

基于体外胃肠模拟法的生物可给性评估水果中 8种农药残留膳食暴露风险

张晓娟, 孙秀兰, 叶永丽*

(江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

摘要: 为分析水果中农药残留膳食摄入风险, 探究生物可给性对农药残留膳食摄入风险的影响。采用液相色谱-三重四级杆串联质谱对市售4种水果中8种农药进行检测分析, 通过体外胃肠法模拟测定水果中农药生物可给性。运用慢性膳食摄入评估法、急性膳食摄入评估法并结合农药生物可给性进行水果农药残留膳食暴露风险评估。水果中农药检出浓度为0.01~0.84 mg/kg, 农药生物可给性为21.50%(沃柑, 哒螨灵)~94.37%(梨, 烯酰吗啉), 农药在胃肠模拟液中的生物可给浓度为0.016~3.48 mg/kg。4~6岁儿童和一般人群中, 慢性膳食暴露风险%ADI为0.05%~3.36%和0.01%~0.92%, 急性膳食暴露风险%ARfD为0.23%~16.60%和0.08%~5.88%, 均在可接受范围以内。忽略生物可给性后, 膳食暴露风险评估结果会高估5.63%~78.50%。农药生物可给性因水果种类及农药不同存在差异, 膳食风险是农药暴露量、毒性、水果摄入量综合评估结果。结合生物可给性, 水果中农药在胃肠液中生物可给浓度及膳食暴露风险结果降低。因此, 风险评估中使用生物可给性, 可为精准的评价摄食污染物对人体的健康风险提供理论基础。

关键词: 水果; 农药残留; 体外模拟; 生物可给性; 膳食暴露风险

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.10.1165

Bioaccessibility Assessment Based on *In Vitro* Gastrointestinal Simulation Method Dietary Exposure Risk of 8 Pesticide Residues in Fruits

ZHANG Xiaojuan, SUN Xiulan, YE Yongli*

(College of Food Science, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122)

Abstract: To investigate the risk of eating pesticide residues in fruits and assess the impact of bioaccessibility on the risk of eating pesticide residues in fruits. Liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry (LC-MS-MS) was used to test 8 pesticide residues for 4 kinds of fruits on the market, and the *in vitro* gastrointestinal simulation was used to determine the bioaccessibility of pesticides in fruits. Chronic and acute dietary intake assessment methods, as well as pesticide bioaccessibility, were used to assess the dietary exposure risk of consuming pesticide residues in fruits. Pesticides can be detected in fruits at concentrations of 0.01 mg/kg to 0.84 mg/kg. The absorption rates of pesticides in gastrointestinal fluids were 21.50% (Wogan, pyridaben) and 94.37% (pear, dimethomorph) respectively, and bioaccessible concentration in gastrointestinal simulation that was calculated for each pesticide, indicating that the exposure was in the range of 0.016 mg/kg to 3.48 mg/kg. Chronic dietary exposure of pesticides in fruits is linked to risks of %ADI of 0.05%~3.36% and 0.01%~0.92%, and there were 0.23% to 16.60% and 0.08% to 5.88% of acute dietary exposure %ARfD in each group. Which is within an acceptable range among children aged 4~6 years and the general population. The risk assessment result of dietary intake may be overestimated by 5.63%~78.50% ignore the bioaccessibility. The bioaccessibility of pesticides in fruits is influenced by the specific fruit and pesticide, dietary risk is the comprehensive assessment of pesticide exposure, toxicity, fruit consumption. Considering bioaccessibility, the exposure risk of consuming pesticides and bioaccessible concentration of pesticides in fruits can be decreased. So the theoretical basis for evaluating the health risks of ingesting pollutants to the human body can

收稿日期: 2024-08-07; 修回日期: 2024-10-25; 接受日期: 2024-10-29

基金项目: 江苏省农业科技自主创新资金项目 (CX(22)2042)

作者简介: 张晓娟 (1990-), 女, 硕士, 中级工程师, 研究方向: 食品安全与质量, E-mail: 1404247289@qq.com

通讯作者: 叶永丽 (1990-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 食品安全与质量, E-mail: yyly0222@jiangnan.edu.cn

be achieved by utilizing bioaccessibility in risk assessment.

