农药学学报 2021, 23(3): 552-560
Chinese Journal of Pesticide Science http://www.nyxxb.cn

·研究论文·

doi: 10.16801/j.issn.1008-7303.2021.0058

海南芒果中农药多残留分析

马 晨*, 张 群, 刘春华, 段 云

(中国热带农业科学院 分析测试中心，海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室，
农业农村部热作产品质量安全风险评估实验室 (海口)，海口 571101)

摘 要：为掌握海南省芒果中农药的多残留情况及其对慢性膳食摄入风险的贡献大小，采集海南省主产区芒果样品 178 份，分别采用气相色谱及超高效液相色谱-串联质谱方法测定了样品中农药的残留情况，并计算了芒果中所检出农药对我国不同人群慢性膳食摄入风险的贡献份额 (*R*)。结果表明：甲氧基丙烯酸酯类和新烟碱类农药的残留检出率最高 (> 80.00%)。根据我国制定的相关最大残留限量 (MRL) 标准，以下农药残留量均存在超标现象，其中吡唑醚菌酯共有 39 份样品超标，吡虫啉 34 份，噻虫胺 5 份，苯醚甲环唑 2 份，灭多威和多效唑各 1 份；71.91% 的样品同时含有 2 种及 2 种以上单个农药残留，最多者同时检出了 8 种单个农药残留；同时检出 2 种及 2 种以上甲氧基丙烯酸酯类或新烟碱类农药的样品比例分别为 23.03% 和 16.30%；嘧菌酯/吡唑醚菌酯、吡虫啉/吡唑醚菌酯、吡虫啉/嘧菌酯是最常见的农药多残留组合。本研究所检出农药的 *R* 值均远远低于 1，说明通过芒果摄入的农药残留对整个慢性膳食摄入风险的贡献极小。

关键词: 芒果；农药多残留；最大残留限量；甲氧基丙烯酸酯类农药；新烟碱类农药

中图分类号：TQ450.26; S481.8 **文献标志码：**A **文章编号：**1008-7303(2021)03-0552-09

Analysis of multiple pesticide residues in mango of Hainan Province

MA Chen*, ZHANG Qun, LIU Chunhua, DUAN Yun

(*Hainan Provincial Key Laboratory of Quality and Safety for Tropical Fruits and Vegetables*, *Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Tropical Products* (*Haikou*) *Ministry of Agriculture and Rural Affairs*, *Analysis and Testing Center*, *Chinese Academy of Tropical Agriculture Sciences*, *Haikou* 571101, *China*)

Abstract: To evaluate the multiple pesticide residues and the contribution to chronic dietary exposure risks in Hainan mango samples, 178 mango samples were analyzed and the contribution to chronic dietary exposure risk (*R*) for different Chinese populations was calculated. The most frequently detected pesticide groups were strobilurin and neonicotinoid, and the detection rates were higher than 80.00%. According to the MRLs in China, pyraclostrobin in 39 samples, imidacloprid in 34 samples, clothianidin in 5 samples, difenoconazole in 2 samples, methomyl in 1 sample and paclobutrazol in 1 sample exceeded the MRLs. 71.91% of the samples contained two or more pesticide residues, and the number of detected pesticides was up to 8 in some mango samples. The percentage of mango samples with two or more pesticides of strobilurin or neonicotinoid were 23.03% and 16.30%, respectively. Azoxystrobin/

收稿日期：2020-06-30；**录用日期：**2020-09-24.

基金项目：中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金 (1630082017003，1630082020006)；国家农产品质量安全风险评估重大专项 (GJFP2019013).

作者简介：*马晨，通信作者 (Author for correspondence)，女，副研究员，主要从事热带水果质量安全研究，**E-mail：**mc19860112@163.com

pyraclostrobin, imidacloprid/pyraclostrobin, and imidacloprid/azoxystrobin were the most frequently detected pesticide combinations. The values of *R* were far below 1, which indicated that the contribution of pesticide residues through mango to the chronic dietary exposure risk was extremely low.

