

QuEChERS-UPLC-MS/MS 测定食用菌中四聚乙醛残留及膳食风险评估

李杨^{1,2}, 赵天宇^{1,2}, 赵萌^{1,2}, 平华^{1,2*}

(1. 北京市农林科学院质量标准与检测技术研究所, 北京 100097)

(2. 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100097)

摘要: 基于 QuEChERS 前处理结合超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 快速测定食用菌中四聚乙醛残留量的方法, 并评估实际样品中的残留状况与膳食风险。样品经乙腈提取, N-丙基乙二胺和十八烷基键合硅胶分散固相萃取净化后, 以乙腈-0.1% 甲酸水为流动相, 经 HSS T3 色谱柱分离, 采用基质匹配曲线内标法定量。结果表明: 四聚乙醛在 2~200.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内线性良好 ($r=0.9998$), 方法检出限为 0.50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 方法定量限为 1.50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在 1.5、15、150 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 添加水平下, 平均回收率为 72.25%~119.51%, 相对标准偏差为 0.82%~13.41%。对 34 份实际样品 (大球盖菇、猴头菇、平菇、羊肚菌) 检测发现, 食用菌样品中四聚乙醛检出率为 23.53%, 其中羊肚菌中检出率和残留量最高。食用菌样品中慢性与急性膳食摄入风险远低于 100%, 食品安全指数远小于 1, 食用菌样品中四聚乙醛的膳食摄入风险均处于可接受范围内。该方法简便、快速、灵敏、重现性好, 适用于食用菌中四聚乙醛残留快速精准检测, 为食用菌种植中四聚乙醛安全监管和风险评价提供数据支撑。

关键词: QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱法; 食用菌; 四聚乙醛; 膳食风险评估

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2027.8.0816

Determination of Metaldehyde Residue in Edible Fungi and Dietary Risk Assessment by QuEChERS-UPLC-MS/MS

LI Yang^{1,2}, ZHAO Tianyu^{1,2}, ZHAO Meng^{1,2}, PING Hua^{1,2*}

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China)(2. Risk Assessment Laboratory for Agro-products Quality and Safety (Beijing), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100097, China)

Abstract: A rapid method was developed for the determination of metaldehyde residues in edible fungi based on QuEChERS pretreatment coupled with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), and the residue status and dietary risks in actual samples were evaluated. Samples were extracted with acetonitrile, purified by dispersive solid-phase extraction using primary secondary amine (PSA) and octadecyl-bonded silica (C18), and separated on an HSS T3 column with a mobile phase of acetonitrile-0.1% formic acid in water. Quantification was performed using a matrix-matched internal standard calibration curve. The method showed good linearity for metaldehyde in the range of 2~200.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($r=0.9998$). The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were 0.50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 1.50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. At spiked levels of 1.5, 15, and 150 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, average recoveries ranged from 72.25% to 119.51%, with relative standard deviations of 0.82%~13.41%. Among 34 actual samples of *Stropharia rugosoannulata*, *Hericium erinaceus*, *Pleurotus ostreatus*, and *Morchella* spp., the detection rate of metaldehyde was 23.53%, with the highest detection rate and residue level observed in *Morchella* spp. The chronic and acute dietary exposure risks from these samples were far below 100%, and the food safety index was significantly less than 1, indicating that the dietary intake risks of metaldehyde were all within acceptable limits. This method is simple, rapid, sensitive, and reproducible, making it suitable for accurate detection of metaldehyde residues in edible fungi, and providing data support for safety supervision and risk assessment of its use in mushroom cultivation.

收稿日期: 2026-05-27; 修回日期: 2026-08-19; 接受日期: 2026-08-19

基金项目: 现代农业产业技术体系北京市食用菌创新团队 (BAIC03-09-2026); 北京市农林科学院青年科研基金 (QNJ202404); 北京市农林科学院创新能力建设专项 (KJCX20240508)

作者简介: 李杨 (1986-), 女, 硕士, 副研究员, 研究方向: 农产品质量安全风险评估, E-mail: liyang@baafs.net.cn

通讯作者: 平华 (1983-), 女, 博士, 高级实验师, 研究方向: 农产品质量安全风险评估, E-mail: pinghua@baafs.net.cn

Key words: QuEChERS; ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); edible fungi; metaldehyde; dietary risk assessment

