

# 唐山地区韭菜农药残留检测分析及膳食摄入风险评估

曹慧慧<sup>1,2,3</sup>, 王帅<sup>1,2,3</sup>, 赵海涛<sup>1,3</sup>, 王雅静<sup>1,3</sup>, 张亮<sup>1,2</sup>, 张贺凤<sup>1</sup>, 刘会会<sup>1</sup>, 周彦成<sup>1</sup>, 汤思凝<sup>1\*</sup>, 闫艳华<sup>1,2,3\*</sup>  
(1. 唐山市食品药品综合检验检测中心, 河北唐山 063000) (2. 河北省农产品质量安全检测技术创新中心, 河北唐山 063000) (3. 唐山市功能性农产品产业技术研究院, 河北唐山 063000)

**摘要:** 为了解唐山地区流通韭菜的农药残留状况与民众的膳食摄入风险, 该研究采用高效液相色谱-串联质谱仪(HPLC-MS/MS)和气相色谱仪(GC)对2020年在唐山地区采集的415个韭菜样品分别进行了68种农药残留定性定量检测, 并对韭菜样品中检出的农药进行风险评估。结果表明, 415个韭菜样品共计检出41种农药残留, 检出率为69.40%(288/415), 且多个样品存在联合用药情况; 按照我国《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2019)判定, 有12种农药的残留量超过了最大残留限量(MRL), 不合格率为38.07%(158/415); 噻虫胺检出率最高, 为41.20%(171/415), 但无限量标准; 其次是腐霉利, 检出率35.42%(147/415), 不合格率为30.12%(125/415)。有部分样品检出韭菜禁限用农药。经膳食暴露风险评估结果显示, NEDI/ADI值均小于1, 摄入风险在可接受范围内。唐山地区韭菜生产用药种类复杂, 存在农药多残留污染、使用禁限用农药和未登记农药的风险。建议加强农药残留例行监测和农药使用管理, 确保农产品质量安全。

**关键词:** 韭菜; 农药残留; 检测; 风险评估

文章编号: 1673-9078(2022)01-336-344

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.1.0121

## Detection and Analysis of Pesticide Residues in Chinese Chives Available in Tangshan and Risk Assessment of the Associated Dietary Intake

CAO Huihui<sup>1,2,3</sup>, WANG Shuai<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Haitao<sup>1,3</sup>, WANG Yajing<sup>1,3</sup>, ZHANG Liang<sup>1,2</sup>, ZHANG Hefeng<sup>1</sup>,  
LIU Huihui<sup>1</sup>, ZHOU Yancheng<sup>1</sup>, TANG Sining<sup>1\*</sup>, YAN Yanhua<sup>1,2,3\*</sup>

(1. Tangshan Food and Drug Comprehensive Testing Center, Tangshan 063000, China)

(2. Hebei Agricultural Products Quality and Safety Testing Innovation Center, Tangshan 063000, China)

(3. Tangshan Institute of Industrial Technology for Functional Agricultural Products, Tangshan 063000, China)

**Abstract:** A total of 68 kinds of pesticide residues in 415 Chinese chive samples collected from the Tangshan area in 2020 were qualitatively and quantitatively measured by high-performance liquid chromatography mass spectrometry and gas chromatography to understand the concentrations and dietary intake risks of pesticide residues in Chinese chives from this area. In addition, the associated intake risks were evaluated based on the detection results. Forty-one kinds of pesticide residues were detected in 415 Chinese chives samples, and the detection rate was 69.4% (288 out of 415 samples). Different types of pesticides were found in several collected samples. According to the national food safety standards for the maximum residue limits of pesticides in food (GB 2763-2019), the residues of 12 pesticides exceeded the maximum residue limit (MRL); 38.07% of the samples (158 out of 415) failed to meet the national requirement. The highest detection rate of 41.20% (171 out of 415) was noted for

引文格式:

曹慧慧,王帅,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,2022,38(1):336-344

CAO Huihui, WANG Shuai, ZHAO Haitao, 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, 2022, 38(1): 336-344

收稿日期: 2021-02-02

基金项目: 河北省第四批高端人才项目; 唐山市科技创业创新领军人才项目; 唐山市科技重点研发计划(20150210C)

作者简介: 曹慧慧(1985-), 女, 博士, 高级农艺师, 研究方向: 农产品质量安全与检测, E-mail: 690895858@qq.com

通讯作者: 汤思凝(1990-), 女, 兽医师, 研究方向: 农产品质量安全与检测, E-mail: 315773150@qq.com; 闫艳华(1985-), 女, 兽医师, 研究方向: 农产品质量安全与检测, E-mail: yyh1403@126.com

clothianidin, but there is no MRL for this pesticide in GB 2763-2019. The second highest detection rate, 35.42% (147 out of 415), was observed for procymidone; 30.12% of the samples (125 out of 415) had procymidone concentrations higher than the MRL. Forbidden and restricted pesticides were also detected in some samples. The dietary exposure risk assessment results demonstrated that the national estimated daily intake and risk exposure values were all less than 1 for all samples and that the intake risk values were within the acceptable range. In the Tangshan area, Chinese chive production involves application of various pesticides, with risks associated with the contamination of multiple pesticides and use of forbidden, restricted, and even unregistered pesticides. It is suggested that routine monitoring of pesticide residues and management of pesticide usage should be strengthened to ensure the quality and safety of agricultural products.

