

蜂花粉中新烟碱农药的残留分析及膳食摄入风险评估

石会娟, 张敏, 张金振, 黄京平, 赵文, 王鹏, 胡茵, 薛晓锋, 金玥*

(中国农业科学院蜜蜂研究所, 农业农村部蜂产品质量监督检验测试中心(北京), 北京 100193)

摘要: 该研究探讨了我国不同植物源 66 个蜂花粉样品中 8 种新烟碱农药的残留情况, 并根据残留结果进行普通人群膳食摄入风险评估。结果发现, 样品检出率为 50.0%, 共检出 5 种新烟碱农药, 包括啉虫脒、吡虫啉、噻虫嗪、噻虫胺和呋虫胺, 检出率最高的为噻虫嗪 (31.8%), 残留浓度最高为啉虫脒 (195.1 ng/g)。4 种植物源的蜂花粉中新烟碱农药的残留存在显著差异: 茶花粉的检出率显著高于其他 3 种花粉; 杂花粉的残留浓度显著高于茶花粉和油菜花粉, 残留浓度从高到低依次为杂花粉、荞麦粉、茶花粉、油菜花粉。来自 6 个主要地区的蜂花粉残留情况也有所不同, 这可能跟我国不同地区和不同作物中新烟碱农药的施用情况相关。依据新烟碱农药的残留浓度进行人类膳食摄入风险评估, 评估结果 (风险商值均小于 1%) 说明蜂花粉中的新烟碱农药残留风险可接受。

关键词: 蜂花粉; 新烟碱农药; 膳食摄入风险

文章编号: 1673-9078(2023)11-295-301

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.11.1407

Residue Analysis and Dietary Intake Risk Assessment of Neonicotinoid Pesticides in Chinese Bee Pollen

SHI Huijuan, ZHANG Min, ZHANG Jinzhen, HUANG Jingping, ZHAO Wen, WANG Peng, HU Han, XUE Xiaofeng, JIN Yue*

(Institute of Apicultural Research, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Bee Products Quality Supervision and Testing Center, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100193, China)

Abstract: In this study, the residues of 8 neonicotinoid pesticides in the bee pollen samples collected from 66 different plant sources in China were investigated, and normal human dietary intake risk of these neonicotinoids was assessed according to the residue concentrations. The results showed that the detection rate of the bee pollen samples was 50.0%. Five new neonicotinoid pesticides were detected, including acetamiprid, imidacloprid, thiamethoxam, clothianidin and dinotefuran. Thiamethoxam had the highest detection rate (31.8%) and acetamiprid had the highest residual concentration (195.1 ng/g). There were significant differences in neonicotinoid residues among the bee pollen samples from four main plant sources: The detection rate of neonicotinoids in *Camellia sinensis* was significantly higher than the other three bee pollen samples, and the residual concentration of miscellaneous pollen was significantly higher than those from tea and oilseed, with the residue concentration decreasing in the order of miscellaneous pollen, buckwheat pollen, *Camellia sinensis* pollen and oilseed pollen. The residual neonicotinoids among the bee pollen samples from six major geographic regions were also different, which may be affected by the application approaches of neonicotinoid pesticides for different crops and in different regions in China. Human dietary intake risk assessment was performed according to the residual concentration of neonicotinoids. The results showed that the risk of neonicotinoid pesticide residues in bee pollen was acceptable (RQ <1%).

Key words: bee pollen; neonicotinoids; dietary intake risk

引文格式:

石会娟,张敏,张金振,等.蜂花粉中新烟碱农药的残留分析及膳食摄入风险评估[J].现代食品科技,2023,39(11):295-301

SHI Huijuan, ZHANG Min, ZHANG Jinzhen, et al. Residue analysis and dietary intake risk assessment of neonicotinoid pesticides in Chinese bee pollen [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(11): 295-301

收稿日期: 2022-11-05

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目 (6184049)

作者简介: 石会娟 (1997-), 女, 在读硕士, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: shihuijuan0816@163.com

通讯作者: 金玥 (1985-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 蜂产品质量安全, E-mail: jinyue_ava@163.com

