

风险评估

广东省本地茶叶农药多残留累积风险评估

朱盼¹, 万欢², 黄芮³, 陈少威³, 龙朝阳¹, 黄伟雄¹, 陈子慧³, 吴永宁⁴

- (1. 广东省疾病预防控制中心, 广东广州 511430; 2. 华南农业大学资源环境学院, 广东广州 510642;
3. 广东省疾病预防控制中心广东省公共卫生研究院, 广东广州 511430;
4. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022)

摘要:目的 针对广东省本地茶叶中13种常用农药, 评估其慢性及急性膳食摄入风险, 以为生产监管、消费和制修订限量标准提供依据和技术支撑。方法 采集2017—2020年广东省本地茶叶110份, 按照GB 23200.113—2018方法对13种农药进行残留检测, 运用危害指数(HI)法评价其急性和慢性膳食摄入风险及其累积暴露风险。结果 共检出8种农药残留, 其中联苯菊酯、甲氰菊酯和氟氰菊酯检出率和残留水平最高, 该3种农药广东省居民茶叶慢性及急性累积摄入量分别为 4.87×10^{-5} mg/(kg bw·d)和 4.79×10^{-3} mg/(kg bw·d), 分别占总农药摄入量的89.09%和86.01%, 且均呈现男性高于女性、城市居民高于农村居民的规律。基于累积风险考虑, 所有检出农药的慢性及急性累积摄入HI分别为 3.69×10^{-3} 和 4.66×10^{-1} , 摄入风险较低。结论 广东省居民通过本地茶叶导致的多组分农药慢性及急性摄入风险低, 但广东省本地茶叶中农药残留现象普遍, 应进一步加强规范农药在茶叶中的使用和管理。

关键词: 农药残留; 累积性评估; 危害指数法; 茶叶; 风险评估

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2022)02-0308-07

DOI: 10.13590/j.cjfh.2022.02.019

Cumulative intake risk assessment of multi-pesticides in local tea samples in Guangdong ProvinceZHU Pan¹, WAN Huan², HUANG Rui³, CHEN Shaowei³, LONG Chaoyang¹, HUANG Weixiong¹,
CHEN Zihui³, WU Yongning⁴

- (1. Guangdong Provincial Center for Disease Control and Prevention, Guangdong Guangzhou 511430, China; 2. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangdong Guangzhou 510642, China; 3. Guangdong Provincial Institute of Public Health, Guangdong Provincial Center for Disease Control and Prevention, Guangdong Guangzhou 511430, China;
4. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China)

Abstract: Objective To evaluate the chronic and acute exposure risk of the 13 commonly used pesticides in local tea samples in Guangdong Province, so as to provide the basis and technical support for production supervision and consumption, and provide data for the revision of maximum residue limits (MRLs). **Methods** 110 local tea samples were collected from the year 2017—2020, and 13 pesticide residues were detected and quantified following the GB 23200.113-2018 method based on GC-MS/MS. Acute and chronic cumulative risk assessment were calculated using hazard index (HI) approach. **Results** 8 kinds of pesticides in 110 local tea samples were detected in which the detection rates and the residue levels of bifenthrin, fenprothrin and cypermethrin were the highest. The cumulative chronic and acute exposure levels of bifenthrin, fenprothrin and cypermethrin to tea intake of Guangdong residents were 4.87×10^{-5} mg/(kg bw·d) and 4.79×10^{-3} mg/(kg bw·d), accounting for 89.09% and 86.01% of the total pesticide exposure, respectively. The chronic and acute exposure level of males were higher than females, and urban residents were higher than rural residents. For all the pesticides detected, their chronic and acute cumulative hazard indexes were 3.69×10^{-3} and 4.66×10^{-1} , respectively, which indicated that the risk was low. **Conclusion** The chronic and acute dietary exposure risk of pesticide residues from local tea were both low, but pesticide residues in Guangdong province were common, so the application and management of pesticides in local tea should be further strengthened.

收稿日期: 2021-04-12

基金项目: 广东省自然科学基金(2020A1515010655); 广东省重点领域研发计划(2019B020210002)

作者简介: 朱盼 女 助理研究员 研究方向为食品安全 E-mail: 529134125@qq.com

通信作者: 吴永宁 男 研究员 研究方向为食品安全 E-mail: wuyongning@cfssa.net.cn

Key words: Pesticide residues; cumulative risk assessment; hazard index; tea; risk assessment

农药残留是世界各国共同关注且比较敏感的食品安全问题。我国是世界上最主要的茶叶生产国、消费国和出口国。2016—2017年欧盟等国家平均每年通报我国10余批次茶叶不合格,原因多为农药残留超标^[1]。茶叶中农药残留问题已成为我国茶叶企业在国际市场竞争压力下首要解决的关键问题,其带来的健康危害效应也是关系人群健康的民生问题。对茶叶中农药残留的控制、监测及膳食摄入风险评估越来越受到学者们的关注^[2]。

近年来,农药的膳食累积暴露评估是当前国际食品安全领域的研究热点^[3]。相较于传统的单一化学物质的风险评估方法,累积暴露评估可对不同化学物质同时暴露的总体健康效应或风险进行更为科学的综合评价^[4]。常用的累积暴露评估方法包括危害指数(Hazard index, HI)法、相对效能因子(Releative potency factor, RPF)法、联合暴露边界(Combined margin of exposure, MOE_T)法和分离点指数(Point of departure index, PODI)法等^[5-7]。由于HI法使用快速简便、易于理解,适用于以初筛为目的的累积暴露评估,是当前植物性食品中多农药残留累积暴露评估中最常用的方法。近五年来,多项研究结果显示,我国多个地区市售或主产区茶叶中均存在多组分农药同时残留甚至超标的现象^[8-14],其中部分研究已开展暴露风险评估,但多针对单一化学物质的慢性膳食摄入风险评估,尚缺乏多组分化学物质的慢性累积摄入风险评估和急性膳食摄入风险评估。

