

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241120006

引用格式: 张丽, 马梓涵, 陆皓茜, 等. 梨中农药残留污染特点及其消解特性与检测技术[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(4): 166-177.

ZHANG L, MA ZH, LU HQ, et al. Contamination characteristics, dissipation pattern and detection technology of pesticide residues in *Pyrus* spp. [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(4): 166-177. (in Chinese with English abstract).

梨中农药残留污染特点及其消解特性与检测技术

张丽¹, 马梓涵², 陆皓茜³, 刘腾飞^{3,4*}, 施林林³, 杨代凤³, 董明辉³

(1. 苏州市职业大学食品安全与营养研究中心, 苏州 215104; 2. 江苏省震泽中学, 苏州 215200;
3. 江苏太湖地区农业科学研究所, 苏州 215106; 4. 南京农业大学食品科学技术学院, 南京 210095)

摘要: 梨以其独特的口感和风味深受人们的喜爱, 在全球范围内被广泛种植和消费。农药作为保障梨生产必需的投入品之一, 在病虫害防控方面发挥了积极作用, 但同时带来了农药残留污染问题, 成为影响梨品质安全的重要因素之一。本文介绍了我国梨生产上农药登记的现状, 分析了国内外梨农药残留污染的特点, 概述了近年来梨中农药残留消解研究情况, 综述了梨中农药残留主要的检测技术及其研究进展, 包括固相萃取、分散固相萃取、快速滤过型净化、阵列式薄膜固相微萃取等前处理方法, 以及三重四极杆质谱、四极杆-飞行时间质谱、表面增强拉曼光谱、免疫分析等检测技术。文章还指出了当前研究尚存的不足之处, 并提出了今后研究工作的建议, 旨在为开展梨中农药残留研究提供参考。

关键词: 梨; 农药残留; 污染特点; 消解特性; 检测技术

Contamination characteristics, dissipation pattern and detection technology of pesticide residues in *Pyrus* spp.

ZHANG Li¹, MA Zi-Han², LU Hao-Qian³, LIU Teng-Fei^{3,4*}, SHI Lin-Lin³,
YANG Dai-Feng³, DONG Ming-Hui³

(1. Center for Food Safety and Nutrition, Suzhou Vocational University, Suzhou 215104, China; 2. Jiangsu Zhenze High School, Suzhou 215200, China; 3. Jiangsu Taihu Area Institute of Agricultural Sciences, Suzhou 215106, China;
4. College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

ABSTRACT: *Pyrus* spp. are cherished by consumers for their unique taste and flavor, which has led to their widespread cultivation and consumption around the globe. Pesticides, an essential input for *Pyrus* spp. production, are vital in the prevention and control of pests and diseases; however, they also contribute to the issue of pesticide residues, which has emerged as a significant concern affecting the quality and safety of *Pyrus* spp. products. This paper briefly described the registered and commonly used pesticides in China's *Pyrus* spp. production, analyzed the contamination characteristics of pesticide residues in *Pyrus* spp. both domestically and internationally, discussed recent findings on the dissipation of pesticide residues in *Pyrus* spp., reviewed principal analysis techniques and

收稿日期: 2024-11-20

基金项目: 江苏高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师培养项目(2024); 江苏省职业院校学生创新创业培育计划项目(GX-2024-0660)

第一作者: 张丽(1986—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全与营养。E-mail: zhangli_szd@163.com

*通信作者: 刘腾飞(1985—), 男, 博士研究生, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: liutengfei@jaas.ac.cn

recent advancements for their determination, including sample preparations such as solid phase extraction, dispersive solid phase extraction, multi-plug filtration cleanup, and array-thin film micro-extraction, as well as analytical procedures like triple quadrupole mass spectrometry, quadrupole-time-of-flight mass spectrometry, surface-enhanced raman scattering, and immunoassay, and offered current shortcomings and future research recommendations in this field. This review aims to provide valuable references for ongoing studies on pesticide residues in *Pyrus* spp.

KEY WORDS: *Pyrus* spp.; pesticide residues; contamination characteristics; dissipation pattern; detection technology

0 引言

梨(*Pyrus* spp.)属于蔷薇科(Rosaceae)梨属(*Pyrus* L.)多年生木本植物,是全球广泛种植的仁果类水果之一。梨具有独特的口感和风味,富含维生素(如抗坏血酸)、矿物质(如钾、钙)和抗氧化成分(如酚类、黄酮类化合物)^[1-2],既可鲜食也可加工(如梨罐头、梨果汁),受到全球消费者的喜爱,2023年全球梨消费量超过了2500万t^[3]。我国是梨主要的起源地之一,梨种植历史悠久,种质资源丰富^[4]。近年来,我国梨产业规模稳步发展,种植面积和产量均居世界首位。根据联合国粮农组织统计数据,截止2022年底,我国梨种植面积约100.5万hm²,总产量1936.7万t,分别占世界总种植面积和总产量的70.9%和73.6%^[5]。我国也是世界梨出口和消费大国。根据2024年6月美国农业部统计数据,2023年我国梨出口量50万t,消费量1912万t,分别占世界梨出口总量和消费总量的27.7%和76.2%^[3]。梨产业已成为我国农业发展的重要组成部分,在助力脱贫攻坚、乡村振兴等方面做出了重要贡献。

梨在栽培过程中,病虫害侵袭对梨的生长、产量和品质影响较大。农药作为不可或缺的投入品,在梨病虫害防控上发挥了重要作用,与此同时其残留问题引起了人们高度关注。许多国家和地区通过农药登记管理、制定限量标准、监督检查等措施对梨中农药残留进行防控,有关梨中农药残留的污染调查、消解规律、检测技术等方面的研究也日益增多,但缺乏系统的归纳和总结。本文通过查阅文献资料,对近年来国内外相关研究进行综述,以期对梨高品质生产中农药的科学使用提供参考。

1 我国梨农药登记现状

梨树是一种多年生木本落叶植物,喜欢生长在温暖、湿润、光照充足的气候条件下,易于滋生病虫害。据统计,目前国内外已发现并报道的梨树虫害达62种、病害则有26种^[6],这些病虫害多发、突发,严重影响了梨产业发展。为了避免梨果减损,农药的使用必不可少。

农药登记是加强农药管理,确保农药使用规范化、科学化和安全化,保障农产品和生态环境安全的一项重要举措。根据中国农药信息网的检索数据,截至2024年10月

10日,我国登记在梨上且在有效期内的农药产品有803个,农药有效成分共109种(表1)。按照成分及来源,这些农药以化学类为主,占登记有效成分总数的86.2%,生物类及其他类相对较少;按照防治对象,以杀菌剂和杀虫剂使用居多,占登记有效成分总数的比例分别为53.2%和26.6%,除草剂及生长调节剂使用较少^[7]。近年来,由于害虫抗药性的不断增强,农药复配产品在梨生产上的应用日益增多,占登记产品总数的51.4%,为梨产业提质增效发挥了积极作用。然而,农药是一把“双刃剑”,它们是一类有毒甚至高毒物质,不科学使用严重影响梨的品质和梨园生态安全。因此,在梨生产中,应根据梨树病虫害季节性和世代重叠性发生规律,如梨木虱一年内可发生4-5代,其在梨树的落叶、树皮、杂草等处越冬,并在2-3月进入蛰盛期,6-7月对梨树的危害程度最深,而梨小食心虫一年内可发生4-5代,第1和2代幼虫主要危害树梢,第3和4代幼虫主要危害梨果,世代重叠现象明显^[8],实施科学精准用药,利用智能无人机等新兴施药方式进行精准控量、均匀施药,提高农药有效利用效率,并在梨园积极推行物理防治、生物防治、生态调控等非化学防控技术,从根本上减少用药甚至不用药,推动梨产业绿色健康发展。

2 梨中农药残留污染特点

梨中农药残留问题不容忽视,各国政府和科研工作者对梨中农药残留情况做了大量的调查研究,由于研究的侧重点不同,采取的调查范围、研究手段和视角各异,获得的农药残留结果也有所差异。根据近年来文献报道及市场监督监测结果,梨中农药残留污染现状呈现以下特点。

2.1 农药残留具有普遍性,以多种农药混合型污染为主

1999—2022年欧盟食品和饲料快速预警系统通报发现,梨是农药残留通报的15种主要果蔬品种之一,样品总的检出率为5.69%。在24年间,梨由农药残留引发的通报共123次,通报国家主要来自于土耳其(57次)和意大利(18次),通报的农药品种主要为双甲脒(55次)和矮壮素(5次)^[9]。2010—2020年巴西农产品农药残留监测结果显示,梨样品农药残留检出率高达97.1%,其中80%以上的样品含有2种及以上农药残留,残留农药主要为二硫代氨基甲

表 1 我国梨上登记农药有效成分情况
Table 1 Pesticide active ingredients registered in *Pyrus* spp. of China

