

设施葡萄农药残留风险评估

王冬群*, 胡寅侠, 华晓霞

(慈溪市农业监测中心, 慈溪 315300)

摘要: **目的** 全面了解和掌握浙江省慈溪市设施栽培条件下的葡萄农药残留污染情况。**方法** 2008年到2013年对慈溪市各镇街道生产的设施葡萄进行了随机抽样, 利用气相色谱仪对169批次葡萄样品进行了23种常用农药残留的定量检测分析。对检测数据利用危害物风险系数和安全指数指标评估农药残留的安全性。**结果** 近6年, 葡萄中农药残留检出率为24.85%, 超标率为0.59%。有农药残留检出的时间段主要在7月份, 百菌清、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯和腐霉利等4种农药检出率较高。**结论** 从安全指数来看, 对葡萄安全影响的风险和安全状态均在可接受范围内。从风险系数来看, 本文除氟戊菊酯为中度风险外, 其余22种农药皆处于低度风险状态。

关键词: 葡萄; 农药残留; 安全指数; 风险系数

Risk estimate of pesticide residues in greenhouse grape

WANG Dong-Qun*, HU Yin-Xia, HUA Xiao-Xia

(Center of Cixi Agricultural Supervising and Testing, Cixi 315300, China)

ABSTRACT: Objective To understand pesticide pollution in greenhouse grape and provide the basis for surveillance and control of greenhouse grape safety. **Methods** One hundred and sixty-nine samples of greenhouse grape were collected from the fruit production base in Cixi in 2008~2013. Twenty-three pesticide residues in greenhouse grape were investigated by GC. **Results** The sample detection rate and sample exceeding tolerance rate of 169 samples were 24.85% and 0.59% in recent 6 years. The time of pesticide residues found was mainly in July. Four kinds of chlorothalonil, cyhalothrin, cypermethrin and procymidone had the higher detection rate. **Conclusion** The safety indexes of all pesticides were lower than 1, and the safety was not a certain risk. The residues risk coefficients of 22 pesticides were all in low safety states except fenvalerate.

KEY WORDS: grape; pesticide residue; safety indexes; risk coefficient

1 引言

慈溪市地处亚热带, 其临海且略带盐分的沙壤土很适合“巨峰”等品种的葡萄种植。目前全市葡萄种植面积2万亩左右, 其中设施栽培面积1.5万亩, 产量2万吨, 产值超过1亿元。出产的葡萄色佳、个大、品味好, 深受广大客户的喜爱。但在葡萄成熟过程中

也会有病虫害的发生, 因此会不同程度地使用一些农药。目前国内专家对水果质量安全的研究主要集中在农药残留调查^[1-4]上, 而对水果质量安全利用相关指标进行系统分析的比较少^[5-7]。

本研究利用气相色谱仪对慈溪市近6年来生产的设施葡萄进行了农药残留定量分析, 并利用相关质量安全评价指标进行风险评估, 以期全面掌握设

*通讯作者: 王冬群, 高级工程师, 主要研究方向为农产品质量安全检测检验技术。E-mail: wdq1213@sohu.com

*Corresponding author: WANG Dong-Qun, Senior Engineer, Center of Cixi Agricultural Supervising and Testing, No.818, Mingzhou Road, Cixi 315211, China. E-mail: wdq1213@sohu.com

施条件栽培下的葡萄中的农药污染状况,旨在为指导葡萄种植户科学合理使用农药,保证慈溪葡萄产业可持续发展和安全风险提供技术支撑。

2 材料与方法

2.1 样品来源

以慈溪市各镇街道 2008~2013 年生产的设施葡萄作为研究分析材料。在葡萄生产成熟季节对葡萄全果进行了定量检测分析。6 年来共检测分析葡萄样品 169 批次。

