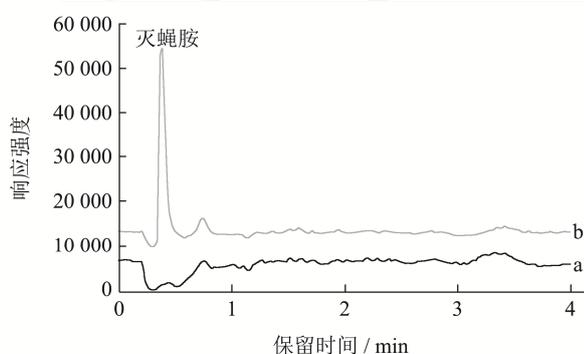


图3 豇豆样品中灭蝇胺的提取离子流色谱图

Fig.3 Extraction ion chromatogram of cyromazine in cowpea sample

注:图中a为CK,b为基质标样0.10 mg/L。

2.3 市场样品分析与膳食暴露风险评估

应用本方法对市场流通样品进行灭蝇胺的残留分析,结果显示,灭蝇胺检出25次,检出比例22.3%;检出值范围为0.042~0.89 mg/kg,25个阳性样品的检出平均值为0.32 mg/kg;超标5次,超标比例4.5%,其中超市、农贸市场(含连锁生鲜店)和流动小摊档分别超标1、1和3次。

我国已登记灭蝇胺的食用性作物有菜豆、大葱、黄瓜、姜、韭菜和平菇^[38]。根据农业部的膳食风险评估模板^[35],韭菜的风险评估食物归类深色蔬菜;豇豆、菜豆、黄瓜归类为浅色蔬菜;平菇归类为水果(参考“蘑菇”);大葱、姜归类为酱油。参考限量优先选择我国

的 MRL，其次是国际食品法典委员会（Codex Alimentarius Commission, CAC）。如果我国和 CAC 均没有适合参考的 MRL，依次从美国、澳大利亚、韩国、欧盟、日本、新西兰等国家或国际组织发布的标准中选择适合的限量作为评估依据。所查询的国家、

组织均未制定韭菜上灭蝇胺 MRL，采用我国国标中同为绿叶葱类作物的葱的 MRL 3 mg/kg 为参考限量。根据 1.2.5 节中的公式计算得到普通人群灭蝇胺的 NEDI 为 0.406 mg，占 ADI 的 10.74%，表明通常不会对一般人群健康发生不可接受的风险^[39]，如表 3 所示。

表3 灭蝇胺的膳食风险评估

Table 3 Dietary risk assessment of cyromazine

食物种类	膳食量/kg	参考限量/(mg/kg)	限量来源	NEDI/mg	日允许摄入量/mg	RQ/%
米及其制品	0.239 9					
面及其制品	0.138 5					
其它谷类	0.023 3					
薯类	0.049 5					
干豆类及其制品	0.016					
深色蔬菜	0.091 5	3	中国（葱）	0.274 5		
浅色蔬菜	0.183 7	0.32	阳性样品检出平均值	0.058 8		
腌菜	0.010 3					
水果	0.045 7	1	中国	0.045 7		
坚果	0.003 9					ADI×63
畜禽类	0.079 5					
奶及其制品	0.026 3					
蛋及其制品	0.023 6					
鱼虾类	0.030 1					
植物油	0.032 7					
动物油	0.008 7					
糖、淀粉	0.004 4					
食盐	0.012					
酱油	0.009	3	中国（葱）	0.027		
合计	1.028 6			0.406	3.78	10.74

2.4 豇豆中灭蝇胺残留的动态变化

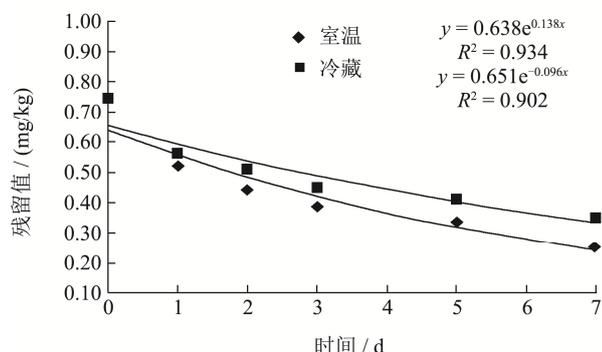


图4 灭蝇胺在豇豆中的残留消解动态

Fig.4 Dissipation dynamics of cyromazine residue in cowpea

农药半衰期差异性的影响因素包括温度、湿度、光照、食品种类等。不同储存温度下豇豆中灭蝇胺残留的消解动态结果如图 4 所示。初始浓度为 0.74 mg/kg，随着存放时间的增加，灭蝇胺残留值逐渐降低。室温