**Key words:** Chinese chives; pesticide residues; detection; risk assessment

韭菜具有特殊辛香气味,是我国北方人偏爱的鳞茎类蔬菜之一,其营养丰富且具有一定的药用价值<sup>[1]</sup>。但由于连作栽培等导致其病虫害逐年加重,严重影响韭菜的产量和质量<sup>[2,3]</sup>。目前有超过 1100 种不同类型的农药以各种形式和组合使用在农作物上,用来杀虫、杀菌和除草以确保农产品的产量和贮存安全<sup>[4]</sup>。农药使用不当,导致残留在作物与环境中,通过食物链的富集在生物体内不断积累,对人体健康构成了严重威胁<sup>[5]</sup>。

近年来农药残留急性中毒事件时有发生,如 2004 年河北一地施用禁用剧毒农药甲拌磷灌根防治韭蛆,导致多人中毒<sup>[6]</sup>; 2010 年再次爆出青岛毒韭菜事件,导致 9 人中毒<sup>[7]</sup>。针对韭菜病害长期使用农药,产生一定程度的抗药性,导致过量使用农药才可获得比较好的防治效果,加上部分农户未严格执行蔬菜采收间隔期的规定,造成农药残留超标问题<sup>[8]</sup>。开展韭菜中农药残留检测及膳食风险评估可以确定主要危害因子和具体来源,且能够掌握潜在风险隐患,从而有效控制其质量安全。Bolor 等<sup>[9]</sup>对加纳蔬菜中有机氯农药残留进行了检测及风险评价;刘淑梅等<sup>[10]</sup>对宿州市韭菜 5 种农药残留进行监测和风险评估;张旭昇等<sup>[11]</sup>对上海市售韭菜进行腐霉利残留的膳食暴露风险评估。但对一地区全年不同时期生产流通的韭菜和多种农药同时监测的研究文献报道较少。

本研究在唐山地区农贸市场、超市及生产基地等抽取韭菜样品,利用气相色谱仪(GC)和高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)对 415 个韭菜样品进行了 68 种农药残留定性定量检测,并对韭菜中农药残留对居民经膳食摄入的风险进行分析评估,旨在明确唐山地区农药残留污染与膳食摄入风险情况,确保韭菜质量安全受控,并为其安全生产和农药的规范合理使用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集与制备

韭菜样品的采集按照相关规定执行。2020 年分批次随机对包括荷花坑批发市场在内的 20 家批发零售市场进行抽样;韭菜病害监测期对乐亭县、滦南县、丰润区、玉田县、丰南区 5 个县韭菜生产基地上市产品进行抽样;共采集韭菜样品 415 批次,每个样本重量约 3 kg。

将采集的单个样品用四分法取样,缩分后将其切碎,充分混匀后放入粉碎机粉碎,将粉碎后的样品置于待测样品盒,标记编号后于-20~8℃条件下保存,待测。制样工具每处理一个样品后应冲洗干净,以防交叉污染。

### 1.2 试剂

农药标准溶液(1000 μg/mL),购自农业部环境保护科研监测所;色谱级乙腈和甲醇,纯度>99.9%,均购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;色谱级甲酸,纯度>88.0%,购自赛默飞世尔科技(中国)有限公司;色谱级乙酸铵,纯度>99.0%,购自天津市光复精细化工研究所;提取盐包由 5.5 g 无水硫酸镁、1.5 g 氯化钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠及 1 g 柠檬酸钠组成,购自北京本立科技有限公司;净化剂内含 4 mm 氧化锆珠 5 粒、100 mg N-丙基乙二胺(PSA)、600 mg 无水硫酸镁及 100 mg C18,氧化锆珠(R104)和双层提取净化管(V03),均购自北京本立科技有限公司;纯净水购自广州屈臣氏食品饮料有限公司。

### 1.3 仪器与设备

LCMS-8040 液相色谱质谱联用仪,配有电喷雾离子源(ESI),日本岛津公司;GC-2010plus 气相色谱仪,日本岛津公司;SiO-6512 全自动前处理设备,北京本立科技有限公司;SZ13022-NY 0.2 μm 有机滤膜,天津市领航实验设备股份有限公司;T-200 电子天平,常熟双杰仪器制造厂;色谱柱为 Phenomenex C18 (50 mm×3.00 mm, 2.60 μm)和 Rtx-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm);T25 型均质机,德国 IKA 公司;Vortex-2 漩涡混合仪,上海沪西分析仪器厂。