农药类别	农药有效成分			登记农药有效成分数量/种
	化学类	生物类	其他类	
杀虫剂	高效氯氟氰菊酯、高效氯氟菊酯、氯氟菊酯、双甲脒、吡虫啉、溴氰菊酯、螺虫乙酯、噻虫胺、虫螨腈、马拉硫磷、阿维·高氯、阿维菌素·噻虫胺、氟啶·螺虫酯、阿维·吡虫啉、阿维·毒死蜱、吡虫·毒死蜱、阿维·双甲脒、敌畏·吡虫啉、阿维·噻虫胺、螺虫·呋虫胺、螺虫·噻虫啉、螺虫乙酯·噻虫胺、螺虫乙酯·依维菌素、阿维·矿物油、氯氟·毒死蜱、石硫·矿物油、阿维·氯氟、高氯·吡虫啉、氯氟·吡虫啉	阿维菌素、矿物油、苦参碱、苏云金杆菌、梨小性迷向素		34
杀菌剂	代森锌、苯菌灵、多菌灵、代森锰锌、氟硅唑、腈菌唑、噻唑唑、烯唑醇、戊唑醇、亚胺唑、苯醚甲环唑、甲基硫菌灵、丙森锌、噻菌铜、己唑醇、氟菌唑、克菌丹、啮菌酯、醚菌酯、百菌清、噻霉酮、多·福、二氯·锰锌、苯醚·甲硫、锰锌·烯唑醇、锰锌·腈菌唑、多·锰锌、烯唑·多菌灵、烯唑·甲硫灵、氟菌·醚菌酯、甲硫·氟硅唑、硅唑·多菌灵、腈菌·福美双、甲硫·福美双、苯甲·锰锌、锰锌·三唑酮、乙铝·锰锌、苯醚·噻霉酮、苯甲·二氯、苯甲·多菌灵、丙硫唑·春雷霉素、苯醚·咪鲜胺、春雷·啉啉铜、氟菌·戊唑醇、苯甲·氟酰胺、苯醚·戊唑醇、唑醚·戊唑醇、苯甲·吡唑酯、唑醚·氟硅唑、氟酰胺·苯甲唑、氟菌·多菌灵、甲硫·腈菌唑、春雷·噻唑唑、肟菌·戊唑醇、多抗·啉啉铜、醚菌·多菌灵、戊唑·醚菌酯、苯甲·啮菌酯	春雷霉素、中生菌素、多抗霉素、解淀粉芽孢杆菌 XI 96-3、氨基寡糖素	氢氧化铜、碱式硫酸铜	65
除草剂	草铵膦、莠去津、草甘膦铵盐、草甘膦异丙胺盐、西玛津			5
生长调节剂	1-甲基环丙烯、乙烯利	赤霉素、28-表高芸苔素内酯、赤霉素 A4+A7		5

酸盐类(26.1%)、三唑类(19.4%)、有机磷类(11.6%)、拟除虫菊酯类(10.5%)和 N-甲基氨基甲酸酯类(0.5%)^[10]。根据 2022 年美国农业部农药数据计划年度报告, 鲜梨样品的农药残留检出率高达 91.5%, 并且超过 84.7% 的样品检出 2 种及以上农药残留, 其中在一份梨样中同时检出了 18 种农药残留^[11]。在我国, 2014—2017 年 31 个省份(直辖市、自治区)市售果蔬农药残留调查结果显示, 有 15 个地区的梨样品检出了农药残留, 其中江西省检出率最高, 为 21.1%, 不同地区梨农药残留情况如图 1 所示^[12]。此外, 2020—2021 年四川省会理市种植基地果蔬农药残留检测结果显示, 梨样品的检出率为 28.6%, 残留农药主要为氯氟菊酯、吡虫啉和多菌灵^[13]。河北省梨农药残留抽检结果显示, 样品的检出率高达 96.7%, 检出农药主要为毒死蜱

(93.3%)和丙溴磷(16.7%)^[14]。2018—2021 年陕西省市售水果农药残留监测结果显示, 在被调查的 6 大类 15 种水果中, 梨是农药残留量较多的水果之一, 尤其是杀菌剂的检出率较高, 存在同时检出 3 种以上农药残留的情况^[15]。

同一地区梨中农药残留情况亦有较大差异。以我国山东省济南市为例, 在 100 批次被调查的梨样品中, 迟梦宇等^[16]研究显示, 样品的检出率为 31%, 残留农药主要为吡虫啉、啉虫脒、噻嗪酮、肟菌酯和乙氧氟草醚, 卢琦等^[17]研究显示, 样品的检出率为 18%, 残留农药主要为拟除虫菊酯类农药甲氧菊酯、联苯菊酯、氯氟菊酯和氟戊菊酯, 而张艳等^[18]研究显示, 样品的检出率仅为 1%, 残留农药为马拉硫磷。这些差异可能与不同研究采取的检测手段、关注的农药检测项目不同等有关。

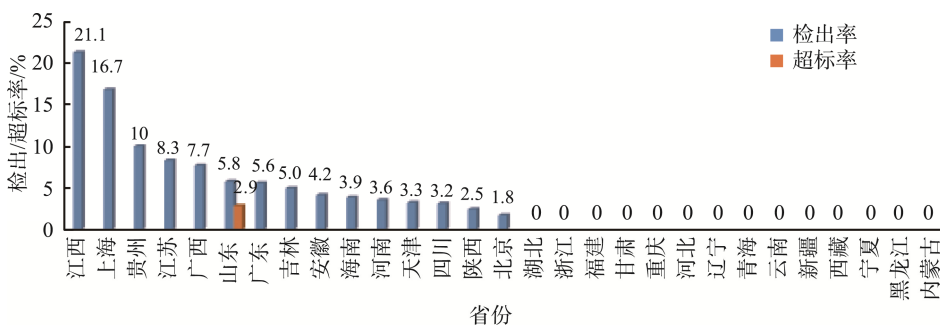


图 1 2014—2017 年中国 31 个地区市售梨中农药残留情况
Fig.1 Pesticide residues in the market-sold *Pyrus* spp. from 31 regions of China between 2014 and 2017

2.2 农药超标情形较多,但总体超标率较低

对 1995—2021 年间全球水果中农药残留研究数据进行系统综述和荟萃分析发现,在被调查的 27 种水果中,梨杀虫剂残留污染水平最高,平均残留量为 0.8 mg/kg^[19]。欧洲食品安全局农药残留监测结果显示,在 2019—2020 年间,欧盟对梨等水果进行抽检,梨样品的超标率为 2.3%^[20-21]。2021 年美国农业部农药数据计划年度报告显示,梨样品的超标率为 0.14%^[22]。根据 2014—2017 年中国 31 个省份(直辖市、自治区)市售果蔬中农药残留调查结果,在 1122 份梨样品中,样品的超标率为 0.27%,超标农药主要为氧乐果和甲拌磷,残留量最大值分别为 0.0461 mg/kg 和 0.0264 mg/kg^[12]。此外,2017—2019 年我国北京市大兴区主产水果农药残留检测结果显示,梨中氯唑磷残留量超标,样品的超标率为 0.67%^[23]。2020—2021 年我国浙江省特色水果农药残留研究结果显示,梨中咪鲜胺残留量超标,样品的超标率为 4.76%^[24]。2021 年重庆市市售梨中检出氯唑磷残留量超标,样品的超标率为 1.4%^[25]。2019—2023 年山东省农药使用安全风险监测结果显示,梨中检出多菌灵、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐残留量超标^[26]。2021—2022 年吉林省延边朝鲜族自治州种植基地梨中检出丙溴磷、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯残留量超标^[27]。河南省郑州市市售梨中溴氰菊酯和吡虫啉残留量超标,样品的超标率高达 20%^[28]。这些研究结果表明,国内外梨中农药残留超标情况较为普遍,但总体超标水平不高,然而人体若长期过量摄入,其健康暴露风险仍不容忽视。

2.3 残留农药种类多,未登记农药品种居多

根据 2021 年美国农业部农药数据计划年度报告,梨样品中共检出了 25 种残留农药,其中啞霉胺残留量超标^[22]。2021—2022 年中国各省(市、区)市场监督管理部门果蔬农药残留监测结果显示,我国梨中存在多种农药残留量超标,主要为氯氟氰菊酯/高效氯氟氰菊酯、多菌灵、吡虫啉、敌敌畏和氧乐果^[29]。根据 2020—2021 年中国浙江省特色水果农药残留研究结果,梨中共有 16 种农药检出残留,检出率较高的品种有吡唑醚菌酯(85.71%)、氯虫苯甲酰胺(71.43%)、多菌灵(42.86%)、灭幼脲(42.86%)、啶虫脒(33.33%)和氯氟氰菊酯(33.33%)^[24]。2014—2015 年我国山东省主产区苹果和梨农药残留风险监测结果显示,梨中共检出了 37 种农药残留,包括 21 种杀虫剂、13 种杀菌剂和

3 种杀螨剂,根据人群梨消费量以及各农药的毒性、毒效、使用频率与残留水平等因素,参考英国兽残委员会兽药残留风险排序体系,计算风险得分和排序,筛选出 8 种高风险农药品种,分别是氧乐果、克百威、水胺硫磷、苯醚甲环唑、毒死蜱、啞霉酯、灭多威和氟硅唑^[30]。2015 年我国河北省 9 个主产区抽取的 237 份梨样品检测发现,大部分地区的样品中检出了毒死蜱、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氟菊酯和吡戊菊酯^[31]。此外,我国甘肃省武威市种植基地黄冠梨样品中检出多种农药残留,包括克百威、毒死蜱、敌敌畏、氧乐果、对硫磷、苯醚甲环唑、三唑磷和氯唑磷,其中克百威检出率最高,为 67.0%,毒死蜱次之,检出率为 33.0%^[32]。

表 2 列举了我国近年来梨中检出和超标的部分农药品种。可以看出,我国梨产品中检出和超标农药大多数为未登记品种,表明在梨生产过程中存在超范围或违法使用农药的现象。按照我国市场监督管理规则,检出未登记农药等同于产品不合格,因此必须加强对此类农药的管控,将其列入例行监测计划,持续跟踪,以减少消费者的暴露风险。