蜂花粉是工蜂采集花粉,用唾液和花蜜混合后形成的物质^[1],含有多种氨基酸、 ω -3 脂肪酸、复合维生素 B、矿物质和多酚等物质,具有丰富的营养价值^[2],被认为是人类营养的宝库^[3]。有研究表明蜂花粉具有抗氧化^[4]、抗菌^[5]、抗炎^[6]、抗癌^[7]、保肝^[8,9]、保护心脏^[10]、抗过敏活性和抑制免疫反应^[11]的作用,常作为天然膳食补充剂^[12-14]。然而,由于特殊的生产方式和暴露的生产环境,蜂花粉极易吸附环境中的污染物,常作为环境指示剂^[2]。同时,蜜源植物种植过程施用农药也会造成蜂花粉污染物残留,危害食用者健康^[15]。

新烟碱农药是目前使用最广泛的杀虫剂^[16]。这主要得益于其对哺乳动物低毒的特性。然而,已有报道指出新烟碱农药的过度使用和长期积累,会对哺乳动物产生慢性、累积毒性^[17],导致生育能力下降^[18],发育迟缓^[19],运动活性降低^[20],染色体畸变率增加^[21],诱发乳腺癌^[22]等疾病。目前我国登记使用的新烟碱农药共 10 种,包括吡虫啉、噻虫嗪、啉虫脒、噻虫胺、噻虫啉、呋虫胺、烯啶虫胺、氯噻啉、啉虫啉和环氧虫啉,其中前 8 种使用较广泛,涉及作物 50 余种。新烟碱农药具有良好的渗透性和内吸传导性,能够从土壤、种子、水源迁移至植物花粉和花蜜中,经蜜蜂采集污染蜂产品^[23]。

Tang 等^[24]、Wen 等^[25]和 Xiao 等^[26]均在蜂花粉中检出多种新烟碱农药。欧盟 SANTE/11278/2021 规定了啉虫脒、吡虫啉、噻虫嗪和噻虫胺在蜂产品中的最大残留限量(MRLs)为 50 ng/g,噻虫啉为 200 ng/g^[27];日本规定啉虫脒在蜂产品中的 MRL 为 200 ng/g^[28];目前我国《GB 2763-2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[29]规定了新烟碱农药在主要粮食作物和果蔬中的 MRLs 为 10~2 000 ng/g,而未在蜂产品中规定其限量。因此,开展我国多地区、多种蜂花粉中新烟碱农药的残留分析及其膳食摄入风险评估,具有十分重要的意义。

本研究利用 QuEChERS 前处理方法结合液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)法分析了我国主要养蜂区的 66 批次蜂花粉样品中 8 种常用新烟碱农药的残留情况,并根据残留浓度、膳食结构和毒理学数据进行膳食摄入风险评估,可为新烟碱农药在蜜粉源植物生长过程中的科学使用,以及在蜂花粉中 MRLs 的制定提供理论依据和数据支持。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

1290-6495 高效液相色谱-三重四级杆串联质谱

仪,美国 Agilent 公司;天平(十万分之一天平,百分之一天平),梅特勒-托利多(上海);TTL-DC II 水浴氮吹仪,中国同泰联公司;CR22G II 高速离心机,日本日立;Vortex-Genie2 涡旋混合器,美国 Scientific Industries;Integral5 Mili-Q 去离子水发生器,美国 Mili-Q。

乙腈、甲醇(色谱级),德国 Merck 公司;柠檬酸钠、柠檬酸二钠倍半水合物、无水硫酸镁、氯化钠、十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈, 40~60 μ m)、乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA, 40~60 μ m)、石墨化碳黑(GCB, 40~60 μ m),均购于美国 Agilent 公司;甲酸(色谱纯),美国 Fisher Scientific;吡虫啉、啉虫脒、噻虫嗪、噻虫胺、噻虫啉、呋虫胺、氯噻啉、吡虫啉-d₄、啉虫脒-d₃、噻虫嗪-d₃、呋虫胺-d₄(纯度均 \geq 98%),天津阿尔塔公司。

1.2 样品采集

于 2022 年,在河南、四川、江苏、甘肃、湖北、山东 6 个主要养蜂区分别采集 16、12、9、9、6、5 批次,以及其他地区 9 批次(安徽 2 批次,广东、青海、浙江、山西、吉林、内蒙古、江西各 1 批次);采集样品包括油菜花粉 28 批次,茶花粉 17 批次,荞麦花粉 10 批次,杂花粉 7 批次,其他花粉 4 批次(荷花花粉 2 批次,蚕豆和玉米花粉各 1 批次)共计采集蜂花粉样品 66 批次,每份样品 500 g,置于样品瓶中密封,4 $^{\circ}$ C 条件下保存,备用。