研究报道,2013—2015年广州市售普洱茶中17种农药残留的检出率高达81.7%,超标率为1.6%^[13]。为深入了解广东省本地茶叶的农药残留现状及广东省居民膳食摄入风险,本研究拟运用FAO/WHO提出的HI法,结合广东省居民茶叶消费状况,开展广东省居民茶叶中多农药残留膳食摄入累积风险评估研究,评价多农药残留对广东省本地居民人群健康的影响,为累积风险评估方法研究提供技术积累,并提出相应的茶叶安全质量监督的建议。

1 材料与方法

1.1 样品来源及类型

为使得样品具有代表性,本研究样品均来源于2017—2020年广东省本地茶园生产、包装、销售的样品,采茶地区涵盖韶关、清远、肇庆、梅州和潮州等5大茶叶主产区,共计110份。

1.2 监测农药种类及方法

依据GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[15]茶叶中农药残留限量要求,并结合2013—2015年广州市普洱茶中检出率和含量较高的农药品种^[13],本次调研主要选择监测茶叶生产、加工和储藏过程中常使用的10种拟除虫菊酯类杀虫剂(联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氰菊酯、氟戊菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯和溴氰菊酯)和3种有机氯类杀虫剂(六六六、硫丹、滴滴涕)。采用GB 23200.113—2018《食品安全国家标准 植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定气相色谱-质谱联用法》^[16]中的方法对茶叶样本进行前处理和气相色谱-质谱联用法(Gas chromatography/mass spectrometry, GC-MS/MS)含量测定,并选择空白基质匹配标准曲线外标法实现准确定量。

1.3 茶叶消费量调查

本研究选用的广东省居民茶叶消费量数据来源于2015年中国成人慢性病与营养监测项目。研究对象涵盖广东省13个地市,其中粤东3个、粤西3个、粤北2个和珠三角地区5个。膳食调查采用定量食物频率法,要求调查对象回忆过去12个月内各类食物的消费频率和消费量。调查问卷中茶水消费量数据单位为“mL/d”,拟采用《第六次中国总膳食研究》工作手册中茶水的配比方法,即茶水按3g茶叶加250mL水的比例泡制,来计算获得茶叶消费量(g/d)。

1.4 膳食摄入风险评估

膳食摄入风险评估是食品危害度风险评估的重要组成部分,也是膳食安全性衡量的主要指标,分为慢性膳食摄入风险评估和急性膳食摄入风险评估。同时暴露于多种具有相同毒性机制的农药所产生的累积毒性效应评估即为农药累积暴露风险评估^[17],以HI表示。

慢性膳食摄入风险评估中单个农药的每日膳食摄入量(Estimated daily intake, EDI)采用公式(1)^[18-19]计算,农药的慢性膳食摄入风险用%ADI(每日允许摄入量,Acceptable daily intake, ADI)表示^[20],用公式(2)计算;慢性累积膳食摄入风险HI^[6]按公式(3)计算:

$$EDI = C \times \frac{IR}{BW} \quad (1)$$

$$cHQ = \frac{EDI}{ADI} \quad (2)$$

$$cHI = \sum_{i=1}^n cHQ_i = \sum_{i=1}^n \frac{EDI_i}{ADI_i} \quad (3)$$

其中, EDI 表示某种 i 农药的每日膳食摄入量 [$\text{mg}/(\text{kg bw}\cdot\text{d})$]; C 表示茶叶中农药残留平均值 (mg/kg); IR 表示茶叶平均摄入量 (kg/d); BW 表示消费人数平均体质量 (kg); cHQ 表示慢性风险熵 (Chronic hazard quotient, cHQ) (%); ADI 表示每日允许摄入量 [$\text{mg}/(\text{kg bw}\cdot\text{d})$]; cHI 表示慢性累积膳食摄入风险危害指数。

急性膳食摄入风险评估采用公式(4)计算^[19,21], 农药的急性膳食摄入风险用 %ARfD 表示, 用公式(5)计算; 急性累积膳食摄入 HI 按公式(6)计算:

$$ESTI = \frac{LP \times HR}{BW} \quad (4)$$

$$aHQ = \frac{ESTI}{ARfD} \quad (5)$$

$$aHI = \sum_{i=1}^n aHQ_i = \sum_{i=1}^n \frac{ESTI_i}{ARfD_i} \quad (6)$$

其中, ESTI 表示估计短期每日膳食摄入量 [$\text{mg}/(\text{kg bw}\cdot\text{d})$]; HR 表示最高残留量检出值 (mg/kg); LP 表示大份量餐数量 (kg/d), 通常为人群消费量的 P95 或 P97.5 分位数, 本文选择 P95 作为高端消费人群消费量; ARfD 表示急性参考剂量 [$\text{mg}/(\text{kg bw}\cdot\text{d})$]; aHQ 表示急性风险熵 (Acute hazard quotient) (%); aHI 表示急性累积膳食摄入风险危害指数。

若 $HI \leq 1$, 表示膳食摄入风险处在可控水平, 值越小风险越小; 若 $HI > 1$, 表示膳食摄入风险超过可

控水平, 值越大风险越大。

1.5 未检出数据的处理

检测出的农药残留数据中包括大量未检出值, 而这些值并非完全为“0”值, 也有可能是目前技术所限而无法检出, 即低于方法检出限 (Limit of detection, LOD)。针对低于检出限的数据, 本研究借鉴 WHO 给出的未检出数据的处理指南进行数据处理, 即结果 $< LOD$ 的比例 $\leq 60\%$ 时, 所有 $< LOD$ 的结果均用 $1/2LOD$ 计^[22-23]。

1.6 统计学处理

运用 SPSS 16.0 进行数据的整理和分析, 采用百分比 (%) 对研究数据进行描述性统计分析。

2 结果

2.1 检测过程质量控制

采用 GB 23200.113—2018 国家标准方法对 110 份茶叶样本进行测定, 并进行方法学验证。加标回收率试验采用 3 个浓度水平添加试验, 每个浓度平行测定 6 份, 以此来评价方法的准确性和重现性 (表 1); 统一采用环氧七氯作为内标, 与样品一起前处理和测定, 以样本中内标峰高的波动来衡量方法的稳定性和不同批次样品数据之间的可比性 (图 1)。由此可得该方法检测结果准确、稳定性好, 符合试验需求, 可用作风险评估数据分析。