四聚乙醛 (Metaldehyde, MET) 是一种选择性杀螺剂, 通过刺激软体动物黏膜过度分泌黏液致其脱水死亡^[1,2]。食用菌产业集约化发展下, 菇房 (棚) 高湿遮阴的环境易滋生蛞蝓、蜗牛等有害软体动物^[3,4], 种植户常将四聚乙醛颗粒剂或悬浮剂撒施于菌床、覆土或棚周^[5], 使其成为食用菌生产中的主要杀螺剂。然而, 四聚乙醛对人畜具中等毒性, 经口摄入可引发恶心、惊厥乃至中枢神经抑制等中毒症状^[6-8]; 其被 WHO 列为“中等危害”农药 (II 类), 美国 EPA 列为限制使用农药^[1], 但我国仍有 167 个产品登记在册, 广泛用于水稻、蔬菜、猕猴桃及卫生害虫防治^[9]。

我国食用菌产业高速发展, 但农药残留超标已成为制约出口的核心技术性贸易壁垒。食用菌子实体结构疏松、比表面积大, 且基质富含多糖、蛋白质及水分, 对农药具有强吸附性且难以清洗去除^[10]。目前, 欧盟、日本及美国均未针对食用菌设定四聚乙醛的专属最大残留限量 (MRL), 而是分别采用 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (欧盟、日本) 与零残留 (美国) 的严苛统一标准。反观我国现行《GB 2763-2026》标准^[11], 虽已规定四聚乙醛在蔬果、谷物等基质中 $0.1\sim 10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的限量, 却尚未纳入食用菌类别, 相应残留监测数据严重匮乏。这一标准空白不仅令国内质量监管无据可依, 更致使出口产品频遭扣留退运, 严重制约产业国际化。因此, 建立一种适用于复杂食用菌基质、快速灵敏且准确的四聚乙醛残留检测方法, 已成为评估膳食暴露风险、规范生产用药及有效破解出口贸易壁垒的迫切现实需求。

目前, 四聚乙醛的残留检测研究多集中于果蔬^[12,13]、水产品^[14,15]及水体^[16,17]等基质, 检测手段涵盖气相色谱 (GC)^[18]、气相色谱-质谱 (GC-MS)^[19,20]及液相色谱-质谱 (LC-MS)^[21,22]。然而, 食用菌基质富含多糖和蛋白质, 干扰物复杂, 现有方法难以直接移植, 高效、灵敏且通用的前处理与检测体系尚属空白。为此, 本研究采用 QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS), 系统优化提取净化步骤及仪器参数, 旨在建立适用于食用菌中四聚乙醛残留的精准检测方法。在此基础上, 开展实际样品残留监测与膳食暴露风险评估, 明确其污染水平及潜在安全风险。本研究将有效弥补食用菌中四聚乙醛检测技术与风险评估数据的双重缺失, 为生产环节合理用药、国家限量标准制修订及出口贸易质量管控提供坚实的数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

四聚乙醛和内标四聚乙醛-D16 标准品的质量浓度均为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 上海安谱试验科技股份有限公司。无水硫酸镁 (分析纯), 北京亚太龙兴化工有限公司; 氯化钠 (优级纯), 北京化工厂; 键合硅胶固相萃取吸附剂 C18 和 N-丙基乙二胺吸附剂 PSA, 天津博纳艾杰尔科技有限公司; 乙腈和甲醇 (色谱纯) 和甲酸铵 (LC/MS 级), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; 乙酸 (优级纯), 国药集团化学有限公司。

羊肚菌、平菇、猴头菇、大球盖菇, 分别采自食用菌生产基地, 采集时间为 3~10 月份, 其中采集大球盖菇 6 份、猴头菇 6 份、平菇 15 份和羊肚菌 7 份, 总计 34 份食用菌样品。每份样品不少于 1 kg 的重量, 采集的新鲜食用菌样品, 冷藏运回实验室, 立即匀浆处理, 匀浆样品于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存。

1.2 仪器与设备

ACQUITY 高效液相色谱仪和 Xevo TQ 三重四级杆质谱仪 (配有 ESI 电离源), 美国 Waters 公司; 3K15 高速冷冻离心机, 美国 Sigma 公司; HZQ-C 空气浴振荡器, 哈尔滨市东联电子技术开发有限公司; BS200S-WEI 万分之一分析天平, 北京赛多利斯天平有限公司。

1.3 方法

1.3.1 色谱条件

Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱 ($100 \text{ mm}\times 2.1 \text{ mm}$, $1.8 \mu\text{m}$); 柱温: $40\text{ }^{\circ}\text{C}$; 进样体积: $5 \mu\text{L}$; 流速 $0.3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 以 0.1% 甲酸水溶液 (流动相 A) 和乙腈 (流动相 B) 进行梯度洗脱, 洗脱条件见表 1。

表1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution procedures

时间/min	流速/(mL min ⁻¹)	流动相 A/%	流动相 B/%
0.00	0.3	90	10
5	0.3	5	95
6	0.3	5	95
8	0.3	90	10