样品、冷藏样品分别在第 2、3 天时，灭蝇胺残留值低于 MRL 0.5 mg/kg，说明较高的温度有利于灭蝇胺残留的降解。灭蝇胺在豇豆样品中的残留消解动态规律符合一级动力学方程，室温和冷藏条件下的消解半衰期分别为 5.0 和 7.2 d。Fu 等^[14]的研究显示田间条件下灭蝇胺在豇豆中的半衰期分别为 4.65 d（单剂）和 3.87 d（混剂）；张锋锋等^[13]分析了灭蝇胺在菜豆上的消解动态与最终残留，半衰期为 3.2~6.1 d。本研究与文献报道的灭蝇胺半衰期结果相近。

3 结论

本文采用 QuEChERS-液相色谱-串联质谱法分析豇豆中的灭蝇胺，通过增加提取溶剂里乙酸的含量提升对灭蝇胺的提取效率，改善了水溶性农药灭蝇胺在分析中回收率偏低的问题。方法简便、快速、准确，LOD 为 0.001 mg/kg，LOQ 为 0.010 mg/kg，4 个添加水平的回收率为 76.2%~82.8%，RSD 为 1.0%~5.7%。

应用所建立的灭蝇胺分析方法,评估了本地市场112个豇豆样品中灭蝇胺的残留情况。结果表明,灭蝇胺的检出值为0.042~0.89 mg/kg,检出比例为22.3%,超标比例为4.5%。基于灭蝇胺在我国农作物上的登记使用情况、市场样品分析结果和我国居民的膳食数据,对灭蝇胺进行长期膳食摄入风险评估。结果表明,灭蝇胺的膳食摄入RQ为10.74%,不会对一般人群健康造成不可接受的风险。但部分样品存在超标问题,应给予重视。存放温度、存放时间均对豇豆中灭蝇胺的残留变化有影响,较高的温度有利于残留值降低。从产地调研和市场样品分析的结果来看,灭蝇胺在豇豆生产中有比较强的必要性和实用性,应鼓励灭蝇胺在豇豆上进行登记,解决其使用的合法性问题,为种植者提供科学安全使用规范。同时宣传普及使用已登记的农药乙基多杀菌素或溴氰虫酰胺防治豇豆上的美洲斑潜蝇。

参考文献

- [1] 吕岱竹,林靖凌,韩丙军,等.海南豇豆病虫害全程控制技术研究与应[J].农产品质量与安全,2018,3:35-38.
- [2] Han Y T, Song L, An Q S, et al. Removal of six pesticide residues in cowpea with alkaline electrolysed water [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017, 97(8): 2333-2338.
- [3] 龙增群,符汝监,张法李,等.肇庆市豇豆测土配方施肥效应研究[J].现代农业科技,2011,23:153-155.
- [4] 黄成文,叶惠仪,吴卫东,等.秋季豇豆新品种比较试验[J].安徽农学通报,2014,20(13):69-70.
- [5] Huan Z B, Xu Z, Luo J H, et al. Monitoring and exposure assessment of pesticide residues in cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) from five provinces of southern China [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2016, 81: 260-267.
- [6] Huan Z B, Xu Z, Jiang W, et al. Effect of Chinese traditional cooking on eight pesticides residue during cowpea processing [J]. Food Chemistry, 2015, 170: 118-122.
- [7] 李强,邱海燕,乐渊,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定豇豆中8种农药残留[J].植物保护,2018,44(1):127-131.
- [8] 李辉,李娜,刘磊,等.5种农药在豇豆上使用的安全性评价[J].福建农业学报,2018,33(11):1176-1180.
- [9] 张静,陈礼浪,叶火春,等.20%虫螨腈·啮虫酰胺微乳剂对豇豆蓟马的杀虫活性[J].热带农业科学,2019,39(1):75-78,91.
- [10] 刘刚,黄晓伟,杨传新.我国豇豆病虫害防治用药登记应用现状及对策建议[J].农药科学与管理,2017,38(3):15-22,28.
- [11] 魏启文,陶岭梅,宋修伟.我国农药安全管理现状、机遇及发展对策[J].农产品质量与安全,2011,1:11-14.
- [12] 中国农业农村部. 2020年食用农产品市场监管部门抽检不合格情况分析汇总[EB/OL].(2021-01-15) [2022-11-30]. http://www.jgs.moa.gov.cn/gzjb/202102/t20210218_6361714.htm.
- [13] 张锋锋,赵银宝,姜瑞,等.灭蝇胺在菜豆中的消解动态与残留测定[J].宁夏农林科技,2014,55(11):43-45,59.
- [14] Fu D H, Zhang S Y, Wang M, et al. Dissipation behavior, residue distribution and dietary risk assessment of cyromazine, acetamiprid and their mixture in cowpea and cowpea field soil [J]. 2020, 100(12): 4540-4548.
- [15] 吴迪,矫健,尹硕,等.灭蝇胺在茶树菇及其培养基质中的残留及消解动态[J].农药学报,2021,23(1):162-167.
- [16] Zhu X L, Wang S H, Liu Q, et al. Determination of residues of cyromazine and its metabolite, melamine, in animal-derived food by gas chromatography-mass spectrometry with derivatization [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57: 11075-11080.
- [17] Xia K, Atkins J, Foster C, et al. Analysis of cyromazine in poultry feed using the QuEChERS method coupled with LC-MS/MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58: 5945-5949.
- [18] 彭志源.中国农药大典[M].北京:中国科技文化出版社,2005.
- [19] 吕冰峰,刘敏,邢书霞.2018年蔬菜国家食品安全监督抽检结果分析[J].食品安全质量检测学报,2019,10(17):5715-5721.
- [20] GB/T 20769-2008,水果和蔬菜中450种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].
- [21] 宋卫国,饶钦雄,陈珊珊,等.同位素内标法检测灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺在双孢蘑菇子实体和覆土中的残留[J].农药学报,2018,20(3):363-369.
- [22] Wu X Q, Ge X S, Liang S X, et al. A highly sensitive method for the determination of thiophanate methyl, cyromazine, and their metabolites in edible fungi by ultra-performance liquid chromatography using accelerated solvent extraction and cleanup with solid-phase extraction [J]. Food Analytical Methods, 2014, 7: 774-782.
- [23] 韩永涛,张艳峰,王会利.灭蝇胺在苦瓜上的残留行为及膳食风险评估[J].农药,2020,59(6):441-444.
- [24] Chen D W, Zhao Y F, Miao H, et al. A novel dispersive micro solid phase extraction using PCX as the sorbent for the determination of melamine and cyromazine in milk and milk powder by UHPLC-HRMS/MS [J]. Talanta, 2015, 134: 144-152.
- [25] Zoccali M, Purcaro G, Schepis A, et al. Miniaturization of the

