

北京市某蔬菜基地果实类作物中农残检测与风险评价

远祎¹ 陈会会² 潘永春³ 刚永运¹ 梁存珍^{4*}

1 北京师范大学附属实验中学分校

2 河北正润环境科技有限公司

3 绍兴市环保科技服务中心

4 北京石油化工学院

DOI:10.12238/eep.v8i3.2600

[摘要] 蔬菜基地的农药残留问题一直以来备受关注。本文围绕北京市某大型蔬菜种植基地中的果实类作物,研究常见农药在其可食用果实中的残留浓度、富集以及人体健康风险,得出以下结论:(1)在西红柿、奶黄瓜、茄子作物的果实和土壤中共检测38种常见农药成分,其中检出6种,其他32种未检出。检出的农药中,七氯在三种作物的果实和种植土壤中浓度均最高,其中在茄子中的浓度达13.18ug/kg,在奶黄瓜的种植土壤中达15.57ug/kg;六氯苯在三种作物的果实和种植土壤中浓度均最低。总体来看,三种果实类作物中农药残留虽有检出,但均未超过我国食品安全标准;(2)总体而言,三种作物中的果实对不同农药的富集程度不同,对六氯苯的富集程度较小;茄子是三种果实类作物中最易富集农药的类型,其中对马拉硫磷的富集系数高达5.70;(3)通过人体健康风险评价模型发现,长期食用该地区的果实类作物,对成人和儿童的Risk总均小于USEPA规定的上限 10^{-4} ,奶黄瓜是三种果实类作物中对人体健康产生致癌风险最大的类型;研究区三种果实类作物农残对成人健康造成的致癌风险大于儿童,且风险主要来自七氯,建议后期加强对该研究区七氯农药成分的监测。

[关键词] 蔬菜基地; 果实类作物; 土壤; 农药残留; 富集; 健康风险评价

中图分类号: S15 文献标识码: A

Detection of pesticide residues and risk assessment of fruit crops in a vegetable base in Beijing

Yi Yuan¹ Huihui Chen² Yongchun Pan³ Yongyun Gang¹ Cunzhen Liang^{4*}

1 Beijing Normal University Affiliated Experimental Middle School Branch

2 Hebei Zhengrun Environmental Technology Co., LTD

3 Shaoxing Environmental Protection Science and Technology Service Center

4 Beijing Institute of Petrochemical Technology

[Abstract] The issue of pesticide residues in vegetable bases has always been a matter of concern. This paper focuses on fruit crops at a large vegetable planting base in Beijing, studying the residue concentrations, accumulation, and health risks associated with common pesticides in their edible fruits, leading to the following conclusions: (1) A total of 38 common pesticide components were detected in the fruits and soil of tomatoes, cucumbers, and eggplants. Among these, six were detected, while the other 32 were not. In the detected pesticides, heptachlor had the highest concentration in the fruits and planting soils of all three crops, reaching 13.18ug/kg in eggplants and 15.57ug/kg in the planting soil of cucumbers; hexachlorobenzene had the lowest concentration in the fruits and planting soils of all three crops. Overall, although pesticide residues were detected in the fruits of the three crops, they did not exceed China's food safety standards; (2) Generally speaking, the accumulation levels of different pesticides varied among the fruits of the three crops, with lower accumulation levels for hexachlorobenzene. Eggplants are the type of fruit crop most prone to pesticide accumulation, with a phytosanitary factor coefficient for malathion as high as 5.70; (3) Through the evaluation model for human health risks, it was found that long-term consumption of fruits from this region poses a Risk to adults and children that is generally below the USEPA's upper limit of 10^{-4} . Cucumbers are the type of fruit crop with

the highest carcinogenic risk to human health among the three. The carcinogenic risk posed by pesticide residues from the three fruit crops in the study area to adult health is greater than that to children, and the main risk comes from heptachlor. It is recommended to strengthen monitoring of heptachlor pesticide components in this study area in the future.

