

浙江省韭菜中常用杀菌剂多残留分析及膳食暴露风险评估

潘丽英^{1,2}, 虞益江³, 杨桂玲¹, 杜雨婷¹, 李金玲^{1,2}, 王强¹, 潘道东², 王豆^{1*}, 褚田芬^{1*}

(1. 浙江省农业科学院农产品质量安全与营养研究所, 浙江杭州 310021) (2. 宁波大学食品与药学院, 浙江宁波 315211) (3. 杭州市农业农村事物保障中心, 浙江杭州 310021)

摘要: 评估浙江省内生产基地与市场环节韭菜的杀菌剂残留水平及对人体的膳食暴露风险。采集时间主要集中在2020年12月至2021年1月, 2021年8月至2021年11月, 连续两年对浙江省内采集的213个韭菜样品中39种杀菌剂进行残留检测分析, 并对检出杀菌剂进行急性和慢性膳食暴露风险评估。残留杀菌剂共19种, 总检出率为48.83% (104/213), 其中腐霉利 (15.02%)、多菌灵 (13.15%)、啶酰菌胺 (13.15%)、烯酰吗啉 (11.74%)、吡唑醚菌酯 (11.27%)、百菌清 (10.80%) 检出率较高; 检出2种及2种以上杀菌剂残留的样品占总样品量的25.82% (55/213)。1个样品中的啶酰菌胺残留量超过了农业农村部规定的鳞茎类蔬菜最大残留限量 (3 mg/kg), 超标率为0.47%, 样品合格率达99.53%。该实验韭菜中腐霉利按现有标准 GB 2763.1-2022 (5 mg/kg) 判定, 则无样品超标, 但依据原有标准 GB 2763-2021 (0.20 mg/kg), 腐霉利超标率达7.04% (15/213)。急性和慢性风险范围分别为0.004%~5.546%和0.000%~9.654%, 均小于1, 摄入风险处在可接受水平。该结果说明浙江省内韭菜中农药多残留情况较突出, 应加强农药使用管理, 确保韭菜消费安全。

关键词: 韭菜; 杀菌剂; 残留; 膳食暴露; 风险评估

文章编号: 1673-9078(2024)07-286-295

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.7.1048

Multi-residue Analysis and Dietary Exposure Risk Assessment of Common Fungicides in Chinese Chives from Zhejiang Province

PAN Liying^{1,2}, YU Yijiang³, YANG Guiling¹, DU Yuting¹, LI Jinling^{1,2}, WANG Qiang¹,
PAN Daodong², WANG Dou^{1*}, CHU Tianfen^{1*}

(1. Institute of Agro-product Safety and Nutrition, Zhejiang Academy of Agricultural Science, Hangzhou 310021, China)

(2. College of Food and Pharmaceutical Sciences, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(3. Agricultural and Rural Affairs Security Center, Hangzhou Agricultural and Rural Government, Hangzhou 310021, China)

Abstract: To evaluate the residual level of fungicides and dietary exposure risk of Chinese chives in production bases

引文格式:

潘丽英, 虞益江, 杨桂玲, 等. 浙江省韭菜中常用杀菌剂多残留分析及膳食暴露风险评估[J]. 现代食品科技, 2024, 40(7): 286-295.

PAN Liying, YU Yijiang, YANG Guiling, et al. Multi-residue analysis and dietary exposure risk assessment of common fungicides in Chinese chives from Zhejiang province [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(7): 286-295.

收稿日期: 2023-09-04

基金项目: 浙江省韭菜质量安全风险评估 (ZJSP6520200020)

作者简介: 潘丽英 (1998-), 女, 硕士, 研究方向: 农产品质量安全风险评估, Email: 1025621394@qq.com

通讯作者: 王豆 (1990-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 农产品质量安全风险评估, E-mail: doudounankai@163.com; 共同通讯作者:

褚田芬 (1965-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品质量安全风险评估, E-mail: zaaszlyys@126.com

and segments like markets in Zhejiang Province. The collection period was mainly from December 2020 to January 2021, and from August 2021 to November 2021. Thirty-nine fungicides in 213 Chinese chives samples collected in Zhejiang Province over the two consecutive years were detected and analyzed, and the risk of acute and chronic dietary exposure to the detected fungicides was assessed. There were 19 fungicides were detected, and the total detection rate was 48.83% (104 out of 213), among which the detection rates of procymidone (15.02%), carbendazim (13.15%), boscalid (13.15%), dimethomorph (11.74%), pyraclostrobin (11.27%) and chlorothalonil (10.80%) were relatively high. The samples with two or more pesticide residues accounted for 25.82% of the total samples (55 out of 213). The residue of pyrimethanil in one sample exceeded the maximum residue limit for bulb vegetables (3 mg/kg) set by the Ministry of Agriculture and Rural Affairs, with the over-limit rate being 0.47%, and the sample qualified rate reaching 99.53%. According to the current standard for procymidone GB 2763.1-2022 (5 mg/kg), none of the samples had the residue exceeding the standard. According to the original standard GB 2763-2021 (0.20 mg/kg), and the over-limit rate was 7.04% (15 out of 213). The acute and chronic risk ranges were 0.004%~5.546% and 0.000%~9.654%, respectively, both of which were lower than 1, thus the intake risk was at an acceptable level. The situation of pesticide residues in Chinese chives from Zhejiang Province was relatively serious, thus the management of the use of pesticides should be strengthened to ensure the safety of Chinese chives consumption.

