

doi:10.11751/ISSN.1002-1280.2024.01.12

# 食品中氯芬新残留检测技术及风险评估研究进展

王继耀<sup>1,2</sup>, 李兆新<sup>1\*</sup>, 邢丽红<sup>1</sup>, 孙晓杰<sup>1</sup>, 王淑文<sup>1</sup>, 李淑勤<sup>1</sup>

(1. 农业农村部水产品质量安全检测与评价重点实验室, 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 山东青岛 266071;

2. 青岛科技大学, 海洋科学与生物工程学院, 山东青岛 266042)

[收稿日期] 2023-03-21 [文献标识码] A [文章编号] 1002-1280 (2024) 01-0075-12 [中图分类号] S859.84

**[摘要]** 氯芬新在农业种植过程中的广泛使用, 可能造成食品中氯芬新农药残留的问题。我国制定的氯芬新残留的限量标准主要集中在水果蔬菜等植物源性食品中, 对于动物源性食品则尚未制定。目前氯芬新残留检测的前处理技术主要是采用基于固相吸附的萃取方法, 氯芬新残留的检测技术则以液相色谱法和液相色谱-串联质谱法为主。有关氯芬新残留在食品中的风险评估还比较少, 主要集中在蔬菜水果等植物源性食品中, 评估结果均表明其残留不会对人体造成危害。本文针对氯芬新残留检测的前处理方法、检测方法以及风险评估作相关综述, 并对其检测方法提出展望, 以期后续食品中氯芬新残留的研究提供技术支持和文献参考。

**[关键词]** 氯芬新; 检测技术; 最大残留限量; 风险评估

## Advances in Detection Techniques and Risk Assessment of Lufenuron Residues in Food

WANG Ji-yao<sup>1,2</sup>, LI Zhao-xin<sup>1\*</sup>, XING Li-hong<sup>1</sup>, SUN Xiao-jie<sup>1</sup>, WANG Shu-wen<sup>1</sup>, LI Shu-qin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Testing and Evaluation for Aquatic Product Safety and Quality, Ministry of Agriculture and

Rural Affairs; Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shandong, Qingdao 266071, China;

2. Qingdao University of Science and Technology, School of Marine Science and Bioengineering, Shandong, Qingdao 266042, China)

Corresponding author: LI Zhao-xin, E-mail: lizx@ysfri.ac.cn

**Abstract:** The widespread use of lufenuron in agricultural cultivation and aquaculture processes may cause problems with lufenuron pesticide residues in food. China has developed residue limits for lufenuron mainly concentrated in fruits and vegetables and other plant-derived food, for animal-derived food has not been developed. At present, the pretreatment technology of lufenuron residue detection is mainly based on the extraction method of solid phase adsorption, and the detection technology of lufenuron residue is mainly based on liquid chromatography and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Risk assessment of lufenuron residues in food is still relatively small, mainly in plant-derived foods such as vegetables and fruits, and the assessment results all indicate that the residues

**基金项目:** 国家重点研发计划“蓝色粮仓科技创新”重点专项“水产品有害物质检测与质量控制技术(2019YFD0901701)”

**作者简介:** 王继耀, 硕士研究生, 研究方向为水产品质量安全。

**通讯作者:** 李兆新。E-mail: lizx@ysfri.ac.cn

do not pose a risk to humans. In this paper, we review the pre-treatment methods, detection methods and risk assessment of lufenuron residues, and present the prospect of the detection methods in order to provide technical support and literature reference for the subsequent research of lufenuron residues in food.

**Key words:** lufenuron; detection technique; maximum residue limit; risk assessment

食品安全问题是关系国计民生的重要问题。在影响食品安全的诸多因素之中,农药残留问题对安全性的影响越来越大,农药残留污染问题也渐渐引起了人民群众的关注和重视。氯芬新是一种苯甲酰脲类杀虫剂,在农业生产的应用越来越多,其残留可以通过食物链或环境传递给人畜,人们长期食用受污染的食品会造成其在人体当中的积累,对人体造成不良影响。针对氯芬新的检测方法主要是在植物源性基质中,动物基质涉及较少。目前世界各国针对各类食品都设置了严格的标准,不仅增加了需要检测的农药种类,也降低了农药在食品基质中的最大残留量,并针对农药残留设置贸易壁垒。

## 1 氯芬新药物性质

氯芬新(lufenuron),也称氟丙氧脲、虱螨脲、氯芬奴隆,化学名为 1-[2,5-二氯-4-(1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)苯基]-3-(2,6-二氟苯甲酰基)脲,是一种苯甲酰脲类杀虫剂。20 世纪 80 年代中期被瑞士西巴盖吉公司发现,90 年代礼蓝动保(Elanco Animal Health)首先将其用于狗的跳蚤防治,之后先正达(Syngenta)将其作为作物杀虫剂<sup>[1]</sup>。氯芬新适用于防治对拟除虫菊酯和有机磷类杀虫剂产生抗性的害虫以及在水产养殖中的鱼虱病<sup>[2]</sup>。原药为白色的结晶体,无味,蒸汽压在常温下小于  $4 \times 10^{-6}$  Pa,在温度为 25 °C 时难溶于水,易溶于丙酮、乙酸乙酯、甲醇等,在光照下、空气中都具有稳定性<sup>[3]</sup>。氯芬新是甲壳素合成途径中一个尚未确定步骤的抑制物,其选择性是通过干扰新合成的角质层中甲壳素的沉积来扰乱昆虫关键发育阶段的蜕皮过程<sup>[4-5]</sup>,致其死亡,相对于其他杀虫剂具有杀虫率高、杀虫谱宽等特点,被广泛用于农产品病虫害的防治。干扰甲壳素的合成途径是氯芬新作为昆虫特异性杀虫剂起作用的一个极具

吸引力的特点<sup>[6]</sup>。由于甲壳素在脊椎动物和高等植物中完全不存在,氯芬新对于人类和其他哺乳动物属于低毒性。但随其作为杀虫剂大量消耗,氯芬新残留会进入食物链以及衍生产品(如果汁)和环境(如土壤、水),从而造成食品污染和对水生生物产生毒性作用,通过慢性接触和长期毒性影响对人类健康产生危害<sup>[7]</sup>。

## 2 氯芬新在生产中的应用

2.1 氯芬新在农作物种植业中的应用 氯芬新,在农业应用上主要称其为虱螨脲,它具有广谱、高效、量小以及作用方式多、使用方便、半衰期短等优点,因此,在玉米、甘蓝、柑橘、棉花、马铃薯、葡萄、大豆等水果、蔬菜和粮食的病虫害防治得到广泛应用,常用于防治刺吸式口器害虫,对益虫的成虫和捕食性蜘蛛作用温和<sup>[8]</sup>。

