

氯虫苯甲酰胺在山楂中的残留行为及 膳食暴露风险评估

付岩, 王全胜, 张亮, 胡晨雷, 凌淑萍, 吴银良*

(宁波市农业科学研究院, 宁波 315043)

摘要: **目的** 评价氯虫苯甲酰胺在山楂上使用的安全性, 研究氯虫苯甲酰胺在山楂上的残留行为, 对膳食风险进行评估。**方法** 山楂样品经乙腈提取, N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)净化, 超高效液相色谱-串联质谱检测, 采用基质匹配标准溶液外标法定量。分析氯虫苯甲酰胺在山楂中的残留量并进行膳食暴露风险评估。**结果** 在 0.0005~0.5 mg/L 范围内, 氯虫苯甲酰胺的峰面积与其质量浓度间呈良好线性关系, 相关系数为 0.998。在 0.01、0.1 和 1 mg/kg 添加水平下, 氯虫苯甲酰胺在山楂样品中的平均添加回收率为 86%~95%, 相对标准偏差最大值为 4.0% ($n=5$), 定量限为 0.01 mg/kg。氯虫苯甲酰胺在山楂中的消解符合一级动力学方程, 半衰期为 19~26 d。结合我国氯虫苯甲酰胺登记情况和居民膳食结构, 计算得到普通人群氯虫苯甲酰胺的估算每日摄入量是 2.34 mg, 占每日允许摄入量(allowable daily intake, ADI)的 1.8%。**结论** 当 35%氯虫苯甲酰胺水分散粒剂按有效成分 20 和 30 mg/kg 剂量, 施药 3~4 次安全间隔期为 14 d 时, 氯虫苯甲酰胺在山楂中的残留不会对一般人群健康产生不可接受的风险。

关键词: 氯虫苯甲酰胺; 山楂; 消解行为; 农药残留; 膳食风险评估

Residue behaviours and dietary exposure risk assessment of chlorantraniliprole in hawthorn

FU Yan, WANG Quan-Sheng, ZHANG Liang, HU Chen-Lei, LING Shu-Ping, WU Yin-Liang*

(Ningbo Academy of Agricultural Sciences, Ningbo 315043, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the safety of chlorantraniliprole used on hawthorn, study the residual behavior of chlorantraniliprole on hawthorn, and conduct dietary risk assessment. **Methods** The target compounds were extracted from hawthorn with acetonitrile, and the extract was purified by primary secondary amine (PSA), and finally detected by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, quantified by the matrix matching standard solution external standard method. The residual amount of chlorantranbenzoamide in hawthorn was analyzed and the dietary exposure risk was assessed. **Results** In the range of 0.0005 to 0.5 mg/L, the peak area of chlorantraniliprole showed a good linear relationship with its mass concentration, and the correlation coefficient was 0.998. The average recoveries were 86%~95% for chlorantraniliprole residues in hawthorn samples with 3 spiked levels of 0.01, 0.1 and 1 mg/kg. The relative standard deviations were less than 4.0% ($n=5$) and the limits of

基金项目: 宁波市农产品质量安全创新工程项目(2019CXGC006)

Fund: Supported by the Ningbo Agricultural Product Quality and Safety Innovation Project (2019CXGC006)

*通信作者: 吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: wupaddyfield@sina.com

*Corresponding author: WU Yin-Liang, Ph.D, Professor, Ningbo Academy of Agricultural Sciences, No.19, Dehou Road, Yinzhou District, Ningbo 315043, China. E-mail: wupaddyfield@sina.com

quantitation were 0.01 mg/kg. The dissipation rate of chlorantraniliprole in hawthorn followed the first-order kinetics with the half-lives of 19-26 d. Combining the registration status of chlorantraniliprole and the dietary structure of residents in China, it was calculated that the estimated daily intake of chlorantraniliprole for the general population was 2.34 mg, accounting for 1.8% of the allowable daily intake (ADI). **Conclusion** When 35% chlorantraniliprole water dispersing granules are applied for 3 to 4 times at doses of 20 and 30 mg/kg of active ingredients, the safe interval is 14 d. The residue of chlorantraniliprole in hawthorn will not pose an unacceptable risk to the health of the general population.

