

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240529003

荔枝中3种杀虫剂的残留行为及膳食风险评估

付岩^{1,2}, 王全胜^{1,2}, 凌淑萍^{1,2}, 吕燕^{1,2}, 张亮^{1,2}, 吴银良^{1,2*}

(1. 宁波市农业科学研究院, 宁波 315043; 2. 宁波市特色农产品质量安全检测与控制重点实验室, 宁波 315043)

摘要: 目的 建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定荔枝中3种杀虫剂(虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺)残留的分析方法, 并研究3种杀虫剂在荔枝中的残留行为及其膳食风险评估。**方法** 荔枝中残留的3种杀虫剂采用乙腈提取, UPLC-MS/MS检测, 基质匹配外标法定量。根据残留检测结果和我国不同人群的膳食消费量评估膳食风险。**结果** 在0.0005~0.0500 mg/L范围内, 峰面积和浓度呈良好线性关系, 相关系数均大于0.999; 虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺在荔枝中平均回收率范围分别为81%~97%、77%~105%和73%~102%, 最大相对标准偏差为14.2%, 定量限均为0.010 mg/kg。结果表明, 虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺在荔枝中半衰期分别为6.3~21.8、6.3~22.1和3.9~10.6 d。膳食风险评估表明, 3种杀虫剂的膳食风险商均远小于1。**结论** 该方法简便、准确、灵敏度高, 可用于荔枝中虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺的残留检测。于安全间隔期(14 d)时采收的荔枝样品中, 除虫脲和氯虫苯甲酰胺的最终残留量均低于我国相应的最大残留限量值(0.5 mg/kg和1.0 mg/kg), 我国尚未制定虱螨脲在荔枝中的最大残留限量。经过风险评估, 3种杀虫剂在荔枝中的残留不会对不同人群健康产生不可接受的风险。

关键词: 荔枝; 虱螨脲; 除虫脲; 氯虫苯甲酰胺; 残留; 膳食风险评估

Residues behavior and dietary risk assessment of 3 kinds of pesticides in *Litchi chinensis*

FU Yan^{1,2}, WANG Quan-Sheng^{1,2}, LING Shu-Ping^{1,2}, LV Yan^{1,2},
ZHANG Liang^{1,2}, WU Yin-Liang^{1,2*}

(1. Ningbo Academy of Agricultural Sciences, Ningbo 315043, China; 2. Ningbo Key Laboratory of Testing and Control for Characteristic Agro-product Quality and Safety, Ningbo 315043, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 3 kinds of insecticides (lufenuron, diflubenzuron and chlorantraniliprole) residues in *Litchi chinensis* based on ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), and study the residual behavior and dietary risk assessment of 3 kinds of pesticides in *Litchi chinensis*. **Methods** Three pesticides in *Litchi chinensis* were extracted with acetonitrile, detected by UPLC-MS/MS and quantified with matrix matched external standard method. The dietary risks to different subgroups of Chinese were assessed according to the results of the experiments. **Results** In the range of 0.0005 to 0.0500 mg/L, the peak area showed a good linear relationship with its mass concentration, and

基金项目: 宁波市重大科技攻关项目(2021Z056)

Fund: Supported by the Ningbo Key Scientific and Technological Project (2021Z056)

*通信作者: 吴银良, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为农产品质量安全。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

the correlation coefficient was greater than 0.999. Meanwhile, the average recoveries of lufenuron, diflubenzuron and chlorantraniliprole were 81%–97%, 77%–105% and 73%–102% with the maximum relative standard deviations of 14.2% in *Litchi chinensis*, respectively. The limits of quantification were 0.010 mg/kg. The results showed that the half lives of lufenuron, diflubenzuron and chlorantraniliprole in *Litchi chinensis* were 6.3–21.8 d, 6.3–22.1 d and 3.9–10.6 d, respectively. The dietary risk assessment indicated that the risk quotient of 3 kinds of pesticides were far below 1. **Conclusion** The method is simple, accurate and sensitive, and can be used for the residue determination of lufenuron, diflubenzuron and chlorantraniliprole residues in *Litchi chinensis*. The final residue level of diflubenzuron and chlorantraniliprole in harvest does not exceed the maximum residue limits in China of 0.5 mg/kg and 1.0 mg/kg, respectively, after 14 days of the last application. The maximum residue limit of lufenuron in *Litchi chinensis* was not established by China. After the risk assessment, the residue of 3 kinds of pesticides in *Litchi chinensis* will not pose an unacceptable risk to the health of different population.

