

# 水产品中农药残留国内外标准体系分析与 检测方法研究进展

王维茜, 杜业刚\*, 陈玉浩

(深圳市计量质量检测研究院, 深圳 518131)

**摘要:** 水产品作为优质膳食来源之一, 不规范使用农药行为使渔业养殖水源被污染, 水产品的质量安全面临极大的威胁。针对水产品中药物残留的监督抽检主要集中在兽药残留的检测, 但对水产品中农药残留存在监管不足的问题。本文分析了国内外水产品中农药残留限量标准的差异, 发现我国在农药数量和最大残留限量项次两方面与国际食品法典委员会相当, 但与欧盟、美国、日本等其他主要贸易国家有较大差距, 特别是对法规之外且非豁免的农药的“一律限量”要求是我国食品质量安全管理空白, 这为我国完善水产品中农药最大残留限量标准制修订提供参考。同时, 本文从提取、净化、检测 3 个方面综述了水产品中农药残留的检测方法。建立简便快捷的水产品中多农药残留分析方法对于及时和准确地摸排水产品中的农药污染状况, 提早发现可能存在的安全隐患, 减少食品安全事故的发生具有重要意义。

**关键词:** 水产品; 农药残留; 最大残留限量; 检测方法

## Analysis of domestic and foreign standard system and research progress of detection methods for pesticide residues in aquatic products

WANG Wei-Qian, DU Ye-Gang\*, CHEN Yu-Hao

(Shenzhen Academy of Metrology and Quality Inspection, Shenzhen 518131, China)

**ABSTRACT:** Aquatic products are one of the sources of high-quality meals, non-standard use of pesticides have polluted the water source of fishery breeding, and the quality and safety of aquatic products are facing a great threat. The supervision and sampling inspection of drug residues in aquatic products mainly focus on the detection of veterinary drug residues, but there is a problem of insufficient supervision of pesticide residues in aquatic products. This paper analyzed the differences of pesticide residue limit standards in aquatic products at home and abroad. It is found that China is equivalent to the Codex Alimentarius Commission in terms of pesticide quantity and maximum residue limit items, but there is a large gap with other major trading countries such as the European Union, the United States and Japan. In particular, the “uniform limit” requirement for pesticides outside the regulations and not exempted is a blank in China’s food quality and safety management, this provides a reference for perfecting the formulation and revision of the maximum residue limit standard of pesticides in aquatic products in China. At the same time, this paper summarized the detection methods of pesticide residues in aquatic products from 3 aspects of

基金项目: 深圳市计量质量检测研究院科技项目(2018-YA44)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Shenzhen Academy of Metrology and Quality Inspection (2018-YA44)

\*通信作者: 杜业刚, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品理化检测。E-mail: 2634928520@qq.com

\*Corresponding author: DU Ye-Gang, Ph.D, Senior Engineer, Shenzhen Academy of Metrology and Quality Inspection, Shenzhen 518131, China. E-mail: 2634928520@qq.com

extraction, purification and detection. The establishment of a simple and fast method for the analysis of multi pesticide residues in aquatic products is of great significance for timely and accurately identifying the pesticide pollution status in aquatic products, discovering potential safety hazards in advance, and reducing the occurrence of food safety accidents.

**KEY WORDS:** aquatic product; pesticide residue; maximum residue limit; detection method

## 0 引言

随着社会的快速发展,我国居民的饮食结构发生了巨大改变,过去以谷物为基础的消费模式正在向高营养价值食品为基础的消费模式转变<sup>[1]</sup>,其中水产品以其味道鲜美、营养丰富成为重要的优质蛋白来源之一。我国水产品主要以人工养殖为主,据农业农村部渔业渔政管理局统计数据显示,2015—2020年,我国养殖水产品产量占全国水产品总产量的比重由73.7%提升至79.8%,包括以螃蟹、鱼类为主的淡水养殖和涵盖鱼、虾、贝、藻及其他海生生物的海水养殖<sup>[2]</sup>。施用农药是现代农业防治病虫害的重要一环,但一部分农药直接或者间接残存于食品本身及土壤和水体环境中<sup>[3-5]</sup>,通过地表径流、淋溶、挥发等途径进入养殖水,同时随着稻鱼互作、稻蟹互作等养殖方式在全国推广,杀虫剂、清塘剂、抗菌或杀螺剂的不规范使用,养殖水中的有毒有害物质富集到水产品中,最终通过食物链富集到人体内,危害人类健康<sup>[6-9]</sup>。