Key words: Chinese chives; fungicides; residue; dietary exposure; risk assessment

韭菜 (*Allium tuberosum* Rottl. ex Spr.) 隶属于百合科葱属类, 与洋葱和大蒜属于同一属, 是一种多年生草本植物。据联合国粮农组织统计, 2020年中国韭菜年产量达到16万t, 居世界第三位^[1]。韭菜在中国的日常饮食中非常常见, 通常被制成传统菜肴, 包括面食、炒菜、汤等, 同时韭菜具备多种药用特性, 因此被称为食药同源的代表蔬菜之一^[2]。但由于韭菜连茬栽培的传统种植方式导致病虫害频繁发生, 生产者对农药使用量增加, 引发韭菜安全隐患^[3]。近期国家农产品质量安全报告显示, 我国北方地区如山东等韭菜主产区样品检出禁止或限制使用的农药如克百威、甲拌磷和毒死蜱等^[4]。马新耀等^[5]对年山西省韭菜农药残留进行检测分析, 不合格率达67.80%, 检出率97.50%, 检出2种及以上农药的样品数占比达57.00%, 混合用药现象普遍。根据刘霞丽等^[6]研究文献报道, 河南省市售韭菜样品中16种农药共检出14种, 整体检出率为93.81%, 多种农药残留检出率达56.42%, 检出率高的农药主要是杀菌剂, 其中多菌灵为检出率最高(84.07%)的农药, 超标率达2.21%, 其次腐霉利的检出率为32.74%, 超标率12.83%。2021年5月31日, 农业农村部等7部委联合启动食用农产品“治违禁控药促提升”三年行动(简称食用农产品“三年行动”), 将韭菜列入15个重点治理品种之一, 力争解决禁用药物违法使用、常规农兽药残留超标等问题^[7]。

目前关于韭菜农药残留情况及膳食暴露风险评估等研究多集中在韭菜生产大省的北方地区, 比如河北^[3]、山西^[5]、河南^[6]等北方省份, 但对于南方地区不同采样环节(生产基地和市场环节)的韭菜农药多残留监测及膳食暴露评估的研究文献报道较少。

基于我国各地^[8]韭菜中腐霉利超标事件频发, 社会各界建议对我国韭菜中腐霉利的最大残留限量标准进行重新评估和调整。腐霉利是一种新型低毒性杀菌剂, 能防治蔬菜水果的灰霉病、菌核病等病害, 其防治病害效果较好, 在韭菜实际生产中是应用最普遍的一种杀菌剂。根据新发布的GB 2763.1-2022《食品安全国家标准食品中2,4-滴丁酸钠盐等112种农药最大残留限量》^[9], 韭菜中腐霉利的最大残留限量从原有标准0.20 mg/kg调整为5 mg/kg, 这有助于改善长期存在的腐霉利在韭菜中残留超标的问题^[10]。目前, 尚未有研究对比国家限量标准调整后韭菜中腐霉利的超标变化情况。本实验通过从浙江省内不同地区的生产基地及市场环节(包括农贸、批发市场和超市)抽取213份韭菜样品, 检测分析含腐霉利在内的39种杀菌剂残留水平, 比较国家限量标准调整后韭菜中腐霉利的超标变化情况, 对检出杀菌剂开展不同人群膳食暴露风险评估。本研究分析韭菜质量安全问题的关键因素和潜在的风险, 为韭菜安全生产和农药的规范合理使用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

乙腈(色谱纯),上海麦克林生化科技有限公司;乙酸(色谱纯),上海麦克林生化科技有限公司;纯净水(分析纯),广州屈臣氏食品饮料有限公司;QuEChERS萃取盐包(1 g 氯化钠,1.50 g 醋酸钠,4 g 硫酸镁),上海麦克林生化科技有限公司;QuEChERS净化管(50 mg PAS (Primary Secondary Amine)、50 mg C18、150 mg MgSO₄),天津博纳艾杰尔科技有限公司;农药标准品司(1 000或100 μg/mL),江苏省常州市坛墨质检科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

MTW220 电子天平(精度 0.000 1 g),深圳市美孚电子有限公司;AK-040SD 超声波清洗机,深圳市钰洁清洗设备有限公司;SCI-VS 可调式混匀仪,美国赛洛捷克公司;L535R 冷冻离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;8050 型液质联用仪(LC-MS),日本岛津公司;7890B 型气质联用仪(GC-MS),美国安捷伦公司。

1.3 样品采集与制备

韭菜样本采集按 NY/T789-2004《农药残留分析样本的采样方法》^[11]规定执行。2020 年至 2021 年连续两年在韭菜生产和上市旺季,在浙江省 10 个地市(除舟山市外)生产基地、市场等环节抽取韭菜样品,共采集 213 批次韭菜样品,每个样本质量约 3 kg。将待测的韭菜采用四分法取样,切碎混匀后进行完全匀浆,放入待测容器中(需备份 2 份),于 -18 °C 条件下保存,备用。

1.4 检测项目和方法

参照方法主要为 GB 23200.113-2018《食品安全国家标准植物源性食品中 208 种农药及其代谢残留量的测定气相色谱-质谱联用法》^[12],GB 23200.121-2021《食品安全国家标准植物源性食品中 331 种农药及其代谢残留量的测定液相色谱-质谱联用法》^[13]及相关文献^[14,15],利用气相色谱质谱联用仪和液相色谱质谱联用仪对 39 种杀菌剂残留进行检测,质谱信息如表 1 所示。样品测定过程质量控制方法: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

控样品设置 3 个平行,以便更有效地验证检测方法是否正确可靠。实验结果显示平均加标回收率为 74.02%~84.98%,相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD)为 5.62%~12.34%,确保了结果准确性,满足农药残留检测要求。为客观科学地评估膳食结果,当样品中的检测值低于方法检出限 0.01 mg/kg (Limit of Detection, LOD)时,采用 1/2LOD 代替^[16]。

1.5 判定依据

根据检测结果判断韭菜中农药残留的检出农药种类及残留量,参照 GB 2763-2021《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》^[17]、GB 2763.1-2022《食品安全国家标准食品中 2,4-滴丁酸钠盐等 112 种农药最大残留限量》^[9]、农业农村部《国家农产品质量安全监督抽查实施细则(2022)》^[18]和欧盟、日本等国外的限量标准^[19,20],汇总了韭菜和鳞茎类蔬菜的最大残留限量(Maximum Residue Limit, MRL),信息如表 1 所示。通过分析比较检测结果和相应限量标准,如检测结果大于相应 MRL,则为超标样品,反之为合格样品。咯菌腈、克菌丹和菌核净 3 种杀菌剂在韭菜中有检出,但国内外未制定韭菜产品或鳞茎类产品最大残留限量值,其结果无法判定。

