

河北省设施黄瓜农药残留风险评估

张嘉坤, 杨 阳, 郑振山, 陈勇达, 张少军, 钱 训*

[河北省农林科学院生物技术与食品科学研究所, 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 评估河北省设施黄瓜农药残留状况和居民的膳食摄入风险情况。**方法** 对采自河北省藁城县、高邑县、徐水县、永清县、肃宁县和承德县的 90 份设施黄瓜样品进行农药残留检测, 分别通过每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)和急性参考剂量(acute reference dose, ARfD)进行农药残留慢性膳食摄入风险评估和急性膳食摄入风险评估, 借鉴英国兽药残留委员会兽药残留风险排序矩阵进行风险排序。**结果** 检测的 87 种农药中有 26 种农药检出残留, 检测的 90 份样品的阳性样品比率为 100.0%。不同人群的慢性膳食摄入风险(在 0%~17.58%之间)和急性膳食摄入风险(在 0.06%~55.81%之间)都远小于 100%。根据残留风险得分, 高风险农药有 3 种, 即阿维菌素、联苯菊酯和毒死蜱。**结论** 河北省设施黄瓜农药残留检出率较高, 但仅有 1 个样品的农药残留超标, 残留农药对居民的膳食摄入风险均很低。建议优先登记盐酸吗啉胍等抗病毒药物在黄瓜上的使用, 并制定盐酸吗啉胍在黄瓜上的最大允许残留限量标准。

关键词: 设施黄瓜; 农药残留; 风险评估

Risk assessment of pesticide residues in facility cucumbers from Hebei province

ZHANG Jia-Kun, YANG Yang, ZHENG Zhen-Shan, CHEN Yong-Da,
ZHANG Shao-Jun, QIAN Xun*

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

ABSTRACT: Objective To evaluate the pesticide residue status of facility cucumbers and the dietary intake risk of residents in Hebei Province. **Methods** Pesticide residues were detected in 90 cucumber samples collected from Gaocheng County, Gaoyi County, Xushui County, Yongqing County, Suning County and Chengde County of Hebei Province. Chronic dietary intake risk and acute dietary intake risk of pesticide residues in these samples were performed by acceptable daily intake (ADI) and acute reference dose (ARfD), respectively. The risk ranking was carried out referring to the Matrix Ranking developed by the Veterinary Residues Committee of the United Kingdom. **Results** The 26 of 87 pesticides were detected as residues, and 100.0% of cucumber samples (90/90) had detectable residues. For different populations, the chronic dietary intake risks ranged from 0% to 17.58%, and the acute dietary intake risks ranged from 0.06% to 55.81%, and both dietary intake risks were far less than 100%. According to the

基金项目: 河北省农林科学院财政专项(2022KJCXXZ-SSS-7)、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 (2022KJCXXZ-SSS-7), and the Funded Projects of Hebei Provincial Science and Technology Plan (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: xunqian1968@sina.com

***Corresponding author:** QIAN Xun, Associate Professor, Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products (Shijiazhuang), Ministry of Agriculture, Institute of Biotechnology and Food Science, Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Shijiazhuang 050051, China. E-mail: xunqian1968@sina.com

risk score, there were 3 kinds of high risk pesticides, including avermectin, bifenthrin and chlorpyrifos.

Conclusion Pesticide residues in facility cucumbers from Hebei Province have a high detection rate. While only one sample exceeds the standard, and the pesticide residues have a relatively low dietary intake risk for different age groups. It is recommended to register the use of antiviral pesticide such as moroxydine hydrochloride on cucumber, which the maximum pesticide level value is proposed to be established.

KEY WORDS: facility cucumbers; pesticide residues; risk assessment

0 引言

近年来,随着人们生活水平的提高和健康意识的普及,政府和消费者对于农产品质量安全问题日益关注^[1-2]。蔬菜是供应人体膳食纤维、维生素、矿物质等营养物质的重要农产品,在我国居民膳食构成中占据较大比重,其质量安全问题一直备受关注^[3-4]。根据世界卫生组织(World Health Organization, WHO)的统计数据和《中国居民营养与健康状况监测综合报告(2010—2013)》中的相关数据,计算得出黄瓜在我国居民膳食中的比重分别为 3.3%和 18.5%^[5-6]。2020 年河北省设施蔬菜生产规模预计约 80 万 hm²,栽培面积位居第 1 位的是黄瓜。河北地区设施黄瓜一般为多年重茬栽培,连作障碍等造成病虫害较为严重,如灰霉病、霜霉病、白粉病等病害和蚜虫、白粉虱等虫害多发,因此,农药的使用较为频繁^[7-8]。河北地区设施黄瓜的专业合作社等新型经营主体种植规模较小且布局分散,种植者的年龄偏大、文化水平偏低,农药、化肥等的不合理施用,严重影响蔬菜质量安全^[9]。因此,系统考察河北地区设施黄瓜的农药残留水平,并对其风险状况进行评估,对于黄瓜的质量安全监管等具有重要意义。

国内外做了大量农药残留风险评估研究,农药残留膳食风险评估是评估消费者因膳食而摄入农药产生的风险,其中,慢性和急性膳食摄入风险评估是当前研究的重点^[10-12]。1983 年,美国科学委员会出版了报告,详细描述了风险评估的基本原理、方法及操作等内容^[13]。美国是开展农药风险评估较早的国家,美国环保署(Environmental Protection Agency, EPA)在进行农药登记之时,就引入了“风险杯”的概念。阿根廷研究人员对 4 个年龄人群组进行了农药残留的慢性膳食风险评估,基于农药最大残留限量(maximum residue limits, MRLs)和膳食消费数据,首次计算了 308 种农药的理论最大日摄入量^[14]。LEMOS 等^[15]调查了对西班牙北部因摄入未经加工的蔬菜而接触农药的估计摄入量,风险评估结果显示没有健康问题。《中华人民共和国农产品质量安全法》中明确规定:“国务院农业行政主管部门应当设立由有关方面专家组成的农产品质量安全风险评估专家委员会,对可能影响农产品质量安全的潜在危害进行风险分析和评估”^[16]。目前,我国有关黄瓜的农药残留风险评估研究报道不多,马新耀等^[17]分析研究了山西省黄瓜的农药

