

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250120009

引用格式: 刘耀楠, 葛苗秀, 章文天, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定黄瓜和苹果中 7 种农药残留量及其风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(6): 141-150.

LIU YN, GE MX, ZHANG WT, *et al.* Determination of 7 kinds of pesticide residues in *Cucumis sativus* L. and *Malus pumila* Mill. by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry and risk assessment [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(6): 141-150. (in Chinese with English abstract).

QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定黄瓜和苹果 中 7 种农药残留量及其风险评估

刘耀楠^{1,2}, 葛苗秀^{1,2}, 章文天³, 杨越¹, 唐燕^{1,3*}, 闻路红^{1,3}

(1. 宁波大学高等技术研究院, 宁波 315211; 2. 宁波大学食品科学与工程学院, 宁波 315211;
3. 宁波华仪宁创智能科技有限公司, 宁波 315000)

摘要: **目的** 建立 QuEChERS 前处理结合液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)同时测定黄瓜和苹果中 7 种农药残留的方法及其风险评估。**方法** 对果蔬样品进行均质, 采用乙腈作为提取溶剂, 氯化钠和无水乙酸钠作为盐析试剂, 取其上清液通过 N-丙基乙二胺(primary secondary amines, PSA)、石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)和无水硫酸镁试剂进行净化, 使用 Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈ 色谱柱, 以梯度洗脱的方式在 11 min 内对 7 种不同类别的农药进行检测分析。通过计算估计每日摄入量(estimate dietary intake, EDI)和危害商(hazard quotient, HQ)来评估食用黄瓜和苹果可能存在的潜在健康风险。**结果** 7 种农药在 5~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内具有良好的线性关系, 相关系数均 > 0.99 。其检出限为 0.5~1.0 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 2.0~4.0 $\mu\text{g/kg}$ 。在低、中、高 3 个不同加标水平下的平均回收率为 71.0%~118.8%, 相对标准偏差为 3.1%~12.7%。同时根据每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)评估的单个农药的 HQ 值远远小于 1, 其风险在可接受的范围内。**结论** 该方法具有较高的准确度、精密度和灵敏度, 适用于同时测定果蔬中多类别农药的残留。此外, 本研究中风险评估结果表明黄瓜和苹果中农药残留对人们健康风险在可接受的范围内。

关键词: QuEChERS; 液相色谱-串联质谱法; 果蔬; 农药残留; 风险评估

Determination of 7 kinds of pesticide residues in *Cucumis sativus* L. and *Malus pumila* Mill. by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry and risk assessment

LIU Yao-Nan^{1,2}, GE Miao-Xiu^{1,2}, ZHANG Wen-Tian³, YANG Yue¹,
TANG Yan^{1,3*}, WEN Lu-Hong^{1,3}

收稿日期: 2025-01-20

基金项目: 工信部产业基础再造和制造业高质量发展专项(2023ZY01073); 宁波市公益性科技计划项目(2023S002)

第一作者: 刘耀楠(2000—), 女, 硕士, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 15736775166@163.com

*通信作者: 唐燕(1994—), 女, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: tangyan@nbu.edu.cn

1. The Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo 315211, China;
2. College of Food Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;
3. China Innovation Instrument Co., Ltd., Ningbo 315000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination and risk assessment of multi-class pesticide residues in *Cucumis sativus* L. and *Malus pumila* Mill. using QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** Fruit and vegetable samples were homogenized using acetonitrile as extraction solvent, sodium chloride and anhydrous sodium acetate as salting-out agent, and the supernatant was taken and purified by primary secondary amines (PSA), graphitized carbon black (GCB) and anhydrous magnesium sulfate reagent, and 7 kinds of pesticides were analyzed in 11 min using an Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈ column with gradient elution. The potential health risks associated with the consumption of *Cucumis sativus* L. and *Malus pumila* Mill. were assessed by calculating the estimated daily intake the estimated dietary intake (EDI) and hazard quotient (HQ). **Results** The 7 kinds of pesticides exhibited satisfactory linearity within the range of 5–500 µg/L, with correlation coefficients more than 0.99. The limits of detection were 0.5–1.0 µg/kg and the limits of quantification were 2.0–4.0 µg/kg. The average recoveries ranged from 71.0% to 118.8% at three different spiked levels, with the relative standard deviations ranging from 3.1% to 12.7%. Concurrently, the HQ values of individual pesticides evaluated from the acceptable daily intake (ADI) were found to be less than 1, and their risks were within acceptable limits. **Conclusion** The method exhibits high accuracy, precision, and sensitivity, and is suitable for the simultaneous determination of multi-class pesticide residues in fruit and vegetable samples. Furthermore, the risk assessment results of this study demonstrated that the health risk to individuals from pesticide residues in *Cucumis sativus* L. and *Malus pumila* Mill. is within acceptable limits.

KEY WORDS: QuEChERS; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; fruits and vegetables; pesticide residues; risk assessment

0 引言

随着生活水平的提高,果蔬的市场消费类也在日益增加。然而果蔬需求量的增加^[1],导致农药的广泛使用以提高果蔬产量^[2]。长期过量使用或滥用农药使得果蔬、土壤、水体中有大量的农药残留,会通过多种直接或间接的方式对动物或者人体带来严重危害^[3]。因此,对果蔬中的农药残留检测以及对人群每日摄入果蔬所含农药的风险进行评估是十分有必要的。

果蔬基质较为复杂,其中色素、有机酸、糖分等因素是影响待测物准确定量的重要因素^[4]。常见的前处理方法包括固相萃取法^[5-7]、液液萃取法^[8-10]、QuEChERS法^[11-13]等,其中 QuEChERS 法因其具有简便、快速、高效等优点被广泛应用于果蔬中农药残留检测的优选前处理方法^[14]。目前对果蔬中农药残留进行检测的方法主要包括快速检测法和仪器检测法。快速检测法不需要依赖复杂仪器,能够在较短时间内给出检测结果,如孙召伟等^[15]设计开发了一种一步式快速检测试纸条,可简单快速筛查果蔬中有机磷和氨基甲酸酯类农药的残留。但快速检测法的准确性通常低于仪器检测法,易出现假阳性结果^[16]。仪器检测法包括气相色谱法^[17-18]、气相色谱-