3 梨中农药残留消解

农药残留消解研究通过田间植株施药后定期取样,对样品定量检测获得农药残留值,并运用数理统计方法建立数学模型,从而掌握农药残留的消解动态规律,这对于预测未来的农药残留量具有重要意义^[33]。农药在梨上的消解代谢过程复杂,受到多因素的综合影响,如农药性质、施药剂量、施药方法、环境条件、试验地域等。

施药剂量和施药方法影响农药在梨上的沉积量,进而影响农药残留的消解过程。例如, SCHUSTEROVA 等^[34]通过 2020—2022 年 3 年田间试验,研究了 17 种农药在梨上的消解行为,建立了 11 种农药的消解动态数学模型(R^2 值为 0.52~0.99)。由于各农药的性质、剂型、用量等不同,造成各农药在梨上的消解情况差异较大,半衰期(原始沉积量消解 50%所需的时间)从 3.3 d 到 54.1 d 不等,其中啞霉胺的消解速度最快,而啶虫脒的消解速度最慢。王吉腾等^[35]设置常规剂量稀释 2000 倍液(D1)、推荐剂量稀释 1000 倍液(D2)、加倍剂量稀释 500 倍液(D3) 3 个施药剂量,对梨树喷施 48%毒死蜱乳油并进行残留检测,结果显示施药

表 2 我国梨中检出和超标的部分农药品种^[12-14,16-18,24-27,29-32]

Table 2 Some pesticide varieties detected and exceeded in *Pyrus* spp. in China^[12-14,16-18,24-27,29-32]

登记品种	未登记品种	
	超范围使用	禁止使用
马拉硫磷、毒死蜱、氯氟菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、吡虫啉、多菌灵、咪鲜胺、苯醚甲环唑、氟硅唑	敌敌畏、三唑磷、氯唑磷、丙溴磷、甲氰菊酯、联苯菊酯、氯戊菊酯、吡唑醚菌酯、啶虫脒、啞霉酮、肟菌酯、乙氧氟	氧乐果、对硫磷、水胺硫磷、甲拌磷、克百威、灭多威
	草醚、氯虫苯甲酰胺、灭幼脲、啞霉酯	

剂量不同使得毒死蜱在梨上的原始沉积量不同,表现为高剂量施药大于低剂量施药,即 $D_3 > D_2 > D_1$ 。施药方法对毒死蜱原始沉积量也有较大的影响,由大到小表现为施药后套袋 > 裸果施药 > 套袋后施药,但其消解速度表现为裸果施药 > 套袋后施药 > 施药后套袋,这可能是由于毒死蜱为光敏性物质,试验期间强光、高温对其消解有很大的促进作用,致使其在梨上消解较快,而套袋屏蔽了环境中光、风对梨中毒死蜱消解的影响,降低了其消解速度。此外, WU 等^[36]采用根灌、直接喷药、套袋后喷药 3 种施药方式,对梨树施用 40% 乙酰甲胺磷乳油 1500 倍液并进行残留检测,结果显示直接喷药处理的梨中乙酰甲胺磷及其代谢物甲胺磷的残留量远高于根灌和套袋后喷药。在直接喷药的情况下,乙酰甲胺磷在梨中的消解半衰期为 8.5 d。施药 20 d 后,3 种施药方式下梨中 2 种农药的残留量均低于其限量值。农药在梨中的残留消解也受到试验地域的影响。例如,兰丰等^[37]于 2015 年、2016 年在山东、安徽及河北开展了噻虫胺在梨上的残留消解试验,2 年试验结果表明,噻虫胺在 3 地的残留消解速度不同,表现为山东 > 安徽 > 河北,平均半衰期分别为 13.5、14.1 和 15.6 d。KABIR 等^[38]在韩国 Naju 和 Gochang 两地开展了亚洲梨上腈吡蚜酯的残留消解试验,结果表明腈吡蚜酯在 Gochang 试验地梨上的消解速度明显快于 Naju 试验地,两地的半衰期相差了 4.6 d,其原因可能是 Gochang 试验地的温度、湿度较高以及与两地梨品种不同及其生长情况有关。

环境条件对梨中农药残留的消解也会产生影响。例如, FANG 等^[39]设置 25 °C 和 2 °C 两个温度环境,保存浸润了杀

菌剂咪鲜胺、吡唑醚菌酯和戊唑醇的砀山酥梨样本,研究不同温度条件对农药残留消解的影响,发现 2 °C 保存环境中梨果皮上 3 种农药的消解半衰期为 99.0~346.6 d,而 25 °C 保存条件下农药的消解半衰期为 8.8~13.9 d。在 3 种杀菌剂中,戊唑醇在梨果肉中的残留浓度最低(最大值为 0.226 mg/kg),但其消解半衰期最长(大于等于 231.0 d),因此戊唑醇是用于在 2 °C 条件下保存梨的最佳杀菌剂。此外, TANG 等^[40]研究发现,在 4 °C 和 25 °C 温度条件下,甲基硫菌灵、戊唑醇、吡唑醚菌酯和苯醚甲环唑 4 种杀菌剂在梨中的消解半衰期分别为 31.6~173.3 d 和 7.2~21.1 d,两者相差约 2.9~8.2 倍,表明这 4 种农药在低温条件下用作防腐剂时,更容易增加暴露风险,带来健康隐患。

表 3 汇总了不同农药在梨中残留消解的研究结果。可以看出,除了毒死蜱和多菌灵以外,大部分农药在梨生产上使用后,原始沉积量较低,半衰期不超过 24 d,属于易降解农药,消解行为符合一级动力学规律,通常采用一级动力学方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$ 来描述,式中 C_t 为 t 时刻梨中农药的质量浓度, C_0 为农药初始质量浓度, k 为农药消解速率常数, t 为施药后的天数。依据这些研究结果,在梨实际生产中,根据病虫害防治对象及发生规律,可选择在梨果中消解较慢的药剂早用,消解快的药剂晚用,这对于对获得低残留结果具有指导意义。值得注意的是,一些农药(主要包括吡唑醚菌酯、啉霉胺和啉虫脒)并尚未在梨树上获得登记使用,但在梨中已有检出或存在超标情况。鉴于此,基于农药残留消解试验结果,建议相关部门尽快对这些农药开展登记管理。

表 3 不同农药在梨中的残留消解规律
Table 3 Dissipation pattern of different pesticides in *Pyrus* spp.

供试药剂	施药剂量 (有效成分)	原始沉积量 (mg/kg)	消解动态		半衰期/d	备注	文献
			消解方程	相关系数			
45%毒死蜱乳油	600 mg/kg	2.692	$C_t = 1.5758e^{-0.166t}$	-0.98	4.2		
25 g/L 高效氯氟氰菊酯乳油	50 mg/kg	0.241	$C_t = 0.2619e^{-0.096t}$	-0.99	7.1	2019 年山东、安徽 和河北	[41]
10%吡虫啉可溶性粉剂	100 mg/kg	0.181	$C_t = 0.1558e^{-0.056t}$	-0.97	12.2		
50%多菌灵可湿性粉剂	2000 mg/kg	3.732	$C_t = 3.9849e^{-0.057t}$	-0.91	11.9		
480 g/L 毒死蜱乳油	450 mg/kg	4.68	$C_t = 4.1289e^{-0.154t}$	-0.98	4.4		
10%吡虫啉可溶性粉剂	30 mg/kg	0.12	$C_t = 0.1075e^{-0.056t}$	-0.96	12.2	2018 年	[42]
22.4%螺虫乙酯悬浮剂	90 mg/kg	0.044	$C_t = 0.0383e^{-0.052t}$	-0.98	13.1		
10%苯醚甲环唑水分散粒剂	75 mg/kg	0.082	$C_t = 0.0586e^{-0.066t}$	-0.97	10.3		
0.3%苦参碱乳油	0.27 g/m ²	0.6633	$C_t = 0.4352e^{-0.1418t}$	-0.9806	4.89	天津	[43]
		0.9140	$C_t = 0.4394e^{-0.1761t}$	-0.9608	3.94	安徽	
24%腈苯唑悬浮剂	144 mg/kg	0.6101	$C_t = 0.4889e^{-0.073t}$	-0.9711	9.5	2017 年河北	[44]
		0.6692	$C_t = 0.5421e^{-0.057t}$	-0.9905	12.2	2017 年辽宁	
2.5%氯氟氰菊酯水乳剂	18.75 g/hm ²	0.159	$C_t = 0.127e^{-0.03t}$	-0.9616	23.1	2016 年济南	[45]
		1.050	$C_t = 0.948e^{-0.09t}$	-0.9939	7.7	2016 年太原	
		0.424	$C_t = 0.278e^{-0.07t}$	-0.9478	9.9	2016 年杭州	

表 3(续)