1.3 样品前处理

参考宋梓豪^[30]所开发的 QuEChERS 前处理方法:准确称取 2 g(精确至 0.01 g)蜂花粉样品于 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 水涡旋混匀 1 min,加入 10 mL 乙腈涡旋混匀 1 min。加入 4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸二钠倍半水合物,剧烈振荡并涡旋 10 min,于 4 $^{\circ}$ C,9 000 r/min 离心 10 min。准确移取 7 mL 上清液于含有 1 200 mg 硫酸镁、400 mg PSA、400 mg C₁₈ 和 45 mg GCB 的 15 mL 离心管中。涡旋混匀 10 min,于 4 $^{\circ}$ C,9 000 r/min 离心 10 min。吸取 1 mL 上清液,于 40 $^{\circ}$ C 水浴氮气吹干,1 mL ϕ =20%乙腈水溶液复溶,过 0.22 μ m 微孔滤膜待液相色谱-串联质谱测定。

1.4 仪器测定条件

色谱柱:ACQUITY UPLC HSS T3(100 mm \times 2.1 mm, 1.8 μ m);流动相:A 为 ϕ =0.1%甲酸水溶液,B 为乙腈;流动相梯度洗脱:0~4 min,20% A~60% A;

4~4.1 min, 60% A~100% A; 4.1~6 min, 100% A~100% A; 6~6.1 min, 100% A~20% A; 6.1~9.5 min, 20% A。柱温: 40 °C; 进样量: 3 μL; 电离方式: 电喷雾电离; 扫描方式: 正离子扫描, MRM 模式; 雾化气: 氮气; 雾化气压力: 310 kPa; 离子喷雾电压: 3 500 V; 干燥器温度: 250 °C; 干燥气流速: 7 L/min; 离子监测条件参照宋梓豪^[30]一文。

1.5 膳食摄入风险评估

膳食摄入风险评估是以毒理学和残留化学评估为基础, 根据我国居民膳食消费量, 估算农药的膳食摄入量, 计算膳食摄入风险, 包括长期和短期膳食摄入风险。参考我国《食品中农药残留风险评估指南》(中华人民共和国农业部, 2015) 第三章, 对本研究中来自蜂花粉样品的新烟碱农药残留进行膳食风险评估。

估算蜂花粉长期日均摄入量 (National Estimated Daily Intake, NEDI) 和短期摄入量 (National Estimated Short Term Intake, NESTI), 计算公式如下:

$$C=Z \times F_1 \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$D=E \times F_2 \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中:

C ——长期日均摄入量 (NEDI), g;

D ——短期摄入量 (NESTI), g;

Z ——蜂花粉中新烟碱农药的残留浓度中值 (STMR),

ng/g;

F_1 ——长期食用蜂花粉人群的日均消费量, 取 20 g/d;

E ——蜂花粉中新烟碱农药的最高残留浓度 (HR), ng/g;

F_2 ——短期内单次或多次食用蜂花粉的日摄入量, 取 40 g/d。

计算膳食摄入长期风险 (RQ_1 , %) 和短期风险 (RQ_2 , %), 计算公式如下:

$$Q_1 = \frac{C \times 10^{-3}}{bw \times A} \times 100\% \quad (3)$$

$$Q_2 = \frac{D \times 10^{-3}}{bw \times B} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

Q_1 ——长期风险 (RQ_1), %;

Q_2 ——短期风险 (RQ_2), %;

A ——每日允许摄入量 (Acceptable Daily Intake, ADI),

来源于 GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[29] mg/(kg bw·d);

B ——急性参考剂量 (Acute Reference Dose, ARfD), 来源于英国赫特福德大学农药特性数据库^[31], mg/(kg bw·d);

bw ——体质量, 本研究中取 60 kg。

计算各新烟碱农药的膳食摄入风险商, 评估风险值大小。RQ 值越小风险越小, 当某种农药在蜂花粉

中的残留水平导致 $RQ_1 > 100\%$ 时, 表示居民长期摄食该蜂花粉可能带来不可接受的健康风险; 当某种农药残留导致 $RQ_2 > 100\%$ 时, 表示偶尔、短期摄入该蜂花粉也可能造成健康危害。