KEY WORDS: *Litchi chinensis*; lufenuron; diflubenzuron; chlorantraniliprole; residue; dietary risk assessment

0 引言

荔枝(*Litchi chinensis* Sonn)是无患子科(Sapindaceae)荔枝属(*Litchi* Sonn.)果树,在我国有 2000 多年的种植记载历史,种植面积和产量均位列世界首位^[1-2]。荔枝果实味道鲜美、营养丰富,但在不同生长阶段均对气温有特别的要求,适宜产区的气候特异性较强,主要分布在热带、亚热带地区,高温高湿的气候环境特征,导致荔枝上病虫害种类多且危害严重,一直是影响荔枝产量和品质的重要因素,目前化学防治仍是主要措施^[3-5]。然而,如果农药使用不当或者不加控制,可能会对人体健康和环境安全构成威胁^[6]。据报道,目前我国登记在荔枝上的杀虫剂有效成分单一、药剂同质化严重,仅毒死蜱、高效氯氟氰菊酯单剂及其混剂登记数量占登记杀虫剂总数的半数以上,不利于农药轮换使用,易产生抗药性及造成残留超标^[7]。虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺是近年来荔枝上新增的除有机磷类和拟除虫菊酯类之外的杀虫剂,其中虱螨脲、除虫脲属于苯甲酰胺类,氯虫苯甲酰胺属于双酰胺类,结构如图 1。目前我国 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定除虫脲和氯虫苯甲酰胺在荔枝中的最大残留限量值(maximum residue limit, MRL)分别为 0.5 mg/kg 和 1.0 mg/kg,尚未制定虱螨脲在荔枝中的 MRL。这些新型农药的使用可以提高农药利用率、提供多种轮用方式。但随着它们的广泛使用,可能产生的质量安全和环境问题也引

起了关注。例如,研究表明,在亚致死剂量下氯虫苯甲酰胺会影响家蚕幼虫的生长发育,并导致化蛹变态缺陷^[8]。因此,对荔枝中 3 种新型农药残留进行检测并进行风险评估对维护食品安全和防止消费者可能的健康危害至关重要。

荔枝中农药的主要检测方法有高效液相色谱法^[9]、气相色谱-串联质谱法^[10]、高效液相色谱-串联质谱法^[11-19]和高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法^[20-21]等。王运儒等^[22]、蒋成等^[23]应用气相色谱-串联质谱法、高效液相色谱-串联质谱法等分别针对不同地区、不同购物场所开展了荔枝中农药残留检测及风险评估,结果表明荔枝中农药检出率较高,其中全果中除虫脲的检出率超过 70%,整体膳食风险在可接受范围内。另外据报道荔枝样品中所有农药残留对儿童的累积急性膳食风险为 99.85%,接近不可接受的水平,此外,杀虫剂对荔枝样品中膳食风险贡献率大于 85%,应给予更多关注^[24]。目前,荔枝上杀虫剂的残留降解趋势、残留水平及风险评估等研究报道较少^[25-28],郁志博等^[26]在海南、云南两地开展了 4%联苯菊酯悬浮剂在荔枝上的残留检测,结果表明联苯菊酯在荔枝全果中的半衰期为 2.6–6.9 d,推荐安全间隔期为 21d,在荔枝上施用不会对我国消费者存在急慢性膳食暴露风险。吴静娜等^[27]在广西开展了 522.5 g/L 氯氰·毒死蜱乳油在荔枝上的残留试验,氯氟氰菊酯在荔枝果肉和果皮中的半衰期分别为 6.2 d 和 7.9 d,毒死蜱在果肉和果皮中的半衰期为 2.6 d 和 10.4 d,推荐安全间隔期为 45 d,无论儿童还是老年人,荔枝果肉中氯氟

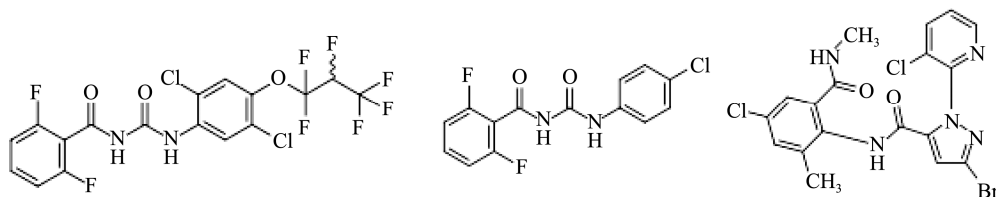


图1 虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺化学结构式

Fig.1 Structural fomula of lufenuron, diflubenzuron and chlorantraniliprole

菊酯和毒死蜱的膳食风险均在可接受范围内。但上述两种制剂安全间隔期均大于 21 d, 可能存在一定风险。有研究开展了除虫脲^[29]和氯虫苯甲酰胺^[30]在两个试验点荔枝上的残留试验: 除虫脲推荐安全间隔期为 10 d, 但未进行膳食风险评估; 氯虫苯甲酰胺推荐安全间隔期为 14 d, 在荔枝上使用对中国消费者没有明显的慢性膳食风险。鲜少见虱螨脲在荔枝上的残留行为等相关报道。因此本研究采用超高效液相色谱-串联质谱法对荔枝(全果、果肉)中 3 种杀虫剂(虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺)在 6 个不同试验点的残留行为进行研究, 并开展膳食风险评估, 为其在荔枝上的合理使用和相关残留限量值的制定提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