2.2 仪器设备与材料

按照 NY/T 761^[8]方法测定三唑酮、磷胺、腐霉利、联苯菊酯、氧乐果、乙酰甲胺磷、百菌清、氯氟氰菊酯、三唑磷、氰戊菊酯、久效磷、马拉硫磷、水胺硫磷、敌敌畏、甲氰菊酯、甲胺磷、氟氯氰菊酯、对硫磷、氯氰菊酯、甲拌磷、毒死蜱、溴氰菊酯和甲基对硫磷等 23 种农药残留量。其中 2009 年、2011 年仅检测 13 种有机磷农药,2012~2013 年加测了农药腐霉利。

7890A 气相色谱仪配微电子捕获检测器(μ -ECD)和 7693A 自动进样器(安捷伦公司); 6890N 气相色谱仪配火焰光度检测器(FPD)和 7683 自动进样器(安捷伦公司)。检测结果参照《GB 2763-2012 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[9]进行判定。

2.3 安全指数

由于农药的毒害作用与其进入人体的绝对量有关,因此评价水果安全以人体对水果的实际摄入量与其安全摄入量比较更为科学合理,可以用安全指数来评价水果中某种农药残留对消费者健康的影响^[10]。

$$\text{安全指数 } IFS = \frac{EDI_C \times f}{SI_C \times m_b}, C \text{ 表示某种农药};$$

EDI_C 为农药 C 的实际摄入量估算值, $EDI_C = R \cdot F \cdot E \cdot P$ (P 为水果的加工处理因子; R 为水果中农药 C 的残留水平; E 、 F 分别为水果的可食用部分因子和水果的估计摄入量); f 、 m_b 分别为安全摄入量的校正因子和人体平均质量; SI_C 为安全摄入量,采用每日允许摄入量(ADI)^[10]。据张志恒等^[11-13]报道 2002 年浙江省不同年龄、不同性别的人群中,水果消费量最大值为 149.3 g/(人·天)。本试验中,设 $F=149.3$ g/(人·天), $P=1$, $f=1$, $E=1$, $m_b=45.2$ kg, R 取该种农药在该研究的最大检出值。各种农药残留的具体见表 1。

$$\overline{IFS} = \frac{\sum_{i=1}^n IFS_{Ci}}{n} \text{ 式中, } \overline{IFS} \text{ 为葡萄中的各种农药}$$

对消费者健康的整体危害程度^[4]。

2.4 风险系数

危害物风险系数^[10]是衡量一个危害物风险程度大小最直观的参数,综合考虑了危害物的阳性检出率或超标率、施检频率和其本身的敏感性的影响,并能直观而全面地反映出危害物在一段时间内的风险程度。可以采用危害物风险系数来评估水果中农药残留的风险系数,其计算公式为 $R=aP+b/F+S$ 。公式中, F 、 P 分别为该种农药残留的施检频率和该种农药残留的超标率, S 为该种农药残留的敏感因子, a 和 b 分别为相应的权重系数。 P 和 F 均为在指定时间段内的计算值,敏感因子 S 可根据当前该危害物的重要性和关注的敏感度进行适当的调整。同时,式中 S 、 P 和 F 随研究的时间区段而动态变化,可根据具体情况采用短期、中期和长期风险系数。

表 1 农药的可接受日摄入量(ADI)值(单位: mg/kg)
Table 1 The acceptable daily intake (ADI) of pesticides (mg/kg)

农药种类	ADI	农药种类	ADI	农药种类	ADI	农药种类	ADI
氯氟氰菊酯	0.05	甲基对硫磷	0.003	毒死蜱	0.01	三唑磷	0.001
氯氟氰菊酯	0.002	三唑酮	0.03	百菌清	0.03	水胺硫磷	0.003
乙酰甲胺磷	0.03	腐霉利	0.1	杀螟硫磷	0.005	联苯菊酯	0.02
甲拌磷	0.0005	敌敌畏	0.004	甲胺磷	0.004	溴氰菊酯	0.01
氰戊菊酯	0.02	磷胺	0.0005	氧乐果	0.0005	对硫磷	0.004
甲氰菊酯	0.03	久效磷	0.0006	氟氯氰菊酯	0.02		