KEY WORDS: chlorantraniliprole; hawthorn; dissipation behaviours; pesticide residue; dietary risk assessment

0 引言

山楂(*Crataegus pinnatifida* Bunge)隶属于蔷薇科苹果亚科山楂属,是具有消食化滞、活血化瘀等功能的药食两用植物,在我国广泛栽培,主要分布在山东、河南、山西、河北、辽宁等省,栽培面积达 36.3 万 hm^2 ^[1-2]。山楂病虫害种类繁多,每年会多次使用化学农药进行防治,有学者对部分主产区药用山楂中的农药残留进行检测分析,结果发现毒死蜱检出率最高(82%),部分山楂中甚至检出中药材中禁用农药克百威,这给山楂产品的质量带来了严重的安全隐患^[3]。桃小食心虫是山楂上常见害虫,常造成受害果实果心“豆沙馅”,发育停止,失去食用价值^[4]。据报道氯虫苯甲酰胺能有效防治桃小食心虫^[5]。

氯虫苯甲酰胺(chlorantraniliprole)是邻酰胺基苯甲酰胺类新型杀虫剂,具有高效、低毒、环境友好等特性^[6]。其作用机制是激活兰尼碱受体,释放平滑肌和横纹肌细胞内储存的钙,引起肌肉调节衰弱、麻痹,直至害虫死亡,这种独特的作用机制,可有效防治对其他杀虫剂产生抗性的害虫^[7]。氯虫苯甲酰胺检测方法主要有气相色谱法^[8]、液相色谱法^[9]、气相色谱和液相色谱-串联质谱法、酶联免疫吸附法等^[10]。前处理方法主要有固相萃取^[11-13]、分散固相萃取^[14-15]等。目前已有氯虫苯甲酰胺在谷物^[16-17]、蔬菜^[18-23]、中药材^[24-25]、糖料及调味料^[26-28]等中的残留检测的相关报道。赵民娟等^[19]采用液相色谱-串联质谱方法对氯虫苯甲酰胺在菜薹中的残留消解进行了研究,结果表明氯虫苯甲酰胺在菜薹上的半衰期为 2.7~4.1 d。张希跃等^[20]研究表明氯虫苯甲酰胺在豇豆中的半衰期为 5.3~5.8 d,以有效成分 45 g/ hm^2 ,施药 3 次,施药间隔期 7 d,在安全间隔期 5 d 时采收,风险商值为 0.69%,风险较低,不会造成健康风险。目前氯虫苯甲酰胺在山楂上的残留降解趋势、残留水平及膳食风险评估等研究报道研究较少。本研究采用分散固相萃取,通过优化色谱-质谱及样品前处理条件,建立了分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定山楂中氯虫苯甲酰胺的方法,应用该方法对氯虫苯甲酰胺在山楂中的残留行为进行研究,并评估膳食暴露风险,以期为其在山楂上使用后的安全性评价提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Waters Xevo TQ-MS 超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 Waters 公司); KS4000ic 恒温振荡器、GENIUS3 旋涡混合器(德国 IKA 公司); 3K15 高速离心机(德国 Sigma 公司); PL1502E 电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司)。

氯虫苯甲酰胺标准品(100 $\mu\text{g/mL}$, 农业部环境保护科研监测所); 乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 甲酸(色谱纯, 美国 Tedia 公司); 氯化钠(分析纯, 杭州瓶窑和顺化工试剂厂); 无水硫酸镁(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)填料(40~63 μm , 上海安谱实验科技股份有限公司); 有机滤膜(0.22 μm , 天津市津腾实验设备有限公司)。

1.2 田间试验

在天津市、安徽省、山东省、山西省、河北省、河南省 6 个试验点开展最终残留试验,其中天津市和山西省 2 个试验点包含消解试验。山楂品种为红星(天津)、甜口山楂(安徽)、大红袍(山东)、大红星(山西)、歪把红(河北)、大五楞(河南)。按农药残留试验准则要求设计试验小区,每个试验小区为 2 棵树,设置 3 个重复,小区间设保护行,另设空白对照小区。供试药剂为 35%氯虫苯甲酰胺水分散剂。消解试验: 施药时期为山楂长到一半大小的时候,施药时应保证用于消解动态试验的山楂均匀着药。施药剂量为 30 mg/kg (制剂稀释 11667 倍液),施药后 2 h、1、3、5、7、14、21 d 采样。最终残留试验: 设 2 个施药剂量,低剂量按施药剂量 20 mg/kg (制剂稀释 17500 倍液),高剂量按施药剂量 30 mg/kg (制剂稀释 11667 倍液)施药。各设 3 次和 4 次施药,施药间隔期为 7 d。采样距最后一次喷药的间隔时间为 7、14、21 d。山楂样本的采集及处理: 在 12 个点采集 1 kg 以上生长正常的山楂。去柄后用不锈钢刀具将山楂去核,称取核重(残留量计算计入果核的重量),果肉剁碎匀浆,四分法缩分,分取 150 g 样品 2 份,分别装入样品容器中,写好标签。消解试验期间: 天津、山西试验点平均气温分别为 19.4、22.2 $^{\circ}\text{C}$; 最终残留试验期间,天津、