在已有文献报道中,许多菌株和农业害虫的田间种群中都出现了包括有机氯、有机磷、氨基甲酸酯和合成拟除虫菊酯在内的多种杀虫剂的抗药性,而氯芬新则对这些害虫具有很好的杀虫效果,可作为其他杀虫剂的替代品。付玉亮等<sup>[9]</sup>进行了田间试验,采用 1% 虱螨脲颗粒剂研究对韭菜韭蛆的防治效果,结果表明药剂处理对韭菜不产生药害,对韭蛆的防虫效果显著。张小亚<sup>[10]</sup>通过喂食柑橘小实蝇含有不同浓度虱螨脲的食料,测定其对橘小实蝇的不育效果,达到对这种害虫的防治效果。林少源等<sup>[11]</sup>进行试验推荐使用 50 g/L 虱螨脲乳油进行广东草地贪夜蛾幼虫的生物防治,在其他文献里也对此有所验证,氯芬新对草地夜蛾表现出较高的毒性,可有效杀灭害虫<sup>[12]</sup>。

氯芬新作为杀虫剂广泛用于农业,然而,农业生产应用中的氯芬新药物在施用过程中可以通过农业径流、地表渗透和循环废水等途径进入水生生态系统<sup>[13]</sup>,氯芬新不仅污染养殖水体对水生环境

构成风险进而影响水体生物的生长发育,造成水产品质量安全隐患,对水生无脊椎动物和虾、螃蟹等甲壳动物表现出高毒性,还会导致对人类的慢性接触和长期毒性效应<sup>[14]</sup>,危害消费者健康。

**2.2 氯芬新在水产养殖中的应用** 氯芬新因其急性毒性低、生物活性好和其独特的作用机制而被广泛应用于水产养殖实践生产中用于杀菌除虱。鱼虱是一种寄生于海水和淡水鱼的甲壳动物。此外,鱼虱也是传播其他鱼类疾病的媒介。鱼虱的抗药性是水产养殖业的一个严重问题,如果不加以处理,鱼虱大量寄生在鱼体,引起鱼体糜烂、损伤、出血,严重的感染会导致显著的发病率和死亡率,将导致大量鱼类损失<sup>[15]</sup>。氯芬新在智利作为兽药拥有销售许可,可用于鲑鱼。Elanco 公司在 2016 年开发了一种含有氯芬新的饲料处理方法,通过药物饲料口服给药的方式在转移鲑鱼前使用,并为鲑鱼提供长期的保护,使其免受海虱侵害<sup>[16]</sup>。在加拿大和挪威等国家,氯芬新还被批准用于临床研究,用于给鱼喂食药物饲料。氯芬新对鱼虱的防治效果,在锦鲤中也有报告,Jörg Mayer 等<sup>[17]</sup>采用浓度约为 0.1 mg/L 的氯芬新治疗池塘中锦鲤的鱼虱病,每周处理一次连续 5 周,在后续 13 个月的监测中在水生环境中未再检出致病菌属。此外,也有研究通过每 2 周向给水系统施加氯芬新,有效地控制了海龟寄生虫感染<sup>[18]</sup>。

### 3 氯芬新在食品中的最大残留量

随着生活水平的提高,人们对健康和环境的重视使得药物残留问题日益成为人民关注的焦点。世界各国政府和一些国际组织也针对药物残留实施严格的监控。氯芬新是苯甲酰胺类农药中销售额最大的品种,销售额逐年增加,所以对氯芬新在农产品及环境中的残留检测也越来越被大家所关注,多个国家和组织制定了氯芬新在不同食品中的最高残留量(MRL)。

《GB 2763 - 2021 食品中农药最大残留限量》作为现行有效的国家标准,仅针对部分食品基质给出了限量值。《GB31650.1 - 2022 食品中 41 种兽药最大残留限量》规定了氯芬新在鲑鱼和鳟鱼中的

最大残留量为 1350  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,其他动物源性食品中的最大残留量则未涉及。我国国家标准中规定氯芬新在大豆中的最大残留量为 0.01 mg/kg,韭菜和番茄中的最大残留量为 3 mg/kg,在苹果中的最大残留量为 1 mg/kg<sup>[19]</sup>。2014 年欧盟兽药委员会发布(EU) No 967/2014 制定氯芬新在鲑科鱼类和鳟鱼类中氯芬新的最大残留量,限量值为 1.35 mg/kg。智利在 2015 年发布 G/SPS/N/CHL/513 通报,制定鲑鱼中氯芬新最大残留量为 1.35 mg/kg。2020 年欧盟食品安全局(EFSA)规定在牛的肌肉、脂肪、肝脏、肾脏中的最高残留量为 0.02 mg/kg,对于果蔬的最大残留量设定欧盟规定在 0.01 ~ 0.8 mg/kg<sup>[20]</sup>。日本列表规定其在猪牛鸡肉中的 MRL 为 0.1 mg/kg,在甘蓝番茄中为 0.5 mg/kg,在柑橘类中为 0.3 mg/kg。西班牙政府确定在蔬菜中的最大残留量为 0.01 ~ 0.5 mg/kg<sup>[21]</sup>。此外,在韩国氯芬新在叶类蔬菜上的最大残留量分别为 5 mg/kg<sup>[22]</sup>。部分残留限量见表 1。

我国氯芬新在大部分蔬菜水果中的定量限要低于欧盟和其他国家规定限量值,且设置规定的食品种类比较单一,但是也有的设定值要高于其他国家。

### 4 食品中氯芬新残留检测的前处理方法

样品前处理是指将样品进行处理提取被测物质,以便进行检测的过程。实验所用的样本基质复杂多样,不能直接进行仪器分析检测,进行样品前处理操作可防止样品对仪器性能和灵敏度造成干扰。选择合适的样品前处理方法,对确保检测结果精准有效具有重要意义。传统的样品前处理方法有液液萃取(LLE)、索氏提取(SE)等,但是这些传统方法存在操作繁琐,耗时长,选择性较差和消耗有机溶剂多等缺点。目前食品中药物残留检测中常用的样品前处理技术主要有固相萃取技术(SPE)、分散固相萃取(DSPE)、基质固相分散处理技术(MSPD)、微波辅助萃取技术(MAE)、凝胶渗透色谱技术(GPC)和超临界流体萃取(SFE)等,这些技术都能高效、快速地对样品进行前处理操作。因为氯芬新残留检测中主要采用基于固相吸附的萃取方法,本文对以下几种固相技术进行介绍。

表 1 不同国家、地区或国际组织对氯芬新在部分食品中的残留限量规定

Tab 1 Residue limits for lufenuron in some foods in different countries, regions or international organizations