虱螨脲(纯度为 98.6%)、氯虫苯甲酰胺(纯度 97.3%)(德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司); 除虫脲(纯度 97.5%, 上海安谱瑾世标准技术服务有限公司); 乙腈(色谱纯, 德国默克公司); 甲酸、乙酸铵(色谱纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 氯化钠(分析纯, 中国国药集团化学试剂有限公司); 滤膜(0.22 μm , 北京迪马科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

Waters Xevo TQ-S 超高效液相色谱-串联质谱仪、Waters ACQUITY UPLC HSS T3 柱(100 mm \times 2.1 mm, 1.8 μm)、Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 柱(100 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); Agilent Eclipse XDB-C₁₈ 柱(100 mm \times 2.1 mm, 3.5 μm)(美国 Agilent 公司); Vortex Genius3 漩涡仪、KS4000i control 振荡器(德国 IKA 公司); 3K15 离心机(德国 Sigma 公司); ME3002 电子天平($d=0.01$ g)、XPE205 电子天平($d=0.01$ mg)(瑞士 Mettler Toledo 公司)。

1.3 方法

1.3.1 田间试验

试验于 2022 年 5—8 月分别在海南、广东阳春、广东广州、广西、福建和云南进行。供试荔枝品种分别为妃子

笑、桂味、糯米糍、禾荔、兰竹和水东。最终残留量试验: 10% 高效氯氟菊酯·虱螨脲微乳剂(虱螨脲 5%), 以施药剂量 1500 倍液(制剂用量), 施药 2 次, 施药间隔 7 d。12% 除虫脲·氯虫苯甲酰胺悬浮剂(除虫脲: 10%; 氯虫苯甲酰胺: 2%), 以施药剂量 1000 倍液(制剂用量), 施药 2 次, 施药间隔 7 d。距末次施药后间隔 14 和 21 d 采样。另设置空白对照小区, 每个小区面积均为 4 株果树。小区间设置隔离带。残留消解试验: 在最终残留试验小区中开展, 距末次施药后间隔 0 (2 h)、7、28 d 采样。随机从不少于 4 株果树上不同方位采集至少 12 个荔枝果实, 不少于 2 kg。

1.3.2 样品前处理

称取荔枝全果、果肉匀浆样品 5 g 于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 20.0 mL 乙腈后, 振荡(300 r/min)提取 30 min, 然后加入 5 g 氯化钠, 漩涡振荡 1 min, 以 2599 \times g 离心 2 min, 吸取 0.400 mL, 用含 0.1% 甲酸的 5 mmol/L 乙酸铵溶液定容至 1.00 mL, 混合均匀, 过 0.22 μm 滤膜后供高效液相色谱-串联质谱法测定。

1.3.3 仪器条件

色谱条件: 流动相为含 0.1% 甲酸的 5 mmol/L 乙酸铵溶液(A)和乙腈(B); 流速为 0.30 mL/min; 采用梯度洗脱方法: 0~1.0 min, 40% B, 1.1~4.0 min, 85% B, 4.1~6.0 min, 40% B; 进样体积为 10.0 μL ; 色谱柱柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件: 采用电喷雾正离子源扫描, 多重反应监测模式进行检测(表 1), 毛细管电压为 2.5 kV, 雾化气流速为 1000 L/h, 锥孔气流速为 150 L/h, 离子源温度为 150 $^{\circ}\text{C}$, 雾化气温度为 500 $^{\circ}\text{C}$;

1.4 基质效应

基质效应(matrix effect, ME)直接影响定量的准确性, 当 ME>0 时表明存在基质增强效应, ME<0 时表明存在基质抑制效应, |ME|>20% 时表明存在明显的基质效应, 需采用基质匹配外标法进行准确定量。计算公式如式(1)^[31]:

$$\text{ME}/\%=(S_m/S_s-1)\times 100\% \quad (1)$$

其中: S_m 表示不同基质的基质标准曲线斜率; S_s 表示纯溶剂标准曲线斜率。

表 1 多重反应监测条件
Table 1 Conditions of multiple reaction monitoring

目标物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞电压/eV
虱螨脲	513.1	158.1*	0.10	12	16
		141.0	0.10	12	44
除虫脲	311.1	158.2*	0.10	34	12
		141.1	0.10	34	15
氯虫苯甲酰胺	484.0	286.0*	0.10	22	12
		453.0	0.10	22	20

注: *为定量离子。

1.5 膳食风险评估

以我国居民的膳食结构及消费量为依据, 结合规范残留试验中值(supervised trials median residue, STMR), 计算化合物的估算每日摄入量(estimated daily intake, EDI)计算公式如式(2)^[32-33]:

$$EDI = \frac{STMR \times F}{bw} \quad (2)$$

式中: F 为水果的消费量(g/d); 风险商用 EDI 占每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)的比值来表示, 该数值小于等于 1 表示风险可以接受; 大于 1 表示风险不可接受。