质谱法^[19-20]、高效液相色谱法^[21-22]、液相色谱-质谱法^[23-24]等,其具有灵敏度高、分离度好、准确性高等优点。但色谱-质谱法的质谱仪器无法便携移动且仪器维护成本高,操作烦琐^[25]。本研究采用的液相色谱-质谱联用仪偏向小型化,更加贴近目前对检测仪器进行“便携、小型”的设计要求。

目前,果蔬中农药残留检测及对人体的健康风险评估已被广泛报道^[26-27]。KUANG 等^[28]分析了 150 个荔枝样本中可能存在的 57 种农药,发现在检出的 17 种农药中,只有克百威超出其最高残留限量。在中国石家庄的一项研究中,在 110 个蔬菜和水果样品中检测了 420 种农药,检出频率较高的农药包括了啶虫脒 (19.1%) 和噻虫嗪 (16.4%)^[29]。YU 等^[30]对 7 种蔬菜的 214 个样本进行了有机磷农药的检测,结果显示 23.4% 的样本含有高于最大残留限量的有机磷农药。此外氟虫腈因其防治某些害虫的效果较好,暂未找到合适的替代品,导致氟虫腈非法使用,在油麦菜、白菜、豇豆等蔬菜中均有氟虫腈检出的报道^[31]。

针对这些检出频率较高的农药,本研究通过优化提取、净化条件以及色谱、质谱条件等参数,建立了一种 QuEChERS 前处理法结合液相色谱-串联质谱法同时测定黄瓜和苹果中多类别农药的分析方法,同时对人群每日摄

入果蔬中农药含量的风险进行评估, 以期为果蔬中农药残留的有效监管提供可靠的检测技术支持。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

66 份黄瓜和苹果样品均于 2024 年购自浙江省宁波市当地的超市和零售店。所有样品均切成小块, 用榨汁机均质, 冷冻保存。

乙腈(色谱级, 美国 TEDIA 公司); 甲酸(formic acid, FA)(纯度 $\geq 96\%$, 上海阿拉丁试剂有限公司); 氯化钠(NaCl)、无水乙酸钠、无水硫酸镁(MgSO_4)(分析级, 国药集团化学试剂有限公司); N-丙基乙二胺(primary secondary amines, PSA)、石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)(120~400 目, 批号 T4780030, 上海安谱实验科技股份有限公司); 7 种农药(乙酰甲胺磷、氧乐果、啶虫脒、噻虫嗪、克百威、灭多威和氟虫腈)标准品[质量浓度 1000 $\mu\text{g/mL}$, 坛墨科技有限公司(中国江苏)]; 超纯水由美国 Millipore 公司的 Milli-Q 系统生产。

1.2 仪器与设备

LC-CRAIV110 液相色谱-串联小型化质谱仪(宁波华仪宁创智能科技有限公司)、Agilent Poroshell 120 EC- C_{18} 色谱柱(4.6 mm \times 50 mm, 2.7 μm)、0.22 μm 聚四氟乙烯膜过滤器(美国 Agilent 公司); HY-4B 恒速振荡器(绍兴市苏泊仪器有限公司); ST-16R 高速冷冻离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); SQP Secura125-1CN 电子天平(感量 1.0 mg,

北京赛多利斯科学仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

混合标准中间溶液: 分别吸取 7 种农药(质量浓度 1000 $\mu\text{g/mL}$)标准品溶液用乙腈配制成质量浓度为 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准混合溶液, 置于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱内保存。

1.3.2 样品的制备与净化

整个前处理过程如图 1 所示。称取 5.0 g 均质样品于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 乙腈混匀, 放置恒速振荡器内剧烈振荡 3 min, 加入 1.5 g NaCl 和 4.5 g 无水乙酸钠, 混匀后以 8000 r/min 的转速离心 10 min。吸取 1 mL 上清液至含有净化材料(25 mg PSA、5 mg GCB 和 150 mg MgSO_4)的 15 mL 离心管中, 涡旋混匀后 8000 r/min 离心 5 min。使用 1 mL 注射器吸取离心后的上清液过 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜, 上机测定。

1.3.3 仪器条件

色谱条件: 色谱柱为 Agilent Poroshell 120 EC C_{18} 柱(4.6 mm \times 50 mm, 2.7 μm)。流动相 A 为超纯水; 流动相 B 为甲醇溶液。柱温为 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 样品室温度为 $10\text{ }^\circ\text{C}$; 进样量为 5 μL ; 流速为 0.6 mL/min。液相梯度洗脱程序: 0~1.0 min, 95% A; 1.0~5.0 min, 95%~2% A; 5.0~10.0 min, 2% A; 10.0~10.5 min, 2%~95% A; 10.5~11.0 min, 95% A。

离子源参数条件: 电喷雾离子源电压为 4.5 kV, 鞘气流量为 5 L/min, 辅助气流量为 4 L/min, 离子源温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 进样口温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。各待测目标物的离子对、扫描离子模式以及保留时间等参数见表 1。

