

进口粮谷中农药残留状况普查与分析

刘永明¹, 葛娜¹, 崔宗岩¹, 王志斌², 吴艳萍¹, 黄学者¹, 周乐¹, 曹彦忠^{1*}

(1. 秦皇岛出入境检验检疫局, 秦皇岛 066004; 2. 燕山大学环境与化学工程学院, 秦皇岛 066004)

摘要: **目的** 根据各进口国粮谷样品农药残留检出情况, 确立进口粮谷中重点监测的农药残留品种和评估潜在的农药残留风险。**方法** 采用修改的 GB/T 19649-2006 和 GB/T 20770-2008 方法, 对粮谷主要进口口岸青岛、深圳和秦皇岛在 2010~2014 年期间进口的 62 例大豆、62 例大麦和 28 例大米样品进行了 690 种农药残留检测, 共获得 104880 个检测数据。**结果** 来自 6 个进口国的 62 例大豆样品均未检出农药残留。来自 3 个进口国的 62 例大麦样品中, 有 8 例样品检出 5 种农药, 检出率 12.9%; 其中检出 1 种农药的样品占 4.8%, 检出 2 种农药的样品占 6.5%, 检出 3 种农药的样品占 1.6%; 检出的农药残留水平在 10~1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围的占检出总数的 85.7%, 大于 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 占检出总数的 14.3%。来自 6 个进口国的 28 例大米样品中, 有 5 例样品检出 5 种农药, 检出率 17.9%; 其中检出 1 种农药的样品占 14.3%, 检出 2 种农药的样品占 3.6%; 检出的农药残留水平低于 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 占检出总数的 50.0%, 大于 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 占检出总数的 50.0%。大麦和大米样品中检出的农药品种为低毒农药的均占 80%, 检出的农药为中毒农药的均占 20%。按照中国最大残留限量(MRL)标准衡量, 只有 1 例大麦样品检出的溴氰菊酯超出标准要求; 按照欧盟 MRL 标准衡量, 4 例大麦样品检出的杀螟硫磷超出标准要求; 按照日本 MRL 标准衡量, 没有样品检出不超标农药。**结论** 我国进口粮谷的农药残留检出率低于 10%。农药残留水平处于安全水平。但同时也应当加强溴氰菊酯、杀螟硫磷、甲基嘧啶磷、毒死蜱、甲基毒死蜱、丙环唑、啉菌酯、增效醚的检测, 特别是溴氰菊酯和杀螟硫磷农药残留的监控, 以保障消费者的食品安全。

关键词: 进口粮谷; 农药残留; 普查

Survey and analysis for pesticide residues in the imported grain

LIU Yong-Ming¹, GE Na¹, CUI Zong-Yan¹, WANG Zhi-Bin², WU Yan-Ping¹, HUANG Xue-Zhe¹, ZHOU Le¹, CAO Yan-Zhong^{1*}

(1. Qinhuangdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qinhuangdao 066004, China; 2. College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

ABSTRACT: Objective To identify the key varieties of monitoring pesticide and evaluate the potential risk of pesticide residue in imported grain, according to the status of pesticide residues in imported grain samples. **Methods** The imported 62 samples of soybean, 62 samples of barley and 28 samples of rice from main grain import ports, such as Qingdao, Shenzhen and Qinhuangdao in 2010~2014 were determined by revised GB/T 19649-2006 and GB/T 20770-2008 method for 690 kinds of pesticide residue and a total of 104880 testing data were obtained. **Results** Sixty-two samples of soybean from 6 importing countries had not been detected

基金项目: 国家质检总局公益性行业科研专项(201210092)

Fund: Supported by the Public Benefit Project of AQSIQ of China (201210092)

*通讯作者: 曹彦忠, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测技术。E-mail: qhdcq@aliyun.com

*Corresponding author: CAO Yan-Zhong, Professor, No.1, Liupanshan Road, Qinhuangdao 066004, China. E-mail: qhdcq@aliyun.com