Keywords: mango; multiple pesticide residue; maximum residue limit (MRL); strobilurin pesticide; neonicotinoid pesticide

据《全国热带、南亚热带作物生产情况 (2017 年)》统计，海南省芒果种植面积为 5.47 万公顷，占全国总面积的 21%，全年总产值达 40.93 亿元[1]。同时，芒果也是海南省种植面积最大的优势热带水果和农民主要的经济来源之一，并创建了“昌江芒果”等地理标志产品[2]。由于其得天独厚的气候优势，海南芒果具有上市早及质优价廉等特点，深受大众喜爱。

农产品中农药残留监管和膳食风险评估是重要的民生问题。相同有效成分农药制剂重复使用以及多种农药交替和混合使用等，易造成农药残留量超标及多残留问题。张月等[3] 研究了芒果中甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵的消解动态和对不同人群的慢性/急性膳食摄入风险；段云等[4] 报道了我国广西、云南等地 23 份芒果样品中杀菌剂、杀虫剂和植物生长调节剂的残留检出情况；邹冬梅等[5] 报道了 338份国产和进口芒果样品中的农药残留情况；Srivastava 等[6] 研究了 163 份印度芒果样品中有机磷类农药残留和慢性膳食摄入风险；Ciscato 等[7] 研究了 20 份巴西芒果样品中的农药残留及急性膳食摄入风险；Jardim 等[8] 报道了 784 份巴西芒果样品中的有机磷类、氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类农药残留检出情况及其累积暴露风险。但尚未见针对海南省芒果的农药多残留分析以及对我国不同人群膳食摄入风险贡献情况的研究报道。因此，本研究通过对海南芒果种植中使用频率较高的农药品种进行监测，分析了其农药多残留及超标情况，并初步评估了海南芒果中所检出农药对我国不同人群慢性膳食摄入风险的贡献份额，以期为芒果生产中的科学合理用药及果品质量监管提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

于 2017—2019 年，分别在海南省芒果主产区 (三亚市、东方市、乐东县及昌江县) 采集主栽品种 (台农、贵妃) 芒果样品，共计采集 178 份。每份样品分别从 5 株芒果树的 4 个不同方位随机摘取不少于 20 个果，置于聚乙烯封口袋中，于 24 h 内运回实验室。随机留样 1 000 g，全果样品去核匀浆后于 −20 ℃ 冷冻保存，备用。

1.2 农药残留检测方法

针对芒果生产上常用的 45 种农药，包括杀虫剂 21 种 (联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、哒螨灵、氯虫苯甲酰胺、除虫脲、灭幼脲、吡虫啉、啶虫脒、噻虫嗪、噻虫胺、敌百虫、螺虫乙酯、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、阿维菌素、灭多威、毒死蜱)，杀菌剂 18 种 (百菌清、苯醚甲环唑、丙环唑、戊唑醇、氟硅唑、腈苯唑、腈菌唑、噻菌灵、嘧菌酯、吡唑醚菌酯、烯酰吗啉、抑霉唑、咪鲜胺、异菌脲、甲基硫菌灵、多菌灵、甲霜灵、福美双)，植物生长调节剂 6 种 (氯吡脲、多效唑、胺鲜脂、噻苯隆、萘乙酸和 2,4-D)，分别参照《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定：NY/T 761—2008》和《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法：GB/T 20769—2008》[9-10] 测定各农药残留。采用带电子俘获检测器的气相色谱仪 (GC-ECD，Agilent 7890A) 测定拟除虫菊酯类农药 (联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯) 及百菌清、哒螨灵和苯醚甲环唑，其他农药采用超高效液相色谱-串联质谱仪 (UPLC-MS/MS，TSQ Quantum Access MAX) 测定。依据《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量：GB2763—2019》中规定的农药最大残留限量 (MRL)，判定各农药残留量是否超标[11]。