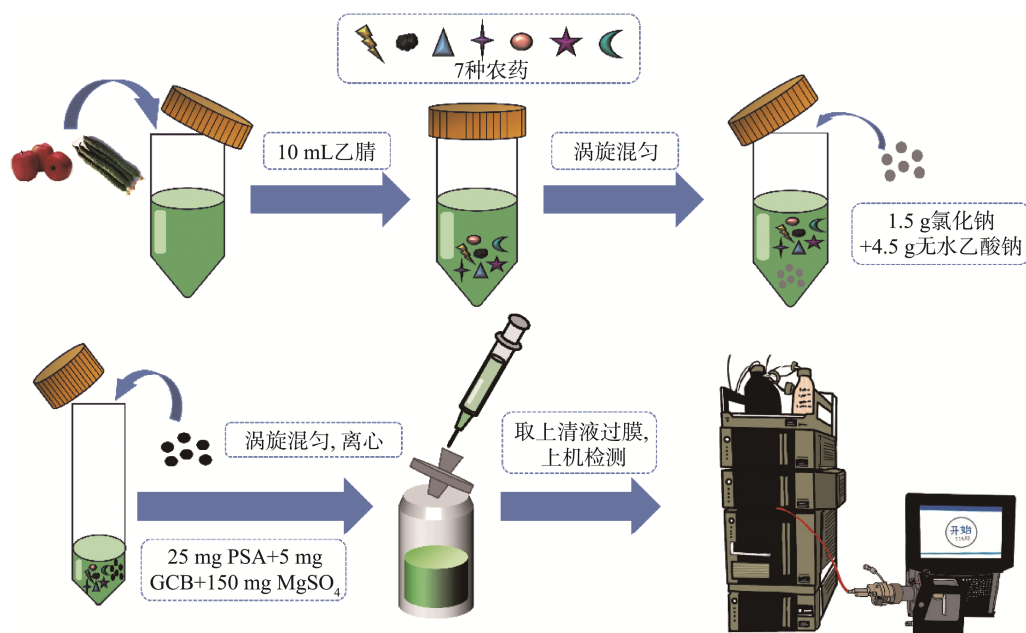


图 1 前处理流程图

Fig.1 Pre-processing flow chart

表 1 7 种目标物的参数信息
Table 1 Parameter information for 7 kinds of targets

序号	目标物	保留时间 /min	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	电离 模式
1	乙酰甲 胺磷	2.88	206.0	164.9* 116.9	ESI ⁺
2	氧乐果	3.07	214.0	182.9* 124.9	ESI ⁺
3	啶虫脒	4.17	223.1	125.9* 187.0	ESI ⁺
4	噻虫嗪	3.67	292.0	211.0* 181.0	ESI ⁺
5	克百威	4.83	222.1	165.0* 123.0	ESI ⁺
6	灭多威	3.59	163.1	88.1* 106.1	ESI ⁺
7	氟虫腈	5.56	434.9	329.9* 277.9	ESI ⁻

注: *表示为定量离子。

1.4 风险评估

为评估与食用蔬菜和水果引起的非传染性疾病相关的潜在健康风险,通过计算估计每日摄入量(estimate dietary intake, EDI)来评估危害商(hazard quotient, HQ)^[32]。

EDI 和 HQ 可通过以下公式(1)~(2)计算:

$$EDI = \frac{C \times CR \times AF}{BW} \quad (1)$$

$$HQ = \frac{EDI}{ADI} \quad (2)$$

式中: EDI 为成人膳食中待测物的估计每日摄入量, $\mu\text{g}/\text{kg bw}$; *C* 为水果或蔬菜中待测物的浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$; *CR* 为成人每日蔬菜或水果的摄入量, g/d ; *AF* 为吸收因子(假定为 100%); *BW* 表示体重(60 kg); *ADI* 为每日允许摄入量, 该数据来源于 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》。HQ 值大于 1(风险水平)表示通过蔬菜和水果的膳食暴露剂量可能会对健康造成不良影响。用于暴露及风险评估的参数见表 2。

表 2 用于暴露及风险评估的参数
Table 2 Exposure and risk assessment parameters

农药	ADI /($\text{mg}/\text{kg bw}$)	BW/kg	CR/(g/day)	
			蔬菜	水果
乙酰甲胺磷	0.0300			
氧乐果	0.0003			
啶虫脒	0.0700			
噻虫嗪	0.0800	60	251.38*	106.97*
克百威	0.0010			
灭多威	0.0200			
氟虫腈	0.0002			

注: *表示该数据来源于 2023 年宁波市疾控中心统计的居民蔬菜和水果的平均日摄入量分别为 251.38 g 和 106.97 g。

1.5 数据处理

通过 Mass Master 0.3.0 软件(宁波华仪宁创智能科技有限公司)分析数据,采用 Origin 2021 进行制图,每组实验平行重复 5 次。

2 结果与分析

2.1 色谱质谱条件优化

为优化多类别农药色谱峰的分离以及出峰峰型的改善,分别采用 Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈ 柱(4.6 mm×50 mm, 2.7 μm)、Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈ 柱(3.0 mm×100 mm, 2.7 μm)和 Gemini C₁₈ 柱(2 mm×50 mm, 3 μm) 3 种色谱柱。结果(图 2)发现在 Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈ 柱(4.6 mm×50 mm, 2.7 μm)上的各待测物的分离峰型最为良好,且具有较高的响应强度。

配制质量浓度为 200 ng/mL 的单标准溶液依次注入质谱系统,通过调整隔离电压、隔离宽度、碎裂电压和碎裂时间等参数找寻目标农药正确的母离子和子离子对,并进行优化以获得各目标农药定性和定量离子对的最大灵敏度。优化后的 7 种农药相关参数详见 1.3.3 节。

2.2 提取、净化条件优化

2.2.1 提取溶剂的种类和样品与提取溶剂料液比的确定

考虑到果蔬类样品基质较为复杂,并且色素含量高,而乙腈是农药残留常用的有机提取溶剂,较难提取非极性的色素类杂质^[33],因此采用乙腈、0.5%甲酸乙腈和 1%甲酸-乙腈为提取溶剂对样品进行前处理,发现纯乙腈作为提取溶剂时,回收率在 40%~80%范围内的待测物的数量最多(见图 3a);同时考虑到样品和提取溶剂的料液比对待测物回收率的影响^[34],将样品与提取溶剂的料液比调整为 1:1 和 1:2 两个比例进行比较,结果表明待测物在 1:2 比例下的回收率均在 50%之上(见图 3b)。综上,确定乙腈为提取溶剂,样品与提取溶剂的料液比为 1:2。

2.2.2 盐析试剂的组合和用量的确定

前处理过程中,盐析试剂 NaCl 具有可调节溶液极性且有效分层水相和有机溶剂的特点;脱水试剂可有效去除样品中的水分,避免对后续净化和检测步骤的干扰^[35]。本研究对盐析试剂进行组合优化同时对其用量进行了考察,结果表明在 1.5 g NaCl 和 4.5 g 无水乙酸钠的组合下,待测目标物的回收率在 55%~90%范围内(见图 3c~d)。