表 1 本研究评估的农药

Table 1 The pesticides evaluated by this study

农药类别	农药名称
杀虫剂	毒死蜱、甲拌磷(含甲拌磷砒、甲拌磷亚砒)、氧乐果、甲基异柳磷、水胺硫磷、三唑醇、克百威(包括3-羟基克百威)、涕灭威(含涕灭威砒、涕灭威亚砒)、灭多威、氯氟菊酯、氯氟菊酯、啉虫脒、灭蝇胺、阿维菌素、甲维盐、吡虫啉、噻虫胺、噻虫嗪、噻嗪酮、虫酰肼、甲胺磷、乙酰甲胺磷、敌百虫、乐果、敌敌畏、噻虫啉、甲萘威、抗蚜威、内吸磷、硫线磷、灭幼脲、治螟磷、氯唑磷、杀扑磷、辛硫磷、丙溴磷、氟啶脲、氟虫腈(含氟虫腈砒、氟甲腈)
杀菌剂	烯酰吗啉、吡唑醚菌酯、百菌清、霜霉威、啞霉胺、氟硅唑、多菌灵、苯醚甲环唑、腐霉利、戊唑醇、腈菌唑、咪鲜胺、苯醚菌胺、甲霜灵(精甲霜灵)、丙环唑、肟菌酯、乙霉威、腈苯唑、异菌脲
杀螨剂	联苯肼酯、炔螨特、哒螨灵

表 2 68 种农药检出限值

Table 2 Detection limits of 68 pesticides

农药	检出限/(μg/kg)	农药	检出限/(μg/kg)	农药	检出限/(μg/kg)
灭蝇胺	1.81	三唑醇	2.64	氯唑磷	0.04
甲胺磷	1.23	乙霉威	0.50	杀扑磷	2.67
乙酰甲胺磷	5.00	内吸磷	1.69	烯酰吗啉	0.09
霜霉威	0.02	甲拌磷	5.00	辛硫磷	5.00
氧乐果	2.41	甲拌磷砒	5.00	丙溴磷	0.50
涕灭威	5.00	甲拌磷亚砒	5.00	炔螨特	5.00
涕灭威砒	5.00	腈菌唑	0.25	甲维盐	0.08
涕灭威亚砒	5.00	啞霉胺	0.17	咪鲜胺	5.00
噻虫胺	5.00	戊唑醇	0.56	苯醚甲环唑	5.00
多菌灵	0.12	甲霜灵	0.13	吡唑醚菌酯	0.13
灭多威	2.39	氟硅唑	5.00	氟啶脲	2.17
敌百虫	0.28	腈苯唑	0.16	毒死蜱	5.00
噻虫嗪	5.00	硫线磷	0.29	阿维菌素	5.00
3-羟基克百威	3.27	虫酰肼	5.00	哒螨灵	3.04
乐果	1.90	丙环唑	0.44	氟虫腈	5.00
吡虫啉	5.00	甲基异柳磷	5.00	氟甲腈	5.00
敌敌畏	0.14	灭幼脲	5.00	氟虫腈硫醚	5.00
啉虫脒	0.36	百菌清	1.00	氟虫腈砒	5.00
噻虫啉	0.09	治螟磷	0.65	氯氟菊酯	3.00
克百威	3.27	肟菌酯	0.50	氯氟菊酯	3.00
甲萘威	2.58	噻嗪酮	0.22	异菌脲	3.00
抗蚜威	0.04	苯醚菌胺	5.00	腐霉利	1.00
水胺硫磷	5.00	联苯肼酯	5.00		

### 1.4 检测项目及样品前处理

参照国家或农业标准方法测定韭菜中农药残留<sup>[12,13]</sup>，利用液相色谱质谱联用仪和气相色谱仪对 68 种农药残留进行检测，主要包括 45 种杀虫剂、20 种杀菌剂和 3 种杀螨剂，详细信息如表 1 所示。

样品前处理采用 QuEChERS 方法，用乙腈溶液进行提取，放入 QuEChERS 前处理设备中净化洗脱，从

内管中取净化液过 0.22 μm 的有机微孔滤膜，滤液供 LC-MS/MS 测定用；分别取净化液 1 mL 进行氮吹用正己烷转溶后过 0.22 μm 的有机微孔滤膜，滤液供 GC 测定用。每处理 20 批样品同时选取阴性韭菜样品进行农药混合标准液的添加回收率质控试验，每组质控样品进行 3 平行处理，加标回收率、精密度 (RSD) 应符合相应检测方法要求。

## 1.5 数据分析与判断依据

### 1.5.1 残留检测结果判定与分析

对检测结果进行判定及分析,统计检出农药种类与残留量,通过《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2019)<sup>[4]</sup>和《中国农药信息网》<sup>[5]</sup>,查询韭菜和鳞茎类蔬菜的最大残留限量(MRL)值及农药登记信息,并对残留污染特征进行分析。检测结果中农药残留量低于检出限的样品,视为合格样品,参数检出限值如表2所示;检测结果显示有农药检出,但残留量低于GB 2763-2019规定的MRL即为未超标样品,视为合格样品;反之,检测结果超过规定的MRL即为超标样品,视为不合格样品;部分农药在样品中有检出,但在GB 2763-2016中无对应样品的最大残留限量值,其结果无法判定。韭菜样品农残检出率、合格率及不合格率分别按公式(1)、(2)、(3)计算。

$$\text{检出率}/\% = \frac{\text{检出批次}}{\text{所有批次}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{合格率}/\% = \frac{\text{共检批次}-\text{超标批次}}{\text{共检批次}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{不合格率}/\% = \frac{\text{超标批次}}{\text{共检批次}} \times 100\% \quad (3)$$