1.6 人群膳食暴露风险评估

1.6.1 评估数据

韭菜的消费量参照 Food Safety Collaborative Platform 提供的中国居民营养与健康状况调查数据^[21,22],具体结果见表 2。检出农药的慢性和急性参考剂量参照 GB 2763-2021《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》^[13]、WHO/FAO 农药残留联合专家委员会(Joint Meeting on Pesticide Residues, JMPR)评估报告^[23]。

1.6.2 膳食暴露风险评估

急性膳食暴露风险是基于三餐或 1 d 内的膳食暴露量,当其超过一定水平的农药残留量时可能导致的风险^[24]。慢性膳食暴露风险是指在整个生命周期内,人体摄入超过一定阈值的某种物质残留量,但并不会对人体健康产生显著影响的健康风险^[25]。本研究不考虑其他膳食摄入,仅估算韭菜中农药残留可能导致的人体急性和慢性膳食暴露风险。

表 1 39种杀菌剂质谱参数和最大残留限量

Table 1 Mass spectrum parameters and maximum residue limits for 39 fungicides

杀菌剂	保留时间/min	定量离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞电压 /V	定性离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞电压 /V	MRL /(mg/kg)	检测仪器
百菌清	10.10	263.90~168.00	24	263.90~228.80	18	10 [△]	GC-MS
克菌丹	12.20	263.00~107.00	10	263.00~148.00	10	5 [◇]	GC-MS
腐霉利	26.40	96.00~67.10	10	96.00~53.10	15	5 [#]	GC-MS
噁霜灵	30.50	163.00~132.10	5	163.00~117.10	25	/	GC-MS
代森锰锌(以二硫化碳表示)	2.15	241.00~193.00	10	241.00~134.00	10	0.50 [*]	LC-MS
代森锌(以二硫化碳表示)	2.35	103.00~44.10	15	103.00~86.00	15	0.50 [*]	LC-MS
霜霉威	3.20	189.00~102.00	24	189.00~74.00	34	2 [△]	LC-MS
多菌灵	4.10	192.00~160.00	25	192.00~132.00	41	2	LC-MS
噻菌灵	4.57	202.00~175.0	34	202.00~131.00	43	/	LC-MS
甲基硫菌灵	5.62	343.00~151.00	26	343.00~311.00	15	3 [◇]	LC-MS
抑霉唑	7.83	297.10~159.00	31	297.10~201.00	23	/	LC-MS
甲霜灵	8.27	280.20~220.00	18	280.20~192.30	24	2 [△]	LC-MS
嘧霉胺	9.83	200.00~183.00	33	200.00~168.00	40	3 [△]	LC-MS
乙霉威	10.30	268.00~226.00	14	268.00~180.00	25	/	LC-MS
嘧菌酯	10.60	404.10~372.00	20	404.10~344.10	34	1	LC-MS
咯菌腈	10.7	266.10~229.00	17	266.10~158.00	46	/	LC-MS
烯酰吗啉	10.8	388.10~301.00	29	388.10~165.00	43	10	LC-MS
啶酰菌胺	11.2	343.00~307.00	28	343.00~140.00	27	10	LC-MS
腈菌唑	12.10	289.00~70.00	35	289.00~125.00	46	0.06	LC-MS
三唑酮	12.20	294.00~197.00	21	294.00~225.00	17	/	LC-MS
三唑醇	12.70	292.10~70.00	40	296.10~227.00	11	/	LC-MS
四氟醚唑	13.90	372.00~159.00	40	372.00~70.00	50	/	LC-MS
氟环唑	14.20	330.00~121.00	55	330.00~101.00	70	/	LC-MS
异菌脲	14.60	330.10~245.00	20	330.10~288.00	18	25	LC-MS
腈苯唑	14.70	337.10~124.90	42	337.10~70.00	43	0.06 [◇]	LC-MS
氟硅唑	15.10	316.00~247.10	26	316.00~165.00	37	/	LC-MS
嘧菌环胺	15.30	226.10~93.00	50	226.10~108.1	35	/	LC-MS
戊菌唑	15.80	284.00~159.00	39	284.00~70.00	29	/	LC-MS
醚菌酯	15.90	314.10~267.00	9	314.10~222.00	20	0.20 [◇]	LC-MS
菌核净	16.30	243.00~187.00	20	243.0~215.00	15	/	LC-MS
戊唑醇	16.40	308.00~70.00	49	308.00~125.0	47	0.50 [◇]	LC-MS
丙环唑	16.90	342.10~159.00	43	344.10~161.00	43	0.50	LC-MS
己唑醇	17.10	314.10~70.10	45	314.10~159.00	40	0.01 [◇]	LC-MS
咪鲜胺	17.90	376.20~308.00	15	376.20~226.00	22	2 [△]	LC-MS
吡唑醚菌酯	18.20	388.10~194.00	18	388.10~163.0	36	1.50 [△]	LC-MS
烯唑醇	18.60	326.00~70.00	60	326.00~159.00	40	/	LC-MS
苯醚甲环唑	19.30	406.10~251.00	35	406.10~337.00	24	2 [△]	LC-MS
氟菌唑	20.20	346.00~278.00	14	346.00~73.00	21	/	LC-MS
肟菌酯	20.30	409.10~186.00	23	409.10~145.00	63	0.70	LC-MS

注: /: 根据判定依据暂未规定该农药 MRL; *: 参照 GB2763-2021 鳞茎类蔬菜 MRL; #: 参照 GB 2763.1-2022 MRL;

△: 参照农业农村部鳞茎类蔬菜 MRL; ◇: 参照欧盟、日本等国外韭菜或鳞茎类蔬菜的 MRL; 无特殊标记数值参照 GB2763-2021 韭菜 MRL。

表 2 不同人群的韭菜消费量

Table 2 Chinese chives consumption of different population

人群	每日消费量 / 体质量	每日大份消费量 / 体质量
全部人群	0.862 7	3.03
0~35 月	1.548 9	5.33
3~5 岁	1.588 4	6.19
6~14 岁	1.208	3.97
15~49 岁	0.793 8	2.57
50~74 岁	0.751 3	2.57
>75 岁	0.671 1	2.39