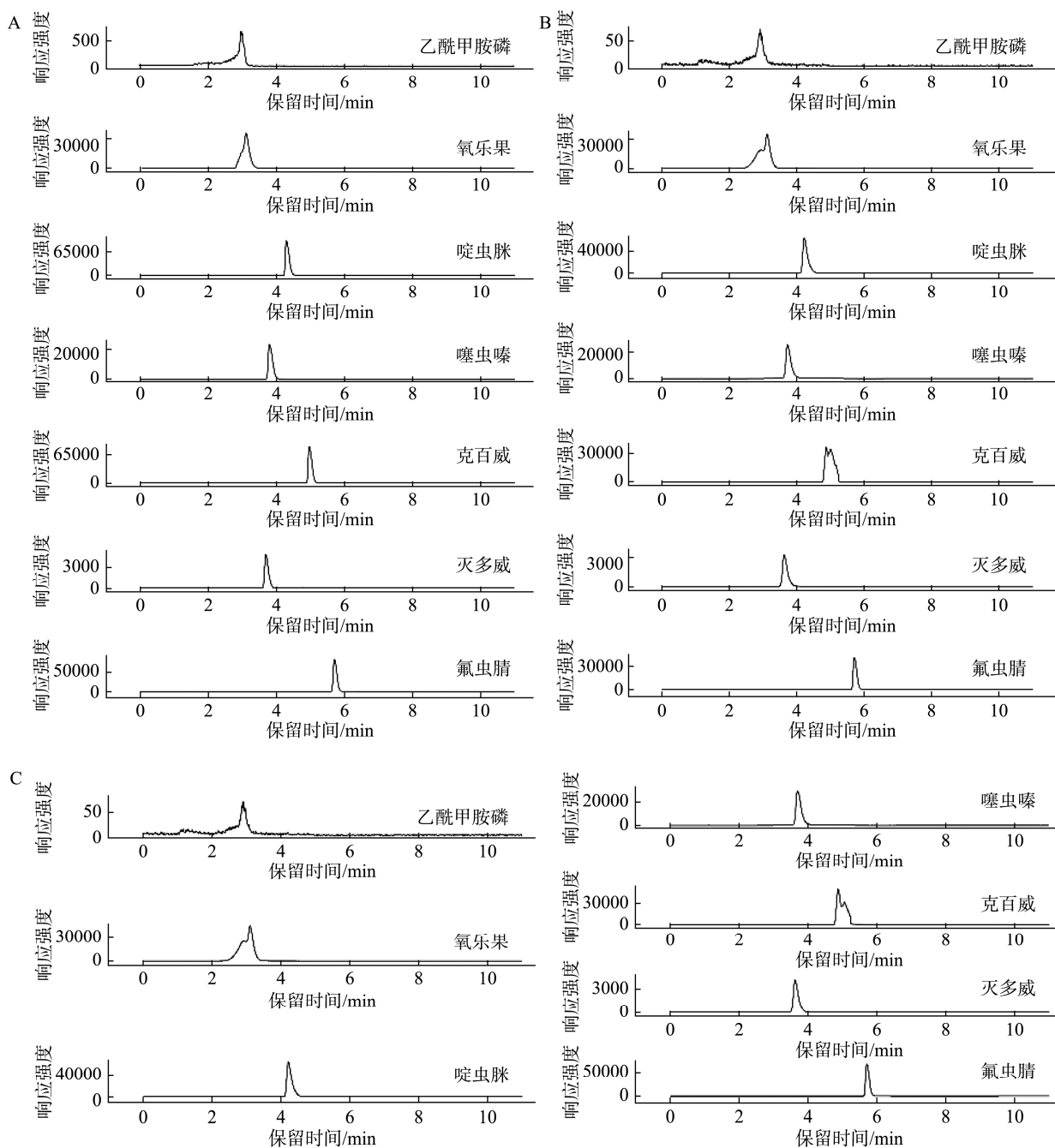
2.2.3 净化剂材料的组合和用量的确定

QuEChERS 方法是利用吸附剂填料与基质之间的杂质相互作用,通过分散固相萃取去除杂质^[36]。该方法净化中常用的吸附剂包括 PSA、GCB、多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)和十八烷基键

合硅胶固定相(octadecylsilane, C₁₈)^[37]。PSA 具有较强的离子交换能力,能够有效去除有机酸类、糖类、金属离子等物质,但对色素的吸附能力不够理想^[38]。GCB 对大部分的色素具有高效吸附的能力,对降低基质干扰具有明显作用^[39]。MWCNTs 具有高比表面积、多层中空结构,可通过 π - π 和疏水相互作用吸附色素,对基质中的干扰成分进行针对性清除^[40]。C₁₈ 是一种反相吸附材料,