国家、地区和组织	分类	食品名称	最大残留限量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	
国际食品法典委员会	水产	鲑鱼(肌肉和皮呈自然比例)	1.35	
		鳟鱼(肌肉和皮呈自然比例)	1.35	
	水果	葡萄柚、柠檬、柑橘、樱桃、葡萄、草莓、甘蔗	0.01	
		橙子	0.3	
		酸橙、西瓜	0.4	
		梨	1	
		杏、桃、西红柿	0.2	
		西红柿	0.4	
		甜椒	0.8	
		茄子	0.3	
欧盟	蔬菜	生菜、菠菜	0.01	
		茶	0.05	
		咖啡豆	0.07	
	饮料	猪/牛/羊肉	0.08	
		猪/牛/羊脂肪	2	
	畜禽	猪/牛/羊肝脏和肾脏	0.15	
		鲑鱼类肌肉/皮肤	1.35	
	美国	水产	干大豆	0.05
			卷心菜	0.7
			甜菜	0.2
蔬菜		大白菜、洋葱、莴苣	1	
		花菜、葱	2	
		番茄、甜椒、茄子、甘蓝	0.5	
		黄瓜	0.3	
		橙、柠檬、葡萄柚、柑橘类水果	0.3	
		苹果	0.7	
		梨	0.5	
日本	水果	草莓、葡萄	1	
		牛/猪肉	0.1	
		牛/猪脂肪	0.3	
	畜禽	牛/猪肝脏	0.02	
		鸡肉	0.01	
		鸡蛋	0.3	
	畜禽	鸡肝脏	0.03	
		韭菜、番茄	3	
		结球甘蓝	1	
		甜椒	0.8	
中国	蔬菜	黄瓜	0.09	
		柑、桔、橙	0.5	
	水果	苹果	1	

4.1 固相萃取技术 固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE)是利用固体吸附剂的吸附原理,使其与样品基质以及干扰物分离,再进行洗脱。固相萃取不需要使用大量有机溶剂,具有操作简单、回收率高、分离效果好,不产生乳化现象等优点,但是该方法样品处理时间较长,固定相选择性不高,复杂样品会堵塞固定相的微孔结构,进而导致回收率

的降低。目前,基于吸附原理的固相萃取技术在氯芬新残留检测中应用较为广泛。

张聪等<sup>[23]</sup>采用石墨化碳/氨基固相萃取柱对茶叶样品中的氯芬新等6种农药残留进行净化,加样前先用5 mL 乙腈-甲苯溶液预洗柱,准确移取1 mL样品提取液转移至固相小柱上,25 mL 乙腈-甲苯(3:1)溶液进行洗脱,结合液相色谱-串联质

谱进行检测。

**4.2 基质分散固相萃取** 基质固相分散 (Matrix solid phase dispersion, MSPD) 技术与传统的固相萃取不同, 基质固相分散是将样品基质与萃取材料一起研磨混合, 使样品分散在萃取剂表面, 然后将混合物装柱再进行淋洗。基质固相分散技术可将样品均质、提取、清理同时进行, 缩减了离心、过滤等多个过程, 具有操作简单、萃取效率高等优势, 但可供选择的吸附剂种类较少, 且吸附剂的潜在高成本限制了可用于 MSPD 的样品大小, 因此对样品代表性和均质性有一定影响。

Luis Fabri'cio 等<sup>[24]</sup> 采用基质固相分散的萃取方法检测椰子水中的氯芬新残留。将冻干的椰子水放入玻璃砂浆中, 再加入 C18 粘结二氧化硅, 使溶液渗透到基质中混合均匀再进行洗脱。

**4.3 分散固相萃取** 分散固相萃取 (Dispersive solid phase extraction, DSPE) 也称为 QuEChERS 法 (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe), 该方法具有快速、简单、便宜、有效、可靠和安全的特点。样品经由乙腈提取, 经氯化钠、无水硫酸镁无水硫酸钠等盐析分层, 再采用 C18、PSA 等吸附剂进行净化处理。QuEChERS 法已被广泛应用、修改并用于验证各种基质和目标化合物的检测中。方法可减少样品处理步骤, 提高了农兽药残留分析的精密度和准确度。但 QuEChERS 法也存在污染仪器, 重复性较差的问题。分散固相萃取在某些方面类似于基质固相分散 (MSPD), 但吸附剂不是像 MSPD 中那样添加到原始样品中, 而是被添加到一小份基质中。

Li Kailong 等<sup>[25]</sup> 采用 QuEChERS 法结合高效液相色谱 - 质谱联用技术 (HPLC - MS/MS) 对金桔及其加工产品中氯芬新的残留量进行测定。加样回收率为 82.3 ~ 102.8%, 相对标准偏差为 1.1 ~ 9.4%。Cheng Xi 等<sup>[26]</sup> 采用改良的 QuEChERS 法结合超高效液相色谱串联质谱法 (UPLC - MS/MS) 对使用纳米微乳剂 (NM) 和商业配方茚虫威和氯芬新的进行田间试验玉米作物进行样品分析。Ahmed Gotah 等<sup>[27]</sup> 建立了用 QuEChERS 方法分析卷心菜

中氯芬新的方法, 可以节省时间和材料。取均质混匀的卷心菜匀浆 10 g, 用 10 mL 乙腈提取, 添加 4 g 的无水  $MgSO_4$  和 1 g 氯化钠分散固相萃取, 150 mg PSA, 50 mg GCB, 600 mg  $MgSO_4$  净化, 采用反相高效液相色谱 - 紫外法进行分离定量。

**4.4 磁性固相萃取** 磁性固相萃取 (Magnetic solid phase extraction, MSPE) 作为新兴的固相萃取方式, 在样品前处理中越来越受到重视。磁性吸附剂作为样品前处理的新一代材料, 通过外部增加磁场或者使用磁铁等方式可以很容易地收集, 取代传统分散固相萃取中的离心等工艺<sup>[28]</sup>。研究表明所合成的磁吸附剂可通过包括离子交换、氢键和疏水作用在内的多重作用力实现对氯芬新等苯甲酰胺类化合物的有效萃取。磁性固相萃取具有操作简单、回收率高、分离效果好等优点, 但是该方法中吸附介质的作用和性质影响着萃取程度和分析物回收率, 存在高选择性吸附介质选择性不高, 样品合成材料较为繁杂等短板。

张咏等<sup>[29]</sup> 以甲基丙烯酸 (Methacrylic acid, MA) 和乙二醇二甲基丙烯酸酯 (Ethylene dimethacrylate, ED) 对  $Fe_3O_4$  磁性纳米粒子进行改性得到  $Fe_3O_4@MAED$ , 同时结合 HPLC - DAD, 建立了可用于环境水样和果汁中痕量氯芬新等苯甲酰胺类杀虫剂残留测定的高效、灵敏的分析方法。在最佳实验条件下, 对于水样和果汁样品, 氯芬新残留的检出限分别为 0.18 和 0.30  $\mu g/L$ , 定量限为 0.60 和 0.97  $\mu g/L$ 。Liu Chaoran 等<sup>[30]</sup> 以  $Fe_3O_4$  - 支化聚酯纳米复合材料为吸附剂, 建立了高效液相色谱法分析茶叶样品中氯芬新等四种苯甲酰胺类杀虫剂的方法。将制备好的纳米复合材料作为吸附剂用于茶叶样品中农药残留的提取和预浓缩。在所选择的最终分析条件下, 所有被测化合物具有良好的线性关系,  $R^2$  值至少为 0.9979。其中氯芬新杀虫剂的检出限为 0.15  $\mu g/L$ , 定量限为 0.5  $\mu g/L$ 。不同加标浓度茶叶样品的加标回收率在 90.7% ~ 98.4% 之间, 相对标准偏差 ( $n = 4$ ) 小于 4.1%。表 2 为氯芬新残留检测的几种常见前处理方法。