Keywords: fruit; pesticide residues; *in vitro* simulation; bioaccessibility; dietary exposure risk

农药在水果种植生长周期使用广泛,难以避免水果农药残留存在。据《中国统计年鉴 2022》^[1]显示,2021 年,我国水果总产量为 29 970.2 万 t,相比较其他农产品,水果中残留农药更容易通过膳食摄入影响居民健康^[2,3]。考虑到水果农药残留进入人体消化系统的差异性,影响污染物生物可给性,可能高估水果中农药残留的安全风险^[4]。我国近年来的研究中,生物可给性膳食评估在重金属研究方面应用较多^[5-8],针对农产品的风险评估主要集中在食物基质本身农药残留量,传统的农药残留风险评估一般只考虑污染物的残留水平,摄入量、膳食模式等因素,默认污染物被人体完全吸收^[9,10]。对于农药残留膳食暴露风险评估,我国尚未确定统一标准^[11,12]。近年来,在蔬果中农药风险评估中,逐渐引入生物可给性的研究^[13]。体外胃肠模拟法虽无法完全逼真模拟人体的胃肠环境,但通过合理的实验条件,也能反映危害物进入胃肠液中的生物可给性,为评估食物膳食暴露风险提供科学依据^[14-17]。

本文采用 LC-MS/MS 法对市售香蕉、梨、沃柑、油桃 4 种水果 8 种农药进行检测分析,包括新烟碱类农药噻虫嗪、噻虫胺、啉虫脒、吡虫啉,哒螨灵类哒螨灵,三唑类农药腈菌唑,甲氧基丙烯酸酯类农药啞菌酯,吗啉类农药烯酰吗啉。通过模拟人体胃肠消化的体外方法,测定 4 种水果中 8 种农药在胃肠液中的生物可给性,基于 4 种水果中检出农药残留水平,并参考联合国粮食及农业组织/世界卫生组织农药残留专家联席会议 (Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization Joint Meeting on Pesticide Residues, FAO/WHO JMPR) 提出的农药残留膳食摄入评估方法,结合农药生物可给性评价其慢性膳食暴露风险和急性膳食暴露风险,为科学评估水果中农药残留膳食风险提供指导意义。

1 材料与amp;方法

1.1 样品

样品包括香蕉、梨、沃柑、油桃共 110 份 4 种水果。

1.2 试剂与仪器

实验主要试剂:乙腈、乙酸铵,色谱纯,赛默飞世尔科技公司;净化管:900 mg MgSO₄+300 mg N-丙基乙二胺 (Primary secondary amine, PSA)+300 mg C₁₈+60 mg 石墨化碳黑 (Graphitized carbon black, GCB),苏州贞成分析仪器有限公司;标准物质噻虫嗪、噻虫胺、啉虫脒、吡虫啉、哒螨灵、腈菌唑、啞菌酯、烯酰吗啉,农业农村部农产品质量标准研究中心。

胃肠模拟法试剂:盐酸,昆山金城试剂有限公司;胃蛋白酶,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;淀粉、葡萄糖、木聚糖,国药化学试剂有限公司;粘蛋白,上海源叶生物科技有限公司;阿拉伯半乳糖,梯希爱上海化成工业发展有限公司;果胶、蛋白胨、酵母粉、半胱氨酸、胆粉、胰酶,上海麦克林生化科技有限公司。

主要仪器:H-2050R 台式高速冷冻离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;V-2T 旋涡混匀仪,德国 IKA 公司;N-EVAP24 氮吹仪,美国 Organomation 公司;GR60DA 高压灭菌锅,致微厦门仪器有限公司;HHS-21-6 电热恒温水浴锅,上海博讯医疗生物仪器股份有限公司;6470B 三重四极杆液相色谱质谱联用仪,美国安捷伦公司。

1.3 实验方法

1.3.1 水果中农药残留测定

检测条件、检测方法参考 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^[18])对上述 8 种农药进行测定。称取 10 g 均质好的水果样品,加入 5 g NaCl,20 mL 乙腈涡旋混匀 3 min,7 000 r/min 离心 3 min,取上清液于净化管中涡旋 1 min,7 000 r/min 离心 3 min,取 1 mL 上清液,加 1 mL 超纯水定容至 2 mL,过膜上机。按照 GB 2763-2021 食品安全国家标准^[19]食品中农药最大残留限量及 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^[20]

判定结果。

1.3.2 模拟胃肠液中农药生物可给性测定

1.3.2.1 模拟样品制备

将经残留分析未含供试农药的香蕉、梨、沃柑、油桃取可食部分，洗净搅拌在-20℃条件下低温保存备用，在制备好的样品中添加标准农药，充分混匀，待有机溶剂挥发后测试。综合考虑水果中检出农药残留中值及最大值，模拟样品采用 0.20 mg/kg 浓度添加。

1.3.2.2 胃肠模拟液配制

营养液：在 1 L 无菌水中加入葡萄糖 0.4 g，半胱氨酸 0.5 g，粘蛋白、木聚糖、蛋白胨、阿拉伯半乳糖均为 1.0 g，果胶 2.0 g，酵母粉、淀粉各 3.0 g，超声溶解，在 121℃高压灭菌 15 min，冷却后放入 4℃冰箱备用。