[Key words] vegetable base; fruit crops; soil; pesticide residues; enrichment; health risk assessment

1 研究背景

蔬菜作为人类日常饮食必需的食物,是人体平衡膳食的重要组成部分,其质量安全尤为重要。但是蔬菜作物的病虫害发生频率较高,农业上通常采用喷洒农药的方式来控制病虫害,从而导致高毒、剧毒等农药残留于土壤和蔬菜作物中。人们在食用这类蔬菜后就会造成农药在人体内的积累。农药因其具有毒性大、持久性强、且难降解的特点,已引起国内外普遍关注。有研究表明,农药具有“致癌、致畸、致突变”的三致效应^[1-2],对人体健康产生严重威胁。

国内学者对土壤和蔬菜作物农药残留开展过相关研究,如龚钟明等^[3]对天津市污灌区农田土壤检测表明,有机氯农药的检出率均为100%,其中六六六残留量达4.04g/kg, DDT达2.70g/kg; 温馨等^[4]对10个大类的蔬菜检测发现,有8个大类蔬菜中至少检出3种以上农药,其中百菌清浓度高达30.59mg/kg; 魏颖^[5]对2011-2013年山东省售蔬菜中农残检测发现,各年度超标率较高的农药中均存在有机磷类农药,克百威、六六六、氯唑磷等禁用农药仍有检出和超标情况。北京市大兴区某生态农业科技园作为北京市蔬菜供应的大型基地,2022年被指定为北京冬奥会、残奥会农产品保障供应基地。作为市售蔬菜的重要来源,农药残留是人们普遍关心的问题。

所以,本研究拟以常见的果实类作物为研究对象,检测两类典型农药-有机磷农药和有机氯农药在蔬菜作物果实和种植土壤中的残留浓度,分析果实对农残的富集情况,并进行人体健康风险评价,该研究能够为当地蔬菜的食用安全问题提供数据支撑,具有实际意义。

2 材料与方法

2.1 样品采集

在北京市大兴区某大型农业种植基地,按照对角线法对蔬菜样品和土壤样品进行采集,选取三种常见果实类蔬菜-西红柿、奶黄瓜和茄子,分别采集作物的可食用部位——果实。每个部位的采集量不少于500g鲜重;同时分别采集三种作物根系周围0~20cm的土壤,土壤样品的混合采用四分法,以保证采集土样的均匀性,每个样点的土壤采集量不少于500g湿重。样品采集完毕后,放入样品箱低温保存,运至实验室。

2.2 样品前处理与检测

前处理:蔬菜样品采集后,去离子水冲洗三遍后同土壤一起放入烘箱烘干12小时,温度设置为103℃。烘干后,植物样品用粉

碎机粉碎;土壤样品研磨后过40目筛,然后分别称取土壤样品10g和植物样品3g于坩埚中,加入替代物进行索氏提取。索氏提取剂为220mL的正己烷,索氏提取12小时后,将正己烷提取液旋转蒸发,蒸发至1mL后进行氮吹,氮吹至0.3mL后,再用0.22μm的有机滤膜过滤,最后用气相色谱-质谱仪(GC-MS)进行浓缩液中农残的测定。

检测:本研究检测的农残指标包括典型的有机氯农药(五氯苯、α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH、六氯苯、七氯、艾氏剂、外环氧七氯B、内环氧七氯A、γ-氯丹、α-氯丹、2,4'-DDE、4,4'-DDE、2,4'-DDD、4,4'-DDD、2,4'-DDT、4,4'-DDT、α-硫丹、β-硫丹、狄氏剂、异狄氏剂、甲氧滴滴涕、异狄氏醛、硫酸盐硫丹、异狄氏酮、顺式九氯、反式九氯)和有机磷农药(二嗪磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、阿特拉津、毒死蜱、对硫磷、内吸磷-O、内吸磷-S),共38种。使用气相色谱-质谱仪(GC-MS, Agilent, 6890 N/5975)进行检测(毛细管柱(30m×0.25 μm×0.25 mm, DB-5MS, Agilent, 美国)),参数如下:进样口和检测器温度分别为250℃和280℃。载气为氦气,流速1mL/min。进样模式为不分流,进样体积为1 μL。升温程序如下:初始温度40℃,保持1分钟,以2℃/min的速率加热至240℃后,再以5℃/min速率加热到280℃,并保持2分钟。离子源和三重四极杆温度分别为230℃和150℃;电压为70eV;采用Scan和Sim模式同时采集,扫描范围为50-300amu。实验室空白低于检出限,替代物回收率在80%-120%范围内。

2.3 数据分析

2.3.1 生物富集系数(BCF)

采用生物富集系数(BCF)表示作物的可食用部位对污染物的富集情况,计算公式为作物样品可食用部位农残含量与土壤样品农残含量比值,如下:

$$\text{生物富集系数(BCF)} = \frac{\text{果实中农药残留浓度}}{\text{土壤中农药残留浓度}} \quad \text{公式(1)}$$

