

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240227012

无锡市市售蔬菜中新烟碱类杀虫剂残留分析及膳食风险评估

王锦铭, 刘萍, 诸芸, 任梁, 高敏国*

[无锡市疾病预防控制中心(南京医科大学附属无锡疾病预防控制中心), 无锡 214023]

摘要: **目的** 调查无锡市市售蔬菜中新烟碱类杀虫剂残留情况, 评估其膳食暴露风险。**方法** 采集2023年无锡市共7类20种74份市售蔬菜样品, 采用超高效液相色谱-串联质谱法检测12种新烟碱类杀虫剂残留量, 依据GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》分析检出和超标情况, 通过相对效能因子模型、食品安全指数法、危害物风险系数进行膳食风险评估。**结果** 新烟碱类杀虫剂检出率为39.19%, 超标率为1.35%。检出5种新烟碱类杀虫剂, 分别为吡虫啉、啉虫脒、呋虫胺、噻虫胺、噻虫嗪, 检出率最高为噻虫嗪(21.62%)。7大类蔬菜均检出新烟碱类杀虫剂残留。平均总暴露浓度(IMI_{RPF})为0.980 mg/kg。相对效能因子模型中联合暴露浓度小于健康指导值, 所有检出单一安全指数和总体安全指数均值均小于1, 危害物风险系数R值中噻虫嗪为2.45, 呈中度风险, 其余杀虫剂R值均小于1.5, 呈低度风险。**结论** 本研究中发现无锡市市售蔬菜存在新烟碱类杀虫剂残留污染, 尽管总体膳食风险较低, 不会对一般人群造成不可接受的健康风险, 仍需继续监测蔬菜新烟碱类杀虫剂。

关键词: 蔬菜; 农药残留; 新烟碱类杀虫剂; 风险评估; 危害物风险系数

Analysis and dietary risk assessment of neonicotinoid insecticides in commercially available vegetables in Wuxi

WANG Jin-Ming, LIU Ping, ZHU Yun, REN Liang, GAO Min-Guo*

(The Affiliated Wuxi Center for Disease Control and Prevention of Nanjing Medical University,
Wuxi Center for Disease Control and Prevention, Wuxi 214023, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the residues of neonicotinoid insecticides in commercially available vegetables in Wuxi, and evaluate the risks of dietary exposure. **Methods** The 74 samples of 20 kinds of 7 major categories of vegetables were collected from Wuxi in 2023, and the 12 kinds of neonicotinoid insecticides were determined by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Detection and exceeding levels were analyzed based on GB 2763—2021 *National food safety standard-Maximum residue limits of pesticides in food*. The dietary risk assessment of neonicotinoid insecticides was evaluated using relative efficacy factor model, food safety index model, and hazard risk coefficient model. **Results** The detection rate of neonicotinoid insecticides was

基金项目: 无锡市卫生健康委医学重点学科项目(LCZX2021006)

Fund: Supported by the Wuxi Health Commission Medical Key Disciplines Project (LCZX2021006)

*通信作者: 高敏国, 主任医师, 主要研究方向为营养与食品卫生。E-mail: gaominguo@qq.com

*Corresponding author: GAO Min-Guo, Chief Physician, Wuxi Center for Disease Control and Prevention, No.499, Jincheng Road, Wuxi 214023, China. E-mail: gaominguo@qq.com

39.19% and the exceeding rate was 1.35%. The 5 kinds of neonicotinoid insecticides were detected, including imidacloprid, acetamiprid, dinotefuran, clothianidin, thiamethoxam. The highest detection rate was thiamethoxam, 21.62%. The residues of neonicotinoid insecticides were detected in 7 major categories of vegetables. The average total exposure concentration of neonicotinoid pesticides (IMI_{RPF}) was 0.980 mg/kg. In the relative potency factor model, the combined exposure concentration of neonicotinoid insecticides was lower than the health guidance value. All detected single safety index and overall safety index mean values were less than 1. In hazard risk coefficient model, the R value of thiamethoxam was 2.45, indicating moderate risk, while the R values of other insecticides were all below 1.5, indicating low risk. **Conclusion** In this study, the residual pollution of neonicotinoid insecticides exist in commercially available vegetables in Wuxi, although the overall dietary risk is relatively low and do not pose unacceptable health risks to the general population, further monitoring of neonicotinoid insecticides in vegetables is still needed.

