

鲜食农产品风险评估

——以菠菜为例

宋玉峰¹,殷世武²

1. 山东省产品质量检验研究院, 山东 济南 250102

2. 临沂市食品药品检验检测中心, 山东 临沂 276000

摘要: 选取多个典型区域, 开展当地农贸市场和零散摊位菠菜的农药残留监测。以 FAO/WHO 农药残留联席会议 (JMPR) 提出的风险评估原理和方法技术为基础、引入加工因子, 采用监测数据评估鲜食菠菜的健康风险。风险监测显示, 菠菜中农药残留的检出率 51%, 超标率 1.4%; 只有毒死蜱残留超过标准限量值。评估结果表明, 菠菜中农药残留的摄入安全风险较低; 毒死蜱残留的慢性摄入风险最高, 氯氰菊酯残留的急性风险较大; 不同人群中, 儿童风险最大。总体菠菜摄入安全性高, 风险可控。但潜在风险仍不容忽视, 尤其需加强儿童等特殊群体的风险监控和蔬菜多残留现象监管。

关键词: 食品安全; 风险评估; 农药残留

中图分类号: S481+.8; TS201.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-2324(2017)02-0310-05

Risk Assessment for Fresh Agricultural Products

——Taking spinach as a case

SONG Yu-feng¹, YIN Shi-wu²

1. Shandong Testing Institute of Product Quality, Jinan 250102, China

2. Linyi Center for Food and Drug Control, Linyi 276000, China

Abstract: The pesticide residue in spinach was monitored in local retail markets and farmer's markets respectively. Based on the principle and method on pesticides residue dietary intake and risk assessment proposed by Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (JMPR), processing factors were introduced and data were derived from monitoring program, the dietary assessment was carried out for the residue from fresh spinach intake. Results of the total samples 51% residue had been identified and 1.4% samples exceeding the established MRL. High value of residue exceeding the MRL was found for Chlopyrifos. The results showed that it did not raise the health concerns about risk of all residues from spinach intake concernedly. A high pesticide intake from spinach to consumers for Chlopyrifos of chronic risk assessment was obtained, nevertheless, a high intake was obtained for cypermethrin of acute risk assessment. While for children a risk estimate was higher in the present study. The results showed that consumers were adequately protected, but the monitoring of intake risk to children and the supervising of multi-residue in vegetables should be strict surveillance

Keywords: Food safety; risk assessment; pesticide residue

中国人口耕地比是世界平均值的三倍, 但仅拥有世界 7% 的可耕用土地并逐年恶化, 却需要养活全球 22% 以上的人口, 提高农产品产量对我国经济发展和社会稳定影响重大。农药是保证农产品高产、稳产和优质的一个重要因素, 如果减少 30% 的农药使用量, 将会导致中国至少 3.5 亿人挨饿^[1,2]。当前由于我国农产品尤其鲜食农产品多小规模、散户式, 加之环境污染的加重、监管力量的薄弱及安全意思淡薄, 小城镇及周围农村居民食品安全问题尤为突出^[3,4], 但其风险评估研究报道结果极少。菠菜茎叶柔软、鲜嫩、味美色鲜、营养丰富, 在我国广泛种植, 是名副其实的“蔬菜之王”, 是我国量大面广的重要经济作物和典型的鲜食农产品^[5,6]。为了提高产量和保证质量, 菠菜的种植过程一直离不开农药的保驾护航, 这也直接导致菠菜中高农药残留^[7]。近年来国内菠菜中农药残留超标以及引起健康风险的报道越来越多, 日本曾把菠菜列入风险较大的食物之一, 药残问题严重影响中国出口创汇效益^[8,9]。

为了解小城镇城乡农贸市场和路边摊位销售和流通鲜食农产品的污染状况, 及时发现安全隐患、科学合理的评估风险, 为监管和预警提供充分可靠的技术支持。本项目综合考虑小城镇农贸市场及

收稿日期: 2016-10-16

修回日期: 2016-10-23

基金项目: 国家质检总局质检公益性行业科研专项(2012104012-2)

作者简介: 宋玉峰(1975-),女,副研究员,博士/博士后,研究方向食品及食品接触材料检测与风险评估. E-mail:yfsong2008@163.com

数字优先出版:2017-03-28 <http://www.cnki.net>

路边摊位特点,选取具有典型代表性地点开展菠菜中农药残留监测及风险评估。在世界卫生组织(WHO)农药残留专家委员会联席会议(JMPP)风险评估原则和方法技术指导下^[10],借助已报道的有效数据,评估健康安全风险。