1.6 数据处理与分析

使用 SPSS 26.0 和 Excel 完成数据计算, Origin 完成图形绘制。

2 结果与讨论

2.1 检出限、定量限、线性范围、回收率及精密度

本研究中 8 种新烟碱农药的检出限为 0.3 ng/g, 定量限为 1.0 ng/g, 分别以 3 倍和 10 倍信噪比计算获得。在 0.15~50 μg/L 范围内具有较好的线性相关性, 其相关系数均大于 0.999。对空白蜂花粉样品进行加标回收实验, 加标的水平分别为 1、2、10、50 ng/g, 制备 6 份, 按上述方法连续三天进行测定, 考察精密性。结果表明分析物的平均回收率在 83.1%~119% 之间, 日内和日间相对标准偏差 (Relative Standard Deviation, RSD) 均小于 16.1%。实验证明, 本实验方法的定性、定量分析、线性关系、回收率能够保证检测结果的准确性和再现性。

2.2 蜂花粉中新烟碱农药的残留水平

2.2.1 蜂花粉中新烟碱农药残留的总体情况

如表 1 所示, 在 66 批次蜂花粉样品中, 共检出 5 种新烟碱农药, 检出率最高的是噻虫嗪 (31.8%), 其次是吡虫啉 (22.7%)、噻虫胺 (19.7%), 啶虫脒 (16.7%)、检出率最低的是呋虫胺 (12.1%)。平均残留浓度从高到低依次是啶虫脒 (20.1 ng/g)、呋虫胺 (9.2 ng/g)、吡虫啉 (8.3 ng/g)、噻虫嗪 (8.1 ng/g) 和噻虫胺 (1.8 ng/g)。检出浓度最高的是啶虫脒 (195.1 ng/g), 其次是吡虫啉 (59.9 ng/g), 仅啶虫脒和吡虫啉的最大残留浓度超过了欧盟规定的 MRLs (50 ng/g)^[27]。除啶虫脒检出浓度较高外, 其余几种新烟碱农药的检出浓度范围与 Colding 等^[32]报道的结果相似。啶虫脒是我国主要使用的新烟碱农药之一, 已在我国蜂蜜、蜂花粉和蜂粮样品中检出, 在 Wang 等^[33]的研究中啶虫脒是我国蜂蜜中检出率最高的新烟碱农药。蜂花粉中啶虫脒的高残留率和残留浓度, 与其在我国农作物上广泛施用有关。

50.0% 的蜂花粉样品中检出一种及以上的新烟碱

农药, 检出率与 Tao 等^[24]和 Wen 等^[25]的在我国油菜花粉中的检出结果相似, 低于 Mitchell 等^[34]报道的蜂蜜样品中新烟碱农药的检出率。检出 1 种药物的样品占比 16.7%, 检出多种药物残留的样品占比 33.3% (其中检出 2 种农药的占 21.2%, 检出 3 种的占 4.6%, 检出 4 种的占 7.6%)。茶花粉中新烟碱农药的检出率最高, 达 82.4%, 其次为油菜花粉 (50.0%)、杂花粉 (28.6%) 和荞麦粉 (20.0%)。除荞麦花粉外, 其余蜂花粉样品中均存在多种药物残留现象, 多残留比例在茶花粉、杂花粉和油菜花粉中分别为 64.6%、28.6% 和 25.0%, 并且只在茶花粉中同时检出 3~4 种新烟碱

农药 (图 1)。结果表明, 我国蜂花粉中新烟碱农药呈现多残留特征, 说明在蜜粉源植物种植期有多种药物混合施用的现象。检出的 33 批次蜂花粉样品中, 平均残留浓度从高到低依次是杂花粉 (102.3 ng/g)、荞麦粉 (31.5 ng/g)、茶花粉 (14.8 ng/g)、油菜花粉 (9.1 ng/g) 和其他花粉 (5.5 ng/g)。蜂花粉样品中新烟碱农药的最高残留浓度为 200.7 ng/g (杂花粉), 其次为 59.9 ng/g (荞麦粉)。所有阳性样品中新烟碱农药的平均检出浓度为 18.9 ng/g, 中位检出浓度 9.8 ng/g, 残留浓度的中位值均不高于平均值, 这表明蜂花粉样品中的新烟碱农药主要是低浓度残留。