### 1.5.2 膳食风险评估

膳食摄入风险按公式(4)计算<sup>[6,17]</sup>。

$$\text{NEDI} = \left( \sum \text{STMR}_i \times F_i \right) / \text{bw} \quad (4)$$

式中:

NEDI——某种农药估算的每日摄入量,mg/(kg bw·d);

STMR<sub>i</sub>——农药在某农产品中的规范残留试验中值,mg/kg;

F<sub>i</sub>——一般人群对某农产品的消费量,kg/d,韭菜是0.046 kg/d<sup>[10]</sup>;

bw——人均体重,kg,中国人一般按照63 kg计算<sup>[17]</sup>。

膳食摄入风险按NEDI/ADI比值判断,其中ADI为每日允许摄入量<sup>[14]</sup>。当NEDI/ADI≤1时,表示其风险可接受,值越小,风险越低;当NEDI/ADI>1时,表示有不可接受的慢性风险,值越大,风险越高。

## 1.6 数据处理

MRL和ADI均为GB 2763-2019标准中给定数值。依据相关检测标准规定,残留含量>1.00 mg/kg时,计算结果保留3位有效数字;残留含量<1.00 mg/kg时,计算结果保留2位有效数字。检出率、合格率和不合格率统一保留两位小数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 农药残留的总体检测情况分析

各农药的残留结果如表3所示。2020年根据韭菜生产及上市情况按需抽检415个韭菜样品,其中共计288个样品检出农药残留,检出率为69.40%;共检出41种农药残留,占检测农药总数(68种)的60.29%,单项农药检出率为0.24%~41.20%;其中,有171批次样品检出噻虫胺,检出率最高为41.20%,噻虫胺被推荐用于防治韭蛆,但此农药在中国尚未制定韭菜或鳞茎类蔬菜中的限量标准,可能对人体健康存在潜在风险;韭菜样品中腐霉利检出率也较高,为35.42%,这与其他研究中检出率为32.30%结果基本一致<sup>[10]</sup>。张旭晟等<sup>[11]</sup>报道2016~2018年上海市市售157件韭菜样品中腐霉利残留总体检出率也高达53.00%。

在检出的41种农药中,有7种为禁用和限用农药,即甲胺磷、治螟磷、甲拌磷(甲拌磷砒、甲拌磷亚砒)和毒死蜱、克百威(3-羟基克百威)乙酰甲胺磷、氟虫腈(氟虫腈砒、氟甲腈),涉及45批样品,检出率为10.84%。

其中27种农药按照国家标准<sup>[8]</sup>判定,有158个样品涉及12种农药残留超标,不合格率为38.07%,超标农药为腐霉利125批次、敌敌畏16批次、毒死蜱8批次、克百威(3-羟基克百威)5批次、啶虫脒4批次、辛硫磷3批次、治螟磷2批次和甲拌磷、氟虫腈、甲霜灵、腈菌唑、甲胺磷各1批次;超标农药的MRL值依次为0.2、0.2、0.05、0.1、0.02、0.02、0.02、0.01、0.05、0.2、0.01、0.06和0.02 mg/kg。腐霉利超标批次最多,样品不合格率为30.12%,且最大检出值为12.0 mg/kg,是MRL值的60倍,与吕冰峰等<sup>[18]</sup>对2018年蔬菜国家食品安全监督抽检结果进行分析得出韭菜不合格的原因主要为腐霉利超标研究结果一致;其次为敌敌畏,超标率为3.86%,韭菜限用药毒死蜱超标率也达1.93%。