注: 单位为 g/(kg·d)。

按公式 (1)、(2)、(3) 和 (4) 计算农药在韭菜中的急性、慢性膳食暴露和急性风险 (Acute Risk, AR)、慢性风险 (Chronic Risk, CR)^[26-31]。

$$EXP_{Ac_Food} = \frac{HR_i \times LP_j}{bw_j} \quad (1)$$

式中:

EXP_{Ac_Food} ——对应人群一天时间内通过韭菜摄入农药的暴露量, mg/kg·d;

HR_i ——对应农药 (i) 的第 97.5 百分位数的残留值, mg/kg;

LP_j ——对应年龄 (j) 人群中该食物的每日大份消耗量, g/d;

bw_j ——对应年龄 (j) 人群的体质量, kg。

$$AR = \frac{EXP_{Ac_Food}}{ARfD} \quad (2)$$

式中:

AR——急性风险;

ARfD——急性参考剂量, mg/kg·d。

$$EXP_{Ch} = \frac{C_i \times F_j}{bw_j} \times \frac{ED_j}{Y} \quad (3)$$

式中:

EXP_{Ch} ——对应人群暴露时间内通过韭菜摄入农药的日平均暴露量, mg/kg·d;

C_i ——对应农药 (i) 的平均残留值, mg/kg;

F_j ——对应人群年龄 (j) 中该食物的每日消耗量, g/d;

ED_j ——暴露时间, 年;

Y——预期寿命, 本次评估统一按 80 岁寿命计算。

$$CR = \frac{EXP_{Ch}}{ADI} \quad (4)$$

式中:

CR——慢性风险;

ADI——每日允许摄入量, mg/kg·d。

一般来说, 当 EXP_{Ac_Food} 值小于 $ARfD$ 值, 即 $AR \leq 1$ 时, 认为该农药对一般人群的急性风险处于可接受水平; 反之, 当 $AR > 1$ 时, 表示该农药可能存在人体不可接受的急性风险^[32,33]。当 EXP_{Ch} 值小于 ADI 值, 慢性膳食摄入风险 $CR \leq 1$ 时, 认为该农药对一般人群的慢性健康影响处于可接受水平; 反之, 当 $CR > 1$ 时, 表示该农药可能存在人体不可接受的慢性风险^[34]。

1.7 数据处理

采用 Microsoft Excel 2021、SPSS 17.0 进行数据统计分析, GraphPadPrism 9.0 软件对数据进行图表绘制。

2 结果与讨论

2.1 韭菜中杀菌剂残留水平分析

在本研究的 213 个韭菜样品中, 共检出 19 种杀菌剂, 其中 104 个样品均有杀菌剂检出, 总体样品检出率为 48.83%。检出率较高的杀菌剂多为低毒性农药, 如腐霉利 (15.02%)、多菌灵 (13.15%)、啶酰菌胺 (13.15%)、烯酰吗啉 (11.74%)、吡唑醚菌酯 (11.27%)、百菌清 (10.80%) 等。温雅君等^[35]采集了来自北京市的 174 个韭菜样品, 检出率前 3 位的杀菌剂为腐霉利 (20.60%)、多菌灵 (11.20%)、啞霉胺 (7.47%), 与本研究腐霉利、多菌灵检出率较高的检出结果水平相一致。

在 104 个检出杀菌剂残留的韭菜样品中, 有 49 个样品检出 1 种杀菌剂, 占 47.12%, 有 19 个样品检出 2 (或 3) 种杀菌剂, 占 18.27%, 检出 4 种及以上农药残留的样品有 17 个, 占 16.35%, 即多农药残留样品 (检出 2 种及以上杀菌剂残留) 占总样品量的 25.82%。主要多残留组合有: 多菌灵 + 烯酰吗啉 (3 批次)、烯酰吗啉 + 啞霉胺 (2 批次)、啞霉胺 + 百菌清 + 啞菌环胺 (2 批次)、吡唑醚菌酯 + 克菌丹 + 啶酰菌胺 (2 批次)、多菌灵 + 百菌清 + 腐霉利 (2 批次)、腐霉利 + 吡唑醚菌酯 (2 批次) 等。目前, 在一些蔬菜、水果和茶叶的研究中也观察到了多残留现象, 比如 Lu 等^[36]研究中发现其有 40 个茶叶样本含有 10 种以上的农药, 甚至 3 个茶叶样本中含有超过 20 种农药; Chu 等^[37]研究的大葱样品中 (19.60%) 发现了 2 种及 2 种以上农药残留的组合, 且 1 个样品检出 14 种农药残留。根据文献研究表明长期接触多种农药可能对人体健康产生

影响, 导致疾病风险增加, 因此农产品中多农药残留问题引发的潜在健康风险不容忽视^[37,38]。

据中国农药信息网的数据统计, 共有 33 个农药被登记用于韭菜的防治^[39]。本研究检出的 19 种杀菌剂中, 咯菌腈、克菌丹和菌核净 3 种杀菌剂尚未在韭菜上制定最大残留限量。除腐霉利、啞霉胺及咯菌腈 3 种杀菌剂外, 其余 16 种杀菌剂尚未在韭菜上登记, 表明韭菜生产过程中的不合理用药情况仍普遍存在^[40]。

根据表 1 和表 3 结果显示, 39 种杀菌剂中仍有超过 50% (21 种) 的杀菌剂在我国尚未制定韭菜或鳞茎类蔬菜的限量标准, 因此无法有效监管这些杀菌剂在实际生产中的超标情况。规定限量的杀菌剂中, 共有 1 个样品涉及 1 种农药残留超标, 啞霉胺超标 1 批次, 超标率为 0.47%。若腐霉利按照原有标准 GB 2763-2021 规定的 MRL (0.20 mg/kg) 判定^[13], 总体合格率为 92.49%, 腐霉利超标 15 批次 (最多), 超标率为 7.04%, 且最大检出值为