近年,我国出口水产品中农药残留超标事件频发,如出口日本的泥鳅中硫丹超标、梭子蟹和鳊鱼中氟乐灵超标、花蛤及其加工食品中扑草净超标等<sup>[10-13]</sup>。目前我国对水产品的质量安全监测指标主要关注兽药残留(包括但不限于孔雀石绿类、磺胺类、硝基咪唑类代谢物、氯霉素类和喹诺酮类等)且已经得到了较好的控制<sup>[14-17]</sup>,而可能影响水产品质量安全的农药残留并未引起足够重视,这也将使相关出口企业面对进口国家严苛标准时遭受重大经济损失。日本作为中国水产品出口主要目标市场之一,早在2007年就追加了水产品中禾草丹、溴氰菊酯及呋喃硫威残留农药的检查,2021年日本卫生和福利部拟修订《食品卫生法》,试图将部分水产动物中2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-滴)最大残留限量(maximum residue limits, MRLs)由1 mg/L降低到0.01 mg/L<sup>[18]</sup>。随着国际各进口市场的需求更加复杂,实施技术性贸易措施的国家 and 产品范围不断扩大,技术性贸易措施形式更严格和隐蔽,出口水产品面临严峻考验。为了降低水产品中有害物质对人体健康产生的风险,防范出口贸易措施壁垒,增强中国水产品的市场竞争力,应尽快规范水产品中农药残留检测技术和标准。本文对水产品中可能残留的农药种类、国内外水产品中农药残留限量标准差异和水产品中农药残留检测技术进行综述,为我国完善水产品中农药最大残留限量标准制修订和建立简便快捷

的水产品中多农药残留分析方法提供参考。

## 1 水产品中农药残留现状

水产品中残留的农药主要是养殖环境中的除草剂和养殖滥用的杀菌剂和杀虫剂等<sup>[19-20]</sup>。朱晓玲等<sup>[21]</sup>从湖北省养殖环节和流通环节的39个水产品种中检出有机氯农药残留,主要为p,p'-滴滴伊、氧氯丹、六氯苯。孙秀梅等<sup>[22-23]</sup>通过气相色谱-串联质谱法对养殖环境(底泥、水体)及水产品中10种拟除虫菊酯类农药(pyrethroids pesticide, PYRs)和28种有机磷农药进行了分析,发现拟除虫菊酯类农药在养殖环境和水产品中都有不同程度检出,而有机磷农药主要在水产品中有检出,其中调查区域贝类样品中三唑磷检出率较高。王守英<sup>[24]</sup>通过检测崇明地区不同养殖基地的养殖水体、底泥和水产品发现,污染物主要为多菌灵、扑草净、氟虫腈的代谢产物、阿维菌素、乙氧喹啉等种植业常用农药,其中阿维菌素、乙氧喹啉含量较高,可能破坏养殖水体中的生态系统,并且对水产品的质量安全形成潜在威胁。分析还发现80%的水产品均有农药检出,其中1个草鱼样品筛查出7种农药残留、1个鳊鱼样品筛查出4种农药残留且敌百虫含量较高,2个草鱼样品中乙氧喹啉残留超出了欧盟(European Union, EU)标准限量要求。综上,养殖环境和水产品中农药残留的现象极为普遍,对人体健康造成了极大威胁,急需加强水产品质量安全监管,建立、健全水产品质量安全管理体系。

## 2 国内外水产品中农药残留标准体系的对比分析

农药 MRLs 标准是国际食品贸易的主要技术性手段和市场准入门槛,也是各国构建贸易壁垒的主要措施,因此需要时刻关注我国与主要水产贸易国、地区和组织在水产品农药 MRLs 标准体系中的差异。我国水产品中农药 MRLs 强制性国家标准是 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》和 GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》共制定了水产品中5种农药的12项 MRLs,其中六六六和滴滴涕作为农药于 GB 2763—2021 中限定其 MRLs,溴氰菊酯和氯氰菊酯/ $\alpha$ -氯氰菊酯以兽药于 GB 31650—2019 中规定其 MRLs。国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)对水产品中溴氰菊酯、氟苯脒、虱螨脒和甲氨基阿维菌素苯甲酸盐4种农药制定了9项