表 1 蜂花粉样品中新烟碱农药的残留情况

Table 1 The detection rate and residue concentration of neonicotinoids in different bee pollen samples

蜂花粉样品	新烟碱农药	呋虫胺	噻虫嗪	噻虫胺	吡虫啉	啉虫脒	总计
	总检出率/%	12.1	31.8	19.7	22.7	16.7	50.0
	检出率/%	47.1	52.9	35.3	52.9	35.3	82.4 ^A
茶花粉(n=17)	平均浓度/(ng/g)	9.5	7.1	1.4	4.8	2.6 ^b	14.8 ^b
	残留范围/(ng/g)	3.2~15.0	1.4~28.4	1.1~2.6	1.5~13.8	1.1~4.6	2.3~48.7
	检出率/%	/	39.3	21.4	7.1	7.1	50.0 ^B
油菜粉(n=28)	平均浓度/(ng/g)	/	8.9	2.2	5.5	3.1 ^b	9.1 ^b
	残留范围/(ng/g)	/	1.7~14.2	1.7~3.2	1.8~9.1	2.2~4.0	2.2~18.9
	检出率/%	/	/	/	28.6	28.6	28.6 ^B
杂花粉(n=7)	平均浓度/(ng/g)	/	/	/	3.9	98.4 ^a	102.3 ^a
	残留范围/(ng/g)	/	/	/	2.2~5.7	1.7~195.1	3.9~200.7
	检出率/%	/	10.0	10.0	10.0	/	20.0 ^B
荞麦粉(n=10)	残留浓度/(ng/g)	/	1.7	1.4	59.9	/	3.1~59.9
	检出率/%	/	/	/	25.0	25.0	25.0
其他花粉(n=4)	残留浓度/(ng/g)	/	/	/	3.1	2.4	5.5 ^b
	总平均残留浓度/(ng/g)	9.5	8.1	1.8	8.3	20.1	18.9
	欧盟 MRL/(ng/g)	/	50	50	50	50	/

注: 右肩大写字母表示检出率之间存在显著性差异; 右肩小写字母表示检出浓度之间存在显著性差异 ($P < 0.05$)。

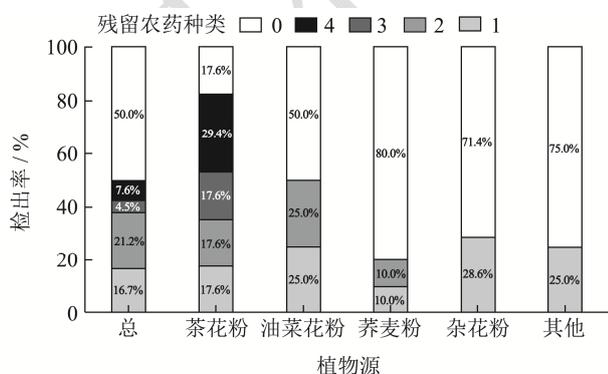


图 1 不同植物源蜂花粉中新烟碱农药的检出率

Fig.1 The detection rate of neonicotinoids in different bee pollen samples

2.2.2 新烟碱农药在不同植物源蜂花粉样品中的残留情况

通过对不同植物源花粉样品中新烟碱农药的残留特征的统计分析, 经卡方检验分析表明茶花粉中新烟碱农药的检出率, 显著高于油菜花粉、杂花粉和荞麦花粉; 并且茶花粉的多残留比例, 也显著高于其他三种花粉 ($P < 0.05$)。在我国吡虫啉、啉虫脒、噻虫嗪和呋虫胺等新烟碱农药已登记用于茶树防治茶小绿叶蝉等虫害。在茶树种植期间, 预防性用药, 以及高频率和多种药物混合施用, 是导致茶花粉中新烟碱农药多残留和高残留率的主要原因。同时值得注意的是, 新烟碱农药中仅噻虫嗪登记用于油菜的蚜虫等病虫害

