

基于食品安全指数法和危害物风险系数法 评估海南芹菜的农药残留风险

梁晓涵, 林敏, 万娜, 党政, 胡雅莉, 杨兹伟, 李备*

[海南省食品检验检测中心, 国家市场监管重点实验室(热带果蔬质量与安全), 海口 570311]

摘要: **目的** 调查海南省市售芹菜的农药残留情况, 评估其农药残留风险。**方法** 从市场上采集 115 份芹菜样品, 采用超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱法和气相色谱-三重四极杆串联质谱法对 359 种农药残留进行筛查, 并采用食品安全指数法和危害物风险系数法对检出的农药残留进行风险评估。**结果** 在所有筛查的样品中有 83 份检出农药残留, 检出率为 72.2%, 超标率为 3.5%。检出农药 39 种, 其中以杀菌剂和杀虫剂为主, 检出率最高的杀虫剂为灭蝇胺, 杀菌剂为苯醚甲环唑。所有检出的农药残留的安全指数值均小于 1, 安全影响较小; 除毒死蜱、甲拌磷、敌敌畏这 3 种农药呈高中风险外, 其他农药残留风险系数均小于 1.5, 为低度风险。**结论** 海南地区市售芹菜中普遍存在农药残留污染, 但总体风险较低, 不会对一般人群健康造成不可接受的风险, 本研究可为海南地区芹菜的食品安全监管提供科学依据。

关键词: 海南; 芹菜; 食品安全指数; 危害物风险系数法; 农药残留; 风险评估

Risk assessment of pesticide residues in celery in Hainan based on food safety index and hazard risk coefficient method

LIANG Xiao-Han, LIN Min, WAN Na, DANG Zheng, HU Ya-Li, YANG Zi-Wei, LI Bei*

(Hainan Institute for Food Control, Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety for State Market Regulation, Haikou 570311, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the pesticide residues of celery in commercial market in Hainan Province, and evaluate the risk of pesticide residues. **Methods** A total of 115 celery samples were collected from the market, and screened for the 359 kinds of pesticide residues by ultra performance liquid chromatography-quadrupole tandem time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. The risk of detected pesticide residues in celery was evaluated by food safety index method and hazard risk coefficient method. **Results** Pesticide residues were detected in 83 samples with a detection rate of 72.2% and an exceed standard rate of 3.5%. Thirty-nine kinds of pesticides were detected, of which fungicides and insecticides were the main ones. The insecticide with the highest detection rate was cyromazine, and the fungicide was difenoconazole. The safety index values of all pesticide residues detected were all less than 1, indicating little safety impact. Except for chlorpyrifos,

基金项目: 海南省 2020 年重点研发计划项目(ZDYF2020085)、国家市场监管重点实验室(热带果蔬质量与安全)2022 年自研课题项目(ZZ-2022007)

Fund: Supported by the Key Research and Development Program of Hainan Provincial in 2020 (ZDYF2020085), and the Independent Research Project of Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety for State Market Regulation in 2022 (ZZ-2022007)

*通信作者: 李备, 博士, 主任药师, 主要研究方向为食药安全与人类健康。E-mail: cq_libei@163.com

*Corresponding author: LI Bei, Ph.D, Senior Pharmacist, Hainan Institute for Food Control (Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety for State Market Regulation), Nanhai Avenue, Xiuying District, Haikou 570311, China. E-mail: cq_libei@163.com

phorate and dichlorvos, which were at high risk, the risk coefficients of other pesticides were all below 1.5, indicating low risk. **Conclusion** Pesticide residue pollution is widespread in commercially available celery in Hainan, but the overall risk is low, and does not pose an unacceptable risk to the health of the general population, which provides a scientific basis for the food safety supervision of celery in Hainan Province.

KEY WORDS: Hainan; celery; food safety index; hazard risk coefficient method; pesticide residue; risk assessment

0 引言

芹菜是一种营养丰富, 风味独特的蔬菜, 富含蛋白质、维生素 C、可溶性糖, 还含有总酚、总黄酮、芹菜素等有益成分^[1-2], 具有平肝清热、降压降糖、除烦消肿、清肠通便等功效^[3-4], 在我国有着悠久的种植历史, 南北各省区广泛种植, 是老百姓餐桌常见的蔬菜, 广受人们喜爱。但芹菜生长过程中病虫害多发^[5-7]、登记的农药品种数量少^[7-8], 农药监管滞后、用药指导困难^[7-8], 造成芹菜上病虫害防治出现“无药可用、有药难用、用量盲目”的问题, 导致芹菜农药残留超标情况比较突出^[7,9-10]。全面系统地监测芹菜中的农药残留并评估其对人体健康带来的潜在安全风险十分必要。

国内外对食品中危害物进行风险评估的方法很多^[11-16], 除了食品安全指数法(food safety index, FSI)^[17-20], 其他常用的还有膳食暴露风险评估法(含慢性膳食摄入风险和急性膳食摄入风险)^[14,21-22]、综合评估法^[12-13]、农药残留风险排序法^[14-15]、危害物风险系数法^[11-12,20]等, 均是针对单个危害物进行风险评估的。食品安全指数法模型既可以评价单个危害物的风险程度, 也可以利用不同物质的食品安全指数(indexes for food safety, IFS)的可加和与平均属性系统地评价食品整体风险, 方便对总体风险有直观判断。当前, 采用单一评估方法的风险评价方式暴露出一定程度的片面性^[12,22]、局限性^[22-23]及不确定性^[15,19,21]等不足, 影响和制约了危害物风险评估体系的发展。为有效识别风险、合理分析风险、准确评价风险, 已有部分文献进行多种评估方法联用^[14-15,17,20], 考虑不同因素影响, 展开更全面的研究。多方法多体系综合评估会是今后风险评估的应用趋势, 多维度分析及对比补充, 更能全方面实时掌握风险信息, 以避免受主观性和方法本身局限性的影响^[12]。

四极杆串联飞行时间质谱(quadrupole tandem time-of-flight mass spectrometry, Q-TOF)技术是基于精确质量数分析的高分辨质谱技术, 采集瞬时全谱信息, 通过建立一级质量数数据库和二级碎片离子谱图库, 在不依赖标准品的前提下, 可进行大范围非靶向化合物的筛查并允许回溯分析, 同时具备高分辨率、高灵敏度、高速采集的能力, 较传统的三重四极杆质谱, 具有很大优势^[24-29]。目前, 国内外 Q-TOF 集中应用在生物医学药学领域^[24-26], 于食品检测领域不多, 对高通量多农药残留筛查检测研究较少,

有少量文献报道应用超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱法(ultra performance liquid chromatography-quadrupole tandem time-of-flight mass spectrometry, UPLC-Q-TOF-MS/MS)分析稻谷、水果、蔬菜、饲料中几十种多农药残留及苹果、茶叶、香橼等中上百种多农药残留^[27-29], 但鲜少有应用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 进行芹菜中多农药残留筛查的研究报道, 也少有采用食品安全指数法对蔬菜的农药残留进行风险评估的文献报道, 仅是对面制品中的毒素、食用菌中的农药残留、蔬菜中重金属元素的污染评估等^[17-20]。UPLC-Q-TOF-MS/MS 法、食品安全指数法虽应用范围较广, 但研究实例还不多。