模拟胃液：取质量浓度为 0.089 g/L 胃酸（胃蛋白酶/0.1 mol/L HCl）25 mL，与 200 mL 营养液震荡混合，调节 pH 值为 2.5±0.1。模拟肠液：每升营养液含 NaHCO₃ 12.5 g、胆粉 6.0 g、胰酶 0.9 g，超声溶解后备用^[21,22]。

1.3.2.3 胃肠模拟实验

参考体外胃肠模拟法^[23]测定农药生物可给性，称取制备好含有供试农药的水果 5 g，加入模拟胃液 20 mL，通入氮气约 5 min，除去氧气，于 37℃恒温水浴 100 r/min 孵育 2 h，再向试管中加入 10 mL 模拟肠液，调节 pH 值为 6.5±0.1，继续孵育 4 h。模拟消化结束后，离心，取上清液 10 mL，加入 5 g NaCl，10 mL 乙腈。其余按 1.3.1 方法提取胃肠液中农药残留。模拟胃肠液中农药生物可给性按照公式（1）计算：

$$BA/\% = \frac{C_1 \times V}{C_2 \times M} \times 2\%$$

(1)

式中：

BA——农药生物可给性，农药的质量分数，%；

C₁——胃肠液中农药的质量浓度，mg/L；

V——胃肠液的体积，mL；

C₂——基质中的加标浓度，mg/kg；

M——基质的质量，g。

1.4 分析方法

色谱条件为：ACQUITY UPLC BEH C₁₈（2.1 mm×50 mm，1.7 μm）色谱柱；流动相为 5 mmol/L 乙酸铵水溶液和乙腈梯度洗脱，乙腈洗脱初始体积分数为 10%，3 min 时升至 60%，8 min 时升至 90%，10 min 时降至 10%并保持 3 min；流量：0.2 mL/min；进样量：2 μL；柱温：30℃。

质谱条件为 ESI⁺电喷雾离子源；干燥气温度 350℃；干燥气流量 11 L/min；雾化器压力 40 psi；鞘气温度 300℃；鞘气流量 11 L/min；毛细管电压 3 500 V；多反应监测 MRM 模式，特征离子见表 1。

表 1 目标化合物特征离子及条件

Table 1 Characteristic ions and conditions of target compounds				
农药	母离子/(m/z)	产物离子/(m/z)	去簇电压/V	碰撞能量/(CE/eV)
啉虫脒	223	126*, 56	80	15, 15
吡虫啉	256.1	209*, 175	80	10, 10
啉虫灵	365	309*, 147	95	7, 25
腈菌唑	289	125*, 70	120	15, 20
啉菌酯	404	372*, 344	120	10, 15
噻虫胺	250.2	169.1*, 132	80	10, 15
噻虫嗪	292.1	211*, 181	80	5, 20
烯酰吗啉	388	301*, 165	120	20, 25

注：*表示定量离子。

1.5 膳食摄入风险评估

采用慢性膳食暴露风险（%ADI）、急性膳食暴露风险（%ARfD）^[24-26]结合生物可给性的概念对4种水果中检出的8种农药进行膳食暴露风险评估。慢性膳食暴露风险按公式（2）计算：

$$\%ADI = \frac{STMR_i \times F \times BA_i}{ADI \times 1000 \times bw} \times 100 \quad (2)$$

式中：

%ADI——慢性膳食暴露风险，质量分数%；

STMR_i——水果农药残留中值，mg/kg；

F——水果消费量，以48 g/d计；

ADI——农药每日允许摄入量，mg/kg bw；

bw——标准中国人成人体重60 kg，4~6岁儿童体重16.5 kg；

BA_i——农药残留生物可给性，质量分数，%。

短期膳食摄入风险评估：短期暴露量评估的点估计法共有3种，本研究适用第2种的2a情形，单个食品可食部分质量大于25 g但小于大份餐（Large portion, LP），用公式（3）计算国家估计短期摄入量（National estimated short-term intakes, NESTI）：

$$NESTI = \frac{U_e \times HR \times v + (LP - U_e) \times HR \times BA_i}{bw} \quad (3)$$

式中：

NESTI——短期摄入量，μg/kg bw；

U_e——水果可食部分质量，g；

HR——水果检出农药最高残留量，mg/kg；

V——变异因子，一般取3；

LP——大份餐（g），即水果一餐的最大消费量，以日消费量的97.5百分点为准；

急性膳食暴露风险（%ARfD）和安全界限（Safety margine, SM）按照公式（4）和（5）计算：

$$\%ARfD = \frac{NESTI_i}{ARfD \times 1000} \times 100 \quad (4)$$

$$SM = \frac{ARfD \times bw}{U_e \times V + LP - U_e} \times 1000 \quad (5)$$

式中：

%ARfD——急性膳食暴露风险，质量分数%；

ARfD——急性参考剂量，mg/kg bw；

SM——水果中检出农药安全界限值，mg/kg。

当%ADI≤100%时，表示其慢性风险可以接受，%ADI越小，风险越小；当%ADI>100%时，表示有不可接受的慢性风险，%ADI越大，风险越大。当%ARfD≤100%时，表示水果中农药急性风险可以接受，%ARfD越小，风险越小；当%ARfD>100%时，表示有不可接受的急性风险，%ARfD越大，风险越大。另外，当水果农药残留量在安全界限以内时，急性风险可以接受；反之则有不可接受的急性风险。