3.54 mg/kg, 是 MRL 值的 18 倍。而依据 2023 年 5 月实施的 GB 2763.1-2022 《食品安全国家标准食品中 2,4-滴丁酸钠盐等 112 种农药最大残留限量》^[9]中韭菜腐霉利的残留限量标准 (5 mg/kg), 本研究所有韭菜批次中的腐霉利都没有超过限量标准, 总体合格率达 99.53%。通过汇总以往研究 (近 5 年) 的各地区韭菜中腐霉利的残留检出情况并结合本实验结果 (具体结果见表 4), 对比 2021 年启动的食用农产品“三年行动”针对“三棵菜” (豇豆、韭菜、芹菜) 整治前后韭菜中腐霉利的残留情况, 结果表明 2021 年及以后抽检的韭菜中腐霉利的检出率范围由 12.83%~30.81% 降为 2.97%~23.00%, 检出率均值降低了 19.27%, 最高检出值由 12.25 mg/kg 降为 4.10 mg/kg, 说明食用农产品“三年行动”的实施在一定程度上改善了韭菜中腐霉利残留问题。通过对比限量调整前后超标率的变化, 发现限量放宽的超标率降低 13.54% (均值), 少有超标的情况发生, 说明现有标准比原有标准更加适应农业实际生产需求。

表 3 韭菜中 19 种检出杀菌剂

Table 3 The detection of 19 fungicides in Chinese chives

农药	毒性	检出数	检出率/%	超标数	超标率/%
腐霉利	低毒	32	15.02	/	/
啞酰菌胺	低毒	28	13.15	/	/
多菌灵	低毒	28	13.15	/	/
烯酰吗啉	低毒	25	11.74	/	/
吡唑醚菌酯	低毒	24	11.27	/	/
百菌清	低毒	23	10.80	/	/
啞霉胺	低毒	18	8.45	1	0.47
甲基硫菌灵	低毒	15	7.04	/	/
啞菌环胺	低毒	8	3.76	/	/
霜霉威	低毒	8	3.76	/	/
克菌丹	低毒	8	3.76	/	/
菌核净	中毒	6	2.82	/	/
啞菌酯	低毒	5	2.35	/	/
代森锰锌	低毒	4	1.88	/	/
代森锌	高毒	3	1.41	/	/
咯菌腈	低毒	2	0.94	/	/
苯醚甲环唑	低毒	2	0.94	/	/
甲霜灵	低毒	1	0.47	/	/
丙环唑	低毒	1	0.47	/	/
生产基地	/	42	40.38	1	0.96
农贸、批发市场和超市	/	62	56.88	/	/

表 4 限量前后各地区韭菜中腐霉利的超标率变化情况

Table 4 The change of over-standard rate of procymidone in different areas before and after the limit

抽样年份	地区	检出范围/(mg/kg)	检出率/%	超标率(按 0.20 mg/kg 判定)/%	超标率(按 5 mg/kg 判定)/%	参考文献
2018	上海市	n.d~4.52	40.00	15.60	0	张旭晟等 ^[41]
2019	宿州市	n.d~11.70	32.30	21.74	/	刘淑梅等 ^[42]
2019	唐山市	n.d~14.70	30.81	30.81	8.14	黄晓春等 ^[43]
2020	唐山市	n.d~12.00	35.42	30.12	/	曹慧慧 ^[3]
2020	山西省	n.d~3.60	25.60	19.00	0	马新耀 ^[5]
2020	河南省	n.d~27.00	32.74	12.83	/	刘霞丽 ^[6]
2021	贵阳市	n.d~4.10	23.00	/	0	张放等 ^[44]
2021	湖南省	n.d~3.03	11.01	2.61	0	汪霞丽等 ^[45]
2021	平湖市	n.d~2.69	15.69	3.92	0	沈玮等 ^[46]
2021	聊城市	n.d~1.64	2.97	1.86	0	张春荣等 ^[8]
2021	浙江省	n.d~3.54	15.02	7.04	0	

注: n.d 表示未检出; / 表示无相关数据或无法计算。

2.2 不同采样环节韭菜农药残留状况

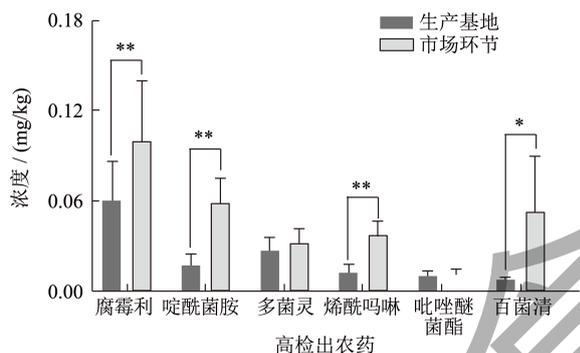


图 1 不同采样环节的 6 种杀菌剂残留对比情况

Fig.1 Comparison of six fungicides residues in different sampling process

注: **(*) 表示组间具有显著性差异, $P < 0.01$ ($P < 0.05$)。

根据检测结果得出,其中生产基地共 104 批次,42 个样品有杀菌剂检出,杀菌剂检出率为 40.38%,1 个样品超过了限量标准,样品合格率为 99.04%;市场环节(农贸、批发市场和超市)共 109 批次,62 个样品有杀菌剂检出,杀菌剂检出率为 56.88%,样品合格率为 100%。市场环节的农药检出率明显高于生产基地,与温雅君等^[35]研究的市场和生产基地的韭菜样品检出率结果相似,其中市场韭菜的农药残留检出率为 55.90%,基地韭菜的农药残留检出率为 30.20%。本研究通过对比不同环节韭菜样品中检出率 10% 以上的杀菌剂残留浓度水平(图 1),结果显示市场环节的 6 种杀菌剂(腐霉利、啶酰菌胺、多菌灵、烯酰吗啉、吡唑醚菌酯、百菌清)残留水平均高于生产基地。6 种杀菌剂中有 2 种杀菌剂(多菌灵、吡唑醚菌酯)在不同环节的残留水平