使用 Origin 9.0 软件进行数据处理。试验结果采用指数回归方程, 求供试农药在供试作物中的降解半衰期, 计算如公式(3)、(4):

$$C_t = C_0 \times e^{-kt} \quad (3)$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4)$$

式中: C_0 为样品中农药初始浓度(mg/kg); C_t 为 t 时样品中农药残留浓度(mg/kg); k 为降解速率常数; t 为采样时间(d); $T_{1/2}$ 为降解半衰期(d)。

2 结果与分析

2.1 方法学验证

2.1.1 线性范围

在 0.0005~0.0500 mg/L 范围内, 荔枝全果、果肉基质标准工作液的质量浓度与峰面积间呈现良好的线性关系,

如表 2 所示。虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺在荔枝果肉和全果基质中均表现为基质抑制效应, 且除虫脲、氯虫苯甲酰胺在荔枝全果中基质抑制较为明显, 为定量更准确, 采用基质匹配外标法定量。

2.1.2 准确度与精密度

结果表明(表 3), 添加浓度为 0.010、0.100、0.500 mg/kg 时, 虱螨脲在荔枝全果、果肉中的平均回收率分别为 81%~97% 和 84%~95%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)最大为 14.2%, 除虫脲在荔枝全果、果肉中的平均回收率分别为 89%~96% 和 77%~105%, 相对标准偏差最大为 5.2%, 氯虫苯甲酰胺在荔枝全果、果肉中的平均回收率分别为 78%~102% 和 73%~97%, 相对标准偏差最大为 1.0%, 定量限均为 0.010 mg/kg。结果满足 NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》中的分析要求。

2.2 消解试验

施药后 0 d (2 h), 虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺在荔枝全果中的平均残留量分别为 0.053~0.210、0.390~0.610 和 0.082~0.270 mg/kg, 随着时间的延长, 残留量逐渐减少。施药后 28 d, 虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺在荔枝全果中的平均残留量分别为 <0.010~0.110、0.086~0.180 和 <0.010~0.079 mg/kg。3 种杀虫剂在荔枝全果中的消解趋势符合一级动力学方程, 半衰期分别为 6.3~21.8、6.3~22.1 和 3.9~10.6 d(表 4)。末次施药后 14 d 全果中虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺降解率分别为 38.1%~81.1%、28.2%~72.1% 和 62.7%~84.1%。刘艳萍等^[29]在广东和广西两地开展了

表 2 3 种杀虫剂在荔枝中的线性方程与相关系数

Table 2 Linear equations and correlation coefficients of 3 kinds of pesticides in *Litchi chinensis*

化合物	全果			果肉		
	线性方程	相关系数 (r)	基质 效应/%	线性方程	相关系数 (r)	基质 效应/%
虱螨脲	$Y=1947628.3X-220.9$	0.9999	-13.5	$Y=1964772.9X+116.4$	1.0000	-12.7
除虫脲	$Y=15984972.7X+9039.4$	0.9996	-19.5	$Y=19171110.4X+4781.4$	0.9998	-3.6
氯虫苯甲酰胺	$Y=37201494.0X-2426.6$	0.9997	-26.2	$Y=43535469.2X+23513.0$	0.9998	-13.3

表 3 3 种杀虫剂在荔枝中的平均回收率和 RSDs

Table 3 Average recoveries and RSDs of 3 kinds of pesticides in *Litchi chinensis*

化合物	添加浓度/(mg/kg)	全果		果肉	
		平均回收率/%	RSDs/%	平均回收率/%	RSDs/%
虱螨脲	0.010	93	5.5	84	14.2
	0.100	97	6.6	95	10.0
	0.500	81	7.0	85	8.1
除虫脲	0.010	89	3.8	102	5.2
	0.100	95	3.0	105	4.2
	0.500	96	4.3	77	3.3
氯虫苯甲酰胺	0.010	102	0.8	97	1.0
	0.100	80	0.5	73	1.0
	0.500	78	0.4	77	0.8

除虫脲在荔枝上残留研究, 结果表明 40%除虫脲悬浮剂按有效成分 187.5 mg/L 的剂量喷雾施药 1 次, 半衰期为 3.5~4.9 d, 降解较迅速。此外, 该作者还研究了氯虫苯甲酰胺在广东和福建两地荔枝中的残留消解情况, 发现氯虫苯甲酰胺在荔枝中的半衰期为 8.0~12.2 d, 消解速率的差异可能是由于光照、湿度、温度、作物品种等不同造成的^[30]。本研究中, 试验期间海南、云南、广西 3 地平均最高温度分别为 31.4、25.4、31.0 °C, 平均最高温度分别为最低温度 25.0、17.4、24.4 °C, 降雨天数分别为 14、18、15 d。因此推测降雨可能是云南试验点半衰期较短的主要因素之一。