1.3.2 质谱条件

采用电喷雾离子源；多反应监测模式；毛细管电压 2.5 kV；离子源温度：150 ℃；雾化气温度：400 ℃；去溶剂气流量：800 L·h⁻¹。质谱参数见表 2。

表2 质谱参数

Table 2 Mass spectrometry parameters

中文名称	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV	离子扫描模式
四聚乙醛	194.2	62.2*, 106.2	8	8, 4	正离子
四聚乙醛-D16	210.3	66.1*	8	8	正离子

注：*代表定量离子。

1.3.3 标准溶液配制

准确吸取四聚乙醛和四聚乙醛-D16 标准物质用乙腈配制呈质量浓度 10 mg·L⁻¹ 储备液，贮存于-20 ℃。

基质匹配标准溶液：取适量四聚乙醛标准储备液，用空白食用菌样品溶液逐级稀释，配制成 0.002, 0.005, 0.010, 0.020, 0.050, 0.10, 0.20 mg·L⁻¹ 的基质匹配混合标准溶液系列，每个混合标准溶液中均加入一定量的内标四聚乙醛-D16，其中内标四聚乙醛-D16 的质量浓度为 0.05 mg·L⁻¹。

1.4 前处理方法

准确称取食用菌新鲜样品 10.0 g（精确至 0.01 g）于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 乙腈溶液，振荡提取 30 min，加入 6.0 g 无水硫酸镁和 2.0 g 氯化钠，剧烈振荡 1 min 后 8 000 r·min⁻¹ 离心 3 min。称取 750 mg 无水硫酸镁、50 mg PSA、50 mg C18 置于 10 mL 具塞离心管中，吸取 5.0 mL 上清液至此离心管中，涡旋混匀 2 min，以 8 000 r·min⁻¹ 离心 3 min。上清液过 0.22 μm 滤膜，装入样品瓶中，加入内标四聚乙醛-D16，待 UPLC-MS/MS 测定。

1.5 基质效应

由于食用菌基质中的干扰物质在离子化过程中与四聚乙醛竞争，影响四聚乙醛的离子化效率和响应值，导致目标化合物定量结果不准确，因此考核食用菌基质效应对四聚乙醛定量结果影响^[23]。基质效应（matrix effects, ME）计算方法见公式（1）：

$$ME = \left(\frac{A}{B} - 1 \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中：

A——为基质匹配标准曲线的斜率；

B——为溶剂标准曲线的斜率。

若 -20% < ME < 20%，认为基质干扰可忽略；若 ME ≤ -20%，ME ≥ 20%，表示基质干扰较强。

1.6 风险评估方法

采用急性和慢性膳食风险评估、食品安全指数法对四聚乙醛在食用菌中健康风险进行评估。食品安全指数侧重于单种农药在食品中的超标健康风险^[24]。而急性和慢性膳食风险评估依赖于毒理学数据，重点关注特定危害物对人体健康的短期和长期累积性健康风险^[25,26]。

1.6.1 食品安全指数评价方法

采用食品安全指数 (Index of food safety, IFS) 评估四聚乙醛对人体健康的潜在危害^[26,27], 具体计算公式如 (2)、(3) 所示。

$$IFS = \frac{EDI \times f}{SI \times bw} \quad (2)$$

$$EDI = R \times F \times E \times P \quad (3)$$

式中:

R ——为食用菌中四聚乙醛的残留量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);

F ——为食用菌的估计摄入量 ($\text{g}/\text{人}/\text{天}$);

E 和 P ——分别为食用菌的可食用部分因子和加工处理因子;

SI ——为检出四聚乙醛的每日允许摄入量 (ADI);

bw ——为人平均体重 (kg), 按 60 kg 计;

f ——为农药安全摄入量的校正因子,

EDI ——为四聚乙醛的实际摄入量估算值。

IFS 值反映食用菌中四聚乙醛残留的安全状态, $IFS \leq 1$, 说明检出四聚乙醛对食用菌安全影响的风险可以接受; $IFS > 1$, 说明检出四聚乙醛对食用菌安全的影响不可接受。

1.6.2 急性膳食风险和慢性膳食风险评估方法

采用每日允许摄入量 (ADI) 和急性参考剂量 (Acute Reference Dose, ARfD) 评估食用菌中四聚乙醛的慢性及急性膳食风险^[28-30], 相应计算公式见式 (4) 和式 (5)。%ADI 和 %ARfD 值越小, 则慢性和急性膳食暴露风险越小, 当 %ADI 或 %ARfD $\leq 100\%$ 时, 表示慢性和急性膳食暴露风险可以接受; 当 %ADI 或 %ARfD $> 100\%$ 时, 表示慢性和急性膳食暴露风险不可接受。

$$\%ADI = \frac{STMR \times P}{ADI \times bw} \times 100\% \quad (4)$$

$$\%ARfD = \frac{LP \times HR}{bw \times ARfD} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