情况无显著差异;韭菜生产基地中其余 4 种杀菌剂(腐霉利、啶酰菌胺、烯酰吗啉、百菌清)残留显著高于市场环节。导致市场环节的韭菜杀菌剂检出浓度和检出率均较高于生产基地,这可能是由于市场环节的韭菜在运输、贮藏等环节使用了杀菌剂进行防腐保鲜^[47-51]。根据丁晓君等^[49]和李灿婴等^[50]研究发现喷洒多菌灵、抑霉唑或熏蒸仲丁胺等杀菌剂可以抑制贮藏期间引起蒜薹腐烂的侵染性病菌;缪国鹏等^[51]研究发现戊唑醇、百菌清等杀菌剂可以有效控制卷心菜采后的灰霉病。综合上述文献研究,说明部分叶菜类蔬菜在市场环节使用杀菌剂进行防腐保鲜,不排除韭菜也可能存在此类情况。

2.3 急性和慢性膳食暴露风险评估

9 种杀菌剂(啶酰菌胺、嘧霉胺、嘧菌环胺、菌核净、嘧菌酯、代森锰锌、代森锌、咯菌腈、甲霜灵)由于缺失 ARfD 值无法进行急性风险估算。10 种杀菌剂(腐霉利、烯酰吗啉、多菌灵、吡唑醚菌酯、百菌清、甲基硫菌灵、霜霉威、克菌丹、苯醚甲环唑、丙环唑)的急性膳食暴露风险范围为 0.004%~5.546%,风险水平较低。其中急性风险最高的是腐霉利,不同人群通过韭菜急性摄入腐霉利的风险比值为 2.141%~5.546%,远低于 100%;其次为多菌灵,急性风险为 0.874%~2.263%,其他杀菌剂的急性摄入风险均低于 0.213%,具体见表 5。李晓慧等^[47]分析了山东地区 392 份黄瓜样品中 27 种农药的急性膳食暴露风险发现,腐霉利(52.66%)远高于吡唑醚菌酯、苯醚甲环唑、甲霜灵等其他农药。祁洁等^[52]对台州市市售草莓中 39 种农药进行了检测分析,评估残留农药的急性膳食风险,发现其中腐霉

利的急性摄入风险最大,为8.77%,高于其他残留农药。多项研究和本实验结果均表明,人群通过果蔬摄入腐霉利的急性膳食风险相对于其他农药较高。

本研究未考虑其他可能含有19种杀菌剂的蔬菜,仅采用韭菜消费量数据来评估慢性暴露风险,因此可能会导致对实际暴露水平的低估,具体结果见表5。19种检出杀菌剂的慢性风险范围为0.001%~9.654%,风险水平较低。其中慢性风险最高的是菌核净,不同人群通过韭菜慢性摄入菌核净的风险比值为4.924%~9.654%,远低于100%。其次为代森锰锌,慢性风险为0.137%~0.324%,百菌清(0.080%~0.189%),其他杀菌剂的慢性摄入风险均低于0.124%。

通过对不同年龄组急性和慢性膳食摄入风险进行对比,结果显示3~5岁儿童的急性和慢性暴露风险最高,其他年龄组随着年龄增高,风险水平随之降低。李运朝等^[53]对不同人群通过食用蔬菜摄入8种杀菌剂的膳食暴露风险进行评估,结果显示2~10岁的人群风险最高,其次是11~17岁,风险较低的两类人群分别是18~59岁和≥60岁。结合本实验结果和其他文献报道表明不同年龄组人群对同一种杀菌剂的膳食摄入风险随着年龄的增加呈下降趋势。对浙江省韭菜中杀菌剂的急性和慢性膳食摄入风险进行综合分析,结果显示其风险远低于100%,是可以接受的水平,且处在可控范围内,并未对人体健康产生可观察到的影响。

表5 膳食暴露风险评估结果

Table 5 The result of dietary exposure risk assessment

农药	mg/kg		急性风险/%						
	HR _i	ARFD	全部人群	0~35月	3~5岁	6~14岁	15~49岁	50~74岁	>75岁
腐霉利	0.896	0.100	2.715	4.776	5.546	3.557	2.303	2.303	2.141
烯酰吗啉	0.206	0.600	0.104	0.183	0.213	0.136	0.088	0.088	0.082
多菌灵	0.366	0.100	1.108	1.949	2.263	1.451	0.940	0.940	0.874
吡唑醚菌酯	0.059	0.700	0.026	0.045	0.052	0.033	0.022	0.022	0.020
百菌清	0.122	0.600	0.062	0.109	0.126	0.081	0.052	0.052	0.049
甲基硫菌灵	0.015	0.200	0.023	0.041	0.048	0.031	0.020	0.020	0.018
霜霉威	0.045	2.000	0.007	0.012	0.014	0.009	0.006	0.006	0.005
克菌丹	0.006	0.300	0.006	0.010	0.012	0.008	0.005	0.005	0.005
苯醚甲环唑	0.005	0.300	0.005	0.009	0.010	0.007	0.004	0.004	0.004
丙环唑	0.005	0.300	0.005	0.009	0.010	0.007	0.004	0.004	0.004