供试药剂	施药剂量 (有效成分)	原始沉积量 (mg/kg)	消解动态		半衰期/d	备注	文献
			消解方程	相关系数			
15%亚胺唑可湿性粉剂	75 mg/L	0.23	$C_t=0.9461e^{-0.042t}$	-0.8859	16.5	2019 年云南	[46]
		0.15	$C_t=0.3097e^{-0.041t}$	-0.9385	16.9	2019 年天津	
1.8%阿维菌素水乳剂	48 mg/kg	—	$C_t=0.07808e^{-0.2343t}$	-0.9709	3.0	2010 年山东	[47]
		—	$C_t=0.02739e^{-0.4008t}$	-0.9613	1.7	2010 年安徽	
		—	$C_t=0.04896e^{-0.5378t}$	-0.8971	1.3	2010 年河北	
10%氟硅唑水乳剂	75 mg/kg	0.223	$C_t=0.1547e^{-0.079t}$	-0.9763	8.83		
40%腈菌唑悬浮剂	75 mg/kg	1.310	$C_t=0.4875e^{-0.048t}$	-0.9669	14.4	2019 年山东	[48]
250 g/L 戊唑醇水乳剂	187.5 mg/kg	0.581	$C_t=0.3720e^{-0.148t}$	-0.9517	4.70		
22.4%螺虫乙酯悬浮剂	112 mg/kg	0.086	$C_t=0.0825e^{-0.056t}$	—	12.4	河北	[49]
50%杀螟硫磷乳油	0.075 mL/m ²	1.59	$C_t=1.1704e^{-0.226t}$	-0.9936	3.07	2020 年浙江	[50]
250 g/L 吡唑醚菌酯悬浮剂	50 g/kg	0.466	$C_t=0.4053e^{-0.07t}$	-0.9855	9.9	2020 年山东、安徽 和甘肃	[51]
10%双三氟虫脲悬浮剂	5 mL/20 L	0.29	$C_t=0.3191e^{-0.068t}$	-0.9474	10.19	韩国罗州	[52]
25%乙基多杀菌素水分散剂	0.3 kg/hm ²	0.51	$C_t=0.51e^{-0.321t}$	-0.9913	2.17	塞尔维亚亚库拉	[53]

注: —表示无法获得。

4 梨中农药残留检测

4.1 样品前处理

样品前处理是对样品中农药残留进行提取、净化和浓缩等一系列精细操作的过程。农药种类繁多、性质多样, 在对不同梨样品进行提取时, 一般采用乙腈^[16,18,54-56]作为提取剂, 其优点是对大多数农药溶解性较好, 可获得较高的回收率, 并减少对基质成分的提取, 从而简化后续的净化过程。涡旋振荡法^[14,32,54-56]和超声法^[57-60]是用于提取梨中农药残留的常用方法, 与后者相比, 涡旋振荡设备简单, 更加低耗、快速与高效, 应用更广泛。有研究将该方法用于提取梨、苹果、黄瓜、番茄和白菜 5 种农产品中 15 种有机磷农药残留, 提取时间只需 10 min, 回收率均在 70%以上^[61]。对于梨中农药残留物的净化分析, 主要采用保留杂质模式的固相

吸附技术, 如分散固相萃取(dispersive-solid phase extraction, d-SPE)^[14,18,32,59]和固相萃取(solid phase extraction, SPE)^[58,62]。研究表明, 与 SPE 相比, d-SPE 对梨、桃、橙、西瓜、黄瓜、胡萝卜、油麦菜等果蔬基质中农药残留的净化效果更优异, 净化过程更灵活, 可针对不同果蔬的特性添加不同的净化吸附剂, 操作也更简单、快速^[63]。吸附剂性能是影响净化效果好坏的关键因素之一, 商品化的吸附剂或填料, 如 NH₂、十八碳烷基硅烷(octadecylsilane, C₁₈)、乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)和石墨化炭黑(graphitized carbon blacks, GCB), 因其效果好、价格低等优点而备受青睐^[54-56,59,64]。在检测工作中, 应综合考虑梨基质的类型、待测农药的性质以及分析检测的需求, 选择合适的吸附剂或其组合, 以保证目标物回收和净化的效果。表 4 列举了近年来梨中农药残留检测常用前处理方法的部分实例。

表 4 梨中农药残留前处理方法和检测方法实例

Tbale 4 Examples of pretreatment and detection methods for determining pesticide residues in *Pyrus* spp.

样品基质	分析物	前处理方法	分析方法	回收率 /%	RSDs /%	LOD 及 LOQ /(μg/kg)	文献
梨	34 种农药	10 mL 1%乙酸-乙腈为提取剂, 振荡提取, PSA d-SPE 净化	GC-MS/MS	83.3~109.4	1.3~10.8	LOQ: 5.0	[14]
梨	22 种农药	20 mL 乙腈为提取剂, 匀浆提取, 不净化	UPLC-MS/MS	71.4~106.7	0.7~9.9	LOD: 0.9~4.6 LOQ: 3.0~15.4	[16]
梨	21 种有机磷农药	20 mL 乙腈为提取剂, 匀浆提取, PSA d-SPE 净化	GC-MS	85.4~100.4	1.9~6.8	LOD: 0.2~2.6	[18]
黄冠梨	31 种农药	10 mL 0.1%乙酸-乙腈为提取剂, 振荡提取, PSA+C ₁₈ d-SPE 净化	HPLC-MS/MS	75.0~111.5	0.85~6.7	LOD: 0.25~25	[32]
苹果梨	19 种有机氯农药	50 mL 乙腈为提取剂, 超声提取, NH ₂ SPE 柱[甲醇-二氯甲烷 (1:19, V/V)洗脱]净化	GC-MS	86.1~108.9	4.0~9.5	LOD: 3.0~6.0 LOQ: 10.0~20.0	[58]

表 4(续)

样品基质	分析物	前处理方法	分析方法	回收率/%	RSDs/%	LOD 及 LOQ/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	文献
梨	腈菌唑、烯唑醇、氟环唑和甲氧滴滴涕	20 mL 乙腈为提取剂, 超声提取, PSA+GCB d-SPE 净化	GC-MS/MS	80~111	0.82~1.18	LOQ: 10.0	[59]
香梨和番茄	9 种农药	10 mL 乙腈为提取剂, 超声提取, 不净化	UPLC-MS/MS	61.7~116.5	0.7~18.9	LOD: 0.1~4.0 LOQ: 10	[60]
梨、葡萄和苹果	15 种农药及助剂	10 mL 乙腈为提取剂, 振荡提取, NH_2 SPE 柱[甲醇-二氯甲烷 (5:95, V/V)洗脱]净化	UPLC-MS/MS	80~112	5.5~16	LOQ: 5~10	[62]
梨等 6 种果蔬	噁唑酰草胺	10 mL 正己烷和 5 mL 乙腈-水 (5:5, V/V)为提取剂, 振荡提取, PSA+聚苯乙烯/二乙烯苯 d-SPE 净化	HPLC-MS/MS	63.9~113.7	1.0~22.2	LOD: 0.2~0.3 LOQ: 0.6~1.0	[64]
梨	多抗霉素 B 和啉啉铜	20 mL 1%乙酸-甲醇(95:5, V/V)为提取剂, 振荡提取, PSA d-SPE 净化	UPLC-MS/MS	78~99	≤ 5.2	LOQ: 5~10	[65]
香梨、葡萄、红枣和杏	99 种农药	10 mL 乙腈为提取剂, 超声提取, PSA+C ₁₈ d-SPE 净化	GC-MS/MS	70~120	0.3~20	LOQ: 10.0~25.0	[66]
南果梨	16 种农药	10 mL 乙腈为提取剂, 振荡提取, PSA d-SPE 净化	GC-MS/MS	78.5~98.6	3.8~11.4	LOD: 0.01~1.62 LOQ: 0.02~5.40	[67]

注: 气相色谱法-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS); 高效液相色谱法-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS); 超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS); 气相色谱法-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS); 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs); 检出限(limit of detection, LOD); 定量限(limit of quantification, LOQ)。

除了上述方法, 一些新型的前处理技术也得到了发展和应用, 如快速滤过型净化(multi-plug filtration cleanup, m-PFC)和阵列式薄膜固相微萃取(array-thin film micro-extraction, aTFME)。m-PFC 法以 PSA 和多壁碳纳米管为关键吸附材料, 通过将样品溶液移入 m-PFC 小柱上端, 推动注射杆使其经过小柱, 快速地消除色素等干扰成分, 用于梨等 12 种果蔬基质中 234 种农药残留净化取得了满意效果, 单个样品处理时间在 10 min 以内, 回收率均在 73.2% 以上^[68]。aTFME 法将聚丙烯腈-亲疏水平衡材料作为吸附剂固定在不锈钢片表面制备成 aTFME 薄膜, 直接置于梨样品溶液中吸附待测农药, 经乙腈-甲醇-水(17:2:1, V:V:V)解吸后用于检测, 13 种农药的回收率均在 70% 以上。该技术将样品提取、分离和净化集于一体, 操作简便, 可用于处理批量样品(大于等于 96 个), 并且薄膜经甲醇清洗干燥后可重复使用, 既环保又经济^[69]。此外, SHIRANI 等^[70]合成了一种高性能的磺化三聚氰胺改性的 NiFe_2O_4 纳米粒子, 将其用作磁分散微固相萃取吸附剂快速富集梨和苹果中的 15 种农药残留, 经磁铁分离、乙腈洗脱后用于检测, 回收率大于 92.5%, LOD 低至 $0.065 \mu\text{g}/\text{kg}$, 方法准确、灵敏。KEMMERICH 等^[71]提出了一种管装球基质固相分散技术(balls-in-tube matrix solid phase dispersion, BiT-MSPD)(图 2), 适用于梨、桃、苹果和李子 4 种水果基质中 133 种农药残留的萃取净化, 整个样品制备过程只需 25 min。相比于传统的 MSPD, 该技术操作更简便, 耗时更短, 使用的溶剂更少(2 mL), 回收结果也更好(回收率 $\geq 72\%$)。