1.3 慢性膳食摄入风险贡献份额计算

按公式 (1) 进行计算：

$$R = \frac{C \times F}{\mathrm{bw} \times \mathrm{ADI}} \tag{1}$$

式中：*R* 代表通过芒果摄入的农药对整个慢性膳食摄入的贡献份额；*C* 为实际检测所得芒果

中农药的残留平均值或中位值，单位 mg/kg，未检出农药赋值为 0；F 表示芒果消费量，WHO GEMS/Food[12] 中规定了 G09 区 (包含中国) 芒果的平均消费量是 9.73×10^{-3} kg/d；$C\times F$ 代表每日通过芒果摄入的农药残留量，单位 mg；bw 表示人群平均体重，参照我国不同人群的统计数据 (表 1)[13]，单位 kg；ADI 表示每日允许摄入量[11]，单位 mg/kg bw；bw × ADI 代表中国各年龄人群的每日允许摄入量，单位 mg。

表 1 中国不同人群的体重[13]

Table 1 Body weights for the subgroups in China[13]

人群/年龄 Subgroup/age	性别 Sex	平均体重 Average body weigh/kg
2~7	—	17.9
8~12	—	33.1
13~19	M	56.4
	F	50.0
20~50	M	63.0
	F	56.0
51~65	M	65.0
	F	58.0
>65	M	59.5
	F	52.0

注 (Note)：M，男性 (male)；F，女性 (female)。

2 结果与分析

2.1 海南省芒果中农药检出和超标情况

海南省芒果样品中检出各类农药残留的分布情况如图 1 所示。按照种类分，各类农药的检出率排序依次为甲氧基丙烯酸酯类>新烟碱类>苯并咪唑类和拟除虫菊酯类>三唑类>硫代氨基甲酸酯类和有机磷类>咪唑类>氨基甲酸酯类；按照用途分，则检出率排序依次为杀菌剂>杀虫剂>植物生长调节剂。芒果中农药检出率、残留量范围、我国相关 MRL 标准[11] 及残留超标情况见表 2。从单个农药看，检出率大于 20% 的农药依次是吡虫啉 (47.19%)、嘧菌酯 (39.89%)、吡唑醚菌酯 (38.76%)、福美双 (21.35%)、毒死蜱 (21.35%) 和多菌灵 (20.79%)。除了咪唑类、氨基甲酸酯类和植物生长调节剂类外，其他农药种类的检出率均大于 20%。杀菌剂中甲氧基丙烯酸酯类检出率最高 (84.27%)，杀虫剂中新烟碱类检出率最高 (80.90%)，植物生长调节剂中噻苯隆检出率最高 (8.99%)。根据相关 MRL 标准，本研究所测海南省芒果上残留量超标的农药有吡唑醚菌酯 (39 份样品)、吡虫啉 (34 份)、噻虫胺 (5 份)、苯醚甲环唑 (2 份)、灭多威和多效唑 (各 1 份)。吡唑醚菌酯和吡虫啉在农业生产中应用广泛，在芒果上主要用于防治炭疽病和蓟马、介壳虫等，由于这几种病虫害在海南发生较严重，所以生产中可能存在不规范用药情况。目前我国尚未制定芒果上 MRL 标准的农药有联苯菊酯、噻虫嗪、甲基硫菌灵、抑霉唑、丙环唑、腈苯唑、氟硅唑、毒死蜱、2,4-D、萘乙酸、噻苯隆及胺鲜酯。

2.2 海南省芒果中农药多残留分析

所测 178 份芒果样品中，单个农药的多残留分布如图 2 所示。只有 7.30% 的样品未检出农药残留；检出 1 种农药的样品占 20.79%；检出 2 种农药的样品占 14.61%；同时检出 3 种以上农药的样品占 57.30%，其中，同时检出 3 种和 4 种农药的样品比例最大，分别为 16.29% 和 17.98%；同时检出 5 种、6 种、7 种和 8 种农药残留的样品比例分别为 8.43%、7.30%、4.49% 和 2.81%。由此可见，海南省芒果中单个农药多残留情况较为普遍。