表3 韭菜中农药残留检出结果

Table 3 Determination result of pesticide residues in Chinese chives

序号	农药	检出残留的 样品数	残留量/(mg/kg)	检出率/%	MRL/(mg/kg)	超标样品数	不合格率/%
1	噻虫胺	171	n.d~2.95	41.20	-	-	-
2	腐霉利	147	n.d~12.0	35.42	0.2	125	30.12
3	敌敌畏	29	n.d~6.82	6.99	0.2	16	3.86
4	辛硫磷	25	n.d~0.062	6.02	0.05	3	0.72
5	毒死蜱	23	n.d~1.52	5.54	0.1	8	1.93
6	多菌灵	11	n.d~0.14	2.65	2	0	0.00
7	氟啶脲	11	n.d~0.10	2.65	1	0	0.00
8	吡虫啉	10	n.d~0.032	2.41	1	0	0.00
9	吡唑醚菌酯	9	n.d~0.20	2.17	0.7	0	0.00
10	克百威	8	n.d~0.090	1.93	0.02	2	0.48
11	苯醚甲环唑	7	n.d~0.12	1.69	0.3	0	0.00
12	啉霉胺	7	n.d~0.40	1.69	-	-	-
13	霜霉威	6	n.d~0.079	1.45	30	0	0.00
14	噻虫嗪	5	n.d~0.92	1.20	-	-	-
15	啉虫咪	5	n.d~0.46	1.20	0.02	4	0.96
16	3-羟基克百威	4	n.d~0.44	0.96	0.02	3	0.72
17	治螟磷	4	n.d~0.014	0.96	0.01	2	0.48
18	啉螨灵	3	n.d~0.026	0.72	-	-	-
19	咪鲜胺	3	n.d~0.12	0.72	-	-	-
20	甲霜灵	3	n.d~0.018	0.72	-	-	-
21	百菌清	2	n.d~1.65	0.48	-	-	-
22	乙酰甲胺磷	2	n.d~0.024	0.24	1	0	0.00
23	甲胺磷	1	n.d~0.14	0.24	0.05	1	0.24
24	噻嗪酮	1	n.d~0.058	0.24	0.2	1	0.24
25	甲拌磷砒	1	n.d~0.27	0.24	0.01	0	0.00
26	甲拌磷亚砒	1	n.d~0.078	0.24	0.01	1	0.24
27	腈菌唑	1	n.d~0.24	0.24	0.06	1	0.24
28	精甲霜灵	1	n.d~0.018	0.24	-	-	-
29	戊唑醇	1	n.d~0.034	0.24	0.7	0	0.00
30	氟硅唑	1	n.d~0.022	0.24	-	-	-
31	三唑醇	1	n.d~0.020	0.24	-	-	-
32	乙霉威	1	n.d~0.39	0.24	-	-	-
33	灭幼脲	1	n.d~0.019	0.24	-	-	-
34	氯氟氰菊酯	1	n.d~0.32	0.24	0.5	0	0.00
35	敌百虫	1	n.d~0.010	0.24	0.2	0	0.00
36	灭蝇胺	1	n.d~0.053	0.24	-	-	-
37	烯酰吗啉	1	n.d~0.31	0.24	0.8	0	0.00
38	丙环唑	1	n.d~0.026	0.48	-	-	-
39~41	氟虫腈(氟虫腈砒、氟甲腈)	1	n.d~0.028	0.24	0.02	1	0.24

注：“n.d”表示未检出；“MRL”表示最大残留限量。

## 2.2 不同采样时间韭菜农药残留状况

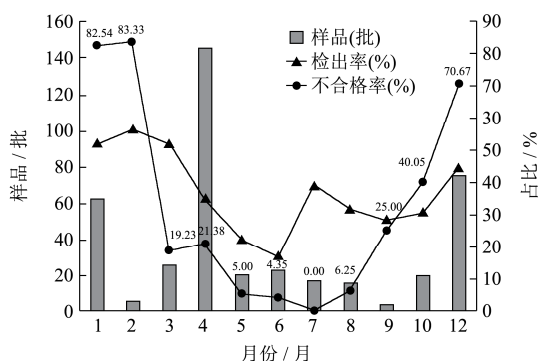


图1 不同采收时期农药残留状况

Fig.1 Pesticide residue status in different periods

由图1可以看出,韭菜的农药残留状况随季节和生产方式变换而有所波动,这与气候情况、病虫害发生类型以及种植户喷施农药的习惯有关。冬季采收韭

菜农残检出率和不合格率均处于较高水平,4月至8月期间韭菜合格率相对较高。

从表4统计结果可以看出,不同月份韭菜样品农残检出率均处于较高水平,尤其1~3月、12月检出率均在80.00%以上。1月、2月、12月不合格率分别高达82.54%、83.33%、70.67%,3个月超标参数多为腐霉利。当前,韭菜种植主要分为露地和大棚两种生产方式。“灰霉病”是韭菜种植过程中一种常见病害,尤其是大棚温室种植的冬春季韭菜。腐霉利作为防治灰霉病的登记用药被菜农普遍使用。大棚温室种植环境湿度大造成腐霉利自然降解能力下降,残留时间延长导致冬春季韭菜腐霉利检出和超标率较高。4月份样品中敌敌畏的检出和超标率较为突出,在当月不合格样品中占比51.61%。分析认为种植户使用了敌敌畏防治露地韭菜的主要虫害韭蛆、蓟马等,由于农药使用不当或未严格执行采收间隔期引发残留超标现象。