pesticide residues. Eight samples in the 62 samples of barley from 3 importing countries had been checked out 5 kinds of pesticides, with the detection rate of 12.9%, therein 1 kind of pesticide detected in samples of 4.8%, 2 kinds of pesticides detected in samples of 6.5%, and 3 pesticides detected in samples of 1.6%; pesticide residue levels detected in the range of 10~1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ was accounted for 85.7% of the total number of detected, greater than 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ detected was accounted for 14.3% of the total. Five samples in 28 samples of rice from 6 importing countries had been checked out 5 kinds of pesticides, with the detection rate of 17.9%, therein 1 kind of pesticide detected in samples of 14.3%, 2 kinds of pesticides detected in samples of 3.6%; pesticide residue levels detected in less than 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and greater than 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ were both accounted for 50.0% of the total. Pesticides detected in samples of barley and rice was low toxicity pesticides, accounting for 80%, and moderately toxic pesticides accounting for 20%. According to China maximum residue limits (MRL) standards, only 1 sample of barley was beyond the standard requirements of deltamethrin; according to EU MRL standards, 4 samples of barley were beyond the standard requirements of fenitrothion; and according to Japanese MRL standards, no sample was beyond the standard requirements. **Conclusion** Pesticide residue detection rate of imported grain is less than 10%. Pesticide residue levels are at safe levels. But the detection of deltamethrin, fenitrothion, pirimiphos-methyl, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, propiconazole, azoxystrobin, piperonyl butoxide, especially deltamethrin and fenitrothion should also be strengthened to ensure the food safety for consumers.

KEY WORDS: imported grain; pesticide residues; survey

1 引言

进口粮食的质量不仅关系到国家粮食安全,还会对消费者身体健康、生态环境和农业生产安全造成潜在的巨大风险。据粮食行业市场调查研究报告显示^[1],2014年,我国粮食进口首次突破1亿吨大关;2015年前7个月,进口粮食7256.8万吨,同比增长22.4%。近年来我国进口粮谷的主要品种是国内短缺的大豆,主要满足食用植物油和蛋白饲料的需求增加。2014年大豆进口7140万吨,同比增长12.7%。同时我国也进口了部分谷物品种,净进口1870多万吨,同比增长38%,其中主要是大麦和高粱,用于酿酒和饲料。为配合“高铁换大米”项目和我国政府“一带一路”倡议的落实,我国每年都从相关国家和地区适量进口大米,用于调剂中国大米的品种结构,满足消费者的差异化需求。粮谷中的农药残留主要来自于农作物生长过程中使用的杀虫剂、杀菌剂、除草剂和粮食贮存过程中使用的杀虫剂、灭鼠剂。世界各国对食品中的农药残留的控制基本都是通过法律来实施的。我国GB2763-2014《食品中农药最大残留限量》^[2]中规定了大豆中84项,大麦中21项,大米中21项的限量指标。进口大豆合同一般要求涉及检测的农药残留项

目包括马拉硫磷、甲霜灵、多菌灵、克百威、异丙甲草胺等;大麦样品涉及敌敌畏、马拉硫磷、甲基嘧啶磷等;大米涉及毒死蜱、三唑磷、对硫磷、马拉硫磷、六六六、滴滴涕等。近几年,粮谷中农药残留的检测方法发展较快的主要是气相色谱-质谱法^[3-5]、气相色谱-串联质谱法^[6-9]和液相色谱-串联质谱法^[10-12],但检测农药品种涵盖较多的是GB/T19649-2006《粮谷中475种农药及相关化学品残留量测定方法 气相色谱-质谱法》^[13]和GB/T20770-2008《粮谷中486种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[14],并且检测项目基本包括了进口合同中经常要求检测的项目。

本研究采用GB/T19649-2006和GB/T20770-2008检测方法,对大豆、大麦和大米3种主要进口粮谷的农药残留状况进行普查分析,从而发现进口粮谷的潜在农药残留风险以及检测工作中重点监测的农残项目,以保障进口粮谷的质量。

2 材料与方法

2.1 样品采集

2010年1月至2014年6月,从秦皇岛、青岛和深圳口岸采集来自6个进口国的62例大豆样品,见表1。

表 1 进口大豆采集情况
Table 1 Imported soybean collection situation

序号	进口国	样品总数
1	阿根廷	3
2	巴西	13
3	韩国	2
4	加拿大	8
5	美国	28
6	新加坡	8
合计		62

2010 年 1 月至 2014 年 6 月, 从秦皇岛和青岛口岸采集来自 3 个进口国的 62 例大麦样品, 见表 2。

表 2 进口大麦采集情况
Table 2 Imported barley collection situation

序号	进口国	样品总数
1	澳大利亚	53
2	法国	7
3	加拿大	2
合计		62

2012 年 7 月至 2014 年 1 月, 从青岛和深圳口岸采集来自 6 个进口国的 28 例大米样品, 见表 3。

表 3 进口大米采集情况
Table 3 Imported rice collection situation

序号	进口国	样品总数
1	巴基斯坦	2
2	柬埔寨	1
3	泰国	16
4	香港	1
5	越南	7
6	加拿大	1
合计		28

2.2 仪器和试剂

Agilent5973N 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司); 3200Q-Trap 液相色谱-串联质谱仪(美国 AB 公司); Buchi R-215 旋转蒸发仪(瑞士布琦公司)。