$STMR$ ——为规范试验残留中值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);

P ——为居民日均食用菌消费量 (g);

ADI ——为每日允许摄入量;

bw ——为体重, 按 60 kg 计;

LP ——为中国居民消费的食用菌大份餐数据 (kg);

HR ——为检出数据的 99.9 百分位点值;

$ARfD$ ——为急性参考剂量。

1.7 数据分析

数据采用 Waters ACQUITY-Xevo TQ 三重四级杆液相色谱质谱联用仪 MassLynx 软件分析, Excel 数据分析和 Origin Pro 2022 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 前处理和仪器参数优化

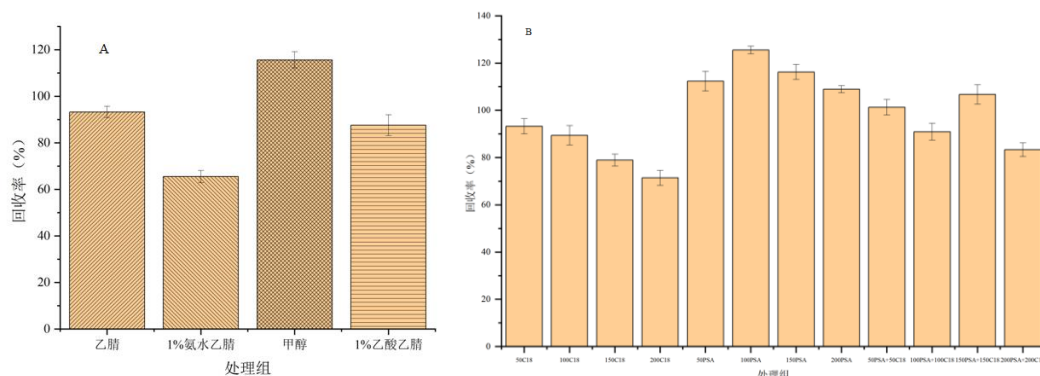


图1 四聚乙醛不同提取剂(A)和净化方法(B)回收率

Fig.1 Recovery rates of MET using different extraction (A) and purification (B) methods