表4 不同采收时期农药残留结果统计

Table 4 Statistical results of pesticide residue in different periods

月份	样品批次	检出批次	检出率/%	不合格批次	不合格率/%	超标农药(批次)
1	63	58	92.06	52	82.54	腐霉利(52)、辛硫磷(3)
2	6	6	100.00	5	83.33	腐霉利(5)
3	26	24	92.31	5	19.23	腐霉利(3)、克百威(1)、甲拌磷亚砷(1)
4	145	91	62.76	31	21.38	腐霉利(7)、敌敌畏(16)、3-羟基克百威(3)、啶虫脒(3)、毒死蜱(7)、氟虫腈(氟虫腈砷、氟甲腈)(1)、甲拌磷亚砷(1)、甲霜灵(精甲霜灵)(1)、腈菌唑(1)、克百威(2)、治螟磷(2)
5	20	8	40.00	1	5.00	腐霉利(1)
6	23	7	30.43	1	4.35	克百威(1)
7	17	12	70.59	0	0.00	-
8	16	9	56.25	1	6.25	腐霉利(1)
9	4	2	50.00	1	25.00	甲胺磷(1)
10	20	11	55.00	8	40.00	腐霉利(8)
11	0	0	0.00	0	0.00	-
12	75	60	80.00	53	70.67	腐霉利(52)、啶虫脒(1)、毒死蜱(1)

## 2.3 膳食风险评估

食品中农药残留结果评价通常按照《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2019)<sup>[14]</sup>来判定样品是否合格,但此标准中涉及的农药残留限量并没有覆盖所有蔬菜品种,而且产生的风险不仅与蔬菜本身农残含量有关,还与人的身体情况和膳食习惯有关<sup>[19]</sup>。对标准中没有规定限量的农药,利用这个方法评判风险性有一定缺陷。因此,科学地评估蔬菜质量是否安全以人体对蔬菜的实际摄入量和ADI来评价更为合理。

所采韭菜样品中检出的农药距末次施药7d的最

终残留试验中值(STMRi)、NEDI及其对应的NEDI/ADI如表5所示。从41种农药的检出浓度平均值来看,各农药的NEDI均小于相应的ADI, NEDI/ADI<1;从NEDI/ADI值排序来看,检出的杀虫剂类农药敌敌畏、甲拌磷、氟虫腈比值最大,风险较高需引起重视;腐霉利虽然检出频次和超标率均较高但其NEDI/ADI远小于1。从此次检测统计结果整体来看唐山地区韭菜中农药残留风险可以接受。张旭晟等<sup>[11]</sup>对2016~2018年间上海市市售韭菜中腐霉利的残留情况及居民膳食暴露风险进行评估,得出韭菜中腐霉利的膳食暴露风险较低,建议合理调整韭菜中腐霉

利的限量标准。周勇等<sup>[20]</sup>研究得出按推荐的施药时期、剂量和方法进行施药以及安全间隔期进行采收,

韭菜中腐霉利存在超标风险, 但通过韭菜摄入的腐霉利不会对一般人群的健康造成不可接受的风险。

表5 样品中农药残留的估算每日摄入量(NEDI)和风险暴露值(NEDI/ADI)

**Table 5 Estimated daily intake (NEDI) and risk exposure (NEDI/ADI) for pesticide residues in samples**

序号	农药	ADI/(mg/kg bw)	STMRI/(mg/kg)	NEDI/( mg/kgbw/d)	NEDI/ADI
1	噻虫胺	0.1	0.6310	0.00046	0.00461
2	腐霉利	0.1	6.6500	0.00486	0.04856
3	敌敌畏	0.004	0.8790	0.00064	0.16045
4	辛硫磷	0.004	0.0293	0.00002	0.00535
5	毒死蜱	0.01	0.4085	0.00030	0.02983
6	多菌灵	0.03	0.0696	0.00005	0.00169
7	氟啶脲	0.005	0.0730	0.00005	0.01066
8	吡虫啉	0.06	0.0197	0.00001	0.00024
9	吡唑醚菌酯	0.03	0.2842	0.00021	0.00692
10	克百威	0.001	0.0174	0.00001	0.01270
11	苯醚甲环唑	0.01	0.0560	0.00004	0.00409
12	啉霉胺	0.2	0.2848	0.00021	0.00104
13	霜霉威	0.4	0.0683	0.00005	0.00012
14	噻虫嗪	0.08	0.0300	0.00002	0.00027
15	啉虫咪	0.07	0.1967	0.00014	0.00205
16	3-羟基克百威	0.001	0.1105	0.00008	0.08068
17	治螟磷	0.001	0.0110	0.00001	0.00803
18	吡蚜灵	0.01	0.0192	0.00001	0.00140
19	咪鲜胺	0.01	0.0755	0.00006	0.00551
20	甲霜灵	0.08	0.0140	0.00001	0.00013
21	百菌清	0.02	0.8585	0.00063	0.03134
22	乙酰甲胺磷	0.03	0.0210	0.00002	0.00051
23	甲胺磷	0.004	0.1390	0.00010	0.02537
24	噻嗪酮	0.002	0.0580	0.00004	0.02117
25	甲拌磷砒	0.0007	0.2700	0.00020	0.28163
26	甲拌磷亚砒	0.0007	0.0780	0.00006	0.08136
27	腈菌唑	0.03	0.2420	0.00018	0.00589
28	精甲霜灵	0.08	0.0180	0.00001	0.00016
29	戊唑醇	0.03	0.0340	0.00002	0.00083
30	氟硅唑	0.007	0.0220	0.00002	0.00229
31	三唑醇	0.03	0.0200	0.00001	0.00049
32	乙霉威	0.004	0.3860	0.00028	0.07046
33	灭幼脲	1.25	0.0190	0.00001	0.00001
34	氯氟氰菊酯	0.02	0.3210	0.00023	0.01172
35	敌百虫	0.002	0.0100	0.00001	0.00365
36	灭蝇胺	0.06	0.0530	0.00004	0.00064
37	烯酰吗啉	0.2	0.3070	0.00022	0.00112
38	丙环唑	0.07	0.0260	0.00002	0.00027
39-41	氟虫腈(氟虫腈砒、氟甲腈)	0.0002	0.0280	0.00002	0.10222