3 结果与分析

3.1 不同年份葡萄中农残检出率和超标率

从近 6 年的葡萄样品的检测数量来看(见表 2), 2010 年检测样品数量最多。这与慈溪近几年的葡萄产业发展情况基本吻合。除 2011 年外, 其余 5 年都有农药残留不同程度地检出。其中 2013 年检出农药的葡萄样品数量最多。6 年来仅在 2012 年有一批次葡萄样品有农药残留超标, 6 年来葡萄总的农药检出率为 24.85%, 超标率为 0.59%。

由表 3 可知, 从不同月份来看, 检测的葡萄样品主要是 7 月和 8 月生产的, 这与葡萄的生产成熟季节主要集中在 7 月和 8 月相吻合。6 年来, 除 6 月和 10 月没有农药残留检出外。7 月、8 月和 9 月都有不同程度的农药残留的检出。其中 7 月份的农药残留检出数量最多, 检出次数也最多, 达到了 32 批次样品 45 项次。超标的样品出现在 9 月份。

3.2 不同时间段葡萄中农药检出和超标的次数、残留量

通过检测发现, 在 6 年中共在 42 批次样品中有农药残留被检出, 其余 127 批次样品没有任何农残被检出, 样品农残检出率为 24.85%, 23 种农药中共有 7 种农药被检出, 葡萄中农药检出率为 30.43%。6 年来共有敌敌畏、乙酰甲胺磷、氰戊菊酯、百菌清、氯氟氰菊酯、氯氟菊酯和腐霉利等 7 种农药残留被不同程度地检出。从被检出的农药种类来看, 杀菌剂类农药被检出了 2 种 31 次, 拟除虫菊酯类农药被检出了 3 种 21 次, 有机磷类农药检出了 2 种 2 次。从葡萄中

农药检出和超标的次数来看, 腐霉利检出次数最多, 为 19 次, 残留检出量在 0.0050~0.41 mg/kg 之间; 其次为百菌清, 在 12 批次样品中有检出, 残留检出量在 0.0034~0.21mg/kg 之间; 氯氟氰菊酯、氯氟菊酯均有 10 次检出, 检出残留量分别在 0.0038~0.086 mg/kg 和 0.0075~0.054mg/kg 之间。敌敌畏、乙酰甲胺磷、氰戊菊酯都仅在 1 批次样品中有检出。可见百菌清、氯氟氰菊酯、氯氟菊酯、腐霉利在葡萄中的使用相对频繁, 但它们的残留量都较低。从不同年份来看, 2012 年检出的农药种类最多, 有 5 种, 2013 年次之, 有 4 种; 检出的农药次数 2013 年最多, 为 24 批次样品 31 项次。详见表 4。从不同月份来看, 9 月检出的农药种类最多, 为 5 种; 检出的农药次数 7 月份最多, 为 45 项次。详见表 5 和表 6。

表 2 2008~2013 年葡萄抽样数与农药残留情况
Table 2 Pollution of pesticide residue in grape in 2008~2013

年份	检测数/批次	批次样品(检出次数)	检出率/%	超标率/%
2008	16	2(3)	12.5	0.00
2009	18	1(1)	5.56	0.00
2010	41	1(1)	2.44	0.00
2011	27	0(0)	0.00	0.00
2012	34	14(20)	41.18	2.94
2013	33	24(31)	72.73	0.00
合计	169	42(56)	24.85	0.59

表 3 2008~2013 年不同月份葡萄农药残留情况
Table 3 Pollution of pesticide residue in grape in different months in 2008~2013

月份	年份						检测数/批次	批次样品(检出次数)	检出率/%	超标率/%
	2008	2009	2010	2011	2012	2013				
6月	1	0	0	1	0	1	3	0(0)	0.00	0.00
7月	4	3	16	9	18	26	76	32(45)	42.11	0.00
8月	10	9	15	14	14	5	67	6(6)	8.96	0.00
9月	1	4	10	3	2	1	21	4(5)	19.05	4.76
10月	0	2	0	0	0	0	2	0(0)	0	0
合计	16	18	41	27	34	33	169	42(56)	24.85	0.59