残留状况,并对居民的膳食摄入风险进行了评估,研究结果表明涕灭威和氧乐果是风险较高的农药品种。何洁等^[18]开展了贵州黔东南州黄瓜中农药残留膳食摄入风险评估研究,多菌灵和烯酰吗啉检出率较高,但风险低,乐果、哒螨灵和咪鲜胺检出率较低,但风险高;总体上农药残留风险均在可接受范围内。李运朝等^[19]研究了 2017 年河北省番茄和黄瓜中 8 种杀菌剂农药的残留状况及膳食摄入风险,此文献报道仅限于 8 种杀菌剂的检测分析,不能全面反映设施黄瓜的农药残留状况。

本研究系统探究了河北省设施黄瓜的农药残留水平和风险状况,涉及的黄瓜产区和农药种类更广泛,研究结果将为黄瓜上农药的安全使用、最大残留限量标准的制修订和农药残留监管等提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

Ultimate 3000-TSQ 高效液相色谱-串联质谱仪(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometer, HPLC-MS/MS, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 7890B-7010 气相色谱-串联质谱联用仪(gas chromatography-tandem mass spectrometer, GC-MS/MS, 美国 Agilent 公司); UMW-2 漩涡混合仪(北京优晟联合科技有限公司); DT5-2 离心机(北京时代北利离心机有限公司); DCY-24S 氮吹仪(青岛科技仪器有限公司)。

1.2 试剂

腐霉利、霜霉威、多菌灵等 87 种农药标准品(纯度 98%~99.5%, 北京勤诚亦信科技发展有限公司); 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); 无水乙酸钠、无水硫酸镁、冰乙酸(分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 乙酸乙酯(纯度≥99.8%, 天津市康科德有限公司); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

1.3 实验方法

1.3.1 样品采集

如表 1 所示, 2020 年 3~12 月, 在河北省 6 个县区的黄瓜主要种植基地温室, 分 3 批次、随机采集黄瓜样品 90 份, 每个区县、每批次采集 5 个棚, 每个棚采集 1 个样品。抽

样方法参考 NY/T 789—2004《农药残留分析样本的采样方法》, 每个采样地按五点取样法随机选取黄瓜 3 kg, 48 h 内送回实验室以纵向四分法留取 500 g 鲜重切碎, 附上标签后于-20℃冰箱中保存备用。

表 1 黄瓜样品取样信息 Table 1 Informations of cucumber samples			
取样时间	取样地区	取样县区	黄瓜样品数
2020.03	石家庄、承德	藁城、高邑、承德	15
2020.05	保定、廊坊、承德、沧州	徐水、永清、承德、肃宁	20
2020.06	保定、廊坊	徐水、永清	10
2020.07	承德	承德	5
2020.08	沧州、保定	肃宁、徐水	10
2020.09	石家庄	藁城	5
2020.10	石家庄	高邑、藁城	10
2020.11	廊坊、沧州	永清、肃宁	10
2020.12	石家庄	高邑	5

1.3.2 农药残留检测方法

采用改进的 QuEChERS 方法, 准确称取 5 g 样品, 加入 10 mL 1%乙酸乙腈溶液, 涡旋振荡 1 min 后加入 0.6 g 无水乙酸钠和 2.4 g 无水硫酸镁, 再涡旋振荡 1 min、离心 5 min, 吸取 5 mL 上清液, 其中加入 0.05 g PSA 和 0.3 g 无水硫酸镁, 涡旋振荡 1 min、离心 5 min, 上清液过滤膜后, 经 HPLC-MS/MS 测定; 上清液经氮吹仪吹干后, 用 2 mL 乙

酸乙酯充分复溶, 滤膜后经 GC-MS/MS 测定。检测的农药种类为河北省设施黄瓜生产中常用的 87 种农药, 其中包含大部分已登记农药, 如表 2 所示, 包括杀虫剂 41 种、杀菌剂 27 种、植物生长调节剂 10 种、除草剂 9 种。采用 HPLC-MS/MS 测定多菌灵、阿维菌素、氟硅唑等 64 种农药的残留, 采用 GC-MS/MS 测定毒死蜱、氟虫腈、氟虫脲等 23 种农药的残留。

1.3.3 风险评估方法

当前, 我国研究较多的是慢性膳食摄入风险和急性膳食摄入风险。以每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)表示农药残留慢性膳食摄入风险, 以急性参考剂量(acute reference dose, ARfD)表示农药残留急性膳食摄入风险, 计算方法分别见公式(1)和(2)^[20-21]。%ADI 或 %ARfD 数值越小, 农药残留膳食摄入风险越小; 数值越大, 风险越大。当 %ADI 或 %ARfD ≤ 100% 时, 农药残留膳食摄入风险可以接受; 当 %ADI 或 %ARfD > 100% 时, 则有不可接受的健康风险。

$$\%ADI = \frac{STMR \times C}{bw} / ADI \times 100\%$$

(1)

$$\%ARfD = \frac{ESTI}{ARfD} \times 100\%$$

(2)

式(1)中, STMR: 残留中值(supervised trials median residue), mg/kg; C: 黄瓜日均消费量(cucumber consumption), g/d; bw: 平均体重(body weight), kg; ADI, mg/(kg·bw)。