表 2 氯芬新残留检测的前处理方法

Tab 2 Pre-treatment methods for lufenuron residue detection

检测基质	前处理方法	提取溶剂	洗脱溶剂	净化吸附材料	参考文献
茶叶	固相萃取	乙腈	乙腈 - 甲苯(3:1)溶液	石墨化碳/氨基固相萃取柱	[23]
椰子水	基质固相分散	-	乙腈	2.5 g C18 键合二氧化硅	[24]
金桔及其制品	QuEChERS 法	乙腈	-	50 mg C18	[25]
玉米	QuEChERS 法	1% 乙酸乙腈	-	0.10 g C18, 0.15 g MgSO <sub>4</sub> 和 0.10 g PSA	[26]
环境水样	磁性固相萃取	-	甲醇	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ MAED 磁性纳米粒子	[29]
茶叶	磁性固相萃取	-	乙腈	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - 超支化聚酯纳米复合材料	[30]

## 5 食品中氯芬新残留的检测方法

氯芬新施用后,农药残留可能会残留在作物中,并因其毒性而构成健康风险。因此,从消费者安全的角度来看,对其农药残留的监控尤为重要。目前,国内外对氯芬新残留的检测方法主要有高效液相色谱法(HPLC)、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)和高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)等手段,相关研究主要集中在蔬菜、水果、粮食和水中。已有的文献报道中对氯芬新药物残留分析涉及的基质主要是植物源性食品,对于动物源性食品中的残留报道较少。

**5.1 气相色谱质谱联用法** 传统上农药残留的监测是基于气相色谱和气相色谱质谱联用法的检测方法。然而,许多新的极性和离子型农药由于挥发性,不能直接用方法进行测定。有研究表明氯芬新的热稳定性差,其酰胺键在高温下会发生结构转化<sup>[31]</sup>,因此采用气相色谱法和气相色谱质谱联用法检测氯芬新残留的报道较少。

Maria Silva 等<sup>[32]</sup>建立了一种基于的基质固相分散(MSPD)的气相色谱-质谱联用(GC/MS)法测定椰子中氯芬新、马拉硫磷、噻苯咪唑等农药的方法。该方法以 1.0 g C18 和 1.0 g 弗罗里硅土作为吸附剂、正己烷饱和乙腈作为洗脱溶剂,得到了最佳效果。结果表明,椰子果肉的检测和定量限分别为 0.11 mg/kg 和 0.25 mg/kg。但是氯芬新的加样回收率为 47.2%,回收率的值较低可归因于氯芬新具有较高的脂溶性可与亲脂性基质的部分结合,而氯芬新的高 K<sub>ow</sub>(辛醇/水分配系数)值为 10<sup>5.12</sup>

支持了这种可能性。

**5.2 液相色谱法** 液相色谱法是在气相色谱基础上发展起来的一种分析方法,作为一种分析手段,其应用范围已相当广泛。它的流动相通常为甲醇、乙腈、水、缓冲盐溶液等。液相色谱法比较常见于极性大、分子量大和热稳定性差的农药残留检测,通常结合紫外检测器、二极管阵列或荧光检测器使用。

高效液相色谱法在以往的氯芬新残留检测中得到了广泛的应用。占绣萍<sup>[33]</sup>、邓小岚<sup>[34]</sup>等都采用高效液相色谱建立了检测蔬菜中氯芬新残留的方法。张咏等<sup>[35]</sup>制备了聚(3-丙烯酰胺苯硼酸-二乙烯基苯)多孔硼亲和整体材料作为萃取介质,与二极管阵列检测器联用建立检测果汁样品中氯芬新残留的测定方法。唐庆强等<sup>[36]</sup>建立用高效液相色谱法测定果蔬中氯芬新残留的检测方法,当添加浓度为 0.05 ~ 0.2 mg/kg 时三个水平浓度的添加回收率为 70.6% ~ 100.5%,精密度为 5.5% ~ 8.2%,方法的检测限为 0.03 mg/kg。很多新技术与新材料在方法建立中也得到应用。Huazi Wang 等<sup>[14]</sup>采用一种新的样品制备技术即新型注射器内分散式液-液微萃取法与高效液相色谱-紫外检测器相结合,对茶饮料样品中的氯芬新残留进行检测。Mingxin Niu 等<sup>[37]</sup>基于合成的金属有机框架材料,将其作为吸附剂结合高效液相色谱用于茶水中氯芬新的测定。Meng Mei 等<sup>[38]</sup>制备了聚(甲基丙烯酸-二甲基丙烯酸乙二酯)柱,与高效液相色谱-二极管阵列检测相结合,建立了一种测定果汁

中氯芬新残留的方法,方法的检出限为 0.28  $\mu\text{g/L}$ ,定量限为 0.94  $\mu\text{g/L}$ 。Yeqing Jia 等<sup>[39]</sup>合成了一种新型磁性金属有机骨架化合物( $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{MOF} - 808$ ),并将其应用于茶叶饮料和果汁样品中氯芬新残留的磁性固相萃取。与高效液相色谱联用,氯芬新在茶叶饮料中的检出限为 0.05  $\text{ng/mL}$ ,定量限为 0.17  $\text{ng/mL}$ ;在果汁中的检出限为 0.08  $\text{ng/mL}$ ,定量限为 0.30  $\text{ng/mL}$ 。郭长英等<sup>[40]</sup>建立了测定苹果和土壤中氯芬新残留的超高效液相色谱分析方法,方法的检出限为 0.01  $\text{mg/kg}$ 。张月等<sup>[41]</sup>建立了柑橘中氯芬新测定的超高效液相色谱分析方法,检测限为 0.05  $\text{mg/kg}$ 。

**5.3 液相色谱质谱联用法** 液相色谱质谱联用法是将液相色谱作为分离系统,质谱作为检测系统,将色谱的高分离能力与质谱高选择性、高灵敏度的优点结合。质谱常用于分析对热不稳定、分子量较大的农药残留,在当今的农药残留检测中更受青睐。液相色谱质谱联用法主要包括液相色谱-串联质谱法和(超)高效液相色谱-串联质谱法。与气质方法相比较,液质在净化、分析方面都有了极大的提高,且不用衍生化。高效液相色谱-串联质谱法对于极性高、不易挥发、热稳定性差的农药残留检测分析效果较好,它具有抗干扰能力强、灵敏度高等优点。