2.3 最终残留试验

最终残留试验结果表明(表 5): 采样间隔期为 14 d 时采集的荔枝全果中虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺的残留中值分别为 0.040、0.210 和 0.012 mg/kg, 残留最大值分别为 0.140、0.320 和 0.097 mg/kg; 采样间隔期为 21 d 时采集

的荔枝全果中虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺的残留中值分别为 0.038、0.120 和 <0.010 mg/kg, 残留最大值分别为 0.076、0.200 和 0.070 mg/kg。采样间隔期为 14 d 和 21 d 时荔枝果肉中虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺的残留量均 <0.010 mg/kg。GB 2763—2021 制定了除虫脲、氯虫苯甲酰胺在荔枝上的最大残留限量分别为 0.5、1.0 mg/kg, 尚未制定虱螨脲在荔枝上的最大残留限量。由表 5 可知: 除虫脲和氯虫苯甲酰胺的最大残留量均小于我国规定的 MRL 值。

2.4 膳食风险评估

我国 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺 ADI 分别为 0.02、0.02 和 2.00 mg/(kg bw)。不同年龄段人群的平均体重和水果摄入量采用《中国居民营养与健康状况调查报告》^[34]中数据。如表 6 所示, 通过最终残留试验采收间隔期 14 d 时荔枝果肉中的残留试验中值(STMR, 0.010 mg/kg), 得出不同人群种虱螨脲、除虫脲、氯虫苯甲酰胺膳食风险商

表 4 3 种杀虫剂在荔枝中的消解动态
Table 4 Dissipation dynamics of 3 kinds of pesticides in *Litchi chinensis*

化合物	海南		云南		广西	
	消解方程	半衰期/d	消解方程	半衰期/d	消解方程	半衰期/d
虱螨脲	$C_t=0.1937e^{-0.0318t}$	21.8	$C_t=0.0533e^{-0.1100t}$	6.3	$C_t=0.0857e^{-0.0325t}$	21.3
除虫脲	$C_t=0.3967e^{-0.0313t}$	22.1	$C_t=0.5978e^{-0.1094t}$	6.3	$C_t=0.3952e^{-0.0334t}$	20.8
氯虫苯甲酰胺	$C_t=0.1529e^{-0.0809t}$	8.6	$C_t=0.0815e^{-0.1772t}$	3.9	$C_t=0.2509e^{-0.0656t}$	10.6

表 5 3 种杀虫剂在荔枝中的最终残留量(mg/kg)
Table 5 Final residues of 3 kinds of pesticides in *Litchi chinensis* (mg/kg)

基质	采样间隔期/d	虱螨脲残留量		除虫脲残留量		氯虫苯甲酰胺总残留量	
		STMR	HR	STMR	HR	STMR	HR
全果	14	0.040	0.140	0.210	0.320	0.012	0.097
	21	0.038	0.076	0.120	0.200	<0.010	0.070
果肉	14	<0.010	<0.010	<0.010	0.028	<0.010	<0.010
	21	<0.010	<0.010	<0.010	0.026	<0.010	<0.010

表 6 不同人群中 3 种杀虫剂的慢性膳食摄入风险评估
Table 6 Risk assessment of chronic dietary intake of 3 kinds of pesticides in different populations

年龄/岁	体重/kg	水果摄入量/(g/d)	风险商		
			虱螨脲	除虫脲	氯虫苯甲酰胺
2~3	12.7	44.1	1.74×10^{-3}	1.74×10^{-3}	1.74×10^{-5}
4~6	16.5	49.3	1.49×10^{-3}	1.49×10^{-3}	1.49×10^{-5}
7~10	22.30	47.0	1.05×10^{-3}	1.05×10^{-3}	1.05×10^{-5}
11~13	34.05	46.3	6.80×10^{-4}	6.80×10^{-4}	6.80×10^{-6}
14~17	45.95	53.3	5.80×10^{-4}	5.80×10^{-4}	5.80×10^{-6}
18~29	55.25	47.4	4.29×10^{-4}	4.29×10^{-4}	4.29×10^{-6}
30~44	60.30	40.7	3.37×10^{-4}	3.37×10^{-4}	3.37×10^{-6}
45~59	60.05	34.7	2.89×10^{-4}	2.89×10^{-4}	2.89×10^{-6}
60~69	57.95	34.3	2.96×10^{-4}	2.96×10^{-4}	2.96×10^{-6}
>70	54.75	24.4	2.23×10^{-4}	2.23×10^{-4}	2.23×10^{-6}