表 1 茶叶中 13 种农药的回收率、重现性及方法检出限结果 ($n=6$)

Table 1 Average recoveries and reproducibility of 13 pesticides in local tea samples ($n=6$)

| 农药品种 | 回收率/% | RSD/% | MDL/ $(\mu\text{g}/\text{L})$ | 农药品种 | 回收率/% | RSD/% | MDL/ $(\mu\text{g}/\text{L})$ |
|-------|--------|-------|-------------------------------|-------|--------|-------|-------------------------------|
| 六六六 | 72.82 | 2.52 | 3 | 氟氯氰菊酯 | 87.27 | 3.05 | 10 |
| 硫丹 | 74.98 | 7.50 | 3 | 氯氰菊酯 | 87.95 | 5.90 | 10 |
| 滴滴涕 | 82.14 | 4.74 | 3 | 氟戊菊酯 | 89.41 | 6.81 | 10 |
| 联苯菊酯 | 90.87 | 6.42 | 10 | 氰戊菊酯 | 103.20 | 6.27 | 10 |
| 甲氰菊酯 | 108.44 | 2.28 | 10 | 氟胺氰菊酯 | 99.72 | 4.25 | 10 |
| 氯氟氰菊酯 | 97.37 | 1.56 | 10 | 溴氰菊酯 | 91.75 | 4.94 | 10 |
| 氯菊酯 | 96.08 | 9.21 | 10 | | | | |

注: 六六六包括 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六; 滴滴涕包括 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT; 硫丹包括 α -硫丹和 β -硫丹; 所有拟除虫菊酯类农药均为所有异构体的总和; RSD 表示相对标准偏差; MDL 表示方法检出限。

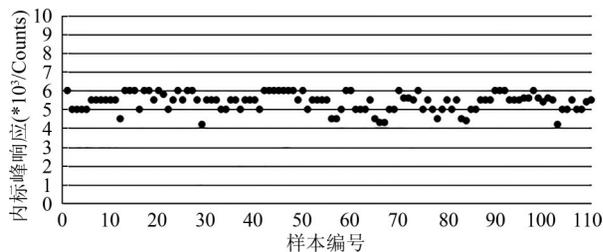


图 1 不同批次样本中内标峰高质控图

Figure 1 Quality control chart of peak height of internal standard in different batches

2.2 茶叶中农药检出及残留情况

110 份茶叶样本中, 3 种有机氯类杀虫剂均未检出, 10 种拟除虫菊酯类杀虫剂中, 除氟氯氰菊酯

和氟胺氰菊酯未检出外, 其余 8 种均有不同程度的检出, 其中联苯菊酯、氯氰菊酯和甲氰菊酯的检出率最高, 分别为 57.27%、41.82% 和 39.09%。不同原产地茶叶中各种农药残留污染水平不尽相同, 其中联苯菊酯、氯氰菊酯和甲氰菊酯含量最高且存在地域性差异 (表 2), 并呈现出一定的规律, 即在粤东地区 (潮州和梅州) 污染水平相对较高, 而在粤北 (韶关和清远) 和珠三角地区 (肇庆) 污染水平相对较低。提示该 3 种农药是广东省主产茶区主要施用品种且农药残留问题较普遍。

2.3 茶叶消费量

2015 年中国成人慢性病与营养监测数据结果显

表2 不同原产地茶叶样本中多农残污染分布情况(mg/kg)

| 农残种类 | 韶关(n=14) | | 清远(n=27) | | 潮州(n=38) | | 梅州(n=18) | | 肇庆(n=13) | |
|-------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|
| | 均值 | 范围 |
| 联苯菊酯 | 0.153 | ND ~ 1.562 | 0.110 | ND ~ 0.916 | 0.690 | ND ~ 4.077 | 0.358 | ND ~ 2.879 | 0.026 | ND ~ 0.119 |
| 甲氰菊酯 | 0.010 | ND ~ 0.078 | 0.004 | ND ~ 0.025 | 0.403 | ND ~ 8.358 | 0.499 | ND ~ 7.308 | 0.008 | ND ~ 0.084 |
| 氯氟氰菊酯 | 0.005 | ND ~ 0.028 | 0.060 | ND ~ 0.397 | 0.043 | ND ~ 0.666 | 0.054 | ND ~ 0.529 | 0.013 | ND ~ 0.061 |
| 氯菊酯 | 0.001 | ND ~ 0.003 | 0.001 | ND ~ 0.031 | 0.003 | ND ~ 0.019 | 0.002 | ND ~ 0.015 | 0.003 | ND ~ 0.010 |
| 氯氰菊酯 | 0.021 | ND ~ 0.081 | 0.040 | ND ~ 0.401 | 0.167 | ND ~ 2.338 | 0.185 | ND ~ 1.244 | 0.001 | ND ~ 0.013 |
| 氟氰戊菊酯 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.010 | ND ~ 0.071 |
| 氰戊菊酯 | 0.021 | ND ~ 0.254 | 0.058 | ND ~ 1.553 | 0.000 | ND ~ 0.004 | 0.004 | ND ~ 0.031 | 0.001 | ND ~ 0.014 |
| 溴氰菊酯 | ND | ND | 0.005 | ND ~ 0.012 | 0.001 | ND ~ 0.012 | 0.001 | ND ~ 0.006 | 0.009 | ND ~ 0.071 |

注:ND表示未检出

示:共调查了3790名对象,其中男性1755人,女性2035人;城市2207人,农村1583人。广东省居民平均茶叶消费量为4.25 g/d(P95为19.20 g/d),其中男性人均茶叶消费量6.45 g/d(P95为24.01 g/d),女性人均茶叶消费量2.36 g/d(P95为12.00 g/d);城市人均茶叶消费量5.12 g/d(P95为24.02 g/d),农村人均茶叶消费量3.04 g/d(P95为14.40 g/d)。3790名调查对象的平均体质量为58.90 kg,其中男性人群63.37 kg,女性人群55.05 kg;城市居民59.51 kg,农村居民58.05 kg。