表4 2008~2013年葡萄中农药检出和超标的次数(单位:次)

Table 4 The detection numbers and exceeding standard numbers of insecticide in 2008~2013 (number of times)

年份	敌敌畏	乙酰甲胺磷	百菌清	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	腐霉利
2008	1	0	2	0	0	0	0
2009	0	1	0	0	0	0	0
2010	0	0	0	1	0	0	0
2011	0	0	0	0	0	0	0
2012	0	0	5	6	5	1	3
2013	0	0	5	3	5	0	16
合计	1	1	12	10	10	1	19
超标	0	0	0	0	0	1	0

表5 不同月份农药残留检出情况(单位:次)

Table 5 The detection number of insecticide in different months (number of times)

月份	敌敌畏	乙酰甲胺磷	百菌清	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	腐霉利	合计
6月	0	0	0	0	0	0	0	0
7月	0	0	9	6	11	0	19	45
8月	0	0	2	3	1	0	0	6
9月	1	1	1	1	0	1	0	5
10月	0	0	0	0	0	0	0	0

表6 葡萄中农药污染(单位:mg/kg)

Table 6 Pollution of pesticide residues in grape (mg/kg)

年份	敌敌畏	乙酰甲胺磷	百菌清	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	腐霉利
2008	0.046	ND	0.21	ND	ND	ND	——
2009	ND	0.12	ND	——	——	——	——
2010	ND	ND	ND	0.0073	ND	ND	——
2011	ND	ND	ND	——	——	——	——
2012	ND	ND	0.0034~0.052	0.0038~0.086	0.0075~0.041	2.1	0.029~0.15
2013	ND	ND	0.0058~0.035	0.0015~0.061	0.0096~0.054	0	0.0050~0.41
范围	0.046	0.12	0.0034~0.21	0.0038~0.086	0.0075~0.054	2.1	0.0050~0.41

ND: 为未检出; ——: 为该年度没有检测。

表7 葡萄中主要农药残留安全指数

Table 7 The safety indexes of pesticide residues in grape

敌敌畏	乙酰甲胺磷	百菌清	IFS_c 氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	腐霉利	\overline{IFS}
0.038	0.013	0.023	0.14	0.0036	0.35	0.014	0.083

表 8 葡萄中主要农药残留的风险系数
Table 8 The risk coefficient of pesticide residues in grape

	敌敌畏		乙酰甲胺磷		百菌清		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		腐霉利	
	超标率 (%)	风险系数												
葡萄	0	1.1	0	1.1	0	1.1	0	1.1	0	1.1	0.59	1.69	0	1.1

表 9 相关标准对 7 种农药的限量要求(单位: mg/kg)
Table 9 The maximum residue limit of 7 kinds of pesticide residues in related standards (mg/kg)

	GB 2763-2012 ^[9]	NY/T 844-2010 ^[14]	GB 18406.2-2001 ^[15]
敌敌畏	0.2	0.2	0.2
乙酰甲胺磷	0.5	无	无
百菌清	0.5	1	1.0
氯氟氰菊酯	无	无	0.2
氯氰菊酯	无	无	2.0
氰戊菊酯	0.2	0.2	0.2
腐霉利	5	无	无

3.3 葡萄农残安全指数评价

由于本研究中甲胺磷、氧乐果、三唑磷、甲拌磷、毒死蜱、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、水胺硫磷、磷胺、久效磷、三唑酮、联苯菊酯、甲氰菊酯、氟氯氰菊酯和溴氰菊酯等 16 种农药没有残留情况。所以未计算其安全指数。根据公式仅计算有残留检出的 7 种农药的 IFS_C 值和 \overline{IFS} 值。

从表 7 可以看出, 6 年来检测的各种农药 IFS 都小于 1, 说明我们所监测的这几种农药在该时间段对葡萄安全没有明显影响, 其安全状态均在可接受的范围之内。可见这 23 种农药都不是影响慈溪市葡萄质量安全的主要因素。