MRLs<sup>[25-26]</sup>, 中国与 CAC 皆制定 MRLs 的农药仅有溴氰菊酯, 限量值均为 30  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。EU《关于植物源和动物源食品和饲料中的农药最大残留》法规(EC 396/2005)<sup>[27]</sup>对水产品中氯氰菊酯、溴氰菊酯、氟苯脲、除虫脲等 7 种农药制定了 7 项 MRLs, 同时规定除法规之外且不属于豁免物质的农药均执行 0.01  $\text{mg}/\text{kg}$  的限量标准。中国与 EU 皆制定 MRLs 的农药有 2 种, 分别为氯氰菊酯和溴氰菊酯。中欧对氯氰菊酯的 MRLs 标准规定一致均为 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 溴氰菊酯 MRLs 值 EU 的制定严于中国。美国食品药品监督管理局(food and drug administration, FDA)对水产品中溴氰菊酯、二甲戊灵、甘草磷等 33 种农药制定了 56 项限量规定, 还制定了“零残留量”的相关要求, 规定初级农产品在出货时不允许有化学农药残留<sup>[28-29]</sup>。中国和美国皆制定 MRLs 的农药仅有溴氰菊酯且限量要求严于中国。日本《肯定列表制度》规定了 131 种 264 项农药在水产品中的 MRLs, 同样规定除法规之外且不属于豁免物质的农药均执行 0.01  $\text{mg}/\text{kg}$  的限量标准<sup>[30]</sup>。中国和日本双方皆制定水产品中 MRLs 的农药有 2 种, 分别为滴滴涕和氯氰菊酯, 中国制定的滴滴涕标准更为严格, 日本对氯氰菊酯的限制更细致和严格。中国与 CAC、EU、美国、日本对于水产品中农药 MRLs 对比情况见表 1。此外, 韩国也对法规之外且非豁免的农药实行“一律标准”限量值为 0.01  $\text{mg}/\text{kg}$ , 澳大利亚则更严格一律要求“不得检出”<sup>[31]</sup>。综上, 我国与 CAC 对于水产品中农药残留要求除了农药种类不同, 农药数量和 MRLs 项次两方面差距不大, 但均与其他主要贸易国家都有较大差距, 特别是对法规之外且非豁免的农药的“一律限量”要求是我国食品质量安全管理空白。因此, 应加快水产品中农药 MRLs

标准的制修订工作, 以应对技术性贸易壁垒, 确保我国水产品的顺利出口, 同时根据我国情况, 建立相应的“一律标准”, 确保进口食品质量安全。

表 1 中国与 CAC、EU、美国、日本对于水产品中农药 MRLs 情况表

Table 1 Comparison table of pesticide MRLs in aquatic products between China and CAC, EU, the United States and Japan

项目	中国	CAC	EU	美国	日本
农药数量	5	4	7	33	131
MRLs 项次	12	9	7	56	264
有无“一律标准”要求	无	无	有	有	有

### 3 水产品中农药残留的前处理和检测方法

我国可用于水产品中农药残留的检测标准主要是国家强制标准, 国家标准对水产品中农药残留检测技术的比较分析见表 2, 除了以下明确规定适用于水产品中农药残留检测方法的标准外, 其他食品安全国家标准虽可参照执行, 但由于水产品基质相对复杂, 高蛋白高磷脂且待测组分含量较低, 很难照搬其他基质样品的提取净化步骤, 给检验人员造成有限量无标准、有标准无方法的困惑。通过对国家标准的分析发现, 通常采用丙酮、乙腈或者混合溶剂作为提取剂, 净化方式主要采用固相萃取法(solid phase extraction, SPE)和 QuEChERS 法, 在检测仪器的选择上, 则根据不同农药的性质决定。

表 2 我国国家标准中对水产品农药残留检测技术的比较

Table 2 Comparison of detection techniques for pesticide residues in aquatic products in China's national standards

标准号	适用范围	提取溶剂	净化方法	检测仪器
标准名称	适用于出口鳄鱼 14 种有机氯农药残留量的检验, 其他食品可参照执行	丙酮-石油醚	SPE: 弗罗里硅土净化柱	气相色谱仪(配 ECD)
GB 23200.88—2016《食品安全国家标准 水产品中多种有机氯农药残留量的检测方法》	适用于鱼的可食性组织中阿维菌素和伊维菌素残留量的检测	乙腈	SPE: 无水硫酸钠柱和碱性氧化铝固相萃取柱净化后衍生	高效液相色谱仪(配荧光检测器)
GB 29695—2013《食品安全国家标准 水产品中阿维菌素和伊维菌素多残留的测定 高效液相色谱法》	适用于鱼和虾可食性组织中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯残留量的检测	乙腈	SPE: C <sub>18</sub> 柱和氧化铝柱	气相色谱仪(配 <sup>63</sup> Ni ECD)
GB 29705—2013《食品安全国家标准 水产品中氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯多残留的测定 气相色谱法》	适用于水产品的可食组织中氟乐灵残留量的检测	丙酮	SPE: 弗罗里硅土净化柱	气相色谱仪(配 ECD)
GB 31660.3—2019《食品安全国家标准 水产品中氟乐灵残留量的测定 气相色谱法》	适用于水产品可食部分中三嗪类、酰胺类、二硝基苯胺类除草剂残留量的测定	乙酸乙酯-二氯甲烷	凝胶色谱柱+ SPE: HLB 柱	气相色谱质谱-联用仪(EI 源)

表 2(续)