- QuEChERS method in the fast gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis of pesticide residues in vegetables [J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10: 2636-2645.
- [26] 蔡春平,秦福龙,薛芝敏,等.灭蝇胺及其代谢物三聚氰胺在银耳及银耳培养料中的消解和残留[J].*环境化学*,2012,31(9):1417-1422.
- [27] 赵善贞,伊雄海,程甲,等.基质分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法快速测定婴幼儿配方乳粉中 19 种非蛋白氮化合物[J].*分析化学*,2016,44(8):1227-1235.
- [28] 魏茂琼,王丽,林涛,等.多菌灵和灭蝇胺在平菇及培养料中的残留及消解动态[J].*食品安全质量检测学报*,2017,8(12): 4723-4728.
- [29] NY/T 1725-2009,农业行业标准蔬菜中灭蝇胺残留量的测定高效液相色谱法[S].
- [30] Zhao Z Y, Chen L, Bai B, et al. Liquid chromatography-mass spectrometry method for evaluating the dissipation dynamics of cyromazine and its metabolite in *Agaricus bisporus* and dietary risk assessment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 2285-2292.
- [31] Ji X F, Yang H, Lyu W T, et al. Evaluation of cyromazine transferred from feed to chicken products and subsequent assessment of dietary risks to Chinese consumers [J]. *Journal of Food Science*, 2020, 85(12): 4396-4406.
- [32] 田培,赵慧宇,刘之炜,等.杨梅中灭蝇胺及其代谢物检测方法 与风险评估[J].*浙江农业学报*,2021,33(3):534-540.
- [33] GB 2763-2021,食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].
- [34] 黄健祥,孙玲,叶倩,等.丙环唑对菜薹株高和产量的影响及其残留行为研究[J].*中国蔬菜*,2019,3:47-52.
- [35] 中华人民共和国农业农村部.膳食风险评估报告模板 [DB/OL]. (2017-12-28) [2022-11-30]. <http://www.chinapesticide.org.cn/ssfxpg/9558.jhtml>.
- [36] 简秋,单炜力,段丽芳,等.我国农产品及食品中农药最大残留限量制定指导原则[J].*农药科学与管理*,2012,33(6):24-27.
- [37] NY/T 788-2018,农业行业标准农作物中农药残留试验准则[S].
- [38] 中国农药信息网.农药登记数据[DB/OL]. [2022-11-30]. <http://www.chinapesticide.org.cn/yxcftozwf.jhtml>.
- [39] 中华人民共和国农业农村部.中华人民共和国农业部公告第 2308 号 [EB/OL]. (2017-12-02) [2023-02-14]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2015/shiqi/201712/t20171219_6103890.htm.