安徽、山东、山西、河北、河南试验点平均气温分别为 14.4、19.7、16.2、21.0、15.0 和 22.9 ℃。

1.3 样品前处理

提取: 称取山楂样品 5 g 置于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 乙腈, 以 350 r/min 振荡提取 30 min 后, 加入 5 g 氯化钠剧烈震荡 1 min, 再以 3000 r/min 离心 5 min, 待净化。

净化: 吸取 2 mL 上清液于装有 50 mg PSA 和 300 mg 无水硫酸镁的 5 mL 塑料离心管中, 涡流振摇 1 min 后 3000 r/min 离心 5 min。吸取净化上清液 0.4 mL 至另一试管中并加入 0.1%甲酸溶液至 1.0 mL, 混合均匀, 过 0.22 μm 滤膜后供超高效液相色谱串联质谱(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定。

1.4 仪器条件

1.4.1 液相色谱条件

色谱柱为 Waters Acquity BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm), 流动相: 0.1%甲酸溶液(A)-乙腈(B), 流速: 0.3 mL/min, 进样体积: 10 μL, 柱温: 35 ℃。液相色谱梯度洗脱程序: 0~0.5 min, 40% B; 0.5~0.6 min, 40%~80% B; 0.6~3.5 min, 80% B; 3.5~3.6 min, 80%~40% B; 3.6~5.0 min, 40% B。

1.4.2 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI); 毛细管电压: 2.5 kV; 离子源温度: 150 ℃; 锥孔气流速: 50 L/h; 脱溶剂气流速 800 L/h; 扫描模式: 多反应监测模式。其他质谱条件见表 1。

1.5 膳食风险评估

依据我国的膳食结构数据, 结合残留化学评估推荐的规范残留试验中值和已制定的最大残留限量(maximum residue limits, MRLs), 计算该农药的国家估算每日摄入量(national estimated daily intake, NEDI), 计算公式如下^[29]:

$$NEDI = \sum [STMR_i \times F_i]$$

式中, STMR_i (supervised trials median residue)为氯虫苯甲酰胺在某一食品中的规范试验残留中值, mg/kg; F_i (food intake)为一般人群某一食品的消费量, g/d。氯虫苯甲酰胺的慢性膳食暴露风险用 NEDI 占每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)的百分比来表示, 即膳食摄入风险商(dietary risk quotient, RQ_d)。计算公式如下:

$$RQ_d = \frac{NEDI}{ADI} \times 100\% \tag{2}$$

表 1 氯虫苯甲酰胺的定性、定量离子对等质谱参数

Table 1 Qualitative ion pairs, quantitative ion pairs and other MS parameters of chlorantraniliprole					
化合物	母离子	子离子	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞电压/eV
氯虫苯甲酰胺	483.97	452.97	0.150	22	20
		285.98*	0.150	22	12

注: *为定量离子。

RQ_d≤100%时, 表示风险可以接受, 处于安全水平; 当 RQ_d>100%时, 表示有不可接受的风险。

2 结果与分析

2.1 条件优化

2.1.1 色谱-质谱条件的优化

由于氯虫苯甲酰胺有 2 个氮杂环, 在酸性条件下易被质子化, 因此选择 ESI⁺离子模式。为优化质谱条件, 配制 0.5 μg/mL 的氯虫苯甲酰胺标准溶液, 经仪器自带的 Intellistart 软件优化后, 确定母离子、子离子、锥孔电压和毛细管电压等参数(见表 1)。由于氯虫苯甲酰胺分子结构中含有偶氮基团, 为改善峰形, 水相中添加一定量的甲酸。试验进一步比较了 0.1%甲酸溶液-乙腈和 0.1%甲酸溶液-甲醇 2 种流动相体系, 在梯度洗脱条件下, 流动相为 0.1%甲酸溶液-乙腈时, 氯虫苯甲酰胺灵敏度更高, 因此最终选择 0.1%甲酸-乙腈为流动相。