标准号	适用范围	提取溶剂	净化方法	检测仪器
DB 37/T 3406—2018《水产品中三嗪类、酰胺类、二硝基苯胺类除草剂残留量的测定 气相色谱-质谱法》	适用于水产品可食部分中辛硫磷、巴胺磷、倍硫磷、马拉硫磷、二嗪农、敌百虫、敌敌畏、甲基吡啶磷和蝇毒磷残留量的检测	1%乙酸乙腈	QuEChERS 法: PSA 吸附剂	液相色谱-串联质谱仪 (ESI+)
GB 31656.8—2021《食品安全国家标准水产品中有机磷类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》	适用于鱼、虾、蟹、贝、海参、龟鳖类可食性组织中二甲戊灵残留量的检测	乙腈	SPE+QuEChERS 法: HLB 柱+C <sub>18</sub> 吸附剂	液相色谱-串联质谱仪 (ESI+)
GB 31656.9—2021《食品安全国家标准 水产品中二甲戊灵残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》	适用于鱼和虾可食性组织中四聚乙醛残留量的检测	乙腈	QuEChERS 法: 无水硫酸镁+C <sub>18</sub> +PSA 吸附剂	液相色谱-串联质谱仪 (ESI+)

注: 电子捕获检测器(electron capture detector, ECD); N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA); 电子轰击(electron impact, EI); 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI)。

### 3.1 提取溶剂

对于中极性和弱极性农药一般选择乙酸乙酯、甲醇、正己烷和二氯甲烷作为提取剂, 但由于脂溶性强, 易萃取出水产品的脂类等干扰物, 回收率无法保证。极性农药之间也存在较大差异, 在提取溶剂的选择上不尽相同, 通常会优先选择中等极性或者极性稍强的溶剂, 如丙酮或乙腈, 但强极性溶剂会使蛋白质快速失水变性, 导致样品迅速结块, 影响提取效率, 且丙酮在提取过程中也会提出大量杂质不利于后续净化, 而乙腈提取水分多, 若不置换溶剂将使毛细管色谱柱有较大柱流失<sup>[32-36]</sup>。朱富强等<sup>[37]</sup>在加入提取溶剂前, 加水稀释使水产品样品分散均匀有利于待测化合物的提取, 采用乙腈或 1%甲酸乙腈作为提取溶剂, 25 种磺酰脲类及磺酰胺类除草剂的回收率均大于 62%。王勇等<sup>[38]</sup>用乙腈:水(90:10, V:V)溶液作为萃取溶剂既能保证 140 种目标化合物回收率大于 70%, 又能减少滤液中水分对目标化合物的干扰, 随着混合溶剂中水的比例增加, 部分农药回收率降低明显。马丽莎等<sup>[39]</sup>比较了乙腈、0.10% 甲酸-乙腈、0.30% 甲酸-乙腈及正己烷-丙酮(1:1, V:V)对稻田水产品中氟虫腈及其代谢物的提取效率发现, 0.10% 酸化乙腈提取效率最高且随甲酸浓度的增加提取效率下降, 而正己烷-丙酮作为提取剂, 脂类等共萃干扰物多, 回收率偏低且相对标准偏差大。因此, 检验人员应该根据目标农药特性和样品类型选择合适的提取溶剂或混合溶剂进行提取, 去除杂质干扰, 保证待测农药的灵敏度和回收率。

### 3.2 净化方式

水产品中脂肪、蛋白含量丰富, 提取液的净化除杂是水产品中药物残留检测的重点和难点<sup>[40-41]</sup>。由表 2 可以看出, 国家标准中常用的净化方法是 SPE, 根据目标农药的性质选择不同的净化小柱, 再用合适的溶剂洗脱收集。该

方法虽然回收率稳定, 但是耗时耗力, 净化柱特异性强导致无法实现大量样品的高通量快速检测。QuEChERS 法最先被应用于植物性样品的除杂分析, 通过吸附剂的优化在动物性样品中也能得到高效、准确的结果<sup>[42]</sup>, 这一方法也被写入 2021 年新发布的 GB 31656 水产品中药物残留检测系列标准中。常见的 QuEChERS 吸附剂有能除极性成分脂肪酸、糖类、酚类以及较强极性色素的 PSA, 除弱极性色素和甾醇等的石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)和除油类等非极性杂质的 C<sub>18</sub>等<sup>[43]</sup>。马丽莎等<sup>[39]</sup>研究稻田水产品中氟虫腈及其代谢物吸附剂的净化效果时发现佛罗里硅土除杂能力最差、背景干扰强, 其次是中性氧化铝, PSA 和 C<sub>18</sub> 净化效果最佳, 净化液澄清、基线平整、无明显干扰峰。尹怡等<sup>[44]</sup>用聚苯乙烯-二乙烯基苯作为 QuEChERS 分散固相吸附剂净化水产品中 13 种农药, 回收率范围为 75%~120%, 相对标准偏差小于 15%, 灵敏度高, 且价格低廉, 适用于水产品中农药多残留的定量定性检测。臧国栋等<sup>[45]</sup>用 EMR-Lipid 除脂萃取盐包净化去除水产品中脂质, 49 种农药在 2.0~100 μg/L 范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.990, 加标回收率范围为 70.5%~109.6%。优化的 QuEChERS 法可减少检验时间, 提高水产品中农药残留检测效率, 降低检测成本。

