

张仙, 胡西洲, 彭西甜, 等. 2022 年湖北地区市售葡萄中农药残留特征及膳食暴露风险评估 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(19): 313–319. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022110240

ZHANG Xian, HU Xizhou, PENG Xitian, et al. Characteristics of Pesticide Residues and Dietary Exposure Risk Assessment on Commercial Grapes of Hubei Province in 2022[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(19): 313–319. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022110240

· 分析检测 ·

2022 年湖北地区市售葡萄中农药残留特征及膳食暴露风险评估

张 仙, 胡西洲*, 彭西甜, 夏珍珍, 郑 丹, 张隽娴

(湖北省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 湖北武汉 430064)

摘 要: 为了探讨湖北地区市售葡萄中农药残留特征以及其膳食暴露风险, 本研究采用液相色谱串联质谱法和气相色谱串联质谱法对 2022 年湖北地区大型水果农贸市场和超市的 128 份葡萄样品中的 46 种农药残留进行分析, 并采用英国兽药残留委员会兽药残留风险排序矩阵和食品安全指数法对检出的农药残留进行膳食暴露评估。结果表明, 本次抽检的葡萄农药残留检出率为 78.1%, 有 4 个样品中的氯氟氰菊酯超标, 超标率为 3.1%, 共检出 20 种农药, 其中有 9 种未登记农药。根据残留风险得分, 检出的农药中有阿维菌素、三唑醇、甲基硫菌灵等 7 种高风险农药, 噻虫嗪、戊唑醇、啉虫脒、氯氟菊酯 4 种中风险农药, 烯酰吗啉、啞菌酯、抑霉唑等 9 种低风险农药。按照风险指数排序, 中风险样品占 3.1%, 低风险和极低风险样品占 96.9%。根据食品安全指数法的结果, 20 种检出农药的食品安全指数 (IFS) 值都低于 1, 说明膳食暴露风险在可接受的范围内。总体来说, 本次监测的湖北葡萄样品质量安全状况良好, 农药残留引起的膳食暴露风险较低。

关键词: 葡萄, 农药残留, 膳食暴露, 风险评估

中图分类号: TS255.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)19-0313-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022110240



本文网刊:

Characteristics of Pesticide Residues and Dietary Exposure Risk Assessment on Commercial Grapes of Hubei Province in 2022

ZHANG Xian, HU Xizhou*, PENG Xitian, XIA Zhenzhen, ZHENG Dan, ZHANG Junxian

(Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology Research, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China)

Abstract: To investigate the residue characteristics of pesticides in commercial grapes in Hubei and their dietary exposure risk, 46 pesticide residues in 128 grape samples from large-scale local markets and supermarkets of Hubei Province in 2022 were analyzed by liquid chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry. The dietary exposure of detected pesticides in grapes was assessed by the veterinary drug residues risk ranking matrix of the UK Veterinary Drug Residues Commission and the index of food safety (IFS). The results showed that the detection rate of the pesticide residue in grapes was 78.1%. Moreover, cyhalothrin detected in four samples exceeded the national maximum residue limit of pesticide and the exceeding rate was 3.1%. According to the residual risk score, there were 7 high-risk pesticides (avermectin, triazole alcohol and thiophanate-methyl, etc), 4 medium-risk pesticides (thiamethoxam, tebuconazole, acetamiprid and cypermethrin) and 9 low-risk pesticides (enoylmorpholine, azoxystrobin and imazalil, etc) among the pesticides detected. Based on the results of risk index, medium-risk samples accounted for 3.1%, and low-risk and very low-risk samples accounted for 96.9%. On the basis of the results of the food safety index method, the IFS values of 20 pesticides detected were lower than 1, indicating that the dietary exposure risk was within an acceptable range. In general,

收稿日期: 2022-11-24

基金项目: 湖北农业创新基金项目 (2021-620-000-001-26)。

作者简介: 张仙 (1983-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: zhangxian19832008@163.com。

* 通信作者: 胡西洲 (1979-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 风险评估与农产品质量安全, E-mail: huxizhou@163.com。

the grape samples monitored in this study had good safety characteristics and low health risks.