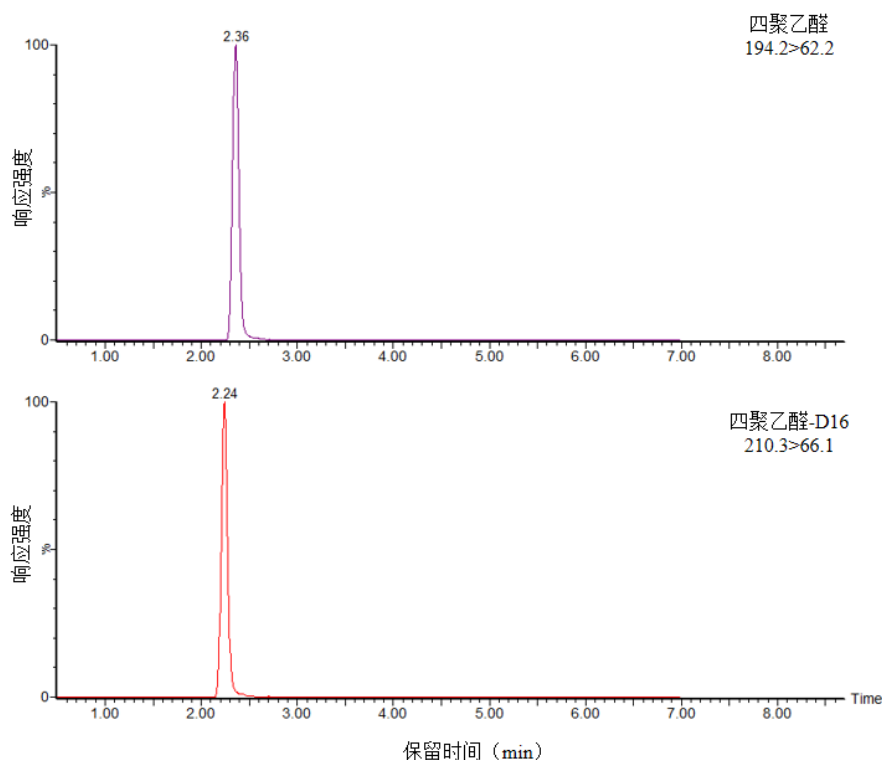


图2 四聚乙醛和四聚乙醛-D16 色谱图

Fig.2 Chromatogram of MET and MET-D16

食用菌基质富含多糖、蛋白质和脂肪等成分,需选用合适的提取与净化技术^[31,32]。鉴于四聚乙醛易溶于乙腈、甲醇等有机溶剂,比较了乙腈、1%乙酸乙腈、1%氨水乙腈和甲醇4种溶剂的提取效果。如图1A所示,乙腈提取效果最佳,基质干扰小,回收率达93.25%,且乙腈能溶解并提取各类极性与非极性农药,与水相混溶并易通过盐析实现液-液分离,适用于水产品、果蔬等多类样品前处理^[14,22]。1%乙酸乙腈回收率为87.59%,但四聚乙醛在酸性环境中容易发生解聚,可能伴随部分降解产物的生成,影响母体化合物的准确定量。1%氨水乙腈适用于特定基质(如草鱼中同时提取氯硝柳胺等碱性化合物)^[15],但对食用菌基质不适用,回收率低于70%。甲醇提取的回收率为115.62%,但共提取杂质较多,易导致基质干扰增强和检测稳定性下降。综合考虑提取效率、基质干扰、后续净化方法与检测稳定性,采用乙腈作为提取溶剂。PSA和C₁₈是QuEChERS方法中常用的净化填料,PSA主要去除糖类、有机酸等极性杂质,C₁₈去除蛋白质、脂肪等非极性杂质^[33]。因此,考察了不同含量的PSA、C₁₈、PSA和C₁₈组合的净化效果,如图1B所示,50 mg PSA与50 mg C₁₈的组合回收率最优,为102.3%,因此选择50 mg PSA

与 50 mg C₁₈ 作为最终的净化填料。

以四聚乙醛的[M+NH₄]⁺加合离子为母离子，以乙腈-0.1%甲酸水溶液为流动相，该方法在复杂基质中显著提升了四聚乙醛的检测灵敏度、稳定性和分离度（图 2）。在该条件下，四聚乙醛及其氘代内标（四聚乙醛-D16）的保留时间分别为 2.35 min 和 2.24 min，峰形尖锐，表明该方法具有良好的色谱分离能力。

2.2 方法的线性范围与检出限

对食用菌的基质效应进行考察，不同食用菌品种的基质效应不同，羊肚菌的基质效应最强为 28.67%，其次是大球盖菇和猴头菇，分别为 19.05%和 18.34%，而平菇基质效应最弱为 3.10%。为消除基质效应，采用食用菌空白基质溶液配制质量浓度 2.0~200 μg·L⁻¹ 系列标准溶液，以质量浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制标准曲线。结果表明：食用菌鲜样中四聚乙醛在 2.0~200 μg·L⁻¹ 质量浓度范围内线性关系良好，线性方程是 Y=2.514 73X-0.252 789，相关系数为 0.999 8，满足定量分析要求。

在空白食用菌样品中添加质量浓度为 1.0 μg·kg⁻¹ 的四聚乙醛标准溶液，按样品分析的全部步骤进行测定，测定 7 个平行，计算方法检出限及定量限（t 值为 3.143），方法检出限为 0.50 μg·kg⁻¹，方法定量限为 1.50 μg·kg⁻¹，低于《出口食品中四聚乙醛残留量的检测方法 气相色谱-质谱法》（SN/T 4264-2015）的测定下限（10 μg·kg⁻¹），满足欧盟和日本等国关于农药残留量低于 0.01 mg·kg⁻¹ 的要求。

2.3 方法的精密度与正确度

表 3 正确度和精密度实验结果
Table 3 Results of recovery and precision

添加质量浓度/(μg·kg ⁻¹)	本实验方法		GB/T 27404-2026	
	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
1.5	72.25	13.41	60~120	15
15	119.51	5.41	70~120	15
150	90.86	0.82	80~110	11

选取经测定不含四聚乙醛的食用菌样品，分别添加方法定量限、10 倍定量限和 100 倍定量限（即 1.5、15 和 150 μg·kg⁻¹）的四聚乙醛标准溶液，按照所建立的方法进行处理和测定。每个添加浓度水平重复 6 次。结果见表 3。从表 3 中可以看出，三个添加浓度水平的回收率和相对标准偏差均符合《实验室质量控制规范 食品理化检测》（GB/T 27404-2026）标准对正确度和精密度的规定要求。

2.4 食用菌中四聚乙醛残留检出情况

表 4 食用菌样品中四聚乙醛检出情况
Table 4 Detection of MET in edible fungus samples

类型	样品数量	检出数量	检出率/%	检出平均值/(mg·kg ⁻¹)	检出范围/(mg·kg ⁻¹)
大球盖菇	6	1	16.67	0.02	ND-0.11
猴头菇	6	1	16.67	0.0002	ND-0.001
平菇	15	1	6.67	0.03	ND-0.41
羊肚菌	7	5	71.43	0.71	ND-2.53