图 3 为海南省芒果中相同种类农药的多残留

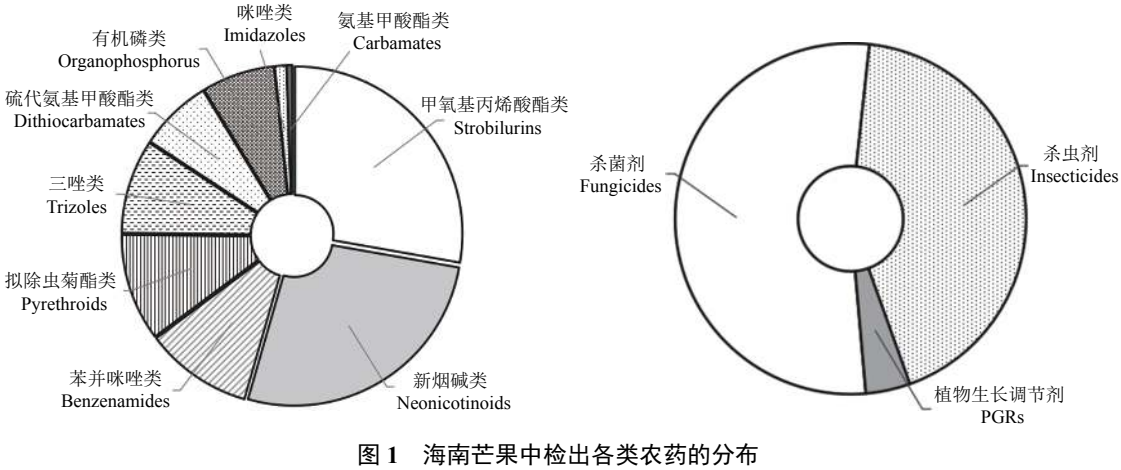

图 1 海南芒果中检出各类农药的分布

Fig. 1 The distribution of detection of different pesticide groups in mango samples