近年来, 海南重视叶菜种植, 重视常年蔬菜生产基地建设, 参考设施种植, 芹菜作为海南叶菜播种的主要品类之一, 四季均可种植, 面积和产量都不小^[30-31]。为明确当前海南地区芹菜的农药残留状况, 本研究应用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 和气相色谱-三重四极杆串联质谱法(gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)^[32-34]建立 359 种农药标准物质谱图数据库, 对 359 种农药残留进行筛查检测, 并采用食品安全指数法来评估区域内芹菜的农药残留风险, 考虑到蔬菜农药残留污染不是均衡的分布状态, 以及会受到施检频率、施检时间等因素的影响, 结合危害物风险系数法进一步评估芹菜中农药残留的风险程度, 以期获得相对客观真实的结果, 为海南地区芹菜安全生产和科学监管提供科学依据, 也为 UPLC-Q-TOF-MS/MS 的实际应用提供监测分析实例和相关数据。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

X500R QTOF 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱仪(美国 SCIEX 公司); 7890B/7000C 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪、DB-5 ms UI 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国 Agilent 公司); ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)(美国 Waters 公司); ProBlend 6 搅拌机(德国 Philips 公司); MS1602TS 电子天平(精度 0.01 g, 瑞士梅特勒-托利多公司); Multi Reax 涡旋振荡器(德国 Heidolph 公司); Centrifuge 5804 R 离心机(德国 Eppendorf 公司); AutoVap S60 全自动氮吹仪(美国 ATR 公司); Milli-Q Advantage A10 超纯水系统(德国默克-密理博公司)。

1.2 试剂和标准物质

乙腈、丙酮、乙酸乙酯(色谱纯, 德国 Merck KGaA 公司); 甲酸(色谱纯, 美国 ACS 公司); QuEChERS 萃取盐包(每包含 4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠)(美国 Agilent 公司); QuEChERS 净化离心管(每支含 900 mg 硫酸镁、150 mg PSA、15 mg GCB)(德国 CNW 公司); 各农药及其代谢物标准品(1000 或 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 农业农村部环境保护科研监测所); 实验用水为超纯水。

1.3 样品采集

2022 年 1 月至 7 月在海南省海口市、琼海市、三亚市、儋州市、文昌市、澄迈县、屯昌县、保亭县等 18 个市县(除三沙市)城区的超市、果蔬店、农贸市场等流通环节随机采集芹菜样品, 每个市县采集的样品数为 3~8 份, 采集芹菜样品总数为 115 份。每份样品采集约 2 kg, 样品去根捣碎匀浆后装瓶, 置于 -20°C 冷冻贮存待测。

1.4 农药残留检验方法

1.4.1 农药残留检测

目前, 国内尚未有采用高分辨飞行时间质谱仪测定农药残留的标准方法, 本研究应用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 和 GC-MS/MS 进行样品农药残留筛查和检测, 其中, UPLC-Q-TOF-MS/MS 参照 GB 23200.121—2021《食品安

全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》中的蔬菜分析处理方法对样品进行前处理和测定, GC-MS/MS 按照 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》中的蔬菜类 QuEChERS 前处理分析步骤对样品进行前处理和测定。

具体分析步骤: 称取 10.0 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 乙腈、1 包萃取盐包及 1 颗陶瓷均质子, 涡旋振荡 1 min, 后于 6000 r/min 离心 5 min。吸取 6 mL 上清液加到 15 mL 净化离心管中, 涡旋混匀 1 min, 于 6000 r/min 离心 5 min。直接吸取 1 mL 乙腈层上清液过微孔滤膜, 用于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 测定; 再准确吸取 2 mL 上清液于 10 mL 试管中, 40°C 水浴中氮气吹至近干, 加入 1 mL 乙酸乙酯复溶, 过微孔滤膜, 用于 GC-MS/MS 测定。

检测的农药共 359 种, 其中包括杀虫剂 152 项、杀菌剂 90 项、除草剂 83 项、杀螨剂 18 项、植物生长调节剂 8 项、杀虫/杀螨剂 4 项、杀线虫剂 2 项、杀软体动物剂 1 项和增效剂 1 项。采用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 测定 228 种农药残留, 采用 GC-MS/MS 测定 GB 23200.113—2018 中 208 种农药残留, 其中两种仪器均检测的项目有 77 项。检测的农药按功能分类、项目和所选仪器见表 1。

表 1 检测的农药类型、项目和所选仪器
Table 1 Type of pesticide tested, item and instrument selected

农药功能	农药名称	测定仪器方法
杀虫剂	噻虫嗪、啉虫脒、氟虫腈、灭蝇胺、吡虫啉、辛硫磷、螺虫乙酯、甲氧虫酰肼、螺虫乙酯、双甲脒、噻虫胺、甲拌磷、敌敌畏、克百威、涕灭威、苯线磷等	UPLC-Q-TOF-MS/MS
	敌敌畏、氰戊菊酯、特丁硫磷、毒死蜱、氯氰菊酯、丙溴磷、六六六、滴滴涕、三唑磷、甲拌磷、氯唑磷、毒虫畏、硫丹、对硫磷、甲基异柳磷等	GC-MS/MS
杀菌剂	苯霜灵、抑霉唑、丙环唑、戊唑醇、多菌灵、氟唑菌酰胺、苯醚甲环唑、醚菌酯、霜霉威、啉霉胺、乙霉威、烯酰吗啉、咪鲜胺、吡唑醚菌酯、啉菌环胺等	UPLC-Q-TOF-MS/MS
	氟环唑、抑霉唑、戊菌唑、戊唑醇、腐霉利、啉菌环胺、苯醚甲环唑、己唑醇、腈菌唑、丙环唑、啉霉胺、四氟醚唑、甲霜灵、三唑酮等	GC-MS/MS
除草剂	莠灭净、吡氟禾草灵、二甲戊灵、炔苯酰草胺、特丁津、精二甲吩草胺等	UPLC-Q-TOF-MS/MS
	扑草净、二甲戊灵、莠去津、野麦畏、丙草胺、异噁草酮、丁草胺、除草醚等	GC-MS/MS
杀螨剂	唑螨酯、四螨嗪、噻螨酮、炔螨特、哒螨灵、乙螨唑、啶螨醚、螺甲螨酯等	UPLC-Q-TOF-MS/MS
	溴螨酯、三氯杀螨醇、哒螨灵、乙螨唑、三氯杀螨砜、乙酯杀螨醇、苯硫威等	GC-MS/MS
植物生长调节剂	氯吡脲、多效唑、氟节胺、烯效唑、矮壮素	UPLC-Q-TOF-MS/MS
	脱叶磷、氯苯胺灵、多效唑、四氯硝基苯	GC-MS/MS
杀虫杀螨剂	烯丙菊酯、联苯菊酯、速灭磷、残杀威	GC-MS/MS
杀线虫剂	灭线磷、噻唑膦	UPLC-Q-TOF-MS/MS/GC-MS/MS
杀软体动物剂	甲硫威	UPLC-Q-TOF-MS/MS
增效剂	增效醚	GC-MS/MS

