

河北产区桃农药残留风险评估

张嘉坤, 及增发, 郑振山, 陈勇达, 张少军, 李丽梅, 钱训*

[河北省农林科学院农产品质量安全研究中心, 农业部农产品质量安全风险评估实验室(石家庄), 石家庄 050051]

摘要: 目的 明确河北产区桃中农药残留水平和风险状况。**方法** 在河北省采集 70 份桃样品进行农药残留检测与分析, 对检出农药残留进行急性和慢性膳食摄入风险评估, 并利用风险排序矩阵对农药残留风险大小进行排序。**结果** 70 批次桃样品共检出农药残留 33 种, 农药残留检出率为 100%, 个别样品存在农药残留超标现象, 超标农药为多菌灵和甲氨基阿维菌素苯甲酸盐。桃中检出农药的慢性膳食摄入风险(用%ADI 表示, acceptable daily intake, ADI)在 0.00%~1.06%之间, 急性膳食摄入风险(用%ARfD 表示, acute reference dose, ARfD)在 0.00%~11.33%之间。根据农药残留风险排序结果, 高风险农药共有 5 种, 其中毒死蜱和甲氨基阿维菌素苯甲酸盐检出率较高, 分别为 45.7%和 18.6%。**结论** 河北地区桃样品中农药残留检出率较高, 但 94.3% 样品的农药残留值符合国家限量标准, 桃中农药残留急性和慢性膳食摄入风险均处于较低水平, 其中, 多菌灵、毒死蜱和甲氨基阿维菌素苯甲酸盐是桃中应重点关注的风险因子。

关键词: 桃; 农药残留; 风险评估

Risk assessment of pesticide residues in peaches from Hebei province

ZHANG Jia-Kun, JI Zeng-Fa, ZHENG Zhen-Shan, CHEN Yong-Da,
ZHANG Shao-Jun, LI Li-Mei, QIAN Xun*

[Research Center of Quality and Safety of Agro-products, Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products (Shijiazhuang), Ministry of Agriculture, Shijiazhuang 050051, China]

ABSTRACT: Objective To determine the pesticide residue and risk level in peach from Hebei. **Methods** Totally 70 peach samples collected from Hebei province were detected. For the pesticides detected in the samples, acute and chronic dietary intake risks were assessed and the pesticide risks were ranked by the matrix ranking. **Results** It was showed that 100% of the peach samples had detectable residues and 33 kinds of pesticide residues were detected. Some pesticide residues in samples were over standard, such as polymyccorine and methylamabamectin benzoate. For the pesticides with detectable residues, the chronic dietary intake risks expressed as%ADI (acceptable daily intake, ADI) were 0.00%–1.06%, and the acute dietary intake risks expressed as%ARfD (acute reference dose, ARfD) were 0.00%–11.33%. According to the risk score, there were 5 high risk pesticides, among which chlorpyrifos (45.7%) and methylamabamectin benzoate (18.6%) had higher detection rates. **Conclusion** The detection rates of pesticide residues in peach samples from Hebei are relatively high, while 94.3% of the samples are under maximum residue

基金项目: 河北省农林科学院财政专项(2019-1-7-2)、河北省省级科技计划资助项目(20547501D)

Fund: Supported by the Finance Project of Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences (2019-1-7-2), and S&T Program of Hebei (20547501D).

*通信作者: 钱训, 副研究员, 主要研究方向为农药分析和农产品质量安全。E-mail: xunqian196805@sina.com

*Corresponding author: QIAN Xun, Associate Professor, Research Center of Quality and Safety of Agro-products, Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products (Shijiazhuang), Ministry of Agriculture, Shijiazhuang 050051, China. E-mail: xunqian196805@sina.com

limits (MRLs). Both chronic and acute dietary intake risks of pesticide residues in peach samples are very low. Among them, carbendazil, chlorpyrifos and methilamabamectin benzoate are the risk factors that should be paid attention to in peach.

KEY WORDS: peach; pesticide residue; risk assessment

0 引言

桃树的生长季节主要在春夏两季,病虫害发生较为频繁,当前的有效防治措施仍以使用化学农药为主。河北地区大部分桃树为散户种植,而散户一般缺乏安全合理用药常识,造成桃树上违规、过量使用农药,引起农药残留等问题^[1-2]。河北省是我国传统的桃产区,产量位居全国第二^[3],开展河北产区桃农药残留风险评估研究,明确农药残留风险状况,对河北省桃果品质量安全风险管理具有重要的指导意义。