式(2)中, ESTI: 国家估算短期摄入量(national estimated short-term intake), mg/kg; ARfD, mg/(kg·bw); 25 g<单个食品可食部分重量<大份餐时, 根据公式(3)计算, 产品单个可食部分重量>大份餐, 根据公式(4)计算。

表 2 黄瓜中检测的 87 种农药 Table 2 Eighty-seven kinds of pesticides detected in cucumbers		
农药类别	已登记	未登记
杀虫剂	吡虫啉、啉虫脒、二嗪磷、氟啉虫酰胺、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、灭蝇胺、灭幼脲、噻虫嗪、虫螨腈、联苯菊酯、高效氯氟氰菊酯、氰戊菊酯、噻唑膦、吡蚜酮、哒螨灵	丙溴磷、虫酰肼、除虫菊素、丁硫克百威、多杀霉素、氟啉脲、克百威、氯虫苯甲酰胺、噻嗪酮、三唑磷、涕灭威、辛硫磷、茚虫威、鱼藤酮、氧乐果、甲拌磷、毒死蜱、对硫磷、水胺硫磷、甲基异柳磷、氟虫腈、溴螨酯、甲氰菊酯、高效氯氢菊酯、氟氰戊菊酯、氟胺氰菊酯
杀菌剂	阿维菌素、吡唑醚菌酯、春雷霉素、啉酰菌胺、多菌灵、氟硅唑、氟吗啉、甲基硫菌灵、甲霜灵、腈菌唑、咪鲜胺、醚菌酯、啞菌酯、啞霉胺、氰霜唑、三唑酮、霜霉威、霜脲氰、戊唑醇、烯酰吗啉、乙霉威、百菌清、三唑酮、腐霉利、苯醚甲环唑	小檗碱盐酸盐、盐酸吗啉胍
植物生长调节剂	复硝酚钠、苄氨基嘌呤、氯吡脲、噻苯隆、赤霉素、吲哚乙酸	2,4-滴钠盐、多效唑、乙烯利、对氯苯氧乙酸
除草剂	无	敌草快、精异丙甲草胺、氯吡嘧磺隆、硝磺草酮、仲丁灵、氟乐灵、莠去津、乙草胺、二甲戊灵

$$ESTI=\frac{U \times HR \times v + (LP - U) \times HR}{bw} \tag{3}$$

$$ESTI=\frac{U \times HR \times v}{bw} \tag{4}$$

式(3)和(4)中, U : 黄瓜的单果重(unit weight), kg; HR : 最高残留浓度(highest residue)一般取 99 百分位点值, mg/kg; v 为个体之间的变异因子, v 取 3; LP : 大份餐(large portion consumed), kg^[22]。黄瓜的相关膳食数据如表 3 所示。

表 3 不同消费者群体的平均体重和黄瓜膳食摄入情况^[18]
Table 3 Average body weights and cucumber dietary intakes of different consumer groups^[18]

年龄	体重/kg	日均消费量/(g/d)	大份餐/(g/kg)
一般人群	60.0	276.2	402.0
4~6 岁儿童	16.5	162.8	156.8

注: 黄瓜(单果重为 360 g)。

1.3.4 风险排序方法

英国食品标准局的兽药残留委员提出了风险排序矩阵法, 毒性得分和暴露得分相乘即为整体风险得分。本研究涉及参考毒性(A)、毒效(B)、膳食比例(C)、使用频率(D)、高暴露人群(E)和残留水平(F) 6 项指标, 赋值标准见表 4^[23], 根据公式(5)计算某种农药的使用频率(FOD)、公式(6)计算农药残留风险得分(S), 某种农药在所有样品中的残留风险得分的平均值为最终残留风险得分, 得分越高, 农药残留风险越大。

表 4 农药残留风险排序 6 项指标得分赋值标准^[23]
Table 4 Evaluation criteria for scores of 6 indicators of pesticide residue risk ranking^[23]

指标	指标值	得分	指标值	得分	指标值	得分	指标值	得分
A 毒性	低毒	2	中毒	3	高毒	4	剧毒	5
B 毒效/(mg/kg)	$>1 \times 10^{-2}$	0	$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$	1	$1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$	2	$<1 \times 10^{-6}$	3
C 膳食比例/%	<2.5	0	2.5~20	1	20~50	2	50~100	3
D 使用频率/%	<2.5	0	2.5~20	1	20~50	2	50~100	3
E 高暴露人群	无	0	不太可能	1	很可能	2	有或无相关数据	3
F 残留水平/(mg/kg)	未检出	1	<1 MRL	2	1~10 MRL	3	≥ 10 MRL	4

表 5 河北省设施黄瓜中农药残留水平
Table 5 Pesticide residue levels of facility cucumbers from Hebei province

序号	农药	毒性	MRL/(mg/kg)	检出率/%	残留水平/(mg/kg)
1	阿维菌素	低毒(原药高毒)	0.02	10.0	0.0065~0.0073
2	吡虫啉	低毒	1	26.7	0.0002~0.1682
3	吡啶醚菌酯	低毒	0.5	16.7	0.0058~0.0231
4	啉虫脒	低毒	1	6.7	0.0016~0.0053
5	啉酰菌胺	低毒	5	13.3	0.0016~0.0119
6	多菌灵	低毒	2	53.3	0.0008~0.1717
7	氟硅唑	低毒	1	16.7	0.0017~0.0146
8	甲基硫菌灵	低毒	2	10.0	0.0032~0.0988
9	甲霜灵	低毒	0.5	46.7	0.0095~0.1273

$$FOD=T/P \times 100 \tag{5}$$

$$S=(A+B) \times (C+D+E+F) \tag{6}$$

式中, T 为黄瓜发育过程中使用农药的次数; P 为黄瓜发育期(从开花到果实成熟所经历的时间)。一般采用急性经口毒性代替毒性, 以半数致死量(median lethal dose, LD_{50})值表示, 通过中国农药信息网查得^[24]; 以 ADI 代替毒效, 从 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中查得。