KEY WORDS: vegetables; pesticide residues; neonicotinoid insecticides; risk assessment; hazard risk coefficient model

0 引 言

新烟碱类杀虫剂是一类神经活性农药, 具有广谱、低挥发性、高渗透性和高选择性的优势, 已逐渐取代有机磷和氨基甲酸酯类等传统杀虫剂, 成为世界上最广泛使用的农药之一^[1-2]。新烟碱类杀虫剂在毒理机制上选择性抑制昆虫的烟碱乙酰胆碱受体^[3], 常被施用于蔬菜、水果、谷物等植物性食品用以防治病虫害^[4]。由于新烟碱类杀虫剂易于被农作物植物吸收且难于去除的特性, 致使新烟碱类杀虫剂能在植物性食品中长期存在, 并主要通过膳食摄入对人群健康造成潜在危害^[5-6]。近期研究表明在人类尿液和血浆等生物样本中已检出新烟碱类杀虫剂及其代谢物^[7-8], 体外和体内实验已证明其对哺乳动物包括人类在内存在肝毒性、神经毒性、遗传毒性、生殖毒性、内分泌干扰效应等潜在的风险^[9-11]。鉴于这些不利影响及其广泛存在, 欧盟、美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency, USEPA)已提出禁止新烟碱类杀虫剂的产品登记或农药施用^[12-13]。

现有研究提出新烟碱类杀虫剂在食品残留方面的风险评估仍需进行更多的研究^[14-15]。研究中常使用点评估法、简单分布法、概率评估法等研究方法评估新烟碱类杀虫剂的单一暴露膳食风险^[16-18], 近年来考虑到新烟碱类杀虫剂的联合暴露情况及单一评估方法的局限性, 倾向于使用食品安全指数法(food safety index model, IFS)、累积风险评估法等进行食品的整体风险评价^[19-22]。也有研究提出构建食品中农药多残留联合暴露风险评估体系, 如累积风险评估法结合基于生理学的毒代动力学模型、农药多残留风险评估程序^[23-24]。考虑到不同因素的影响, 结合多种评估方式并评估联合暴露情况, 更有利于全面的掌握风险信息^[19,22,25]。因此, 调查蔬菜中新烟碱类杀虫剂残留情况, 并评估其膳

食暴露对人体健康的潜在安全风险十分必要。

本研究通过超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)检测无锡市 2023 年 7 类 20 种 74 份市售蔬菜中 12 种新烟碱类杀虫剂, 对目前蔬菜中新烟碱类杀虫剂残留情况进行分析。结合 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》《中国居民营养与慢性病状况报告(2020)》^[26]、USEPA 报告等相关数据^[27-28], 利用相对效能因子(relative potency factor, RPF)模型^[22]、IFS^[20]、危害物风险系数 R (hazard risk coefficient model, R)^[29]进行蔬菜中新烟碱类杀虫剂残留膳食风险评估分析, 以期为监督部门的制定新烟碱类杀虫剂管理措施, 保障蔬菜供应安全提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器与设备

Exion LC Triple Quad 5500 型超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪(美国 SCIEX 公司); BEH C_{18} 柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μ m, 美国 Waters 公司); AL104 型电子天平(0.1 mg, Mettler Toledo 仪器上海有限公司); DMT-2500 型涡旋振荡器(常州金坛区白塔新宝仪器厂); Centrifuge 5804 离心机(德国 Eppendorf 公司)。

1.2 试剂和标准物质

甲醇、乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 甲酸、甲酸铵(色谱纯, 上海安谱实验科技有限公司); 硫酸镁、氯化钠、醋酸钠、柠檬酸钠、柠檬酸二氢钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(primary secondary amine, PSA)(美国 Agilent 公司); 12 种农药标准品(100 μ g/mL, 中国农业农村部环境保护科研监测所); 实验用水为 Milli-Q 处理后的超纯水(美国 Millipore 公司)。

1.3 样品采集

按照《国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》的要求采样。于 2023 年每季度随机抽取全市 7 个监测县(区)的居民日常主要蔬菜购买场所(超市、便利店、农贸市场、零售摊点)采集产自本市的代表性时令蔬菜 74 份,品种包括叶菜类、甘蓝类和芸薹类、块根和块茎类、鳞茎类、茄果类、瓜菜类、鲜豆类 7 大类,分别为菠菜、菜心、大白菜、大葱、番茄、黄瓜、姜、豇豆、韭菜、卷心菜、苦瓜、茄子、芹菜、山药、茼蒿、西兰花、香菜、小白菜、叶用莴苣、油麦菜共 20 种。

1.4 检测方法和判定依据

参照《国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》中《植物源性样品中 12 种烟碱类农药残留量的测定标准操作程序》规定的液相色谱-质谱法,检测样品中吡虫啉(imidacloprid, IMI)、啶虫脒(acetamiprid, ACE)、噻虫啉(thiacloprid, THIA)、噻虫嗪(thiamethoxam, THI)、噻虫胺(clothianidin, CLO)、呋虫胺(dinotefuran, DIN)、烯啶虫胺(nitenpyram, NIT)、氯噻啉(imidaclothiz, IMID)、啶虫啉(paichongding, PAI)、环虫啉(cyclozaprid, CYC)、氟啶虫胺脒(sulfoxaflor, SUL)、氟吡呋喃酮(flupyradifurone, FLU) 12 种新烟碱类杀虫剂含量。所有样品进行平行双样测定,检测值在校准曲线的范围内,方法回收率在 70%~130%之间,所有重复样品的相对标准偏差均<15%。检测结果依据 GB 2763—2021 进行判定:检测值大于检出限(limit of detection, LOD)为检出,超过最大残留限量为超标。本研究中 LOD 为 0.003 mg/kg,低于 LOD 的检测值按 1/2 LOD 计算^[21]。样品信息和检测数据通过 Microsoft Excel 2016 软件录入并分析。