2.1.2 前处理条件的优化

氯虫苯甲酰胺常用的提取溶剂有乙腈、甲醇、二氯甲烷、丙酮等有机溶剂, 其中乙腈因渗透性强, 提取效率高的特点, 使用最多。因此本试验选择乙腈作为山楂中氯虫苯甲酰胺的提取溶剂。分散固相萃取净化方法简单、快速、高效、经济, 本研究选用该净化方法并对 PSA 的用量(50、100、150、200 mg)进行优化。结果显示当 PSA 用量为 50 mg 时, 基质效应较小, 同时回收率较高, 因此以 50 mg 为 PSA 的最佳用量。

2.2 方法的线性范围、准确度、精密度及定量限

将氯虫苯甲酰胺不同浓度的基质标准工作液(0.0005、0.001、0.005、0.01、0.1、0.5 mg/L)在上述仪器条件下进行检测, 得到 MS 响应值(定量离子对峰面积, Y)与标准溶液浓度(X)的线性回归方程。结果显示在 0.0005~0.5 mg/L 范围内线性响应良好, 所得标准曲线方程为 Y=11574441X+79329, 相关系数为 0.998。在上述条件下, 氯虫苯甲酰胺的定量限(limit of quantification, LOQ)为 0.01 mg/kg。回收试验采用空白山楂基质, 分别以 0.01、0.1 和 1 mg/kg 的添加浓度进行试验, 每个处理重复 5 次, 同时做空白对照, 按 1.3 方法进行样品前处理。结果如表 2 所示, 氯虫苯甲酰胺在山楂中平均添加回收率为 86%~95%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)≤4.0%; 该方法具有较好的准确度和精密度, 能满足农药残留定量分析的要求。

表 2 山楂中氯虫苯甲酰胺的添加回收率及相对标准偏差
Table 2 Recoveries and relative standard deviations of chlorantraniliprole in hawthorn

添加浓度 (mg/kg)	回收率/%						RSD /%
	1	2	3	4	5	平均值	
0.01	96	87	98	90	95	95	3.3
0.1	87	91	85	85	88	87	2.9
1	83	87	88	81	89	86	4.0

2.3 氯虫苯甲酰胺在山楂中的消解动态

一年两地试验结果表明, 施药后当天采样检测, 山楂中氯虫苯甲酰胺的初始残留量为 0.09~0.30 mg/kg; 21 d 后, 残留量为 0.067~0.14 mg/kg。氯虫苯甲酰胺在山楂中的降解动态符合一级反应动力学方程, 消解曲线见图 1。不同试验点间初始沉积量有所差别, 山西点高于天津点。这可能与不同地点作物生长状况、施药器械等不尽相同有关。氯虫苯甲酰胺在山西点消解方程为 $C_t=0.2613e^{-0.0365t}$, 相关系数为 0.7578, 半衰期为 26 d; 在天津点消解方程为 $C_t=0.1115e^{-0.0264t}$, 相关系数为 0.7702, 半衰期为 19 d, 属于易降解农药($t_{1/2} < 30$ d)。消解试验期间(共 21 d), 两地平均气温差异不大, 分别为 19.4 °C(天津)、22.2 °C(山西), 降雨量均低于 50 mm, 山西试验点氯虫苯甲酰胺在山楂中的半衰期稍长于天津试验点, 可能是由于该点氯虫苯甲酰胺初始沉积量较高所致。

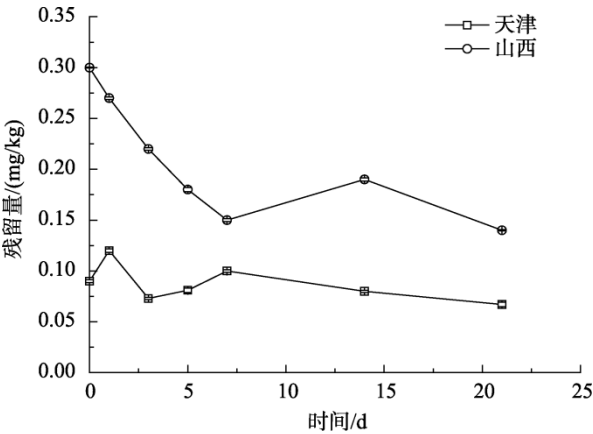


图 1 氯虫苯甲酰胺在山楂中的消解动态(n=3)
Fig.1 Dissipation curves of chlorantraniliprole in hawthorn (n=3)