3.4 葡萄质量安全评价

本研究采用长期风险系数进行分析。设定本次调查 $a=100$, $b=0.1$, 由于本次调查的数据来源于正常施检, 所以 $S=1$, 此时计算的结果若 $R<1.5$ 时, 该危害物低度风险; $1.5<R<2.5$ 时, 该危害物中度风险; $R>2.5$, 该危害物高度风险。

因为本实验中除敌敌畏、乙酰甲胺磷、百菌清、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和腐霉利外, 其余农药没有残留检出, 因此, 只计算有残留检出的 7 种

农药的风险系数。除氰戊菊酯外, 其余 6 种农药的样本超标率为 0, 经过计算可知风险系数均为 1.1, 小于 1.5, 为低度风险。氰戊菊酯风险系数为 1.69, 大于 1.5 而小于 2.5, 为中度风险(见表 8)。

3.5 相关标准对葡萄 7 种农药的限量要求

目前, 常用的标准有《NY/T 844-2010 绿色食品温带水果》^[14], 《GB 2763-2012 食品中农药最大残留限量》^[9]和《GB 18406.2-2001 农产品安全质量无公害水果安全要求》^[15], 参照标准可知除在 2009 年葡萄样品中检出氰戊菊酯为 2.1 mg/kg, 超出了 3 个常用标准的限量要求, 为不合格, 其余样品都在相关标准的限量要求之内。具体见表 9。从 3 个常用标准对检出的 7 种农药残留限量要求来看, 《GB 2763-2012》、《GB 18406.2-2001》分别对 5 种农药进行了限量要求, 而《NY/T 844-2010》仅对 3 种农药有明确限量要求, 可发现绿色食品标准在这 7 种农药残留限量要求方面要落后其他 2 个标准。

4 讨论

从 2008~2013 年对葡萄定量检测的结果表明, 在葡萄中杀菌剂农药、有机磷农药和拟除虫菊酯类农

药都有不同程度地使用。腐霉利、氯氰菊酯、氯氟氰菊酯和百菌清等4种农药检出率较高,但检出的农药残留量都不高,样品合格率为99.41%。同时对近6年的跟踪检测分析,也发现近2年葡萄中农药残留检出的样品批次数和农药次数明显上升,提示我们种植户已从以前的相对粗放型的管理,向精细化的管理转变,所用的农药品种和频率有所提高。因此水果种植技术推广部门要在科学合理用药的宣贯方面加强工作力度,使种植户生产出更加安全可靠的葡萄。有农药检出的时间段主要是在7月份,也提示我们要重视7月份上市的葡萄质量管理问题。

从安全指数评价结果来看,23种常用农药在2008~2013年对葡萄质量安全影响不明显,其安全状态都在可以接受的范围之内。可见这23种农药都不是影响慈溪市葡萄质量安全的主要因素。从风险系数分析结果来看,除氰戊菊酯为中度风险外,其余22种农药都为低度风险,这也进一步确认慈溪市的设施葡萄在农药残留方面是安全的。利用安全指数进行质量安全风险评估也有一定的不确定性,如研究对象存在很大的差异性,特别是不同人群、消费量、体质量、消费频率等的差异都给葡萄风险评估结果的可靠性带来了一定影响。

在我国从南到北的很大区域内葡萄都有种植,但由于各地种植设施、气候条件和管理水平等差异,葡萄种植过程中病虫害发生情况都可能不同,施用农药防治病虫害的方法差异也会很大。同时标准是评判产品合格与否的重要依据,必须使标准与产品生产实际相适应。