2.4 膳食摄入风险评估

2.4.1 慢性摄入风险评估

采用1.2.5方法对茶叶样本中未检出数据进行统一处理后,按1.2.4所示方法对广东省居民进行慢性摄入风险评估(表3)。结果显示:广东省居民茶叶摄入每日慢性摄入量最高为联苯菊酯[2.49×10^{-5} mg/(kg bw·d)],其次为甲氰菊酯[1.64×10^{-5} mg/(kg bw·d)]和氯氟氰菊酯[7.38×10^{-6} mg/(kg bw·d)],该3种农药的摄入量占所监测农药总摄入量的89.09%。以GB 2763—2019中的ADI值为参考,广东省居民茶叶摄入cHQ最高为联苯菊酯(2.49×10^{-3}),其次是甲氰菊酯(5.47×10^{-4})和氯氟氰菊酯(3.69×10^{-4});且各种农药的cHQ均呈现男性高于女性、城市居民高于农村居民的特点。

假定联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氟氰菊酯和氰戊菊酯的急性和慢性累积摄入风险可直接累加(同一类农药,共同作用机制)^[12,17],本研究中主要检出的这5种农药的慢性累积摄入cHI合计为 3.64×10^{-3} ,其贡献率占所有检出品种的98.55%,其中联苯菊酯贡献率最高(67.42%)。所有检出农药的慢性累积摄入cHI合计为 3.69×10^{-3} ,其中前3种农药(联苯菊酯、甲氰菊酯和氯氟氰菊酯)的联合贡献率为92.22%。结果表明广东省居民通过茶叶摄入13种目标农药的慢性累积摄入风险较低。

对于高端消费人群,其茶叶消费量较大,由此带来的慢性摄入风险也随之升高。高端消费人群的摄入量为污染物平均含量与人群 P_{95} 摄入量的乘

积(表4)。结果表明:对于茶叶高端消费人群而言,其cHQ最高为联苯菊酯(1.13×10^{-2}),其次为甲氰菊酯(2.47×10^{-3})和氯氟氰菊酯(1.67×10^{-3}),该3种农药的联合慢性累积暴露HI(1.54×10^{-2})是平均消费人群的4.5倍,其贡献率占所有检出农药的91.71%。该结果说明,广东省茶叶高端消费人群通过茶叶摄入13种目标农药的慢性累积摄入风险较低。

2.4.2 急性摄入风险评估

本研究拟采用1.2.4所示方法且选用人群P95摄入量对广东省居民进行急性摄入风险评估(表5)。结果显示:总人群的急性摄入量从高到低依次为甲氰菊酯[2.72×10^{-3} mg/(kg bw·d)],联苯菊酯[1.31×10^{-3} mg/(kg bw·d)],氯氟氰菊酯[7.62×10^{-4} mg/(kg bw·d)],氰戊菊酯[5.06×10^{-4} mg/(kg bw·d)],高效氯氟氰菊酯[2.17×10^{-4} mg/(kg bw·d)]等,各种农药的aHQ均呈现男性高于女性、城市居民高于农村居民的特点。前3种农药的摄入量占所监测农药总摄入量的86.01%。

由于目前尚缺乏氯菊酯和氟氰戊菊酯的急性毒性数据,该2种杀虫剂无法完成急性摄入风险评估。广东省居民甲氰菊酯急性摄入aHQ最高(3.89×10^{-1}),其次是联苯菊酯(4.36×10^{-2})、氯氟氰菊酯(1.91×10^{-2})、高效氯氟氰菊酯(1.09×10^{-2})、氰戊菊酯(2.53×10^{-3})和溴氰菊酯(4.63×10^{-4})。所有检出农药的急性累积摄入aHI合计为 4.66×10^{-1} ,其中甲氰菊酯贡献率最高为83.66%,联苯菊酯、甲氰菊酯和氯氟氰菊酯3种农药的累积贡献率高达97.14%。该结果提示:广东省居民通过茶叶摄入13种目标农药的急性累积摄入风险较低。

3 讨论

本研究通过对110份广东省主产茶区茶叶中13种常用农药进行监测,结合广东省2015年成人慢性病与营养监测获得的茶叶消费量,采用点评估方法评估广东省居民经饮茶摄入农药残留的慢性和急性摄入风险。13种农药中共检出8种农药残留,其中

表3 多组分农药在广东省本地茶叶中的慢性膳食摄入风险评估

Table 3 Cumulative chronic risk assessment of several pesticides in local tea samples