### 3.3 检测仪器

在仪器的选择上, 由于色谱法在检测器的灵敏度及确证检测技术上存在不足, 现行的农药多残留检测技术主要以色谱-质谱联用为主。对于热不稳定或者受热易降解的农药, 宜用液相色谱-质谱联用仪进行分析, 易挥发组分则比较适合采用气相色谱-质谱联用仪进行检测<sup>[46-47]</sup>。LI 等<sup>[47]</sup>基于气相色谱-四极杆-飞行时间质谱仪精确质量数据库建立了气相色谱-四极杆-飞行时间质谱法筛查果蔬中 439 种农药残留的方法。孟祥龙等<sup>[48]</sup>建立了凝胶渗透色谱-气相

色谱-三重四极杆串联质谱法快速检测水产品中有机氯和菊酯类多种农药残留的方法,检出限为 0.03~2.87  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。王勇等<sup>[38]</sup>采用新型脂肪吸附剂去除水产品中脂肪和磷脂等杂质,利用超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱质谱法建立了水产品及干制水产品制品中 116 种农药和 24 种生物毒素残留量的检测方法。近年来,免疫分析法、毛细管电泳法、光谱分析法、生物传感器等分析技术也开始应用于水产品中药物残留的检测。黄惠威等<sup>[49]</sup>建立了间接竞争酶联免疫分析方法,快速检测氟乐灵农药,采用气相色谱法进行验证,两种方法测定结果呈现良好的线性关系,方法灵敏度高、特异性强、准确度高。刘燕颀<sup>[50]</sup>利用分子印迹纳米膜对五氯酚、对硫磷和滴滴涕类化合物的特异性吸附,建立了固相萃取结合气相色谱-串联质谱检测方法,方法回收率、重现性和灵敏度均能满足国家标准要求。随着水产品质量安全检测能力的提升,现场快检、风险筛查预警及多信息确证等技术快速发展,使水产品农药残留检测技术体系更加完善。

#### 4 结束语

我国在水产品中农药残留限量标准体系上与部分国家有较大差距,特别是对法规之外且非豁免的农药的“一律限量”要求是我国食品质量安全管理空白,应加强水产品中农药残留限量标准制修订工作,以确保其食品安全,打破出口技术壁垒。同时,应加大对水产品药物残留检验领域的研究投入,关注前沿技术,持续提高前处理效率和检测技术的灵敏度,改善水产品质量安全状况和针对水产养殖农药使用的监管效能,同时为初步评估人体受到水产品中农药暴露的风险提供技术支撑,为农药残留限量标准体系的完善提供依据。