1.5 暴露评估

本研究中共检测到 5 种新烟碱类杀虫剂,IMI、ACE、DIN、CLO、THI 的每日允许摄入量(acceptable dietary intake, ADI)、慢性参考剂量(chronic reference dose, cRfD)和 RPF 见表 1。

表 1 不同新烟碱类杀虫剂的 ADI、cRfD 和 RPF
Table 1 ADI, cRfD and RPF of different types of neonicotinoid insecticides

农药名称	ADI ^a /(mg/kg)	cRfD ^b /[mg/(kg·d)]	RPF ^Δ
IMI	0.06	0.057	1.000
ACE	0.07	0.071	0.803
DIN	0.20	0.020	2.850
CLO	0.10	0.010	5.816
THI	0.08	0.006	9.500

注:^a来源 GB 2763—2021;^b来源 USEPA 报告^[23-24]; ^Δ根据 IMI 的 cRfD 计算的相对效能因子^[21],具体按照公式 $RPF_i = cRfD_{IMI} / cRfD_i$ 计算。

由于不同种类的新烟碱类杀虫剂毒性强度不同,本研究采用 USEPA 建议的 RPF 评估蔬菜中新烟碱类杀虫剂的总暴露浓度。其中 IMI 是应用最普遍,毒理学证据最充分的新烟碱类杀虫剂,计算时以 IMI 为对照化合物,总暴露浓度以 IMI_{RPF} (mg/kg)表示,具体按照公式(2)计算:

$$IMI_{RPF} = \sum_i (C_i \times RPF_i) = C_{IMI} \times 1.000 + C_{ACE} \times 0.803 + C_{DIN} \times 2.850 + C_{CLO} \times 5.816 + C_{THM} \times 9.500 \quad (2)$$

式中, C_i -蔬菜中某种新烟碱类杀虫剂的暴露浓度, mg/kg。

1.6 膳食风险评估

RPF 中将蔬菜中不同种新烟碱类杀虫剂乘以对应 RPF 值,转化成指示化合物 IMI 的等量物,相加后即得到经校正后的联合暴露浓度。本研究中若联合暴露浓度低于 IMI 参考值 cRfD 0.057 mg/(kg·d),表明杀虫剂残留的食品安全风险可接受,反之,表明杀虫剂残留的食品安全风险不可接受。具体按照公式(3)、(4)计算:

$$EXP_i = \frac{R_i \times D_f}{BW} \quad (3)$$

$$EXP_m = \sum_{i=1}^n EXP_i \times RPF_i \quad (4)$$

式中: EXP_i -蔬菜新烟碱类杀虫剂残留暴露浓度, mg/(kg·d); R_i -蔬菜某种新烟碱类杀虫剂的残留平均值, mg/kg; D_f -蔬菜估计日均摄入量, kg,参考《中国居民营养与慢性病状况报告(2020)》,以每人每天 0.266 kg 计; BW-成人的平均体质量, kg,参考《中国居民营养与慢性病状况报告(2020)》,以男性(69.6 kg)和女性(59 kg)的均值 64.3 kg 计; EXP_m -蔬菜新烟碱类杀虫剂残留的联合暴露浓度, mg/(kg·d); RPF_i -根据 IMI 的 cRfD 计算的相对效能因子,见表 1。

IFS 结合了污染物残留水平和居民膳食暴露量,不同物质的 IFS 具有加和性可评估食品整体风险状态^[20]。本研究采用单一安全指数(IFS)和总体安全指数均值(overall safety index mean values, \overline{IFS})评价蔬菜中某种新烟碱类杀虫剂残留和总体新烟碱类杀虫剂残留对居民健康的危害程度。当 IFS 或 $\overline{IFS} \leq 1$ 时,表明杀虫剂残留的食品安全风险可接受;当 IFS 或 $\overline{IFS} > 1$ 时,表明杀虫剂残留超出了食品安全风险的可接受限度。

危害物风险系数 R ^[29]综合全面地考虑了危害物在特定时间段内的检出率、超标率、施检频率和其本身的敏感性等因素,可直观反映蔬菜中新烟碱类杀虫剂残留风险程度。本研究采用危害物风险系数 R 为补充,当 $R < 1.5$ 时,表明蔬菜中杀虫剂残留为低度风险;当 $1.5 \leq R \leq 2.5$ 时,蔬菜中杀虫剂残留为中度风险;当 $R > 2.5$ 时,蔬菜中杀虫剂残留为高度风险。