1.6 统计学分析

采用使用SPSS 27软件进行统计学分析（方差齐性检验，邓肯分析），P<0.05为差异显著。

2 结果与分析

2.1 水果中农药残留结果

表 2、表 3 为水果中农药残留的检出情况。水果中农药检出情况来看，8 种农药在 4 种水果中有不同程度残留，110 份水果样品中，农药检出率为 48.18%，油桃农药检出率高达 68%，沃柑中吡虫啉检出最大值。8 种农药中，农药检出浓度为 0.01~0.84 mg/kg。从 8 种农药在水果中残留情况来看，4 种新烟碱类农药在水果中检出数较高，沃柑和梨中分别有 1 份样品中各检出烯酰吗啉及腈菌唑，两种农药在沃柑、梨中检出率分别为 5.00%、4.00%。

表 2 水果中农药检出情况
Table 2 Detection of pesticides in fruits

水果种类	样品数	检出数	农药残留水平/(mg/kg)	农药残留均值/(mg/kg)	检出率/%
香蕉	40	14	0.03~0.70	0.23	35.00
梨	25	12	0.01~0.39	0.08	48.00
沃柑	20	10	0.02~0.84	0.18	50.00
油桃	25	17	0.01~0.37	0.11	68.00
样品共计	110	69			48.18

表 3 8 种农药 ADI 值及其在水果中残留情况
Table 3 ADI values of 8 pesticides and residues in fruits

农药	ADI/ (mg/kg bw)	检出浓度/(mg/kg)				检出数
		香蕉	梨	沃柑	油桃	
啉虫脒	0.07	0.05	0.03~0.35		0.03~0.37	14
噻菌酯	0.2	0.10~0.70	0.03			8
噻虫胺	0.1		0.01~0.03	0.03~0.28	0.02~0.12	22
烯酰吗啉	0.2			0.12		1
吡虫啉	0.06	0.03~0.27	0.02~0.18	0.06~0.84	0.06~0.27	24
腈菌唑	0.03		0.39			1
哒螨灵	0.01			0.02~0.06		4
噻虫嗪	0.08		0.01~0.13	0.05~0.25	0.01~0.24	12

2.2 水果中农药在模拟胃肠液中的生物可给性及生物可给浓度

表 4 为水果中农药生物可给性。其中农药啉虫脒、噻虫胺、吡虫啉、噻虫嗪释放量在水果中均不显著。其余 4 种农药在沃柑中与在香蕉、梨、油桃中比较，生物可给性差异显著 ($P<0.05$)。沃柑中农药生物可给性最低，推断出沃柑相比较其余 3 种水果较为安全。哒螨灵在 4 种水果中生物可给性最低为 29.27%~31.23%，与其余 7 种农药生物可给性 (69.50%~94.37%) 均有显著差异，7 种农药释放量在香蕉、梨、油桃中变化不明显。沃柑中 3 种农药噻菌酯、烯酰吗啉、腈菌唑释放量 (69.50%~72.33%) 相比其余 4 种农药释放量 (81.10%~90.73%) 较低。

表 5 根据 8 种农药在胃肠模拟液中的生物可给性及水果中农药允许最大残留量，推算出农药在胃肠液中生物可给浓度。烯酰吗啉、沃柑及油桃中哒螨灵在标准 2763-2021 中无 MRL 值，其余农药 MRL 值为 0.02~5.00 mg/kg，表明胃肠液中农药暴露量在 0.016~3.48 mg/kg 范围内。水果中，香蕉、沃柑、油桃中噻虫胺的生物可给浓度均最低，梨中噻虫嗪生物可给浓度最低，较为安全。其中沃柑中啉虫脒、噻虫胺具有相同的生物可给浓度，而 GB 2763-2021 中，啉虫脒 ADI 值为 0.07 mg/kg bw 低于噻虫胺 0.1 mg/kg·bw (表 3)，说明沃柑中噻虫胺比啉虫脒更加安全，ADI 值越低，毒性越高。另外吡虫啉、噻虫嗪 ADI 值与啉虫脒接近分别 0.06、0.08 mg/kg·bw，对人体而言，具有类似毒性。香蕉及梨中，噻虫嗪生物可给浓度分为 0.018、0.27 mg/kg，均低于啉虫脒及吡虫啉。噻虫嗪生物可给浓度在沃柑中低于吡虫啉生物可给浓度，在油桃中低于啉虫脒生物可给浓度。说明 3 种农药中噻虫嗪对人体风险程度较低。Shi 等^[13]采用体外胃肠模拟法测定的生物可给性评价苹果中 5 种除虫菊酯类农药膳食摄入风险发现，高效氯氰菊酯与高效氯氟氰菊酯 ADI 值同为 0.02 mg/kg·bw，