防治,但在油菜花粉中,检出4种新烟碱农药,说明在油菜种植期存在混用、滥用以及外界环境污染现象。

检出的33批次蜂花粉样品中,杂花粉中新烟碱农药的总平均检出浓度(102.3 ng/g)以及啉虫脒平均残留浓度(98.4 ng/g),均显著高于茶花粉(14.8 ng/g, 2.6 ng/g)和油菜花粉(9.1 ng/g, 3.1 ng/g)(*t*检验, $P < 0.05$)。杂花粉的高浓度残留,主要来自于甘肃单一样品的高浓度检出,这可能与单一地区或单一种植区域农药大量施用有关。

2.2.3 不同地区蜂花粉样品中新烟碱农药的残留情况

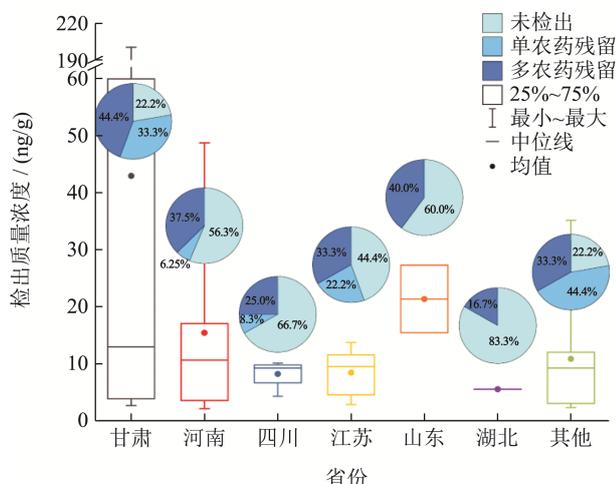


图2 不同地区蜂花粉样品中新烟碱农药的残留情况

Fig.2 The different residue of neonicotinoids in bee pollen samples of different provinces

如图2所示,不同地区的蜂花粉样品中新烟碱农药的残留情况有较大差异,其中来自甘肃省的蜂花粉样品检出率和残留浓度均高于其他省份。检出率从高到低依次是甘肃省(77.8%)、江苏省(55.6%)、河南省(43.8%)、山东省(40.0%)、四川省(33.3%)和湖北省(16.7%);平均检出浓度从高到低依次是甘肃省(54.3 ng/g)、山东省(21.4 ng/g)、河南省(15.4 ng/g)、江苏省(8.5 ng/g)、四川省(8.2 ng/g)和湖北省(5.5 ng/g)。甘肃地区的新烟碱农药主要来

自于该地区的杂花粉样品,而江苏地区阳性样品均为茶花粉。这说明新烟碱农药残留区域性差异可能与不同地区作物种类、种植方式(轮作)、农药施用情况和施药方式有关。

2.3 蜂花粉中新烟碱农药的膳食摄入风险

近年来,风险评估已广泛应用于人类膳食中农药残留的暴露风险,为保障农产品安全提供了理论依据^[33]。通过计算RQ值来反映蜂花粉样品中新烟碱农药残留的膳食风险,分别取残留浓度的中位值和最大值计算其长期膳食风险值和短期膳食风险值,结果见表2。蜂花粉样品中5种新烟碱农药的长期膳食风险值(RQ₁)在0.0006%~0.0021%之间,短期膳食风险值(RQ₂)在0.0021%~0.1858%之间,均远低于1%,啉虫脒的RQ₂最高,为0.1858%。与谭阳等^[15]对蜂蜜中农药残留风险评估的结果相近,均远低于100%的判定标准,说明蜂花粉中的新烟碱农药残留风险较低,可以接受。

膳食风险评估结果显示本研究中66批次蜂花粉样品中新烟碱农药的残留风险均可接受,仅有2批次样品中的新烟碱农药残留浓度超过欧盟规定的MRLs,但均低于日本MRL,整体残留浓度较低。由于国内外蜂花粉植物源存在一定差异,且膳食结构不同,因此可以参照欧盟和日本等国的MRLs,并结合我国蜜粉源作物种植期间新烟碱农药田间施用量,以及主要人群膳食摄入蜂花粉情况,研制我国蜂产品中的新烟碱农药的MRLs。