国际上对农产品中农药残留风险评估研究起步较早,联合国粮食及农业组织/世界卫生组织农药残留专家联席会议(Joint Meeting on Pesticide Residues, JMPR)和美国环境保护署(Environmental Protection Agency, EPA)等对农药膳食风险评估方法进行了制定、改进和完善^[4-6]。我国于2006年成为国际食品法典农药残留委员会主席国,标志着我国农药残留膳食摄入风险评估工作正式启动^[7]。果品农药残留风险评估是基于果品中农药残留水平、居民膳食营养健康状况调查,以及剂量反映评估模型研究等方面所形成的全方位、多角度有机整体。当前,有关农产品中农药残留风险评估的研究报道很多,庞荣丽等^[8]对猕猴桃中农药残留进行了膳食暴露风险评估研究,任晓姣等^[9]对西安市鲜食葡萄中的农药残留进行了风险评估,杨志敏等^[10]对甘肃省枸杞中的农药残留进行了测定分析和膳食摄入风险评估,姜蔚等^[11]在山东主产区开展了水果中20种植物生长调节剂的风险监测和评估。JMPR提出采用%ARfD (acute reference dose, ARfD)和%ADI (acceptable daily intake, ADI)分别进行急性和慢性膳食摄入风险评估^[12-14]。中国幅员辽阔,气候条件复杂多样,不同地区的植物病虫害情况和化学防控措施等不尽相同,因此,农药残留等情况具有区域性特点。目前,虽然已经有关于蜜桃农药残留及风险评估的相关报道^[15],但涉及的生产区域和农药种类都比较有限,不具有普遍代表性,尚没有针对河北产区桃农药残留膳食摄入风险评估的相关报道。

本研究以JMPR提出的农药残留膳食摄入评估方法为基础,对河北产区桃中农药残留进行膳食摄入风险评估。此外,借鉴英国兽药残留委员会(Veterinary Residues Committee, VRC)针对兽药残留风险提出的兽药残留风险排序矩阵,根据毒性、使用频率、暴露情况和残留水平等多种因子,对农药残留风险排序,明确河北产区桃中农药

残留和风险状况,确定需要关注的农药种类,为桃的消费、农药登记、农药残留标准制修订等提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Ulitemate 3000-TSQ 液相色谱-串联质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); 7890B-7010 气相色谱质谱联用仪(美国安捷伦公司); DV215CD 分析天平、YP502N 电子天平(上海精密科学仪器有限公司); DT5-2 低速台式离心机(北京时代北利离心机有限公司); DCY-24S 氮气吹干仪(青岛科技仪器有限公司); UMV-2 多管漩涡混合器(北京优晟联合科技有限公司)。

阿维菌素、吡虫啉和哒螨灵等80种农药标准品(纯度98%~99.5%,北京勤诚亦信科技开发有限公司); 甲醇、乙腈(色谱纯,德国默克集团有限公司); 乙酸乙酯(纯度 $\geq 99.8\%$,天津市康科德有限公司); N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA, 分析纯,天津欧姆尼基因科技有限公司); 其他试剂为分析纯(天津市永大化学试剂有限公司)。

1.2 样品采集

参照农业部特色农产品区域布局规划(2013—2020年)中特桃区域的划分^[16],在衡水市深州市、石家庄市晋州市、保定市顺平县、邯郸市临漳县、唐山市乐亭县和秦皇岛市昌黎县6个主产区设立27个采样点,共采集70个鲜桃样品,涵盖蜜桃、油桃、久保、绿化九等常见品种。鲜桃样品采用四分法处理,匀浆后 -20°C 保存。

1.3 农药残留检测

果品中农药多残留快速检测方法涉及高效液相色谱-质谱联用法(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC/MS/MS)和气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrography, GC/MS/MS),采用HPLC/MS/MS测定阿维菌素、吡虫啉和虫酰肼等47种农药的残留值,采用GC/MS/MS测定倍硫磷、敌敌畏和乙螨唑33种农药的残留值。测定结果按照国家标准GB 2763-2019《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》进行判定^[17],并针对检出的农药和全部样品进行农药残留分析与风险评估。对于检出的农药,当某个样品中的检测值 $<$ 检出限(limit of detection, LOD)时,用1/2 LOD代替。

1.4 风险评估方法

农药残留摄入风险评估是将食物污染物数据与膳食消费量数据相结合,通过统计学处理,获得其膳食摄入量的估计。某种农药的膳食摄入风险评估应包括该农药所有主要的膳食来源,而本次实验的残留监测数据仅限于河北地区的鲜桃果实。因此,本研究仅对河北地区居民食用鲜桃果实途径的各农药膳食摄入风险进行了研究探讨。

1.4.1 慢性膳食摄入风险计算方法

农药残留慢性膳食摄入风险是慢性或长期接触毒性与农药残留每日允许摄入量的函数,即农药残留对消费者健康产生潜在慢性风险的描述与评估。采用%ADI 计算慢性膳食摄入风险,数值越小风险越小,当%ADI≤100%时,表示风险可以接受;反之,当%ADI>100%时,表示有不可接受的风险。根据公式(1)计算%ADI。

$$\%ADI = \frac{STMR \times F}{bw} / ADI \times 100\% \quad (1)$$

STMR 为规范试验残留中值(supervised trials median residue), mg/kg; F 为居民日均桃果实消费量(peach consumption), kg/d; bw 为人群平均体重(body weight), kg; ADI 为每日允许摄入量(acceptable daily intake), mg/kg m_0 。人群平均体重按 60 kg 计,根据最新数据,中国桃产量(1428.9×10⁴ t)^[18]、鲜食率(87%)^[19]、出口量(9.6×10⁴ t)^[20]、集中消费天数(150 d)^[21]等,推断中国居民桃日均摄入量为 0.058 kg。

