

淮南市叶菜类蔬菜中拟除虫菊酯农药残留及膳食暴露风险分析

张贤辉, 余旻昊*, 胡广军, 王友雪 (淮南市农产品质量安全检测中心, 安徽淮南 232001)

摘要 为了解淮南市叶菜类蔬菜中拟除虫菊酯农药残留状况, 2018—2019 年分 6 次随机抽取淮南市本地生产的叶菜类蔬菜样品 421 份, 检测联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氟菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 7 种拟除虫菊酯农药残留, 并进行膳食暴露风险分析。结果显示, 7 种拟除虫菊酯农药均有检出, 总体检出率 10.0%; 只有氯氟菊酯和联苯菊酯残留在超标现象, 超标率 0.2%。用 %ARfD 和 %ADI 进行农药残留急性膳食摄入风险评估和慢性膳食摄入风险评估, 被检出的 7 种菊酯类农药残留所引起的急性和慢性膳食摄入风险均在可接受范围内。尽管淮南市本地生产的叶菜类蔬菜拟除虫菊酯农药残留状况良好, 超标率较低, 仍应加强蔬菜种植过程中的科学用药指导和监督管理。

关键词 叶菜类蔬菜; 农药残留; 拟除虫菊酯; 膳食暴露; 风险评估; 淮南市

中图分类号 TS 201.6 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2020)20-0192-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.20.051

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Analysis of Pyrethroid Pesticide Residues and Dietary Exposure Risk in Leafy Vegetables in Huainan City

ZHANG Xian-hui, YU Min-hao, HU Guang-jun et al (Huainan Agricultural Products Quality and Safety Testing Center, Huainan, Anhui 232001)

Abstract In order to understand the pyrethroid pesticide residues in leafy vegetables in Huainan City, 421 samples of leafy vegetables produced in Huainan City were randomly selected in 6 batches from 2018 to 2019, detected 7 pyrethroid pesticide residues including bifenthrin, fenprothrin, cyhalothrin, cyfluthrin, cypermethrin, fenvalerate, deltamethrin, and analyzed the risk of dietary exposure. The results showed that seven kinds of pyrethroid pesticides were detected, the overall detection rate was 10.0%; only cypermethrin and bifenthrin residues exceeded the standard, and the rate exceeded 0.2%. Acute and chronic dietary intake risk of pesticide residues were assessed with %ARfD and %ADI, all of the dietary intake risks caused by the 7 pyrethroid pesticide residues detected were within acceptable limits. Although the pyrethroids pesticide residues in leafy vegetables produced in Huainan were in good condition and the rate of exceeding the standard was low, the scientific guidance and supervision should be strengthened during the process of vegetable cultivation.

Key words Leafy vegetables; Pesticide residues; Pyrethroids; Dietary exposure; Risk assessment; Huainan City

淮南地处长江三角洲腹地、淮河之滨, 常年蔬菜种植面积 2.3 万 hm^2 , 产量 128 万 t, 叶菜类蔬菜约占 60%, 在居民的餐桌上占有重要地位。随着生活水平提高, 农药残留问题成为影响蔬菜质量的主要因素^[1]。拟除虫菊酯农药是一种含有苯氧基的环丙烷酯的新型杀虫剂, 具有广谱、高效、低毒和低残留等特点^[2]。近几年, 拟除虫菊酯类杀虫剂在三大类杀虫剂中的全球销售额位列第 2、3 位, 是杀虫剂市场中的重要类别^[3]。与此同时, 我国正逐渐重视膳食评估的作用^[4]。农药残留的膳食暴露评估是对农药进行风险管理并制定农药残留限量标准的重要科学依据^[5]。

据调查, 拟除虫菊酯农药在蔬菜生产上大量使用, 但对其在淮南市蔬菜中残留的相关研究及风险评估鲜见相关报道。为了解淮南市叶菜类蔬菜中拟除虫菊酯农药残留状况, 于 2018—2019 年对本地种植的叶菜类蔬菜中拟除虫菊酯农药残留进行连续监测, 并评估其居民膳食摄入水平, 探讨拟除虫菊酯农药对人体的健康风险, 为蔬菜安全生产和农产品质量安全监管提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集 采集时间安排在 2018 年 4 月、8 月、12 月和 2019 年 1 月、5 月、9 月, 随机抽取市域内 64 家蔬菜种植基地的叶菜类蔬菜样品 421 份, 其中白菜类 311 份、结球类 28 份、香辛类 82 份。抽样方法按 NY/T 789—2004《农药残留分析