农药残留的风险评估过程中常存在一些不确定因素影响结果,导致无法完全依据现实情况测定风险,如蜂花粉一般作为冲调食品稀释饮用,实际食用的农药浓度比蜂花粉中的残留浓度要低;本研究中采用的蜂花粉日均摄入量可能与居民实际食用量存在一定差异,同时蜂花粉样品中存在新烟碱农药多残留的情况,需要进一步研究多残留农药之间的毒性作用是否存在协同或拮抗。

表2 蜂花粉中新烟碱农药残留的膳食摄入风险评估

Table 2 The dietary risk assessment of neonicotinoids residues in bee pollen samples

新烟碱农药	ADI/[mg/(kg bw/d)]	ARfD/[mg/(kg bw/d)]	中位残留浓度/(mg/kg)	最大残留浓度/(mg/kg)	RQ ₁ /%	RQ ₂ /%
呋虫胺	0.2	0.22	0.008 2	0.015 0	0.001 4	0.005 0
噻虫嗪	0.08	0.5	0.005 0	0.014 2	0.002 1	0.011 8
噻虫胺	0.1	0.1	0.001 7	0.003 2	0.000 6	0.002 1
吡虫啉	0.06	0.08	0.003 4	0.059 9	0.001 9	0.066 6
啉虫脒	0.07	0.025	0.003 0	0.195 1	0.001 4	0.185 8

3 结论

在检测的 66 个蜂花粉样品中, 50.0%的样品检出新烟碱农药残留, 样品最高检出浓度 200.7 ng/g, 啉虫脒和吡虫啉的最高检出浓度超出欧盟的最高限量标准。不同植物来源和地理来源的蜂花粉样品间, 新烟碱农药的残留水平存在一定差异, 这可能与新烟碱农药的农业施用行为有关。蜂花粉中新烟碱农药残留的长期膳食和短期膳食摄入风险的评估结果均为低风险, 在可接受范围内。本研究发现蜂花粉样品中普遍存在多种药物残留的现象, 但累积风险和协同作用尚不清楚, 需要进一步研究。