生物有效浓度分别为 0.066 5 mg/kg 和 0.010 6 mg/kg，推断出苹果中高效氯氟氰菊酯相对于高效氯氰菊酯更加安全。ADI 值与生物可给性相结合可提高农药在风险评估中的准确性。

表 4 4 种水果中农药残留生物可给性

Table 4 Bioaccessibility *in vitro* simulation of pesticide residues in 4 fruits

农药	生物可给性（平均值±标准偏差）/%			
	香蕉	梨	沃柑	油桃
啉虫脒	84.80±2.91 ^{Aa}	84.40±2.42 ^{Aa}	81.10±7.92 ^{Ba}	85.30±6.35 ^{ABa}
啉菌酯	87.23±4.42 ^{Aab}	93.37±6.11 ^{Aa}	71.20±1.75 ^{Cc}	85.17±2.48 ^{ABb}
噻虫胺	82.40±3.68 ^{Aa}	83.37±2.66 ^{Aa}	82.47±5.13 ^{ABa}	76.87±6.98 ^{Ba}
烯酰吗啉	80.37±4.10 ^{Ab}	94.37±6.09 ^{Aa}	72.33±0.95 ^{Cc}	88.77±0.45 ^{ABa}
吡虫啉	84.47±7.57 ^{Aa}	90.07±10.26 ^{Aa}	90.73±4.13 ^{Aa}	86.77±8.74 ^{ABa}
腈菌唑	80.83±2.60 ^{Aab}	88.77±10.38 ^{Aa}	69.50±4.06 ^{Cb}	90.17±9.99 ^{ABa}
哒螨灵	29.27±1.94 ^{Bab}	31.23±5.76 ^{Ba}	21.50±5.22 ^{Db}	29.70±5.47 ^{Cab}
噻虫嗪	88.10±8.74 ^{Aa}	90.53±9.91 ^{Aa}	84.90±7.18 ^{ABa}	91.67±10.52 ^{Aa}

注：不同大写字母表示水果不同农药 BA 差异显著，不同小写字母表示不同水果同一农药 BA 差异显著，*P* < 0.05。

表 5 水果中农药最大残留量及其在胃肠模拟液中生物可给浓度（mg/kg）

Table 5 MRL of pesticides in fruits and its bioaccessible concentration in gastrointestinal simulated liquid (mg/kg)

农药	香蕉		梨		沃柑		油桃	
	MRL	生物可给浓度	MRL	生物可给浓度	MRL	生物可给浓度	MRL	生物可给浓度
啉虫脒	3.00	2.54	2.00	1.69	0.50	0.41	2.00	1.71
啉菌酯	2.00	1.74	1.00	0.93	1.00	0.71	2.00	1.70
噻虫胺	0.02	0.016	2.00	1.67	0.50	0.41	0.40	0.31
烯酰吗啉								
吡虫啉	0.05	0.042	0.50	0.45	1.00	0.90	0.50	0.43
腈菌唑	2.00	1.62	0.50	0.44	5.00	3.48	3.00	2.71
哒螨灵	1.00	0.29	5.00	1.56				
噻虫嗪	0.02	0.018	0.30	0.27	0.50	0.42	0.50 ^a	0.46

注：a 表示最大残留量值来源于 GB 2763.1-2022；其余均来源于 GB 2763-2021。

2.3 水果农药残留膳食摄入风险评估结果

考虑到水果消费群体较为广泛，按照最大风险原则，分别采用 4~6 岁儿童及一般人群的水果摄入量代替不同年龄阶段水果消费群体水果摄入量，进行慢性、急性膳食摄入风险评估。膳食摄入风险评估参数见表 6^[27]。ADI 采用 GB 2763-2021 中规定值，啉菌酯在 JMPR 标准中的 ARfD 信息为“不必要”，哒螨灵在 JMPR 标准中无 ARfD 信息，其余农药采用 JMPR 标准^[28]，分别为啉虫脒 0.1 mg/kg bw、噻虫胺 0.6 mg/kg bw、烯酰吗啉 0.6 mg/kg bw、吡虫啉 0.4 mg/kg bw、腈菌唑 0.3 mg/kg bw、噻虫嗪 1.0 mg/kg bw。