1.4.2 急性膳食摄入风险计算方法

农药残留急性膳食摄入风险是急性或短期接触毒性与农药残留急性参考剂量的函数,包括急性毒性参考剂量、急性膳食摄入评定和急性膳食风险描述 3 个部分。采用%ARfD 计算急性膳食摄入风险,%ARfD 值越小风险越小,当%ARfD≤100%时表示风险可以接受,当%ARfD>100%时表示有不可接受的风险。根据公式(2)和(3)计算%ARfD。

$$ESTI = \frac{U \times HR \times v + (LP - U) \times HR}{bw} \quad (2)$$

$$\%ARfD = \frac{ESTI}{ARfD} \times 100\% \quad (3)$$

ESTI 为国家估计短期摄入量(national estimated short-term intake), mg/kg, 根据公式(2)计算得到; U 为桃单果重量, kg; HR 为最高残留量(highest residue), mg/kg, 取 99 百分位点值; v 为鲜桃个体之间的变异因子; LP 为大份餐(large portion consumed), kg; ARfD 为急性参考剂量(acute reference dose), mg/kg m_0 。世界卫生组织数据,目前尚没有关于中国居民桃大份餐数据,在本研究中参考了我国近邻日本居民桃消费的大份餐数据,LP 为 0.3060 kg,单果重(U)为 0.2550 kg,变异因子(v)为 3^[22]。

1.5 风险排序方法

借鉴英国兽药残留委员会兽药残留风险排序矩阵对河北地区桃果实中农药残留风险排序,用毒性指标代替兽药药性指标,膳食比例(桃占居民总膳食的百分率)以及农药毒效(即 ADI 值)、使用频率、高暴露人群、残留水平等 5 项指标均采用原赋值标准,各指标的赋值标准见表 1。毒性采用急性经口毒性,根据经口半数致死量(lethal dose 50%, LD₅₀)分为剧毒、高毒、中毒和低毒 4 类,各农药的 LD₅₀ 从中国农药信息网在线查得。ADI 值从国家标准 GB 2736-2019 查得^[17]。农药使用频率(Frequency of dosing, FOD)按公式(4)计算。各样品中各农药的残留风险得分(S)用公式(5)计算。各农药的残留风险得分以该农药在所有样品中的残留风险得分平均值计,该值越高,残留风险越大。

$$FOD = T/P \times 100 \quad (4)$$

$$S = (A+B) \times (C+D+E+F) \quad (5)$$

FOD 为农药使用频率; T 为果实发育过程中使用该农药的次数; P 为果实发育日数(从桃树开花到果实成熟所经历的时间); S 为残留风险得分; A 为毒性得分; B 为毒效得分; C 为桃果实膳食比例得分; D 为农药使用频率得分; E 为高暴露人群得分; F 为残留水平得分。

表 1 农药残留风险排序 6 项指标得分赋值标准
Table 1 Score of 6 indices for risk ranking of pesticide residues

指标	指标值	得分	指标值	得分	指标值	得分	指标值	得分
毒性	低毒	2	中毒	3	高毒	4	剧毒	5
毒效/(mg/kg)	>1×10 ⁻²	0	1×10 ⁻⁴ ~1×10 ⁻²	1	1×10 ⁻⁶ ~1×10 ⁻⁴	2	<1×10 ⁻⁶	3
膳食比例/%	<2.5	0	2.5~20	1	20~50	2	50~100	3
使用频率/%	<2.5	0	2.5~20	1	20~50	2	50~100	3
高暴露人群	无	0	不太可能	1	很可能	2	有或无相关数据	3
残留水平/(mg/kg)	未检出	1	<1 MRL	2	1~10 MRL	3	≥10 MRL	4

2 结果与分析

2.1 农药残留水平分析

河北产区桃农药残留状况如表 2 所示, 70 批次桃样品的农药残留检出率为 100%, 共检出农药残留 33 种。这 33 种农药残留的检出率在 2.9%~74.3%之间, 以吡虫啉、多菌灵和毒死蜱为最高, 分别为 74.3%、55.7%和 45.7%; 6 种农药的检出率在 25%~50%之间; 10 种农药的检出率在 10%~25%之间; 15 种农药的检出率在 2.9%~10%之间。根据 GB 2763-2019 中对桃或核果类果实的农药残留限量标准^[17], 共有 3 个桃样品农药残留超标, 超标农药为多菌灵(超标率为

4.3%)和甲氨基阿维菌素苯甲酸盐(超标率为 1.4%); 11 种农药中国尚未制定桃中的最大残留限量, 桃中其余 22 种农药残留限量值见表 2。检出的 33 种农药中, 包括 1 种高毒农药硫丹, 属于禁限用农药; 原药高毒的农药 1 种, 即阿维菌素, 但加工成农药制剂后, 如乳油、颗粒剂、微胶囊悬浮剂等毒性降低; 9 种中等毒性农药, 包括毒死蜱、啶虫脒和高效氯氟氰菊酯等; 22 种低毒农药, 包括吡虫啉、多菌灵和螺螨酯等。经查询中国农药信息网, 未登记农药有 20 种, 多菌灵、烯酰吗啉和甲基硫菌灵等均未在桃树上登记。河北产区单个桃样品检出农药情况如图 1 所示, 农药多残留现象较为普遍, 检出 3 种及以上农药种类的样品比率为 81.4%。