690 种农药和环氧七氯(内标)标准物质(纯度 98.5%, 德国 Dr. Ehrenstorfen GmbH); 乙腈、正己烷、甲苯、甲醇(色谱纯, 迪马公司); 无水硫酸钠(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 氯化钠(分析纯, 西陇化工股份有限公司)。

2.3 实验方法

为了更好地完成普查工作和提高方法的检出限和检测效率, 对 GB/T19649-2006 和 GB/T20770-2008 的前处理方法进行了相应修改^[15,16]。修改的前处理方法为:

称取 15 g 粮谷样品, 放入盛有 5 g 无水硫酸钠的具塞离心管中, 加 30 mL 乙腈, 均质提取 2 min, 3800 r/min 离心 5 min, 上清液通过装有无水硫酸钠的筒形漏斗收集于梨形瓶中, 残渣再用 30 mL 乙腈提取 2 次, 合并提取液, 将提取液用旋转蒸发器于 40 °C 水浴蒸发浓缩至约 1 mL。

用 10 mL 乙腈预洗 Envi-18 柱, 然后将 Envi-18 柱放入固定架上, 下接梨形瓶, 移入上述萃取液, 并用 15 mL 乙腈洗涤 Envi-18 柱, 收集萃取液及洗涤液, 在旋转蒸发器上将收集的液体浓缩至约 1 mL。在 Envi-Carb 柱中加入约 2 cm 高无水硫酸钠, 将该柱连接在 Sep-Pak NH₂ 柱顶部, 用 4 mL 乙腈+甲苯(3:1, V:V)预洗串联柱, 下接梨形瓶, 放入固定架上。将上述样品浓缩液转移至串联柱中, 每次用 2 mL 乙腈+甲苯(3:1, V:V)洗涤样液瓶 3 次, 并将洗涤液移入柱中, 在串联柱上加上 50 mL 贮液器, 再用 25 mL 乙腈+甲苯(3:1, V:V)洗涤串联柱, 收集上述所有流出物于梨形瓶中, 并在 40 °C 水浴中旋转浓缩至约 0.5 mL。对于气相色谱-质谱仪测定的 475 种农药, 每次加入 5 mL 正己烷进行溶剂交换 2 次, 最后使样液体积约为 1 mL, 加入 40 μL 环氧七氯内标溶液, 混匀, 用于气相色谱-质谱测定。对于液相色谱-串联质谱测定的 486 种农药, 将浓缩液置于氮气吹干仪上吹干, 迅速加入 1 mL 的乙腈+水(3:2, V:V)溶解残渣, 混匀, 经 0.2 μm 滤膜过滤, 供液相色谱-串联质谱测定。

仪器条件及其他步骤与国标相同。

采用修改前处理的国标方法进行高、中、低 3 个水平的添加回收率实验。气相色谱-质谱法检测的 475 种农药中, 有 95% 的农药回收率在 60%~120% 之间 ($n=6$), 相对标准偏差小于 20%, 检出限在 0.001~0.4 mg/kg 范围。液相色谱-串联质谱法检测的

486种农药中,有82%的农药回收率在60%~120%之间($n=6$),80%的农药相对标准偏差小于20%。检出限在0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.5 mg/kg 范围。

GB/T19649-2006和GB/T20770-2008检测的农药品种分别为475种和486种,两种检测方法可检测的农药品种达到690种。

3 结果与分析

3.1 各进口国样品农药残留检出情况

对于62例大豆样品,通过检测,均未检出农药残留。

对于62例大麦样品,通过检测,在8例样品中共检出5种农药品种,14频次,见表4。

对于28例大米样品,通过检测,在5例样品中共检出5种农药品种,6频次,见表5。

对于大麦样品,经统计分析发现,3个进口国中,农药检出率范围从0到57.1%不等。其中,来自于加

拿大2个样品中均未检出农药残留;来自澳大利亚53份样品中,有4个样品检出农药残留,检出率7.5%;来自法国的7份样品中,有4个样品检出农药残留,检出率57.1%。