2.4 氯虫苯甲酰胺在山楂中的最终残留水平

为了评估氯虫苯甲酰胺的潜在风险, 进一步分析了在收获期山楂中氯虫苯甲酰胺的残留情况。当施药剂量为 20 mg/kg(稀释倍数 17500), 施药次数为 3 次和 4 次时, 距最后一次施药 7、14 和 21 d 后收获的山楂中, 氯虫苯甲酰胺残留范围分别为 0.043~0.56、0.020~0.35 和 0.007~

0.27 mg/kg。当施药剂量为 30 mg/kg(稀释倍数 11667), 施药次数为 3 次和 4 次时, 距最后一次施药 7、14 和 21 d 后收获的山楂中, 氯虫苯甲酰胺残留范围分别为 0.063~0.76、0.062~0.67 和 0.032~0.57 mg/kg。残留中值和残留高值如表 3 所示。我国国家标准 GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定, 氯虫苯甲酰胺在仁果类水果(苹果除外)上临时 MRL 为 0.4 mg/kg, 苹果上临时 MRL 值为 2 mg/kg。由表 3 数据可知, 按照良好农业规范(good agricultural practice, GAP)条件操作, 35% 氯虫苯甲酰胺水分散粒剂以 20 mg/kg 推荐剂量, 施药 3 次, 施药间隔 7 d, 距最后一次施药 14 d 后收获的山楂中残留高值为 0.31 mg/kg, 低于目前我国仁果类水果上氯虫苯甲酰胺的 MRL 值, 因此推荐采收安全间隔期为 14 d。

表 3 氯虫苯甲酰胺在山楂中的残留水平
Table 3 Occurrence level of chlorantraniliprole in hawthorn

施药剂量 (mg/kg)	施药次数	安全间隔期/d	残留中值 (mg/kg)	残留高值 (mg/kg)
20	3	7	0.17	0.52
		14	0.16	0.31
		21	0.15	0.23
	4	7	0.24	0.56
		14	0.20	0.35
		21	0.19	0.27
30	3	7	0.24	0.76
		14	0.26	0.64
		21	0.16	0.57
	4	7	0.38	0.66
		14	0.32	0.67
		21	0.20	0.54

2.5 氯虫苯甲酰胺的膳食风险评估

氯虫苯甲酰胺在我国的登记作物有水稻、玉米、棉花、大豆、甘蓝、花椰菜、小白菜、小青菜、番茄、茭白、辣椒、豇豆、菜用大豆、姜、马铃薯、甘薯、苹果、西瓜、甘蔗^[30]。根据 GB 2763—2019 规定氯虫苯甲酰胺的 ADI 为 2 mg/kg bw 及我国一般人群平均体重(63 kg)计算, 得出估算每日摄入量为 2.34 mg。如表 4 所示, 通过已有的残留限量标准、试验中得到的 14 d 所对应的规范残留试验中值(supervised trials median residue, STMR) 0.19 mg/kg 以及我国一般人群的日允许摄入量, 计算得出全膳食风险概率为 1.8%, 其中摄入山楂中氯虫苯甲酰胺对其全膳食暴露风险的贡献率仅为 0.0069%。该结果表明山楂中氯虫苯甲酰胺残留在我国一般人群中的膳食暴露风险水平较低, 在山楂

上合理使用氯虫苯甲酰胺不会对一般人群健康产生不可接受的风险。

3 结论与讨论

目前关于氯虫苯甲酰胺在农产品中的残留检测已有相关报道,PARAMASIVAM 等^[11]采用改良 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)方法,乙腈提取,PSA 和石墨炭黑净化,用气相色谱-串联质谱法测定番茄中氯虫苯甲酰胺残留量,番茄中氯虫苯甲酰胺的检出限为 0.003 mg/kg,定量限为 0.01 mg/kg;赵民娟等^[19]结合 QuEChERS 技术建立测定菜薹中氯虫苯甲酰胺残留的高效液相色谱-串联质谱法,以方法的最低添加水平为定量限,菜薹中氯虫苯甲酰胺的 LOQ 为 0.05 mg/kg;WANG 等^[26]用乙腈与水的混合溶液提取,PSA 和 C₁₈ 吸附剂净化,采用液相色谱-串联质谱检测其在甘蔗中的残留,检出限为 0.0015 mg/kg,定量限为 0.0045 mg/kg。本研究建立了 UPLC-MS/MS 检测山楂样品中氯虫苯甲酰胺残留的分析方法,样品采用乙腈提取,根据山楂基质优化了 PSA 净化