Key words: grape; pesticide residue; dietary exposure; risk assessment

葡萄(*Vitis vinifera* L.), 又名蒲桃子、草龙珠、菩提子、山葫芦, 为葡萄科葡萄属木质藤本植物, 是世界上最古老的果树树种之一, 原产地亚洲西部, 当前世界各地均有栽培。葡萄营养价值丰富, 富含花青素、维生素、矿物质、膳食纤维和多酚类化合物, 深受国内外消费者喜爱^[1-2]。近年来, 随着我国葡萄种植面积的增加, 为控制病虫害、杂草的发生和危害, 农药的使用是非常有必要的, 然而由此导致的产品农药残留问题给葡萄的质量安全带来了风险^[3-5]。另一方面, 随着居民生活品质的提升, 对水果的品质要求也越来越高, 要求葡萄不仅果粒大、口感好、色泽好, 更要安全无污染、营养健康。葡萄作为一种植物源食品, 在种植、储藏和运输过程中都有可能产生对人体健康不利的因素, 因此开展葡萄中农药残留的分析具有重要意义^[6-9]。一般来说, 葡萄中农药残留水平的高低, 直接决定着其食用安全性, 因此开展葡萄中农药残留膳食暴露风险评估尤为重要, 对于保障消费者身体健康具有重要的意义。目前, 针对葡萄中农药残留分析及膳食风险评估已有部分报道, 刘河疆等^[10]对新疆葡萄产区的 186 个鲜食葡萄进行了农药的残留检测和风险评估, 共检出 35 种农药, 有 1 个样品中的禁用农药滴滴涕超标, 但慢性和急性膳食摄入风险均较低。吴玥霖等^[11]研究了 2017~2018 年都江堰市生产的 86 个葡萄中 50 种农药的残留水平和风险评估, 共检出 14 种农药, 检出率为 77.9%, 超标率为 1.16%, 农药残留的安全指数都小于 1, 安全影响的风险和安全状态可以接受。任晓姣等^[12]对西安市 9 个区县生产的 200 批次鲜食葡萄进行了 58 种农药残留风险检测摸底, 有 196 个样品有检出, 共检出 12 种农药残留, 但均未超标, 各农药残留的慢性膳食摄入风险和急性膳食摄入风险都处于可接受风险, 各农药的最高残留限量均低于安全界限。关于湖北地区市售葡萄中农药残留及膳食风险评估尚未见报道, 本研究通过前期调查湖北葡萄主产区生产基地的农药使用情况, 对种植过程中使用较多的 46 种农药进行监测, 借鉴英国兽药残留委员会兽药残留风险排序矩阵和食品安全指数法, 对葡萄中的农药残留对消费者产生的膳食暴露风险进行评估, 为保障湖北葡萄质量安全、葡萄产业持续健康发展提供理论支撑和技术服务。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

葡萄样品 128 份, 于 2022 年葡萄成熟上市期 6~8 月在湖北地区 16 个大型农贸市场和超市随机抽取, 包括巨峰、藤稔、红地球、夏黑、醉金香、阳光玫瑰 6 大品种。每个样品抽取 3 kg, 密封, 无需去皮料理机匀浆后放入冰箱保存备用; 46 种农药标准品

质量浓度为 100 mg/L 或 1000 mg/L, 购于农业农村部环境质量监督测试中心; 乙酸乙酯、乙腈、丙酮色谱纯, 购于上海安谱实验科技股份有限公司; QuE-CHERS 提取盐包(1.0 g 氯化钠、1.0 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠和 4.0 g 无水硫酸镁) 购于泰维克科技武汉有限公司; QuEChERS 净化管(885 mg 无水 MgSO_4 、150 mg PSA 和 100 mg C_{18}) 购于美国 Agilent 公司。

SCIEX Triple Quad 4500 液相色谱质谱联用仪 购于美国 AB 公司; GCMS-TQ 8040 气相色谱质谱联用仪 购于日本岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 防治葡萄病虫害的主要农药和样品来源 根据前期葡萄种植过程中的主要病虫害、用药种类情况的调研, 本研究选择使用较多的 46 种农药为分析对象, 主要包括未登记农药 14 种: 联苯菊酯、啉虫脒、噻嗪酮、螺螨酯、哒螨灵、氯氰菊酯、丙环唑、吡虫啉、三唑醇、溴氰菊酯、毒死蜱、矮壮素、氯氟氰菊酯、阿维菌素; 禁限用农药 3 种: 3-羟基克百威、克百威、内吸磷; 常规农药 29 种: 甲霜灵、萘乙酸、嘧霉胺、氟硅唑、噻苯隆、咪鲜胺、啉菌酯、肟菌酯、己唑醇、噻虫嗪、戊唑醇、氟硅唑、灭多威、水胺硫磷、氧乐果、烯酰吗啉、腐霉利、戊唑醇、苯醚甲环唑、亚胺唑、甲基硫菌灵、多菌灵、啉菌环胺、啉酰菌胺、抑霉唑、啉菌酯、氰霜唑、异菌脲、咯菌腈。

1.2.2 样品前处理方法 参照 GB 23200.113-2018《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》和 GB 23200.121-2021《食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》^[13-14]对葡萄样品中的 46 种农药残留进行分析。采用 QuEChERS 法提取净化, 称取 10.0 g 样品于离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋充分混匀 1 min, 再加入 1.1 中的提取包和一颗陶瓷均质子振荡提取 3 min, 以 5000 r/min 的速度离心 5 min, 准确吸取 6.0 mL 上清液至 1.1 中的净化管中, 涡旋混匀后振荡 2 min, 离心, 取 2 mL 净化液过膜, 分别于液相色谱-串联质谱仪和气相色谱-串联质谱仪测定。

1.2.3 残留量结果分析 通过查询国家标准 GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》和中国农药信息网中的农药及农药登记信息, 对葡萄样品中检出的农药残留污染特征进行分析和判定, 对 128 份葡萄样品中的农药检出率和超标率进行统计。

1.2.4 风险排序方法 参照文献^[10-11,15]报道的方法, 对葡萄样品中检测出的农药残留进行风险排

序,计算方法见公式(1)。

农药使用频率(FOD) = T/P × 100 式 (1)