| 农药种类 | 农药残留均 值/(mg/kg) | 每日慢性摄入量/[mg/(kg bw·d)] | | | | | ADI ^a / [mg/(kg bw·d)] | 慢性摄入风险熵cHQ | | | | |
|-------|--------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 总人群 | 男 | 女 | 城市 | 农村 | | 总人群 | 男 | 女 | 城市 | 农村 |
| 联苯菊酯 | 0.35 | 2.49×10 ⁻⁵ | 3.51×10 ⁻⁵ | 1.48×10 ⁻⁵ | 2.97×10 ⁻⁵ | 1.81×10 ⁻⁵ | 0.01 | 2.49×10 ⁻³ | 3.51×10 ⁻³ | 1.48×10 ⁻³ | 2.97×10 ⁻³ | 1.81×10 ⁻³ |
| 甲氧菊酯 | 0.23 | 1.64×10 ⁻⁵ | 2.31×10 ⁻⁵ | 9.73×10 ⁻⁶ | 1.96×10 ⁻⁵ | 1.19×10 ⁻⁵ | 0.03 | 5.47×10 ⁻⁴ | 7.71×10 ⁻⁴ | 3.24×10 ⁻⁴ | 6.52×10 ⁻⁴ | 3.97×10 ⁻⁴ |
| 氯氟氰菊酯 | 0.04 | 3.08×10 ⁻⁶ | 4.35×10 ⁻⁶ | 1.83×10 ⁻⁶ | 3.67×10 ⁻⁶ | 2.24×10 ⁻⁶ | 0.02 | 1.54×10 ⁻⁴ | 2.17×10 ⁻⁴ | 9.10×10 ⁻⁵ | 1.84×10 ⁻⁴ | 1.12×10 ⁻⁴ |
| 氯菊酯 | 0.005 | 3.94×10 ⁻⁷ | 5.55×10 ⁻⁷ | 2.34×10 ⁻⁷ | 4.69×10 ⁻⁷ | 2.86×10 ⁻⁷ | 0.05 | 7.87×10 ⁻⁶ | 1.11×10 ⁻⁵ | 4.67×10 ⁻⁶ | 9.38×10 ⁻⁶ | 5.71×10 ⁻⁶ |
| 氯氰菊酯 | 0.10 | 7.38×10 ⁻⁶ | 1.04×10 ⁻⁵ | 4.38×10 ⁻⁶ | 8.80×10 ⁻⁶ | 5.36×10 ⁻⁶ | 0.02 | 3.69×10 ⁻⁴ | 5.21×10 ⁻⁴ | 2.19×10 ⁻⁴ | 4.40×10 ⁻⁴ | 2.68×10 ⁻⁴ |
| 氟氰戊菊酯 | 0.006 | 4.34×10 ⁻⁷ | 6.12×10 ⁻⁷ | 2.58×10 ⁻⁷ | 5.17×10 ⁻⁷ | 3.15×10 ⁻⁷ | 0.02 | 2.17×10 ⁻⁵ | 3.06×10 ⁻⁵ | 1.29×10 ⁻⁵ | 2.59×10 ⁻⁵ | 1.57×10 ⁻⁵ |
| 氰戊菊酯 | 0.02 | 1.60×10 ⁻⁶ | 2.25×10 ⁻⁶ | 9.47×10 ⁻⁷ | 1.90×10 ⁻⁶ | 1.16×10 ⁻⁶ | 0.02 | 7.98×10 ⁻⁵ | 1.12×10 ⁻⁴ | 4.73×10 ⁻⁵ | 9.51×10 ⁻⁵ | 5.79×10 ⁻⁵ |
| 溴氰菊酯 | 0.006 | 4.56×10 ⁻⁷ | 6.43×10 ⁻⁷ | 2.71×10 ⁻⁷ | 5.44×10 ⁻⁷ | 3.31×10 ⁻⁷ | 0.01 | 4.56×10 ⁻⁵ | 6.44×10 ⁻⁵ | 2.71×10 ⁻⁵ | 5.44×10 ⁻⁵ | 3.31×10 ⁻⁵ |

注:^a ADI数值均来源于食品安全国家标准GB 2763—2019

表4 多组分农药在广东省本地茶叶中高端消费人群慢性膳食摄入风险评估

Table 4 Cumulative chronic risk assessment of several pesticides in local tea samples for the high-consumption crowd

| 农药种类 | 农药残留 均值/ (mg/kg) | 茶叶高端消费人群每日慢性摄入量/[mg/(kg bw·d)] | | | | | ADI ^a / [mg/(kg bw·d)] | 茶叶高端消费人群慢性摄入风险熵cHQ | | | | |
|-------|------------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 总人群 | 男 | 女 | 城市 | 农村 | | 总人群 | 男 | 女 | 城市 | 农村 |
| 联苯菊酯 | 0.35 | 1.13×10 ⁻⁴ | 1.31×10 ⁻⁴ | 7.52×10 ⁻⁵ | 1.39×10 ⁻⁴ | 8.56×10 ⁻⁵ | 0.01 | 1.13×10 ⁻² | 1.31×10 ⁻² | 7.52×10 ⁻³ | 1.39×10 ⁻² | 8.56×10 ⁻³ |
| 甲氧菊酯 | 0.23 | 7.40×10 ⁻⁵ | 8.61×10 ⁻⁵ | 4.95×10 ⁻⁵ | 9.16×10 ⁻⁵ | 5.63×10 ⁻⁵ | 0.03 | 2.47×10 ⁻³ | 2.87×10 ⁻³ | 1.65×10 ⁻³ | 3.05×10 ⁻³ | 1.88×10 ⁻³ |
| 氯氟氰菊酯 | 0.04 | 1.39×10 ⁻⁵ | 1.62×10 ⁻⁵ | 9.31×10 ⁻⁶ | 1.72×10 ⁻⁵ | 1.06×10 ⁻⁵ | 0.02 | 6.96×10 ⁻⁴ | 8.09×10 ⁻⁴ | 4.65×10 ⁻⁴ | 8.61×10 ⁻⁴ | 5.29×10 ⁻⁴ |
| 氯菊酯 | 0.005 | 1.78×10 ⁻⁶ | 2.07×10 ⁻⁶ | 1.19×10 ⁻⁶ | 2.20×10 ⁻⁶ | 1.35×10 ⁻⁶ | 0.05 | 3.55×10 ⁻⁵ | 4.13×10 ⁻⁵ | 2.38×10 ⁻⁵ | 4.40×10 ⁻⁵ | 2.70×10 ⁻⁵ |
| 氯氰菊酯 | 0.10 | 3.33×10 ⁻⁵ | 3.87×10 ⁻⁵ | 2.23×10 ⁻⁵ | 4.12×10 ⁻⁵ | 2.54×10 ⁻⁵ | 0.02 | 1.67×10 ⁻³ | 1.94×10 ⁻³ | 1.11×10 ⁻³ | 2.06×10 ⁻³ | 1.27×10 ⁻³ |
| 氟氰戊菊酯 | 0.006 | 1.96×10 ⁻⁶ | 2.28×10 ⁻⁶ | 1.31×10 ⁻⁶ | 2.42×10 ⁻⁶ | 1.49×10 ⁻⁶ | 0.02 | 9.80×10 ⁻⁵ | 1.14×10 ⁻⁴ | 6.55×10 ⁻⁵ | 1.21×10 ⁻⁴ | 7.45×10 ⁻⁵ |
| 氰戊菊酯 | 0.02 | 7.20×10 ⁻⁶ | 8.37×10 ⁻⁶ | 4.82×10 ⁻⁶ | 8.91×10 ⁻⁶ | 5.48×10 ⁻⁶ | 0.02 | 3.60×10 ⁻⁴ | 4.19×10 ⁻⁴ | 2.41×10 ⁻⁴ | 4.45×10 ⁻⁴ | 2.74×10 ⁻⁴ |
| 溴氰菊酯 | 0.006 | 2.06×10 ⁻⁶ | 2.40×10 ⁻⁶ | 1.38×10 ⁻⁶ | 2.55×10 ⁻⁶ | 1.57×10 ⁻⁶ | 0.01 | 2.06×10 ⁻⁴ | 2.39×10 ⁻⁴ | 1.38×10 ⁻⁴ | 2.55×10 ⁻⁴ | 1.57×10 ⁻⁴ |