2 结果与分析

2.1 农药残留检测结果分析

农药残留检测结果如表 5 所示, 共检出 26 种农药, 其中, 阿维菌素的原药为高毒农药, 但是加工成农药制剂之后农药毒性降低, 毒死蜱、虫螨腈、联苯菊酯和高效氯氟氰菊酯为中等毒性农药, 其余 21 种农药均为低毒农药。对比 GB 2763—2021 中对黄瓜或者瓜类蔬菜的 MRL 值, 只有 1 个样品中的苯醚甲环唑残留浓度超标, 1 种农药(盐酸吗啉胍)未制定残留限量标准(MRL)。检出的 26 种农药中, 有 3 种为未登记农药, 即盐酸吗啉胍(10.0%)、毒死蜱(20.0%)和溴螨酯(23.3%), 其中毒死蜱为蔬菜上禁止登记和使用的农药。检出率超过 20% 的农药有 13 种, 检出率超过 50% 的农药有 3 种, 分别为腐霉利、霜霉威和多菌灵。90 批次设施黄瓜样品的阳性比率为 100.0%(图 1), 检出 3 种及以上农药残留的样品比例为 90.0%, 单个样品最多检出 14 种农药残留。

表 5(续)

序号	农药	毒性	MRL/(mg/kg)	检出率/%	残留水平/(mg/kg)
10	咪鲜胺	低毒	1	16.7	0.0031~0.0200
11	嘧菌酯	低毒	0.5	6.7	0.0101~0.0316
12	嘧霉胺	低毒	2	23.3	0.0014~0.0593
13	氰霜唑	低毒	0.5	6.7	0.0238~0.0452
14	噻虫嗪	低毒	0.5	23.3	0.0109~0.2035
15	霜霉威	低毒	5(瓜类蔬菜)	70.0	0.0051~0.2004
16	戊唑醇	低毒	1	26.7	0.0018~0.0877
17	烯酰吗啉	低毒	5	26.7	0.0113~0.1534
18	盐酸吗啉胍	低毒	无	10.0	0.0018~0.0138
19	百菌清	低毒	5	6.7	0.0258~0.6868
20	毒死蜱	中等毒	0.1	20.0	0.0158~0.0773
21	腐霉利	低毒	2	100.0	0.0307~1.9141
22	虫螨腈	中等毒	0.5	16.7	0.0160~0.0717
23	联苯菊酯	中等毒	0.5	23.3	0.0267~0.1964
24	溴螨酯	低毒	0.5	23.3	0.0324~0.1359
25	高效氯氟氰菊酯	中等毒	1	6.7	0.0211~0.0369
26	苯醚甲环唑	低毒	1	46.7	0.0154~1.0246

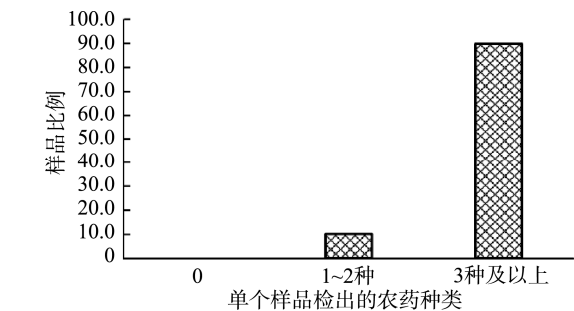


图 1 河北省设施黄瓜样品中农药残留检出状况
Fig.1 Detection of pesticide residues detected in facility cucumbers from Hebei Province

2.2 农药残留慢性膳食摄入风险

如表 6 所示, 河北地区设施黄瓜中, 检出的 26 种农药残留的慢性膳食摄入风险(%ADI)远低于 100%, 一般人群的慢性膳食摄入风险在 0.00%~8.20%之间, 4~6 岁儿童的慢性膳食摄入风险在 0.01%~17.58%之间, 从总体来看, 4~6 岁儿童比一般人群的慢性膳食摄入风险更高, 但是差异不大, 均在安全范围内。百菌清在 4~6 岁儿童人群中的慢性膳食摄入风险最高, 为 17.58%, 其余农药的慢性膳食摄入风险均小于 10%。

表 6 河北省设施黄瓜中 26 种农药残留慢性风险评估
Table 6 Chronic risk assessment of 26 kinds of pesticide residues in facility cucumbers from Hebei Province

序号	农药	农药残留中值/(mg/kg)	ADI/[mg/(kg·bw)]	%ADI/	
				一般人群	4~6 岁儿童
1	阿维菌素	0.0065	0.001	2.98	6.39
2	吡虫啉	0.0111	0.060	0.09	0.18
3	吡唑醚菌酯	0.0164	0.030	0.25	0.54
4	啶虫脒	0.0034	0.070	0.02	0.05
5	啶酰菌胺	0.0022	0.040	0.03	0.06
6	多菌灵	0.0038	0.030	0.06	0.12
7	氟硅唑	0.0049	0.007	0.32	0.69
8	甲基硫菌灵	0.0153	0.090	0.08	0.17
9	甲霜灵	0.0844	0.080	0.49	1.04
10	咪鲜胺	0.0033	0.010	0.15	0.32
11	嘧菌酯	0.0208	0.200	0.05	0.10
12	嘧霉胺	0.0015	0.200	0.00	0.01

表 6(续)