我国发布的各项针对氯芬新在蔬菜、水果食品基质中的检测标准也采用液相色谱-串联质谱的方法。如 GB/T 20769-2008《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》中以乙腈提取,盐析离心,固相萃取柱净化。采用负离子扫描模式,以乙酸铵水溶液-乙腈做流动相,方法的检出限为 0.01  $\mu\text{g/kg}$ <sup>[42]</sup>。SN/T 2540-2010《进出口食品中苯甲酰胺类农药残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》中采用丙酮-正己烷提取,经固相萃取小柱净化,适用于水果蔬菜、小麦、和核桃仁、猪肉、牛奶等高脂基质,检测限为 5.0  $\mu\text{g/kg}$ ,在茶叶中氯芬新农药检测限为 10.0  $\mu\text{g/kg}$ 。GB 23200.14-2016《食品安全国家标准

果蔬汁和果酒中 512 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-质谱法》采用 1% 乙酸乙腈溶液提取,经固相萃取柱净化,25 mL 乙腈-甲苯溶液洗脱,方法的定量限为 0.02  $\mu\text{g/kg}$ 。

液相色谱-串联质谱法可以对更多复杂基质中的氯芬新残留进行检测。Brutti 等<sup>[7]</sup>建立了加压液体萃取-LC-MS/MS 法测定水果、蔬菜、谷物和畜产品中氯芬新等 9 种苯甲酰胺的方法,能够检测出食品样品中低于 0.01  $\text{mg/kg}$  的氯芬新,方法的定量限在 0.002~0.01  $\text{mg/kg}$  之间。Anna A. Bletsou 等<sup>[43]</sup>开发了测定绿豆、豌豆和辣椒中氯芬新的残留水平,方法的 LOD 值为 0.61  $\mu\text{g/kg}$ 。刘锦霞等<sup>[44]</sup>建立了测定猪肉中氯芬新残留的分析方法。氯芬新在猪肉中的检测限为 5.0  $\mu\text{g/kg}$ 。张聪等<sup>[45]</sup>针对茶叶基质,建立的方法的检出限为 5.0  $\mu\text{g/kg}$ ,定量限为 11.6  $\mu\text{g/kg}$ 。郭鸿莹<sup>[46]</sup>建立了一种同时测定韭菜和土壤中氯芬新残留的高效液相色谱串联质谱法。选用 C18 色谱柱分离,流动相为乙腈和水(含 0.1% 甲酸和 5 mmol/L 乙酸铵),用外标法定量,方法在韭菜植株中的最低检出量为 0.01  $\text{mg/kg}$ 。柳茵等<sup>[47]</sup>建立了检测大豆和玉米中氯芬新残留的高效液相色谱-电喷雾串联质谱法。氯芬新在大豆和玉米基质中的检出限均为 3.0  $\mu\text{g/kg}$ 。王连珠等<sup>[48]</sup>建立了果汁蔬菜中 8 种苯甲酰胺类农药残留量的液相色谱-电喷雾串联质谱测定方法。方法的检出限为 0.04~0.42  $\mu\text{g/kg}$ ,定量限为 0.2~1.5  $\mu\text{g/kg}$ 。丁慧瑛等<sup>[49]</sup>以乙腈作提取剂,采用 C18 柱分离,以甲醇和乙酸铵溶液为流动相,方法的检出限为 3  $\mu\text{g/kg}$ ,定量限为 10  $\mu\text{g/kg}$ 。张月等<sup>[50]</sup>建立了同时检测柑橘中氯芬新农药残留的方法,方法的定量限为 0.01  $\text{mg/kg}$ 。梅丽芸<sup>[51]</sup>和彭茂民<sup>[52]</sup>都分别采用超高效液相色谱-串联质谱法建立了检测氯芬新在甘蓝及土壤中的残留检测方法,氯芬新残留在甘蓝中的定量限均为 0.01  $\text{mg/kg}$ 。表 3 为氯芬新残留常见检测方法比较。

表 3 氯芬新残留检测方法比较

Tab 3 Comparison of lufenuron residue detection methods

检测基质	检测仪器	加样回收率/%	相对标准偏差(RSD)/%	检测限/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	定量限/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	参考文献
椰子	气相色谱-串联质谱	47.2%		110	250	[32]
青菜、菜豆、卷心菜、番茄	高效液相色谱-紫外检测	93.7~117.3%	0.8~9.5%	100	-	[33]
笋、菠菜、蜜桔、苹果	高效液相色谱仪-二级管阵列检测器	70.6%~100.5%	5.5%~8.2%	30	-	[36]
豌豆	液相色谱-串联质谱	90.6%	3.33%	0.75	2.29	[44]
猪肉	高效液相色谱-串联质谱	75.8%~110.0%	4.0%~8.0%	5	-	[45]
大豆、玉米	高效液相色谱-串联质谱	48%~82%	4.3%~12.1%	3	10	[48]
甘蓝、土壤	超高液相色谱-串联质谱	78.5%~113.6%	2.5%~8.5%	-	10	[53]

## 6 食品中氯芬新残留风险评价

急性参考剂量(ARfD)是一个毒理学阈值,指食品中某种物质在短时间内急性暴露造成的不导致健康损害的剂量。根据国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission,简称CAC)报告,氯芬新的急性参考剂量(ARfD)不需要考虑,因为氯芬新的急性口服毒性较低,且没有发育毒性和单次给药可能引起的其他毒理学效应。

随着氯芬新在农业生产的大量使用,开展食品中氯芬新的膳食暴露风险评估,对保障食品安全、保证居民膳食健康具有重要意义。郭鸿莹<sup>[46]</sup>采用风险熵值法评价氯芬新在韭菜中的膳食风险,计算得到RQ值为 $1.32 \times 10^{-3}$ 远低于1,表示在韭菜中的风险可接受。Majida Mujahid等<sup>[53]</sup>通过测定估计日摄入量(EDI)和目标危害系数法(THQ)来评估暴露于氯芬新农药污染的蔬菜对成人和儿童的健康风险。结果表明氯芬新的EDI值处于较低水平,在每种蔬菜中儿童均比成年人的EDI值高;只有丝瓜(儿童)的THQ值大于1,食用花椰菜、茄子、辣椒对人体健康无显著影响,儿童在所调查的蔬菜时更容易接触农药。Duck Woong Park等<sup>[54]</sup>针对韩国四种叶菜采用估计日摄入量(EDI)和可接受日摄入量(ADI)进行危害指数法(Hazard index)风险评估。氯芬新在叶菜中的危害指数范围为0.09%~1.15%,远小于100%,表明叶菜对