注：ND 表示未检出。

采用所建立的方法对采集的 34 份食用菌样品进行检测，检测结果如表 4 所示。共有 8 份食用菌样品中检出四聚乙醛残留，检出率为 23.53%。四种类型食用菌中四聚乙醛检出率存在显著差异，羊肚菌中四聚乙醛检出率最高，达到 71.43%，其次是大球盖菇、猴头菇和平菇。并且羊肚菌中四聚乙醛的残留量也最高，最高检出 2.53 mg·kg⁻¹，其次为平菇、大球盖菇和猴头菇。羊肚菌中四聚乙醛的检出率和残留浓度均显著高于其他三种食用菌，这可能与羊肚菌的栽培方式和生长环境密切相关。羊肚菌多采用覆土栽培，土壤环境为蜗牛和蛞蝓等软体动物提供了适宜的栖息条件，四聚乙醛作为常用杀螺剂在种植过程中的使用频率相对较高^[34]。此外，羊肚菌子实体表面疏松多孔的结构特点也可能使其对农药残留的吸附能力更强。因尚无食用菌中四聚乙醛的限量标准，与（GB 2763-2026）

标准中规定的四聚乙醛在蔬菜类产品中的限量标准（0.5~10 mg·kg⁻¹）相比，本次检出样品的最高残留浓度（2.53 mg·kg⁻¹）大于部分蔬菜中现行限量标准。然而，考虑到食用菌作为食品的消费特点和人群摄入特征，单纯依据限量标准不足以全面评价其膳食安全风险，有必要进一步开展膳食暴露评估。

2.5 食用菌中四聚乙醛膳食风险评估

2.5.1 食品安全指数评价

目前四聚乙醛尚未在食用菌上登记，亦无相应的最大残留限量标准。为此，采用食品安全指数法评估其在食用菌中的安全性。依据公式（2）和（3），选取 E=1，P=1，f=1，F 参考中国统计年鉴 2024 年城镇居民人均蔬菜剂食用菌消费量 108.5 kg，折算成每人每天为 297.3 g/人/天^[35]；SI 参照《GB 2763-2026》四聚乙醛的 ADI 值为 0.1 mg/kg bw^[11]，按最大风险计算，R 选择四聚乙醛的最大检出值计算。大球盖菇、猴头菇、平菇和羊肚菌的 IFS 分别为 0.01、0.00、0.02、0.13，IFS 值均小于 1，说明四聚乙醛在四种食用菌基质上的安全风险处于可接受范围。但是羊肚菌的 IFS 值远大于其他三种基质，说明羊肚菌子实体表面疏松多孔的结构特点对四聚乙醛的吸附能力大于其他菌种，仍需要关注。

2.5.2 急性和慢性膳食风险评估

依据公式（4）和（5），P 参考中国统计年鉴 2024 年城镇居民人均蔬菜剂食用菌消费量 108.5 kg，折算成每人每天为 297.3 g/人/天^[35]；ADI 取 0.1 mg/kg bw；LP 参考 2019 年中国卫生健康统计年鉴推荐的数据，食用菌取 0.5 kg^[36]；ARfD 取 0.3 mg/kg bw^[37]；分别计算四聚乙醛残留的急性膳食风险（%ARfD）与慢性膳食风险（%ADI），结果见表 5。大球盖菇、猴头菇、平菇和羊肚菌中四聚乙醛的%ADI 及%ARfD 值均低于 100%，表明四种食用菌中该农药的慢性与急性膳食风险均在可接受范围之内。即使按四聚乙醛最大检出浓度（2.53 mg·kg⁻¹）进行极端情景估算时，其%ADI 值和%ARfD 值仍均小于 100%，说明按日常膳食摄入量食用上述四种食用菌，四聚乙醛的短期与长期暴露风险商值均处于可接受水平，尚未构成可察觉的人体健康损害。

表 5 食用菌样品慢性与急性膳食暴露风险评估

Table 5 Chronic and acute dietary exposure risk assessment of edible fungi samples

类型	慢性膳食风险			急性膳食风险		
	农药残留中值/(mg·kg ⁻¹)	%ADI/%	风险判定	99.9 百分位点/(mg·kg ⁻¹)	%ARfD/%	风险判定
大球盖菇	0.00	0.00	可接受	0.11	0.00	可接受
猴头菇	0.00	0.00	可接受	0.00	0.00	可接受
平菇	0.00	0.00	可接受	0.41	0.01	可接受
羊肚菌	0.02	0.001	可接受	2.53	0.07	可接受