注: ADI为每日允许摄入量, ADI值基于《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2019)<sup>[12]</sup>; NEDI值由本试验计算得出。

### 3 结论

3.1 本研究通过对唐山地区 415 批韭菜样品中 68 种农药残留进行检测结果表明, 样本不合格率为 38.07%, 农药检出率为 69.40%。共计检出 42 种农药残留, 残留农药种类复杂且多个样本存在多残留检出现象; 噻虫胺检出率最高, 建议进一步收集相关数据并开展风险评估制定出此农药在韭菜或鳞茎类蔬菜中的限量标准; 有 10.84% 的样本检出 7 种在蔬菜生产中禁限用农药。有 12 种农药的残留量超过了标准规定的最大残留限量 (MRL), 腐霉利不合格率最高。

3.2 本研究对采集的韭菜样品经膳食暴露风险评估, NEDI/ADI 值均远小于 1, 风险较低, 但检测结果显示部分样本存在联合用药情况, 多种农药合用毒性具有相加作用。一些国内外学者和机构已对农药多残留和累积膳食风险的问题开展研究<sup>[21,22]</sup>, 但是实际产生的风险不仅与被检样品本身农残含量的多少有关, 还与人们的身体情况和膳食习惯有关, 由于监测数据和膳食数据的限制, 本次研究未评估农药多残留的累积风险, 待基础数据完善后进一步评估。

### 参考文献

- [1] 冯岩,杨静美,陈睿,等.韭菜有机溶剂提取液的气相色谱-质谱分析及其对香蕉枯萎病菌的抑制作用研究[J].分析测试学报,2011,30(1):103-107  
FENG Yan, YANG Jingmei, CHEN Rui, et al. GC-MS analysis of solvent extracts from Chinese chive and their inhibitory action on banana vascular wilt [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(1): 103-107
- [2] Renato Zanella, Caroline do Amaral Friggi, Manoel Leonardo Martins, et al. An Overview about Recent Advances in Sample Preparation Techniques for Pesticide Residues Analysis in Cereals and Feedstuffs [M]. In tech Open Access Publisher, 2012
- [3] 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].生态毒理学学报,2020,15(5):333-344  
MA Xinyao, WANG Jing, ZHU Jiusheng. Detecting cucumber pesticide residues and assessing its dietary intake risk in Shanxi province [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(5): 333-344
- [4] You X W, Jiang H T, Zhao M, et al. Biochar reduced Chinese chive (*Allium tuberosum*) uptake and dissipation of thiamethoxam in an agricultural soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 121749
- [5] Misawa T, Kuninaga S. First report of white leaf rot on Chinese chives caused by *Rhizoctonia solani* AG-2-1 [J]. Journal of General Plant Pathology, 2013, 79(4): 280-283
- [6] 谢朝红.“毒韭菜”再曝农产品安全漏洞[N].中国食品报, 2010-04-15(6)  
XIE Zhaohong. "Poisonous chives" exposes safety loopholes of agricultural products [N]. China Food News, 2010-04-15 (6)
- [7] 温雅君,肖志勇,马啸,等.韭菜中农药残留状况调查与分析[J].食品安全质量检测学报,2020,11(13):4231-4235  
WEN Yajun, XIAO Zhiyong, MA Xiao, et al. Investigation and analysis of pesticide residues in leek [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(13): 4231-4235
- [8] 王文娇,张涛,陈健美,等.韭菜农药残留现状及防控技术[J].山东农业科学,2011,10:82-84  
WANG Wenjiao, ZHANG Tao, CHEN Jianmei, et al. Present situation and control technology of pesticide residue in Chinese chives [J]. Shandong Agricultural Science, 2011, 10: 82-84
- [9] Bolor V K, Boadi N O, Borquaye L S, et al. Human risk assessment of organochlorine pesticide residues in vegetables from Kumasi, Ghana [J]. Journal of Chemistry, 2018: 1-11
- [10] 刘淑梅,秦淑国,武可,等.宿州市市售韭菜和芹菜中农药残留及暴露风险[J].食品安全导刊,2020,8:129-131,134  
LIU Shumei, QIN Shuguo, WU Ke, et al. Pesticide residues and exposure risk in chives and celery sold in Suzhou city [J]. China Food Safety Magazine, 2020, 8: 129-131, 134
- [11] 张旭晟,高阳光,彭少杰.韭菜中农药腐霉利残留的膳食暴露风险评估[J].食品安全质量检测学报,2019,10(10):3114-3119  
ZHANG Xusheng, GAO Yangguang, PENG Shaojie. Dietary exposure assessment of procymidone residue in Chinese leek [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(10): 3114-3119
- [12] 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, Pesticide Multiresidue Screen Methods for Determination of Organophosphorus Pesticides, Organochlorine Pesticides, Pyrethroid Pesticides and Carbamate Pesticides in Vegetables and Fruits [S]
- [13] GB/T 20769-2008,水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S]  
GB/T 20769-2008, Determination of 450 Pesticides and Related Chemical Residues in Fruits and Vegetables-LC-MS-MS Method [S]
- [14] 中华人民共和国农业农村部. GB 2763-2019,食品安全国