表 2 河北地区桃中 33 种农药的残留水平
Table 2 Residue levels of 33 kinds of pesticides in peach

序号	农药名称	毒性	MRLs/(mg/kg)	残留水平/(mg/kg)	检出率/%	超标率/%
1	阿维菌素	原药高毒	无	0.0062~0.0142	2.9	-
2	苯醚甲环唑	低毒	0.5	0.0003~0.1588	28.6	-
3	吡虫啉	低毒	0.5	0.0012~0.0922	74.3	-
4	吡唑醚菌酯	低毒	1	0.0021~0.0209	4.3	-
5	丙环唑	低毒	5	0.0015~0.0340	2.9	-
6	丙溴磷	中等毒	无	0.0016~0.4499	10.0	-
7	虫酰肼	低毒	0.5	0.0068~0.0600	5.7	-
8	哒螨灵	低毒	无	0.0006~0.0719	20.0	-
9	啶虫脒	中等毒	2	0.0006~0.1393	32.9	-
10	毒死蜱	中等毒	3	0.0010~0.1122	45.7	-
11	多菌灵	低毒	2	0.0010~3.3867	55.7	4.3
12	氟硅唑	低毒	0.2	0.0009~0.0237	8.6	-
13	高效氯氟氰菊酯	中等毒	0.5	0.0065~0.2132	18.6	-
14	甲基硫菌灵	低毒	无	0.0016~0.0978	22.9	-
15	甲氧菊酯	中等毒	5	0.0145~0.0301	15.7	-
16	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	中等毒	0.03	0.0012~0.0395	18.6	1.4
17	啶螨醚	中等毒	无	0.0010	2.9	-
18	联苯菊酯	中等毒	无	0.0061~0.0087	2.9	-
19	硫丹	高毒	无	0.0017~0.0083	4.3	-
20	螺虫乙酯	低毒	3*	0.0010~0.0170	5.7	-
21	螺螨酯	低毒	2	0.0012~0.0854	31.4	-
22	氯虫苯甲酰胺	低毒	1*	0.0250~0.0810	4.3	-
23	啞菌酯	低毒	2	0.0010~0.1727	10.0	-
24	啞霉胺	低毒	4	0.0020~0.0170	4.3	-
25	灭幼脲	低毒	无	0.0013~0.1817	10.0	-
26	氰戊菊酯	中等毒	1	0.0021~0.2675	14.3	-
27	炔螨特	低毒	无	0.0250~0.0470	2.9	-
28	噻虫嗪	低毒	1	0.0010~0.0084	14.3	-
29	噻嗪酮	低毒	9	0.0054~0.1498	5.7	-
30	肟菌酯	低毒	3	0.0060~0.1128	4.3	-
31	戊唑醇	低毒	2	0.0012~0.5427	25.7	-
32	烯酰吗啉	低毒	无	0.0011~0.2330	28.6	-
33	乙螨唑	低毒	无	0.0054~0.0101	5.7	-

注: *该限量为临时限量, -为未超标。

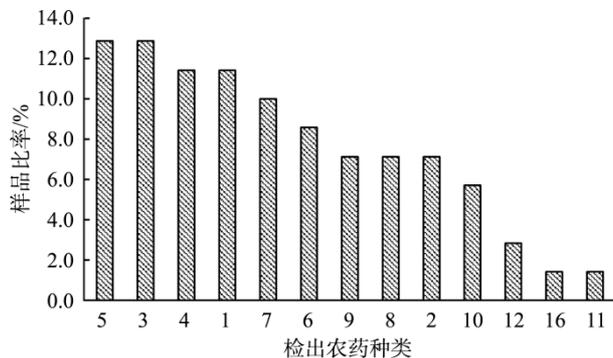


图1 河北地区桃样品中农药残留检出种类及分布情况

Fig.1 Types and distribution of pesticide residues detected in peach from Hebei province

2.2 农药残留慢性膳食摄入风险

根据公式(1)计算桃中33种农药残留的慢性膳食摄入风险(ADI%),结果如表3所示。由表3可知,桃中33种农药残留的慢性膳食摄入风险(ADI%)远低于100%,在0.00%~1.06%之间,说明河北地区桃中农药残留的慢性膳食摄入风险是可接受的。甲氨基阿维菌素苯甲酸盐的慢性

膳食摄入风险最高,为1.06%,茚菌酯、炔螨特和阿维菌素等8种农药的慢性膳食摄入风险在0.10%~1.00%之间,联苯菊酯、氟硅唑和多菌灵等17种农药的慢性膳食摄入风险在0.01%~0.10%之间,其余7种农药的慢性膳食摄入风险小于0.01%。

2.3 农药残留急性膳食摄入风险

根据世界卫生组织(World Health Organization, WHO)数据库,哒螨灵、螺螨酯、氯虫苯甲酰胺、啶菌酯、啶霉胺、炔螨特、茚菌酯和乙螨唑的急性参考剂量(ARfD)信息为“Unnecessary(不必要)”,灭幼脲无ARfD信息,其余24种农药残留急性膳食摄入风险根据公式(2)和(3)算得到,结果如表3所示。由表3可知,桃中24种农药残留的急性膳食摄入风险(%ARfD)远低于100%,在0.00%~11.33%之间,说明河北地区桃中农药残留的急性膳食摄入风险是可接受的。多菌灵的急性膳食摄入风险最高,为11.33%,戊唑醇、丙溴磷和氰戊菊酯等11种农药的急性膳食摄入风险在0.10%~1.00%之间,虫酰肼、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐和丙环唑等11种农药的急性膳食摄入风险在0.01%~0.10%之间,啶螨醚的急性膳食摄入风险小于0.01%。