表 6 暴露评估人群及 4 种水果膳食摄入情况

Table 6 Exposure assessment population and dietary intake of 4 fruits

水果	小于 6 岁儿童		一般人群		水果质量/g	可食用部分
	体重/kg	大份餐/(g/kg bw/d)	体重/kg	大份餐/(g/kg bw/d)		
香蕉	16.1	28.249	53.2	15.974	1218	63%
梨	16.1	25.926	53.2	12.870	300	85%
沃柑	19.0 ^a	42.149 ^a	53.2	10.345	245	74%
油桃	16.3 ^b	21.700 ^b	67.0 ^a	9.223 ^a	126	96%

注：大份餐数据 ^{a,b} 分别来源于澳大利亚、加拿大；其余来源于中国。

表 7 中 4~6 岁儿童和一般人群中, 4 种水果中检出的 8 种农药残留慢性摄入风险的%ADI 为 0.05%~3.36% 和 0.01%~0.92%, 均小于 100%, 处于安全状态。沃柑中哒螨灵 ADI 值最最低, 但由于其生物可给性较低, 毒性相对较低。梨中残留中值及生物可给性相对较高的腈菌唑, 由于 ADI 值低, %ADI 为 3.36%和 0.92%, 结果最高。香蕉中嘧菌酯残留中值、嘧菌酯 ADI 值较高, 生物可给性高, 香蕉中嘧菌酯%ADI 为梨中腈菌唑%ADI 1/7 左右。这一结果说明 ADI 值高, 毒性高并不代表风险高, 残留值高也不代表风险高, 慢性风险是农药暴露量及毒性综合评估结果, 同时生物可给性可降低风险评估结果。

表 8 中, 根据水果检出农药最大值计算 NESTI 值, 4~6 岁儿童和一般人群国家估计短期摄入量 NESTI 为 0.91~53.74 $\mu\text{g/kg bw}$ 和 0.50~24.27 $\mu\text{g/kg bw}$, 4~6 岁儿童中香蕉中嘧菌酯、沃柑中吡虫啉短期膳食摄入量相对较高。水果中 6 种农药急性膳食暴露风险%ARfD 值均低于 100%, 处于安全水平。4~6 岁儿童%ARfD 值为 0.23%~16.60%, 一般人群%ARfD 值为 0.08%~5.88%, 梨中啶虫脒%ARfD 值最高分别为 16.60%和 5.88%。梨中啶虫脒检出值小于油桃啶虫脒检出值, 而 LP 值梨大于油桃, 啶虫脒在梨中%ARfD 值为油桃中 1.4 倍左右。沃柑中吡虫啉检出最大值 0.84 mg/kg , 而吡虫啉急性参考剂量是啶虫脒的 1/4。说明急性风险是农药检出最大值、急性参考计量及食物 LP 值综合评估结果。同时, 水果中检出农药最大值均远低于安全界限。若不考虑生物可给性, 急性、慢性膳食暴露风险评估结果会高估 5.63%~78.50%。有研究采用点评估法结合生物可给性评估水果中农药膳食摄入风险^[29], 黄瓜、胡萝卜、西红柿, 4 种新烟碱类农药的风险商值小于 9.85×10^{-3} , 均在可接受范围, 忽略生物可给性, 结果将被高估 14%~65%。北京市水果、蔬菜、谷物、水生食品和肉类共 43 种食物评价结果显示 DDT 及其代谢物慢性风险商下降了 83%和 45%^[30]。不同评估参数差异导致风险结果差异^[31], 总体而言, 风险评估中使用生物可给性可降低风险评估值。

表 7 4 种水果农药慢性膳食摄入风险评估结果

Table 7 Risk assessment results of chronic dietary intake of 4 fruits in pesticides

	农药	STMR/(mg/kg)	%ADI/%	
			4~6 岁儿童	一般人群
香蕉	啶虫脒	0.05	0.18	0.05
	嘧菌酯	0.38	0.48	0.13
	噻虫胺			
	烯酰吗啉			
	吡虫啉	0.13	0.53	0.15
	腈菌唑			
	哒螨灵			
	噻虫嗪			
梨	啶虫脒	0.14	0.48	0.13
	嘧菌酯	0.03	0.05	0.01
	噻虫胺	0.02	0.05	0.01
	烯酰吗啉			
	吡虫啉	0.09	0.38	0.11
	腈菌唑	0.39	3.36	0.92
	哒螨灵			
	噻虫嗪	0.06	0.20	0.06
沃柑	啶虫脒			
	嘧菌酯			
	噻虫胺	0.15	0.36	0.10
	烯酰吗啉	0.12	0.13	0.04
	吡虫啉	0.36	1.56	0.43
	腈菌唑			
	哒螨灵	0.04	0.25	0.07

油桃	噻虫嗪	0.14	0.43	0.12
	啉虫脒	0.16	0.55	0.15
	啉菌酯			
	噻虫胺	0.06	0.13	0.04
	烯酰吗啉			
	吡虫啉	0.14	0.60	0.16
	腈菌唑			
	啉螨灵			
	噻虫嗪	0.08	0.25	0.07