序号	农药	农药残留中值/(mg/kg)	ADI/[mg/(kg·bw)]	%ADI/	
				一般人群	4~6 岁儿童
13	氰霜唑	0.0345	0.200	0.08	0.17
14	噻虫嗪	0.0783	0.080	0.45	0.97
15	霜霉威	0.0283	0.400	0.03	0.07
16	戊唑醇	0.0090	0.030	0.14	0.30
17	烯酰吗啉	0.0415	0.200	0.10	0.20
18	盐酸吗啉胍	0.0034	0.100	0.02	0.03
19	百菌清	0.3563	0.020	8.20	17.58
20	毒死蜱	0.0169	0.010	0.78	1.67
21	腐霉利	0.1090	0.100	0.50	1.08
22	虫螨腈	0.0211	0.030	0.32	0.69
23	联苯菊酯	0.0395	0.010	1.82	3.90
24	溴螨酯	0.0878	0.030	1.35	2.89
25	高效氯氟氰菊酯	0.0290	0.020	0.67	1.43
26	苯醚甲环唑	0.0460	0.010	2.12	4.54

2.3 农药残留急性膳食摄入风险

根据世界卫生组织数据库^[25], 啮酰菌胺、氰霜唑、甲基硫菌灵、甲霜灵、啉霉胺和啉菌酯的短期参考剂量(ARfD)信息为“unnecessary(不必要)”, 盐酸吗啉胍和溴螨酯无ARfD信息, 其余 18 种农药的 ARfD 值见表 7, 各农药的急性膳食摄入风险(%ARfD)根据公式(2)计算^[21]。这 18 种农药的急性膳食摄入风险(%ARfD)远低于 100%, 一般人群的急

性膳食摄入风险在 0.06%~36.61%之间, 4~6 岁儿童的急性膳食摄入风险在 0.09%~55.81%之间, 从总体来看, 4~6 岁儿童比一般人群的急性膳食摄入风险更高, 但均在可接受范围内, 说明河北省设施黄瓜中农药残留急性膳食摄入风险是可接受的^[20]。对于一般人群和 4~6 岁儿童, 急性膳食摄入风险最高的为联苯菊酯(55.81%)和腐霉利(54.16%), 其余 16 种农药的急性膳食摄入风险均小于 30%。

表 7 河北省设施黄瓜中 18 种农药残留急性风险评估
Table 7 Acute risk assessment of 18 kinds of pesticide residues in facility cucumbers from Hebei Province

序号	农药	99.9 百分位点值/(mg/kg)	ARfD/[mg/(kg·bw)]	%ARfD/%	
				一般人群	4~6 岁儿童
1	阿维菌素	0.0073	0.003	4.53	6.90
2	吡虫啉	0.1673	0.4	0.78	1.19
3	吡唑醚菌酯	0.0230	0.7	0.06	0.09
4	啶虫脒	0.0053	0.1	0.10	0.15
5	多菌灵	0.1706	0.1	3.19	4.86
6	氟硅唑	0.0146	0.02	1.36	2.08
7	咪鲜胺	0.0200	0.1	0.37	0.57
8	噻虫嗪	0.2030	1	0.38	0.58
9	霜霉威	0.1992	2	0.19	0.28
10	戊唑醇	0.0875	0.3	0.55	0.83
11	烯酰吗啉	0.1533	0.6	0.48	0.73
12	百菌清	0.6862	0.6	2.14	3.26
13	毒死蜱	0.0770	0.1	1.44	2.20
14	腐霉利	1.8998	0.1	35.53	54.16
15	虫螨腈	0.0715	0.1	1.34	2.04
16	联苯菊酯	0.1958	0.01	36.61	55.81
17	高效氯氟氰菊酯	0.0369	0.02	3.45	5.25
18	苯醚甲环唑	1.0182	0.3	6.35	9.68

2.4 农药残留风险排序

参考表 4, 对各项指标进行赋值, 并根据公式(6)计算农药残留风险得分。经中国农药信息网查询得到 26 种农药的毒性数据, 毒效信息参考 GB 2763—2021, 根据表 4 进行赋值。根据我国居民的黄瓜的消费量和总膳食量, 推断黄瓜摄入量占总膳食的比例属于第 2 类(在 2.5%~20%之间), 赋值为 1。本研究对象为设施黄瓜, 果实的发育期一般不超过 15 d, 因此各农药使用频率在 2.5%~20%之间, 赋值为 1。不同人群的黄瓜膳食量存在一定差距, 但目前我国没有相关的膳食数据, 因此高暴露人群指标值为 3。残留水平的指标值通过比较各农药的残留检测值和 MRLs 后得到, 对于 GB 2763—2021 中没有规定 MRLs 的, 参考该农药在瓜类蔬菜中 MRLs 最低值, 也可以直接定位 0.01 mg/kg。

根据农药残留风险得分高低将 26 种农药划分为高风险农药、中风险农药和低风险农药, 农药残留风险得分值分别为 ≥ 20 、在 20~15 之间和 <15 。如图 2 所示, 高风险农药有 3 种, 分别为毒死蜱、联苯菊酯和阿维菌素; 中风险农药有 5 种, 分别为苯醚甲环唑、虫螨腈、氟硅唑、咪鲜胺和高效氯氟氰菊酯; 低风险农药有 18 种; 高、中和低风

险农药的比例为 11.6%、19.2%和 69.2%。

3 讨论与结论

3.1 河北省设施黄瓜农药残留状况

河北省设施黄瓜一般为连年重茬种植, 灰霉病、霜霉病、白粉病等病害多发, 因此, 农药使用较为频繁, 且杀菌剂使用量较大。室内检测结果表明, 共检出杀菌剂 17 种、杀虫剂 8 种、抗病毒农药 1 种, 这与实地调研结果一致。农药残留分析结果表明, 河北省设施黄瓜样品全部为阳性样品, 但检出的农药中无高毒和禁限用农药, 仅有个别样品农药残留超标, 因此, 整体处于安全水平。有文献报道, 山西省黄瓜样品的农药检出率为 97.3%, 共检出农药 39 种, 其中包含氧乐果和涕灭威禁两种限用农药^[15], 因此, 与该地区相比, 河北地区设施黄瓜的农药残留状况略好。