1.4.2 仪器条件

UPLC-Q-TOF-MS/MS 色谱条件: ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 流动相 A 相为 0.1%甲酸水溶液(含 5 mmol/L 乙酸铵), B 相为 0.1%甲酸乙腈溶液。梯度洗脱程序为 0~1 min, 3% B; 1~1.5 min, 3%~15% B; 1.5~2.5 min, 15%~50% B; 2.5~18 min, 50%~70% B; 18~23 min, 70%~98% B; 23~27 min, 98% B; 27~27.01 min, 98%~3% B; 27.01~30 min, 3% B。流速 0.3 mL/min; 柱温 40°C; 进样量 2 μL。质谱条件: Turbo V 离子源, 电喷雾电离正离子(electrospray ionization, ESI+)模式; 离子源参数: 雾化气压(GS1) 50 Psi, 辅助气压(GS2) 50 Psi, 气帘气压 35 Psi, 离子源温度 500°C, 喷雾电压 5500 V, 去簇电压 60 V, TOF-MS 质量数扫描范围: m/z 50~1200, TOF-MS/MS 质量数扫描范围: m/z 50~1000。

GC-MS/MS 色谱条件: DB-5 ms UI 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm), 进样口温度 260°C, 传输线温度 280°C, 柱温程序升温(60°C保持 1 min, 后以 40°C/min 程序升温至 170°C, 后以 10°C/min 程序升温至 310°C, 保持 3 min), 载气流速 1.0 mL/min, 进样量 1 μL, 不分流进样。质谱条件: 采用电子轰击(electron impact, EI)源 70 eV, 多反应监测模式, 离子源温度 300°C, 四极杆 1 温度 180°C, 四极杆 2 温度 180°C, 载气为高纯氮气, 碰撞气为高纯氮气。

1.4.3 质量控制

样品测定过程质量控制方法: 平行实验、试剂空白、加标回收率实验, 采用基质标准工作曲线, 每 10 个样品进 1 次标准溶液, 所有检测农药残留定量限(limit of quantitation, LOQ)≤0.01 mg/kg, 加标回收率在 70.1%~114.8%范围, 精密程度≤8.07%, 以确保结果准确性, 满足农药残留检测要求。

1.4.4 农药残留判定

本研究测定芹菜中的农药残留共 359 种, 农药残留超标判定按照 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中芹菜或蔬菜中的叶菜类蔬菜的最大残留限量(maximum residue limit, MRL)进行, 该方法中未规定限量的农药不予判定。

1.5 风险评估方法

1.5.1 食品安全指数法

化学污染物的毒害作用与其进入人体的绝对量有关, 因此科学的评价某种食品是否安全, 应以人体对该化学污染物的实际摄入量与该污染物的安全摄入量进行比较。食品安全指数法是结合了污染物的残留水平和居民膳食暴露量, 以食品安全指数来计算食品中某污染物对消费者健康的危害程度^[18]。此外, 不同物质的 IFS 具有加和性, 可评估食品整体风险状态^[12,17], 按照公式(1)~(4)进行计算:

$$EDI_C = R_C \times F \times E \times P \quad (1)$$

$$IFS_C = (EDI_C \times f) / (SI_C \times b_w) \quad (2)$$

$$IFS_{C-ALL} = \overline{IFS}_C \times n_C \quad (3)$$

$$\overline{IFS} = \left(\sum_{i=1}^n IFS_{C-ALL} \right) / N \quad (4)$$

式中: EDI_C ——农药 C 的实际日摄入量估算值(mg); R_C ——芹菜中检出农药 C 的残留水平(mg/kg); F ——芹菜的估计日均摄入量(kg), 《中国居民营养与慢性病状况报告(2020)》显示, 我国居民平均每标准人日新鲜蔬菜摄入量为 265.9 g, 本研究中以 0.266 kg/(人·天)计; E ——芹菜的可食用部分因子, 以 1.0 计; P ——芹菜的加工处理因子, 以 1.0 计。 IFS_C ——指芹菜中检出农药 C 的食品安全指数, 本研究中以检出农药 C 的最大残留量 R_{C-MAX} 计算芹菜中农药 C 的食品安全指数最大值 IFS_{C-MAX} ; f ——农药 C 安全摄入量的校正因子, 以 1.0 计; SI_C ——农药 C 的安全摄入量, 采用每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)表示(mg/kg); b_w ——成人平均体重(kg), 《中国居民营养与慢性病状况报告(2020 年)》显示, 中国 18 岁及以上居民男性和女性的平均体重分别为 69.6 和 59 kg, 本研究中以均值 64.3 kg 计。 IFS_{C-ALL} ——所有芹菜中检出农药 C 的食品安全指数总和; \overline{IFS}_C ——芹菜中检出农药 C 的食品安全指数平均值; n_C ——芹菜中检出农药 C 的检出次数; n ——芹菜中检出的农药种类; N ——所有芹菜样品的总数量; \overline{IFS} ——所有芹菜样品的总体食品安全指数平均值。

IFS 结果评价标准: 当 $IFS < 1$ 时, 认为食品安全无风险; $IFS \leq 1$ 时, 认为污染物带来的食品安全风险可接受; $IFS > 1$ 时, 认为污染物对该食品安全的风险影响超过了可接受的限度, 需进入风险管理程序加以管制^[17,19]。

1.5.2 危害物风险系数法

危害物风险系数 R 是应用在食品监管和预警层面的, 衡量一个危害物风险程度大小最直观的参数, 综合考虑了特定时间段内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的影响, 可直观科学地反映危害物在该段时间内的风险程度^[11]。故本研究采用危害物风险系数 R 为补充, 进一步评估现阶段海南地区芹菜的农药残留风险, 按照公式(5)进行计算:

$$R = aP + b/F + S \quad (5)$$

式中: P ——芹菜中农药残留的超标率(%); F ——监测芹菜农药残留的施检频率; S ——监测芹菜农药残留的敏感因子; a 和 b ——分别为相应的权重系数。

P 和 F 均为在指定时间段内的计算值, 敏感因子 S 可根据当前该危害物在国内外食品安全上受关注的敏感度和重要性进行适当的调整^[11]。本研究中采用中期风险系数(半年)分析芹菜中的农药残留风险, a 值取 100, b 值取 0.1, F 值取 1, S 值取 1 或 0.5(日常的国省级抽检和风险监测的果蔬农药残留项目, 敏感度一般, S 值取 1.0; 其余研究中筛查检测的农药残留项目近年未曾监测, 敏感度低, S 值取 0.5)。

风险系数结果评价: 当 $R \leq 1.5$ 时, 该农药残留呈低度风险; $1.5 < R \leq 2.5$ 时, 该农药残留呈中度风险; $R > 2.5$ 时, 该农药残留呈高度风险^[11]。

1.6 数据处理

本研究数据由 X500R QTOF 工作站 SCIEX OS、7890B/7000C 工作站 Quantitative Analysis 处理, 分析数据由 Microsoft Excel 2021 处理。