能有效去除脂类、胆固醇和亲脂化合物^[41]。

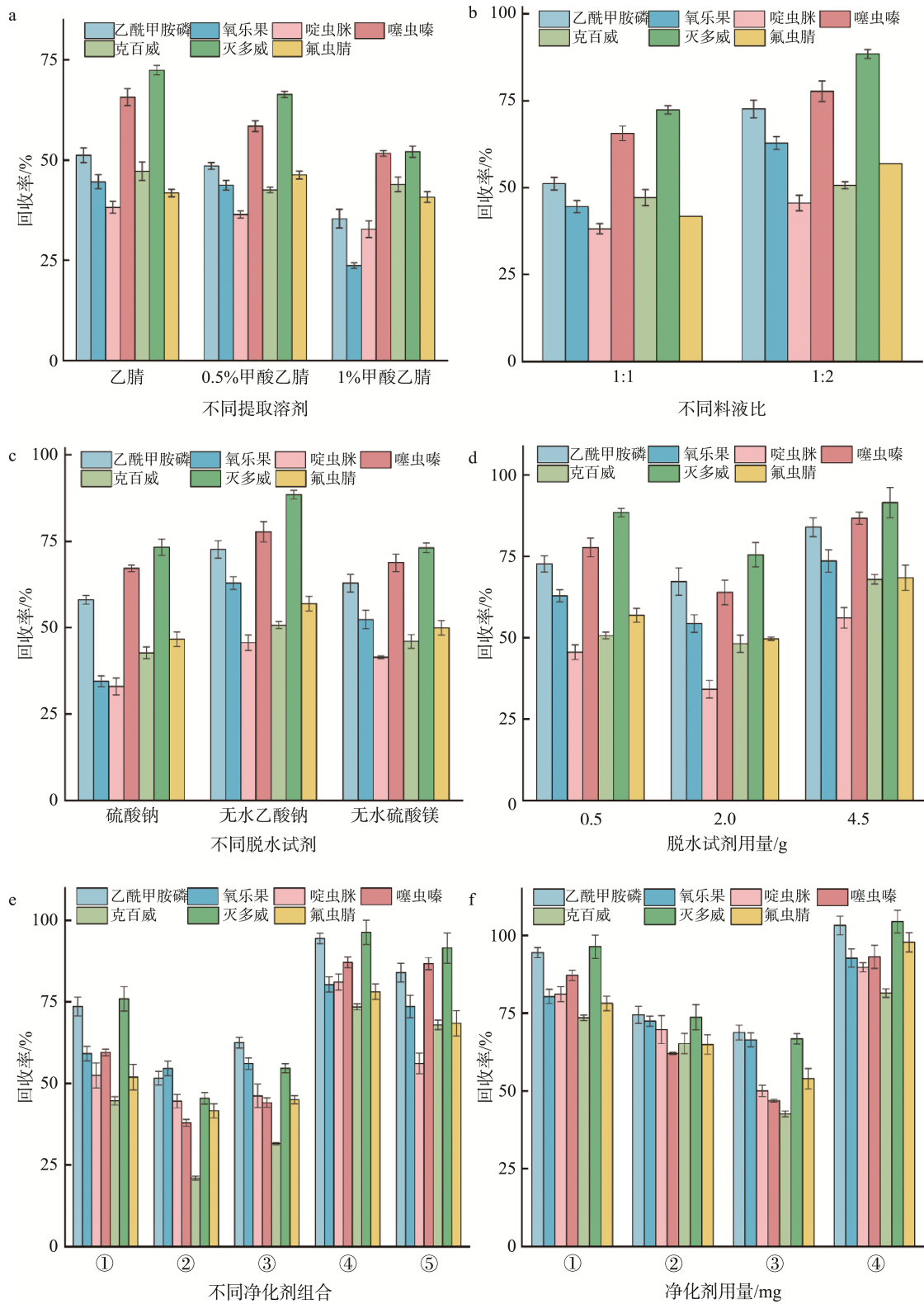
考虑到果蔬样品基质的复杂性,本研究将以上净化材料进行组合优化以及用量优化。由图 3e 可知, C₁₈ 相对于 PSA 的农药回收率低,且 GCB 相对于 MWCNTs 对果蔬基质中色素的吸附更加高效。最终结果比较表明在 PSA 和 GCB 的组合下,各农药的回收率均在 75%以上。同时对吸附剂的用量优化可知(图 3f), 过量添加 PSA、不加或者 GCB



注: A. Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈ 柱(4.6 mm×50 mm, 2.7 μm); B. Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈ 柱(3.0 mm×100 mm, 2.7 μm); C. Gemini C₁₈ 柱(2 mm×50 mm, 3 μm)。

图 2 各待测物分别在 3 根色谱柱上的离子色谱图

Fig.2 Ion chromatograms of each substance to be measured on three columns



注: a. 不同提取溶剂的选择; b. 样品与提取溶剂料液比的确定; c. 盐析和不同脱水试剂的组合; d. 脱水试剂用量的优化; e. 不同净化剂的组合: ①~⑤分别为 PSA+C₁₈+MgSO₄、MWCNTs+MgSO₄、GCB+MgSO₄、PSA+GCB+MgSO₄、PSA+C₁₈+GCB+MgSO₄; f. 净化剂用量的优化: ①~④分别为 25 mg PSA+10 mg GCB+150 mg MgSO₄、50 mg PSA+10 mg GCB+150 mg MgSO₄、25 mg PSA+150 mg MgSO₄、25 mg PSA+5 mg GCB+150 mg MgSO₄。

图 3 提取、净化条件优化图

Fig.3 Optimization of extraction and purification conditions

过量的情况下均会影响到农药的回收率,这可能是因为PSA过量会与一些农药中的-OH或-NH官能团形成氢键,造成对这些农药的吸附,GCB含量过高时易吸附同样具有平面结构的其他物质^[42-43]。因此,本研究采用25 mg PSA、5 mg GCB和150 mg MgSO₄的组合作为净化条件,在该条件下,各种农药的回收率均良好,在80%~120%范围之内。

2.3 方法学考察

在最优条件下,对所建立方法的线性范围、检出限和定量限进行了评估。结果如表3所示,待测目标物的线性范围在5~500 μg/L之内,线性关系良好,相关系数均大于0.99。向各空白样品添加不同浓度的标准物质,并以信噪比的3倍和10倍确定检出限和定量限,为0.5~1.0 μg/kg和2.0~4.0 μg/kg。

表3 本方法中7种农药的线性方程、检出限和定量限
Table 3 Linear equations, limits of detection and limits of quantification of the 7 kinds of pesticides in this method

农药	线性方程	相关系数	检出限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)
乙酰甲胺磷	$Y=16.32X+456.52$	0.9922	1.0	4.0
氧乐果	$Y=13.21X+598.00$	0.9914	1.0	4.0
啶虫脒	$Y=8.6113X+139.98$	0.9916	1.0	4.0
噻虫嗪	$Y=62.981X+65.44$	0.9924	1.0	4.0
克百威	$Y=20.811X+936.42$	0.9903	0.5	2.0
灭多威	$Y=29.225X+352.45$	0.9939	1.0	4.0
氟虫腈	$Y=142.63X+571.12$	0.9911	0.5	2.0

同时,以黄瓜和苹果为样品基质,对其进行添加回收实验,评估该方法的准确度和精密度。该方法的准确性良好,在黄瓜和苹果中目标农药的平均回收率为71.0%~118.8%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为3.1%~12.7%,表明该方法具备良好的精密度,结果如表4所示。本研究建立的多类别农药检测方法具有与GB/T 20769—2008方法相当的灵敏度、良好的准确性和精密度,并且前处理的步骤简单,耗费的试剂与有机溶剂相对较少,适合大规模推广和使用。并且所使用的检测仪器偏向小型化,维修成本相对较低,更加贴合目前对检测仪器进行“便携、小型”的设计要求。

2.4 实际样品检测和风险评估

为了研究该方法的实际应用性,应用验证的方法分析了33个黄瓜样品和33个苹果样品。表5列出了黄瓜和苹果样品中农药的检出率和检出浓度的数据。结果显示黄瓜和苹果样本中均检出新烟碱类农药(neonicotinoid insecticides, NIs)(啶虫脒和噻虫嗪),其检出率分别为45%~82%和3%~64%,平均浓度分别为0.0611~0.1404 mg/kg和0.0043~0.0107 mg/kg。在2份黄瓜样品中检出噻虫嗪浓度超出GB 2763—2021规定的限量标准(0.5 mg/kg),最大浓度可