1 材料和方法

1.1 样品来源

参照 NY/T 2103《蔬菜抽样技术规范》要求,结合当地实际情况,抽样区域涵盖所有区域,同一区域选取不少于5个点,为保证取样涵盖面积广,取样点尽可能均匀遍布。路边摊位或零售市场作为同一个取样点时,在交易高峰时尽可能随机选取多家摊位,样品混合后四分法留取测试和备份样品;选取农贸批发市场作为一个取样点时,在批发高峰开展,留样方式等与零售市场一致。

1.2 主要仪器和试剂

气相色谱仪,美国安捷伦(7890A),配微量池电子俘获检测器(uECD)和火焰光度检测器(FPD),毛细管色谱柱 DB-17、DB-1(30 m×0.25 mm×2.5 μm)。Büchi 公司旋转蒸发器(R-200)、Sigma Corp., Germany 公司的高速匀浆机(Sigma 3-18k)、Organomation Associates. Inc 氮吹仪(OA-SYSTEM)等。所有农药标准液浓度 100 μg·ml⁻¹,标准品由农业部环境保护科研监测所提供。

1.3 检测方法

检测方法参照 GB/T 5009.218《水果和蔬菜中多种农药残留量的测定》。保留时间定性,外标法定量。毒死蜱的报出限(LOR)为 0.05 mg·kg⁻¹,其他报出限为 0.01 mg·kg⁻¹。方法回收率 70%~110%,相对偏差≤15%。

1.4 数值修约

按照 GB/T 8170《数值修约规则与极限数值的表示和判定》进行数值修约。

1.5 结果判定

结果依据 GB 2763《食品中农药最大残留限量》进行判定,其中最大残留限量值(MRL)的指标按国标判定,无 MRL 值的结果不判定。残留的急性摄入量(NESTI)和长期摄入量(NEDI)计算依据联合国粮食及农业组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)联合管理的三个专家咨询机构之一的农药残留联席会议(JMPR)建议方法^[10],引入急性参考剂量(ARfD)和慢性参考剂量(ADI)值判定风险。

1.6 数据分析

数据统计分析、计算及图形绘制、评估中关键参数赋值及方法参照宋玉峰等研究成果^[11]。

2 结果和分析

2.1 样品总体信息

本项目共采集样品 500 份,根据以往监测结果和风险预估,开展 22 种潜在风险较多的残留检测^[3-8,12]。所有样品中未检测出甲胺磷、甲拌磷、对硫磷、甲基对硫磷、敌敌畏、甲胺磷、三唑磷、水胺硫磷、磷胺、久效磷、氧乐果、杀螟硫磷等高毒农药;约 51%的样品检出其他残留。本次调研中残留超标率较低(仅为 1.4%),其唯一超标的残留种类是杀虫剂毒死蜱。

本次调研样品中残留检出种类及检出频次统计结果见图 1。一种样品中只检出 1 种残留的情况出现较多(100 频次),检出 2 种直至 6 种农药残留的频次呈指数下降,有 4 个样品同时检出 6 种药残。多残留样品中,同一样品中含 3 种及 3 种以上药残的比例约为 65%,多残留农药为菊酯类杀虫剂,且含量较低,量值在报出限 LOR 附近。本次调研的地点为小城镇,样品绝大部分为散户生产、小区域销售,检出值在一定的地域范围内有一定的规律性,同一取样点的样品残留检出率及种类有相似性,表明同一地区气候虫害等条件相近,所以施药量和方式相近,残留情况类似。

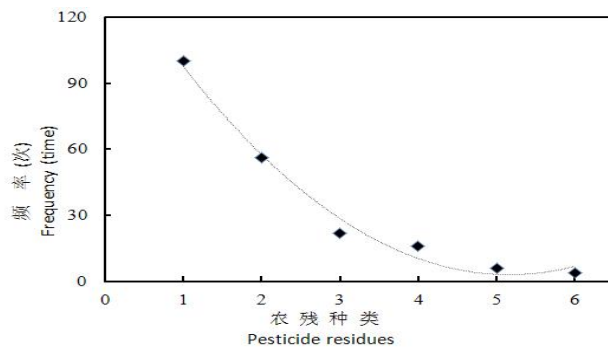


图 1 样品中残留检出种类及频次的关系图

Fig.1 The relation between detected residues and frequencies in samples

2.2 风险评估

完整的膳食暴露评估包括急性（短期）和慢性（长期）评估，早期的多数合成农药短期不表现中毒症状，故主要开展慢性评估，但现在合成农药绝大多数表现急性毒性，需要开展急性评估，且当前多数参数仍在优化过程中，急性评估仍是评估研究的热点。在可用的数据有限时，国际上通常做法是由低级（点评估）到高级（概率）模式开展评估，级别越低所需参数越少，评估结果也越保守，通常结果高于实际风险情况，即最严厉、苛刻评估。通常如果低级评估结果表明风险较少或者可以忽略时，就可以认为摄入此类食品是安全的，评估结果完全可以用于监管及预警。目前在参数较少、数据库不完备等情况下，多数情况下开展点评估。本研究中评估方法和参数选择参照 WHO 建议，采用点评估模式研究膳食摄入风险^[12]。