#### 参考文献

- [1] HAN A, SUN T, MING J, *et al.* Are the Chinese moving toward a healthy diet? Evidence from macro data from 1961 to 2017 [J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2020, 17(15): 5294.
- [2] 佟继英. 中国水产品出口贸易增长特征及动态波动研究-基于修正的 CMS 模型的因素分解[J]. *世界农业*, 2017, (2): 122-12, 219. TONG JY. Research on the growth characteristics and dynamic fluctuations of China's aquatic products export trade-factor decomposition based on modified CMS model [J]. *World Agric*, 2017, (2): 122-129, 219.
- [3] 郑娇莉, 黄大野, 姚经武, 等. 茶园土壤农药残留及其迁移转化过程研究进展[J]. *湖北农业科学*, 2019, 58(22): 5-8, 18. ZHENG JL, HUANG DY, YAO JW, *et al.* Research progress on pesticide residues and their migration and transformation processes in tea gardens [J]. *Hubei Agric Sci*, 2019, 58(22): 5-8, 18.
- [4] JING XY, ZHANG WY, XIE JY, *et al.* Monitoring and risk assessment of pesticide residue in plant-soil-groundwater system about medlar planting in Golmud [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2021, 28(21): 1-14.
- [5] EI-SAEID MH, ALGHAMDI AG. Identification of pesticide residues and prediction of their fate in agricultural soil [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2020, 231(6): 878-884.
- [6] 隋海霞, 刘兆平, 张磊. 毒理学关注阈值方法在农药活性成分转化产物慢性膳食风险评估中的应用[J]. *中华预防医学杂志*, 2013, (6): 569-572. SUI HX, LIU ZP, ZHANG L. Applicability of thresholds of toxicological concern in the chronic dietary risk assessment of transformation products of pesticide active substance [J]. *Chin J Prev Med*, 2013, (6): 569-572.
- [7] LI Z. Evaluation of regulatory variation and theoretical health risk for pesticide maximum residue limits in food [J]. *J Environ Manage*, 2018, 219(1): 153-167.
- [8] BOUAGGA A, CHAABANE H, TOUMI K, *et al.* Pesticide residues in Tunisian table grapes and associated risk for consumer's health [J]. *Food Addit Contam B*, 2019, 12(2): 135-144.
- [9] LI ZJ. A Bayesian generalized log-normal model to dynamically evaluate the distribution of pesticide residues in soil associated with population health risks [J]. *Environ Int*, 2018, 121(Pt 1): 620-634.
- [10] 食品咨询中心. 日本对中国产泥鳅及其加工品实施命令检查[EB/OL]. [2009-03-09]. <http://news.foodmate.net/2009/03/133840.html> [2022-02-09]. Food Information Center. Japan implements ordered inspection of Chinese loach and its processed products [EB/OL]. [2009-03-09]. <http://news.foodmate.net/2009/03/133840.html> [2022-02-09].
- [11] 食品咨询中心. 日本加强对中国产三疣梭子蟹中氟乐灵的监控检查[EB/OL]. [2010-07-05]. <http://news.foodmate.net/2010/07/165362.html> [2022-02-09]. Food Information Center. Japan strengthens monitoring and inspection of trifluralin in Chinese port crabs [EB/OL]. [2010-07-05]. <http://news.foodmate.net/2010/07/165362.html> [2022-02-09].
- [12] 食品咨询中心. 日本对我国产花蛤及其加工食品中扑草净实施命令检查[EB/OL]. [2012-04-05]. <http://news.foodmate.net/2012/04/202915.html> [2022-02-09]. Food Information Center. Japan implements order inspection on Promethazine in Chinese-produced clams and their processed foods [EB/OL]. [2012-04-05]. <http://news.foodmate.net/2012/04/202915.html> [2022-02-09].
- [13] 食品咨询中心. 日本对我国产鳊鱼及其加工品中的氟乐灵实施命令检查[EB/OL]. [2013-06-03]. <http://news.foodmate.net/2013/06/233684.html> [2022-02-09]. Food Information Center. Japan implements ordered inspection of trifluralin in Chinese eel and its processed products [EB/OL]. [2013-06-03]. <http://news.foodmate.net/2013/06/233684.html> [2022-02-09].
- [14] 钟崇泳. 广东省水产品流通领域中违禁药物的检测和研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015. ZHONG CY. The test and study of prohibited drugs in aquatic products circulation field of Guangdong Province [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [15] 郑翌, 顾宇翔, 林琳, 等. 2016—2018 年上海市水产品抽检情况分析和建议[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(21): 7177-7183. ZHENG Y, GU YX, LIN L, *et al.* Analysis and suggestion of sampling inspection of aquatic products in Shanghai from 2016 to 2018 [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(21): 7177-7183.
- [16] 农业农村部. 水产品质量安全治理成效显著[EB/OL]. [2018-01-15]. [http://www.moa.gov.cn/xw/zwdt/201801/t20180115\\_6134985.htm](http://www.moa.gov.cn/xw/zwdt/201801/t20180115_6134985.htm) [2022-02-09].

- Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Remarkable achievements in the management of aquatic product quality and safety [EB/OL]. [2018-01-15]. [http://www.moa.gov.cn/xw/zwdt/201801/t20180115\\_6134985.htm](http://www.moa.gov.cn/xw/zwdt/201801/t20180115_6134985.htm) [2022-02-09].
- [17] 农业农村部. 农业农村部通报 2021 年上半年国家产地水产品兽药残留监测情况 [EB/OL]. [2021-09-22]. [http://www.moa.gov.cn/xw/zwdt/202109/t20210922\\_6377086.htm](http://www.moa.gov.cn/xw/zwdt/202109/t20210922_6377086.htm) [2022-02-09].
- Ministry of Agriculture and Rural Affairs. The Ministry of Agriculture and Rural Affairs notified the monitoring situation of veterinary drug residues in aquatic products of national origin in the first half of 2021 [EB/OL]. [2021-09-22]. [http://www.moa.gov.cn/xw/zwdt/202109/t20210922\\_6377086.htm](http://www.moa.gov.cn/xw/zwdt/202109/t20210922_6377086.htm) [2022-02-09].
- [18] 对《日本有关 2,4-二氯苯氧乙酸最大残留限量的通报》的评议[Z]. The comment on Japan notification for the maximum residue limit of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid [Z].
- [19] SWARTJES FA, MONIQUE VDA. Measures to reduce pesticides leaching into groundwater-based drinking water resources: An appeal to national and local governments, water boards and farmers [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 699(C): 134186.
- [20] BALSAN L, GUIRRA APM, BARBOSA DS, *et al.* spatialization of the intrinsic risk of pesticide contamination in water bodies and determination of monitoring points [J]. *Anuário do Instituto de Geociências-UFRJ*, 2019, 42(1): 496–513.
- [21] 朱晓玲, 江丰, 刘杰, 等. 湖北省水产品中持久性有机污染物残留状况分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(1): 56–63.
- ZHU XL, JIANG F, LIU J, *et al.* Analysis of persistent organic pollutants residues in aquatic products of Hubei Province [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(1): 56–63.
- [22] 孙秀梅, 郜文, 金衍健, 等. 典型养殖环境及水产品中拟除虫菊酯类农药残留分析及食用风险评价[J]. *山东化工*, 2020, 49(22): 78, 83.
- SUN XM, HAO W, JIN YJ, *et al.* Pollution characteristics and food risk assessment of pyrethrinpesticide residues in sediments, water and aquatic product [J]. *Shandong Chem Ind*, 2020, 49(22): 78, 83.
- [23] 孙秀梅, 郜文, 叶茂盛, 等. 典型养殖水产品中有机磷农药残留分析及食用风险评价[J]. *山东化工*, 2019, 48(21): 86–87.
- SUN XM, HAO W, YE MS, *et al.* Pollution characteristics and food risk assessment of organophosphorus pesticide residues in aquatic products [J]. *Shandong Chem Ind*, 2019, 48(21): 86–87.
- [24] 王守英. 高压液相色谱-高分辨质谱快速筛查养殖环境及水产品中农药残留的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020.
- WANG SY. Reaserch on rapid screening of pesticide residues in aquaculture environment and aquatic products by high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020.
- [25] Codex Alimentarius Commission. Standard list official website [EB/OL]. [2017-03-05]. [http://www.codexalimentarius.net/web/standard\\_list.jsp#](http://www.codexalimentarius.net/web/standard_list.jsp#) [2022-02-09].
- [26] 孙钰洁, 王磊. 国家农药残留限量标准与绿色食品标准、CAC 标准的差异分析[J]. *现代农药*, 2019, 18(1): 20–23.
- SUN YJ, WANG L. Analysis on the difference of national pesticide residual limit standard, green food standard and CAC standard [J]. *Mod Agrochem*, 2019, 18(1): 20–23.
- [27] EU pesticides EC 396/2005 [DB/OL]. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ.do?uri=CELEX:32005R0396:EN:NOT> [2022-02-09].
- [28] 袁娜, 杨臻, 乔璐, 等. 中国与主要贸易国水产品中农药残留限量标准对比分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(10): 4244–4256.
- YUAN N, YANG Z, QIAO L, *et al.* Comparative analysis of pesticide residue limit standards in aquatic products between China and major trading countries [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(10): 4244–4256.
- [29] LIANG C, SACK C, MCGRATH S, *et al.* US food and drug administration regulatory pesticide residue monitoring of human foods: 2009–2017 [J]. *Food Addit Contam B*, 2021, 38(9): 11–19.
- [30] 周普国, 赵永辉, 宋稳成. 日本农药管理技术最新进展[J]. *农药科学与管理*, 2018, 39(9): 1–4.
- ZHOU PG, ZHAO YH, SONG WC. Latest developments of pesticide management technology in Japan [J]. *Pestic Sci Admin*, 2018, 39(9): 1–4.
- [31] 李巧, 朱明, 王玺, 等. 中国与欧盟美国日本等国三嗪类农药残留限量法规差异性研究[J]. *农业与技术*, 2021, 41(3): 24–29.
- LI Q, ZHU M, WANG M, *et al.* Analysis on the difference of triazine limit regulations in China, the EU, the US, Japan and other countries [J]. *Agric Technol*, 2021, 41(3): 24–29.
- [32] 曾卿春, 张龙翼, 张崑, 等. 水产品中农药残留检验检测方法研究进展[J]. *保鲜与加工*, 2020, 20(2): 233–238.
- ZENG QC, ZHANG LY, ZHANG Y, *et al.* Research progress of detection methods for pesticide residues in aquatic products [J]. *Storage Process*, 2020, 20(2): 233–238.
- [33] DUAN S. Study on analytical detection technology of pesticide residue in agricultural product food safety [J]. *IOP Conf Series: Earth Environ Sci*, 2021, 769(2): 022015.
- [34] GAN JH, LIU H, CHEN YH, *et al.* One step extraction followed by HPLC-ESI-MS/MS for multi-residue analysis of diacylhydrazine insecticides in water, sediment, and aquatic products [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2021, 210: 111853.
- [35] SAMSIDAR A, SIDDIQUEE S, SHAARANI SM. A review of extraction, analytical and advanced methods for determination of pesticides in environment and foodstuffs [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2018, 71: 188–201.
- [36] STRINGHINI FM, RIBEIRO LC, ROCHA GI, *et al.* Dilution of QuEChERS extracts without cleanup improves results in the UHPLC-MS/MS multi residue analysis of pesticides in tomato [J]. *Food Anal Methods*, 2021, (14): 1511–1523.
- [37] 朱富强, 吴树栋, 韩岩君, 等. 快速固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中 25 种磺酰脲类及磺酰胺类除草剂残留[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(9): 1279–1285.
- ZHU FQ, WU SD, HAN YJ, *et al.* Determination of 25 sulfonylurea herbicides and triazolopyrimidine sulfonamides herbicides in aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with rapid solid phase extraction [J]. *J Instrum Anal*, 2021, 40(9): 1279–1285.
- [38] 王勇, 张宪臣, 华洪波, 等. 超高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱联用快速测定水产品及干制水产品制品中的 116 种农药和 24 种生物毒素残留[J]. *现代食品科技*, 2022, 38(1): 371–389, 335.
- WANG Y, ZHANG XC, HUA HB, *et al.* Simultaneous determination and confirmation of 116 pesticides residues and 24 biotoxins in aquatic product and dried aquatic product by ultra liquid chromatography coupled with quadrupole/exactive orbitrap mass spectrometry [J]. *Mod Food Sci*