2 结果与分析

2.1 不同种类新烟碱类杀虫剂残留检出及超标情况分析

本研究共检测蔬菜样品 74 份,新烟碱类杀虫剂 12 种,

获得监测数据 888 条。29 份检出新烟碱类杀虫剂, 总样品检出率为 39.19%, 共检出 5 种杀虫剂, 分别为 IMI、ACE、DIN、CLO、THI, 见表 2。其中, 检出均值最高的为 THI (0.028 mg/kg), 最大值最高的为 THI (1.070 mg/kg)。样品检出率最高为 THI (21.62%)。此外, THI 检出超标, 总样品超标率为 1.35%。

本研究蔬菜中新烟碱类杀虫剂检出率与全国第 5 次和第 6 次总膳食研究中新烟碱类杀虫剂检出率分别为 53.30% 和 70.50% 相比较低^[22], 原因可能是不同地区生态环境多样化, 不同食品种类的主要杀虫剂施用情况存在一定差别。现有研究表明蔬菜中 IMI、THI、CLO 检出率较高^[21], 这与本研究所得结果相近。本研究中除 THI 外, 所有蔬菜中新烟碱类杀虫剂残留浓度均未超过 GB 2763—2021。THI 的残留浓度相对较高且存在超标, 可能与某些农业种植对 THI 施药喷洒的偏好有关。

2.2 不同类别蔬菜新烟碱类杀虫剂残留检出及超标情况分析

7 类蔬菜的新烟碱类杀虫剂残留均有检出, 见表 3。其中, 检出均值最高的为鳞茎类 0.052 mg/kg, 最大值最高的为鳞茎类 1.070 mg/kg, 检出率最高的为鳞茎类 100%。此外, 鳞茎类检出超标, 超标率为 25.00%, 超标品种为大葱。本研究中油麦菜、小白菜、菠菜、大葱、番茄、豇豆中检出 2~5 种不同新烟碱类杀虫剂残留, 多残留样品检出率为 13.51% (10/74), 单份油麦菜中最多 4 种检出, 与其他研究的在单个样品中检出多种新烟碱类杀虫剂结果相似^[22,30-31]。表明蔬菜中新烟碱类杀虫剂联合暴露情况不容忽视。

2.3 新烟碱类杀虫剂暴露浓度分析

蔬菜中新烟碱类杀虫剂平均总暴露浓度 IMI_{RPF} 为 0.980 mg/kg, IMI_{RPF} 均值为 IMI (0.037 mg/kg)、ACE (0.045 mg/kg)、DIN (0.205 mg/kg)、CLO (0.923 mg/kg)、THI (1.168 mg/kg)。

7 类蔬菜中均有检出, IMI_{RPF} 均值最低到最高排序为块根和块茎类(0.045 mg/kg)<瓜菜类(0.064 mg/kg)<甘蓝类和芸薹类(0.067 mg/kg)<茄果类(0.396 mg/kg)<叶菜类(0.702 mg/kg)<鲜豆类(0.946 mg/kg)<鳞茎类(3.829 mg/kg)。其中, IMI_{RPF} 均值最高为鳞茎类中大葱 7.630 mg/kg, IMI_{RPF} 均值最低为瓜菜类中苦瓜 0.008 mg/kg。

现有研究建议使用 RPF 方法, 以便于评估同时暴露于具有相似化学结构和毒理学终点的新烟碱类杀虫剂混合物的情况^[27]。本研究中新烟碱类杀虫剂的平均总暴露浓度 IMI_{RPF} 为 0.980 mg/kg, 高于全国第 5 次和第 6 次总膳食研究中蔬菜平均总暴露浓度 IMI_{RPF} (0.0812 mg/kg、0.110 mg/kg)^[22]。不同蔬菜类别中 IMI_{RPF} 均值为 0.0446~3.829 mg/kg, IMI_{RPF} 均值前 3 的蔬菜种类分别为大葱、油麦菜、菠菜。 IMI_{RPF} 均值高可能因为大葱中新烟碱类杀虫剂浓度较高, 存在 THI 浓度超标; 油麦菜含有杀虫剂种类较多, 5 种均检出; 菠菜中也检出 3 种杀虫剂。使用 PRF 得出的每种蔬菜 IMI_{RPF} 不仅仅是单个新烟碱类杀虫剂残留的简单总和, 而是代表了检出的 5 种新烟碱类杀虫剂通过蔬菜暴露的联合膳食风险^[25]。