参考文献

- [1] GB/T 30359-2021,蜂花粉[S].
- [2] Thakur M, Nanda V. Composition and functionality of bee pollen: A review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 98: 82-106.
- [3] Li Q Q, Wang K, Maria C M, et al. Nutrient-rich bee pollen: A treasure trove of active natural metabolites [J]. Journal of Functional Foods, 2018, 49: 472-484.
- [4] Zhang Y, Yang F, Jamali M A, et al. Antioxidant enzyme activities and lipid oxidation in rape (*Brassica campestris* L.) bee pollen added to salami during processing [J]. Molecules, 2016, 21(11): 1439.
- [5] Fatrcova S K, Nozkova J, Mariassyova M, et al. Biologically active antimicrobial and antioxidant substances in the *Helianthus annuus* L. bee pollen [J]. J Environ Sci Health B, 2016, 51(3): 176-181.
- [6] Li Q, Liang X, Zhao L, et al. UPLC-Q-exactive orbitrap/MS-based lipidomics approach to characterize lipid extracts from bee pollen and their *in vitro* anti-inflammatory properties [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(32): 6848-6860.
- [7] Wang B, Diao Q, Zhang Z, et al. Antitumor activity of bee pollen polysaccharides from *Rosa rugosa* [J]. Mol Med Rep, 2013, 7(5): 1555-1558.
- [8] Mohamed A E, El-Magd M A, El-Said K S, et al. Potential therapeutic effect of thymoquinone and/or bee pollen on fluvastatin-induced hepatitis in rats [J]. Sci Rep, 2021, 11(1): 15688.
- [9] 高丽苗,俞斌,徐响,等.油菜蜂花粉活性成分对体外肝细胞损伤的保护作用[J].现代食品科技,2016,32(9):8-12,27.
- [10] Rzepecka S A, Stojko J, Jasik K, et al. Anti-atherogenic activity of polyphenol-rich extract from bee pollen [J]. Nutrients, 2017, 9(12): 1369.
- [11] Moita E, Sousa C, Andrade P B, et al. Effects of *Echium plantagineum* L. bee pollen on basophil degranulation: relationship with metabolic profile [J]. Molecules, 2014, 19(7): 10635-10649.
- [12] Yerlikaya O. Effect of bee pollen supplement on antimicrobial, chemical, rheological, sensorial properties and probiotic viability of fermented milk beverages [J]. Mljekarstvo, 2014, 64(4): 268-279.
- [13] Anjos O, Fernandes R, Cardoso S M, et al. Bee pollen as a natural antioxidant source to prevent lipid oxidation in black pudding [J]. Lwt, 2019, 111: 869-875.
- [14] Conte P, Del Caro A, Balestra F, et al. Bee pollen as a functional ingredient in gluten-free bread: A physical-chemical, technological and sensory approach [J]. Lwt, 2018, 90: 1-7.
- [15] 谭阳,孙小凤,韩燕,等.西北地区四种蜜源蜂蜜的农药残留风险暴露评估[J].现代食品科技,2018,34:275-280.
- [16] 柯俐,李彬,刘永军.蜜蜂神经系统的毒性影响因素分析[J].中国蜂业,2022,73(7):20-22,52.
- [17] 陈星茹,方诗琦,万爽,等.可降解新烟碱类杀虫剂微生物及其代谢途径的研究进展[J].生物工程学报,2022,38(12): 4462-4497.
- [18] Memon Sa M N, Mal B, Shaikh Sa, et al. Histopathological changes in the gonads of male rabbits (*Oryctolagus cuniculus*) on exposure to imidacloprid insecticide [J]. Journal of Entomology and Zoology Studies, 2014, 2(4): 159-163.
- [19] Babel'ova J, Sefcikova Z, Cikos S, et al. Exposure to neonicotinoid insecticides induces embryotoxicity in mice and rabbits [J]. Toxicology, 2017, 392: 71-80.
- [20] Lonare M, Kumar M, Raut S, et al. Evaluation of imidacloprid-induced neurotoxicity in male rats: A protective effect of curcumin [J]. Neurochem Int, 2014, 78: 122-129.
- [21] Sekeroglu V, Sekeroglu Z A, Kefelioglu H. Cytogenetic effects of commercial formulations of deltamethrin and/or thiacloprid on wistar rat bone marrow cells [J]. Environmental Toxicology, 2013, 28(9): 524-531.
- [22] Caron-Beaudoin E, Viau R, Sanderson J T. Effects of neonicotinoid pesticides on promoter-specific aromatase (CYP19) expression in Hs578t breast cancer cells and the role of the VEGF pathway [J]. Environ Health Perspect, 2018, 126(4): 11.
- [23] Mitchell E A D, Mulhauser B, Mulot M, et al. A worldwide survey of neonicotinoids in honey [J]. Science, 2017, 358(6359): 109-111.

- [24] Tao T, Wang C, Dai W, et al. An integrated assessment and spatial-temporal variation analysis of neonicotinoids in pollen and honey from noncrop plants in Zhejiang, China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 250: 397-406.
- [25] Wen X, Ma C, Sun M, et al. Pesticide residues in the pollen and nectar of oilseed rape (*Brassica napus* L.) and their potential risks to honey bees [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 786: 147443.
- [26] Xiao J, He Q, Liu Q, et al. Analysis of honey bee exposure to multiple pesticide residues in the hive environment [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 805: 150292.
- [27] European Union Pesticides Database, 2022 [DB/OL]. <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/mrls>.
- [28] Maximum Residue Limits (MRLs) List of Agricultural Chemicals in Foods, 2022 [DB/OL]. <http://db.ffcr.or.jp/front/>.
- [29] GB2763-2021, 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
- [30] 宋梓豪. 蜂蜜和蜂花粉中 53 种农药及 5 种代谢物残留检测研究及风险评估[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021.
- [31] University of Hertfordshire, 2022. Pesticide Properties Database [DB/OL]. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>.
- [32] Codling G, Naggari Y A, Giesy J P, et al. Neonicotinoid insecticides in pollen, honey and adult bees in colonies of the European honey bee (*Apis mellifera* L.) in Egypt [J]. *Ecotoxicology*, 2018, 27(2): 122-31.
- [33] Wang X, Goulson D, Chen L, et al. Occurrence of neonicotinoids in Chinese apiculture and a corresponding risk exposure assessment [J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(8): 5021-5030.
- [34] Mitchell E A D, Mulhauser B, Mulot M, et al. A worldwide survey of neonicotinoids in honey [J]. *Science*, 2017, 358(6359): 109-111.