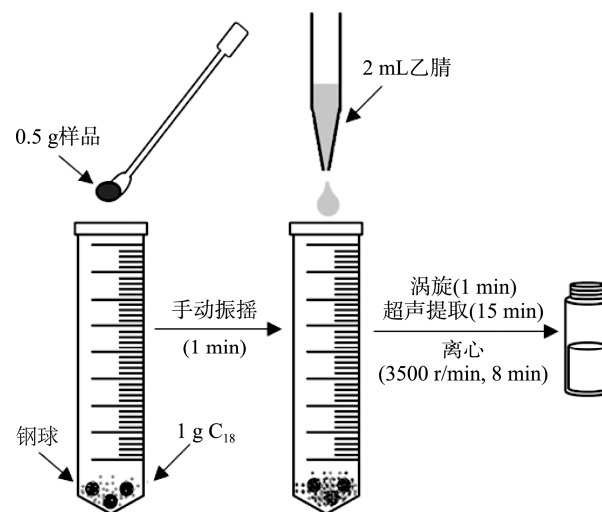


图 2 BiT-MSPD 方法示意图^[71]
Fig.2 Scheme of the BiT-MSPD procedure^[71]

4.2 检测分析方法

4.2.1 色谱与质谱方法

农药种类多, 结构多样, 其沸点、溶解性等理化特性也存在较大的差异, 对梨中农药残留进行检测时, 应基于待测农药的性质、检测需求和实验条件等多种因素, 选择适宜的检测方法。GC^[54,57]和 HPLC^[56]是早期用于梨中农药残留检测的常用方法之一, 它们具有仪器价格低、使用维护简单等优点, 但是对样品前处理要求高, 定性能力较弱,

易导致结果误判,近年来应用正逐渐减少。

随着分析仪器的的发展,三重四极杆质谱(triple quadrupole-mass spectrometry, QqQ-MS)与 GC、HPLC 或 UPLC 联用已成为梨中农药残留检测的主流技术(表 4),它们依靠农药的特征母-子离子信息,通过多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式,可实现对多类多种农药残留的同步定量分析。例如,杜利君等^[72]建立了用于检测 7 种农产品(梨、苹果、木耳、黄瓜、土豆、菠菜和西红柿)中 143 种农药及其代谢物的 GC-QqQ-MS 方法,在动态 MRM 模式下测定,所有农药均获得了较高的回收率(大于等于 84.1%)和精密度(RSDs \leq 10.4%), LOD 和 LOQ 分别为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,从提取到完成检测整个过程仅需 30 min,方法快速、可靠。KEMMERICH 等^[73]采用 UPLC-QqQ-MS 建立了一步同时检测梨中 170 种农药残留的方法,获得了满意的准确度(回收率 \geq 70%)和精密度(RSDs \leq 20%), LOQ 为 2.5~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,用于从阿根廷和智利进口到巴西的梨样品测定,在其中检出 21 种农药残留,含量在 3.3~1427 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。QqQ-MS 也是我国一些食品安全国家标准中推荐的检测技术,它们采用 GC 或 HPLC-QqQ-MS 技术,实现了梨等植物源性食品中 421 种农药及其代谢物的同步检测^[74],为梨质量安全监管提供了有力的技术保障。不过, QqQ-MS 存在分辨率不足的缺陷,它只适用于靶向检测,无法用于未知农药成分的筛查。

四极杆-飞行时间质谱(quadrupole-time-of-flight MS, QTOF-MS)具有高分辨率、高质量精度的特点,通过全扫描模式获得精确质量数信息和保留时间,可用于待测农药的靶向检测和未知农药成分的非靶向筛查。MUNARETTO 等^[75]采用 HPLC-QTOF-MS 技术,建立了筛查梨中 152 种农药和污染物的方法,其中 132 种目标物获得了较满意的准确度(回收率 \geq 66%)和精密度(RSDs \leq 20%), LOQ 为 10~40 $\mu\text{g}/\text{kg}$,用于巴西南大河州超市梨样品筛查,在其中检出多菌灵、噻苯唑、噻虫啉和甲基硫菌灵 4 种农药残留,含量在 <LOQ~158 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,该方法还被成功用于苹果和葡萄样品的测定。CHENG 等^[76]建立了同时筛查分析梨中 104 种农药及污染物的 GC-QTOF-MS 方法, LOD 低至 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$,对我国不同省市(山西、新疆、甘肃、河北、宁夏、四川、山东、北京和天津)梨样品进行筛查,检出百菌清、戊唑醇、氯氟氰菊酯和苯醚甲环唑 4 种农药残留。该方法用于苹果、番茄、黄瓜、卷心菜、韭菜和葡萄样品的测定,也取得了满意的结果。此外, GKOUNTOURAS 等^[77]采用高选择性的线性离子阱/静电场轨道阱质谱(linear trap quadrupole/Orbitrap MS, LTQ/Orbitrap-MS)技术,对梨等 82 种果蔬产品中 30 种农药进行靶向筛查,方法的 LOQ 为 1~20 $\mu\text{g}/\text{kg}$,用于希腊当地市场和超市梨样品检测,检出啞菌环胺、戊唑醇和腈菌唑 3 种农药残留,含量为 3.2~80.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。他们还运用该技术对 355 种农药化合物进行可疑筛查,共筛查

出 71 种可疑农药化合物。上述提及的高分辨质谱具有强大的分析能力,但是专业性非常强,设备价格昂贵,这在很大程度上限制了它们的推广应用。

4.2.2 其他检测方法

YU 等^[78]设计了一种基于金纳米粒子和微生物酯酶触发的荧光和比色双读数传感器,用于对梨和大白菜中 3 种有机磷农药敌敌畏、敌百虫和对氧磷的同步定量检测,方法灵敏、可靠,加标回收率在 80%以上, LOD[以 10%抑制浓度(10% inhibitory concentration, IC₁₀)表示]为 3.2~22.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$,为农产品中有机磷农药的检测提供了一种新方法。WANG 等^[79]将毒死蜱适配体组装到普鲁士蓝涂覆的金纳米粒子上作为报告探针,磁性纳米粒子结合的互补适配体为捕获探针,研发了一种超灵敏的表面增强拉曼光谱(surface-enhanced raman scattering, SERS)的适配体传感器,用于梨中毒死蜱的检测, LOD 可达 0.066 $\mu\text{g}/\text{L}$,加标回收率在 85.4%~91.7%之间,与 HPLC-QqQ-MS 检测结果基本一致。该方法还被成功用于黄瓜及河水样品的检测,为农产品和环境中毒死蜱的检测提供了一种新手段。此外,有研究将 SERS 技术用于梨中敌敌畏的检测,也取得了较满意的结果,方法的回收率大于 80%, LOD 为 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[80]。

张咏仪等^[81]以生物素化纳米抗体为识别元件,借助多聚辣根过氧化物酶标记的链霉亲和素信号放大作用,建立了百草枯的生物素-链霉亲和素酶联免疫分析方法,实现了百草枯的超灵敏检测, LOD 可达 0.58 pg/mL 。与传统的间接竞争酶联免疫分析方法(indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay, ic-ELISA)相比,该方法灵敏度提高了 85 倍,抗体消耗量降低至 1/8,用于雪梨和大白菜中百草枯检测,加标回收率为 94.5%~116%,可作为仪器方法的补充,用于果蔬中百草枯的痕量筛查。JIANG 等^[82]以 2-(二乙氧基磷酸)乙酸为模板分子, Fe₃O₄@SiO₂ 为载体,制备了超顺磁性核壳类分子印迹聚合物,将其作为仿生抗体,以水溶性 CdSe/ZnS 量子点为标记物,建立了同时测定敌百虫、毒死蜱和甲基对硫磷 3 种有机磷农药的仿生荧光免疫分析方法,方法的 LOD(以 15%抑制浓度表示)为 0.21~0.44 $\mu\text{g}/\text{L}$,加标回收率在 73.1%~119.3%之间,用于梨、香蕉、胡萝卜和猕猴桃样品检测,测得结果与 GC 相比无显著性差异,但检测限低于 GC 方法。于祥东等^[83]利用能特异性识别吡虫啉的单克隆抗体,建立了吡虫啉 ic-ELISA。方法的 LOD (IC₁₀)可达 0.06 $\mu\text{g}/\text{L}$,对吡虫啉结构类似物的交叉反应率低于 8.48%,用于梨、大米和卷心菜加标样品检测,回收率为 83.6%~112.7%,与商品化试剂盒检测结果有良好的相关性($R^2=0.9531$),这说明 ic-ELISA 法具有高灵敏性、特异性和准确性,为梨农药残留监测提供了一种可行方法。此外, YUE 等^[84]还建立了甲基对硫磷和三唑磷的 ic-ELISA 检测方法,成功用于梨、苹果、黄瓜和莴苣等果蔬产品检测。