2.4 新烟碱类杀虫剂膳食风险评估

本研究对蔬菜中不同种类新烟碱类杀虫剂进行 RPF、IFS、危害物风险系数 R 等膳食风险评估。见表 4。

表 2 不同种类新烟碱类杀虫剂残留检出及超标情况

Table 2 Detection and exceeding standards of different types of neonicotinoid insecticides

农药名称	平均值/(mg/kg)	最大值/(mg/kg)	检出数	检出率/%	超标数	超标率/%
IMI	0.006	0.126	10	13.51	0	0.00
ACE	0.005	0.104	5	6.76	0	0.00
DIN	0.005	0.188	4	5.41	0	0.00
CLO	0.021	0.145	9	12.16	0	0.00
THI	0.028	1.070	16	21.62	1	1.35

表 3 不同类别蔬菜新烟碱类杀虫剂残留检出及超标情况

Table 3 Detection and exceeding standards of neonicotinoid insecticides in different major categories of vegetables

蔬菜类别	样本数	平均值/(mg/kg)	最大值/(mg/kg)	检出数	检出率/%	超标数	超标率/%
叶菜类	30	0.007	0.309	13	43.33	0	0.00
甘蓝类和芸薹类	11	0.002	0.007	1	9.09	0	0.00
块根和块茎类	6	0.002	0.008	1	16.67	0	0.00
鳞茎类	4	0.052	1.070	4	100.00	1	25.00
茄果类	12	0.005	0.100	7	58.33	0	0.00
瓜菜类	9	0.002	0.013	2	22.22	0	0.00
鲜豆类	2	0.009	0.093	1	50.00	0	0.00

表 4 蔬菜中不同种类新烟碱类杀虫剂膳食风险评估情况

Table 4 Dietary risk assessment of different types of neonicotinoid insecticides in commercially available vegetables

农药名称	EXP _P /[mg/(kg·d)]	EXP _m /[mg/(kg·d)]	IFS	IFS _{max}	\overline{IFS}	\overline{IFS}_{max}	风险系数 <i>R</i>	风险程度
IMI	0.0000260	0.0000260	0.000434	0.009	0.00628	0.0160	1.10	低度风险
ACE	0.0000215	0.0000173	0.000307	0.006			1.10	低度风险
DIN	0.0000220	0.0000626	0.000110	0.004			1.10	低度风险
CLO	0.0000853	0.0004960	0.000853	0.006			1.10	低度风险
THI	0.0001150	0.0010900	0.001440	0.055			2.45	中度风险

2.4.1 RPF 评价

由表 4 可知, 以 IMI cRfD 值 0.057 mg/(kg·d) 作为健康指导值, 本研究中 IMI、ACE、DIN、CLO、THI 的联合暴露浓度 0.00169 mg/(kg·d), 远低于健康指导值。其中, EXP_m 最高为 THI 0.0010900 mg/(kg·d)。结果表明, 通过蔬菜摄入新烟碱类杀虫剂产生的膳食风险较小, 风险安全可接受。

2.4.2 IFS 评价

由表 4 可知, 蔬菜中不同种类新烟碱类杀虫剂的均值 IFS 范围在 0.000110~0.001440, 小于 1; 最大值 IFS_{max} 范围在 0.004~0.055, 小于 1; \overline{IFS} 和 \overline{IFS}_{max} 为 0.00628 和 0.0160, 小于 1。本研究中所有检出单一杀虫剂残留安全指数 IFS 和总体安全指数均值 \overline{IFS} 均小于 1。结果表明, 新烟碱类杀虫剂对蔬菜的食品安全影响较小, 整体风险安全可接受。

2.4.3 危害物风险系数 *R* 评价

本研究中 IMI、ACE、DIN、CLO、THI 的风险系数 *R* 值在 1.10~2.45 之间, 见表 4。*R* 值大小可能受超标率影响, 结果显示, THI *R* 值为 2.45, 呈中度风险, 其余杀虫剂 *R* 值均小于 1.5, 呈低度风险。

3 讨论与结论

检测分析和风险评估对于确保新烟碱类杀虫剂污染最小化和维护食品安全至关重要^[32]。新烟碱类杀虫剂的大量使用导致水、空气、食品等环境介质已被污染^[33], 本研究发现无锡市市售蔬菜存在新烟碱类杀虫剂残留污染, 39.19%的蔬菜至少检出 1 种新烟碱类杀虫剂, 1.35%检出 THI 超标。原因可能是植物性作物种植过程中, 种植户倾向于使用新烟碱类杀虫剂快速高效地防治病虫害来降低生产成本, 由于易残留难去除的特性, 导致蔬菜流通环节仍存在新烟碱类杀虫剂残留。7 类蔬菜中鳞茎类检出率相对高于其他蔬菜, 可能与生长成熟周期相对较长, 种植土壤和作物表面多次暴露于杀虫剂有关。同时, 对于检出 10.35%的新烟碱类杀虫剂多残留情况, 反映出种植户在蔬菜生长阶段存在用药不规范现象。尽管本研究中新烟碱类杀虫剂检出浓度较低, 考虑到新烟碱类杀虫剂污染在蔬菜种植过程中的潜在风险, 建议多部门联合加强科学用药指导, 安全用药的风险评估与监管, 查处违规用药。