表3 河北地区桃中33种农药急性风险评估和慢性风险评估
Table 3 Acute and chronic risk assessment of pesticide residues in peach from Hebei

序号	农药名称	慢性风险评估			急性风险评估		
		平均残留量/(mg/kg)	ADI/(mg/kg bw)	%ADI	99百分位点值/(mg/kg)	ARfD/(mg/kg m _b)	%ARfD
1	阿维菌素	0.0102	0.001	0.98%	0.0142	0.003	0.02%
2	苯醚甲环唑	0.0105	0.01	0.10%	0.1588	0.3	0.22%
3	吡虫啉	0.0085	0.06	0.01%	0.0903	0.4	0.12%
4	吡唑醚菌酯	0.0030	0.03	0.01%	0.0209	0.05	0.03%
5	丙环唑	0.0178	0.07	0.02%	0.0340	0.3	0.05%
6	丙溴磷	0.0717	0.03	0.23%	0.4498	1	0.61%
7	虫酰肼	0.0101	0.02	0.05%	0.0599	0.9	0.08%
8	哒螨灵	0.0021	0.01	0.02%	0.0714	Unnecessary	-
9	啶虫脒	0.0038	0.07	0.01%	0.1382	0.1	0.19%
10	毒死蜱	0.0026	0.01	0.03%	0.1098	0.1	0.15%
11	多菌灵	0.0267	0.03	0.09%	8.3313	0.1	11.33%
12	氟硅唑	0.0052	0.007	0.07%	0.0236	0.02	0.03%
13	高效氯氟氰菊酯	0.0361	0.02	0.17%	0.2132	0.02	0.29%
14	甲基硫菌灵	0.0137	0.09	0.01%	0.0974	1	0.13%
15	甲氧菊酯	0.0204	0.03	0.07%	0.0301	0.03	0.04%
16	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	0.0055	0.0005	1.06%	0.0394	0.03	0.05%
17	啶螨醚	0.0010	0.05	0.00%	0.0010	0.1	0.00%

表 3(续)

序号	农药名称	慢性风险评估			急性风险评估		
		平均残留量 (mg/kg)	ADI/(mg/kg bw)	%ADI	99 百分位点值 (mg/kg)	ARfD/(mg/kg m _b)	%ARfD
18	联苯菊酯	0.0074	0.01	0.07%	0.0087	0.01	0.01%
19	硫丹	0.0017	0.006	0.03%	0.0083	0.02	0.01%
20	螺虫乙酯	0.0020	0.05	0.00%	0.0170	1	0.02%
21	螺螨酯	0.0132	0.01	0.13%	0.0854	Unnecessary	-
22	氯虫苯甲酰胺	0.0610	2	0.00%	0.0810	Unnecessary	-
23	啞菌酯	0.0032	0.2	0.00%	0.1719	Unnecessary	-
24	啞霉胺	0.0020	0.2	0.00%	0.0170	Unnecessary	-
25	灭幼脲	0.0024	1.25	0.00%	0.1817	无	-
26	氰戊菊酯	0.0139	0.02	0.07%	0.2656	0.2	0.36%
27	炔螨特	0.0360	0.01	0.35%	0.0470	Unnecessary	-
28	噻虫嗪	0.0046	0.08	0.01%	0.0084	1	0.01%
29	噻嗪酮	0.0198	0.009	0.21%	0.1494	0.5	0.20%
30	肟菌酯	0.0969	0.04	0.23%	0.1128	Unnecessary	-
31	戊唑醇	0.0035	0.03	0.01%	0.5408	0.3	0.74%
32	烯酰吗啉	0.0079	0.2	0.00%	0.2329	0.6	0.32%
33	乙螨唑	0.0080	0.05	0.02%	0.0101	Unnecessary	-

2.4 农药残留风险排序

根据我国桃产量、出口量等以及我国居民食物摄入量推断^[23], 我国居民桃摄入量占总膳食的比例在 2.5%~20% 之间, 根据表 1 确定桃果实膳食比例得分为 1。参考农药合理使用国家标准, 各农药在桃上最多使用 3 次。该实验研究的桃均为中晚熟品种或晚熟品种, 果实发育期超过 120 d。因此, 用公式(5)算得, 各农药的使用频率均小于 2.5%, 根据表 1 确定农药使用频率得分为 0。目前尚无判定存在高暴露人群的相关数据, 因此根据表 1 确定高暴露人群得分为 3。 F 值依据各农药在每个桃样品中的残留水平与 $MRLs$ 比较后得到, 对于国标 GB 2763-2019 中没有规定某一农药在桃或核果类水果中 $MRLs$, 则参考该农药在其他水果中 $MRLs$ 最低值^[17]。

借鉴英国兽药残留委员会兽药残留风险排序矩阵, 根据公式(5)计算河北省桃果实中农药的残留风险得分, 结果如图 2 所示。根据各农药残留风险得分高低, 可将 10 种农药分为 3 类, 第 1 类为高风险农药, 农药残留风险得分