健康没有危害。Tang Hongxia等<sup>[22]</sup>根据小白菜上氯芬新农药的残留水平,运用风险熵值法对不同性别和年龄人群进行膳食风险评估。结果得到RQ值低于100%,在小白菜中的饮食风险是可以接受的。Feng等<sup>[55]</sup>根据施用5d后菠菜中氯芬新的标准残留量中值0.22 mg/kg,采用风险熵值法对中国城乡居民进行菠菜中氯芬新残留长期膳食摄入风险评估,计算得到氯芬新在一般人群中的NEDI值为0.003998 mg/(kg bw),RQ值为40.0%,说明氯芬新残留量对一般人群的健康是可接受的。Li Kailong<sup>[25]</sup>等也采用风险熵值法对金桔和金桔果汁中的氯芬新残留进行膳食风险评估,评估结果也证明其对人体风险较低,且榨汁工艺可显著降低金桔汁中氯芬新的残留量。

以往的膳食风险研究表明,氯芬新残留对于人群的膳食风险是可以接受的,然而由于长期接触杀虫剂会降低认知能力,老人及体弱人士应谨慎摄入及接触氯芬新杀虫剂。

## 7 展望

氯芬新在农业的应用越来越广泛,国内外学者对氯芬新的研究也不断深入,关于氯芬新在食品中的残留分析会得到更多的重视。与此同时,相关的法律法规、国家标准的制定也应得到逐步加强,目前国内关于高效准确检测氯芬新的方法主要针对植物源性食品,动物源性食品尤其是在水产品中的



检测方法及标准还有待于进一步的开发和探索。

目前氯芬新残留检测的前处理方法主要采用的基于固相吸附的萃取方法,包括 QuEChERS 法、固相萃取法等,同时用于痕量残留物富集的新材料也得到越来越多的应用,其中主要是基于磁性吸附和分子印迹的材料。但这些样品富集方法存在如萃取过程需要特殊的设备,吸附剂的合成相对比较复杂等缺点。目前大多数检测氯芬新残留的方法主要采用的是液相色谱法及液质联用方法。液质联用法适用范围较广,检测的准确度和灵敏度较高,可以预见氯芬新残留未来主要检测方法仍然是采用液质联用的方法,主要方向是优化选择性强、效率高以及适用性好的前处理方法。社会发展对药物残留相应的配套检测技术提出了快速、准确的要求。因此探索前处理方法简便、一体化自动化程度高的仪器的检测技术用于食品中氯芬新残留的检测,将具有较为广阔的应用前景。

同时我国有关于氯芬新在各类食品基质中的残留膳食风险的研究还相对较少,亟需开展动物源性食品及水产品等各类食品中的膳食暴露风险评估。

## 参考文献:

[1] Junquera P, Hosking B, Gameiro M, *et al.* Benzoylphenyl ureas as veterinary antiparasitics. An overview and outlook with emphasis on efficacy, usage and resistance[J]. *Parasite (Paris, France)*, 2019, 26: 26.

[2] Harðardóttir H M, Male R, Nilsen F, *et al.* Effects of chitin synthesis inhibitor treatment on *Lepeophtheirus salmonis* (*Copepoda, Caligidae*) larvae [J]. *PLoS ONE*, 2019, 14 (9): e0222520.

[3] Authority E. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance lufenuron [J]. *EFSA Journal*, 2008, 189: 1 - 130.

[4] Juliana F. M, Janaina F, Amanda S. S, *et al.* The effect of lufenuron, a chitin synthesis inhibitor, on oogenesis of *Rhodnius prolixus*[J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2010, 98 (1): 59 - 67.

[5] Kaakeh W, Reid B L., Kaakeh N, *et al.* Rate Determination, Indirect Toxicity, Contact Activity, and Residual Persistence of Lufenuron for the Control of the German Cockroach (*Dictyoptera*;

*Blattellidae*) [J]. *Journal of Economic Entomology*, 1997, 90 (2): 510 - 522.

[6] Sun R F, Liu C J, Zhang H, *et al.* Benzoylurea Chitin Synthesis Inhibitors[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2015, 63 (31): 6847 - 6865.

[7] Brutti M, Blasco C, Picó Y. Determination of benzoylurea insecticides in food by pressurized liquid extraction and LC - MS [J]. *Journal of Separation Science*, 2010, 33: 1 - 10.

[8] 何伟, 龚会琴, 何钰, 等. LC - MS/MS 法分析 8% 高氯·虱螨脲乳油[J]. *现代农药*, 2018, 17(4): 28 - 30.

He W, Gong H Q, He Y, *et al.* Analysis of 8% Cypermethrin - Lufenuron emulsifiable oil by LC - MS/MS [J]. *Modern pesticides*, 2018, 17(04): 28 - 30.

[9] 付玉亮, 张淑明. 1% 虱螨脲颗粒剂防治韭菜韭蛆田间效果试验研究[J]. *现代农村科技*, 2018(05): 71 - 72.

Fu Y L, Zhang S M. Experimental study on the effect of 1% lufenuron granules on the control of leek maggots [J]. *Modern rural science and technology*, 2018(05): 71 - 72.

[10] 张小亚. 2 种化学不育剂对橘小实蝇的不育影响[J]. *浙江农业科学*, 2019, 60(04): 607 - 609 + 624.

Zhang X Y. Influence of 2 chemical sterile agents on the sterility of *Drosophila melanogaster* [J]. *Zhejiang Agricultural Sciences*, 2019, 60(04): 607 - 609 + 624.

[11] 林少源, 陈炳旭, 徐淑, 等. 8 种杀虫剂对广东草地贪夜蛾的田间防效及其评价[J]. *广东农业科学*, 2020, 47(03): 97 - 102.

Lin S Y, Chen B X, Xu S, *et al.* Field efficacy and evaluation of eight insecticides against the meadow crab - night moth in Guangdong [J]. *Guangdong Agricultural Science*, 2020, 47 (03): 97 - 102.

[12] Zhao Y X, Huang J M, Ni H, *et al.* Susceptibility of fall armyworm, *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith), to eight insecticides in China, with special reference to lambda - cyhalothrin [J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2020, 168: 104623.

[13] Carmen T C, Francisco J, Ana M. G, *et al.* Ultra - high performance liquid chromatography with fluorescence detection following salting - out assisted liquid - liquid extraction for the analysis of benzimidazole residues in farm fish samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1543: 58 - 66.

[14] Wang H Z, Hu L, Li W Z, *et al.* In - syringe dispersive liquid - liquid microextraction based on the solidification of ionic liquids for the determination of benzoylurea insecticides in water and tea beverage samples [J]. *Talanta*, 2017, 162: 625 - 633.