式中, T 为葡萄生长发育过程中施用该农药的次数; P 为葡萄果实生长所需时间, d。根据此公式可以计算出葡萄中每种农药的使用频率。

农药残留水平得分(F) = $\frac{F_1 \times 1 + F_2 \times 2 + F_3 \times 3}{\text{样品总数}}$ 式 (2)

式中, F₁、F₂、F₃ 分别表示该农药在葡萄样品中有检出但未超标的样品数、该农药残留值在<1~10 MRL 的样品数、该农药残留值>10 MRL 的样品数。该农药的残留风险得分取该农药在所有葡萄样品中的残留风险得分平均值, 值越高残留风险也越高(正比关系)。

风险得分(S) = (A + B) × (C + D + E + F) 式 (3)

式中, A、B、C 分别表示该农药毒性得分(采用 LD₅₀ 值)、毒效得分(采用 ADI 值)、葡萄膳食比例得分; D、E、F 分别表示葡萄中该农药使用频率得分、高暴露人群得分(目前暂没有相关数据报道)、葡萄中农药残留水平得分。

风险指数(RI) = $\sum_{i=1}^n S - TS_0$ 式 (4)

式中, n 为检出农药的种类个数; TS₀ 为 n 种农药均未检出的样品残留风险得分。葡萄样品中的农药残留风险高低采用风险指数来排序, 指数越高农药残留风险也越高。

根据急性经口半数致死量(LD₅₀)的大小可将农药毒分为低、中、高、剧毒 4 种类型^[16], 可以从 GB 2763-2021、中国农药信息数据库 FDBI 上查询出农药的 ADI 值和 LD₅₀ 值。农药的毒性、葡萄占居民膳食消费的比例、每日允许摄入量、农药残留水平、高暴露人群、农药使用频率共 6 项参数均采用原赋值标准参数^[17-18], 如表 1 所示。

1.2.5 食品安全指数法 食品安全指数法(index of food safety, IFS)是将残留结果和膳食暴露相结合来评价化学污染物对人体的健康危害程度^[19-20]。本试验结合人体对葡萄的实际摄入量和农药的安全摄入量, 采用 IFS 来评价葡萄中检出的农药残留对人体健康是否存在危害以及危害大小, 其均值($\overline{IFS}$)来评

价葡萄中的所有农药残留对人体健康的整体安全状态^[21-23]。计算公式如下:

日实际摄入量估算值(EDI_C) = R × F × E × P 式 (5)

式中, R、F、E、P 分别表示葡萄中检出农药 C 的残留量(mg/kg)、葡萄日摄入量估计量(g/人/d)、葡萄的可食用部分因子及葡萄的加工处理因子。

食品安全指数(IFS) = $\frac{EDI_C \times f}{SI_C \times bm}$ 式 (6)

式中, C 为检出农药的名称; f 为农药安全摄入量的校正因子(若采用 PTWI 值, f 取 7; 若 SI_C 采用 ADI 值, f 取 1); SI_C 为检出农药 C 的日允许摄入量(农药取 ADI 值); bm 为人的平均体重(kg)。

食品安全指数均值($\overline{IFS}$) = $\frac{\sum_{i=0}^n IFS_{Ci}}{n}$ 式 (7)

式中, n 为评估的农药种类数; IFS_{Ci} 为葡萄 i 中农药 C 的食品安全指数。

当 IFS 或 $\overline{IFS}$ < 1 时, 表示检出的农药 C 对葡萄安全没有影响或葡萄状态安全; IFS 或 $\overline{IFS}$ = 1 时, 检出的农药 C 对葡萄安全影响风险可接受或葡萄整体状况可接受; IFS 或 $\overline{IFS}$ > 1 时, 检出的农药 C 对葡萄安全风险不可接受或葡萄整体状态不可接受。

参照世界卫生组织 WHO 统计数据和相关文献, 算出我国居民人均葡萄的消费量为 46.0 g/(人·d), 因此在本研究中, 设 F=46.0g/(人·d), E=1, P=1, f=1, 成人 bm=60 kg^[24], R 取葡萄中检出农药的最大残留值。

1.3 数据处理

采用岛津 GCMS-TQ 8040 再解析和 AB SCIEX 4500 软件对采集的色谱质谱图数据进行处理, 采用 Office Excel 2010 软件进行数据汇总分析和图表的绘制。

2 结果与分析

2.1 葡萄农药残留量结果分析

本试验通过 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 法共检测 128 份葡萄样品中的 46 种农药残留, 包含 3 种植物生长调节剂、18 种杀虫剂和 25 种杀菌剂。如表 2 所示, 葡萄中共检出了 20 种农药, 包括 14 种杀菌剂和 6 种杀虫剂, 其中有 11 种登记农药(啞霉胺、烯酰吗啉、啞菌酯、戊唑醇、苯醚甲环唑、三唑醇、啞酰菌

表 1 葡萄中毒性、毒效、膳食比例等指标得分赋值情况
Table 1 Score assignment of indicators such as toxicity, toxicity and dietary proportion in grape