参考文献

- [1] 王多加, 胡祥娜, 禹绍周, 等. 深圳市水果农药残留污染状况调查[J]. 食品科学, 2003, 23(8): 244-247.
Wang DJ, Hu XN, Shu SZ, *et al.* Investigate on the situation of pesticide residue of fruit in Shenzhen[J]. Food Sci, 2003, 23(8): 244-247.
- [2] 唐淑军, 梁幸, 赖勇, 等. 水果农药残留研究分析[J]. 广东农业科学, 2010, 8: 253-255.
Tang SJ, Liang X, Lai Y, *et al.* Study and analysis on the pesticide residues in fruits [J]. J Guangdong Agric Sci, 2010, 8: 253-255.
- [3] 罗江, 刘小文, 齐琼, 等. 永州市水果中有机磷农药残留抽样调查分析[J]. 湖南科技学院学报, 2013, 34(4): 59-61.
Luo J, Liu XW, Qi Q, *et al.* Sampling investigation and analysis of residues of organic phosphorus pesticides in fruits in Yongzhou [J]. J Hunan Univ Sci Eng, 2013, 34(4): 59-61.
- [4] 邹荣任, 吴林, 刘海广, 等. 越橘果实有机磷、有机氯类农药残留水平及其评价[J]. 北方园艺, 2011, (12): 45-47.
Zou RQ, Wu L, Liu HG, *et al.* Monitoring and evaluation of organophosphorus and organochlorine. pesticides residues in blueberry fruits [J]. North Horticul, 2011,(12): 45-47.
- [5] 王冬群, 岑伟烈, 马金金. 慈溪市草莓农药残留调查与分析[J]. 绿色科技, 2012, 2: 149-150.
Wang DQ, Cen WL, Ma JJ. Investigation and analysis of pesticide residues in trawberry collected from Cixi city [J]. Green Sci Technol, 2012, 2: 149-150.
- [6] 王冬群, 岑伟烈, 马金金. 基于食品安全指数法评估慈溪市翠冠梨农药残留的风险[J]. 浙江农业科学, 2012, 5: 721-724.
Wang DQ, Cen WL, Ma JJ. Risk estimate of cuiguan pear based on food safety indexes methods in Cixi city [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2012, 5: 721-724.
- [7] 王冬群, 胡寅侠, 马金金, 等. 2009-2013年慈溪市地产杨梅农药残留调查[J]. 绿色科技, 2014, 1: 181-182.
Wang DQ, Cen WL, Ma JJ. Nvestigation on pesticide residues in red bayberry in Cixi city from 2009 to 2013 [J]. Green Sci Technol, 2014, 1: 181-182.
- [8] 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[S].
NY/T 761-2008 The organophosphorus, organochlorine, pyrethroid and carbamate pesticide residue determination of vegetables and fruits [S].
- [9] GB 2763-2012 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763- 2012 National food safety standard-maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [10] 金征宇, 胥传来, 谢正军. 食品安全导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Jin ZY, Xu CL, Xie ZJ. Introduction of food safety [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [11] 张志恒, 袁玉伟, 王强, 等. 浙江居民毒死蜱和氯氟氰菊酯的长期膳食暴露与风险评估[J]. 农药学报, 2010, 12(3): 335-343.
Zhang ZH, Yuan YW, Wang Q, *et al.* On the long term dietary exposure and its risk assessment of chloryrifos and cypermethrin for the residents in Zhejiang province [J]. Chin J Pest Sci, 2010, 12(3): 335-343.
- [12] 王冬群, 马金金, 胡寅侠, 等. 基于食品安全指数法评估慈溪

市草莓农药残留的风险[J]. 中国蔬菜, 2012, (24): 92-95.

Wang DQ, Ma JJ, Hu YX, *et al.* Risk estimate of trawberry based on food safety indexes methods in Cixi city [J]. China Veget, 2012, (24): 92-95.

- [13] 王冬群. 翠冠梨不同组织中农药残留分布规律[J]. 浙江农业科学, 2013, 1: 63-66.

Wang DQ. Residual distribution tendency of pesticide residue in cuiguan pear [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2013, 1: 63-66.

- [14] NY/T 844-2010 绿色食品 温带水果[S].

NY/T761-2010 Green food temperate fruit [S].

- [15] GB 18406.2-2001 农产品安全质量 无公害水果安全要求[S].

GB 18406.2-2001 Safety qualification for agricultural product safety requirements for non-environmental pollution fruit [S].

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



王冬群, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为农产品质量安全检测检验技术。
E-mail: wdq1213@sohu.com