2 结果与分析

2.1 芹菜中农药残留的检出情况

本研究检测的 115 份芹菜样品农药残留测定结果具体检出情况如表 2 所示。其中有 83 份样品检出农药残留, 检出率占 72.2%, 检出农药残留共 39 种, 按功能分包括常规杀虫剂、杀菌剂、除草剂、杀螨剂, 按毒性分包括高毒、中毒、低毒农药。检出率排名前 5 的农药为苯醚甲环唑、吡唑醚菌酯、灭蝇胺、戊唑醇和丙环唑, 其中杀虫剂中检出率最高的为灭蝇胺, 杀菌剂中检出率最高的为苯醚甲环唑, 除草剂中检出率最高的为二甲戊灵。农药残留检出的高毒农药有 2 种, 分别为甲拌磷和阿维菌素; 检出中毒农药 10 种, 分别为毒死蜱、氯氟菊酯、高效氯氟氰菊酯、敌敌畏等; 检出低毒农药 27 种, 在所有检出农药中占比最高, 为 69.2%, 分别为苯醚甲环唑、吡唑醚菌酯、灭蝇胺、戊唑醇等。检出在农业农村部农药管理司发布的《禁限用农药名录》^[35]中限用的农药(在部分范围禁止使用的农药)2 种, 分别为毒死蜱和甲拌磷, 均禁止在蔬菜上使用, 其中毒死蜱检出 26 次, 甲拌磷检出 1 次。单样品检出农药多残留中, 未检出农药的占比 27.8%, 检出 1~3 种的占比 29.6%, 检出 4~6 种的占比 21.7%, 检出 7~8 种农药残留的占比为 9.6%, 检出 9 种以上农药残留的占比为 11.3%, 芹菜样品检出的农药多残留情况较高。

依照 GB 2763—2021 判定标准, 该 115 份芹菜样品检出的 39 种农药中, 除 12 种未制定 MRL, 不予判定外, 有 4 份样品农药残留量超过最大残留限量, 超标率 3.5%, 超标农药分别为毒死蜱、甲拌磷和敌敌畏。对比我国与国际上 CAC、欧盟、日本、英国、瑞士的部分相应芹菜农药残留 MRLs^[36], 已知限值之间量级多数基本一致, 在国家标准

中未制定最大残留限量值的 12 种农药, 可从侧面衡量农药残留检出情况, 用作参考, 除 3 种仍未查到 MRLs 外, 霜霉威、茚虫威、联苯菊酯、丙溴磷残留量有样品检出大于国外限量要求。

根据《农药管理条例》规定, 我国实行农药登记制度, 目前农业农村部对芹菜作物上的农药登记详见表 3, 为规范促进用药登记, 农业农村部农药管理司在《特色小宗作物农药残留风险控制技术指标》中对芹菜制定的临时用药同见表 3, 在检出的这 39 种农药中, 13 种为登记农药或临时用药, 低毒安全且限值高, 残留情况符合要求, 另有 26 种未在芹菜上登记使用且不作为临时用药, 属超范围用药。

汤晗等^[22]对浙江省芹菜的农药残留研究结果表明: 210 份样本中芹菜农药残留检出率 94.8%, 其中苯醚甲环唑超标 4 份、二甲戊灵超标 4 份、百菌清超标 2 份, 检出频次最高为多菌灵、百菌清、吡虫啉、烯酰吗啉和啉虫脒等; 郝玉敏^[23]对山西长治市芹菜的农药残留研究结果表明: 30 份样本中芹菜农药残留检出率 93.33%, 超标率 30.00%, 检出频次最高为吡虫啉、氯氟菊酯、氯氟菊酯、苯醚甲环唑、灭蝇胺等, 超标频次最高为甲拌磷; 王建忠等^[13]对辽宁沈阳市芹菜的农药残留研究结果表明: 18 份样本中芹菜农药残留检出率 44.44%, 超标率 27.78%, 检出频次最高为吡虫啉、氯氟菊酯、毒死蜱、氯氟菊酯、甲霜灵等, 超标频次最高为毒死蜱、氯氟菊酯等; 尤晓惠^[10]对重庆市芹菜的农药残留研究结果表明: 132 份样本中芹菜农药残留不合格率 5.3%, 并统计 2014 年至 2021 年 3 月全国芹菜抽检数据: 71853 批次芹菜中不合格 3434 批, 不合格率 4.78%, 其中毒死蜱、甲拌磷、氧乐果不合格最多。与之相比, 本研究(图 1)中海南芹菜的检出率居中, 超标率略低于重庆市、浙江省结果和全国平均水平, 远低于长治市、沈阳市水平。海南芹菜检出农药与上述数据比较, 虽各有不同但也有相似, 检出率最高的前 10 种中, 苯醚甲环唑、灭蝇胺、毒死蜱、烯酰吗啉和吡虫啉有个别出现; 超标农药残留相较发现毒死蜱、甲拌磷情况与全国、长治市、沈阳市数据比较一致(除浙江省外)。

表 2 芹菜中农药残留测定结果

Table 2 Determination results of pesticide residues in celery

序号	农药名称	功能	毒性	检出次数	检出率/%	残留量范围/(mg/kg)	MRLs/(mg/kg)	超标次数	超标率/%	国外 MRLs/(mg/kg)
1	苯醚甲环唑 [△]	杀菌剂	低毒	47	40.9	ND~0.512	3	0	0	1(瑞士)
2	吡唑醚菌酯 [△]	杀菌剂	低毒	44	38.3	ND~0.770	30	0	0	29(日本)
3	灭蝇胺	杀虫剂	低毒	40	34.8	ND~0.715	4	0	0	5(CAC)
4	戊唑醇 [△]	杀菌剂	低毒	35	30.4	ND~1.112	15	0	0	0.3(日本)
5	丙环唑 [△]	杀菌剂	低毒	29	25.2	ND~3.065	20	0	0	5(日本)
6	毒死蜱	杀虫剂	中毒	26	22.6	ND~0.463	0.05	2	1.7	0.05(日本)
7	烯酰吗啉	杀菌剂	低毒	25	21.7	ND~0.139	15	0	0	—
8	腐霉利	杀菌剂	低毒	18	15.7	ND~0.524	—	—	—	5(日本)
9	噻虫嗪 [△]	杀虫剂	低毒	17	14.8	ND~0.110	1	0	0	0.7(日本)

表 2(续)