达1.2815 mg/kg。2024年的一项研究报告称^[44],浙江省的NIs检出率为42.1%~82.9%,表明蔬菜和水果普遍受到NIs污染。这可能是因为啶虫脒和噻虫嗪的化学结构性质稳定,不易分解,有利于它们在中长期存留和积累,导致它们的检出率升高^[45]。此外,本研究关于实际样品的检测未检出有机磷、氨基甲酸酯类农药和氟虫腈农药,这与梁秀美等^[46]、胡宁恩等^[47]的结果一致。果蔬中除杀菌剂外最常检出的农药是烟碱类农药,其检出率可达52.1%。

表4 本方法中7种农药的平均回收率及精密度(n=5)
Table 4 Average recoveries and precision of 7 kinds of pesticides in this method (n=5)

农药	加标浓度 (μg/kg)	黄瓜		苹果	
		回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
乙酰甲胺磷	10	77.7	12.4	88.9	10.2
	20	71.0	7.9	97.4	5.8
	50	103.9	9.3	110.1	5.4
氧乐果	10	97.2	6.1	99.9	3.7
	20	95.1	8.1	104.9	4.1
	50	99.6	9.3	108.4	8.0
啶虫脒	10	101.6	9.0	102.5	7.0
	20	85.9	9.2	108.1	3.2
	50	93.4	7.5	106.7	3.1
噻虫嗪	10	109.5	12.7	111.6	7.2
	20	86.0	5.2	117.2	4.2
	50	108.0	11.0	113.4	8.1
克百威	10	95.5	3.6	78.4	7.3
	20	77.1	4.5	84.9	7.2
	50	90.7	11.5	77.2	4.4
灭多威	10	106.3	8.0	109.0	9.6
	20	96.1	5.1	111.2	9.8
	50	107.7	6.9	106.9	6.3
氟虫腈	10	91.7	11.2	88.8	4.5
	20	117.1	6.3	114.1	3.8
	50	118.8	7.1	112.4	5.4

本研究对两种不同情景(A和B)下的农药摄入可能对人类健康造成的潜在风险进行了评估。在情景A中,使用的是平均浓度和平均日蔬果消费量;在情景B中,使用的是第95百分位数(P₉₅)的暴露浓度和平均日蔬果消费量^[48]。分别计算了估计每日摄入量(EDI, μg/kg bw)和危害商(hazard quotient, HQ)。结果见表5所示,在A情景下,成人通过黄瓜和苹果摄入的啶虫脒和噻虫嗪的EDI值在0.0077~0.5880 μg/kg bw范围内。同样,在B情景下,摄入的啶虫脒和噻虫嗪的EDI值在0.0077~3.0487 μg/kg bw范围内。显而易见,黄瓜和苹果中计算农药的EDI值明显低于每日允许摄入量ADI值。同时根据每日允许摄入量估算的

表 5 黄瓜和苹果样品中检测到农药的 EDI 和 HQ
Table 5 EDI and HQ of pesticides detected in cucumber and apple samples

样品	检出农药	检出率/%	平均检出浓度 (mg/kg)	P_{95} 检出浓度 (mg/kg)	情景 A 暴露风险		情景 B 暴露风险	
					EDI/($\mu\text{g}/\text{kg}$ bw)	HQ	EDI/($\mu\text{g}/\text{kg}$ bw)	HQ
黄瓜	啶虫脒	45	0.0611	0.1620	0.2559	0.0037	0.6788	0.0097
	噻虫嗪	82	0.1404	0.7277*	0.5880	0.0074	3.0487	0.0381
苹果	啶虫脒	64	0.0107	0.0414	0.0191	0.0003	0.0738	0.0011
	噻虫嗪	3	0.0043	0.0043	0.0077	0.0001	0.0077	0.0001

注: *表示为检测到的农药最大残留量超过国家最高残留限量。

单个农药的 HQ 值远远小于 1, 表明本研究中黄瓜和苹果农药残留对人们健康风险在可接受的范围内。虽然本研究的研究没有发现所调查的蔬果样本中的农药会增加不良健康影响的风险, 但有检出样品中噻虫嗪超标, 存在潜在风险, 仍需要对果蔬中烟碱类农药进行长期监测, 以保障居民的果蔬摄入安全。

3 结论

本研究建立了一种 QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱对果蔬中所含多类别农药的残留进行检测, 7 种目标物在 5~500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内表现出良好的线性, 相关系数均大于 0.99, 在低、中、高 3 个浓度加标水平下的回收率范围为 71.0%~118.8%, 相对标准偏差为 3.1%~12.7%。表明该方法的前处理简单、灵敏度高、结果准确, 能够满足同时对多类别农药进行检测的需求。此外, 通过对人群日常摄入果蔬所接触到的农药含量的风险进行了评估, 结果显示其风险均在可接受范围内。

参考文献

- BERNAL-CASTRO C, ESPINOSA-POVEDA E, GUTIÉRREZ-CORTÉS C, *et al.* Vegetable substrates as an alternative for the inclusion of lactic acid bacteria with probiotic potential in food matrices [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2024, 61(5): 833–846.
- LAMICHHANE JR. Pesticide use and risk reduction in European farming systems with IPM: An introduction to the special issue [J]. *Crop Protection*, 2017, 97: 1–6.
- ANASTASSIADOU M, CHOI J, COJA T, *et al.* Cumulative dietary risk assessment of chronic acetylcholinesterase inhibition by residues of pesticides [J]. *EFSA Journal*, 2021, 19(2): 6392.
- 罗茜, 郭洪梅, 蔡函青, 等. 分析保护剂补偿基质效应 GC-MS/MS 测定果蔬中 24 种有机磷农药残留 [J]. *中国测试*, 2023, 49(7): 69–75.
LUO X, GUO HM, CAI HQ, *et al.* Determination of 24 organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables by GC-MS/MS based on matrix effect compensation of analyte protectants [J]. *China Measurement & Test*, 2023, 49(7): 69–75.
- 许嘉, 王硕, 王银会, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定水生蔬菜中的 5 种农药残留 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(23): 174–181.