分别为 $2.23 \times 10^{-4} \sim 1.74 \times 10^{-3}$ 、 $2.23 \times 10^{-4} \sim 1.74 \times 10^{-3}$ 和 $2.23 \times 10^{-6} \sim 1.74 \times 10^{-5}$ 。结果表明: 虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺在不同人群中膳食风险极小。目前, 我国尚未规定虱螨脲在荔枝或热带和亚热带类水果中的最大残留限量标准^[35], 根据膳食风险评估结果, 拟推荐虱螨脲在荔枝中的最大残留限量为 0.5 mg/kg。此外, 根据农药残留联席会议(joint meeting on pesticide residues, JMPR)报告虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺急性口服毒性低, 无需制定急性参考剂量(acute reference dose, ARfD), 因此, 出现急性膳食风险的可能性较小。

3 结 论

本研究采用超高效液相色谱-串联质谱法建立了荔枝全果和果肉中 3 种杀虫剂(虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺)的检测方法, 采用乙腈提取, 超高效液相色谱-串联质谱法检测, 方法快速、灵敏, 满足残留分析要求。消解试验表明, 虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺在荔枝全果中的消解趋势符合一级动力学方程, 半衰期分别为 6.3~21.8、6.3~22.1 和 3.9~10.6 d, 属于易降解农药, 与文献[31~32]报道的半衰期有一定差异, 可能是由于光照、湿度、温度、作物品种等不同造成的。最终残留试验显示, 3 种杀虫剂在荔枝果肉中的残留量明显低于全果, 残留量均小于 0.010 mg/kg。末次施药 14 d 后, 在荔枝全果中, 虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺的残留最大值分别为 0.140、0.320 和 0.097 mg/kg, 除虫脲和氯虫苯甲酰胺的最大残留量均小于 GB 2763—2021 规定的 MRL 值, 推荐安全间隔期为 14 d。膳食风险评估结果显示不同人群中虱螨脲、除虫脲和氯虫苯甲酰胺膳食风险商分别为 $2.23 \times 10^{-4} \sim 1.74 \times 10^{-3}$ 、 $2.23 \times 10^{-4} \sim 1.74 \times 10^{-3}$ 和 $2.23 \times 10^{-6} \sim 1.74 \times 10^{-5}$, 不会产生不可接受的风险。

参考文献

- [1] 吴学进, 刘春华, 罗金辉, 等. QuEChERS 净化-超高效液相色谱-串联质谱法同步测定荔枝中 10 种植物生长调节剂残留[J]. 南方农业学报, 2020, 51(10): 2532–2539.
WU XJ, LIU CH, LUO JH, *et al.* Simultaneous determination of ten plant growth regulators residues in litchi by QuEChERS clean up-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J South Agric*, 2020, 51(10): 2532–2539.
- [2] 吴琼, 黄海珠, 陈博钰, 等. 氟吡菌胺及其代谢物在荔枝中的残留状况及安全使用评价[J]. 农药, 2022, 61(12): 900–904.
WQ, HUANG HZ, CHEN BY, *et al.* Residue status and application safety assessment of fluopicolide and 2,6-dichlorobenzamide in litchi [J]. *Agrochemicals*, 2022, 61(12): 900–904.
- [3] 崔华玲, 曾坤宏, 王旭, 等. 广东省荔枝全产业链标准体系现状及建议[J]. 农产品质量与安全, 2023, (6): 21–28.
CUI HL, ZENG KH, WANG X, *et al.* The current situation and

- suggestions of the standard system for the whole litchi industry chain in Guangdong Province [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2023, (6): 21–28.
- [4] 王思威, 王潇楠, 常虹, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法检测荔枝中氯虫苯甲酰胺、溴氰虫酰胺及代谢物残留[J]. 农药学报, 2022, 24(2): 395–403.
WANG SW, WANG XN, CHANG H, *et al.* Determination of chlorantraniliprole, cyantraniliprole and its metabolites residues in litchi using QuEChERS and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2022, 24(2): 395–403.
 - [5] 罗成, 周如, 杨春亮, 等. 国内外荔枝农药残留限量标准对比分析[J]. 中国南方果树, 2023, 52(3): 236–241.
LUO C, ZHOU R, YANG CL, *et al.* Comparative analysis of pesticide residue limit standards for lychee at home and abroad [J]. *Sou Chin Fruits*, 2023, 52(3): 236–241.
 - [6] 伍婷, 李备, 吴龙. 海南热带果蔬农药残留现状分析及对策研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(13): 117–125.
W T, LI B, WU L. Research on current situation and countermeasures of pesticide residues in tropical fruit and vegetable in Hainan [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(13): 117–125.
 - [7] 池艳艳, 董易之, 姚琼, 等. 我国荔枝用杀虫剂登记产品现状及分析[J]. 农药科学与管理, 2023(11): 11–15.
CHI YY, DONG YZ, YAO Q, *et al.* Status and analysis of insecticides registered on lithi in China [J]. *Pestic Sci Admin*, 2023(11): 11–15.
 - [8] CHEN J, LU Z, LI M, *et al.* The mechanism of sublethal chlorantraniliprole exposure causing silkworm pupation metamorphosis defects [J]. *Pest Manag Sci*, 2020, 76(8): 2838–2845.
 - [9] WANG K, XIE XJ, ZHANG Y, *et al.* Combination of microwave-assisted extraction and ultrasonic-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for separation and enrichment of pyrethroids residues in litchi fruit prior to HPLC determination [J]. *Food Chem*, 2018, 240: 1233–1242.
 - [10] DAS S, KUNDU A, BHATTACHAYYA A, *et al.* Validation of a multiresidue method for the analysis of 86 multiclass pesticides in litchi fruit by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J AOAC Int*, 2020, 103(1): 46–54.
 - [11] 潘永波, 张妙宜, 万娜, 等. 氨基化-多壁碳纳米管 QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定热带水果中 110 种农药及其代谢物残留量[J]. 农药学报, 2024, 26(1): 189–202.
PAN YB, ZHANG MY, WAN N, *et al.* Determination of 110 pesticide and their metabolites residues in tropical fruits using QuEChERS with amino-functionalized multi-walled carbon nanotube and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2024, 26(1): 189–202.
 - [12] 王思威, 王潇楠, 常虹, 等. QuEChERS 结合高效液相色谱-串联质谱同时测定荔枝龙眼中 3 种农药及代谢物残留[J]. 现代食品科技, 2022, 38(5): 286–295.
WANG SW, WANG XN, CHANG H, *et al.* Simultaneous determination of three pesticides and their metabolite residues in litchi and longan by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with