序号	农药名称	功能	毒性	检出次数	检出率/%	残留量范围/(mg/kg)	MRLs/(mg/kg)	超标次数	超标率/%	国外 MRLs/(mg/kg)
10	吡虫啉 [△]	杀虫剂	中毒	15	13.0	ND~0.515	5	0	0	4(日本)
11	霜霉威	杀菌剂	低毒	11	9.6	ND~0.255	—	—	—	0.2(CAC)
12	氯氰菊酯	杀虫剂	中毒	11	9.6	ND~0.023	1	0	0	3(日本)
13	氟唑菌酰胺	杀菌剂	低毒	10	8.7	ND~0.189	10	0	0	—
14	啶菌胺	杀菌剂	低毒	9	7.8	ND~0.580	—	—	—	—
15	高效氯氟氰菊酯 [△]	杀虫剂	中毒	8	7.0	ND~0.160	0.5	0	0	—
16	二甲戊灵	除草剂	低毒	8	7.0	ND~0.029	0.2	0	0	0.1(英国)
17	啶菌酯	杀菌剂	低毒	7	6.1	ND~0.124	5	0	0	30(日本)
18	噁霜灵	杀菌剂	低毒	6	5.2	ND~0.261	5	0	0	5(日本)
19	啶虫脒 [△]	杀虫剂	中毒	6	5.2	ND~0.136	3	0	0	3(日本)
20	咪鲜胺 [△]	杀菌剂	低毒	5	4.3	ND~0.467	—	—	—	5(日本)
21	马拉硫磷	杀虫剂	低毒	5	4.3	ND~0.078	1	0	0	3(英国)
22	异菌脲	杀菌剂	低毒	5	4.3	ND~1.213	—	—	—	5(日本)
23	氟吡菌胺	杀菌剂	低毒	4	3.5	ND~0.275	20	0	0	—
24	阿维菌素	杀虫剂	高毒	4	3.5	ND~0.012	0.05	0	0	0.03(CAC)
25	噻虫胺 [△]	杀虫剂	低毒	3	2.6	ND~0.036	0.04	0	0	5(日本)
26	甲霜灵	杀菌剂	低毒	3	2.6	ND~0.049	—	—	—	0.05(英国)
27	敌敌畏	杀虫剂	中毒	3	2.6	ND~0.802	0.2	1	0.9	0.1(日本)
28	腈菌唑	杀菌剂	低毒	3	2.6	ND~0.045	0.05	0	0	0.02(英国)
29	甲氰菊酯	杀虫剂	中毒	3	2.6	ND~0.041	1	0	0	0.05(欧盟)
30	呋虫胺 [△]	杀虫剂	低毒	1	0.9	ND~0.107	0.6	0	0	—
31	氟吗啉	杀菌剂	低毒	1	0.9	ND~0.045	—	—	—	—
32	氟吡菌酰胺	杀菌剂	低毒	1	0.9	ND~0.037	—	—	—	—
33	茚虫威	杀虫剂	中毒	1	0.9	ND~0.151	—	—	—	0.02(英国)
34	扑草净	除草剂	低毒	1	0.9	ND~0.031	—	—	—	0.05(日本)
35	四氟醚唑	杀菌剂	低毒	1	0.9	ND~0.444	0.5	0	0	—
36	螺虫乙酯 [△]	杀虫剂	低毒	1	0.9	ND~0.017	4	0	0	4(CAC)
37	联苯菊酯 [△]	杀虫杀螨剂	中毒	1	0.9	ND~0.129	—	—	—	0.05(英国)
38	丙溴磷	杀虫剂	中毒	1	0.9	ND~0.185	—	—	—	0.05(日本)
39	甲拌磷	杀虫剂	高毒	1	0.9	ND~0.021	0.01	1	0.9	0.3(日本)

注: △ 表示芹菜上的登记农药或临时用药, ND 表示未检出, —表示 GB 2763—2021 中未规定该农药最大残留限量; 食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC), 下同。

表 3 芹菜上的农药登记和临时用药

Table 3 Pesticide registration and temporary pesticide used on celery

序号	作物	防治对象	有效成分	功能	序号	作物	防治对象	有效成分	功能
1	芹菜	斑枯病	苯醚甲环唑	杀菌剂	11	芹菜	蚜虫	呋虫胺	杀虫剂
2	芹菜	斑枯病	咪鲜胺	杀菌剂	12	芹菜	蚜虫	高效氯氟氰菊酯	杀虫剂
3	芹菜	甜菜夜蛾	苦皮藤素*	杀虫剂	13	芹菜	蚜虫	联苯菊酯	杀虫剂
4	芹菜	调节生长	赤霉素*	植物生长调节剂	14	芹菜	蚜虫	氟啶虫酰胺	杀虫剂
5	芹菜	调节生长	苄氨基嘌呤*	植物生长调节剂	15	芹菜	蚜虫	螺虫乙酯	杀虫剂
6	芹菜	蚜虫	吡虫啉	杀虫剂	16	芹菜	蚜虫	噻虫嗪	杀虫剂
7	芹菜	蚜虫	吡蚜酮	杀虫剂	17	芹菜	蚜虫	苦参碱*	杀虫杀菌剂
8	芹菜	蚜虫	啶虫脒	杀虫剂	18	芹菜	疫病	吡唑醚菌酯 [#]	杀菌剂
9	芹菜	蚜虫	噻虫胺	杀虫剂	19	芹菜	斑枯病	丙环唑 [#]	杀菌剂
10	芹菜	蚜虫	溴氰菊酯	杀虫剂	20	芹菜	黑腐病	戊唑醇 [#]	杀菌剂

注: * 表示未做检测的农药, [#]表示临时用药。

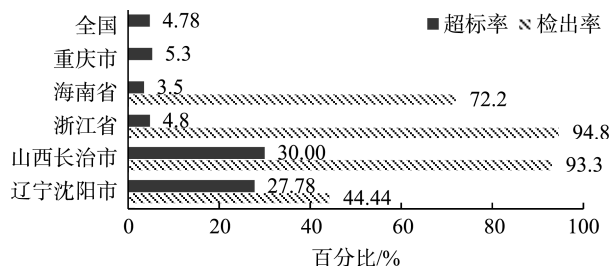


图 1 全国不同地区芹菜农药残留数据比较

Fig.1 Comparison of pesticide residue data of celery in different regions of China

2.2 风险评估结果

2.2.1 安全指数评价

由表 4 可知, 芹菜中检出的不同农药最大残留的安全指数 IFS_{C-MAX} 在 0.001~0.829 之间, 敌敌畏农药残留安全指数数值最高为 0.829, 次高为四氟醚唑农药残留安全指数

0.459, 苯醚甲环唑农药残留安全指数 0.212, 其余农药残留安全指数均在 0.2 以下; 虽然所有芹菜样品的全部检出农药残留的安全指数总值较大(9.411), 但被样本总量平均后, 所有芹菜总体检出的安全指数均值 \overline{IFS} 为 0.082, 远小于 1, 因此所有检出农药最大残留安全指数值均小于 1, 总体安全指数平均值 \overline{IFS} 也小于 1, 可见农药残留污染物对芹菜的食品安全影响较小, 且 IFS 值越小越安全, 整体安全状态可以接受。

2.2.2 风险系数评价

由表 4 可知, 检出的农药残留除 12 种未制定最大残留限量值, 未得到相应的相关数据, 其余农药残留风险系数 R 在 0.6~2.8, 本研究中 R 值大小主要受超标率来影响, 其中毒死蜱风险系数 R 为 2.8, 呈高度风险; 甲拌磷、敌敌畏风险系数 R 同为 2.0, 均呈中度风险; 其余农药残留风险系数 R 都 < 1.5, 为低度风险。

表 4 芹菜中的食品安全指数和危害物风险系数
Table 4 Food safety indexes and risk coefficients of pesticide residues in celery