本研究评估结果表明总体膳食风险较低, 不会对一般人群造成不可接受的健康风险, 仍需继续监测蔬菜新烟碱类杀虫剂。结合 RPF 评价蔬菜中新烟碱类杀虫剂每日膳食联合暴露浓度风险。本研究中总联合暴露浓度为 0.00169 mg/(kg·d) 相对高于中国其他 20 个省份平均值 0.000710 mg/(kg·d)^[22], 相对低于南京市蔬菜中平均值 0.00181~0.00711 mg/(kg·d)^[21]。其中, 两种新烟碱类杀虫剂的 EXP_m 较高, 分别为 THI 0.0010900 mg/(kg·d)、CLO 0.0004960 mg/(kg·d), 这与之前的研究结果一致^[21-22]。本研究中包括总联合暴露浓度在内, 所有蔬菜中新烟碱类杀虫剂的联合暴露浓度均低于健康指导值[IMI cRfD 值 0.057 mg/(kg·d)], 表明人群膳食摄入新烟碱类杀虫剂的健康风险较低。然而, 考虑到 cRfD 下调的可能性和其潜在的人群毒性影响, 新烟碱类杀虫剂联合膳食暴露风险应引起更多的重视。

结合安全指数法评价蔬菜中新烟碱类杀虫剂慢性膳食暴露风险。本研究中蔬菜中不同种类新烟碱类杀虫剂的均值 IFS 和 IFS_{max} 最大值为 THI; \overline{IFS} 和 \overline{IFS}_{max} 均小于 1。即所有检出单一杀虫剂残留安全指数 IFS 和总体安全指数均值 \overline{IFS} 均小于 1, 这与其他研究结果一致^[20,34-35]。结果表明, 新烟碱类杀虫剂对蔬菜的食品安全影响较小, 慢性暴露的整体风险相对较低。然而, 由于新烟碱类杀虫剂的使用, 预计其在食品中普遍存在, 因此, 不应忽视新烟碱类杀虫剂慢性膳食风险评估的重要性。

结合危害物风险系数 *R* 评价蔬菜中新烟碱类杀虫剂膳食预警风险。研究表明影响农作物植物中农药残留持久性的因素各不相同, 包括农药品种、植物物种、气候条件、种植模式和施用频率等因素^[36]。而风险系数法是参考特定时间段的超标率、施检频率和农药自身敏感性来动态评估食品安全风险程度。本研究中除 THI *R* 值为 2.45 呈中度风险外, 其余杀虫剂 *R* 值均小于 1.5, 呈低度风险。结果表明, 当施检频率和敏感性一致时, 新烟碱类杀虫剂超标率越大时风险越大。

本研究存在一定的局限性和不足。(1)本研究在市场上抽取的蔬菜种类并不包括所有膳食摄入的蔬菜, 由于采样条件的局限仅抽取了常见食用的蔬菜种类, 未能涵盖市售全部的品种类型, 蔬菜样本数量也相对较少, 造成评估结

果可能低于真实值, 本研究膳食评估仅能代表常见蔬菜所造成的健康风险。(2)本研究参照使用的是《中国居民营养与慢性病状况报告(2020)》中的全国数据, 与无锡市居民食物消费量可能存在不同。并且只分析了无锡市蔬菜, 实际上新烟碱类杀虫剂在水果、谷物、茶叶等植物性食品中均存在残留, 只分析蔬菜可能导致新烟碱类杀虫剂膳食风险的低估。(3)本研究分析的是新烟碱类杀虫剂的平均暴露量, 一般人群可能存在消费偏好, 如部分人群摄入大葱和油麦菜较多, 可能导致新烟碱类杀虫剂暴露量较高, 同时评估方法中蔬菜可食用部分因子、加工处理因子均是估测值, 因此, 本研究的评估方法可以在总体上评估蔬菜中新烟碱类杀虫剂对一般人群的健康影响, 结果更偏保守。

综上, 本研究中应用 UPLC-MS/MS 检测分析无锡市市售蔬菜中新烟碱类杀虫剂的残留情况, 并通过 RPF、IFS、危害物风险系数 R 综合评估一般人群膳食暴露的潜在健康风险, 获得真实科学的信息, 主动发现蔬菜存在的安全隐患。为无锡市开展地方标准制定、修订、跟踪评价及蔬菜风险预警提供科学支持, 为监管部门控制污染提供科学依据, 从而有效提升无锡市食品安全水平。