指标	指标值	得分	指标值	得分	指标值	得分	指标值	得分
毒性A	低毒	2	中毒	3	高毒	4	剧毒	5
毒效B	>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C	<2.5	0	2.5~20	1	20~50	2	50~100	3
农药使用频得分D	<2.5	0	2.5~20	1	20~50	2	50~100	3
高暴露人群E	无	0	不太可能	1	很可能	2	有或无相关数据	3
残留水平F	未检出	1	<1 MRL	2	≥1 MRL	3	≥10 MRL	4

表 2 葡萄中 20 种农药残留量

Table 2 Residues of 20 pesticides in grapes

农药类别	农药	毒性	检出农药的样品数	MRL(mg/kg)	最大残留量(mg/kg)	检出率(%)	超标率(%)	是否为登记农药
杀菌剂	嘧霉胺	低毒	36	4	1.100	28.1	0.0	是
杀菌剂	三唑醇	低毒	4	0.3	0.045	3.1	0.0	是
杀菌剂	甲霜灵	低毒	28	1	0.181	21.9	0.0	否
杀虫剂	阿维菌素	高毒	8	0.03	0.017	6.2	0.0	否
杀虫剂	噻虫嗪	低毒	8	2	0.208	6.2	0.0	否
杀菌剂	腐霉利	低毒	20	5	0.250	15.6	0.0	是
杀菌剂	烯酰吗啉	低毒	76	5	1.289	59.4	0.0	是
杀菌剂	咯菌腈	低毒	4	2	0.010	3.1	0.0	是
杀菌剂	戊唑醇	低毒	8	2	1.115	6.2	0.0	是
杀菌剂	多菌灵	低毒	28	3	0.145	21.9	0.0	否
杀虫剂	氯氟氰菊酯	中毒	8	0.2	1.158	6.2	3.1	否
杀菌剂	苯醚甲环唑	低毒	52	0.5	0.783	40.6	0.0	是
杀虫剂	啉虫脒	低毒	8	0.5	0.015	6.2	0.0	否
杀菌剂	啉酰菌胺	低毒	28	5	0.537	21.9	0.0	是
杀菌剂	嘧菌酯	低毒	68	5	1.079	53.1	0.0	是
杀菌剂	抑霉唑	低毒	60	5	0.581	46.9	0.0	是
杀虫剂	吡虫啉	低毒	4	1	0.012	3.1	0.0	否
杀菌剂	丙环唑	低毒	4	0.3	0.033	3.1	0.0	否
杀菌剂	甲基硫菌灵	低毒	4	3	0.015	3.1	0.0	是
杀虫剂	氯氰菊酯	中毒	16	0.2	0.181	12.5	0.0	否

胺、甲基硫菌灵、抑霉唑、腐霉利、咯菌腈)和 9 种未登记农药(阿维菌素、丙环唑、甲霜灵、多菌灵、啉虫脒、氯氟氰菊酯、噻虫嗪、吡虫啉、氯氟氰菊酯),没有检出禁限用农药。马德英等^[3]研究报道葡萄的主要病害有霜霉病、白粉病、毛毡病等传染性病害,这与本研究中检出嘧霉胺、甲霜灵、腐霉利、烯酰吗啉、苯醚甲环唑、多菌灵、嘧菌酯等杀菌剂频次较高的结果相符。同时,未登记农药在葡萄上的使用没有经过科学的评估,对产品的安全性还是存在一定隐患,需要引起关注。

此外,葡萄农药多残留的问题较为显著。128 份葡萄样品中农药残留检出率达到了 78.1%,而同时检出 3 种及以上农药的葡萄样品占比 71.8%,有 24 个样品检出 6 种以上的农药。其中,杀菌剂烯酰吗啉的检出率最高,达到 59.4%,残留量为 0.044~1.289 mg/kg。这与杨德毅等^[25]报道的我国浙江金华鲜食葡萄中烯酰吗啉农药残留检出率最高这一研究结果相一致;嘧菌酯、抑霉唑、苯醚甲环唑、嘧霉胺、甲霜灵和腐霉利,检出率在 15.6%~53.1% 之间,其他 7 种杀菌剂检出率均不超过 10%。检出的杀虫剂中以氯氟氰菊酯为主,检出率为 12.5%,残留量为 0.042~0.181 mg/kg,另外 5 种杀虫剂检出率均不超过 7%。造成农药多残留这一现象可能是由于葡萄在种植过程中,多采用大棚设施栽培方式,且夏季高温高湿的生长环境引发病虫害高发,种植者往往多病同治,所以多种农药同时使用或多轮次使用的现象常有发生,若使用不当,就有可能造成产品农药多残留。

根据 GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》,128 份葡萄样品中有 8 份样品

检测出氯氟氰菊酯,其中 4 份样品超标,农药残留超标率为 3.1%,最大残留量为 1.158 mg/kg,超过了限量值(0.2 mg/kg)的 5 倍。吴玥霖等^[11]报道了都江堰市葡萄农药残留风险评估中检出的 14 种农药中有 1 种农药氯氟氰菊酯超标,超标率为 1.16%;韩娇等^[2]报道了葡萄农药残留膳食摄入风险评估中 86 份葡萄样品中有 1 份样品中的氯氟氰菊酯农药残留超标,超标率为 1.2%,与本研究结果基本一致。氯氟氰菊酯为葡萄上的未登记农药,其超标问题很可能是由于农民超范围过量使用该杀虫剂防治葡萄上的蚜虫、蓟马、斑衣蜡蝉、红蜘蛛等虫害导致的。