样品的采样方法》规定执行。

1.2 监测项目和方法

1.2.1 监测农药种类。 淮南蔬菜生产上常用的 7 种拟除虫菊酯农药: 联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氟菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯。

1.2.2 检测方法。 按 NY/T 761—2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》^[6] 第 2 部分方法二执行。所有样品测定均进行质控分析和回收率测定, 并对检测超标样品按 GB 23200.8—2016《水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法》^[7] 进行复检, 确保检测结果真实准确。

1.2.3 判定标准。 检测结果依据 GB 2763—2016《食品中农药最大残留限量》^[8] 所规定的各项限值进行判定。低于检出限的按检出限(LOD)的一半计。

1.3 风险评估方法

1.3.1 急性膳食摄入风险评估。 采用急性膳食摄入风险(%ARfD)指标^[9], 对叶菜类蔬菜中 7 种拟除虫菊酯农药残留进行急性膳食摄入风险评估。采用公式(1)计算农药的估计短期摄入量(ESTI), 采用公式(2)计算急性膳食摄入风险(%ARfD)。当 %ARfD < 100% 时, 表示急性风险可以接受; 当 %ARfD \geq 100% 时, 表示有不可接受的急性风险。%ARfD 越小风险越小。

$$\text{ESTI} = (\text{HR} \times P) / \text{BW} \quad (1)$$

$$\% \text{ARfD} = \text{ESTI} / \text{ARfD} \times 100 \quad (2)$$

式中, ESTI 为估计短期摄入量 [$\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$]; HR 为残留试验

作者简介 张贤辉(1972—), 女, 安徽五河人, 高级农艺师, 从事农产品质量安全监测研究。* 通信作者, 助理农艺师, 硕士, 从事农产品质量安全监测研究。

收稿日期 2020-05-06

中农药的最高残留值(mg/kg); P 为叶菜类蔬菜居民日均消费量(kg),中国居民平衡膳食宝塔(2016)建议人均每天蔬菜类食用量300~500 g^[10],此处叶菜类蔬菜食用量以200 g/d计;BW为体重(kg),按成人60 kg计^[11];ARfD为急性参考剂量(mg/kg),从WHO数据库及农残联合专家会议(JMPR)的评估报告查得^[12-13]。

1.3.2 慢性膳食摄入风险评估。采用国际通用指标%ADI^[14],对叶菜类蔬菜中7种拟除虫菊酯农药残留进行慢性膳食摄入风险评估。用公式(3)计算农药的慢性膳食摄入风险(%ADI)^[15]。当%ADI<100%时,表示慢性风险可以接受;当%ADI≥100%时,表示有不可接受的慢性风险^[4]。其中%ADI越大风险越大。

$$\%ADI = \text{STMR} \times P / (\text{BW} \times \text{ADI}) \times 100 \quad (3)$$

式中,STMR为规范试验残留中值,取平均残留值(mg/kg)^[8];ADI为每日允许摄入量[mg/(kg·d)],参考GB 2763—2016《食品中农药最大残留限量》^[8]。

表1 淮南市叶菜类蔬菜中拟除虫菊酯农药残留水平

Table 1 Pyrethroid pesticide residue levels in leafy vegetables in Huainan City

农药名称 Pesticide name	样品数 Number of samples 份	检出数 Number of detections 份	检出率 Detection rate//%	超标数 Exceeding standard number 份	检出超标率 Exceeding standard rate//%	含量范围 Content range mg/kg	平均含量 Average content mg/kg
联苯菊酯 Bifenthrin	421	25	5.9	1	0.2	0.000 1~3.980 0	0.025 1
甲氰菊酯 Fenprothrin	421	38	9.0	0	0.0	0.000 1~0.400 0	0.008 8
氯氟氰菊酯 Cyhalothrin	421	38	9.0	0	0.0	0.000 1~1.000 0	0.012 5
氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	421	21	5.0	0	0.0	0.000 1~0.470 0	0.003 8
氯氰菊酯 Cypermethrin	421	51	12.1	5	1.2	0.000 1~3.560 0	0.048 1
氰戊菊酯 Fenvalerate	421	62	14.7	0	0.0	0.000 1~0.410 0	0.013 8
溴氰菊酯 Deltamethrin	421	61	14.5	0	0.0	0.000 1~0.550 0	0.014 0
合计 Total	2 947	296	10.0	6	0.2	0.000 1~3.980 0	0.018 0