序号	农药名称	ADI /[mg/(kg·bw)]	检出最大值 /(mg/kg)	检出平均值 /(mg/kg)	IFS_{C-MAX}	\overline{IFS}_C	IFS_{C-All}	S	R
1	苯醚甲环唑	0.01	0.512	0.108	0.212	0.0447	2.100	1.0	1.1
2	吡唑醚菌酯	0.03	0.770	0.157	0.106	0.0216	0.953	1.0	1.1
3	灭蝇胺	0.06	0.715	0.117	0.049	0.0081	0.323	1.0	1.1
4	戊唑醇	0.03	1.112	0.290	0.153	0.0400	1.400	1.0	1.1
5	丙环唑	0.07	3.065	0.273	0.181	0.0161	0.468	1.0	1.1
6	毒死蜱	0.01	0.463	0.087	0.192	0.0360	0.936	1.0	2.8
7	烯酰吗啉	0.2	0.139	0.059	0.003	0.0012	0.031	1.0	1.1
8	腐霉利	0.1	0.524	0.138	0.022	0.0057	0.103	1.0	—
9	噻虫嗪	0.08	0.110	0.031	0.006	0.0016	0.027	1.0	1.1
10	吡虫啉	0.06	0.515	0.120	0.036	0.0083	0.124	1.0	1.1
11	霜霉威	0.4	0.255	0.075	0.003	0.0008	0.009	1.0	—
12	氯氟菊酯	0.02	0.023	0.014	0.005	0.0029	0.032	1.0	1.1
13	氟唑菌酰胺	0.02	0.189	0.093	0.039	0.0192	0.192	0.5	0.6
14	啶菌胺	0.2	0.580	0.186	0.012	0.0038	0.035	1.0	—
15	高效氯氟菊酯	0.02	0.160	0.085	0.033	0.0176	0.141	1.0	1.1
16	二甲戊灵	0.1	0.029	0.015	0.001	0.0006	0.005	1.0	1.1
17	啶菌酯	0.2	0.124	0.059	0.003	0.0012	0.009	1.0	1.1
18	噁霜灵	0.01	0.261	0.124	0.108	0.0513	0.308	0.5	0.6
19	啶虫脒	0.07	0.136	0.041	0.008	0.0024	0.015	1.0	1.1
20	咪鲜胺	0.01	0.467	0.130	0.193	0.0538	0.269	1.0	—
21	马拉硫磷	0.3	0.078	0.024	0.001	0.0003	0.002	1.0	1.1
22	异菌脲	0.06	1.213	0.340	0.084	0.0234	0.117	1.0	—
23	氟吡菌胺	0.08	0.275	0.083	0.014	0.0043	0.017	0.5	0.6
24	阿维菌素	0.001	0.012	0.011	0.050	0.0455	0.182	1.0	1.1
25	噻虫胺	0.1	0.036	0.018	0.001	0.0007	0.002	1.0	1.1
26	甲霜灵	0.08	0.049	0.027	0.003	0.0014	0.004	1.0	—
27	敌敌畏	0.004	0.802	0.274	0.829	0.2834	0.850	1.0	2.0

表 4(续)

序号	农药名称	ADI /[mg/(kg·bw)]	检出最大值 /(mg/kg)	检出平均值 /(mg/kg)	IFS _{C-MAX}	$\overline{\text{IFS}}_C$	IFS _{C-ALL}	S	R
28	腈菌唑	0.03	0.045	0.015	0.006	0.0021	0.006	1.0	1.1
29	甲氰菊酯	0.03	0.041	0.016	0.006	0.0022	0.007	1.0	1.1
30	呋虫胺	0.2	0.107	0.107	0.002	0.0022	0.002	0.5	0.6
31	氟吗啉	0.16	0.045	0.045	0.001	0.0012	0.001	0.5	—
32	氟吡菌酰胺	0.01	0.037	0.037	0.015	0.0153	0.015	0.5	—
33	茚虫威	0.01	0.151	0.151	0.062	0.0625	0.062	0.5	—
34	扑草净	0.04	0.031	0.031	0.003	0.0032	0.003	0.5	—
35	四氟醚唑	0.004	0.444	0.444	0.459	0.4592	0.459	0.5	0.6
36	螺虫乙酯	0.05	0.017	0.017	0.001	0.0014	0.001	0.5	0.6
37	联苯菊酯	0.01	0.129	0.129	0.053	0.0534	0.053	1.0	—
38	丙溴磷	0.03	0.185	0.185	0.026	0.0255	0.026	1.0	—
39	甲拌磷	0.0007	0.021	0.021	0.124	0.1241	0.124	1.0	2.0

3 讨论与结论

本研究应用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 进行高通量多农药残留的筛查和定性定量测定研究, 结合 GC-MS/MS 易于对微量复杂组分分离和鉴定且高稳定性的特点, 对海南省地区 115 份芹菜 359 种农药残留进行筛查和检测。结果表明, 该地区芹菜普遍存在农药残留污染, 用药特点: 海南地区芹菜检出的农药与国内其他地区情况各异, 但在全省范围内用药的地区性和季节性差异均不明显, 用药种数多, 施药比例高, 检出率在 10% 以上的农药有 10 种, 用药集中在杀菌剂和杀虫剂之间, 其中共检出杀菌剂 19 种、杀虫剂 17 种。限用高毒农药甲拌磷及中毒农药毒死蜱仍能检出及超限量使用, 给水体、生态环境带来不良影响, 定点经营的限用农药流入、流向问题应引起重视, 是否为一般农药的隐性添加。检出的 39 种农药残留中, 有 26 种未在芹菜上农药登记或不作为临时用药, 在检出率高的前 10 种农药残留中, 只有 6 种属于可施用于芹菜的农药, 吡唑醚菌酯、戊唑醇、丙环唑这 3 种临时用药表明得到充分指导和应用, 而灭蝇胺、烯酰吗啉、毒死蜱及腐霉利的超范围施药问题应当受到关注。农药企业可积极推进灭蝇胺、烯酰吗啉、霜霉威等低毒农药的特色小宗作物用药登记, 制标部门可考虑制定腐霉利、霜霉威和啞霉胺等在芹菜上的最大残留限量。检出高比例的农药多残留情况, 4 种以上占比 42.6%, 7 种以上占比 20.9%, 反应出生产过程中存在随意用药、混用农药现象, 各地可加强该方面安全用药指导和培训。

结合地区特点分析芹菜农药残留检出率高且使用不规范的原因: 海南属热带亚热带地区, 气候高温雨水多, 芹菜种植更容易受病虫害影响, 多数是小面积种植, 菜农农业知识防治技术薄弱, 不了解作物套种、间种、轮种可能带来交叉污染, 不遵守安全间隔期管理, 对施药规范和质量安全缺乏足够认识等, 对违法违规使用非登记用药和

限用农药的法律意识淡薄等。建议治理措施: (1) 加强热带农业基础性研究, 对蔬菜作物强化科学生产及虫害精准防控指导; (2) 加强对禁限用农药的经营销售和使用监管; (3) 加快芹菜等小宗作物的农药登记; (4) 加大抽检监测频次和项目范围; (5) 加强示范推广合规用药、安全采摘意识; (6) 加大对违法违规问题的查处及宣传力度, 采取多部门联合的方式加强综合管理、科学防治, 从根本上解决芹菜用药不规范、农药残留时有超限的问题。

本研究根据风险最大化原则, 取检出的最大残留量计算单一农药残留的食品安全指数值 IFS_{C-MAX}, 评价芹菜中某农药残留对消费者的安全风险, 相比较 $\overline{\text{IFS}}_C$ 更严格, 以最大程度评价某农药残留污染物带来的安全风险。而利用 IFS 具有的不同物质可以加和的属性, 作为研究食品整体风险状态指数的基础, 采取叠加计算 39 种检出农药每种每份检出的 IFS_{C-ALL} 总和(即所有样本所有检出农药每一个农药残留测得数据的安全指数值叠加的总和), 除以样本总量, 得到 $\overline{\text{IFS}}$ 来估算该种食品的整体食品安全指数, 较单一农药残留 IFS_{C-MAX}, 结果更全面、精确。