对于大米样品,经统计分析发现,6个进口国家和地区中,农药检出率范围从0到42.9%不等。其中,来自于巴基斯坦、柬埔寨、加拿大和中国香港等国家和地区的样品中均未检出农药残留;来自泰国的16份样品中,有2个样品检出农药残留,检出率12.5%;来自越南的7份样品中,有3个样品检出农药残留,检出率42.9%。

3.2 单例样品农药检出种类与占比

对于大麦样品,未检出农药的样品54个,占总样品数的87.1%,检出1种农药的样品3例,占4.8%,检出2种农药的样品4个,占6.5%,检出3种农药的样品1个,占1.6%,未发现单例样品检出农药种类大于3的样品。

表4 大麦样品中检出的农药品种及频次

Table 4 Varieties and frequencies of detected pesticides of barley samples

序号	品名	进口国家	进口口岸	甲基毒死蜱(mg/kg)	杀螟硫磷(mg/kg)	溴氰菊酯(mg/kg)	甲基嘧啶磷(mg/kg)	增效醚(mg/kg)
1	大麦	澳大利亚	秦皇岛	0.06	1.4	0.13		
2	大麦	澳大利亚	秦皇岛		2.3			
3	大麦	澳大利亚	秦皇岛		0.26			
4	大麦	法国	秦皇岛				0.03	
5	大麦	法国	秦皇岛			0.30	0.06	
6	大麦	法国	秦皇岛			0.47	0.16	
7	大麦	法国	秦皇岛			0.78	0.10	
8	大麦	澳大利亚	青岛		0.09			0.67

表5 大米样品中检出农药品种及频次

Table 5 Varieties and frequencies of detected pesticides of rice samples

序号	品名	进口国家	进口口岸	毒死蜱(mg/kg)	啉菌酯(mg/kg)	稻瘟灵(mg/kg)	甲基嘧啶磷(mg/kg)	丙环唑(mg/kg)
1	越南中粒米	越南	深圳	0.004				
2	泰国茉莉香米	泰国	深圳	0.004				
3	香米	泰国	深圳		0.006			
4	薏米	泰国	深圳				0.052	
5	糯米	越南	深圳			0.18		0.056

对于大米样品, 未检出农药的样品 23 例, 占总样品数的 82.1%, 检出 1 种农药的样品 3 例, 占 14.3%, 检出 2 种农药的样品 1 例, 占 3.6%, 未发现单例样品检出农药种类大于两种的样品。

3.3 检出农药的残留水平

对于大麦样品, 检出 14 频次的农药残留结果中, 未发现残留水平低于 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (含 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的结果, 残留水平在 10~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (含 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$)范围的有 5 频次, 占总数的 35.7%, 残留水平在 100~1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (含 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$)范围的有 7 频次, 占总数的 50.0%, 检出水平大于 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的有 2 频次, 占总数的 14.3%, 由此可见, 这次检测的 62 例大麦样品中, 大部分样品未检出农药残留, 但有少量样品的农药残留水平较高。

对于大米样品, 此次检出 6 频次的农药残留结果中, 发现残留水平低于 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (含 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的有 3 频次, 占检出结果的 50.0%, 残留水平 10~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (含 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的有 2 频次, 占总数的 33.3%, 残留水平在 100~1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (含 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的有 1 频次, 占总数的 16.7%, 未发现检出水平大于 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的结果。由此可见, 此次检测的 28 例大米样品中, 大部分样品未检出农药残留, 有少量样品检出农药残留, 但残留水平较低。

3.4 检出农药的毒性类别与占比、频次与占比

在大麦样品中, 检出 5 种 14 频次的农药, 按照世界卫生组织推荐的农药危害分级标准^[17], 将农药

毒性按剧毒、高毒、中毒和低毒 4 类进行分类, 结果见表 6。从表 6 中可以看出, 普遍使用的农药为低毒农药, 品种占 80%, 频次占 71.4%。中等毒性 1 种, 为溴氰菊酯。

在大米样品中, 检出 5 种 6 频次的农药, 按剧毒、高毒、中毒和低毒 4 类进行分类, 结果见表 7。从表 7 中可以看出, 普遍使用的农药为低毒农药, 品种占 80.0%, 频次占 66.7%。中等毒性 1 种, 为毒死蜱。