2.2 膳食摄入风险评估 由表2可见,检出的7种菊酯类的急性膳食摄入风险(%ARfD)均远低于100%,为0~19.00%,表明淮南市叶菜类蔬菜中拟除虫菊酯农药残留急性膳食摄入风险是可以接受的。以叶菜类蔬菜中每种菊酯类农药残留的最大值估算,拟除虫菊酯农药%ARfD(R_{\max})之间的差别较大,%ARfD(R_{\max})(>1%)从高到低的顺序为甲氰菊酯>联苯菊酯>氯氟氰菊酯>氯氟氰菊酯;%ARfD(R_{\max})(<1%)从高到低的顺序为氰戊菊酯>氟氯氰菊酯>溴氰菊酯,说明这3种

1.4 统计学分析 采用SPSS软件处理,检出率和超标率的比较采用 χ^2 检验, $P<0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 菊酯类农药残留检出及超标情况 由表1可知,421份蔬菜样品中,7种拟除虫菊酯农药残留均有检出,总体检出率为10.0%,总体超标率为0.2%。各种农药残留检出率从高到低依次为氰戊菊酯>溴氰菊酯>氯氟氰菊酯>甲氰菊酯=氯氟氰菊酯>联苯菊酯>氟氯氰菊酯,其中氰戊菊酯检出率最高,为14.7%,其次为溴氰菊酯,检出率为14.5%,氟氯氰菊酯检出率最低,为5.0%。所监测的7种拟除虫菊酯农药指标中,只有氯氟氰菊酯和联苯菊酯残留存在超标现象,其中氯氟氰菊酯残留最大值为3.560 0 mg/kg,超标率为1.2%;联苯菊酯残留最大值为3.980 0 mg/kg,超标率为0.2%。7种拟除虫菊酯农药检出率差异有统计学意义($\chi^2=42.153, P=0.000$),超标率差异有统计学意义(Fisher 精确概率为43.109, $P=0.000$)。

农药的急性膳食摄入风险很低。如果以每种农药残留的平均值估算,拟除虫菊酯农药%ARfD(R_x)均小于1%,从高到低的顺序为甲氰菊酯>联苯菊酯>氯氟氰菊酯>氰戊菊酯>氯氟氰菊酯>溴氰菊酯>氟氯氰菊酯。甲氰菊酯估计短期摄入量ESTI(R_x)较低,但由于其ARfD小,因而%ARfD(R_x)最高;氯氟氰菊酯估计短期摄入量ESTI(R_x)最高,但由于其ARfD较大,因此%ARfD(R_x)相对较低。

由表2可知,以检测的蔬菜中每种菊酯类农药残留的平

表2 淮南市叶菜类蔬菜中拟除虫菊酯农药残留膳食摄入风险评估

Table 2 Dietary intake risk assessment of pyrethroid pesticide residues in leafy vegetables in Huainan City

农药名称 Pesticide name	急性膳食摄入风险 Acute dietary intake risk					慢性膳食摄入风险 Chronic dietary intake risk			
	急性参考剂量 ARfD mg/(kg·d)	最高残留值 HR mg/kg	估计短期摄入量 ESTI(R_x) mg/(kg·d)	估计短期摄入量 ESTI(R_{\max}) mg/(kg·d)	%ARfD(R_x) %	%ARfD(R_{\max}) %	每日允许摄入量 ADI mg/(kg·d)	平均残留值 STMR mg/kg	%ADI %
联苯菊酯 Bifenthrin	0.010 0	3.980 0	0.08	13.27	0.09	13.26	0.010	0.025 1	0.837
甲氰菊酯 Fenprothrin	0.000 7	0.400 0	0.03	1.33	0.43	19.00	0.030	0.008 8	0.098
氯氟氰菊酯 Cyhalothrin	0.020 0	1.000 0	0.04	3.33	0.02	1.67	0.020	0.012 5	0.208
氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	0.040 0	0.470 0	0.01	1.57	0.00	0.39	0.040	0.003 8	0.032
氯氰菊酯 Cypermethrin	0.040 0	3.560 0	0.16	11.87	0.04	2.97	0.020	0.048 1	0.802
氰戊菊酯 Fenvalerate	0.020 0	0.410 0	0.05	1.37	0.03	0.69	0.020	0.013 8	0.230
溴氰菊酯 Deltamethrin	0.050 0	0.550 0	0.05	1.83	0.01	0.37	0.010	0.014 0	0.467