消费群体的体重、摄入量等因素影响直接影响其残留摄入的健康风险。已有膳食营养调研结果显示，当地几类主要消费群体分别为成人男、成人女、7 岁儿童男和女、18 岁青少年男和女。本研究中采集到的菠菜样品个体重 10~100 g 之间，中位值 36.4 g，即蔬菜个体重量 (U) 采用 36.4 g (>25 g)，而我国食用菠菜人群（成人）的 P97.5 摄入量 (LP) 300 g，人均摄入量（成人）为 109.87 g/day^[13]。采用式 (1) 和式 (2) 分别评估急性和慢性摄入风险：

$$NESTI = \frac{U \times (HR_{-P}) \times v + (LP - U) \times (HR_{-P})}{bw} \quad (1)$$

$$NEDI = \frac{C_m \times LP}{bw} \quad (2)$$

(1) 和 (2) 式中 U 是蔬菜样品个体重量、LP 是摄入量，P 是加工因子，HR_{-P} 是加工后样品的农药残留浓度，bw 是消费者平均体重，C_m 是药残量值的中值或平均值，本研究平均值高于中位值，参照最严风险评估原则，计算中选取平均值^[14]。根据袁玉伟等人的研究，结合检测结果赋值相应的加工因子 P 值，确定各残留量 HR_{-P} 值^[15]。基于我国蔬菜生产的特殊状况，本研究组早期开展了初级农产品农药残留变异性的研究，获取在我国特定生产模式下残留的变异因子，结果表明在我国特殊的蔬菜生产模式下，变异因子赋值 5 更符合实际^[11]。因缺乏相应数据，根据 WHO 原则，7 岁青少年膳食摄入菠菜的平均值赋值 115.4 g，人群 P97.5 值赋值 162.1 g^[16]。根据最近的调研结果，我国成年男子和妇女的体重分别是 64.5 kg 和 56 kg，7 岁儿童和 18 岁青少年男性和女性的体重分别为 26.7~63.2 kg、24.7~52.2 kg^[17,18]。ARfD 和 ADI 值分别为 JMPR 现阶段报道值。借鉴欧盟 (EU) 推荐的评估方法和技术，用风险熵 (HQ) 表示其风险程度，HQ < 1 表示摄入食品是风险可接受，风险较低，HQ 值越大风险越高，HQ 的推导公式见式 (3)^[19]。

$$HQ_{ADI \text{ or } ARFD, \%} = \left(\frac{NEDI}{ADI} \times 100 \% \right) \text{ or } \left(\frac{NESTI}{ARfD} \times 100 \% \right) \quad (3)$$

依据公式 (3) 估算获得不同消费群体的 HQ, 结果见图 2 和图 3。

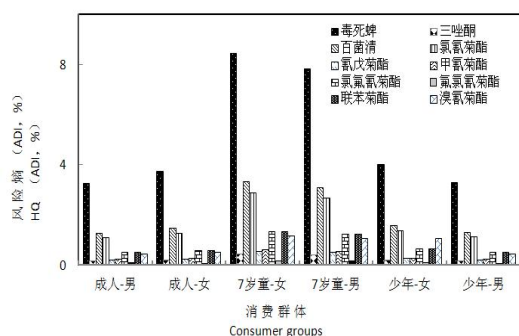


图 2 不同群体慢性摄入风险熵

Fig.2 Calculated HQ of chronic risk to consumer groups Fig.3 Calculated HQ of acute risk to consumer groups