3.5 检出农药残留水平与中国、欧盟、日本最大残留限量标准对比分析

将 20 频次检出农药的浓度水平与中国 2014 年 8 月 1 日正式实施的国家标准 GB2763-2014《食品中农药最大残留限量》进行比对, 有 12 频次的结果找到了对应的最大残留限量(maximum residue limit, MRL), 占 60.0%, 还有 8 频次的检测数据则无相关 MRL 标准供参考, 占 40.0%。

将此次检测结果与欧盟现行 MRL^[18]对比发现, 有 19 频次的结果找到了对应的欧盟 MRL, 占 95.0%。

将此次检测结果与日本现行 MRL^[19]对比发现, 有 20 频次的结果全部找到了对应的日本 MRL, 占 100%。见表 8 和表 9。

152 例样品中(大豆 62 例, 大麦 62 例, 大米 28 例), 13 例样品中检出不同水平、不同种类的农药残留, 占样品总量的 8.6%, 其余 139 例样品未检出农药残留, 占样品总量的 91.4%。

表 6 大麦样品检出农药的毒性分析

Table 6 Toxicity analysis of detected pesticide of barley sample

毒性分类	农药种类数量	农药种类占比(%)	检出频次数量	检出频次占比(%)
剧毒	0	0	0	0
高毒	0	0	0	0
中毒	1	20.0	4	28.6
低毒	4	80.0	10	71.4

表 7 大米样品检出农药的毒性分析

Table 7 Toxicity analysis of detected pesticide of rice sample

毒性分类	农药种类数量	农药种类占比(%)	检出频次数量	检出频次占比(%)
剧毒	0	0	0	0
高毒	0	0	0	0
中毒	1	20.0	2	33.3
低毒	4	80.0	4	66.7

表 8 中国、欧盟、日本关于大麦农药最大残留限量标准要求
Table 8 MRL of pesticides of barley in China, the European Union and Japan

中文	英文	中国(mg/kg)	欧盟(mg/kg)	日本(mg/kg)
甲基嘧啶磷	pirimiphos methyl	---	5	1.0
溴氰菊酯	deltamethrin	0.5	2	1.0
杀螟硫磷	fenitrothion	5	0.05	5.0
甲基毒死蜱	chlorpyrifos methyl	5	3	6
增效醚	piperonyl butoxide	30	---	24

表 9 中国、欧盟、日本关于大米农药最大残留限量标准要求
Table 9 MRL of pesticides of rice in China, the European Union and Japan

中文	英文	中国(mg/kg)	欧盟(mg/kg)	日本(mg/kg)
甲基嘧啶磷	pirimiphos methyl	1	5	0.2
稻瘟灵	isoprothiolane	1	5	10
丙环唑	propiconazole	---	0.7	0.1
毒死蜱	chlorpyrifos	---	0.05	0.1
啞菌酯	azoxystrobin	---	5	0.2

按照中国 MRL 标准衡量, 1 例样品检出超标结果, 占样品总量的 0.7%, 超标样品为法国进口的大麦, 超标农药为溴氰菊酯, 占该国进口样品的 14.3%。

按照欧盟 MRL 标准衡量, 有 4 例样品检出了超标结果, 占样品总数的 2.6%, 超标样品均为澳大利亚进口的大麦, 超标农药均为杀螟硫磷, 占该国进口样品的 7.5%。

按照日本 MRL 标准衡量, 没有检出超标农药。

4 结 论

随着我国居民生活水平的提高, 国家会逐步加大高品质粮食的进口。为保障进口粮食的安全, 了解进口粮食农药残留的状况, 对主要进口粮食品种进行普查十分必要。通过此次对进口大豆、大麦、大米的普查结果的分析表明, 进口粮食的农药残留检出率低于 10%。农药残留水平处于安全水平。但同时也应当加强溴氰菊酯、杀螟硫磷、甲基嘧啶磷、毒死蜱、甲基毒死蜱、丙环唑、啞菌酯、增效醚的检测, 特别是溴氰菊酯和杀螟硫磷农药残留的监控。由于此次普查只采用了 2 种农药多残留检测方法, 检测项目范围有一定的局限性, 并不能包括所有具有风险的农残