5 结束语

梨是一种世界性水果,其品质安全受到消费者高度重视。随着消费水平的不断升级,消费者对优质梨的需求日益增加。农药是梨生产上必需的投入品之一,对保障梨的健康生产起到了重要作用,但同时也带来了农药残留污染问题,影响梨的品质安全,是决定梨品质“好不好”的重要因素之一。从本文综述结果来看,梨中农药残留污染具有普遍性,在许多国家和地区发现了农药残留污染和超标的情况存在,且残留农药种类较多,并以未登记农药品种居多,必须加强产前、产中、产后全链条管控。农药在梨上使用后,其含量会自然消解而减少,不同农药受其理化性质、施药剂量、施药方法、使用地域、环境条件等因素影响,在梨中的消解速度和半衰期不一。在梨生产上,应结合病虫害防治对象和发生规律,选择消解较慢的药剂早用,消解快的药剂晚用,以减少其在梨上的残留量。梨中农药残留污染、消解等方面的研究离不开检测技术的支撑。就样品前处理而言,传统的涡旋振荡、超声提取技术以及 SPE 和 d-SPE 净化方法在应用中占有绝对优势,一些新型的前处理技术(如 m-PFC)正逐渐被应用。在检测分析方面, QqQ-MS 是当前主要使用的检测技术,而高分辨质谱技术如 QTOF-MS 和 Orbitrap-MS,在快速筛查中备受青睐,但由于其专业性强、价格昂贵等因素,推广应用受到了限制。此外, SERS、免疫分析等快检技术也得到了发展,不过在检测农药的种类、数量等方面存在局限,远不如色谱与质谱技术有优势,而且很多技术仍局限于实验室研究,无法真正推广到一线使用。

针对当前的研究现状,提出以下几点建议:第一,针对梨病虫害发生特点研制高效低风险农药,以最小用量实现最大防效,最大程度地减少农药残留污染;第二,探明不同农药在梨中的消解机制,为梨中农药残留消除技术和产品开发提供理论支持;第三,加强对梨产品的监督抽检和风险监测,掌握梨中农药、特别是高风险农药的残留状况,开展农药残留混合污染风险评估研究,为降低人体暴露风险提供支撑;第四,研制将分离、净化、浓缩集于一体的高效、低成本、智能化的通用前处理技术和设备,发展国产化的高端分析仪器,实现国产替代,降低使用成本,推动现有检测技术的标准化和推广应用。

参考文献

- [1] REILAND H, SLAVIN J. Systematic review of pears and health [J]. *Nutrition Today*, 2015, 50(6): 301–305.
- [2] HONG SY, LANSKY E, KANG SS, *et al.* A review of pears (*Pyrus* spp.), ancient functional food for modern times [J]. *BMC Complementary Medicine and Therapies*, 2021, 21: 219.
- [3] USDA Foreign Agricultural Service. Fresh apples, grapes, and pears: World markets and trade [EB/OL]. (2023-12-12) [2024-08-01]. <https://fas.usda.gov/data/fresh-apples-grapes-and-pears-world-markets-and-trade-12122023>
- [4] 王文辉, 王国平, 田路明, 等. 新中国果树科学研究 70 年—梨[J]. *果树学报*, 2019, 36(10): 1273–1283.
WANG WH, WANG GP, TIAN LM, *et al.* Fruit scientific research in New China in the past 70 years: Pear [J]. *Journal of Fruit Science*, 2019, 36(10): 1273–1283.
- [5] Food and Agriculture Organization of the United Nations Database. Crops and livestock products [DB/OL]. [2024-7-20]. <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>
- [6] 王雪纯, 杨梦妮, 黄德帅. 梨树病虫害研究进展[J]. *南方农业*, 2022, 16(15): 110–114.
WANG XC, YANG MN, HUANG DS, *et al.* Research progress on pear diseases and insect pests [J]. *South China Agriculture*, 2022, 16(15): 110–114.
- [7] 中国农药信息网. 农药登记数据 [DB/OL]. [2024-8-10]. <http://www.icama.org.cn/zwb/dataCenter>
China Pesticide Information Network. Pesticide registration data [DB/OL]. [2024-8-10]. <http://www.icama.org.cn/zwb/dataCenter>
- [8] 陈剑. 梨树常见病虫发生规律和防治技术[J]. *农业灾害研究*, 2021, 11(1): 5–6.
CHEN J. Occurrence rules and control techniques of common pests in pear trees [J]. *Journal of Agricultural Catastrophology*, 2021, 11(1): 5–6.
- [9] EISSA F, ZIDAN NEH, SEBAEI AS, *et al.* Pesticide residues in fruits and vegetables: Analysis and risk assessment of EU RASFF notifications between 1999 and 2022 [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024, 134: 106556.
- [10] JARDIM ANO, CALDAS ED. Pesticide residues in food of plant origin commercialized in Brazil from 2010 to 2020—An update from the two national monitoring programs [J]. *Food Control*, 2024, 165: 110674.
- [11] USDA Agricultural Marketing Service. Pesticide data program annual summary, Calendar Year 2022 [EB/OL]. (2024-01-30) [2024-08-05]. <https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/2022PDPSummary.pdf>
- [12] LI H, CHANG QY, BAI RB, *et al.* Simultaneous determination and risk assessment of highly toxic pesticides in the market-sold vegetables and fruits in China: A 4-year investigational study [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 221: 112428.
- [13] 陈明华, 曾艳, 欧阳卫民. 会理地区种植基地果蔬中农药残留现状与分析[J]. *分析测试技术与仪器*, 2023, 29(1): 117–124.
CHEN MH, ZENG Y, OUYANG WM. Current status and analysis of pesticide residues in fruits and vegetables grown in huili region plant bases [J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2023, 29(1): 117–124.
- [14] 钱训, 杨茜茹, 郑振山, 等. 气相色谱-串联质谱法同时检测梨中 34 种农药残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(17): 4555–4563.
QIAN X, YANG QR, ZHENG ZS, *et al.* Simultaneous determination of 34 kinds of pesticide residues in pears by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2018, 9(17): 4555–4563.
- [15] 赵莹, 王玮, 尹丹阳, 等. 2018—2021 年陕西省市售水果中农药残留状况调查及膳食摄入风险评估[J]. *中国食品卫生杂志*, 2023, 35(12): 1749–1756.
ZHAO Y, WANG W, YIN DY, *et al.* Investigation of pesticide residues in commercialized fruits and risk assessment of dietary intake in Shaanxi Province from 2018 to 2021 [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2023, 35(12): 1749–1756.
- [16] 迟梦宇, 陈子雷, 郭长英, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定梨中 22 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(7):