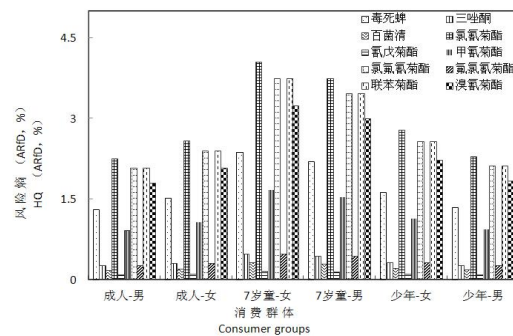


图 3 不同群体急性摄入风险熵

3 讨论

3.1 残留检出统计分析

自 2013 年 10 月以来农业部等多部委陆续颁布禁令, 甲基硫环磷等一大批含磷高毒农药被禁用, 含磷农药的危害逐步降低, 本项目未检出这些被高度关注高毒禁用农药, 表明当地对蔬菜高毒农药的监管措施到位、成效较好^[20]。约 51% 的样品检出处上述高毒农药外的其他残留, 残留超标率 (1.4%) 和检出率较低。作为一种广谱杀虫药, 毒死蜱对地上地下害虫一样高效, 而且对多数天敌安全, 是我国广泛使用的理想的杀虫剂, 但在我国特殊的生产方式下农药的使用较为随意, 蔬菜中毒死蜱残留一直威胁我们的菜篮子安全, 本研究中唯一超过国家残留限量的仍是毒死蜱, 与近年的调研结果一致^[21-24]。目前我国绝大部分小城镇甚至小城市地区蔬菜生产为小规模、散户式生产, 施药不规范、随意性大, 加之土地资源有限, 重茬等较多, 环境污染恶化, 病虫害加剧, 多次施药和大量施药现象非常突出, 出现多残留现象, 国内其他的蔬菜水果等食用农产品也发现这种情况^[22]。本研究中不同季节样品检测未发现残留有显著性差异。

3.2 风险评估

评估结果显示, 毒死蜱的慢性风险最大, 百菌清其次, 氯氰菊酯紧跟其后, 其后依次是氯氟氰菊酯、联苯菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯、氰戊菊酯和三唑酮, 氟氯氰菊酯风险最小; 不同的消费群体中, 7 岁女童的健康风险最大, 其次是 7 岁男童, 再次是 18 岁青少年女, 成人和 18 岁青少年男的风险最小, 与北京等大城市风险人群趋势相似^[21]。虽然本研究中 7 岁女童的风险熵值较高, 但仍低于 10%, 其风险处于较低水平, 其他残留摄入风险更低。目前毒死蜱是高毒有机磷农药的重要替代品之一, 在我国应用广泛, 但其危害仍然不容忽视, 对鱼类、鸟类、家蚕、蜜蜂和人类等都能产生伤害, 不仅存在急性毒性, 而且能在生物体内蓄积, 生命早期的蓄积扰乱生物青春期乃至成年期神经活动, 慢性毒性不容忽视^[23,24]。虽然儿童和青年的毒死蜱摄入风险熵值很小, 但鉴于其有蓄积性和长期毒性, 为最终保护婴儿和儿童, 近期美国 EPA 已提议撤销毒死蜱的所有食品限量, 禁止其在农业上使用, 该决议预计在今年底生效^[25]。

急性风险评估显示, 氯氰菊酯的健康风险最大, 其次是氯氟氰菊酯和联苯菊酯, 溴氰菊酯的风险位列第三, 其后依次是毒死蜱、甲氰菊酯、氟氯氰菊酯、三唑酮和百菌清, 氰戊菊酯的风险最小。不同人群风险趋势与长期评估结果一致。氯氰菊酯 ($ARfD=0.04 \text{ mg/kg}\cdot\text{bw}$)、氯氟氰菊酯 ($ARfD=0.02 \text{ mg/kg}\cdot\text{bw}$) 和联苯菊酯 ($ARfD=0.01 \text{ mg/kg}\cdot\text{bw}$) 急性毒性大, $ARfD$ 值小, 因此其风险熵值大, 但风险程度最大的氯氰菊酯残留风险熵仍在 5% 以内, 其健康风险相对较低。

4 结论

虽然近年来菠菜中农药残留的健康负面报道时有发生。但本项目结果表明, 即使存有超限/标情况, 膳食摄入的残留风险可能处于可接受水平之内, 可以安全放心的食用。出现极端危害消费者健

康的案例多数情况是误用、超规、违规使用农药造成的。随着监管措施加强和所有参与人员的健康安全意识的提高,高毒禁用农药的残留风险逐步降低,本项目所有样品未检出这些高风险农药残留,但检出菊酯类、毒死蜱等广泛使用的低毒类残留,多残留现在的情况普遍。

毒死蜱慢性健康风险高于其他残留,百菌清其次,氯氰菊酯紧跟其后,其后依次是氯氟氰菊酯、联苯菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯、氰戊菊酯和三唑酮,氟氯氰菊酯风险最小。氯氰菊酯的急性风险最大,其次是氯氟氰菊酯和联苯菊酯,溴氰菊酯的风险位列第三,其后依次是毒死蜱、甲氰菊酯、氟氯氰菊酯、三唑酮和百菌清,氰戊菊酯的风险最小。不同的消费群体中,7岁女童的风险最大,其次是7岁男童,再次是18岁青少年女,成人和18岁青少年男的风险最小。