2.2 风险排序情况分析

每种农药的毒性得分 A、毒效得分 B 可通过各农药的 LD₅₀、ADI 值来赋值,如表 1 所示。根据 2022 年我国人口数量、鲜食葡萄产量、出口鲜食葡萄量、贮藏运输损耗率、居民食物摄入量等推算出葡萄膳食比例约为 5.28%,从表 3 可知,葡萄膳食比例得分 C 为 1。根据我国农药安全使用标准(GB 4285-1989)中的规定,每种农药在葡萄上最多使用 3 次,葡萄果实发育期为 90~100 d,从而可计算出各农药的 FOD 值在 2.5%~20.0%,因此各农药 D 的得分均为 1。虽然不同的消费人群其水果消耗量存在一定差异的,但目前为止还未见有关葡萄中高暴露人群的相关报道,因此将 E 得分定为 3。各农药的残留水平 F 得分也可通过农药的残留量来赋值。通过公式(3)计算出 20 种农药的风险得分 S,并将这些农药分为低(S<15.0)、中(15.0≤S<20.0)和高(S≥20.0)风险农药 3 类,结果见表 3 和图 1。借鉴英国兽药残留委员会兽药残留风险矩阵进行残留风险排序,阿维菌

表 3 葡萄中 20 种农药残留风险得分
Table 3 Risk score of 20 pesticide residues in grapes

农药	毒性A	毒效B	膳食 比例C	使用 频率D	高暴露 人群E	残留 水平F	风险 得分S
啉霉胺	2	0	1	1	3	28.13	6.04
吡虫啉	2	0	1	1	3	3.13	24.62
甲霜灵	2	0	1	1	3	21.88	7.44
噻虫嗪	2	0	1	1	3	6.25	17.78
腐霉利	2	0	1	1	3	15.63	9.70
咯菌腈	2	0	1	1	3	3.13	24.62
苯醚甲环唑	2	0	1	1	3	40.63	4.38
戊唑醇	2	0	1	1	3	6.25	17.78
烯酰吗啉	2	0	1	1	3	59.38	3.11
氯氟菊酯	3	0	1	1	3	12.50	17.14
甲基硫菌灵	2	0	1	1	3	3.13	24.62
啉菌酯	2	0	1	1	3	53.13	3.44
啉虫脒	2	0	1	1	3	6.25	17.78
阿维菌素	4	1	1	1	3	6.25	44.44
啉酰菌胺	2	0	1	1	3	21.88	7.44
氯氟菊酯	3	0	1	1	3	9.38	20.87
多菌灵	2	0	1	1	3	21.88	7.44
抑霉唑	2	0	1	1	3	46.88	3.86
丙环唑	2	0	1	1	3	3.13	24.62
三唑醇	2	0	1	1	3	3.13	24.62

素、三唑醇、甲基硫菌灵、丙环唑、吡虫啉、咯菌腈、氯氟菊酯这 7 种农药的风险得分均大于 20, 属于葡萄生产中的高风险农药, 需要引起关注, 其中阿维菌素的风险得分最高, 这与任晓姣等^[12]报道的西安市鲜食葡萄农药残留风险评估中检出的 12 种农药中阿维菌素的风险得分最高(30.1)这一研究结果相一致。噻虫嗪、戊唑醇、啉虫脒、氯氟菊酯这 4 种农药为中风险农药; 烯酰吗啉、啉菌酯、抑菌唑、苯醚甲环唑、啉霉胺、多菌灵、啉酰菌胺、甲霜灵、腐霉利

这 9 种农药均为低风险农药。然而, 农药残留风险排序结果可能会受农药残留量较低、高暴露人群不确定等因素而影响, 因此其结果只能反映检测出的农药的毒性大小, 对实际安全生产中如何管控农药的指导意义不大。

在本研究中, 通过公式(4)计算出 128 份葡萄样品的农药残留风险指数 RI, 通过 RI 来评价葡萄样品的风险程度, 并将样品分为高风险样品($RI \geq 15$)、中风险样品($10 \leq RI < 15$)、低风险样品($5 \leq RI < 10$)和极低风险样品($RI < 5$)4 类, 并对葡萄样品的农药残留风险指数进行统计。从图 2 可看出, 在被检测的 128 份葡萄样品的农药残留风险指数全部 <15 , 其中极低风险样品占 78.12%、低风险样品占 18.79%、中风险样品占 3.13%。因此, 此次抽取的葡萄样品中的农药残留以极低风险和低风险为主, 葡萄农药残留对产品的安全性影响极小, 这与任晓姣等^[12]报道的西安市鲜食葡萄和王冬群等^[6]报道的慈溪市葡萄样品主要以极低风险和低风险样品为主的结果相一致。