- QuEChERS [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2022, 38(5): 286–295.
- [13] 赵风年, 郑鹭飞, 余永新, 等. 分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定典型小宗作物中 6 种农药残留[J]. *食品科学*, 2017, 38(20): 197–202. ZHAO FN, ZHENG LF, SHE YX, *et al.* Determination of six pesticide residues in classic minor crops by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with dispersive solid phase extraction [J]. *Food Sci*, 2017, 38(20): 197–202.
- [14] 王思威, 曾广丰, 刘艳萍, 等. 荔枝与龙眼中噻虫啉、螺虫乙酯及代谢物的高效液相色谱-串联质谱分析[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(2): 201–206. WANG SW, ZENG GF, LIU YP, *et al.* Determination of thiacloprid, spirotetramat and its metabolites residues in litchi and longan by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2019, 38(2): 201–206.
- [15] 刘文静, 黄彪, 傅建炜, 等. QuEChERS 前处理法-超高效液相色谱-串联质谱法测定荔枝和葡萄中 18 种三唑类农药残留[J]. *农产品质量与安全*, 2019(2): 44–48, 61. LIU WJ, HUANG B, FU JW, *et al.* Simultaneous determination of 18 triazole pesticides residues in litchi and grape by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2019(2): 44–48, 61.
- [16] WANG SW, WANG XN, HE Q, *et al.* Simultaneous determination of seven pesticides and metabolite residues in litchi and longan through high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with modified QuEChERS [J]. *Molecules*, 2022, 27(17): 5737.
- [17] LIN T, CHEN XL, WANG L, *et al.* Determination of new generation amide insecticide residues in complex matrix agricultural food by ultrahigh performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Sci Rep*, 2021, 11(1): 23208.
- [18] 李萍萍, 张月, 吴小芳, 等. 固相萃取法与 QuEChERS 法对比检测无核荔枝中 19 种农药残留[J]. *热带作物学报*, 2017, 38(8): 1565–1571. LI PP, ZHANG Y, WU XF, *et al.* Determination of 19 pesticides residues in seedless-litchi by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Trop Crops*, 2017, 38(8): 1565–1571.
- [19] 王思威, 刘艳萍, 张树飞, 等. 荔枝中 20 种登记农药残留分析方法研究[J]. *中国农学通报*, 2024, 40(13): 129–139. WANG SW, LIU YP, ZHANG SF, *et al.* Determination of residues of twenty registered pesticides in lychee [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2024, 40(13): 129–139.
- [20] 王思威, 孙海滨, 刘艳萍, 等. 高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱技术非靶向快速筛查荔枝花、蜂巢和蜂蜜中农药[J]. *食品科学*, 2021, 42(20): 310–315. WANG SW, SUN HB, LIU YP, *et al.* Rapid non-targeted screening of pesticide residues in litchi flower, hive and honey by high performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2021, 42(20): 310–315.
- [21] 王思威, 刘艳萍, 丁晓波, 等. 高效液相色谱-四级杆/飞行时间质谱法测定荔枝果实中 29 种农药多残留[J/OL]. *食品与发酵工业*, 1-12. [2024-05-28]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.038678>
- WANG SW, LIU YP, DING XB, *et al.* High-performance liquid chromatography-tandem quadrupole-time of flight-mass spectrometry for determination of 29 pesticides in litchi [J/OL]. *Food Ferment Ind*, 1-12. [2024-05-28]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.038678>
- [22] 王运儒, 邓有展, 陈永森, 等. 广西荔枝农药残留现状及膳食风险评估[J]. *南方农业学报*, 2018, 49(9): 1804–1810. WANG YR, DEGN YZ, CHEN YS, *et al.* State and dietary intake risk assessment of pesticide residue in litchi in Guangxi [J]. *J South Agric*, 2018, 49(9): 1804–1810.
- [23] 蒋成, 林树花, 何双, 等. 市售荔枝农药残留风险评估[J]. *中国食品学报*, 2023, 23(12): 209–218. JIANG C, LIN SH, HE S, *et al.* Risk assessment of pesticide residues in litchi from market [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2023, 23(12): 209–218.
- [24] KUANG LX, WANG ZQ, CHENG Y, *et al.* Residue levels and risk assessment of pesticides in litchi and longan of China [J]. *J Food Compos Anal*, 2023, 115: 104921.
- [25] LIANG SX, ZHAO Z, FAN CL, *et al.* Fipronil residues and risk assessment of Chinese marketed fruits and vegetables: A long-term investigation over 6 years [J]. *Food Control*, 2019, 106: 106734.
- [26] 邹志博, 罗金辉, 谢德芳. 联苯菊酯在荔枝和土壤中的残留行为和风险评估[J]. *热带作物学报*, 2019, 40(4): 787–792. HUAN ZB, LUO JH, XIE DF, *et al.* Residue behavior and risk assessment of bifenthrin in litchi and soil [J]. *Chin J Trop Crops*, 2019, 40(4): 787–792.
- [27] 吴静娜, 杨秀娟, 邓有展, 等. 荔枝中氯氰菊酯和毒死蜱的残留及膳食摄入风险[J]. *中国南方果树*, 2020, 49(1): 94–99, 109. WU JN, YANG XJ, DENG YZ, *et al.* Degradation residues and dietary intake risks of cypermethrin and chlorpyrifos in lychee [J]. *South Chin Fruits*, 2020, 49(1): 94–99, 109.
- [28] 刘辉, 朱国婵, 梁倩文, 等. 出口荔枝中农药残留分布规律及降解措施研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2022, 32(2): 244–247, 252. LIU H, ZHUO GC, LIANG QW, *et al.* Study on the distribution and degradation measures of pesticide residues in litchi for export [J]. *Chin J Health Lab*, 2022, 32(2): 244–247, 252.
- [29] 刘艳萍, 王思威, 孙海滨. 除虫脲在荔枝上残留及安全评价[J]. *南方农业学报*, 2016, 47(11): 1880–1884. LIU YP, WANG SW, SUN HB. Residue and safety evaluation of diflubenzuron in litchi [J]. *J South Agric*, 2016, 47(11): 1880–1884.
- [30] LIU YP, WANG XN, WANG SW, *et al.* Safety evaluation of chlorantraniliprole in lychee based on residue and dietary risk assessment [J]. *Molecules*, 2023, 28(21): 7265.
- [31] 李萌, 许海康, 周娟, 等. 葱、姜、萝卜和豇豆中戊唑醇残留检测及膳食风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(6): 2018–2024. LI M, XU HK, ZHOU J, *et al.* Residue detection and dietary risk assessment of tebuconazole residues in scallion, ginger, radish and cowpea [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(6): 2018–2024.