李运朝等^[19]报道了 8 种杀菌剂在河北黄瓜中残留分析状况, 与本研究相比, 甲霜灵和多菌灵的检出率均在 20%以上, 由此可见, 这两种农药是黄瓜上常用的杀菌剂。在检出的 26 种农药中, 盐酸吗啉胍、溴螨酯为未登记农药, 杀虫剂毒死蜱早期在蔬菜上登记较多, 因为其膳食摄入风

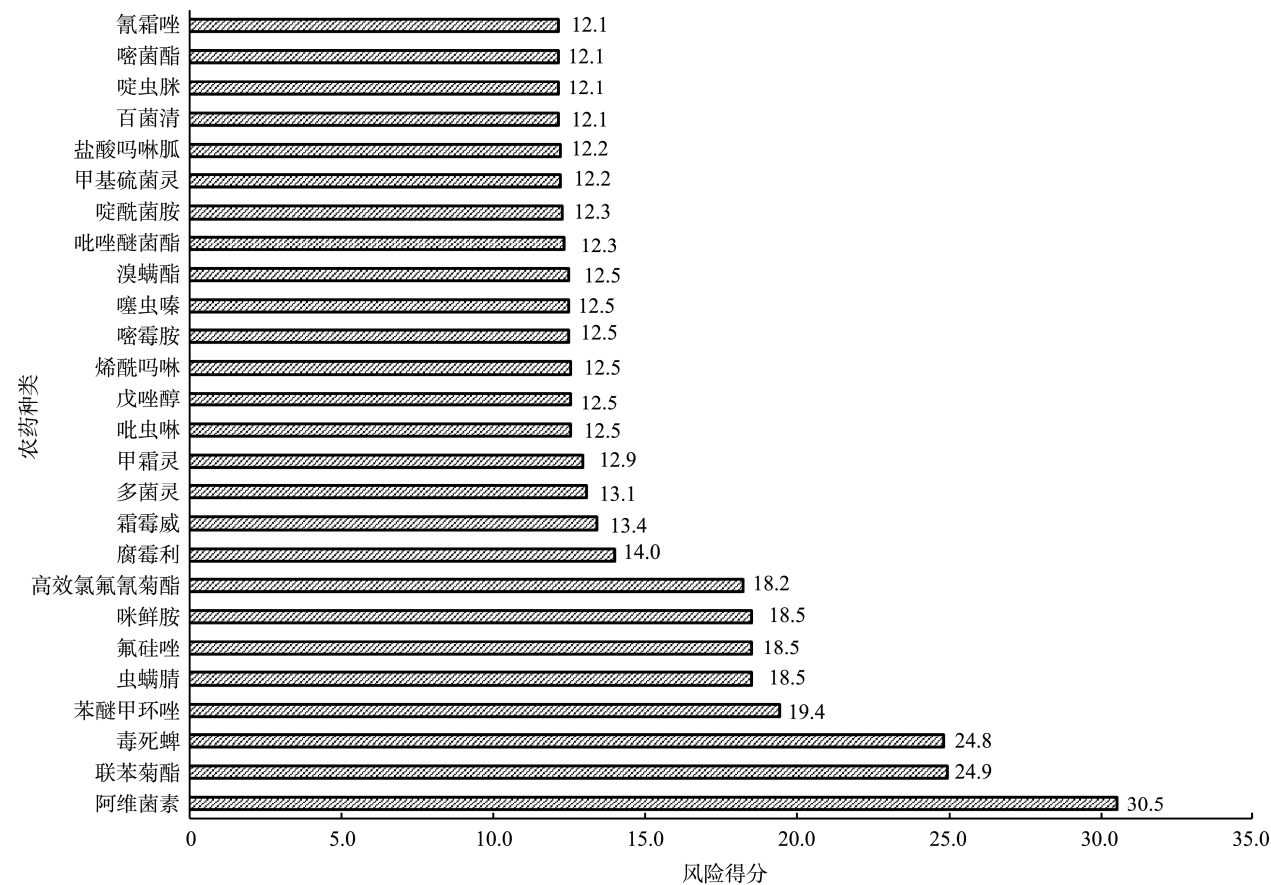


图 2 河北省设施黄瓜中 26 种农药残留风险得分
Fig.2 Risk scores of 26 kinds of pesticide residues in facility cucumbers from Hebei Province

险,已在蔬菜上禁止使用,但是该农药检出浓度较高,毒死蜱无内吸传导性,有较好的触杀、胃毒和熏蒸作用,因此,瓜农可能用来防治粉虱等害虫。经查询中国农药信息网,尚没有用于防治黄瓜病毒病的药物^[24]。因此,建议尽快登记盐酸吗啉胍在黄瓜上的使用。根据 GB 2763—2021,只有中国尚未制定黄瓜中盐酸吗啉胍的 MRL 值。因此,建议优先制定盐酸吗啉胍在黄瓜上的 MRL 值。

3.2 农药残留风险评估

河北省设施黄瓜的农药残留膳食摄入风险评估结果表明,4~6 岁儿童和一般人群的急性和慢性膳食摄入风险,总体上是可接受的。黄瓜中的高风险农药均为杀虫剂,即毒死蜱、联苯菊酯和阿维菌素;中风险农药有 5 种,其中 3 种为杀菌剂(苯醚甲环唑、氟硅唑、咪鲜胺),苯醚甲环唑的检出率最高,为 46.7%;除草剂和植物生长调节剂均为低风险农药。我国已明文禁止毒死蜱在蔬菜上使用^[26],因此,相关部门应加强农药市场监管,并对农民合理安全用药加强宣传和指导。