2.3 葡萄中农药残留膳食摄入风险评估方法

葡萄中农药对人体的健康危害程度与人体摄入农药的绝对量有关, 采用人体摄入农药的实际量与其安全摄入量的比值来评价食品安全更加科学合理^[26], 因此本试验采用 IFS 来评价葡萄中农药残留对人体是否存在危害及危害的程度, 通过 IFS 来评价葡萄的整体安全状态。葡萄中有 26 种农药未检出, 因此不用计算这些农药的 IFS。对检出的 20 种农药可通过公式(6)计算出各自的 IFS 值。结果如表 4 所示, 20 种农药的 IFS 值均小于 1, 苯醚甲环唑的 IFS 值最大(0.06)。同时, 通过公式(7)计算出 20 种农药的 IFS 值为 0.0101, 远远小于 1.0, 表明此次抽取的 128 份葡萄样品中被检测出的农药残留对葡萄整体安全

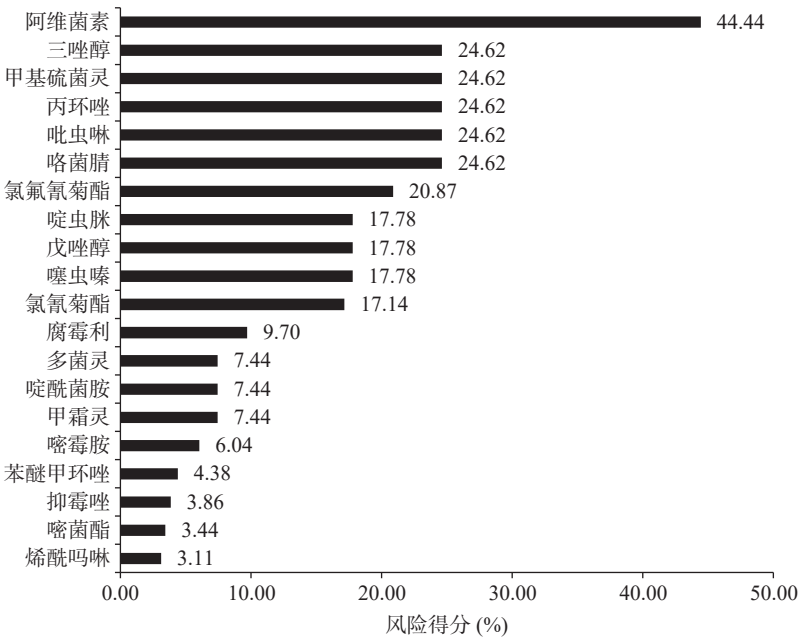


图 1 葡萄中检出 20 种农药残留风险得分排序

Fig.1 Ranking of residues risk score of 20 pesticides in grape

状态均在可接受范围之内。

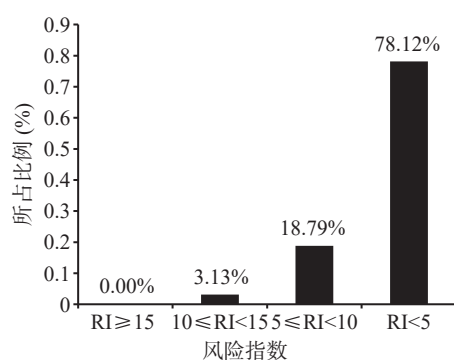


图2 葡萄样品中农药残留风险指数

Fig.2 Risk index of pesticide residue in grape samples

表4 葡萄中20种农药残留安全指数

Table 4 Safety indexes of 20 pesticide residues in grapes

农药	ADI (mg/kg·d)	检出最大 值(mg/kg)	EDI (mg/kg·d)	IFS	IFS
嘧霉胺	0.2	1.100	0.0506	0.0042	0.0101
噻虫嗪	0.08	0.208	0.0096	0.0020	
腐霉利	0.1	0.250	0.0115	0.0019	
咯菌腈	0.4	0.010	0.0005	0.0000	
戊唑醇	0.03	1.115	0.0513	0.0285	
氯氟菊酯	0.02	0.181	0.0083	0.0069	
吡虫啉	0.06	0.012	0.0006	0.0002	
苯醚甲环唑	0.01	0.783	0.0360	0.0600	
啉菌酯	0.2	1.079	0.0496	0.0041	
啉虫脒	0.07	0.015	0.0007	0.0002	
阿维菌	0.001	0.017	0.0008	0.0130	
甲基硫菌灵	0.09	0.015	0.0007	0.0001	
啉酰菌胺	0.04	0.537	0.0247	0.0103	
多菌灵	0.03	0.145	0.0067	0.0037	
烯酰吗啉	0.2	1.289	0.0593	0.0049	
抑霉唑	0.03	0.581	0.0267	0.0148	
氯氟菊酯	0.02	1.158	0.0533	0.0444	
丙环唑	0.07	0.033	0.0015	0.0004	
甲霜灵	0.08	0.181	0.0083	0.0017	
三唑醇	0.03	0.045	0.0021	0.0012	