[15] Oliveira L G, Ramkumar A, Moloney M, *et al.* Vibrational

- extraction QuEChERS for analysis of antiparasitic agents in fish by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2019, 411: 6913 – 6929.
- [16] Jordan D. P, Laura M. B, Amber M. M, *et al.* High level efficacy of lufenuron against sea lice (*Lepeophtheirus salmonis*) linked to rapid impact on moulting processes [J]. *International Journal for Parasitology: Drugs and Drug Resistance*, 2018, 8 (2): 174 – 188.
- [17] Jörg M, Patrick H, Johanna M, *et al.* The Use of Lufenuron to Treat Fish Lice (*Argulus* sp) in Koi (*Cyprinus carpio*) [J]. *Journal of Exotic Pet Medicine*, 2013, 22(1): 65 – 69.
- [18] Crespo – Picazo J L, García – Parraga D, Domènech F, *et al.* Parasitic outbreak of the copepod *Balaenophilus manatorum* in neonate loggerhead sea turtles (*Caretta caretta*) from a head – starting program [J]. *BMC veterinary research*, 2017, 13(1): 154 – 161.
- [19] 国家卫生健康委、农业农村部、市场监管总局, GB 2763 – 2021, 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量标准 [S].  
National Health Commission、Ministry of Agriculture and Rural Affairs、General Administration for Market Regulation, GB 2763 – 2021, National Food Safety Standards Maximum Residue Limits for Pesticides in Food [S].
- [20] Efsa E. Review of the existing maximum residue levels for lufenuron according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005 [J]. *Efsa Journal*, 2017, 15(1): 4652.
- [21] Trinidad L L, José M V L, Gil – García M D, *et al.* Benzoylphenylurea residues in peppers and zucchinis grown in greenhouses: determination of decline times and pre – harvest intervals by modelling [J]. *Pest management science*, 2004, 60: 183 – 190.
- [22] Tang H X, Ma L, Huang J Q, *et al.* Residue behavior and dietary risk assessment of six pesticides in pak choi using QuEChERS method coupled with UPLC – MS/MS [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 213: 112022.
- [23] 张聪, 王秀云, 陈硕. 茶叶中虱螨脲等 6 种农药残留量的检测及结果分析 [J]. *市场监管与质量技术研究*, 2022, No. 4 (04): 6 – 12.  
Zhang C, Wang X Y, Chen S. Detection and analysis of six pesticide residues in tea including lufenuron and other pesticides [J]. *Market Regulation and Quality Technology Research*, 2022, No. 4 (04): 6 – 12.
- [24] Luis F S S, Nicaellen R d S S, Jordana A F, *et al.* A reversed – phase high – performance liquid chromatography method combined with matrix solid – phase dispersion extraction for the determination of teflubenzuron, lufenuron and bifenthrin residues in lyophilized coconut water [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2012, 26: 183 – 188.
- [25] Li K L, Chen W Y, Deng P, *et al.* Dissipation, residues and risk assessment of lufenuron during kumquat growing and processing [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 112.
- [26] Cheng X, Xiao J J, Liu Y H, *et al.* Effect of formulation on the indoxacarb and lufenuron dissipation in maize and risk assessment [J]. *Environmental science and pollution research international*, 2022, 29(47): 70976 – 70983.
- [27] Gotah A, Garcia C V., Lee S P, *et al.* An analytical method for quantifying diazinon, chlorfenapyr, and lufenuron in Napa cabbage using QuEChERS and HPLC – UV [J]. *Korean Journal of Food Preservation*, 2018, 25(4): 446 – 452.
- [28] Xiao R, Zhang X T, Zhang X N, *et al.* Analysis of flavors and fragrances by HPLC with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO magnetic nanocomposite as the adsorbent [J]. *Talanta*, 2017, 166: 262 – 267.
- [29] 张咏, 陈蕾, 黄晓佳, 等. 磁分散固相微萃取 – 高效液相色谱联用测定水样和果汁中苯甲酰脲类杀虫剂 [J]. *分析化学*, 2015, 43(09): 1335 – 1341.  
Zhang Y, Chen L, Huang X J, *et al.* Determination of benzoylurea insecticides in water samples and fruit juices by magnetic dispersive solid – phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 43(09): 1335 – 1341.
- [30] Liu C R, Liu X Y, Marriott P J, *et al.* Magnetic solid – phase extraction of benzoylurea insecticides in tea samples with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – hyperbranched polyester magnetic composite as sorbent [J]. *Journal of separation science*, 2019, 42(8): 1610 – 1619.
- [31] 王晓琳, 丁双阳, 宋幸辉, 等. 气相色谱质谱联用法测定鱼组织中 5 种苯甲酰脲类杀虫剂残留 [J]. *农药*, 2016, 55(10): 757 – 759.  
Wang X L, Ding S Y, Song X H, *et al.* Determination of five benzoylurea insecticide residues in fish tissues by gas chromatography – mass spectrometry [J]. *Pesticides*, 2016, 55(10): 757 – 759.
- [32] Silva M G D, Adriano A, Haroldo S D, *et al.* Simultaneous determination of eight pesticide residues in coconut using MSPD and GC/MS [J]. *Talanta*, 2008, 76(3): 680 – 684.
- [33] 占绣萍, 余淑红. 液相色谱法测定蔬菜中咯菌腈、溴虫腈和虱螨脲等农药的残留量 [J]. *农药科学与管理*, 2012, 33(04):