项目, 普查结果有一定的局限性, 待以后的工作中再进行更加科学、详尽的研究。

参考文献

- [1] 2015 年粮食市场现状及竞争趋势分析 [EB/OL]. <http://www.chinabgao.com/freereport/68856.html>, 2015-10-08
Grain market present situation and the competition trend analysis in 2015 [EB/OL]. <http://www.chinabgao.com/freereport/68856.html>, 2015-10-08.
- [2] GB2763-2014 食品中农药最大残留限量[S].
GB2763-2014 Maximum residue limit for pesticides in food [S].
- [3] Nguyen TD, Han EM, Seo MS, *et al.* A multi-residue method for the determination of 203 pesticides in rice paddies using gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 619(1): 67-74.
- [4] Kolberg DI, Prestes OD, Adaime MB, *et al.* Development of a fast multiresidue method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grains, flour and bran) using QuEChERS based method and GC-MS [J]. *J Food Chem*, 2011, 15(4): 1436-1442.
- [5] 贾玮, 凌云, 郝静, 等. 在线凝胶渗透色谱串联气相色谱-质谱快速测定粮谷及油料作物中 29 种农药残留[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(10): 1217-1222.
Jia W, Ling Y, Hao J, *et al.* Rapid determination of 29 kinds of pesticides residues in grains and oilseeds by Online gel

- permeation chromatography with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2012, 31(10): 1217-1222.
- [6] 陈其勇, 葛宝坤, 韩红芳, 等. 粮谷中 11 种二硝基苯胺类除草剂残留量的气相色谱-串联质谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(5): 573-576.
Chen QY, Ge BK, Han HF, *et al.* Determination of 11 kinds of dinitroaniline herbicides residues in grain by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2011, 30(5): 573-576.
- [7] 郭新东, 洗燕萍, 罗海英, 等. 气相色谱-三重串联四极杆质谱法测定粮谷中 169 种农药的残留量[J]. *现代食品科技*, 2012, 28(6): 695-702.
Guo XD, Xian YP, Luo HY, *et al.* Determination of 169 kinds of pesticide residues in grain by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2012, 28(6): 695-702.
- [8] Hou X, Han M, Dai X, *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]. *J Food Chem*, 2013, 138(2-3): 1198-1205.
- [9] 曾敏, 莫文莲. 运用改良 QuEChERS 技术测定粮谷中 20 种有机磷农药的气相色谱-串联质谱检测法[J]. *粮食与油脂*, 2015, 28(7): 53-56.
Zeng M, Mo WL. Determination of 20 organic phosphorus pesticide residues in grains by modified QuEChERS and gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Cereals Oils* 2015, 28(7):53-56
- [10] Guo B, Huang ZQ, Wang ML, *et al.* Simultaneous direct analysis of benzimidazole fungicides and relevant metabolites in agricultural products based on multifunction dispersive solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(29): 4796-4807.
- [11] Pareja L, Cesio V, Heinzen H, *et al.* Evaluation of various QuEChERS based methods for the analysis of herbicides and other commonly used pesticides in polished rice by LC-MS/MS [J]. *Talanta*, 2011, 83(5): 1613-1622.
- [12] 徐生坚, 曹慧, 陈小珍. 超高效液相色谱-串联质谱法测定粮谷中 6 种植物生长调节剂残留[J]. *食品科学*, 2013, 34(18): 218-222.
Xu SJ, Cao H, Chen XZ. Determination of 6 kinds of plant growth regulator residues in grain by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2013, 34(18): 218-222
- [13] GB/T 19649-2006 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量测定方法 气相色谱-质谱法[S].
GB/T 19649-2006 Determination of 475 pesticides and related chemicals residues in grains-Gas chromatography-mass spectrometry [S].
- [14] GB/T20770-2008 粮谷中 486 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱[S].
GB/T20770-2008 Determination of 486 pesticides and related chemicals residues in grains -Liquid chromatography-tandem mass spectrometry [S].
- [15] Christopher MK. *Progress in pesticides research* [M]. New York: Nova Sci Publishers, Inc., 2009.
- [16] Pang GF, Liu YM, Fan CL, *et al.* Simultaneous determination of 405 pesticide residues in grain by accelerated solvent extraction then gas chromatography-mass spectrometry or liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 384: 1366-1408.
- [17] The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009 [EB/OL]. http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard/en/, 2009.
- [18] EU-Pesticides database [EB/OL]. http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm, Last update: 2015-07-15.
- [19] Positive List System for Agricultural Chemical Residues in Foods [EB/OL]. <http://www.ffcr.or.jp/zaidan/FFCRHOME.nsf/pages/MRLs-n>, Last update: 2015-03-26.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



刘永明, 研究员, 主要研究方向为食品中农兽药残留检测技术研究。
E-mail: qhdcqlym@163.com



曹彦忠, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测技术研究。
E-mail: qhdcq@aliyun.com