表 2 海南芒果中农药检出率和残留水平

Table 2 Detected rate and residue levels of pesticides in Hainan mango samples

农药分类 Pesticide groups		检出数/检出率 Detected nnumbers/ detected rate	农药 Pesticide	检出数/检出率 Detected numbers/ detected rate	最小残留值 Minimum concentration (Min)/ (mg/kg)	最高残留值 Maximum concentration (Max)/ (mg/kg)	最大残留限量 MRL/ (mg/kg)	超标数/超标率 Exceedance numbers/ exceedance rate
杀菌剂 Fungicides	甲氧基丙烯酸酯类 Strobilurins	150/84.27%	嘧菌酯 azoxystrobin	71/39.89%	0.012	0.652	—	—
			吡唑醚菌酯 pyraclostrobin	69/38.76%	0.012	0.684	0.05	39/21.91%
	苯并咪唑类 Benzenamides	56/31.46%	多菌灵 carbendazim	37/20.79%	0.012	0.392	0.5	0/0
			甲基硫菌灵 thiophanate-methyl	19/10.67%	0.012	0.908	—	—
	三唑类 Trizoles	49/27.53%	苯醚甲环唑 difenoconazole	21/11.80%	0.041	0.340	0.2	2/1.12%
			丙环唑 propiconazole	18/10.11%	0.016	0.176	—	—
			戊唑醇 tebuconazole	6/3.37%	0.012	0.048	0.05	0/0
			腈苯唑 fenbuconazole	3/1.69%	0.028	0.208	—	—
			氟硅唑 flusilazole	1/0.56%	0.024	0.024	—	—
	硫代氨基甲酸酯类 Dithiocarbamates	38/21.35%	福美双 thiram	38/21.35%	0.044	0.204	2	0/0
	咪唑类 Imidazoles	6/3.37%	抑霉唑 imazali	4/2.25%	0.032	1.180	—	—
			咪鲜胺 prochloraz	2/1.12%	0.012	0.068	2	0/0
杀虫剂 Insecticides	新烟碱类 Neonicotinoids	144/80.90%	吡虫啉 imidacloprid	84/47.19%	0.012	3.352	0.2	34/19.1%
			啶虫脒 acetamiprid	30/16.85%	0.012	1.360	2	0/0
			噻虫嗪 thiamethoxam	22/12.36%	0.012	0.128	—	—
			噻虫胺 clothianidin	8/4.49%	0.016	0.128	0.04	5/2.81%
	拟除虫菊酯类 Pyrethroids	56/31.46%	联苯菊酯 bifenthrin	23/12.92%	0.008	0.313	—	—
			氯氰菊酯 cypermethrin	22/12.36%	0.012	0.276	0.7	0/0
			氯氟氰菊酯 cyhalothrin	4/2.25%	0.011	0.073	0.2	0/0
	有机磷类 Organophosphorus	38/21.35%	毒死蜱 chlorpyrifos	38/21.35%	0.012	0.480	—	—
	氨基甲酸酯类 Carbamates	3/1.69%	灭多威 methomyl	3/1.69%	0.068	0.228	0.2	1/0.56%
植物生长调节剂 PGRs		23/12.92%	噻苯隆 thidiazuron	16/8.99%	0.020	0.184	—	—
			萘乙酸 1-naphthylacetic acid	3/1.69%	0.020	0.088	—	—
			多效唑 paclobutrazol	2/1.12%	0.036	0.100	0.05	1/0.56%
			2,4-滴 2,4-D	2/1.12%	0.020	0.020	—	—
			胺鲜酯 diethyl aminoethyl hexanoate	1/0.56%	0.032	0.032	—	—

注：“—” 表示我国尚缺少最大残留限量标准。

Note: “—” Refer to no MRL in China.

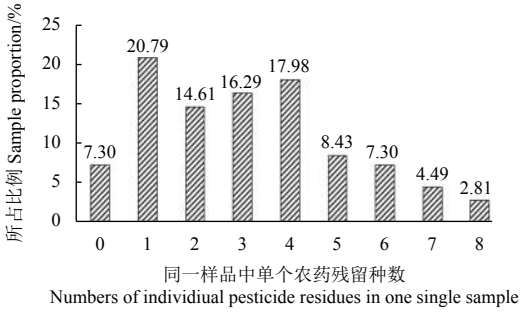

图 2 海南省芒果中单个农药的多残留分布

Fig. 2 Percentage in Hainan mango samples of multiple residues of individual pesticide

分布情况。其中，拟除虫菊酯类和新烟碱类农药最多同时检出了 3 种同类农药，其他种类最多同时检出 2 种同类农药。同时检出 2 种及以上同类农药残留的比例分别为：甲氧基丙烯酸酯类 (23.03%)、新烟碱类 (16.30%)、苯并咪唑类 (6.74%)、拟除虫菊酯类 (5.05%)、三唑类 (1.69%) 和咪唑类 (1.12%)。就新烟碱类农药而言，检出 1 种农药的样品比例最大 (46.63%)，其次为未检出该类农药的样品 (37.08%)，同时检出 2 种和 3 种该类农药的样品比例分别为 14.61% 和 1.69%；2 种农药组合中吡虫啉/啶虫脒最多，3 种农药组合检出样品较多的分别为吡虫啉/噻虫嗪/噻虫胺和吡虫啉/啶虫脒/噻虫嗪。其他农药种类中，未检出该类农药的样品比例最高，随着农药种数增加，检出样品所占比例降低。就拟除虫菊酯类农药而言，2 种农药组合中联苯菊酯/氯氰菊酯最多；2 种三唑类农药组合中，则戊唑醇/苯醚甲环唑最多。其他农药种类由于最多只有 2 种单个农药检出，故未列出组合。