本研究中也采用不同评估方法进行安全综合评价, 以得到更全面可靠的风险信息。安全指数法主要通过农药实际摄入量与每日允许摄入量的比较来评价食品安全风险, 侧重民生的常规膳食健康风险; 风险系数法则主要通过超标率、施检频率和敏感因子来动态评价安全风险, 侧重监管上的预警风险, 当施检频率和敏感因子一致时, 重点考察超标率。不同的评估方法关注重点不同, 分析角度不同, 考虑指标不同, 评价结果也存在差异。从安全指数法评估看, 单一农药残留风险最大为敌敌畏>四氟醚唑>苯醚甲环唑>其他; 检出次数最多的农药残留风险不一定最大, 检出浓度最高的农药残留风险也不一定最大; 检出浓度相近, ADI 值越小风险越大。从风险系数看, 风险最大为毒死蜱>甲拌磷=敌敌畏>其他; 日常监管下, 施检频率和敏感因子

不变,超标率越大风险越大,农药残留均不超标的不同农药风险系数大小无法比较。两种评估结果比较可知,安全指数较大的四氟醚唑风险系数低;风险系数高中度的毒死蜱和甲拌磷,安全指数远低于安全界限值;只有敌敌畏在两种评估体系中均呈稍大风险。建议相关部门加大对芹菜中敌敌畏、毒死蜱、甲拌磷等农药残留项目的监测频率,确保农药残留风险可控。

综上,本研究应用UPLC-Q-TOF-MS/MS和GC-MS/MS对海南省区域内芹菜进行全面的农药残留筛查和检测,并采用食品安全指数法和危害物风险系数法来综合评价其农药残留风险,依据不同时段的检测结果适当调整评估参数,切合实际展开动态持续关注,以获得科学可靠的信息,正确识别风险,保障预警机制,提高芹菜质量安全,为海南地区食用农产品的安全生产、科学监管及农药登记、农药限量标准的制修订提供理论依据和参考,也为高分辨飞行时间质谱的实际应用提供监测分析实例和基础数据。

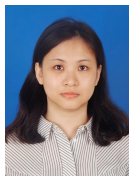
参考文献

- 李有媛,赵愉涵,陈庆敏,等.四种芹菜不同部位营养成分和抗氧化能力的分析比较[J].食品与发酵工业,2021,47(14):76-81.
LI YY, ZHAO YH, CHEN QM, *et al.* Analysis and comparison of nutritional components and antioxidant capacity in different parts of four kinds of celery [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(14): 76-81.
- LI MY, HOU XL, WANG F, *et al.* Advances in the research of celery, an important Apiaceae vegetable crop [J]. Crit Rev Biotechnol, 2018, 38(2): 172-183.
- 马子甲,张凯杰,陆胜民,等.不同品种芹菜可食部分的降压活性成分及其体外血管紧张素转换酶抑制活性[J].浙江农业学报,2021,33(12):2415-2422.
MA ZJ, ZHANG KJ, LU SM, *et al.* Antihypertensive active components in edible parts of different varieties of celeries and their *in vitro* angiotensin converting enzyme inhibitory activities [J]. Acta Agric Zhejiang, 2021, 33(12): 2415-2422.
- 刘雄,马腾,高建德,等.芹菜药用价值研究进展[J].甘肃中医学报,2015,32(2):74-77.
LIU X, MA T, GAO JD, *et al.* Research progress on medicinal value of celery [J]. J Gansu Univ Chin Med, 2015, 32(2): 74-77.
- 石延霞.芹菜病虫害安全防治手册[M].北京:中国农业大学出版社,2016.
SHI YX. Safety control manual of celery diseases and insect pests [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2016.
- 周怀文.芹菜主要病害的发生与防治[J].农业灾害研究,2020,10(2):18-19.
ZHOU HW. Occurrence and control of celery diseases [J]. J Agric Catastrophol, 2020, 10(2): 18-19.
- 盛桂林,沈迎春.韭菜、豇豆和芹菜的农药登记现状和病虫害防控对策研究[J].现代农药,2021,20(6):12-15,20.
SHENG GL, SHEN YC. Current situation of pesticide registration and strategies of diseases and pests control in leek, cowpea and celery [J]. Mod Agrochem, 2021, 20(6): 12-15, 20.
- 于淦军,褚妹频,杨荣明,等.芹菜病虫害防控农残风险防范技术[J].长江蔬菜,2021,(22):24-25.
YOU GH, CHU SP, YANG RM, *et al.* Risk control of celery plant diseases and insect pests [J]. J Changjiang Veg, 2021, (22): 24-25.
- 王娟娟,张曦,蒋靖怡.关于豇豆、芹菜和非菜质量安全的思考[J].中国蔬菜,2022,(6):7-10.
WANG JJ, ZHANG X, JIANG JY. Thinking on quality safety of cowpea, celery and leek [J]. Chin Veget, 2022, (6): 7-10.
- 尤晓惠.芹菜农残情况分析[J].食品安全导刊,2021,(27):97-98.
YOU XH. Analysis of celery residue [J]. Chin Food Saf Magaz, 2021, (27): 97-98.
- 秦燕,李辉,李聪.危害物的风险系数及其在食品检测中的应用[J].检验检疫科学,2003,13(5):13-14.
QIN Y, LI H, LI C. Risk coefficient of hazardous substances and its application in food detection [J]. Qual Saf Inspect Test, 2003, 13(5): 13-14.
- 陈春明,邱文莹,陈梅梅.叶菜农药残留安全风险评估方法研究及应用进展[J].食品安全导刊,2022,(4):25-28.
CHEN CM, QIU WY, CHEN MM. Research and application progress of safety risk assessment methods for pesticide residues in leafy vegetables [J]. Chin Food Saf Magaz, 2022, (4): 25-28.
- 王建忠,郭春景,吴限鑫.综合安全评估(FSA)法在芹菜农药残留安全评估中的应用[J].中国蔬菜,2020,(3):61-66.
WANG JZ, GUO CJ, WU XX. Application of FSA in safety assessment of celery pesticide residue [J]. China Veget, 2020, (3): 61-66.
- 莎娜,李国银,张昕欣,等.集约化种植菠菜的农药残留及膳食暴露风险评估[J].北方农业学报,2022,50(1):107-114.
SHA N, LI GY, ZHANG XX, *et al.* Pesticide residues and dietary exposure risk assessment of intensive planting of spinach [J]. J Northern Agric, 2022, 50(1): 107-114.
- 蒋成,林树花,何双,等.主产区杨桃中农药残留风险评估[J].食品安全质量检测学报,2020,11(24):9496-9502.
JIANG C, LIN SH, HE S, *et al.* Risk assessment of pesticide residues in carambola in main producing areas [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(24): 9496-9502.
- DANLADI K, AKOTO O. Ecological and human health risk assessment of pesticide residues in fish and sediments from VEA irrigation reservoir [J]. J Environ Protect, 2021, 12(4): 265-279.
- 张伟,卢素格,谭洁冰,等.食品安全指数法评估河南省面制品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇的膳食暴露风险[J].河南预防医学杂志,2021,32(12):923-926,965.
ZHANG W, LU SG, TAN JB, *et al.* Risk assessment of dietary deoxynivalenol exposure in flour products from Henan Province by food safety index [J]. Henan J Prev Med, 2021, 32(12): 923-926, 965.
- 王雅静,王帅,汤思凝,等.食品安全指数法评估唐山市鲜食用菌农药残留风险[J].食品工业,2022,43(3):317-320.
WANG YJ, WANG S, TANG SN, *et al.* Risk assessment of pesticide residues in edible mushrooms in Tangshan based on food safety indexes [J]. Food Ind, 2022, 43(3): 317-320.
- 朱凤,李维克.食品安全指数法评价南山区市售蔬菜铅、镉污染状况