≥ 20 , 共有 5 种, 分别为硫丹、阿维菌素、毒死蜱、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐和联苯菊酯, 需要重点予以关注; 第 2 类为中风险农药, 农药残留风险得分在 20~15 之间, 共有 12 种, 分别为螺螨酯和甲基硫菌灵; 第 3 类为低风险农药, 农药残留风险得分 < 15 , 共有 16 种。33 种农药中高、中和低风险的比例分别为 15.2%、36.4%和 50.0%, 因此, 河北地区桃的农药残留整体处于低风险水平。

3 讨论与结论

3.1 河北省桃农药残留及膳食摄入风险评估

中国幅员辽阔, 气候条件复杂多样, 不同地区的植物病虫害情况和化学防控措施等不尽相同, 因此, 农药残留情况具有区域性特点。河北省桃的生长季节主要在春夏两季, 病虫害发生较为频繁, 果农缺少安全用药的相关知识, 因此, 农药残留现象较为普遍。检测结果显示, 检测的 70 批桃次样品全部检出农药残留, 81.4%的样品检出 3 种及以上农药残留。

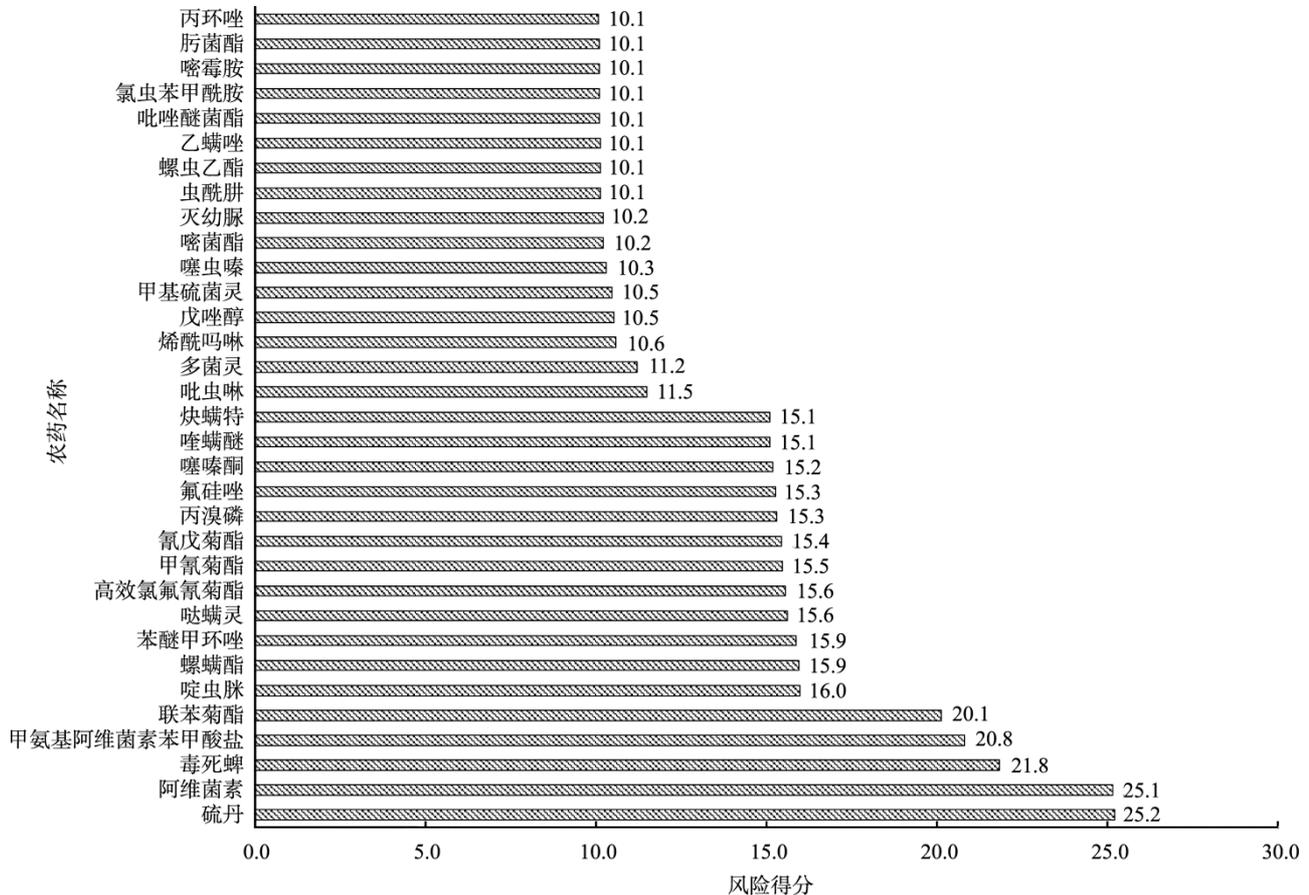


图 2 桃果实中 33 种农药残留风险排序

Fig.2 Ranking of residue risk of 33 pesticides in peaches

近年来,在桃树上登记使用的农药品种越来越多,经查询中国农药信息网,桃树上登记使用的农药有 29 种,但依然普遍存在农民违规使用农药的现象。在检出的 33 种农药中,有 20 种在桃树上尚未登记使用,其中检出率在 20% 以上的农药有 5 种,包括多菌灵、啉虫脒、烯酰吗啉、甲基硫菌灵和啶螨醚,因此建议优先登记这 5 种农药在桃树上的使用。检出无最大残留限量值的农药共 5 种,其中检出率在 20% 以上的农药有 3 种,分别为烯酰吗啉、甲基硫菌灵和啶螨醚,建议优先制定这 3 种农药在桃上的最大残留限量值。