参考文献

- [1] ZHANG T, SONG SM, BAI XY, *et al.* A nationwide survey of urinary concentrations of neonicotinoid insecticides in China [J]. *Environ Int*, 2019, 132: 105114.
- [2] SCHMIDT TS, MILLER JL, MAHLER BJ, *et al.* Ecological consequences of neonicotinoid mixtures in streams [J]. *Sci Adv*, 2022, 8(15): eabj8182.
- [3] GOULSON D. Review: An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides [J]. *J Appl Ecol*, 2013, 50(4): 977-987.
- [4] CUI K, WU XH, WEI DM, *et al.* Health risks to dietary neonicotinoids are low for Chinese residents based on an analysis of 13 daily-consumed foods [J]. *Environ Int*, 2021, 149: 106385.
- [5] CRADDOCK HA, HUANG D, TURNER PC, *et al.* Trends in neonicotinoid pesticide residues in food and water in the United States, 1999—2015 [J]. *Environ Health*, 2019, 18: 7.
- [6] WATANABE E. Review of sample preparation methods for chromatographic analysis of neonicotinoids in agricultural and environmental matrices: From classical to state-of-the-art methods [J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1643: 462042.
- [7] MAHAI G, WAN YJ, XIA W, *et al.* Exposure assessment of neonicotinoid insecticides and their metabolites in Chinese women during pregnancy: A longitudinal study [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 818: 151806.
- [8] WANG AZ, MAHAI G, WAN YJ, *et al.* Assessment of imidacloprid related exposure using imidacloprid-olefin and desnitro-imidacloprid: Neonicotinoid insecticides in human urine in Wuhan, China [J]. *Environ Int*, 2020, 141: 105785.
- [9] HAN WC, TIAN Y, SHEN XM. Human exposure to neonicotinoid insecticides and the evaluation of their potential toxicity: An overview [J]. *Chemosphere*, 2018, 192: 59-65.
- [10] ZHANG H, ZHANG RW, ZENG XJ, *et al.* Exposure to neonicotinoid insecticides and their characteristic metabolites: Association with human liver cancer [J]. *Environ Res*, 2022, 208: 112703.
- [11] 张琪, 赵成, 卢晓霞, 等. 新烟碱类杀虫剂对非靶标生物毒性效应的研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(1): 56-71.
ZHANG Q, ZHAO C, LU XX, *et al.* Advances in research on toxic effects of neonicotinoid insecticides on non-target organisms [J]. *Asian J Ecotox*, 2020, 15(1): 56-71.
- [12] THOMPSON DA, LEHMLER H, KOLPIN DW, *et al.* A critical review on the potential impacts of neonicotinoid insecticide use: Current knowledge of environmental fate, toxicity, and implications for human health [J]. *Environ Sci-Proc Imp*, 2020, 22(6): 1315-1346.
- [13] 郭林宇, 袁龙飞, 崔素娟, 等. 欧盟新烟碱类农药噻虫嗪管理政策调整及应对建议[J]. *农产品质量与安全*, 2022, (6): 87-93.
GUO LY, YUAN LF, CUI SJ, *et al.* The EU's policy adjustment for neonicotinoid insecticides thiamethoxam management and suggestions on response [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2022, (6): 87-93.
- [14] 马杰, 郝莹, 郭礼强, 等. 食品中新烟碱类杀虫剂污染与控制研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(1): 278-286.
MA J, HAO Y, GUO LQ, *et al.* Research progress on pollution and control of neonicotinoid insecticides in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(1): 278-286.
- [15] 谭颖, 张琪, 赵成, 等. 蔬菜水果中的新烟碱类农药残留量与人群膳食暴露健康风险评估[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(6): 67-81.
TAN Y, ZHANG Q, ZHAO C, *et al.* Residues of neonicotinoid pesticides in vegetables and fruit and health risk assessment of human exposure via food intake [J]. *Asian J Ecotox*, 2016, 11(6): 67-81.
- [16] NISHA US, KHAN MSI, PRODHAN MDH, *et al.* Quantification of pesticide residues in fresh vegetables available in local markets for human consumption and the associated health risks [J]. *Agronomy-Basel*, 2021, 11(9): 1804.
- [17] LU EH, HUANG SZ, YU TH, *et al.* Systematic probabilistic risk assessment of pesticide residues in tea leaves [J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125692.
- [18] LI SH, REN J, LI LF, *et al.* Temporal variation analysis and risk assessment of neonicotinoid residues from tea in China [J]. *Environ Pollut*, 2020, 266(2): 115119.
- [19] CHANG CH, MACINTOSH D, LEMOS B, *et al.* Characterization of daily dietary intake and the health risk of neonicotinoid insecticides for the US population [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(38): 10097-10105.
- [20] 梁晓涵, 林敏, 万娜, 等. 基于食品安全指数法和危害物风险系数法评估海南芹菜的农药残留风险[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(1): 112-121.
LIANG XH, LIN M, WAN N, *et al.* Risk assessment of pesticide residues in celery in Hainan based on food safety index and hazard risk coefficient method [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(1): 112-121.
- [21] CHEN QY, ZHANG YY, SU GY. Comparative study of neonicotinoid insecticides (NNIs) and NNI-Related substances (r-NNIs) in foodstuffs and indoor dust [J]. *Environ Int*, 2022, 166: 107368.
- [22] CHEN DW, ZHANG YP, LV B, *et al.* Dietary exposure to neonicotinoid insecticides and health risks in the Chinese general population through two consecutive total diet studies [J]. *Environ Int*, 2020, 135: 105399.
- [23] 鲍涵冰, 刘兆平, 魏晟, 等. 国内外化学混合物联合作用的累积暴露风