吸附剂的用量,平均添加回收率为 86%~95%,相对标准偏差范围为 2.9%~4.0%,LOQ 为 0.01 mg/kg,方法简单、准确、灵敏,为有效监测山楂中氯虫苯甲酰胺的痕量残留及其风险评估提供了技术支撑。同时本研究采用该方法对天津、山西 2 地 35%氯虫苯甲酰胺水分散粒剂在山楂上的消解动态,以及天津、安徽、山东、山西、河北和河南 6 地山楂中的最终残留进行研究。35%氯虫苯甲酰胺水分散粒剂在山楂上以 30 mg/kg 有效成分剂量兑水喷雾 1 次,氯虫苯甲酰胺在山楂中的消解符合一级动力学方程,半衰期为 19~26 d,属于易降解农药。氯虫苯甲酰胺在不同作物上降解半衰期差异较大,例如在番茄上半衰期为 1.3~11 d^[7,11],菜薹上半衰期为 2.7~4.1 d^[19],在铁皮石斛茎上的半衰期大于 120 d^[25]。总体上,在生长较为缓慢的作物上半衰期较长,可能是由于生长稀释作用较小。在安全间隔期为 14 d 时,氯虫苯甲酰胺在山楂中的 STMR 值为 0.19 mg/kg,国家估算每日摄入量为 2.34 mg,对一般人群中的慢性膳食暴露风险为 1.8%,远低于 100%,表明按照良好农业规范施用氯虫苯甲酰胺,收获的山楂是安全的。

表 4 氯虫苯甲酰胺的膳食风险评估表
Table 4 Dietary risk assessment for chlorantraniliprole

食物种类	膳食量/(kg/d)	参考限量/(mg/kg)	参考限量来源	国家估算每日摄入量/mg	日允许摄入量/mg	风险商/%
米及其制品	0.2399	0.5	中国	0.1200		
面及其制品	0.1385					
其他谷类	0.0233	0.02	中国	0.000466		
薯类	0.0495	0.02	中国	0.00099		
干豆类及其制品	0.016	0.05	国际食品法典委员会	0.0008		
深色蔬菜	0.0915	20	中国	1.83	ADI×63	
浅色蔬菜	0.1837	2	中国	0.3674		
水果	0.0457	0.19	残留中值	0.008683		
植物油	0.0327	0.3	中国	0.00981		
糖、淀粉	0.0044	0.05	中国	0.00022		
食盐	0.012					
酱油	0.009	0.02	中国	0.00018		
合计	1.0286			2.34	126	1.8

参考文献

[1] 颜腾龙, 易有金. 药食两用中药降血脂作用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(3): 934-941.
YAN TL, YI YJ. Progress of the lowering blood lipid effect of medicinal and edible medicine [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(3): 934-941.

[2] 胡景辉, 高露, 雷雅坤, 等. 河北省药食同源山楂产业发展路径及对策研究[J]. 华北农学报, 2018, 33(S1): 285-290.
HU JH, GAO L, LEI YK, et al. Study on the development path and countermeasures of medicinal and edible hawthorn industry in Hebei province [J]. Acta Agric Boreali-Sin, 2018, 33(S1): 285-290.