2.3.2 致癌性人体健康风险评价模型

$$\text{ADD} = (\text{C} \times \text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED}) / (\text{BW} \times \text{AT}) \quad \text{公式(2)}$$

$$\text{Risk} = \text{ADD} \times \text{SF} \quad \text{公式(3)}$$

式中: Risk为致癌性人体健康风险值; ADD为污染物日均暴露剂量, mg/(kg·d); 其余参数定义和参考值见表1, 参数取值参考我国环保部^[6]和美国环保局(USEPA)。

表1 风险暴露参数表

暴露参数	单位	成人	儿童
日均食物摄入量 (IR)	Kg/d	0.00528 (西红柿) 0.0321 (奶黄瓜) 0.0024 (茄子)	0.00209 (西红柿) 0.01605 (奶黄瓜) 0.00095 (茄子)
体重 (BW)	Kg	60	15
暴露频率 (EF)	d/a	350	350
暴露年限 (ED)	a	30	6
平均作用时间 (AT)	d	70×365	70×365
果实中农药残留浓度 (C)	mg/kg	实测浓度	实测浓度
致癌系数 (SF)	mg/(kg d) ⁻¹	六氯苯:1.6; 七氯:4.5; 马拉硫磷:1.2; 乐果:0.2; 阿特拉津:0.23; 毒死蜱*:/	

*注：根据美国环保署公布的化学物质致癌性分类，毒死蜱为E类化合物，即对人无致癌证据化合物。因此，该研究中不对毒死蜱作致癌性健康风险评估。

USEPA提出一般可接受的致癌风险水平上限为10⁻⁴，小于10⁻⁴表示对人体健康产生的致癌风险不明显，在可接受范围内。

3 结果与讨论

3.1 果实和土壤中农残的检出情况

农药在三种作物的果实和种植土壤中的残留情况见图1和图2。从作物的果实和土壤总体来看，38种农药中有6种在三种作物的果实和种植土壤中均有检出，其他32种未检出。这6种农药分别是有机氯农药中的六氯苯和七氯，有机磷农药中的马拉硫磷、乐果、阿特拉津和毒死蜱。七氯在西红柿、奶黄瓜和茄子三种作物的果实中残留浓度最高，分别为9.89ug/kg、10.61ug/kg和13.18ug/kg；其次是乐果、毒死蜱、马拉硫磷和阿特拉津，这四种农药在三种作物果实中的浓度为0.2-5.84ug/kg之间，浓度最低的是六氯苯，在三种作物果实中的浓度均小于0.1ug/kg。与《食品安全国家标准 食品中农药最大残留量 (GB2763-2021)》比较(表2)，三种作物的果实中6种农药的残留浓度均低于该标准规定的限值。

关于农药在蔬菜中的残留浓度，国内也做了大量研究。有人在雷州半岛南部农用地中调查发现，七氯在作物中的残留浓度为3.96~30.97ug/kg，部分样品超标^[7]。西安市夏季蔬菜检测显示，马拉硫磷残留浓度为ND~70ug/kg，超标率10%；乐果残留浓度为ND~20ug/kg，未发现超标^[8]。山东省农业科学院对4种蔬菜中农残的检测显示，未检出六氯苯残留，推测其残留量低于检测限2ug/kg^[9]。可以发现，本研究区作物果实中农药与这些研究比较，处于较低的含量水平。

从种植作物的土壤来看，七氯在三种作物的种植土壤中残

留浓度也是最高，尤其在奶黄瓜种植土壤中浓度达到15.57ug/kg，浓度最低的是六氯苯。同样，国内在对东莞市蔬菜地土壤的有机氯农药污染调查中也发现，七氯及其代谢物的浓度显著低于其他有机氯农药(如DDTs和六氯代化合物)^[10]。而土壤和作物中六氯苯均较低的原因可能与我国早已禁止六氯苯的生产和使用有关，但仍不能忽视。