注:^a ADI数值均来源于食品安全国家标准GB 2763—2019

表5 多组分农药在广东省本地茶叶中的急性膳食摄入风险评估

Table 5 Cumulative acute risk assessment of several pesticides in local tea samples

| 农药种类 | 农药最大 残留量/ (mg/kg) | 每日急性摄入量/[mg/(kg bw·d)] | | | | | ARfD ^a / [mg/(kg bw·d)] | 急性摄入风险熵aHQ | | | | |
|-------|-------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 总人群 | 男 | 女 | 城市 | 农村 | | 总人群 | 男 | 女 | 城市 | 农村 |
| 联苯菊酯 | 4.08 | 1.31×10 ⁻³ | 1.52×10 ⁻³ | 8.74×10 ⁻⁴ | 1.62×10 ⁻³ | 9.95×10 ⁻⁴ | 0.03 | 4.36×10 ⁻² | 5.07×10 ⁻² | 2.91×10 ⁻² | 5.39×10 ⁻² | 3.32×10 ⁻² |
| 甲氧菊酯 | 8.36 | 2.72×10 ⁻³ | 3.17×10 ⁻³ | 1.82×10 ⁻³ | 3.37×10 ⁻³ | 2.07×10 ⁻³ | 0.007 | 3.89×10 ⁻¹ | 4.52×10 ⁻¹ | 2.60×10 ⁻¹ | 4.82×10 ⁻¹ | 2.96×10 ⁻¹ |
| 氯氟氰菊酯 | 0.67 | 2.17×10 ⁻⁴ | 2.52×10 ⁻⁴ | 1.45×10 ⁻⁴ | 2.69×10 ⁻⁴ | 1.65×10 ⁻⁴ | 0.02 | 1.09×10 ⁻² | 1.26×10 ⁻² | 7.26×10 ⁻³ | 1.34×10 ⁻² | 8.26×10 ⁻³ |
| 氯菊酯 | 0.03 | 1.01×10 ⁻⁵ | 1.17×10 ⁻⁵ | 6.76×10 ⁻⁶ | 1.25×10 ⁻⁵ | 7.69×10 ⁻⁶ | — | — | — | — | — | — |
| 氯氰菊酯 | 2.34 | 7.62×10 ⁻⁴ | 8.86×10 ⁻⁴ | 5.10×10 ⁻⁴ | 9.43×10 ⁻⁴ | 5.80×10 ⁻⁴ | 0.04 | 1.91×10 ⁻² | 2.21×10 ⁻² | 1.27×10 ⁻² | 2.36×10 ⁻² | 1.45×10 ⁻² |
| 氟氰戊菊酯 | 0.07 | 2.31×10 ⁻⁵ | 2.69×10 ⁻⁵ | 1.55×10 ⁻⁵ | 2.86×10 ⁻⁵ | 1.76×10 ⁻⁵ | — | — | — | — | — | — |
| 氰戊菊酯 | 1.55 | 5.06×10 ⁻⁴ | 5.88×10 ⁻⁴ | 3.39×10 ⁻⁴ | 6.26×10 ⁻⁴ | 3.85×10 ⁻⁴ | 0.2 | 2.53×10 ⁻³ | 2.94×10 ⁻³ | 1.69×10 ⁻³ | 3.13×10 ⁻³ | 1.93×10 ⁻³ |
| 溴氰菊酯 | 0.07 | 2.31×10 ⁻⁵ | 2.69×10 ⁻⁵ | 1.55×10 ⁻⁵ | 2.86×10 ⁻⁵ | 1.76×10 ⁻⁵ | 0.05 | 4.63×10 ⁻⁴ | 5.38×10 ⁻⁴ | 3.10×10 ⁻⁴ | 5.73×10 ⁻⁴ | 3.52×10 ⁻⁴ |

注:^a ARfD数据联苯菊酯采用欧盟标准,甲氧菊酯、溴氰菊酯采用FAO/WHO标准,氯氰菊酯和氯氟氰菊酯采用JMPR标准

联苯菊酯、甲氧菊酯和氯氟氰菊酯检出率和残留水平最高,该3种农药广东省居民茶叶慢性累积摄入量和急性累积摄入量分别为 $[4.87 \times 10^{-5} \text{ mg}/(\text{kg bw} \cdot \text{d})]$ 和 $[4.79 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{kg bw} \cdot \text{d})]$,占总农药摄入量的89.09%和86.01%,且均呈现男性高于女性(男性为女性的1.74~2.37倍)、城市居民高于农村居民(城市居民为农村居民的1.63~1.65倍)的规律(具体数据详见表2、4)。基于累积风险考虑,所有检出拟除虫菊酯类农药的慢性累积摄入cHI和急性累积摄入aHI分别为 3.69×10^{-3} 和 4.66×10^{-1} ,摄入风险较低。但本研究仅评估了由茶叶这一类食品带来的农药残留量慢性膳食摄入风险,因此可能低估了多组分农药