农药	mg/kg		慢性风险/%						
	C _i	ADI	全部人群	0~35月	3~5岁	6~14岁	15~49岁	50~74岁	>75岁
腐霉利	0.070	0.100	0.060	0.108	0.111	0.084	0.055	0.052	0.047
烯酰吗啉	0.020	0.200	0.009	0.016	0.016	0.012	0.008	0.008	0.007
多菌灵	0.024	0.030	0.069	0.124	0.127	0.097	0.063	0.060	0.054
啶酰菌胺	0.031	0.040	0.066	0.119	0.122	0.093	0.061	0.058	0.051
吡唑醚菌酯	0.009	0.030	0.026	0.047	0.048	0.037	0.024	0.023	0.020
百菌清	0.024	0.020	0.103	0.185	0.189	0.144	0.095	0.090	0.080
啉霉胺	0.027	0.200	0.012	0.021	0.021	0.016	0.011	0.010	0.009
甲基硫菌灵	0.006	0.090	0.005	0.010	0.010	0.008	0.005	0.005	0.004
菌核净	0.095	0.001	6.329	9.364	9.654	8.863	5.824	5.512	4.924
霜霉威	0.007	0.400	0.002	0.003	0.003	0.002	0.001	0.00	0.001
克菌丹	0.005	0.100	0.004	0.008	0.008	0.006	0.004	0.004	0.003
啉菌环胺	0.007	0.030	0.019	0.035	0.035	0.027	0.018	0.017	0.01
代森锰锌	0.061	0.030	0.176	0.316	0.324	0.246	0.162	0.153	0.137
代森锌	0.008	0.030	0.023	0.041	0.042	0.032	0.021	0.020	0.010
啉菌酯	0.007	0.200	0.003	0.006	0.006	0.005	0.003	0.003	0.000
苯醚甲环唑	0.005	0.010	0.046	0.082	0.084	0.064	0.042	0.040	0.035
咯菌腈	0.023	0.40	0.005	0.009	0.009	0.007	0.005	0.004	0.000
甲霜灵	0.005	0.080	0.006	0.010	0.011	0.008	0.005	0.005	0.000
丙环唑	0.005	0.070	0.006	0.011	0.011	0.009	0.006	0.005	0.000

3 结论

通过对浙江省内 213 批韭菜样品中 39 种杀菌剂残留进行检测, 结果表明样品超标率为 0.47%, 杀菌剂检出率为 48.83%。根据 GB2763-2021、GB 2763.1-2022 和农业农村部的韭菜或鳞茎类蔬菜 MRL 判定, 1 个韭菜样品中的嘧霉胺残留量超过了农业农村部规定的鳞茎类蔬菜最大残留限量 (3 mg/kg), 韭菜样品农药残留合格率达 99.53%。39 种杀菌剂中检出 19 种杀菌剂残留, 腐霉利检出率最高, 其次是多菌灵、啶酰菌胺。腐霉利限量由 0.20 mg/kg 调整到 5 mg/kg, 腐霉利在韭菜中残留超标率明显下降。55 个韭菜样品中含 2 种和 3 种杀菌剂的比例均为 34.55%, 4 个韭菜样品中检测到多达 6~9 种不同的杀菌剂。检出的 19 种杀菌剂中, 仅 3 种杀菌剂 (腐霉利、嘧霉胺、咯菌腈) 在韭菜上登记, 表明韭菜生产过程中可能存在不合理使用农药的情况, 应加强韭菜农药使用管理, 确保韭菜质量安全。通过对比不同环节 (生产基地、市场环节) 韭菜样品中的检出率, 市场环节 (56.88%) 韭菜中 19 种杀菌剂残留的检出率明显高于生产基地 (40.38%)。膳食暴露风险评估结果表明, 19 种检出杀菌剂的慢性膳食风险范围为 0.001%~9.654%, 10 种检出杀菌剂的急性膳食风险范围为 0.004%~5.546%, 均远低于 100%。结合各项结果分析表明, 浙江省内韭菜的农药残留情况总体较好, 不同人群对韭菜的膳食摄入风险都很低, 对人体尚未构成危害。本研究仅针对了单一农药残留进行评估, 未对多种膳食中多种农药残留开展累积性全膳食暴露风险评估, 评估结果会导致实际暴露水平的低估, 多种农药残留联合暴露可能会增大消费者膳食暴露风险, 建议后续基于毒理学数据开展农药分组研究, 并对多农药残留进行累积性膳食暴露评估。

参考文献

[1] FAO. Food and agriculture data (2020)[DB/OL]. [2023-08-31]. <https://www.fao.org/faostat/en/#data>

[2] HUAN J W, YING T, HAO T, et al. Research and application of leek roots in medicinal field [J]. Chinese Herbal Medicines, 2023, 15(3): 391-397.

[3] 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.

[4] 韭菜质量安全状况分析报告[J]. 农产品市场, 2020, 20: 36-39.

[5] 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.

[6] 刘霞丽, 姚晓洁, 宁亚萍, 等. 河南省韭菜中农药残留情况分析 & 膳食暴露评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2023, 35(2): 230-236.

[7] 中华人民共和国农业农村部. 农业农村部等七部门部署启动食用农产品“治违禁控药残促提升”三年行动[EB/OL]. [2021-06-12]. http://www.gov.cn/xinwen/2021-06/12/content_5617356.htm [2023-08-31].

[8] 张春荣, 赵月, 李倩, 等. 山东省聊城市市售韭菜、芹菜、洋葱中农药残留分析及暴露风险评估[J]. 预防医学论坛, 2023, 29(1): 28-33.

[9] GB 2763.1-2022, 食品安全国家标准食品中 2,4-滴丁酸钠盐等 112 种农药最大残留限量[DB/OL]. (2022-11-11) [2023-08-31]. <https://www.sdtdata.com/fx/fmoa/tsLibCard/194155.html>

[10] 潘丽英, 王强, 杨桂玲, 等. 5 种杀菌剂在大棚和露地韭菜上的残留消解动态及膳食风险评估[J]. 农药, 2023, 62(9): 651-656.

[11] NY/T 789-2004, 农药残留分析样品的采样方法[S].

[12] GB 23200.113-2018, 食品安全国家标准植物源性食品中 208 种农药及其代谢残留量的测定气相色谱-质谱联用法[S].

[13] GB 23200.121-2021, 食品安全国家标准植物源性食品中 331 种农药及其代谢残留量的测定液相色谱-质谱联用法[S].

[14] 高敏, 屈冠群, 张晶晶. QuEChERS-超高效液相色谱-质谱法测定葡萄中代森锰锌动态残留研究[J]. 宁夏农林科技, 2021, 62(3): 62-65.

[15] 高美静, 卢莉娜, 仲建锋, 等. 代森锌及其代谢物乙撑硫脲在食用百合上的残留行为与膳食风险评估[J]. 农药学报, 2023, 25(1): 167-174.

[16] 刘君, 任晓姣, 张水鸥, 等. 西安市猕猴桃主产区农药残留水平及累积急性膳食摄入风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(15): 5161-5166.

[17] GB 2763-2021, 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].