- 险评估模型与方法研究现状[J]. 中国食品卫生杂志, 2022, 34(1): 175–183.
- BAO HB, LIU ZP, WEI S, *et al.* Review on cumulative exposure risk assessment model and method of combined action of chemical mixtures at home and abroad [J]. *Chin J Food Hyg*, 2022, 34(01): 175–183.
- [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, 2018, (3): 12–20.
- YANG GL, CHEN C, WANG Q, *et al.* Construction of risk assessment procedure for combined pesticide residue exposure [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2018, (3): 12–20.
- [25] ZHANG Q, LU ZB, CHANG CH, *et al.* Dietary risk of neonicotinoid insecticides through fruit and vegetable consumption in school-age children [J]. *Environ Int*, 2019, 126: 672–681.
- [26] 国家卫生健康委疾病预防控制局. 中国居民营养与慢性病状况报告[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2020.
- Bureau of Disease Prevention and Control of the National Health Commission. Report on the status of Chinese residents' nutrition and chronic diseases [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2020.
- [27] ZHANG Q, LI Z, CHANG CH, *et al.* Potential human exposures to neonicotinoid insecticides: A review [J]. *Environ Pollut*, 2018, 236: 71–81.
- [28] TAN HD, WU QM, HAO R, *et al.* Occurrence, distribution, and driving factors of current-use pesticides in commonly cultivated crops and their potential risks to non-target organisms: A case study in Hainan, China [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 854: 158640.
- [29] 马新耀, 刘娇, 李伟, 等. 基于食品安全指数法和危害物风险系数法评估山西省韭菜中农药残留的风险[J]. 中国蔬菜, 2022, (7): 92–97.
- MAXY, LIU J, LI W, *et al.* Risk evaluation of pesticide residues in leeks in Shanxi province based on food safety index and hazard risk coefficient method [J]. *Chin Veget*, 2022, (7): 92–97.
- [30] WANG XR, GOULSON D, CHEN LZ, *et al.* Occurrence of neonicotinoids in Chinese apiculture and a corresponding risk exposure assessment [J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(8): 5021–5030.
- [31] WAN YJ, WANG Y, XIA W, *et al.* Neonicotinoids in raw, finished, and tap water from Wuhan, Central China: Assessment of human exposure potential [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 675: 513–519.
- [32] YANG BX, TU ML, WANG S, *et al.* Neonicotinoid insecticides in plant-derived foodstuffs: A review of separation and determination methods based on liquid chromatography [J]. *Food Chem*, 2024, 444: 138695.
- [33] MAHAI G, WAN YJ, XIA W, *et al.* A nationwide study of occurrence and exposure assessment of neonicotinoid insecticides and their metabolites in drinking water of China [J]. *Water Res*, 2021, 189: 116630.
- [34] 杨琪, 王娅芳, 李磊, 等. 2020—2022年贵州省市售蔬菜中农药残留特征分析及健康风险评估[J]. 现代预防医学, 2023, 50(18): 3425–3430.
- YANG Q, WANG YF, LI L, *et al.* Features and risk assessment of pesticide pollution in commercially available vegetables, Guizhou, 2020—2022 [J]. *Mod Prev Med*, 2023, 50(18): 3425–3430.
- [35] 王兰兰, 黄茜, 王会霞, 等. 2022年湖北省市售蔬菜农药残留分析及风险评估[J]. 现代预防医学, 2023, 50(18): 3420–3424.
- WANG LL, HUANG X, WANG HX, *et al.* Analysis and risk assessment of pesticide residues in vegetables sold in Hubei, 2022 [J]. *Mod Prev Med*, 2023, 50(18): 3420–3424.
- [36] FANTKE P, JURASKE R. Variability of pesticide dissipation half-lives in plants [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(8): 3548–3562.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



王锦铭, 硕士, 医师, 主要研究方向为学生营养与食品安全。

E-mail: 1337117656@qq.com



高敏国, 主任医师, 主要研究方向为营养与食品卫生。

E-mail: gaominguo@qq.com