的累积摄入风险。此外,评估过程中采用广东省居民所有茶叶的消费量来代替本地茶叶的消费量,可能存在高估情况;未考虑各农药的溶出率,单纯以茶叶水消费量换算成茶叶消费量,亦存在高估的情况。

本研究对比分析了近年来我国不同地区人群茶叶摄入拟除虫菊酯类农药的风险评估(表6),结果显示:其一、我国不同地区人群茶叶摄入拟除虫菊酯类农药的主要品种均为联苯菊酯、甲氧菊酯、氯氟氰菊酯和氟氯氰菊酯,其中联苯菊酯、甲氧菊酯和氯氟氰菊酯贡献率最大,该3种农药的联合贡献率均超过75%,提示该3种农药有望成为监测茶叶中拟除虫菊酯类农药污染状况及其健康风险评估的

关键指标。其二、茶叶中所监测的单个农药的人群慢性和急性摄入量均远远小于其参考值,人群膳食摄入风险低,但考虑到毒性累积效应,多种类多组分农残联合暴露风险增大,需进一步加强相关研

究。其三、相同人群急性膳食摄入风险通常是其慢性膳食摄入风险的 10~100 倍,开展茶叶中农药的施用状况调查及农药残留监测对于保障人群健康至关重要。

表6 近年茶叶中拟除虫菊酯类农药膳食摄入风险评估研究结果汇总

Table 6 Risk assessment results of pyrethroids pesticides in tea sample among current researchers

| 地区 | 采茶年份 | 茶叶种类 | 样本数 | 慢性 EDI/[mg/(kg bw·d)] | 急性 ESIT/I/[mg/(kg bw·d)] | 参考文献 | |
|---------|-----------|-------|-----|-----------------------|--------------------------|-------|-----------------------|
| 广东省 | 2017 | 主产区茶叶 | 110 | 联苯菊酯 | 2.49×10^{-5} | 联苯菊酯 | 1.31×10^{-3} |
| | | | | 甲氰菊酯 | 1.64×10^{-5} | 甲氰菊酯 | 2.72×10^{-3} |
| | | | | 氯氟菊酯 | 7.38×10^{-6} | 氯氟菊酯 | 7.62×10^{-4} |
| | | | | 氯氟氰菊酯 | 3.08×10^{-6} | 氯氟氰菊酯 | 2.17×10^{-4} |
| | | | | 氰戊菊酯 | 1.60×10^{-6} | 氰戊菊酯 | 5.06×10^{-4} |
| 湖北省 | 2018 | 市售茶叶 | 390 | 氯氟菊酯 | 2.60×10^{-5} | 氯氟菊酯 | 3.60×10^{-4} |
| | | | | 联苯菊酯 | 2.50×10^{-5} | 联苯菊酯 | 3.50×10^{-4} |
| | | | | 甲氰菊酯 | 2.20×10^{-5} | 甲氰菊酯 | 2.80×10^{-4} |
| 贵州省遵义市 | 2018 | 主产区茶叶 | 90 | 氯氟氰菊酯 | 2.20×10^{-5} | 氯氟氰菊酯 | 2.80×10^{-4} |
| | | | | 联苯菊酯 | 6.55×10^{-5} | 联苯菊酯 | 4.76×10^{-3} |
| | | | | 氯氟氰菊酯 | 1.52×10^{-5} | 氯氟氰菊酯 | 1.47×10^{-4} |
| 山东省烟台市 | 2016 | 市售茶叶 | 176 | 甲氰菊酯 | 1.40×10^{-5} | 甲氰菊酯 | 2.26×10^{-4} |
| | | | | 联苯菊酯 | 2.90×10^{-5} | | |
| | | | | 氯氟氰菊酯 | 1.00×10^{-5} | | |
| 贵州省黔东南州 | | 主产区茶叶 | 111 | 甲氰菊酯 | 2.30×10^{-6} | | |
| | | | | 氯氟菊酯 | 2.30×10^{-6} | | |
| | | | | 甲氰菊酯 | 2.43×10^{-4} | | |
| 山东省济南市 | 2012—2016 | 市售茶叶 | 128 | 联苯菊酯 | 8.55×10^{-5} | | |
| | | | | 氯氟氰菊酯 | 3.20×10^{-5} | | |
| | | | | 氯氟菊酯 | 1.44×10^{-5} | | |
| | | | | 联苯菊酯 | 4.50×10^{-5} | | |
| | | | | 氯氟菊酯 | 1.77×10^{-5} | | |
| | | | | 氯氟氰菊酯 | 1.04×10^{-5} | | |

参考文献

[1] 朱凤玲. 2013—2017年欧美日韩通报我国不合格茶叶信息汇总与评析[J]. 中国茶叶, 2018, 40(6): 24-27.
 ZHU F L. Summary and analysis of unqualified tea information notified by Europe, America, Japan and South Korea from 2013 to 2017[J]. Chinese Tea, 2018, 40(6): 24-27

[2] CAO P, YANG D J, ZHU J H, et al. Estimated assessment of cumulative dietary exposure to organophosphorus residues from tea infusion in China[J]. Environmental Health and Preventive Medicine, 2018, 23: 7.

[3] 孙金芳, 余小金, 闵捷, 等. 我国有机磷农药膳食暴露累积风险评估模型构建[J]. 东南大学学报(医学版), 2017, 36(5): 789-794.
 SUN J F, YU X J, MIN J, et al. Construction of cumulative risk assessment model of dietary exposure to organophosphorus pesticides in China[J]. Journal of Southeast University (Medical Science Edition), 2017, 36(5): 789-794

[4] 毛伟峰, 隋海霞, 刘爱东, 等. 累积风险评估方法在典型人群饮料中铅和镉联合暴露评估中的应用[J]. 中国食品卫生杂志, 2018, 30(3): 307-311.
 MAO W F, SUI H X, LIU A D, et al. Application research of cumulative risk assessment on combined exposure of lead and cadmium in beverages in typical beverage consumers [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2018, 30(3): 307-311.