- [3] 孙婷婷, 骆骄阳, 秦家安, 等. 山楂中农药使用情况调研及基于 LC-ESI-MS/MS 的农药残留分析[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(23): 5088–5093.
SUN TT, LUO JY, QIN JA, *et al.* Survey on pesticide use in *Crataegi fructus* and analysis of pesticide residues based on LC-ESI-MS/MS [J]. Chin J Chin Mater Med, 2019, 44(23): 5088–5093.
- [4] 刘学海, 李占芹, 李殿运, 等. 沂蒙山区山楂常见病虫害及绿色防控技术[J]. 落叶果树, 2020, 52(6): 58–60.
LIU XH, LI ZQ, LI DY, *et al.* Green prevention and control of common diseases and insect pests on hawthorn in Yimeng mountains [J]. Deciduous Fruits, 2020, 52(6): 58–60.
- [5] 张怀江, 仇贵生, 闫文涛, 等. 氯虫苯甲酰胺对苹果树主要害虫的控制作用及天敌的影响[J]. 环境昆虫学报, 2011, 33(4): 493–501.
ZHANG HJ, QIU GS, YAN WT, *et al.* Effectiveness of rynaxypyr on controlling main pests and its impact on the predatory insects in apple orchard [J]. J Environ Entomol, 2011, 33(4): 493–501.
- [6] 马婧玮, 马欢, 安利, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定主要谷物和油料作物中氯虫苯甲酰胺的残留[J]. 农药学报, 2018, 20(1): 129–134.
MA JW, MA H, AN L, *et al.* QuEChERS-determination of chlorantraniliprole residues in primary grain and oilseed crops by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Pestic Sci, 2018, 20(1): 129–134.
- [7] 秦冬梅, 秦旭, 徐应明, 等. 土壤和番茄中氯虫苯甲酰胺的残留检测与消解动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(5): 858–863.
QIN DM, QIN X, XU YM, *et al.* Residue determination and degradation of chlorantraniliprole in soil and tomato [J]. J Agro-Environ Sci, 2010, 29(5): 858–863.
- [8] LIU TF, DONG MH, ZHOU FJ, *et al.* Development and validation of an analytical method for detecting chlorantraniliprole residues in fresh tea leaves [J]. Food Sci Human Well, 2019, 8(4): 362–367.
- [9] 黄丽, 邓毅书, 浦恩堂, 等. HPLC 测定氯虫苯甲酰胺在烟草和土壤中的残留与消解动态[J]. 西南农业学报, 2020, 33(2): 395–400.
HUANG L, DENG YS, PU ET, *et al.* Residue detection and digestion dynamics of chlorantraniliprole in tobacco plant and soil by HPLC [J]. Southwest Chin J Agric Sci, 2020, 33(2): 395–400.
- [10] 刘腾飞, 杨代凤, 范君, 等. 食品中氯虫苯甲酰胺分析方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(10): 4075–4082.
LIU TF, YANG DF, FAN J, *et al.* Research progress on analytical methods of chlorantraniliprole in food [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(10): 4075–4082.
- [11] PARAMASIVAM M. Dissipation kinetics, dietary and ecological risk assessment of chlorantraniliprole residue in/on tomato and soil using GC-MS [J]. J Food Sci Technol, 2021, 58(2): 604–611.
- [12] 林毅楠, 黄美玲, 王海鸣, 等. 液相色谱串联质谱法测定茶叶中氯虫苯甲酰胺残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(20): 7024–7030.
LIN YN, HUANG ML, WANG HM, *et al.* Determination of chlorantraniliprole residue in tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(20): 7024–7030.
- [13] 刘伟, 刘行, 杨晓凤, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定干辣椒中 2 种新型杀虫剂残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(18): 4971–4974.
LIU W, LIU X, YANG XF, *et al.* Determination of residual amounts of 2 kinds of new insecticides in dried chilli by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(18): 4971–4974.
- [14] HE M, SONG D, JIA H, *et al.* Concentration and dissipation of chlorantraniliprole and thiamethoxam residues in maize straw, maize, and soil [J]. J Environ Sci Heal B, 2016, 51(9): 594–601.
- [15] LEE J, KIM BJ, KIM E, *et al.* Dissipation kinetics and the pre-harvest residue limits of acetamiprid and chlorantraniliprole in kimchi cabbage using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Molecules, 2019, 24(14): 2616.
- [16] 段劲生, 王梅, 董旭, 等. 氯虫苯甲酰胺在水稻及稻田环境中的残留动态[J]. 植物保护, 2016, 42(1): 93–98.
DUAN JS, WANG M, DONG X, *et al.* Residue and degradation of chlorantraniliprole in rice and the environment [J]. Plant Prot, 2016, 42(1): 93–98.
- [17] TELO GM, SENSEMAN SA, MARCHESAN E, *et al.* Residues of thiamethoxam and chlorantraniliprole in rice grain [J]. Jagric Food Chem, 2015, 63(8): 2119–2126.
- [18] 陈国峰, 刘峰, 张晓波, 等. 氯虫苯甲酰胺在大豆和土壤中的残留及降解行为[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 894–900.
CHEN GF, LIU F, ZHANG XB, *et al.* Residue analysis and degradation dynamics of chlorantraniliprole in soybean and soil [J]. J Agro-Environ Sci, 2016, 35(5): 894–900.
- [19] 赵民娟, 王猛强, 邵华, 等. 氯虫苯甲酰胺在菜薹中的残留及消解动态研究[J]. 农产品质量与安全, 2019, 1: 35–38.
ZHAO MJ, WANG MQ, SHAO H, *et al.* Residue analysis and degradation dynamics of chlorantraniliprole in flowering stalk [J]. Qual Saf Agro-Prod, 2019, 1: 35–38.
- [20] 张希跃, 吴迪, 潘洪吉, 等. 氯虫苯甲酰胺和高效氯氟氰菊酯在豇豆和土壤中的残留行为[J]. 农药学报, 2016, 18(4): 481–489.
ZHANG XY, WU D, PAN HJ, *et al.* Residual behavior of chlorantraniliprole and lambda-cyhalothrin in cowpea and soil [J]. Chin J Pestic Sci, 2016, 18(4): 481–489.
- [21] SAINI MK, FAROOQI JA, RAZA SK. A simple LC-MS/MS method for estimation of chlorantraniliprole residues and its dissipation kinetics in/on grape berries and cropped soil [J]. Pest Res, 2018, 30(1): 45–50.
- [22] 朱建华, 赵莉. 液相色谱串联质谱法测定果蔬中的啉虫酰胺、啉啉虫酰胺、氯虫苯甲酰胺及啉虫双酰胺残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(6): 646–650.
ZHU JH, ZHAO L. Simultaneous determination of tolfenpyrad, flonicamid, chlorantraniliprole and flubendiamide in vegetables and fruits by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Inst Anal, 2011, 30(6): 646–650.
- [23] 钟莉萍. 液相色谱-串联质谱法同时测定瓜类蔬菜及粮食中 8 种农药的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(22): 6002–6008.
ZHONG LP. Simultaneous determination of 8 kinds of pesticide residues in melon vegetables and grains by liquid chromatography-tandem mass spectrography [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(22): 6002–6008.
- [24] LU Z, FANG N, LIU Y, *et al.* Dissipation and residues of the diamide insecticide chlorantraniliprole in ginseng ecosystems under different cultivation environments [J]. Environ Monit Assess, 2017, 189(11): 534.
- [25] 许振岚, 陈丽萍, 徐明飞, 等. 氯虫苯甲酰胺和吡啶啉菌酯在铁皮石斛中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2018, 20(2): 223–231.