- 31 - 34.
- Zhan X P, Yu S H. Determination of cyprodinil, bromoxynil and lufenuron residues in vegetables by liquid chromatography [J]. *Pesticide Science and Management*, 2012, 33(04): 31 - 34.
- [34] 邓小岚, 龚道新, 王寒, 等. 高效液相色谱法同时测定甘蓝中虱螨脲和顺式氯氰菊酯的残留量 [J]. *精细化工中间体*, 2020, 50(04): 69 - 72.
- Deng X L, Gong D X, Wang H, *et al.* Simultaneous determination of lufenuron and cis - cyhalothrin residues in kale by high performance liquid chromatography [J]. *Fine chemical intermediates*, 2020, 50(04): 69 - 72.
- [35] 张咏, 梅萌, 刘祎, 等. 硼亲和吸附剂的制备及其对苯甲酰胺类农药的萃取性能 [J]. *色谱*, 2014, 32(09): 981 - 987.
- Zhang Y, Mei M, Liu Y, *et al.* Preparation of boron - affinity sorbents and their extraction performance for benzoylurea pesticides [J]. *Chromatography*, 2014, 32(09): 981 - 987.
- [36] 唐庆强, 李捷, 傅爱华, 等. 高效液相色谱法测定果蔬中多种苯甲酰胺类农药残留 [J]. *分析试验室*, 2010, 29(S1): 269 - 271.
- Tang Q Q, Li J, Fu A H, *et al.* Determination of various benzoylurea pesticide residues in fruits and vegetables by high performance liquid chromatography [J]. *Analysis laboratory*, 2010, 29(S1): 269 - 271.
- [37] Niu M X, Li Z P, He W J, *et al.* Attapulgit modified magnetic metal - organic frameworks for magnetic solid phase extraction and determinations of benzoylurea insecticides in tea infusions [J]. *Food Chemistry*, 2020, 317: 126425.
- [38] Mei M, Huang X J, Liao K R, *et al.* Sensitive monitoring of benzoylurea insecticides in water and juice samples treated with multiple monolithic fiber solid - phase microextraction and liquid chromatographic analysis [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 860: 29 - 36.
- [39] Jia Y Q, Wang Y H, Yan M, *et al.* Fabrication of iron oxide@MOF - 808 as a sorbent for magnetic solid phase extraction of benzoylurea insecticides in tea beverages and juice samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1615: 460766.
- [40] 郭长英, 李增梅, 郭元娟, 等. 苹果与土壤中虱螨脲残留的超高效液相色谱快速分析方法研究 [J]. *分析测试学报*, 2015, 34(10): 1163 - 1167.
- Guo C Y, Li Z M, Wu Y J, *et al.* A rapid ultra performance liquid chromatographic method for the analysis of lufenuron residues in apples and soil [J]. *Journal of Analytical Testing*, 2015, 34(10): 1163 - 1167.
- [41] 张月, 林靖凌, 吕岱竹, 等. 超高效液相色谱测定柑橘中的虱螨脲、灭幼脲和氟啶脲 [J]. *现代农药*, 2014, 13(06): 41 - 43.
- Zhang Y, Lin J L, Lv D Z, *et al.* Determination of lufenuron, mfenoxam and fludioxonil in citrus by ultra performance liquid chromatography [J]. *Modern pesticides*, 2014, 13(06): 41 - 43.
- [42] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会, GB/T 20769 - 2008, 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法 [S]. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, China National Standardization Administration Committee, GB/T 20769 - 2008, Determination of 450 pesticide and related chemical residues in fruits and vegetables by liquid chromatography - tandem mass spectrometry [S].
- [43] Anna A. B, Ahmad H. H, Dasenaki ME., *et al.* Development of specific LC - ESI - MS/MS methods to determine bifenthrin, lufenuron, and iprodione residue levels in green beans, peas, and chili peppers under Egyptian field conditions [J]. *Food analytical methods*, 2013, 6: 1099 - 1112.
- [44] 刘锦霞, 王美玲, 黄志强, 等. 高效液相色谱 - 串联质谱法测定猪肉中 10 种苯甲酰胺类杀虫剂 [J]. *分析试验室*, 2010, 29(09): 39 - 43.
- Liu J X, Wang M L, Huang Z Q, *et al.* Determination of 10 benzoylurea insecticides in pork by high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry [J]. *Analytical laboratory*, 2010, 29(09): 39 - 43.
- [45] 张聪, 王秀云, 陈硕. 茶叶中虱螨脲等 6 种农药残留量的检测及结果分析 [J]. *市场监管与质量技术研究*, 2022, 4(04): 6 - 12.
- Zhang C, Wang X Y, Chen S. Detection and analysis of six pesticide residues in tea including lufenuron and other pesticides [J]. *Market Regulation and Quality Technology Research*, 2022, 4(04): 6 - 12.
- [46] 郭鸿莹. 虱螨脲在韭菜与土壤中的残留分析及膳食风险评估 [D]. 吉林农业大学, 2019.
- Guo H Y. Residue analysis and dietary risk assessment of lufenuron in leek and soil [D]. Jilin Agricultural University, 2019.
- [47] 柳蕊, 沈崇钰, 赵增运, 等. 高效液相色谱 - 串联质谱法测定大豆与玉米中的苯甲酰胺类农药残留 [J]. *分析测试学报*, 2010, 29(11): 1180 - 1184.
- Liu H, Shen C Y, Zhao Z Y, *et al.* Determination of benzoylurea pesticide residues in soybean and corn by high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry [J]. *Journal of*

- Analytical Testing, 2010, 29(11): 1180 - 1184.
- [48] 王连珠, 周昱, 陈泳, 等. 果蔬中 8 种苯甲酰胺类农药残留的液相色谱 - 串联质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(03): 289 - 293.
- Wang L Z, Zhou Y, Chen Y, *et al.* Determination of eight benzoylurea pesticide residues in fruits and vegetables by liquid chromatography - tandem mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Testing, 2010, 29(03): 289 - 293.
- [49] 丁慧瑛, 谢文, 周召千, 等. 蔬菜中 11 种苯甲酰胺类农药残留的液相色谱 - 串联质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(08): 970 - 974.
- Ding H Y, Xie W, Zhou Z Q, *et al.* Determination of 11 benzoylurea pesticide residues in vegetables by liquid chromatography - tandem mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Testing, 2009, 28(08): 970 - 974.
- [50] 张月, 林靖凌, 韩丙军, 等. 超高效液相色谱 - 三重四极杆串联质谱法测定柑橘中 4 种苯甲酰胺类农药残留[J]. 农药学报, 2014, 16(05): 614 - 618.
- Zhang Y, Lin J L, Han B J, *et al.* Determination of four benzoylurea pesticide residues in citrus by ultra performance liquid chromatography - triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Journal of Agropharmacology, 2014, 16(05): 614 - 618.
- [51] 梅丽芸, 陈蔚林, 陈枫, 等. 超高效液相色谱 - 串联质谱法同时检测土壤和甘蓝中的甲氨基阿维菌素苯甲酸盐和虱螨脲[J]. 安徽化工, 2017, 43(04): 102 - 107.
- Mei L Y, Chen W L, Chen F, *et al.* Simultaneous determination of methyldiamino abamectin benzoate and lufenuron in soil and kale by ultra performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry [J]. Anhui Chemical, 2017, 43(04): 102 - 107.
- [52] 彭茂民, 夏虹, 刘丽. UPLC - MS - MS 法快速测定甘蓝和土壤中虱螨脲的残留量[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(24): 6360 - 6363.
- Peng M M, Xia H, Liu L. Rapid determination of lufenuron residues in kale and soil by UPLC - MS - MS [J]. Hubei Agricultural Science, 2015, 54(24): 6360 - 6363.
- [53] Majida M, Shoomaila L, Mahmood A, *et al.* Modified matrix solid phase dispersion - HPLC method for determination of pesticide residue in vegetables and their impact on human health: A risk assessment [J]. Frontiers in Chemistry, 2022, 10: 1084350.
- [54] Park D W, Yang Y S, Lee Y U, *et al.* Pesticide Residues and Risk Assessment from Monitoring Programs in the Largest Production Area of Leafy Vegetables in South Korea: A 15 - Year Study [J]. Foods, 2021, 10(2): 425.
- [55] Feng Y Z, Zhang G F, Zhang A J, *et al.* Dissipation, Residue, and Dietary Risk Assessment of Methoxyfenozide, Chlorantraniliprole, Indoxacarb, Lufenuron, and Chlorfenapyr in Spinach Using a Modified QuEChERS Method Combined with a Tandem Mass Spectrometry Technique [J]. Agronomy, 2022, 12(12): 3173 - 3173.

(编辑: 侯向辉)