- [32] 黄永凯, 董必章, 胡继业. 露地条件下高效氟氯菊酯和噻虫胺在甘蓝中的残留行为与膳食风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(2): 404-412.
HUANG KY, DONG BZ, HU JY. Residues behavior and dietary risk assessment of beta-cyfluthrin and clothianidin in cabbage under open-field conditions [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(2): 404-412.
- [33] 沈斯文, 高猛峰, 梅博, 等. 番茄中 77 种农药残留检测及膳食暴露风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(8): 306-313.
SHEN SW, GAO ME, MEI B, *et al.* Residues detection and risk assessment of dietary exposure of 77 kinds of pesticides in Solanum lycopersicum [J]. J Food Saf Qual, 2024, 15(8): 306-313.
- [34] 金水高. 中国居民营养与健康状况调查报告之十: 2002 年营养与健康状况数据集[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
JIN SG. The tenth report of nutrition and health status for china residents: Nutrition and health status of annual 2002 [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2008.
- [35] 顾燕萍, 张树飞, 张惠云, 等. 我国荔枝龙眼中农药最大残留限量标准现状分析与建议[J]. 现代食品科技, 2024, 40(3): 333-341.

GU YP, ZHANG SF, ZHANG HY, *et al.* Current standard status analysis and suggestion for the maximum residue limits of pesticides in Chinese litchi and longan [J]. Mod Food Sci Technol, 2024, 40(3): 333-341.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介

付 岩, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: fuyan0574@126.com

吴银良, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: wupaddyfield@sina.com