经实地调研发现,河北地区设施黄瓜农药不合理现象较为严重,随意加大施药剂量和次数等问题凸显。室内检测结果也证实了这一点,90.0%的样品检出 3 种及以上的农药残留,农药多残留是当前农产品中广泛存在的问题^[27]。而由于缺乏农药联合毒性作用相关数据,当前农药残留风险评估研究往往是针对某单一农药的急、慢性膳食摄入风险^[28]。本研究就河北省居民食用黄瓜途径的各农药残留分别进行单一的膳食摄入风险评估,没有考虑联合毒性,因此可能会造成风险偏高或偏低。

农药残留急性膳食摄入风险根据不同的评估对象而选用不同的计算公式,当单果重大于 25 g 时,变异因子采用默认值 3。而最高残留水平的取值存在争议,文献报道中主要采用 99.5 百分位点值、97.5 百分位点值和 99.9 百分位点值,本研究中采用的是 99.9 百分位点值,而有学者认为采用 99.9 百分位点值会导致高估风险^[28-30]。

农药风险评估是基于科学、可靠数据基础上开展的,目前我国尚未建立官方认可的农药信息数据库,制约我国农产品质量安全风险评估发展的关键在于缺乏暴露数据和膳食消费调查数据。最新反应中国居民的体重、膳食等相关数据的文献是 2002 年卫生部出版的中国居民《营养与健康状况数据》,显然与当前中国居民的状况不符,参考数据的偏差会导致膳食摄入风险评估结果的偏离。

3.3 结 论

河北省设施黄瓜普遍存在多农药残留问题,但仅有 1 个黄瓜样品的农药残留浓度超标,不同人群通过食用黄瓜途径的农药残留膳食摄入风险远小于 100%,因此,河北省设施黄瓜中的农药残留没有较大风险。研究结果显示,在检测的 87 种农药种,共检出农药残留 26 种,高风险农药有阿维菌素、联苯菊酯和毒死蜱,我国已经禁止毒死蜱在

蔬菜上使用,为未登记农药,因此在实际生产过程中应当重点予以关注。此外,未登记农药还包括溴螨酯和盐酸吗啉胍,目前尚没有用于防治黄瓜病毒病的药物,因此,建议尽快登记盐酸吗啉胍等抗病毒药物在黄瓜上的使用,并优先制定盐酸吗啉胍在黄瓜上的 MRL 值。