- 1976–1981.
CHI MY, CHEN ZL, GUO CY, *et al.* Simultaneous determination of 22 kinds of pesticide residues in pear by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(7): 1976–1981.
- [17] 卢琦, 李慧冬, 丁蕊艳, 等. 基于 QuEChERS 法前处理的 GC-MS 检测梨中 7 种菊酯类农药残留[J]. *农药*, 2019, 58(5): 356–358.
LU Q, LI HD, DING RY, *et al.* Determination of seven pyrethroid pesticide residues in pear by GC-MS with QuEChERS [J]. *Agrochemicals*, 2019, 58(5): 356–358.
- [18] 张艳, 李慧冬, 丁蕊艳, 等. QuEChERS-GC-MS 同时测定梨中 21 种有机磷农药残留[J]. *食品工业*, 2019, 40(11): 323–327.
ZHANG Y, LI HD, DING RY, *et al.* Simultaneous determination of 21 organophosphorus pesticide residues in pears by QuEChERS-GC-MS [J]. *The Food Industry*, 2019, 40(11): 323–327.
- [19] AHMADI S, KHAZAEI S, MEHRI F. Determination of pesticide residues in fruits: A systematic review and meta-analyses [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024, 128: 106012.
- [20] LUIS CC, PAULA MP. The 2019 European Union report on pesticide residues in food [J]. *EFSA Journal*, 2021, 19(4): 6491.
- [21] LUIS CC, PAULA MP. The 2020 European Union report on pesticide residues in food [J]. *EFSA Journal*, 2022, 20(3): 7215.
- [22] USDA Agricultural Marketing Service. Pesticide data program annual summary, Calendar Year 2021 [EB/OL]. (2022-12-23) [2024-08-05]. <https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/2021PDPAnnualSummary.pdf>
- [23] 高艳青, 李倩, 房宁. 2017—2019 年北京市大兴区主产水果中 39 种农药残留量监测结果分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(2): 827–831.
GAO YQ, LI Q, FANG N. Analysis of the monitoring results of 39 pesticide residues in the main fruits of Daxing district, Beijing from 2017 to 2019 [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(2): 827–831.
- [24] LIU YH, BEI K, ZHENG WR, *et al.* Pesticide residues risk assessment and quality evaluation of four characteristic fruits in Zhejiang Province, China [J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2023, 11: 1124094.
- [25] 秦德萍, 闫峰, 杨乾展, 等. 2021 年重庆市售水果中 208 种农药残留污染现状调查[J]. *环境化学*, 2022, 41(6): 2146–2148.
QIN DP, YAN F, YANG QZ, *et al.* Investigation of 208 pesticide residues in fruits in Chongqing in 2021 [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(6): 2146–2148.
- [26] 王姝雯, 王克新, 周洪霞, 等. 山东省农药使用安全风险监测调查与分析[J]. *中国植保导刊*, 2024, 44(5): 92–96.
WANG SW, WANG KX, ZHOU HX, *et al.* Investigation and analysis of pesticides use risk and safety in Shandong Province [J]. *China Plant Protection*, 2024, 44(5): 92–96.
- [27] 杨元超, 热布杰桑布, 何森, 等. 延边州种植业农产品中农药残留监测结果分析—以 2021—2022 年为例[J]. *农业与技术*, 2023, 43(19): 48–52.
YANG YC, REBUJI SB, HE M, *et al.* Analysis of the monitoring results of pesticide residues in agricultural products of Yanbian prefecture, Jilin Province from 2021 to 2022 [J]. *Agriculture and Technology*, 2023, 43(19): 48–52.
- [28] 张洁, 马青青, 王谢, 等. 郑州市常见水果蔬菜农药残留状况调查[J]. *河南预防医学杂志*, 2021, 32(8): 610–611.
ZHANG J, MA QQ, WANG X, *et al.* Investigation on pesticides residues in common fruits and vegetables in Zhengzhou City [J]. *Henan Journal of Preventive Medicine*, 2021, 32(8): 610–611.
- [29] 曾静, 乔雄梧. 我国近年蔬菜水果中农药残留超标状况浅析[J]. *农药学报*, 2023, 25(6): 1206–1221.
ZENG J, QIAO XW. A brief analysis of pesticide residues exceeding maximum residue limits in vegetables and fruits in China [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2023, 25(6): 1206–1221.
- [30] 兰丰, 王志新, 鹿泽启, 等. 山东主产区苹果和梨中农药残留风险因子排序[J]. *植物保护*, 2017, 43(3): 181–186.
LAN F, WANG ZX, LU ZQ, *et al.* Risk ranking of pesticide residues in apples and pears in Shandong Province [J]. *Plant Protection*, 2017, 43(3): 181–186.
- [31] 宋伟, 邹金龙, 范乐乐. 河北省不同地区苹果、梨的农药残留检测及分析[J]. *安徽农学通报*, 2018, 24(17): 86–88.
SONG W, ZHOU JL, FAN LL. In different areas in Hebei Province pesticide residue detection and analysis of apple, pear [J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2018, 24(17): 86–88.
- [32] 段爱莉, 郭凤春, 张娜杰. 采用 HPLC-MS/MS 法测定黄冠梨中 31 种农药残留的研究[J]. *食品安全导刊*, 2022(17): 95–100.
DUAN AIL, GUO FC, ZHANG NJ. Determination of 31 pesticide residues in Huangguan pear by HPLC-MS/MS [J]. *China Food Safety Magazine*, 2022(17): 95–100.
- [33] 王增磊, 宋健, 赵俊芳, 等. 果树农药残留消解特性与数学模型研究进展[J]. *江苏农业科学*, 2023, 51(2): 28–35.
WANG ZL, SONG J, ZHAO JF, *et al.* Research progress on the degradation characteristics and mathematical models of pesticide residues in fruit trees [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2023, 51(2): 28–35.
- [34] SCHUSTEROVA D, HORSKA T, SKALSKY M, *et al.* Three-year monitoring study of pesticide dissipation in pears [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024, 126: 105863.
- [35] 王吉腾, 房英杰, 颜显辉, 等. 黄金梨果实膨大期应用毒死蜱的残留研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(3): 552–557.
WANG JT, FANG YJ, YAN XH, *et al.* Residual dynamics of chlorpyrifos during the fruit inflating stage of *Whangkeumbae* pear [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2018, 9(3): 552–557.
- [36] WU XW, XUE JY, PAN DD, *et al.* Dissipation and residue of acephate and its metabolite metamidophos in peach and pear under field conditions [J]. *International Journal of Environmental Research*, 2017, 11: 133–139.
- [37] 兰丰, 柳璇, 李晓亮, 等. 噻虫胺在梨中的残留及消解动态[J]. *农药学报*, 2018, 20(6): 814–818.
LAN F, LIU X, LI XL, *et al.* Residues and dissipation of clothianidin in pears [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2018, 20(6): 814–818.
- [38] KABIR MH, EL-ATY AMA, KIM SW, *et al.* Decline pattern and risk assessment of cyenopyrafen in different varieties of Asian pear using liquid chromatography and tandem mass spectrometry [J]. *Food Science and Biotechnology*, 2017, 26(2): 537–543.
- [39] FANG QK, WU RF, HU GX, *et al.* Dissipation behavior, residue distribution and risk assessment of three fungicides in pears [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(4): 1757–1763.
- [40] TANG YF, HU KK, LI XM, *et al.* Dissipation dynamics and dietary risk assessment of four fungicides as preservatives in pear [J]. *Agriculture*, 2022, 12(5): 630.
- [41] 毛江胜, 陈子雷, 李慧冬, 等. 4 种农药在梨中的残留及消解动态[J]. *农药*, 2021, 60(9): 668–673.
MAO JS, CHEN ZL, LI HD, *et al.* Residues and dissipation dynamics of 4 pesticides in pear [J]. *Agrochemicals*, 2021, 60(9): 668–673.
- [42] 毛江胜, 陈子雷, 李慧冬, 等. 毒死蜱、吡虫啉、螺虫乙酯及其代谢物和苯醚甲环唑在梨中的残留消解动态[J]. *农药学报*, 2019, 21(3): 395–400.

- MAO JS, CHEN ZL, LI HD, *et al.* Residues and dissipation dynamics of chlorpyrifos, imidacloprid, spirotetramat and its metabolites, difenoconazole in pear [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2019, 21(3): 395–400.
- [43] 卢莉娜, 沈燕, 高美静, 等. 苦参碱在梨和土壤中的残留及消解动态[J]. 浙江农业科学, 2024, 65(9): 2184–2189.
- LU LN, SHEN Y, GAO MJ, *et al.* Residue and dissipation of matrine in pear and soil [J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2024, 65(9): 2184–2189.
- [44] 李志霞, 闫震, 聂继云, 等. 梨中腈苯唑残留消解动态及其急性膳食摄入风险研究[J]. 农产品质量与安全, 2018(2): 26–30.
- LI ZX, YAN Z, NIE JY, *et al.* Study on dissipation dynamics of fenbuconazole in pear and acute risk assessment of dietary intake [J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2018(2): 26–30.
- [45] 杜红霞, 李慧冬, 官帅, 等. 氯氟氰菊酯在梨和土壤中的残留和降解行为研究[J]. 山东农业科学, 2018, 50(12): 119–122.
- DU HX, LI HD, GUAN S, *et al.* Study on residue and degradation of cyhalothrin in pear and soil [J]. Shandong Agricultural Sciences, 2018, 50(12): 119–122.
- [46] 唐树怀, 黄丽, 代雪芳, 等. 亚胺唑在梨上的残留行为及膳食风险评估[J]. 农药, 2021, 60(3): 196–200.
- TANG SH, HUANG L, DAI XF, *et al.* Residual behavior and dietary risk assessment of imibenconazole in pears [J]. Agrochemicals, 2021, 60(3): 196–200.
- [47] 范文静, 张文君, 李慧冬, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法分析梨和土壤中阿维菌素的降解动力学及残留量[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(4): 198–201, 204.
- FAN WJ, ZHANG WJ, LI HD, *et al.* Study on degradation kinetics and residues of abamectin in pear and soil by UPLC-MS/MS [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2019, 47(4): 198–201, 204.
- [48] 高美静, 沈燕, 卢莉娜, 等. 3 种杀菌剂在梨和土壤中的残留及消解特征[J]. 中国农学通报, 2023, 39(7): 116–121.
- GAO MJ, SHEN Y, LU LN, *et al.* Residues and dissipation characteristics of three fungicides in pear and soil [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2023, 39(7): 116–121.
- [49] 钱训, 郑振山, 陈勇达, 等. 螺虫乙酯及其代谢物在梨和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2019, 21(3): 338–344.
- QIAN X, ZHENG ZS, CHEN YD, *et al.* Residues and dissipation dynamics of spirotetramat and its metabolites in pear and soil [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2019, 21(3): 338–344.
- [50] 刘玉红, 徐明飞, 滕明益, 等. 蜜梨杀螟硫磷的残留降解与安全用药建议[J]. 浙江农业科学, 2022, 63(7): 1422–1424.
- LIU YH, XU MF, TENG MY, *et al.* Residue dissipation and safe medication recommendations of imidacloprid in honey pear [J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2022, 63(7): 1422–1424.
- [51] 朱明全, 毛江胜, 陈子雷, 等. 吡啶醚菌酯在梨中的残留动态分析[J]. 安徽农业科学, 2023, 51(21): 190–193.
- ZHU MQ, MAO JS, CHEN ZL, *et al.* Residue and dissipation dynamics of pyraclostrobin in pear [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2023, 51(21): 190–193.
- [52] TRUONG LTB, KIM SW, EL-ATY AMA, *et al.* Various extraction methods for detection of bistrifluron residues in Asian pear using high-performance liquid chromatography: application to dissipation patterns under open-field conditions [J]. Biomedical Chromatography, 2016, 30(10): 1535–1540.
- [53] ŠUNJKA DB, LAZIĆ S, SLAVICA V, *et al.* Residue and dissipation dynamic of spinetoram insecticide in pear fruits [J]. Plant Protection Science, 2021, 57(4): 326–332.
- [54] TANKIEWICZ M. Determination of selected priority pesticides in high water fruits and vegetables by modified QuEChERS and GC-ECD with GC-MS/MS confirmation [J]. Molecules, 2019, 24: 417.
- [55] ZHOU QZ, LIU ZQ, LIU FM, *et al.* Determination of desmedipham residue in 21 foods by HPLC-MS/MS combined with a modified QuEChERS and mixed-mode SPE clean-up method [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 102: 104004.
- [56] 李妍, 杨琳, 田从良, 等. QuEChERS-高效液相色谱法同时检测蔬果中吡虫啉和多菌灵[J]. 食品工业, 2024, 45(7): 255–258.
- LI Y, YANG L, TIAN CL, *et al.* Simultaneous determination of imidacloprid and carbendazim in fruits and vegetables by QuEChERS-high performance liquid chromatography [J]. The Food Industry, 2024, 45(7): 255–258.
- [57] 陈克云, 王艳丽, 沈祥震, 等. 三甲基硅重氮甲烷衍生化-气相色谱法测定水果蔬菜中乙烯利的残留[J]. 农药学报, 2018, 20(4): 495–499.
- CHEN KY, WANG YL, SHEN XZ, *et al.* Determination of ethephon residue in fruits and vegetables by gas chromatography after derivatization with (trimethylsilyl) diazomethane [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2018, 20(4): 495–499.
- [58] 姚蕴恒, 白龙律, 武伦鹏, 等. SPE-GC/MS 测定苹果梨中 19 种有机氯农药残留[J]. 食品与机械, 2019, 35(12): 87–95.
- YAO YH, BAI LL, WU LP, *et al.* Determination of 19 kinds of organochlorine pesticide residues in apple-pear by using gas chromatography-mass spectrometry coupled with solid-phase extraction [J]. Food & Machinery, 2019, 35(12): 87–95.
- [59] 王翻红, 郝娟, 陈沫, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法测定梨中 4 种农药的残留量[J]. 食品安全导刊, 2024(8): 90–93.
- WANG FH, HAO J, CHEN M, *et al.* Determination of 4 pesticide residues in pear by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry method [J]. China Food Safety Magazine, 2024(8): 90–93.
- [60] 张海燕. 超高效液相色谱-串联质谱法测定番茄和香梨中 9 种农药残留量[J]. 农药, 2018, 57(3): 192–195.
- ZHANG HY. Determination of nine pesticide residues in tomatoes and pears by UPLC-MS/MS [J]. Agrochemicals, 2018, 57(3): 192–195.
- [61] CHENG ZP, DONG FS, XU J, *et al.* Simultaneous determination of organophosphorus pesticides in fruits and vegetables using atmospheric pressure gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2017, 231: 365–373.
- [62] 兰丰, 李晓亮, 段小娜, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定美国进口水果中 15 种高风险农药及助剂残留[J]. 农药学报, 2019, 21(4): 475–482.
- LAN F, LI XL, DUAN XN, *et al.* Determination of 15 high-risk pesticide and adjuvant residues in fruits from USA by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2019, 21(4): 475–482.
- [63] 刘晓斌. QuEChERS 与 SPE 前处理方法结合 GC-MS/MS 同时测定 8 种果蔬中 21 种农药残留的对比研究[J]. 粮食与油脂, 2024, 37(7): 128–132.
- LIU XB. Comparative study on the simultaneous determination of 21 pesticide residues in 8 fruits and vegetables by QuEChERS and SPE pre-treatment combined with GC-MS/MS [J]. Cereals & Oils, 2024, 37(7): 128–132.
- [64] 雷红琴, 粟有志, 阿斯喀·夏热甫汉, 等. 双重液液萃取 QuEChERS-HPLC/MS/MS 法测定果蔬及粮食中噁唑啉草胺残留[J].