表 3 列出了所测芒果样品中常见农药多残留组合及检出情况，相同农药种类的多残留组合中，嘧菌酯/吡唑醚菌酯的检出率最高，检出率低于 3% 的二元农药组合未列出，三元农药组合的比例较低。不同农药种类的多残留组合中，二元农药组合检出率较多的是吡虫啉/吡唑醚菌酯和吡虫啉/嘧菌酯，三元农药组合检出率最多的是吡虫啉/吡唑醚菌酯/嘧菌酯。由于 5 种以上农药多残留组合的情况较为复杂，本文中未做统计分析。

人体通过膳食同时暴露于多种农药可能引起协同累积效应[14-15]。美国环境保护署 (USEPA)、欧洲食品安全局 (EFSA)、世界卫生组织/国际化学品安全规划署 (WHO/IPCS) 等机构在多种农药的累积风险评估方面已开展了大量研究并颁布了相应的方法指南[16-22]。根据农药的化学结构/作用机理或者对同一靶器官或系统的作用机制可分成不同的农药评估组[23-24]，进而计算不同农药评估组的累积膳食摄入风险。国内研究者也已就农药多残留和累积膳食摄入风险问题做了许多研究[25-35]，涉及的农产品主要有大米、枸杞、坚果、水果和蔬菜等，研究的农药种类主要有氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、有机磷类、有机氯类、三唑类和新烟碱类。本研究在海南省芒果中检出的农药种类均具有相似的化学结构和相同的分子靶标[16, 20, 36-38]，或者对甲状腺系统和神经系统具有相同的毒性作用机制[23] (如吡虫啉/福美双/氯氰菊酯)，因此也存在潜在的累积膳食摄入风险。

2.3 芒果中农药的慢性膳食摄入风险贡献份额

表 4 和表 5 分别列出了基于农药残留平均值和残留中位值计算得到的芒果中农药残留对不同

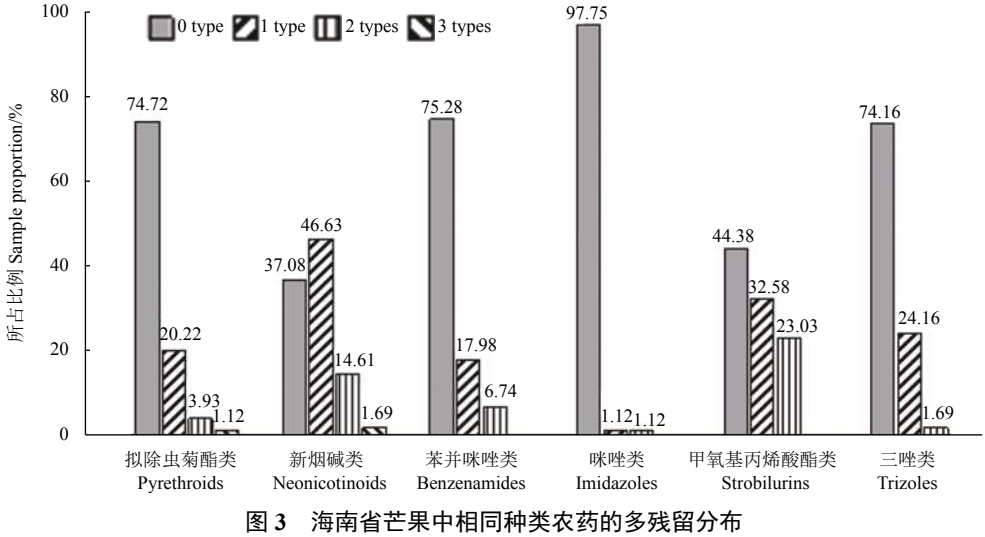

图 3 海南省芒果中相同种类农药的多残留分布

Fig. 3 Percentage in Hainan mango samples of multiple residues of same pesticide groups