- XU J, WANG S, WANG YH, *et al.* Simultaneous determination of 5 kinds of pesticide residues in aquatic vegetables by solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(23): 174–181.
- 周寒琳, 郭杭婷, 张虹, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定猪肉中 9 种氨基糖苷类抗生素残留 [J]. *化学试剂*, 2025, 47(1): 86–91.
ZHOU HL, GUO HT, ZHANG H, *et al.* Determination of 9 aminoglycosides antibiotic in pork by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chemical Reagents*, 2025, 47(1): 86–91.
- SHIN D, KIM J, KANG HS. Simultaneous determination of multi-pesticide residues in fish and shrimp using dispersive-solid phase extraction with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Control*, 2021, 120: 107552.
- JOUYBAN A, FARAJZADEH MA, AFSHAR MOGADDAM MR. In matrix formation of deep eutectic solvent used in liquid phase extraction coupled with solidification of organic droplets dispersive liquid-liquid microextraction; application in determination of some pesticides in milk samples [J]. *Talanta*, 2020, 206: 120169.
- GALLO V, TOMAI P, GHERARDI M, *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction using a low transition temperature mixture and liquid chromatography-mass spectrometry analysis of pesticides in urine samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1642: 462036.
- LEGESSE A, MEGERSA N, CHANDRAVANSI BS. Effervescence-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the extraction and preconcentration of pesticide residues in fruit juice samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2025, 1333: 343400.
- 陈璐, 赵爱平, 吴微, 等. QuEChERS-气相色谱串联质谱法同时测定茶叶中 10 种农药残留 [J]. *分析实验室*, 2024, 1: 1–10.
CHEN L, ZHAO AIP, WU W, *et al.* Simultaneous determination of ten pesticide residues in tea by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2024, 1: 1–10.
- ELISA H, CAROL H, ISABEL C. Pesticide determination in sweet peppers using QuEChERS and LC-MS/MS [J]. *Food Chemistry*, 2018, 249: 77–83.
- GUO T, FANG P, JIANG J, *et al.* Rapid screening and quantification of residual pesticides and illegal adulterants in red wine by direct analysis in real time mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1471: 27–33.