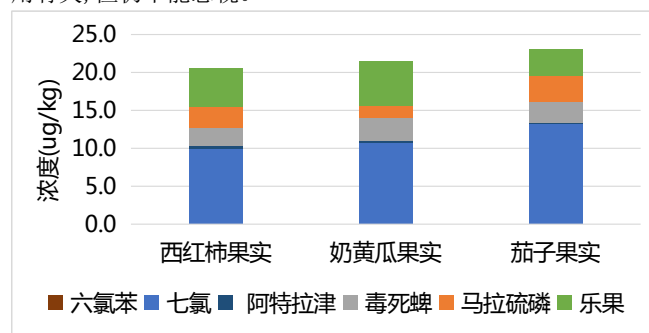


图1 农药在不同作物果实中的残留浓度

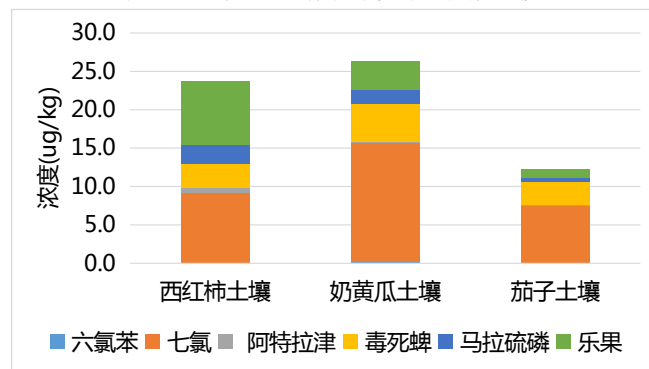


图2 农药在不同果实类作物种植土壤中的残留浓度

表3 农残通过口食暴露途径对人体产生的致癌风险值

	作物	$R_{risk(六氯苯)}$	$R_{risk(七氯)}$	$R_{risk(马拉硫磷)}$	$R_{risk(乐果)}$	$R_{risk(阿特拉津)}$	$R_{risk(总)}$
成人	西红柿	2.35E-09	1.61E-06	1.24E-08	3.69E-08	3.19E-09	1.66E-06
	奶黄瓜	2.51E-08	1.05E-05	4.08E-08	2.57E-07	1.81E-08	1.08E-05
	茄子	9.13E-10	9.75E-07	6.76E-09	1.16E-08	7.38E-10	9.95E-07
儿童	西红柿	7.44E-10	5.10E-07	3.92E-09	1.17E-08	1.01E-09	5.27E-07
	奶黄瓜	1.00E-08	4.20E-06	1.63E-08	1.03E-07	7.23E-09	4.34E-06
	茄子	2.89E-10	3.09E-07	2.14E-09	3.69E-09	2.34E-10	3.15E-07

表2 三种作物的果实中农药残留浓度与其限值比较 单位:

	ug/kg											
	六氯苯		七氯		马拉硫磷		乐果		阿特拉津		毒死蜱	
	检出浓度	限值	检出浓度	限值	检出浓度	限值	检出浓度	限值	检出浓度	限值	检出浓度	限值
西红柿	0.04	/	9.89	20	2.85	500	5.11	10	0.38	50	2.34	20
奶黄瓜	0.07	/	10.61	20	1.55	200	5.84	10	0.36	50	3.04	20
茄子	0.03	/	13.18	20	3.43	200	3.54	10	0.20	50	2.74	20

3.2 作物果实对农残的富集程度

三种作物果实对农残的富集情况如图3所示。从三种作物的果实来看,西红柿对六氯苯、七氯、马拉硫磷、乐果、阿特拉津和毒死蜱的富集系数分别为 0.35、1.09、1.10、0.62、0.67 和0.75;奶黄瓜对这6种农残的富集系数分别为0.46、0.68、0.87、1.55、2.27、0.63;茄子对这6种农残的富集系数分别为0.52、1.77、5.70、3.10、1.63和0.94,由此可以看出,三种作物果实对不同农药的富集程度不同,其中茄子对马拉硫磷的富集系数高达5.70,说明茄子极易富集马拉硫磷。但是三种作物的果实对六氯苯的富集程度均最小。同时还可以看出,除了阿特拉津在奶黄瓜中的富集系数高于茄子外,其他各种农药在茄子中的富集程度均大于其他两种作物,说明茄子是最易富集农药的作物类型。可能的原因是茄子果实组织的脂肪含量较高,而脂溶性农药(如六氯苯、七氯)更易在脂肪中积累。研究显示,植物中脂肪对农药的富集程度与农药的辛醇-水分配系数(Kow)正相关,茄子因脂肪含量较高更易富集此类农药^[11],加上茄子的代谢酶(如细胞色素P450)对这类农药的降解能力较弱,导致其在体内积累。所以,农药类物质在蔬菜中富集受多种因素影响,作物内脂肪含量及体内的酶种类以及根系周围土壤环境等都会导致不同的富集结果。

3.3 人体健康风险评价

对于果实类作物,我们主要以口食其果实为主,所以本次研究,只对通过口食作物的果实产生的致癌风险进行研究。从总风险来看,农残对成人和儿童造成的致癌总风险均小于 10^{-4} ,属于可接受的风险范畴,说明成人和儿童长期食用这三种作物

中的果实,对人体产生的风险可忽略。但是奶黄瓜中的七氯对成人造成的致癌风险达到 1.08×10^{-5} ,接近风险值上限 10^{-4} ,应加强关注。同时可以看出,三种作物对成人产生的风险值均大于儿童,说明长期口食该地区三种作物中的果实,更易对成人造成风险。