均值估算,7种拟除虫菊酯农药的慢性膳食摄入风险(%ADI)均远低于100%,为0.032%~0.837%,表明淮南市叶菜类蔬菜中拟除虫菊酯农药残留慢性膳食摄入风险均很低,是可以接受的。7种菊酯类农药的%ADI从高到低依次为联苯菊酯>氯氰菊酯>溴氰菊酯>氰戊菊酯>氟氯氰菊酯>甲氰菊酯>氟氯氰菊酯。联苯菊酯长期膳食摄入量相对较低,由于其ADI值较低,因而%ADI为0.837%;甲氰菊酯、氟氯氰菊酯长期膳食摄入量相对较低,由于其ADI值较高,因而%ADI较低,分别为0.098%、0.032%。

3 结论与讨论

2018—2019年的监测结果表明,淮南市叶菜类蔬菜拟除虫菊酯农药残留状况良好,总检出率为10.0%,超标率为0.2%。郝宁等^[16]对2010—2013年邯郸市蔬菜农药残留进行连续监测,发现随机抽取的478份蔬菜样品中6种拟除虫菊酯农药残留的总检出率为14.44%,超标率为2.51%;黄智文等^[17]对2012年云南曲靖市随机抽取的80份蔬菜样品进行检测,发现6种拟除虫菊酯农药残留的总检出率为52.5%,超标率为2.5%;王艳莉等^[18]对2011—2015年南京市售蔬菜中农药残留进行监测,发现叶菜类蔬菜中8种拟除虫菊酯农药残留的总检出率为49.2%,超标率为0。淮南本地生产的叶菜类蔬菜农药残留的检出率明显低于上述城市的检测结果;超标率高于南京市的结果,低于邯郸市、曲靖市的结果。这与提清清等^[19]的论述观点相符合:拟除虫菊酯农药检出率远远高于有机磷类农药,但其超标率较低,反映出我国拟除虫菊酯农药蔬菜残留问题的普遍性。

由于拟除虫菊酯农药毒性较小,而限量值较大,农业生产中合理使用一般不会引起超标。但是,菜农在农事操作时容易忽视浓度和安全间隔期方面的问题,建议有关部门重视并加强蔬菜种植过程中的科学用药指导和监督管理,保障蔬菜安全生产。

2018—2019年的监测中,7种拟除虫菊酯农药均有检出,以氰戊菊酯、溴氰菊酯检出率较高,但只有氯氰菊酯、联苯菊酯残留超标,超标率分别为1.2%和0.2%。此次风险评估结果表明,无论是急性膳食摄入风险还是慢性膳食摄入风险,淮南市叶菜类蔬菜中拟除虫菊酯农药残留均在安全限值之内,居民经叶菜类蔬菜摄入拟除虫菊酯农药残留的膳食暴露风险小。

该研究采用标准体重和营养协会推荐的蔬菜摄入量,未深入分析蔬菜农药残留对人群膳食暴露风险的差异,具

有一定的不确定性。另外,蔬菜等农产品存在多种农药残留,人们在日常膳食中经常暴露于多种农药残留,对多种农药残留的交互影响有待进一步研究^[20]。该研究未考虑多种农药残留间交互毒性反应,在一定程度上可能低估暴露风险。建议今后加强多种农药残留对不同人群、交互和累积暴露的风险评估研究,以最大限度地保护人体健康。