- [14] 陈玲, 刘霜霜, 王锡兰, 等. QuEChERS 技术净化材料在果蔬农药残留检测中的应用进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(3): 1-9.
CHEN L, LIU SS, WANG XL, *et al.* Application progress of QuEChERS technique purify agent in pesticide residue detection of fruit and vegetables [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(3): 1-9.
- [15] 孙召伟, 赵小中, 胡波, 等. 农药残留快速检测试纸条的研制及应用[J]. 中国瓜菜, 2024, 37(6): 111-118.
SUN ZW, ZHAO XZ, HU B, *et al.* Construction and application of paper test strip for rapid detection of pesticide residues [J]. China Cucurbits and Vegetables, 2024, 37(6): 111-118.
- [16] 陈书婷, 夏方芸, 曹晓靓. 果蔬中农残快检方法的比较及其影响因素[J]. 食品工业, 2019, 40(10): 196-200.
CHEN ST, XIA FY, CAO HL. Comparison of rapid detection methods of pesticide residues in fruits and vegetables and research on its impact factors [J]. The Food Industry, 2019, 40(10): 196-200.
- [17] 罗贵文, 黄告, 林思思, 等. 气相色谱法测定水果中 15 种有机磷类农药残留的基质效应[J]. 安徽农业科学, 2024, 52(23): 188-191, 204.
LUO GW, HUANG G, LIN SS, *et al.* Matrix effects of 15 organophosphorus pesticide residues in fruits determined by gas chromatography [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2024, 52(23): 188-191, 204.
- [18] CHEN J, ZHANG WT, SHU Y, *et al.* Detection of organophosphorus pesticide residues in leaf lettuce and cucumber through molecularly imprinted solid-phase extraction coupled to gas chromatography [J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(10): 3452-3461.
- [19] 刘慧, 滕瑞菊. 固相萃取-气相色谱-质谱法同时测定甜瓜中 11 种有机氮农药残留量[J]. 天津化工, 2024, 38(5): 43-46.
LIU H, TENG RJ. Simultaneous determination of 11 organic nitrogen pesticide residues in melon by solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Tianjin Chemical Industry, 2024, 38(5): 43-46.
- [20] PENG H, LI H, LI X, *et al.* Determination of multi-residue pesticides in dairy products using single-step emulsification/demulsification clean-up strategy combined with low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2024, 458: 140246.
- [21] 谢璇, 吴昉, 方艳林, 等. 直接进样—高效液相色谱法快速检测饮用水中溴氰菊酯[J]. 能源与环境, 2024(4): 135-137.
XIE X, WU Y, FANG YL, *et al.* Rapid determination of deltamethrin in drinking water by high performance liquid chromatography with direct injection [J]. Energy and Environment, 2024(4): 135-137.
- [22] SONG Y. Application of covalent organic framework as the adsorbent for solid-phase extraction of trace levels of pesticide residues prior to high-performance liquid chromatography-ultraviolet detection [J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1572: 20-26.
- [23] ZHAO PF, WANG ZK, GAO X, *et al.* Simultaneous enantioselective determination of 22 chiral pesticides in fruits and vegetables using chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2019, 277, 298-306.
- [24] BALKAN T, YILMAZ Ö. Method validation, residue and risk assessment of 260 pesticides in some leafy vegetables using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2022, 384: 132516.
- [25] 李善光. 果蔬农药残留常用检测方法现状与展望[J]. 现代化农业, 2025(2): 39-42.
LI SG. Status and prospects of commonly used detection methods for pesticide residues in fruits and vegetables [J]. Modernizing Agriculture, 2025(2): 39-42.
- [26] TRIPATHY V, SHARMA KK, SHARMA K, *et al.* Monitoring and dietary risk assessment of pesticide residues in brinjal, capsicum, tomato, and cucurbits grown in Northern and Western regions of India [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 110: 104543.
- [27] WANG Z, JIANG B, PANG C, *et al.* Determination of multiple pesticide residues and dietary intake risk assessment of 35 pesticides in beet from five provinces of northern China [J]. Sugar Tech, 2025, 27(2): 393-406.
- [28] KUANG L, XU G, TONG Y, *et al.* Risk assessment of pesticide residues in Chinese litchis [J]. Journal of Food Protection, 2022, 85(1): 98-103.
- [29] MA J. Rapid screening of 420 pesticide residues in fruits and vegetables using ultra performance liquid chromatography combined with quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. Food Science and Human Wellness, 2023. DOI: 10.1016/j.fshw.2022.10.024
- [30] YU R, LIU Q, LIU J, *et al.* Concentrations of organophosphorus pesticides in fresh vegetables and related human health risk assessment in Changchun, Northeast China [J]. Food Control, 2016, 60: 353-360.
- [31] 郝宇, 马艺茨, 魏志春, 等. 食品中氟虫腈及其代谢物残留与检测研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(3): 151-160.
HAO Y, MA YY, WEI ZC, *et al.* Research progress in residue and detection of fipronil and its metabolites in food [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(3): 151-160.
- [32] CHANG WH, LIU SC, CHEN HL, *et al.* Dietary intake of 4-nonylphenol and bisphenol A in Taiwanese population: Integrated risk assessment based on probabilistic and sensitive approach [J]. Environmental Pollution, 2019, 244: 143-152.
- [33] 邓航, 朱礼, 张可欣, 等. QuEChERS 净化结合高效液相色谱串联质谱法快速测定果蔬中四唑虫酰胺残留[J]. 农药, 2024, 63(12): 904-910, 924.
DENG H, ZHU L, ZHANG KX, *et al.* Determination of tetranilprole residue in fruits and vegetables by QuEChERS purification combined with HPLC-MS/MS [J]. Agrochemicals, 2024, 63(12): 904-910, 924.
- [34] 李春霞, 邓春丽, 叶彩婷, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定袖花中 317 种农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(1): 22-27.
LI CX, DANG CL, YE CT, *et al.* Simultaneous determination of 317 kinds of pesticide residues in pomelo flowers by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChERS method [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(1): 22-27.
- [35] 江丽丽. QuEChERS 结合 LC-MS/MS 测定蜜柚中多种农药残留[J]. 福建分析测试, 2023, 32(6): 22-28.
JIANG LL. QuEChERS combined with LC-MS/MS to determine residues of various pesticides in honey pomelo [J]. Fujian Analysis & Testing, 2023, 32(6): 22-28.
- [36] 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]. *Journal of AOAC International*, 2018, 101(5): 1631–1638.
- [37] LIU J. Fe₃O₄ nanoparticles as matrix solid-phase dispersion extraction adsorbents for the analysis of thirty pesticides in vegetables by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography B*, 2021, 1165: 122532.
- [38] 严娅, 宋敏, 袁辉, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-质谱联用技术测定果蔬中 5 种农药残留的方法优化[J]. *食品安全导刊*, 2022(19): 144–147.
- YAN Y, SONG M, YUAN H, *et al.* Optimization of QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry for determination of 5 pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *China Food Safety Magazine*, 2022(19): 144–147.
- [39] 宋世文, 张玲, 王瑞, 等. 液相色谱-串联质谱测定果蔬中 111 种农药残留量[J]. *中南农业科技*, 2023, 44(5): 55–60.
- SONG SW, ZHANG L, WANG R, *et al.* Determination of 111 pesticide residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *South-Central Agricultural Science and Technology*, 2023, 44(5): 55–60.
- [40] SONG L. Rapid single-step cleanup method for analyzing 47 pesticide residues in pepper, chili peppers and its sauce product by high performance liquid and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2019, 279: 237–245.
- [41] 门雪, 吴兴强, 仝凯旋, 等. 改进的 QuEChERS 法结合液相色谱-高分辨质谱筛查热带水果中 33 种新烟碱类杀虫剂及杀菌剂[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(6): 820–826.
- MEN X, WU XQ, TONG KX, *et al.* Screening of 33 neonicotinoid insecticides and fungicides in tropical fruits by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry with a modified QuEChERS method [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2022, 41(6): 820–826.
- [42] 刘婷. QuEChERS 结合 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 高通量检测果蔬农药多残留研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2018.
- LIU T. The research on high-throughput detection of pesticide residues in fruits and vegetables by QuEChERS combined with GC-MS/MS and LC-MS/MS [D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2018.
- [43] 王秀丽, 张梅超, 倪瑞敏, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中 7 种新烟碱类农药[J]. *农药*, 2024, 63(4): 254–260.
- WANG XL, ZHANG MC, NI RM, *et al.* Simultaneous determination of 7 neonicotinoid pesticides in vegetables by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Agrochemicals*, 2024, 63(4): 254–260.
- [44] YU W. Identification of key factors affecting neonicotinoid residues in crops and risk of dietary exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2024, 345: 123489.
- [45] 黎承, 赖宣丞, 叶海涓, 等. 2022 年海南省市售蔬菜中烟碱类农药残留状况分析及膳食暴露评估[J]. *职业与健康*, 2023, 39(22): 3076–3080.
- LI C, LAI XC, YE HM, *et al.* Analysis of nicotinic pesticide residues in commercial vegetables in Hainan Province in 2022 and evaluation of dietary exposure [J]. *Occupation and Health*, 2023, 39(22): 3076–3080.
- [46] 梁秀美, 张维一, 张微, 等. QuEChERS-HPLC-MS/MS 法同时测定水果中 38 种农药的残留量[J]. *食品科学*, 2020, 41(8): 288–296.
- LIANG XM, ZHANG WY, ZHANG W, *et al.* Simultaneous determination of residues of 38 pesticides in fruits by QuEChERS combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Science*, 2020, 41(8): 288–296.
- [47] 胡宁恩, 李小东, 李瑞芳, 等. 2020–2023 年浙江省温州市市售果蔬中农药残留的膳食暴露风险评估[J]. *上海预防医学*, 2024, 1: 1–16.
- HU NEN, LI XD, LI RF, *et al.* Dietary exposure risk assessment of pesticide residues in commercially available fruits and vegetables in Wenzhou, Zhejiang Province from 2020 to 2023 [J]. *Shanghai Journal of Preventive Medicine*, 2024, 1: 1–16.
- [48] ZHANG W, LU Q, LI Y, *et al.* Occurrence and exposure assessment of chlorate and perchlorate in food and drinking water from Fujian, China [J]. *Food Control*, 2023, 153: 109903.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)