表 8 4 种水果中农药短期膳食摄入量和急性膳食摄入风险评估结果

Table 8 Risk assessment results of short-term dietary intake and acute dietary intake of pesticides in 4 fruits

农药	HR/(mg/Kg)	4~6 岁儿童			一般人群		
		NESTI/(μg/kg bw)	%ARfD/%	SM/(mg/kg)	NESTI/(μg/kg bw)	%ARfD/%	SM/(mg/kg)
香蕉	啉虫脒	0.05	3.51	3.51	1.21	1.69	2.52
	啉菌酯	0.70	50.61			24.27	
	噻虫胺				7.24		15.09
	烯酰吗啉				7.24		15.09
	吡虫啉	0.27	18.90	4.73	4.83	9.07	2.27
	腈菌唑				3.62		7.55
	啉螨灵						
	噻虫嗪				12.07		25.16
梨	啉虫脒	0.35	16.60	16.60	1.78	5.88	5.88
	啉菌酯	0.03	1.57			0.56	
	噻虫胺	0.03	1.41	0.23	10.67	0.50	0.08
	烯酰吗啉				10.67		30.12
	吡虫啉	0.18	9.11	2.28	7.12	3.23	0.81
	腈菌唑	0.39	19.46	6.49	5.34	6.90	2.30
	啉螨灵						
	噻虫嗪	0.13	6.62	0.66	17.79	2.34	0.23
沃柑	啉虫脒				1.42		6.57
	啉菌酯						
	噻虫胺	0.28	16.28	2.71	8.51	3.51	0.59
	烯酰吗啉	0.12	6.12	1.02	8.51	1.32	0.22
	吡虫啉	0.84	53.74	13.44	5.67	11.60	2.90
	腈菌唑				4.25		19.71
	啉螨灵	0.06	0.91			0.20	
	噻虫嗪	0.25	14.97	1.50	14.18	3.23	0.32
油桃	啉虫脒	0.37	11.38	11.38	2.77	4.52	4.52
	啉菌酯						
	噻虫胺	0.12	3.33	0.55	16.63	1.32	0.22
	烯酰吗啉				16.63		36.70
	吡虫啉	0.27	8.45	2.11	11.09	3.36	0.84
	腈菌唑				8.32		18.35
	啉螨灵						
	噻虫嗪	0.24	7.94	0.79	27.72	3.15	0.32

3 结论

本研究选用4种常见水果,基于8种农药残留测定中值,添加0.20 mg/kg模拟浓度,采用体外胃肠模拟法测定农药生物可给性,并结合农药残留检测结果评估水果膳食暴露风险。结果表明4种水果中8种农药检出浓度为0.01~0.84 mg/kg。0.20 mg/kg模拟浓度添加水平下,水果中农药生物可给性在21.50%~94.37%之间。从食用安全风险考虑,沃柑生物可给性较低,最为安全。结合农药生物可给性评估膳食暴露风险,4~6岁儿童和一般人群中,%ADI为0.05%~3.36%和0.01%~0.92%,%ARfD为0.23%~16.60%和0.08%~5.88%,均处于安全状态,且水果中农药残留水平均低于风险因子安全界限。梨中腈菌唑慢性膳食摄入风险、梨中啉虫脒急性膳食摄入风险相对较高,因无急性参考剂量,无法评估哒螨灵急性膳食摄入风险大小。由于农药残留对4~6岁儿童的慢性风险和急性风险均大于一般人群,为保证儿童的膳食安全,梨中膳食摄入风险相对较高的腈菌唑、啉虫脒应引起一定重视。可以预期,生物可给性在膳食暴露评估方面影响具有重要实用意义。