[18] 中华人民共和国农业农村部. 国家农产品质量安全监督抽查实施细则(2022年)[DB/OL]. (2022-05-11) [2023-08-31]. <http://www.labptp.com/news/show-303.html>

[19] 食品农药残留、兽药及饲料添加剂限量一览表[DB/OL]. [2023-08-31]. <http://db.ffcr.or.jp/front/>

[20] EUROPEAN COMMISSION. Pesticide residues and the MRLs that apply for such residues in food products. [DB/OL]. [2023-08-31]. <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/mrls>

[21] WHO. Food safety collaborative platform, raw data

- & summary statistics: consumption data (2018)[DB/OL]. [2023-08-31]. <http://apps.who.int/foscollab/Download/DownloadConso>.
- [22] 乔雄梧. 食品中农药残留风险评估述评[J]. 农药学报, 2023, 25(1): 12-22.
- [23] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Report of the joint meeting of the FAO panel of experts on pesticide residues in food and the environment and the WHO core assessment group on pesticide residue [DB/OL]. [2023-08-31]. http://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemical-risks/gems-food/en/
- [24] HAMILTON D, AMBRUS A, DIETERLE R, et al. Pesticide residues in food—acute dietary exposure [J]. Pest Manag Sci, 2004, 60(4): 311-339.
- [25] 王曦, 刘子琪, 康珊珊, 等. 农药残留膳食暴露评估模型研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(3): 269-277.
- [26] 李读兴, 阚延荣. 2016年—2020年枣庄市市售蔬菜中农药残留污染状况和膳食暴露评估[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(20): 2545-2550.
- [27] WHO, FAO. Guidance for international estimated short-term intake (IESTI)[EB/OL]. [2023-08-31]. https://www.who.int/food_safety/areas_work/chemical-risks/gems-food/en/
- [28] World Health Organization (WHO). IESTI calculation data overview [EB/OL]. [2023-08-31]. <https://www.who.int/teams/nutrition-and-food-safety/databases/global-environment-monitoring-system-food-contamination>
- [29] 赵慧宇, 刘银兰, 孙妍婕, 等. 杨梅中4种农药残留的膳食风险评估及家庭清洗去除效果[J]. 农药学报, 2021, 23(1): 146-153.
- [30] LI S H, REN J, LI L F, et al. Temporal variation analysis and risk assessment of neonicotinoid residues from tea in China [J]. Environmental Pollution, 2020, 266: 115119.
- [31] HUAN Z B, XU Z, LUO J H, et al. Monitoring and exposure assessment of pesticide residues in cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) from five provinces of southern China [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2016, 81: 260-267.
- [32] 兰丰, 刘传德, 周先学, 等. 山东省主产区苹果农药残留水平及累积急性膳食摄入风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(7): 2595-2602.
- [33] LIU Y H, SHEN D Y, LI S L, et al. Residue levels and risk assessment of pesticides in nuts of China [J]. Chemosphere, 2016, 144: 645-651.
- [34] ŁOZOWICKA B, JANKOWSKA M, KACZYŃSKI P. Pesticide residues in Brassica vegetables and exposure assessment of consumers [J]. Food Control, 2012, 25(2): 561-575.
- [35] 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.
- [36] LU E H, HUANG S Z, YU, T H, et al. Systematic probabilistic risk assessment of pesticide residues in tea leaves [J]. Chemosphere, 2020, 247: 125692.
- [37] CHU N M, SHU X, MENG X, et al. Determination and dietary exposure assessment of 79 pesticide residues in Chinese onion (*Allium fistulosum* L.) [J]. CyTA-Journal of Food, 2023, 21(1): 41-8.
- [38] GENEVIEVE V M-F, LAURENCE G-P, DOMINIQUE L. Household exposure to pesticides and risk of leukemia in children and adolescents: Updated systematic review and meta-analysis [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2019, 222(1): 49-67.
- [39] China Pesticide Information Network. Pesticide register data [DB/OL]. [2023-08-31]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>
- [40] 梁启富, 史梦竹, 方灵, 等. 福建省主产区普通白菜中农药残留水平及膳食暴露风险评估[J]. 农药学报, 2023, 25(2): 453-460.
- [41] 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.
- [42] 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, 24: 129-131, 134.
- [43] 黄晓春. 腐霉利在韭菜中残留现状分析及风险评估[J]. 安徽农业科学, 2021, 49(7): 188-190.
- [44] 张放, 杨金川, 杨霏. 改进QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定韭菜中24种农药的残留含量[J]. 化学试剂, 2021, 43(12): 1722-1728.
- [45] 汪霞丽, 言剑, 张丽, 等. 市售韭菜中农药残留及重金属污染状况[J]. 食品与机械, 2022, 38(10): 76-81.
- [46] 沈玮, 张孝艳, 刘俊, 等. 2018—2021年平湖市市售韭菜农残检出情况的分析与研究[J]. 食品工业, 2022, 43(9): 165-169.
- [47] 李晓慧, 王琦, 张琛, 等. 山东潍坊地区黄瓜中623种农药及代谢物残留的快速筛查及风险评估[J]. 现代食品科技, 2022, 38(9): 333-344.
- [48] JURAK G, BOSNIR J, DIKIC D, et al. The risk assessment of pesticide ingestion with fruit and vegetables for consumer's health [J]. International Journal of Food Science, 2021, 2021: 9990219.
- [49] 丁晓君, 李素慧. 熏蒸保鲜剂仲丁胺对蒜薹品质的影响[J]. 消费导刊, 2009, 16: 221.
- [50] 李灿婴, 葛永红. 蒜薹采后贮藏保鲜及病害控制研究进展[J]. 北方园艺, 2017, 16: 174-179.
- [51] MIAO G P, HAN J, YE T, et al. Efficiency and safety assurance of six fungicides applied on postharvest cabbages stored in a natural environment [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(41): 10864-10870.
- [52] 祁洁, 郝伟, 潘碧枢. 2017年—2021年台州市市售草莓中农药残留状况及膳食摄入风险评估[J]. 中国卫生检验杂志, 2023, 33(3): 361-363.
- [53] 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): 4570-4576.