3 结论

本研究建立了基于 QuEChERS 前处理结合超高效液相色谱-串联质谱（UPLC-MS/MS）的食用菌中四聚乙醛残留量快速测定方法，并应用于实际样品的农药残留分析。该前处理流程避免了传统固相萃取柱的繁琐操作，溶剂消耗低、分析周期短，显著提升了批量检测效率。本方法的检出限（0.50 μg·kg⁻¹）和定量限（1.50 μg·kg⁻¹）均满足日本、欧盟等对食用菌中四聚乙醛最大残留限量的要求。在 1.5、15、150 μg·kg⁻¹ 三个加标水平下，平均回收率为 72.25%~119.51%，相对标准偏差为 0.82%~13.41%，符合残留检测规范。结果表明，该方法对不同污染程度样品均能准确定量，基质干扰引起的系统误差不显著。本研究填补了食用菌中四聚乙醛检测方法的技术空白，完善了现有农药残留检测体系，缩小了与欧盟、日本等最大残留限量标准的差距，为应对基于最大残留限量的非关税贸易壁垒提供了技术支撑，进而保障我国食用菌的进出口贸易。

对平菇、大球盖菇、猴头菇和羊肚菌四种食用菌样品的检测结果表明，四聚乙醛在食用菌中的总检出率为 23.53%。其中，羊肚菌样品中四聚乙醛的检出浓度与检出率均高于其他三类菌种。通过对食用菌中四聚乙醛残留量的安全性评价，结合急性膳食暴露评估与慢性膳食摄入风险评估，系统考察了四聚乙醛在食用菌中的潜在健康影响。结果表明，整体而言，供试食用菌样品中四聚乙醛的急性摄入风险和慢性摄入风险均在安全限值以内，食品安全指数亦处于可接受范围，说明当前残留水平对一般人群的膳食健康风险处于可控区间。然而，值得注意的是，与其他三类菌种相比，羊肚菌中的残留风险仍相对偏高。考虑到羊肚菌具有特殊的生长基质、培育条件及可

能较强的农药富集能力,这一差异不容忽视。因此,建议后续加强对羊肚菌种植过程中四聚乙醛使用的监管,并开展针对性的残留跟踪与风险评估,以确保其长期食用的安全性。

参考文献

- [1] CASTLE G D, MILLS G A, GRAVELL A, et al. Review of the molluscicide metaldehyde in the Environment [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2017, 3: 415-428.
- [2] SUNDARARAMAN S, KUMAR K S, SIDDHARTH U, et al. Sustainable approach for the expulsion of metaldehyde: risk, interactions, and mitigation: a review [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2024, 46: 248.
- [3] 孙连新,李明军,于家川,等.设施冬枣大棚分区套种羊肚菌和大球盖菇生产技术探究[J].中国食用菌,2025,44:54-59.
- [4] 许仲武.野蛱蛄危害平菇的习性及其防治[J].植物保护,2000,26:42.
- [5] 龙映均,蒙焕松,钟闻.黔南州人工种植食用菌标本采集及调查研究[J].耕作与栽培,2023,43:82-83,86.
- [6] OKSAL M, TUĞÇE K M, KÜLTİÇİN Ç, et al. Assessing the combined toxic effects of metaldehyde molluscicide [J]. Scientific Reports, 2023, 13: 4888.
- [7] TAN Y J, KHOO S Q X, TAN S T. Acute metaldehyde poisoning from ingestion: clinical features and implications for early treatment [J]. Acute Medicine & Surgery, 2022, 9: 766.
- [8] HINOJOSA M, VARNEY S, GOODNOUGH R, et al. Sluggish metaldehyde exposures reported to poison centers [J]. Clinical Toxicology, 2025, 63: 191.
- [9] 中国农药信息网[EB/OL]. [2026-04-15]. <http://www.chinapesticide.org.cn/zwb/dataCenter>
- [10] YAO Q H, SU D S, LIN X X, et al. Pesticide residues in edible mushrooms: a health hazard? [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2026, 74: 11107-11115.
- [11] GB 2763-2026. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
- [12] 骆灿,龚丽婷,郑刚,等.气相色谱串联三重四极杆质谱法测定果蔬中四聚乙醛残留量[J].食品安全导刊,2022,36:40-42.
- [13] 宋语娇.6%四聚乙醛颗粒剂防治猕猴桃树蜗牛的田间药效评价[J].河南农业, 2025,33:68-69.
- [14] 秦德萍,杨乾展.分散固相萃取-同位素内标-气相色谱串联三重四极杆质谱法测定水产品中四聚乙醛残留量[J].环境化学,2022,41:3824-3827.
- [15] 索纹纹,李小玲,崔先锋,等.同位素稀释高效液相色谱-串联质谱法测定草鱼中四聚乙醛和氯硝柳胺残留[J].湖南师范大学自然科学学报,2025,48:17-24.
- [16] BALASHOVA N, HISCOCK K M M, REID B J, et al. Metaldehyde Transport Processes in a Water Abstraction Catchment in Essex, Southeast England [J]. Water Air and Soil Pollution, 2023, 234: 60.
- [17] BALASHOVA N, HISCOCK K M, REID B J, et al. Trends in metaldehyde concentrations and fluxes in a lowland, semi-agricultural catchment in the UK (2008-2018) [J]. Science of the Total Environment, 2021, 795: 148858.
- [18] 鲍群.气相色谱内标法测定杀螺颗粒剂中的四聚乙醛[J].四川化工,2016,19:38-40.
- [19] LEHNER A F, LANNUCCI C, PUSCHNER B, et al. Gas chromatography-tandem mass spectrometric analysis of metaldehyde and its metabolite acetaldehyde in initial assessment of hemodialysis abatement of toxicity in live animals [J]. Toxicology Mechanisms and Method, 2023, 33: 766-780.
- [20] MASTI R, BAROLO E, BERTOLINI F M. Analysis of metaldehyde in animal whole blood and serum by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Toxicology, 2023, 47: 464-469.
- [21] KEIGHLEY N, RAMWELL C, SINCLAIR C. Analytical method development and validation for the quantification of metaldehyde in soil [J]. MethodsX, 2021, 8: 101482.
- [22] 王同珍,侯根连,蒋利,等.高效液相色谱-串联质谱法同时测定小白菜中甲氨基阿维菌素和四聚乙醛的残留量[J].精细化工中间体,2024,54:65-69.
- [23] ZENG Y, LAN T, LI X, et al. A comparison of the determination of multiple pesticide residues in fruits, vegetables, and edible fungi using gas chromatography combined with filtration purification and solid-phase extraction [J]. RSC Advances, 2024, 14: 16898-16911.
- [24] 常薇,李慧,李春梅,等.成都市售果蔬中农药残留水平分析及慢性膳食风险评估[J].食品工业科技,2022,43(6):258-268