参考文献

- [1] 国家统计局.中国统计年鉴 2022[M/OL].北京:中国统计出版社,2022:12-10.
- [2] DE O GOMES H, MENEZES J M C, DA COSTA J G M, et al. Evaluating the presence of pesticides in bananas: an integrative review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 189(110016): 71-74.
- [3] FOSU P O, DONKOR A, ZIWU C, et al. Surveillance of pesticide residues in fruits and vegetables from accra metropolis markets, Ghana, 2010-2012: a case study in sub-saharan Africa [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(20): 17187-17205.
- [4] LIU X W, HAN Y, XIAO O L, et al. Bioaccessibility and intestinal transport of tebuconazole in table grape by using *in vitro* digestion models [J]. *Foods*, 2022, 11(23): 3926.
- [5] 张婷婷,谭俊杰,田震,等.膳食营养剂对灰褐牛肝菌中镉的生物可给性及其健康风险的影响[J].*食品科学技术学报*,2023,41(2):154-163.
- [6] SULTANA M S, WANG P F, YIN N Y, et al. Assessment of nutrients effect on the bioaccessibility of cd and cu in contaminated soil [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 202: 110913.
- [7] WANG P F, YIN N Y, CAI X L, et al. Nutritional status affects the bioaccessibility and speciation of arsenic from soils in a simulator of the human intestinal microbial ecosystem [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 644: 815-821.
- [8] 徐笠,陆安祥,王纪华,等.食物中重金属的生物可给性和生物有效性的研究方法和应用进展[J].*生态毒理学报*,2017,12(1):89-97.
- [9] COLLINS C D, CRAGGS M, GARCIA ALCEGA S, et al. 'Towards a unified approach for the determination of the bioaccessibility of organic pollutants'[J]. *Environment International*, 2015, 78: 24-31.
- [10] 张志恒,汤涛,徐浩,等.果蔬中氯吡嘧啶残留的膳食摄入风险评估[J].*中国农业科学*,2012,45(10):1982-1991.
- [11] 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.
- [12] 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况[J].*中国食品卫生杂志*,2022,34(1): 175-183.
- [13] SHI Y H, XIAO J J, FENG R P, et al. *In vitro* bioaccessibility of five pyrethroids after human ingestion and the corresponding gastrointestinal digestion parameters: A contribution for human exposure assessments [J]. *Chemosphere*, 2017, 182: 517-524.
- [14] LIU Y Y, JIANG S Y, XIANG Y X, et al. *In vivo in vitro* correlations (IVIVC) for the assessment of pyrethroid bioavailability in honey [J]. *Food Chemistry*, 2023, 429: 136873.
- [15] REYNAUD Y H, BUFFIÈRE C, DAVID J, et al. Temporal changes in postprandial intragastric pH: Comparing measurement methods, food structure effects, and kinetic modeling [J]. *Food Research International*, 2020, 128: 108784.
- [16] LU M J, LI G Y, YANG Y, et al. A review on *in vitro* oral bioaccessibility of organic pollutants and its application in human exposure assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 752(15): 142001.
- [17] RUI L, DE WANG L, AI LAN Y, et al. The bioaccessibility of iodine in the biofortified vegetables throughout cooking and simulated digestion [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 55(1): 366-375.

- [18] 中华人民共和国国家卫生健康委员会.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.
- [19] 中华人民共和国国家卫生健康委员会.GB 2763-2021 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].北京:中国农业出版社,2021.
- [20] 中华人民共和国国家卫生健康委员会.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[S].北京:中国农业出版社,2022.
- [21] READ A, WRIGHT A, ABDEL AAL E S M. *In vitro* bioaccessibility and monolayer uptake of lutein from wholegrain baked foods [J]. Food Chemistry, 2015, 174: 263-269.
- [22] YIN N, DU H, ZHANG Z, et al. Variability of arsenic bioaccessibility and metabolism in soils by human gut microbiota using different *in vitro* methods cobwined with SHIME [J]. Science of the Total Environment, 2016, 566: 1670-1677.
- [23] SHI Y H, XIAO J J, FENG R P, et al. Factors affecting the bioaccessibility and intestinal transport of difenoconazole, hexaconazole, and spirodiclofen in human Caco-2 cells following *in vitro* digestion [J]. Joturnal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(41): 9139-9146.
- [24] WHO. A template for the automatic calculation of the IESTI[EB/OL]. (2018-01-20)[2024-07-12]. http://www.who.int/foodsafety/chem/acute_data/en/.
- [25] 张仙,彭西甜,胡西洲,等.葡萄中 43 种农药残留的快速分析方法与膳食暴露风险评估[J].食品科技,2023,48(11):296-304.
- [26] 王冬群,胡寅侠,华晓霞.慈溪市梨农药残留膳食摄入风险评估[J].江苏农业学报,2016,32(3):698-704.
- [27] WHO. Global environment monitoring system (GEMS)/Food contamination monitoring and assessment programme [EB/OL]. (2020-10-30)[2024-07-12].<https://www.who.int/teams/nutrition-and-food-safety/databases>.
- [28] WHO. Inventory of evaluations performed by the joint meeting on pesticide residues (JMPR) [EB/OL]. (2017-12-06) [2024-07-12]. <https://apps.who.int/pesticide-residues-jmpr-database>.
- [29] 施艳红.生食蔬果中新烟碱类杀虫剂残留的生物可给性与健康风险评估[D].合肥:安徽农业大学,2018.
- [30] WANG X P, TAN Y X, GAO M M, et al. Bioaccessibility dependence of dietary exposure to dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites and hexachlorocyclohexane isomers and their induced health risk: A case study in Beijing City, China*[J]. Environmental Pollution, 2021, 281(15): 117065.
- [31] 朱绍彰,殷海琪,齐逸璇,等.基于体外模拟消化模型评价刺参中 3 种拟除虫菊酯的生物可给性[J].食品安全质量检测学报,2022,13(17):5540-5545.