参考文献

- [1] 黄修柱. 农产品质量安全风险评估的重点领域和发展方向[J]. 农产品质量与安全, 2020, 108(6): 4-7.
- [2] HUANG XZ. Key areas and development direction of risk assessment of quality and safety of agricultural products [J]. Qual Saf Agro-prod, 2020, 108(6): 4-7.
- [3] 平华, 马智宏, 王纪华, 等. 农产品质量安全风险评估研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(3): 674-680.
- [4] PING H, MA ZH, WANG JH, *et al.* Advances in risk assessment of agricultural product quality and safety [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(3): 674-680.
- [5] 韩坤丽. 基于人体健康的中国果蔬消费研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2016.
- [6] HAN KL. The study of Chinese fruit and vegetable consumption based on the human body health [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2016.
- [7] 于洋. 蔬菜常用农药环境风险评估及控制策略研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2018.
- [8] YU Y. Study on environmental risk assessment and control strategy of pesticides commonly used on vegetables [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2018.
- [9] 常继乐, 王宇. 2010—2013 年中国居民营养与健康状况监测综合报告 [M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2016.
- [10] CHANG JL, WANG Y. Comprehensive report of nutrition and health status for China residents of 2010—2013 [M]. Beijing: Peking University Medical Press, 2016.
- [11] World Health Organization. Template for the evaluation of chronic exposure (IEDI) (2019-03-21) [EB/OL]. [2020-04-20]. https://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemical-risks/gems-food/en/ [2021-06-21].
- [12] 张玉婷, 陈秋生, 刘磊, 等. 北方保护地黄瓜质量安全过程管控技术研究[J]. 农产品质量与安全, 2018, (1): 19-22.
- [13] ZHANG YT, CHEN QS, LIU L, *et al.* Study on quality and safety process control technology of cucumber in north protected area [J]. Qual Saf Agro-prod, 2018, (1): 19-22.
- [14] 连青龙, 张跃峰, 丁小明, 等. 我国北方设施蔬菜质量安全现状与问题分析[J]. 中国蔬菜, 2016, (7): 15-21.
- [15] LIAN QL, ZHANG YF, DING XM, *et al.* Quality and safety status of vegetables produced in protected facilities in northern China and analysis of existing problems [J]. China Veget, 2016, (7): 15-21.
- [16] 李建芬, 宋晓, 陈莉, 等. 河北省设施蔬菜绿色生产路径探析[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(21): 220-222.
- [17] LI JF, SONG X, CHEN L, *et al.* Analysis on the green production path of protected vegetables in Hebei Province [J]. J Anhui Agric Sci, 2020, 48(21): 220-222.
- [18] 张星联, 杨桂玲, 陈晨, 等. 农产品质量安全风险评估技术研究现状及发展趋势[J]. 农产品质量与安全, 2016, (5): 3-7.
- [19] ZHANG XL, YANG GL, CHEN C, *et al.* Research status and development trend of agricultural product quality and safety risk assessment technology [J]. Qual Saf Agro-prod, 2016, (5): 3-7.
- [20] 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.
- GAO RJ, ZHANG LZ, ZHANG WJ. Review on pesticide residues acute dietary risk assessment [J]. Food Sci, 2007, 28(2): 363–368.
- [12] 黄宝勇, 孙江, 肖志勇. 北京市蔬菜中毒死蜥残留长期摄入的风险评估[J]. 中国农业科技导报, 2013, 15(4): 55–60.
- HUANG BY, SUN J, XIAO ZY. Risk assessment of chronic intaking chlorpyrifos in vegetable in Beijing [J]. J Agric Sci Technol, 2013, 15(4): 55–60.
- [13] BARAM, MICHAEL. Risk assessment in the Federal government: Managing the process working papers [M]. US: National Academies Press, 1983.
- [14] MAGGIONI DA, SIGNORINI ML, MICHLIG N, *et al.* Comprehensive estimate of the theoretical maximum daily intake of pesticide residues for chronic dietary risk assessment in Argentina [J]. J Environ Sci Heal B, 2017, 52(4–6): 256–266.
- [15] LEMOS J, SAMPEDRO MC, ARIÑO AD, *et al.* Risk assessment of exposure to pesticides through dietary intake of vegetables typical of the mediterranean diet in the Basque Country [J]. J Food Compos Anal, 2016. DOI: 10.1016/j.jfca.2016.03.006
- [16] 中华人民共和国主席令. 第四十九号《中华人民共和国农产品质量安全法》[EB/OL]. [2006-04-29]. http://www.gov.cn/flfg/2006-04/30/content_271633.htm [2021-06-21].
- The President of the People's Republic of China. Order No.49 of *Law of the People's Republic of China on Quality and Safety of Agricultural Products* [EB/OL]. [2006-04-29]. http://www.gov.cn/flfg/2006-04/30/content_271633.htm [2021-06-21].
- [17] 马新耀, 王静, 朱九生. 山西省黄瓜农药残留检测及膳食摄入风险评估[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(5): 333–344.
- MA XY, WANG J, ZHU JS. Detecting cucumber pesticide residues and assessing its dietary intake risk in Shanxi Province [J]. Asia J Ecotox, 2020, 15(5): 333–344.
- [18] 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 Qiongdongnan, Guizhou [J]. Food Sci, 2019, 40(1): 202–208.
- [19] 李运朝, 及华, 王蒙, 等. 8 种杀菌剂在河北番茄和黄瓜中残留分析及其膳食暴露评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(17): 96–102.
- LI YC, JI H, WANG M, *et al.* Residue levels and dietary exposure risk assessment of eight fungicides in the tomato and cucumber planted in Hebei [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(17): 96–102.
- [20] 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.
- QIANG YZ, LI Y. Risk assessment of quality and safety of agricultural products: principles, methods and applications [M]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [21] 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]. 中国农学通报, 2006, 22(4): 101–105.
- GAO RJ, WANG W, CHEN LZ, *et al.* JMPR pesticide residue acute dietary exposure assessment method [J]. Chin Agric Sci Bull, 2006, 22(4): 101–105.
- [22] World Health Organization. IESTI calculation data overview [EB/OL]. [2019-05-10]. https://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemical-risks/gems-food/en/ [2021-06-21].
- [23] 聂继云, 李志霞, 刘传德, 等. 苹果农药残留风险评估[J]. 中国农业科学, 2014, 47(18): 3655–3667.
- NIE JY, LI ZX, LIU CD, *et al.* Risk assessment of pesticide residues in apples [J]. Sci Agric Sin, 2014, 47(18): 3655–3667.
- [24] 中华人民共和国农业农村部农药检定所. 中国农药信息网[Z]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>
- Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, People's Republic of China. China Pesticide Information Network [Z]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>
- [25] 中华人民共和国农业农村部种植业管理司. 禁用农药名单[Z]. http://www.zzys.moa.gov.cn/gzdt/201911/t20191129_6332604.htm
- Department of Crop Industry Administration, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of People's Republic of China. List of banned pesticides [Z]. http://www.zzys.moa.gov.cn/gzdt/201911/t20191129_6332604.htm
- [26] MORETTO A. Exposure to multiple chemicals: when and how to assess the risk from pesticide residues in food [J]. Trend Food Sci Technol, 2008, 19(1): S56–S63.
- [27] 许彦阳, 陆雨顺, 王昕璐, 等. 基于概率分析的京津冀地区蔬菜产品中有机磷类农药急性累积暴露评估[J]. 农产品质量与安全, 2018, (5): 7–13.
- XU YY, LU YS, WANG XL, *et al.* Acute cumulative exposure assessment of organophosphorus pesticides in vegetable products in Beijing-Tianjin-Hebei region based on probability analysis [J]. Qual Saf Agro-prod, 2018, (5): 7–13.
- [28] 叶孟亮, 聂继云, 徐国锋, 等. 苹果中 4 种常用农药残留及其膳食暴露评估[J]. 中国农业科学, 2016, 49(7): 1289–1302.
- YE ML, NIE JY, XU GF, *et al.* Residue and dietary exposure risk assessment of four pesticides in apple [J]. Sci Agric Sin, 2016, 49(7): 1289–1302.
- [29] 李志霞, 聂继云, 闫震, 等. 基于点评估方法的渤海湾产区苹果中农药残留膳食暴露风险评估[J]. 农药学报, 2015, 17(6): 715–722.
- LI ZX, NIE JY, YAN Z, *et al.* Studies on pesticide residues and exposure risk assessments for apples in Bohai Bay area based on deterministic approach [J]. Chin J Pest Sci, 2015, 17(6): 715–722.
- [30] 叶孟亮. 苹果常用农药残留及其膳食暴露评估研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.
- YE ML. Studies on residue and dietary exposure risk assessment of pesticides applied in apple [D]. Beijing: Chinese Academy of Agriculture Sciences, 2017.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



张嘉坤, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为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: xunqian1968@sina.com