- Technol, 2022, 38(1): 371–389, 335.
- [39] 马丽莎, 谢文平, 尹怡, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定稻田水产品中氟虫腈及其代谢物残留[J]. 食品科学, 2021, 42(14): 308–314.
- MA LS, XIE WP, YI Y, *et al.* Determination of fipronil and its metabolites in aquatic products from paddy field by QuEChERS combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2021, 42(14): 308–314.
- [40] WEI D, GUO M, ZHANG J. Determination of 10 fluoroquinolones residues in aquatic products by accelerated solvent extraction, magnetic solid-phase extraction, and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2020, 38(12): 1413–1422.
- [41] LIU YT, YU LX, WANG ZY, *et al.* Simultaneous determination of seven avermectin residues in aquatic products by modified QuEChERS combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2017, 35(12): 1276–1285.
- [42] LIU WG, SU YZ, LIU J, *et al.* Determination of cyflufenamid residues in 12 foodstuffs by QuEChERS-HPLC-MS/MS [J]. Food Chem, 2021, 362: 130148.
- [43] TUCK S, FUREY A, CROOKS SRH, *et al.* A review of methodology for the analysis of pyrethrin and pyrethroid residues in food of animal origin [J]. Food Addit Contam A, 2018, 35: 911–940.
- [44] 尹怡, 赵城, 余权, 等. 改良 QuEChERS 法与 LC-MS/MS 联用测定水产品中 13 种农药残留[J]. 中国食品学报, 2019, 19(11): 255–260.
- YI Y, ZHAO C, YU Q, *et al.* Determination of 13 pesticide residues in aquatic products by modified QuEChERS method coupled with LC-MS/MS quantification [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2019, 19(11): 255–260.
- [45] 臧国栋, 黄子敬, 陈孟君, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法同时检测水产品中 49 种农兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(9): 2147–2153.
- ZANG GD, HUANG ZJ, CHEN MJ, *et al.* Simultaneous determination of 49 kinds of pesticide and veterinary drug residues in aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(9): 2147–2153.
- [46] MENG XX, YANG SL. Comparison of gas chromatography and liquid chromatogram detecting pesticide residue [J]. Appl Mech Mater, 2014, 3066(539): 113–116.
- [47] LI JX, LI XY, CHANG QY, *et al.* Screening of 439 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry based on TOF accurate mass database and Q-TOF spectrum library [J]. J AOAC Int, 2018, 101(5): 1631–1638.
- [48] 孟祥龙, 夏梦, 张云青, 等. 气相色谱串联质谱法检测水产品中有机氯和菊酯农药残留[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(16): 153–158.
- MENG XL, XIA M, ZHANG YQ, *et al.* Determination of organochlorine and chrysanthemum ester pesticides residues in aquatic products using gel permeation chromatography and gas chromatography- triple quadrupole-tandem mass spectrometry [J]. Food Res Dev, 2019, 40(16): 153–158.
- [49] 黄惠威, 刘凤银, 曾思敏, 等. 氟乐灵抗体的制备及其酶联免疫分析方法的建立[J]. 现代食品科技, 2022, 38(1): 345–354.
- HUANG HW, LIU FY, ZENG SM, *et al.* Preparation of trifluralin antibody and development of enzyme linked immunosorbent assay [J]. Mod Food Sci Technol, 2022, 38(1): 345–354.
- [50] 刘燕颀. 分子印迹聚合物的制备及其在复杂食品基体农药残留分析中的应用研究[D]. 厦门: 集美大学, 2018.
- LIU YD. Molecularly imprinted polymer for selective extraction of pesticide from complex food matrix [D]. Xiamen: Jimei University, 2018.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

## 作者简介



王维茜, 硕士, 中级工程师, 主要研究方向为食品理化检测。  
E-mail: 1731686696@qq.com



杜业刚, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品理化检测。  
E-mail: 2634928520@qq.com