- [25] FARAG M, MOHAMMED A M, ELSAYED S, et al. Comprehensive analysis of pesticide residues in Egyptian cucumbers (2021–2023): Unveiling acute and chronic dietary risks and regulatory insights [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2025, 143: 107584.
- [26] 温雅君,肖志勇,孙志伟,等.食用菌中农药残留安全风险评价及膳食暴露风险评估[J].*农学学报*,2024,14:77-82.
- [27] LI Y, QIN G, HE F, et al. Investigation and analysis of pesticide residues in edible fungi produced in the mid-western region of China [J]. *Food Control*, 2022, 136: 108857.
- [28] KEKLIK M, GOLGE O, GONZALEZ-CURBELO M A, et al. Pesticide residues in peaches and nectarines: Three-year monitoring data and risk assessment [J]. *Food Control*, 2025, 171: 111141.
- [29] ACOSTA-DACAL A, D ÍAZ-D ÍAZ R, ALONSO-GONZÁLEZ P, et al. Pesticide Residues in Fruits and Vegetables from Cape Verde: A Multi-Year Monitoring and Dietary Risk Assessment Study [J]. *Foods*, 2025, 14: 2639.
- [30] WANG S Y, HUO K X, WU N, et al. Investigation of pesticide residues based on integrated multi-strategy: Occurrence, fate and dietary risk assessment [J]. *Food Control*, 2024, 165: 110602.
- [31] TULASI B, KAITHAMALAI B, ANGAPPAN S, et al. Standardization of an analytical technique for determination of pesticide residues in fresh and processed button mushroom *Agaricus bisporus* (Lange) Imbach [J]. *Scientific Reports*, 2024, 14: 30747.
- [32] DANA S, PETR M, LEOS U, et al. Pesticide residues in fresh and processed edible mushrooms from Czech markets [J]. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2023, 16: 384-392.
- [33] 李杨,平华,李冰茹,等.QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法测定黑木耳中 33 种除草剂残留[J].*农药*,2021,60:751-755.
- [34] 赵永昌,柴红梅,刘萍,等.羊肚菌栽培理论、技术进展及未来热点[J].*食药菌*,2025,33:73-85.
- [35] 国家统计局.2025 中国统计年鉴[M].北京:中国统计出版社,2025.
- [36] 国家卫生健康委员会.2019 年中国卫生健康统计年鉴[M].北京:中国协和医科大学出版社,2019.
- [37] European Food Safety Authority[EB/OL]. [2026-04-15]. <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC7009869/table/efs24740-tbl-0001/>