参考文献

- [1] 王冬群,韩敏晖,陆宏,等.慈溪市蔬菜农药残留时空变化及质量安全风险评估[J].浙江农业学报,2009,21(6):609-613.
- [2] 赵李娜,赖子尼,张威振,等.珠江河水产品中菊酯类农药残留调查及健康风险评估[J].生态毒理学报,2014,9(3):437-444.
- [3] 李新.拟除虫菊酯类杀虫剂研发及市场概况[J].农药市场信息,2016(26):32-34.
- [4] 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所.农产品质量安全风险评估:原理、方法和应用[M].北京:中国标准出版社,2007.
- [5] 王向未,何厚援,张志恒,等.食品中膳食暴露评估模型研究进展[J].浙江农业学报,2012,24(4):733-738.
- [6] 中华人民共和国农业部.蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定:NY/T 761—2008[S].北京:中国农业出版社,2008.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局,中国标准化委员会.水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法:GB 23200.8—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [8] 国家卫生和计划生育委员会,中华人民共和国农业部.食品中农药最大残留限量:GB 2763—2016[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [9] 高仁君,陈隆智,张文吉.农药残留急性膳食风险评估研究进展[J].食品科学,2007,28(2):363-368.
- [10] 中国营养学会.中国居民平衡膳食宝塔(2016)[M].北京:人民卫生出版社,2016.
- [11] 中国营养学会.中国居民膳食营养参考摄入量(2016版)[M].北京:人民卫生出版社,2016.
- [12] World Health Organization. Spread sheet for the evaluation of chronic exposure (IEDI) [EB/OL]. [2014-01-16]. http://www.who.int/foodsafety/chem/IEDI_calculation14_FA01.xlt.
- [13] Food and Agriculture Organization of the United Nations. The JMPR report and evaluations of pesticide residue in 2009 [DB/OL]. [2018-11-12]. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/JMPRreport09.pdf.
- [14] World Health Organization. Inventory of evaluations performed by the Joint Meeting on Pesticide Residues (JMPR) [DB/OL]. [2014-01-16]. <http://apps.who.int/pesticide-residues/Home/Range/All>.
- [15] 张志恒,汤涛,徐浩,等.果蔬中氯吡啶残留的膳食摄入风险评估[J].中国农业科学,2012,45(10):1982-1991.
- [16] 郝宁,李伟昊.2010—2013年邯郸市蔬菜中拟除虫菊酯类农药残留调查[J].职业与健康,2014,30(19):2736-2737.
- [17] 黄智文,方双勇,李荣发,等.2012年曲靖市蔬菜中农药残留情况[J].职业与健康,2013,29(6):714-715.
- [18] 王艳莉,谢国祥,郭宝福,等.2011—2015年南京市售蔬菜中农药残留污染状况和膳食暴露分析[J].现代预防医学,2017,44(9):1583-1588.
- [19] 提清清,聂兆广,杨凡昌,等.拟除虫菊酯农药暴露途径及对人体健康的影响[J].环境科学与技术,2017,40(12):240-248.
- [20] 李耘,钱永忠,陈晨,等.混合化学物质风险评估技术及研究进展[J].农产品质量与安全,2013(6):42-48.
- [5] 贾变桃,卢晶晶,袁嘉伟,等.虱螨脲对小菜蛾成虫繁殖力及子代种群发展的影响[J].植物保护学报,2019,46(3):582-588.
- [6] 付彩青,唐晓琴,卢玉君.基于CNKI的小菜蛾抗药性研究态势分析[J].贵州农业科学,2019,47(6):48-50.
- [7] 冯夏,李振宇,吴青君,等.小菜蛾抗性治理及可持续防控技术研究及示范——公益性行业(农业)科研专项“小菜蛾可持续防控技术研究及示范”进展[J].应用昆虫学报,2011,48(2):247-253.
- [8] 陈琼,陈洁琼,江瑛,等.江西省小菜蛾田间种群的抗药性监测[J].江苏农业科学,2015,43(6):113-116.
- [9] 朱航.湖南部分地区小菜蛾抗药性监测及小菜蛾 ABCG2 基因的表达特征研究[D].长沙:湖南农业大学,2015.
- [10] 胡珍娣.小菜蛾对氯虫苯甲酰胺的抗药性及其解毒机理研究[D].北京:中国农业大学,2016.
- [11] 殷劲鑫.陕西地区小菜蛾抗药性监测及抗性生化机理研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2014.
- [12] 邱浩.华中地区小菜蛾抗药性监测及小菜蛾对丁醚脲抗性机制研究[D].武汉:华中农业大学,2012.
- [13] 丁雪玲,赵建伟,郑宇,等.不同杀虫剂对甜菜夜蛾和小菜蛾的田间药效研究[J].长江蔬菜,2015(20):84-87.

(上接第145页)