- 分析仪器, 2024(3): 31–36.
- LEI HQ, SU YZ, ASIKA XRFH, *et al.* Determination of metamifop residues in fruits, vegetables and grains by dual-liquid extraction QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical Instrumentation*, 2024(3): 31–36.
- [65] 胡晨雷, 王全胜, 张亮, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定梨中多抗·啉铜多残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(2): 660–666.
- HU CL, WANG QS, ZHANG L, *et al.* Determination of polyoxin B and oxine-copper in pear by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(2): 660–666.
- [66] 张海燕, 李艳美, 华鹏. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定 4 种果品中 99 种农药残留[J]. *农药学报*, 2023, 25(1): 193–209.
- ZHANG HY, LI YM, HUA P. Determination of 99 pesticide residues in four fruit products by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2023, 25(1): 193–209.
- [67] 张煜卓, 于湛, 李硕, 等. 应用 QuEChERS 技术与气相色谱-串联质谱法同时检测南果梨中 16 种农药残留[J]. *现代预防医学*, 2019, 46(2): 327–331.
- ZHANG YZ, YU Z, LI S, *et al.* Simultaneous determination of 16 pesticide residues in Nanguo pear by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2019, 46(2): 327–331.
- [68] 孟志娟, 黄云霞, 邸鹏月, 等. 快速滤过型净化法结合气相色谱-四极杆-飞行时间质谱同时筛查果蔬中 234 种农药残留[J]. *食品科学*, 2020, 41(16): 272–285.
- MENG ZJ, HUANG YX, DI PY, *et al.* Rapid Screening of 234 pesticide residues in vegetables and fruits by multi-plug filtration cleanup method combined with gas chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry [J]. *Food Science*, 2020, 41(16): 272–285.
- [69] 张帆, 王静, 颜朦朦, 等. 阵列式薄膜固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱法测定农产品中 13 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(16): 5401–5409.
- ZHANG F, WANG J, YAN MM, *et al.* Determination of 13 kinds of pesticide residues in agricultural products by array-thin film micro-extraction coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(16): 5401–5409.
- [70] SHIRANI M, ANSARI F, SHABANIAN M, *et al.* NiFe₂O₄ nanoparticles grafted sulfonated melamine for rapid magnetic dispersive μ -solid phase extraction of pesticides in apple and pear samples: Greenness evaluation [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 205: 111254.
- [71] KEMMERICH M, DEMARCO M, BERNARDI G, *et al.* Balls-in-tube matrix solid phase dispersion (BiT-MSPD): An innovative and simplified technique for multiresidue determination of pesticides in fruit samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1612: 460640.
- [72] 杜利君, 田津瑞, 薛颖, 等. 采用 QuEChERS-气相色谱-质谱法快速测定农产品中 143 种农药及代谢物残留[J]. *中国口岸科学技术*, 2021(1): 43–53.
- DU LJ, TIAN JR, XUE Y, *et al.* Rapid detection of 143 pesticide residues in agricultural products by QuEChERS and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *China Port Science and Technology*, 2021(1): 43–53.
- [73] KEMMERICH M, BERNARDI G, PRESTES OD, *et al.* Comprehensive method validation for the determination of 170 pesticide residues in pear employing modified QuEChERS without clean-up and ultra-high performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *Food Analytical Methods*, 2018, 11: 556–577.
- [74] 姚勇, 周扬, 万利. 食品安全国家标准 GB 23200.113 和 GB 23200.121 测定农药参数分析[J]. *湖北植保*, 2023(4): 85–88.
- YAO Y, ZHOU Y, WANG L. The analysis of pesticide parameters according to the National Food Safety Standards GB 23200.113 and GB 23200.121 [J]. *Hubei Plant Protection*, 2023(4): 85–88.
- [75] MUNARETTO JS, VIERA MDS, MARTINS ML, *et al.* Quantitative multiclass pesticide residue analysis in apple, pear, and grape by modified QuEChERS and liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry [J]. *Journal of AOAC International*, 2016, 99(6): 1426–1435.
- [76] CHENG ZP, ZHANG XZ, GENG X, *et al.* A target screening method for detection of organic pollutants in fruits and vegetables by atmospheric pressure gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry combined with informatics platform [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1577: 82–91.
- [77] GKOUNTOURAS D, BOTI V, ALBANIS T, *et al.* High resolution mass spectrometry targeted analysis and suspect screening of pesticide residues in fruit samples and assessment of dietary exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2024, 352: 124143.
- [78] YU H, WANG M, CAO J, *et al.* Dual-mode detection of organophosphate pesticides in pear and Chinese cabbage based on fluorescence and AuNPs colorimetric assays [J]. *Food Chemistry*, 2021, 364: 130326.
- [79] WANG H, CHEN ZL, ZHU C, *et al.* An interference-free SERS-based aptasensor for chlorpyrifos detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2023, 1268: 341398.
- [80] YU H, WANG M, CAO J, *et al.* Determination of dichlorvos in pears by surface-enhanced raman scattering (SERS) with catalysis by platinum coated gold nanoparticles [J]. *Analytical Letters*, 2022, 55(3): 427–437.
- [81] 张咏仪, 杨金易, 曾道平, 等. 基于生物素化纳米抗体的果蔬中百草枯超灵敏免疫检测方法研究[J]. *分析测试学报*, 2024, 43(12): 1959–1964.
- ZHANG YY, YANG JY, ZENG DP, *et al.* Ultrasensitive immunoassay for paraquat residues in fruits and vegetables based on biotinylated nanobodies [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2024, 43(12): 1959–1964.
- [82] JIANG MD, HE JB, GONG JJ, *et al.* Development of a quantum dot-labelled biomimetic fluorescence immunoassay for the simultaneous determination of three organophosphorus pesticide residues in agricultural products [J]. *Food and Agricultural Immunology*, 2019, 30(1): 248–261.
- [83] 于祥东, 李岩松, 司朝朝, 等. 吡虫啉农药间接竞争 ELISA 检测方法的建立[J]. *扬州大学学报(农业与生命科学版)*, 2019, 40(2): 107–112, 118.
- YU XD, LI YS, SI ZZ, *et al.* Development of an indirect competitive ELISA for the detection of imidacloprid [J]. *Journal of Yangzhou University (Agricultural and Life Science Edition)*, 2019, 40(2): 107–112, 118.
- [84] YUE YD, CHEN JY, ZHANG MJ, *et al.* Determination of organophosphorus pesticides in vegetables and fruit by an indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay (ic-ELISA) and a lateral-flow immunochromatographic (LFIC) strip assay [J]. *Analytical Letters*, 2022, 55(11): 1701–1718.

(责任编辑: 安香玉 蔡世佳)