3 结论

本研究抽取了128份湖北地区市售葡萄样品,采用LC-MS/MS和GC-MS/MS分析方法对葡萄中的46种农药残留进行了分析,葡萄样品农药残留检出率为78.1%。检出的20种农药中有9种未登记农药,其中杀虫剂阿维菌素为高毒农药,采用英国兽药残留委员会兽药残留风险矩阵进行残留风险排序,阿维菌素的风险得分也最高(44.44),建议在葡萄种植过程中用低毒的杀虫剂或多使用生物防治和物理防治以降低农药残留风险。根据风险指数的结果,此次抽取的128份葡萄样品以极低和低风险样品为主,没有高风险样品,质量状况相对较为安全。膳食暴露风险评估结果表明,检出的农药IFS和 $\overline{\text{IFS}}$ 值均远远小于1,说明本次监测的葡萄样品中的农药残留状况均在可接受的范围之内,对人体产生膳食摄入风

险很小。此外,葡萄采摘到上市销售阶段农药残留也会发生一定的变化,建议开展种植基地成熟葡萄中农药残留量的检测与评估,以便更好地进行葡萄安全生产管理。

在本研究中,关于葡萄中农药残留的两个问题需引起关注。在葡萄中检出的20种农药中,有多菌灵、阿维菌素、氯氟菊酯等9种农药属于未在葡萄上登记的农药,这说明葡萄生产中未登记农药的使用较为普遍,一方面是由于农药的使用宣传和监管不到位,更重要的是一些实际使用普遍、效果好、风险低的农药没有登记,需要企业和政府进一步加快葡萄中低毒杀虫剂和高效杀菌剂的登记工作,满足实际生产的需求,改善农药超范围使用情况。此外,葡萄中农药多残留现象(多残留检出率达71.8%)非常显著,农药多残留可能会对产品产生联合毒性,对消费者身体健康产生威胁,建议葡萄种植过程中应该根据不同葡萄品种自身的特点,掌握病虫害的发生规律,有差异性、针对性地使用农药,同时加强葡萄绿色栽培技术的示范和推广,以预防为主,综合防治,严格掌握农药的安全间隔期,避免过度用药、多次用药、乱用药的现象发生,确保葡萄产品质量安全。

参考文献

- [1] 张文, 张新中, 杨志敏, 等. 兰州市售葡萄中农药残留水平分析及风险评估[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(6): 175-178. [ZHANG W, ZHANG X Z, YANG Z M, et al. Pesticide residue level and risk assessment in grapes sale in Lanzhou city[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2020, 48(6): 175-178.]
- [2] 韩娇, 代俊强, 吴玥霖, 等. 葡萄农药残留膳食摄入风险评估[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(22): 170-174. [HAN J, DAI J Q, WU Y L, et al. Risk assessment of pesticide residue dietary intake of grapes[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2019, 47(22): 170-174.]
- [3] 马德英, 马俊义, 王惠卿, 等. 新疆葡萄重大病虫害发生规律及绿色防控技术[J]. 新疆农业科学, 2010, 47(11): 2245-2251. [MA D Y, MA J Y, WANG H Q, et al. The occurrence regularity of pests and diseases of grapes and key control techniques at green food level in Xinjiang[J]. Xinjiang Agricultural Sciences, 2010, 47(11): 2245-2251.]
- [4] 王忠跃. 中国葡萄病虫害与综合防控技术[M]. 北京: 农业出版社, 2009. [WANG Z Y. Grape diseases and insect pests and integrated prevention and control technology in China[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2009.]
- [5] 宋卫翠, 郭庆元, 王洪凯, 等. 吐鲁番地区及北疆部分地区葡萄常见病害种类及发生现状[J]. 新疆农业科学, 2014, 51(5): 893-901. [SONG W C, GUO Q Y, Wang H K, et al. Grape common diseases and their occurrence status quo in Turpan and some other areas in northern Xinjiang[J]. Xinjiang Agricultural Sciences, 2014, 51(5): 893-901.]
- [6] 王冬群, 华晓霞. 慈溪市葡萄农药残留膳食摄入风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(3): 1018-1024. [WANG D Q, HUA X X. Dietary intake risk assessment of pesticide residues on grape in Cixi city[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(3): 1018-1024.]
- [7] 赵珊珊, 李敏敏, 肖欧丽, 等. 葡萄及其制品中农药残留现状及检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020,