河北省农药残留膳食摄入风险评估结果表明,就河北省居民食用桃途径的农药膳食摄入风险,总体上可以接受的。根据多菌灵检测结果,个别样品中的农药残留值较高,甚至超标。多菌灵既是桃果品生产的直接投入品,也是甲基硫菌灵和苯菌灵的代谢产物和残留表达物,因此,可能会造成多菌灵的检测值较高,使得桃上多菌灵膳食摄入风险评估结果偏高。根据农药残留风险排序结果,桃中的高风险农药有硫丹、阿维菌素、毒死蜱、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐和联苯菊酯,其中毒死蜱和甲氨基阿维菌素苯甲酸盐的使用频率较高,检出率分别为 45.7% 和 18.6%,在

实际生产过程中应当重点予以关注。

3.2 风险评估中的不确定性

中国开展农产品质量安全风险评估起步较晚,膳食消费数据调查数据的不完善等,制约了中国农产品质量安全风险评估健康发展。本研究参照农业部特色农产品区域布局规划(2013~2020 年)中特桃区域的划分确定样品采集地点,基本覆盖了河北桃的主产区,能够全面反映河北省桃的农药残留水平。但在计算一般人群桃农药残留急性膳食摄入风险评估过程中,体重数据参考的是 2002 年卫生部发布的中国居民《营养与健康状况数据集》^[23],这是目前能够获得的能全面反应中国居民膳食、健康状况的最新官方数据。中国居民的平均体重较 2002 年已有所增加,体重数据偏小导致膳食摄入风险评估结果偏高。此外,根据世界卫生组织数据库,目前尚没有关于中国居民的桃大份餐数据,参考了邻国日本居民消费桃的相关膳食数据,大份餐数据的不精确也可能导致急性膳食摄入风险的偏离。

3.3 关于农药残留累积风险评估

我国农药残留风险评估研究主要集中在某单一农药

的急性和慢性膳食摄入风险,然而,真实的场景一般是多种农药、多暴露途径的综合作用结果^[24],本次研究也证实了这一点,河北省81.4%桃样品存在3种及以上的农药多残留现象,而单一农药的逐一评估往往会高估或低估风险。因此,在今后的工作中,亟需开展农药累积性风险评估研究,综合考虑暴露过程中多种农药及其相互作用机制,从而得更加科学、准确的评估结果,更好的保护消费者。

3.4 结论

河北产区桃中普遍存在农药多残留问题,个别样品的农药残留甚至超标,如多菌灵和甲维盐,但农药残留急性膳食摄入风险和慢性膳食摄入风险都较低,不存在较大风险。根据农药残留风险排序结果,毒死蜱和甲维盐为高风险农药,且检出率较高,在生产过程中应重点予以关注。尽管桃树上登记使用的农药品种已增至29种,但违规使用未登记农药现象普遍存在,建议推进多菌灵等在桃上的农药登记工作和烯酰吗啉等在桃上的最大残留限量标准的制修订工作。