基于本研究结果,笔者建议加强农药的使用宣传、强化监管,建议开展儿童等特殊消费群体的深入研究;规范食用农产品尤其是蔬菜中农药的使用,特别是尽量减少同一蔬菜中多种残留检出物的发生。鉴于参数和有效数据的制约,本项目的评估为单一残留风险评估,而未考虑同一样品中多种残留的风险的协同作用,其将在以后研究中深入探讨。

参考文献

- [1] 胡笑彤.中国农药走向世界[J].新农药,2003,31(5):25-28
- [2] Cooper J, Dobson H. The benefits of pesticides to mankind and environment[J]. Crop Protection, 2007,26(9):1337-1348
- [3] 钟真,孔祥智.农产品质量安全问题产生原因与治理措施[J].中南民族大学学报:人文社会科学版,2013,33(2):125-129
- [4] 李梅,周颖,何广祥,等.佛山城乡居民食品安全意识的差异性分析[J].中国卫生事业管理,2011,28(7):544-547
- [5] 张瑞,杨丹妮,洪江,等.崇明岛有机栽培菠菜的品种筛选及品质分析[J].上海交通大学学报:农业科学版,2015,33(3):29-35
- [6] 夏秀波,王全华,尹国香,等.适于出口的越冬菠菜品种比较试验[J].北方园艺,2011(1):24-25
- [7] FAO/WHO. Pesticide residues in food [N]. Geneva, Switzerland, 2009
- [8] 李宁.菠菜生产应对日本肯定列表制度研究[J].上海蔬菜,2007(3):4-7
- [9] 张吉国.日本“肯定列表制度”对山东蔬菜出口的影响及对策[J].农业经济问题,2007(4):63-66
- [10] WHO. Principles and methods for the risk assessment of chemicals in food – Chapter 6: Dietary exposure assessment of chemicals in food[N]. Geneva, Switzerland, 2008
- [11] 宋玉峰,吕潇,任凤山.济南市售蔬菜中农药残留的变异性[J].中国农业科学,2010,43(7):1458-1463
- [12] 宋玉峰,吕潇,任凤山,等.蔬菜中氯氰菊酯残留的风险评估研究[J].农业环境学学报,2010,29(12):2293-2298
- [13] 罗伟,吴永宁,袁宗辉,等.菠菜中毒死蜱残留量的暴露评估[J].食品科学,2008,29(11):572-574
- [14] 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
- [15] 袁玉伟,张志恒,叶志华.模拟加工对菠菜中农药残留量及其膳食暴露评估的影响[J].农药学报,2011,13(2):186-191
- [16] 王志宏,张兵,王惠君.中国9省(区)1991-2009年6-17岁儿童青少年蔬菜水果摄入变化趋势及其社会经济因素的影响[J].中国流行病学杂志,2013,34(3):863-869
- [17] 李咏兰,郑连斌,席焕久,等.中国北方、南方汉族体重的差异[J].解剖学报,2015,46(2):270-274
- [18] 韩迪,徐勇.中国1985与2010年不同地区青少年身高体重比较[J].中国学校卫生,2014,35(5):700-703
- [19] EFSA. Scientific opinion on risk assessment for a selected group of pesticides from the triazole group to test possible methodologies to assess cumulative effects from exposure through food from these pesticides on human health[J]. The EFSA Journal, 2009(7):1-187
- [20] 徐静,代飞飞,聂丹丹.潍坊市2015年蔬菜、水果中农药残留污染情况[J].中国热带医,2016,16(2):141-144
- [21] 黄宝勇,孙江,肖志勇.北京市蔬菜中毒死蜱残留长期摄入的风险评估[J].中国农业科技导报,2013,15(4):55-60
- [22] 夏燕平,邓泽锋,曾红燕.2011-2013年遂宁市蔬菜中农药残留状况调查[J].现代预防医学,2016,43(2):246-248
- [23] 余向阳,赵于丁,王冬兰,等.毒死蜱和三唑磷对斑马鱼头不AChE活性影响及在鱼体内的富集[J].农业环境科学学报,2008,27(6):2452-2455
- [24] 张洁,赵玲玲,胡治平,等.有机磷农药毒死蜱低剂量新生期暴露对大鼠远期心里行为的影响及其机制[J].中国临床心理学杂志,2010,18(5):587-590
- [25] 宋俊华.美国EPA准备禁用毒死蜱[J].农业科学与管理,2016,37(2):56