- [J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(2): 274–276.
- ZHU F, LI WK. The evaluation of lead and cadmium contamination in vegetable sold in Nanshan district by food safety indexes method [J]. Chin J Health Lab Technol, 2015, 25(2): 274–276.
- [20] 段夏菲, 曾雅, 李映霞, 等. 食品安全指数法评估广州市海珠区果品中有机磷类农药残留的风险[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(1): 87–90.
- DUAN XF, ZENG Y, LI YX, *et al.* Risk assessment of organophosphorus pesticide residues in fruits in Haizhu district of Guangzhou based on food safety indexes [J]. Chin J Health Lab Technol, 2020, 30(1): 87–90.
- [21] 李晓贝, 周昌艳, 苟春林, 等. 防治芹菜上重要害虫的替代药剂筛选及其膳食暴露风险评估[J]. 植物保护, 2022, 48(3): 111–117, 125.
- LI XB, ZHOU CY, GOU CL, *et al.* Screening an dietary intake risk assessment of alternative insecticides for *Apium graveolens* var. Dulce [J]. Plant Prot, 2022, 48(3): 111–117, 125.
- [22] 汤晗, 吴园园, 成亚菲, 等. 浙江省芹菜中农药多残留水平及累积急性膳食摄入风险初评[J]. 农药学报, 2021, 23(5): 947–955.
- TANG H, WU YY, CHENG YF, *et al.* Pesticides residue levels and cumulative acute dietary intake risk assessment of celery in Zhejiang Province [J]. Chin J Pestic Sci, 2021, 23(5): 947–955.
- [23] 郝玉敏. 芹菜农药残留风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(13): 5215–5221.
- HAO YM. Risk assessment of pesticide residues in celery [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(13): 5215–5221.
- [24] GUO MS, ZHU FD, QIU WQ, *et al.* High-throughput screening for amyloid- β binding natural small-molecules based on the combinational use of biolayer interferometry and UHPLC-DAD-Q/TOF-MS/MS [J]. Acta Pharmaceut Sin B, 2022, 12(4): 1723–1739.
- [25] WEI WL, WU SF, LI HJ, *et al.* Chemical profiling of Huashi Baidu prescription, an effective anti-COVID-19 TCM formula, by UPLC-Q-TOF/MS [J]. Chin J Nat Med, 2021, 19(6): 473–480.
- [26] PANG XL, WANG L, QI B, *et al.* UPLC-QTOF/MS method for screening and determination of 59 non-labeled components in veterinary drug preparations [J]. Agric Biotechnol, 2022, 11(1): 86–89, 96.
- [27] LI Y, HUO LM, LI MY, *et al.* Rapid screening of 82 pesticide residues in feed by liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. Agric Biotechnol, 2022, 11(1): 82–85.
- [28] 陈婷, 张文, 刘光瑞, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查香橼中 180 种农药残留[J]. 农药学报, 2022, 24(3): 610–620.
- CHEN T, ZHANG W, LIU GR, *et al.* Rapid screening of 180 pesticide residues in *Fructus citri* by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. Chin J Pest Sci, 2022, 24(3): 610–620.
- [29] 杨明, 涂凤琴, 王冬梅, 等. QuEChERS-HPLC-Q-TOF/MS 快速筛查蔬菜中 32 种农药残留[J]. 食品工业, 2020, 41(4): 289–293.
- YANG M, TU FQ, WANG DM, *et al.* Rapid screening of 32 pesticides residues in vegetables by QuEChERS-HPLC-Q-TOF/MS [J]. Food Ind, 2020, 41(4): 289–293.
- [30] 王宝龙, 孙芳媛, 刘建. 海南省设施叶菜机械化生产建议[J]. 农业工程技术, 2021, 41(34): 16–22.
- WANG BL, SUN FY, LIU J. Suggestions for mechanized production of protected leaf vegetable in Hainan Province [J]. Agric Eng Technol, 2021, 41(34): 16–22.
- [31] 吕延超, 廖道龙, 陈贻诵, 等. 海南蔬菜产业发展现状及其对策[J]. 特种经济动植物, 2020, 23(10): 44–47.
- LV YC, LIAO DL, CHEN YT, *et al.* Present situation and countermeasures of vegetable industry development in Hainan Province [J]. Spec Econ Anim Plant, 2020, 23(10): 44–47.
- [32] ABDALLA R, ELTAYEB M, HASSAN A, *et al.* Determinations of amino acids and fatty acids levels in date palm kernel flour in Sudan [J]. J AgricSci Technol A, 2020, 10(5): 283–289.
- [33] 石依娜, 肖凌, 聂晶, 等. 气相色谱串联质谱法测定藤茶中 51 种农药残留量[J]. 亚太传统医药, 2021, 17(9): 39–43.
- SHI YS, XIAO L, NIE J, *et al.* Determination of 51 pesticide residues in rattan tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Asia-Pac Tradit Med, 2021, 17(9): 39–43.
- [34] 朱丽波, 徐能斌, 傅晓钦, 等. ASE-GC/MSMS 多离子反应监测(MRM)测定土壤中的 16 种多环芳烃(PAHs)[J]. 中国环境监测, 2008, (5): 43–47.
- ZHU LB, XU NB, FU XQ, *et al.* Determination of 16 PAHs in soil by ASE-GC/MSMS MRM [J]. Environ Monit Chin, 2008, (5): 43–47.
- [35] 中华人民共和国农业农村部种植业管理司(农药管理司). 禁用限用农药目录[EB/OL]. [2019-11-29]. http://www.zzys.moa.gov.cn/gzdt/201911/t20191129_6332604.htm [2022-07-20].
- Department of Crop Industry Management (Department of Pesticide Management), Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. List of prohibited and restricted pesticides [EB/OL]. [2019-11-29]. http://www.zzys.moa.gov.cn/gzdt/201911/t20191129_6332604.htm [2022-07-20].
- [36] 许亚丽, 姜遥, 杨平, 等. 国内外芹菜农药残留限量标准对比分析[J]. 浙江农业科学, 2022, 63(9): 2103–2106.
- XU YL, JIANG Y, YANG P, *et al.* Comparative analysis of pesticide residue limit standards of celery at home and abroad [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2022, 63(9): 2103–2106.

(责任编辑: 郑丽黄周梅)

作者简介



梁晓涵, 高级工程师, 主要研究方向为食品与农产品的质量安全和风险评估。
E-mail: 799533504@qq.com

李 备, 博士, 主任药师, 主要研究方向为食药安全与人类健康。
E-mail: cq_libei@163.com