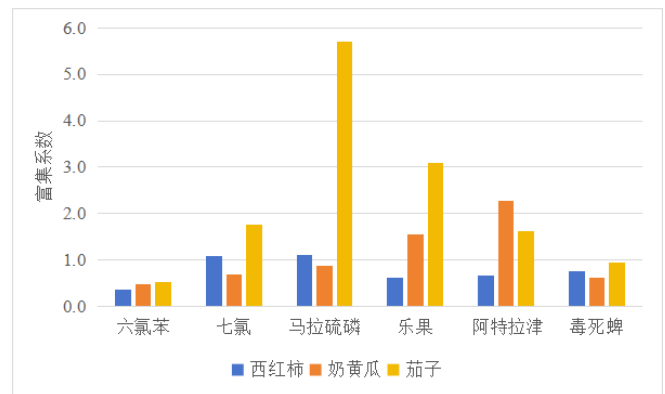


图3 农药在三种作物果实中的富集系数

从作物种类看,三种作物的果实对成人产生的致癌风险依次为:奶黄瓜>西红柿>茄子,对于儿童而言,也是同样的规律,说明这三种作物的果实中,奶黄瓜对人体产生的风险最大。从单个农药残留来看,占总风险值比重最大的农药是七氯,说明七氯是引起总风险的主要因素,这与七氯本身的致癌系数较大有关(致癌系数为 $4.5 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$),应该引起关注,后期应该加强该地区果实类作物中七氯的监测。

4 结论

本研究探讨了北京市大兴区某农业基地典型农药在三种作物的果实和种植土壤中的残留情况,以及作物的果实对农残的富集程度,并评价了人体健康风险,得到以下结论:(1)38种农药残留中有6种在三种作物的果实和种植土壤中均有检出,其他32种均无检出。其中七氯在三种作物的果实和种植土壤中的浓度最高,六氯苯浓度最低;三种作物的果实中农药残留均未超过我国食品安全标准。(2)通过富集系数的计算发现,三种作物的果

实对不同农药的富集程度不同,但是六氯苯在三种作物的果实中的富集程度最低。茄子是最易富集农药的种类。(3)通过人体健康风险评价模型发现,奶黄瓜是三种作物中对人体健康产生致癌风险最大的种类。虽然长期食用该地区的果实类作物,对成人和儿童造成的致癌风险均在可接受范围内,但是对成人健康造成的致癌风险大于儿童。不管是成人还是儿童,七氯是对人体健康产生风险最大的农药,后期应加强该研究区这种农药的监测。

[参考文献]

- [1]申焕杰.市售蔬果中农药残留的危害、检测技术及质量控制概述[J].现代食品,2023,29(2):133-135.
- [2]崔伟伟,张强斌,朱先磊.农药残留的危害及其暴露研究进展[J].安徽农业科学,2010,38(2):883-884,889.
- [3]龚钟明,曹军,朱雪梅,等.天津市郊污灌区农田土壤中的有机氯农药残留[J].农业环境保护,2002,21(5):459-461.
- [4]温馨,黎小鹏,谭淑铎,等.2021年中山市种植蔬菜农药残留及膳食风险评估[J].浙江农业科学,2023,64(2):455-462.
- [5]魏颖.山东省2011-2013年市售蔬菜农药残留及膳食暴

露风险评估[D].山东:山东大学,2015.

[6]段小丽.生态环境部.环境健康风险评价中的暴露参数对比[M].(成人卷,儿童卷),2010.

[7]梁晓晖,解启来,郑芊.雷州半岛南部典型农用地土壤-作物的有机氯农药残留特征和健康风险评价[J].环境科学,2022,43(1):500-509.

[8]刘拉平,杨江龙,李岚.西安市夏季蔬菜中农药残留污染调查[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2004,32(1):51-56.

[9]丁蕊艳,郭长英,杜红霞.山东省蔬菜中五氯硝基苯使用及风险分析[J].农产品质量与安全,2018,(4):46-48.

[10]吴对林,张天彬,刘申.珠江三角洲典型区域蔬菜地土壤中有有机氯农药的污染特征—以东莞市为例[J].生态环境学报,2009,018(4):1261-1265.

[11]赵伟.基于分配理论的土壤-植物系统氯代苯生物富集规律研究[D].浙江:浙江大学,2004.

*通讯作者:

梁存珍(1973--),男,汉族,山西省晋中市人,北京石油化学学院,博士,副教授,研究方向为环境有机污染物监测。