- 家标准 食品中农药最大残留限量[S]  
Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. GB 2763-2019, National Food Safety Standard: Maximum Residue Limits for Pesticides in Food [S]
- [15] 中华人民共和国农业农村部农药检定所[DB/OL]. 中国农药信息网[2020-04-07]. <http://www.chinapesticide.org.cn/> Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China [DB/OL]. China Pesticide Information Network [2020-04-07]. <http://www.chinapesticide.org.cn/>
- [16] 中国农业科学院农产品质量标准与检测技术研究所. 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  
Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agroproducts, Chinese Academy of Agricultural Sciences. Risk Assessment for Quality and Safety of Agro-foods: Principles, Methodologies and Applications [M]. Beijing: Standards Press of China, 2007
- [17] 孙明娜,董旭,王梅,等. 呋虫胺在水稻中的残留消解及膳食风险评估[J]. 农药学学报,2016,8(1):86-92  
SUN Mingna, DONG Xu, WANG Mei, et al. Dissipation, residues and dietary risk assessment of dinotefuran in rice [J]. Chin J Pestic Sci, 2016, 18(1): 86-92
- [18] 吕冰峰,刘敏,邢书霞. 2018 年蔬菜国家食品安全监督抽检结果分析[J]. 食品安全质量检测学报,2019,10(17):5715-5721  
LYU Bingfeng, LIU Min, XING Shuxia. Analysis of the national food safety supervision and sampling inspection result on vegetables in 2018 [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(17): 5715-5721
- [19] 齐艳丽,李晋栋,高婧,等. 戊唑醇及吡唑醚菌酯在玉米上的残留行为及风险评估[J]. 农药学学报,2020,22(1):115-121  
QI Yanli, LI Jindong, GAO Jing, et al. Residue behavior and dietary risk assessment of tebuconazole and pyraclostrobin in corn [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2020, 22(1): 115-121
- [20] 周勇,朴秀英,廖先骏,等. 腐霉利在韭菜中的残留风险验证及长期膳食风险评估[J]. 农药学学报,2021,23(2):373-379  
ZHOU Yong, PIAO Xiuying, LIAO Xianjun, et al. Residual risk verification and chronic dietary risk assessment of procymidone in Chinese chives [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2021, 23(2): 373-379
- [21] Zhang Q, Lu Z, Chang C H, et al. Dietary risk of neonicotinoid insecticides through fruit and vegetable consumption in school-age children [J]. Environ Int, 2019, 126: 672-681
- [22] Sieke C. Probabilistic cumulative dietary risk assessment of pesticide residues in foods for the German population based on food monitoring data from 2009 to 2014 [J]. Food Chem Toxicol, 2018, 121: 396-403

---

(上接第 187 页)

- [28] Reddy G B, Sen A R, Nair P N, et al. Effects of grape seed extract on the oxidative and microbial stability of restructured mutton slices [J]. Meat Science, 2013, 95(2): 288-294
- [29] Qin Y Y, Yang J Y, Lu H B, et al. Effect of chitosan film incorporated with tea polyphenol on quality and shelf life of pork meat patties [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 61(Complete): 312-316
- [30] Bao Y, Puolanne E, Ertbjerg P. Effect of oxygen concentration in modified atmosphere packaging on color and texture of beef patties cooked to different temperatures [J]. Meat Science, 2016, 121(Nov.): 189-195
- [31] Yang X Y, Zhu L X, Zhang Y M, et al. Microbial community dynamics analysis by high-throughput sequencing in chilled beef longissimus steaks packaged under modified atmospheres [J]. Meat Science, 2018, 141(Jul.): 94-102
- [32] Yang X Y, Wang J, Holman B W, et al. Investigation of the physicochemical, bacteriological, and sensory quality of beef steaks held under modified atmosphere packaging and representative of different ultimate pH values [J]. Meat Science, 2020, 174: 108416
- [33] Bora A F M, Ma S, Li X, et al. Application of microencapsulation for the safe delivery of green tea polyphenols in food systems: review and recent advances [J]. Food Research International, 2018, 105: 241-249
- [34] Cosansu S, Juneja V K. Growth of *Clostridium perfringens* in sous vide cooked ground beef with added grape seed extract [J]. Meat Science, 2018, 143: 252-256