- XU ZL, CHEN LP, XU MF, *et al.* Residues and dissipation dynamics of chlorantraniliprole and pyraclostrobin in *Dendrobium officinale* [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2018, 20(2): 223–231.
- [26] WANG DP, ZHANG KK. Determination of the dissipation dynamics and residue behaviors of chlorantraniliprole in sugarcane and soil by LC-MS/MS [J]. *Environ Monit Assess*, 2017, 189(8): 372.
- [27] 李红红, 王彦辉, 韦典, 等. 氯虫苯甲酰胺在甘蔗及土壤中的残留消解动态[J]. *农药学报*, 2016, 18(1): 101–106.
- LI HH, WANG YH, WEI D, *et al.* Residues and dissipation of chlorantraniliprole in sugarcane and soil [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2016, 18(1): 101–106.
- [28] 钱兵, 赵婧, 何燕, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定植物源调味料中氯虫苯甲酰胺残留[J]. *热带作物学报*, 2019, 40(7): 1455–1459.
- QIAN B, ZHAO J, HE Y, *et al.* Determination of chlorantraniliprole residues in plant-derived condiment by UPLC-MS/MS [J]. *Chin J Tropic Crops*, 2019, 40(7): 1455–1459.
- [29] 韩永涛, 张艳峰, 王会利. 乙嘧酚在冬瓜上的残留行为及膳食风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(2): 679–684.
- HAN YT, ZHANG YF, WANG HL. Residue behavior and dietary risk assessment of ethirimol in wax gourd [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(2): 679–684.
- [30] 农业农村部农药检定所. 中国农药信息网农药登记数据[DB/OL]. [2021-01-05]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>
- Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Pesticide registration data of China pesticide information network [DB/OL]. [2021-01-05]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>

(责任编辑: 韩晓红 郑 丽)

作者简介

付 岩, 博士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: fuyan0574@126.com

吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: wupaddyfield@sina.com