- 11(18): 6639–6655. [ZHAO S S, LI M M, XIAO O L, et al. Research progress on the status and detection methods of pesticide residues in grapes and their products[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(18): 6639–6655.]
- [8] 杨庆喜, 纪明山, 谷祖敏. 氰霜唑及其主要代谢物 CCIM 在番茄和葡萄上的残留行为及膳食暴露风险评估[J]. 农药学报, 2020, 22(5): 815–822. [YANG Q X, JI M S, GU Z M. Residues behavior and dietary exposure risk assessment of cyazofamid and its main metabolite CCIM in tomato and grape[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2020, 22(5): 815–822.]
- [9] 田东, 冯建英, 陈旭, 等. 世界葡萄产业生产及贸易形势分析[J]. 世界农业, 2010(6): 46–50. [TIAN D, FENG J Y, CHEN X, et al. Analysis of the world grape industry production and trade situation[J]. World Agric, 2010(6): 46–50.]
- [10] 刘河疆, 康露, 华震宇, 等. 新疆鲜食葡萄产区农药残留风险评估[J]. 江西农业大学学报, 2018, 40(4): 714–724. [LIU H J, KANG L, HUA Z Y, et al. Risk assessment of pesticide residues in Xinjiang table grape producing areas[J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2018, 40(4): 714–724.]
- [11] 吴玥霖, 韩娇, 代俊强, 等. 都江堰市葡萄农药残留风险评估[J]. 贵州农业科学, 2019, 47(4): 114–117. [WU Y L, HAN J, DAI J Q, et al. Pesticide residues risk assessment of grapes in Dujiangyan city[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2019, 47(4): 114–117.]
- [12] 任晓蛟, 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(2): 73–78. [REN X J, LIU J, ZHANG S O, et al. Risk assessment of pesticide residues in fresh grapes in Xi'an[J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2019(2): 73–78.]
- [13] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. GB 23200.113-2018 食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018. [National Health Commission of the People's Republic of China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, China Food and Drug Administration. GB 23200.113-2018 National food safety standard. Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin-gas chromatography-tandem mass spectrometry method[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2018.]
- [14] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. GB 23200.121-2021 食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021. [National Health Commission of the People's Republic of China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, China Food and Drug Administration. GB 23200.121-2021 National food safety standard. Determination of 331 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin-Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2021.]
- [15] 王冬群, 潘丹霞, 华晓霞, 翁崇迪. 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): 26–130. [WANG D Q, PAN D X, HUA X X, et al. Dietary intake risk assessment of pesticide residue in honey peach[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2016, 44(21): 26–130.]
- [16] ZENTAI A, SZABÓ I J, KERÉKES K, et al. Risk assessment of the cumulative acute exposure of Hungarian population to organophosphorus pesticide residues with regard to consumers of plant based foods[J]. Food & Chemical Toxicology, 2016, 89(3): 67–72.
- [17] 曹慧慧, 赵海涛, 等. 唐山地区韭菜农药残留检测分析及膳食摄入风险评估[J]. 现代食品科技, 2021, 37(12): 1–9. [CAO H H, WANG S, ZHAO H T, et al. Detection and analysis of pesticide residues in chinese chives available in Tangshan and risk assessment of the associated dietary intake[J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(12): 1–9.]
- [18] 段夏菲, 曾雅, 李映霞, 等. 食品安全指数法评估广州市海珠区果品中有机磷类农药残留的风险[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(1): 87–90. [DUAN X F, ZENG Y, LI Y X, et al. Risk assessment of organophosphorus pesticide residues in fruits in Haizhu district of Guangzhou based on food safety indexes[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2020, 30(1): 87–90.]
- [19] 刘君, 任晓蛟, 张水鸥, 等. 西安市猕猴桃主产区农药残留风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(12): 3878–3885. [LIU J, REN X J, ZHANG S O, et al. Risk assessment of pesticide residues in the main producing areas of kiwifruit in Xi'an[J]. Journal of Food Safety And Quality, 2019, 10(12): 3878–3885.]
- [20] 张磊, 刘兆平. 食品化学物风险评估中一些重要参数的选择和使用[J]. 中国食品卫生杂志, 2015, 27(3): 308–311. [ZHANG L, LIU Z P. The choices and usage of some important parameters in risk assessment of food chemicals[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2015, 27(3): 308–311.]
- [21] 强承魁, 凤舞剑, 胡长效, 等. 徐州市葡萄主产区表层土壤和葡萄中农药残留特征与评价[J]. 浙江农业学报, 2013, 25(2): 293–297. [QIANG C K, FENG W J, HU C X, et al. Characteristics and evaluation of pesticide residues in surface soils and grapes from main grape-producing areas of Xuzhou city[J]. Acta Agric Zhejiangensis, 2013, 25(2): 293–297.]
- [22] 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 J Y, LI Z X, LIU C D, et al. Risk Assessment of pesticide residues in apples[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2014, 47(18): 3655–3667.]
- [23] 高琴, 钟攀, 刘纳, 等. 基于 IFS 法评估柑橘中农药残留的风险[J]. 四川农业科技, 2019(4): 32–34. [GAO Q, ZHONG P, LIU N, et al. Evaluate the risk of pesticide residues in citrus based on the IFS method[J]. Sichuan Agricultural Science and Technology, 2019(4): 32–34.]
- [24] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Submission and evaluation of pesticide residues data for estimation of maximum residue levels in food and feed (FAO plant production and protection paper 197)[M]. Rome: FAO, 2009.
- [25] 杨德毅, 吾建祥, 马婧妤, 等. 鲜食葡萄农药残留状况及风险评估[J]. 中国南方果树, 2021, 50(2): 128–131. [YANG D Y, WU J X, MA J Y, et al. Pesticide residue status and risk assessment of fresh grapes[J]. South China Fruits, 2021, 50(2): 128–131.]
- [26] 马新耀, 王静, 朱九生, 等. 山西省番茄中农药与重金属污染特征及膳食摄入风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(7): 1432–1440. [MA X Y, WANG J, ZHU J S, et al. Pollution characteristics and dietary intake risk assessment of pesticides and heavy metals in tomato samples in Shanxi Province, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(7): 1432–1440.]