参考文献

- [1] 王洪卿. 河北省鲜食桃流通效率研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2019. WANG HQ. Research on circulation efficiency of fresh peach in Hebei province [D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2019.
- [2] 张丽莹, 齐静, 马永青, 等. 河北省桃产业技术需求分析[J]. 北方园艺, 2017, (5): 165-169. ZHANG LY, QI J, MA YQ, *et al.* Technical demand analysis of peach industry in Hebei province [J]. *Nor Hort*, 2017, (5): 165-169.
- [3] 张丽莹. 河北省桃产业竞争力研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2019. ZHANG LY. Research of peach industry competitive power in Hebei province [D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2019.
- [4] 何洁, 刘文锋, 胡承成, 等. 贵州黔东南州番茄农药残留膳食摄入风险评估[J]. 食品科学, 2019, 40(1): 202-208. HE J, LIU WF, HU CC, *et al.* Risk assessment of pesticide residues via dietary intake of tomatoes from Qiandongnan, Guizhou [J]. *Food Sci*, 2019, 40(1): 202-208.
- [5] Environmental Health Criteria 240, Chapter 6: Dietary exposure assessment of chemicals in food. Second edition (2020) [EB/OL]. [2020-10-24]. [https://www.who.int/docs/default-source/chemical-safety/ehc240-chapter6-edited\(4-1\).pdf?sfvrsn=96810319_0](https://www.who.int/docs/default-source/chemical-safety/ehc240-chapter6-edited(4-1).pdf?sfvrsn=96810319_0). [2020-11-02].
- [6] 高仁君, 王蔚, 陈隆智, 等. JMPR 农药残留急性膳食摄入量计算方法[J]. 食品科学, 2006, 22(4): 101-105. GAO RJ, WANG W, CHEN LZ, *et al.* JMPR pesticide residue acute dietary exposure assessment method [J]. *Food Sci*, 2006, 22(4): 101-105.
- [7] 叶孟亮, 聂继云, 徐国锋, 等. 果品农药残留风险评估研究现状与展望[J]. 广东农业科学, 2016, 43(1): 117-124. YE ML, NIE JY, XU GF, *et al.* Research status and prospects of risk assessment of pesticide residues in fruits [J]. *Guangdong Agric Sci*, 2016, 43(1): 117-124.
- [8] 庞荣丽, 乔成奎, 王瑞萍, 等. 猕猴桃农药残留膳食摄入风险评估[J]. 果树学报, 2019, 36(9): 1194-1203. PANG RL, QIAO CK, WANG RP, *et al.* Risk assessment of dietary intake of pesticide residues in kiwifruit [J]. *J Fruit Sci*, 2019, 36(9): 1194-1203.
- [9] 任晓姣, 刘君, 张水鸥, 等. 西安市鲜食葡萄农药残留风险评估[J]. 农产品质量与安全, 2019, (6): 73-78. REN XJ, LIU J, ZHANG SO, *et al.* Risk assessment of pesticide residues in fresh grapes from Xi'an [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2019, (6): 73-78.
- [10] 杨志敏, 许淑琴, 张文, 等. 甘肃枸杞中农药残留水平分析及风险评估[J]. 农产品质量与安全, 2019, (5): 44-48. YANG ZM, XU SQ, ZHANG W, *et al.* Analysis and risk assessment of pesticide residues in wolfberry from Gansu [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2019, (5): 44-48.
- [11] 姜蔚, 兰丰, 周先学, 等. 山东主产区水果植物生长调节剂风险监测和评估[J]. 农药, 2018, 57(11): 829-831. JIANG W, LANG F, ZHOU XX, *et al.* Risk monitoring and assessment of plant growth regulators residues in fruits from Shandong province [J]. *Agrochemicals*, 2018, 57(11): 829-831.
- [12] 钱永忠, 李耘. 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. QIAN YZ, LI Y. Agricultural product quality and safety risk assessment: principles, methods and applications [M]. Beijing: China Standards Press, 2007.
- [13] FAO. Procedures for estimating acute reference dose [M]. Pesticide residues in food—1998. FAO Plant Production and Protection Paper, 1998.
- [14] FAO. Dietary risk assessment for pesticide residues in food [M]. Pesticide residues in food—1999. FAO Plant Production and Protection Paper, 1999.
- [15] 王冬群, 潘丹霞, 华晓霞, 等. 水蜜桃农药残留膳食摄入风险评估[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(21): 126-130. WANG DQ, PAN DX, HUA XX, *et al.* Dietary intake risk assessment of pesticide residue in honey peach [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2016, 44(21): 126-130.
- [16] 中华人民共和国农业农村部年度数据[EB/OL]. [2017-12-05]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2014/dsanq/201712/t20171219_6105530.htm. Annual data of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China [EB/OL]. [2017-12-05]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2014/dsanq/201712/t20171219_6105530.htm. [2020-11-02].
- [17] GB 2763—2019 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S]. GB 2763—2019 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [18] 中华人民共和国农业农村部年度数据[EB/OL]. [2020-08-21]. <http://zdscxx.moa.gov.cn:8080/nyb/pc/frequency.jsp>. [2020-11-02]. Annual data of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China [EB/OL]. [2020-08-21]. <http://zdscxx.moa.gov.cn:8080/nyb/pc/frequency.jsp>. [2020-11-02].
- [19] 吕健, 毕金峰, 赵晓燕, 等. 国内外桃加工技术研究进展[J]. 食品与机械, 2012, 28(1): 268-271. LV J, BI JF, ZHAO XY, *et al.* Research process on peach processing technology [J]. *Food Mach*, 2012, 28(1): 268-271.
- [20] 张放. 2017年我国苹果、梨、葡萄和桃进出口统计分析[J]. 中国果业信息, 2018, 35(12): 25-35. ZHANG F. Statistical analysis of imports and exports about apples, pears,

- grapes and peaches in China in 2017 [J]. *China Fruit News*, 2018, 35(12): 25–35.
- [21] 王志刚, 于彩云, 马明兴, 等. 山东省桃产业的现状与对策建议[J]. *落叶果树*, 2015, 47(2): 16–18.
- WANG ZG, YU CY, MA MX, *et al.* Current situation and countermeasures of peach industry in Shandong province [J]. *Decid Fruits*, 2015, 47(2): 16–18.
- [22] WHO (World Health Organization). IESTI Calculation Data Overview [EB/OL]. [2019-5-10]. https://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemical-risks/gems-food/en/. [2020-11-02].
- [23] 金水高. 中国居民营养与健康状况调查报告之十: 2002 营养与健康状况数据集[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- JIN SG. Nutrition and health status of Chinese residents (10): 2002 nutrition and health data set [M]. Beijing: People's Health Press, 2008.
- [24] 杨桂玲, 陈晨, 王强, 等. 农药多残留联合暴露风险评估程序构建研究[J]. *农产品质量与安全*, 2019, (3): 12–20.
- YANG GL, CHEN C, WANG Q, *et al.* Study on the construction of risk

assessment procedure for joint exposure of pesticide residues [J]. *Qual SafAgro-prod*, 2019, (3): 12–20.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



张嘉坤, 博士, 助理研究员, 主要从事农产品质量安全风险评估工作。
E-mail: zhangjiakun0521@126.com



钱 训, 副研究员, 主要研究方向为农药分析和农产品质量安全。
E-mail: xunqian196805@sina.com