[5] 高仁君, 陈隆智, 张文吉. 农药残留急性膳食风险评估研究进展[J]. 食品科学, 2007, 28(2): 363-368.

GAO R J, CHEN L Z, ZHANG W J. Review on pesticide residues acute dietary risk assessment[J]. Food Science, 2007, 28(2): 363-368.

[6] KORTENKAMP A, EVANS R, FAUST M, et al. Investigation of the state of the science on combined actions of chemicals in food through dissimilar modes of action and proposal for science-based approach for performing related cumulative risk assessment [R/OL]. (2012-01-02) [2017-03-01]. <http://www.efsa.europa.eu/en/supporting/pub/232e.html>.

[7] EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Supplementary guidance for conducting health risk assessment of chemical mixtures [EB/OL]. (2008-08-01) [2017-03-01]. http://www.epa.gov/raf/publications/pdfs/CHEM_MIX_08_2001.html.

[8] 伊崧, 杨明, 聂懿, 等. 市售茶叶中30种农药残留与风险评估[J]. 现代食品科技, 2019, 35(4): 250-257.
 YI J, YANG M, NIE Y, et al. Monitoring and risk assessment of 30 kinds of pesticides residues in tea samples [J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(4): 250-257

[9] 范定涛. 遵义市重点产区茶叶质量安全风险评估[J]. 农产品质量与安全, 2018(6): 23-29.
 Fan D T. Risk assessment on tea safety in key producing areas of Zunyi. Quality and Safety of Agro-Products, 2018(6): 23-29.

[10] 田丽, 王玮, 王敏娟, 等. 陕西省市售茶叶中农药残留状况调查[J]. 现代预防医学, 2018, 45(8): 1395-1397.
 TIAN L, WANG W, WANG M J, et al. Analysis of pesticide residues status in commercially available tea of shanxi province

- [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2018, 45(8): 1395-1397.
- [11] 王微, 鄢人雨, 兰吉玉, 等. 黔东南州茶叶农药残留膳食摄入风险评估[J]. *茶叶科学*, 2019, 39(5): 567-575.
WANG W, YAN R Y, LAN J Y, et al. Dietary intake risk assessment of pesticide residues in tea in qiandongnan prefecture [J]. *Journal of Tea Science*, 2019, 39(5): 567-575.
- [12] 杨丽, 孙婷, 王宁, 等. 茶叶中拟除虫菊酯类农药残留量及累积暴露评估[J]. *中国城乡企业卫生*, 2020, 35(9): 25-27.
YANG L, SUN T, WANG N, et al. Assessment of pyrethroid pesticide residues and cumulative exposure in tea [J]. *Chinese Journal of Urban and Rural Enterprise Hygiene*, 2020, 35(9): 25-27.
- [13] 宫春波, 王朝霞, 董峰光. 烟台市售茶叶中12种农药残留的监测及其健康风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(11): 4491-4495.
GONG C B, WANG Z X, DONG F G. Monitoring and risk assessment of 12 kinds of pesticide residues in tea samples sold in yantai [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2017, 8(11): 4491-4495.
- [14] 余超, 李晓晶, 林晓华, 等. 2013—2015年广州市市售普洱茶农药残留状况分析[J]. *华南预防医学*, 2020, 46(1): 56-59.
Yu C, Li X J, Lin X H, et al. Pesticide residues in Puer tea marketed in Guangzhou, 2013-2015. *South China Journal of Preventive Medicine*, 2020, 46(1): 56-59.
- [15] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
National Health Commission of the Peoples' s Republic of China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People' s Republic of China, State Administration for Market Regulation. National food safety standard-maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763-2021 [S]. Beijing: China Standard Press, 2021.
- [16] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定气相色谱-质谱联用法: GB 23200.113—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
National Health Commission of the Peoples' s Republic of China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People' s Republic of China, State Administration for Market Regulation. National food safety standard-determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin-gas chromatography-tandem mass spectrometry method: GB 23200.113-2018 [S]. Beijing: China Standard Press, 2018.
- [17] 王莹, 金红宇, 隋海霞, 等. 枸杞中拟除虫菊酯类农药残留水平及累积暴露评估[J]. *中国食品卫生杂志*, 2017, 29(5): 616-620.
WANG Y, JIN H Y, SUI H X, et al. Residue levels and cumulative risk assessment of pyrethroid residues in wolfberry [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2017, 29(5): 616-620.
- [18] European Food Safety Authority (EFSA). The 2010 European Union report on pesticide residues in food [J]. *EFSA Journal*, 2013, 11(3): 3130.
- [19] 杨桂玲. 农产品中农药多残留联合暴露风险评估方法研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.
YANG J L. Risk assessment of combined exposure to multiple pesticide residues in agricultural produces [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2017.
- [20] FANG L P, ZHANG S Q, CHEN Z L, et al. Risk assessment of pesticide residues in dietary intake of celery in China [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2015, 73(2): 578-586.
- [21] HAMILTON D, AMBRUS Á, DIETERLE R, et al. Pesticide residues in food—acute dietary exposure [J]. *Pest Management Science*, 2004, 60(4): 311-339.
- [22] 罗祎. 食品安全风险分析化学危害评估 [M]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
LUO W. Food safety risk analysis chemical hazard risk assessment [M]. Beijing: Quality Inspection of China Press, 2012.
- [23] 国家食品安全风险评估专家委员会. 食品安全风险评估数据需求及采集要求 [EB/OL]. (2010-11-01) [2020-05-20]. <http://www.cfsa.net.cn:8033/UploadFiles/news/upload/2013/2013-12/16147e14-2445-475e-8efa-946e83383897.pdf>.
Expert Committee of National Food Safety Risk Assessment. Data collection requirements for food safety risk assessment [EB/OL]. (2010-11-01) [2020-05-20]. <http://www.cfsa.net.cn:8033/UploadFiles/news/upload/2013/2013-12/16147e14-2445-475e-8efa-946e83383897.pdf>.