表 3 海南省芒果中常见农药多残留组合及检出情况

Table 3 The most common combinations of pesticides and detected rate in Hainan mango samples

相同种类农药组合 Combination of the same pesticide groups	检出率 Detected rate/%	不同种类农药组合 Combination of the different pesticide groups	检出率 Detected rate/%
嘧菌酯/吡唑醚菌酯 azoxystrobin/pyraclostrobin	23.03	吡虫啉/吡唑醚菌酯 imidacloprid/pyraclostrobin	25.28
吡虫啉/啶虫脒 imidacloprid/acetamiprid	7.30	吡虫啉/嘧菌酯 pmidacloprid/azoxystrobin	20.79
多菌灵/甲基硫菌灵 carbendazim/thiophanate-methyl	6.74	吡虫啉/多菌灵 imidacloprid/carbendazim	11.24
吡虫啉/噻虫嗪 imidacloprid/thiamethoxam	3.93	吡虫啉/毒死蜱 imidacloprid/chlorpyrifos	10.67
联苯菊酯/氯氰菊酯 bifenthrin/cypermethrin	3.37	吡虫啉/福美双 imidacloprid/thiram	8.43
联苯菊酯/氯氰菊酯/氯氟氰菊酯 bifenthrin/cypermethrin/cyhalothrin	1.12	吡虫啉/联苯菊酯 imidacloprid/bifenthrin	7.87
吡虫啉/噻虫嗪/噻虫胺 imidacloprid/thiamethoxam/clothianidin	1.12	吡虫啉/丙环唑 imidacloprid/propiconazole	7.87
吡虫啉/啶虫脒/噻虫嗪 imidacloprid/acetamiprid/thiamethoxam	0.56	吡虫啉/氯氰菊酯 imidacloprid/cypermethrin	7.30
		联苯菊酯/多菌灵 bifenthrin/carbendazim	6.18
		吡虫啉/吡唑醚菌酯/嘧菌酯 imidacloprid/pyraclostrobin/azoxystrobin	14.61
		吡虫啉/吡唑醚菌酯/多菌灵 imidacloprid/pyraclostrobin/carbendazim	6.18
		吡虫啉/吡唑醚菌酯/毒死蜱 imidacloprid/pyraclostrobin/chlorpyrifos	6.18

表 4 海南省芒果中检出农药对不同人群的慢性膳食摄入风险贡献份额 (基于残留平均值)

Table 4 *R* of pesticide residue in Hainan mango samples among different subgroups based on average concentration

农药 Pesticide	残留平均值 Average residues/ (mg/kg)	ADI/ (mg/kg bw)	不同年龄段人群的慢性膳食摄入风险贡献份额 *R* of different subgroups (age)									
			2~7	8~12	13~19		20~50		51~65		>65	
					M	F	M	F	M	F	M	F
联苯菊酯 bifenthrin	0.058	0.01	0.0031	0.0017	0.0010	0.0011	0.0009	0.0010	0.0009	0.0010	0.0009	0.0011
氯氟氰菊酯 cyhalothrin	0.034	0.02	0.0009	0.0005	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
氯氰菊酯 cypermethrin	0.068	0.02	0.0019	0.0010	0.0006	0.0007	0.0005	0.0006	0.0005	0.0006	0.0006	0.0006
吡虫啉 imidacloprid	0.348	0.06	0.0032	0.0017	0.0010	0.0011	0.0009	0.0010	0.0009	0.0010	0.0009	0.0011
啶虫脒 acetamiprid	0.219	0.07	0.0017	0.0009	0.0005	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006
噻虫嗪 thiamethoxam	0.052	0.08	0.0004	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
噻虫胺 clothianidin	0.053	0.1	0.0003	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
多菌灵 carbendazim	0.107	0.03	0.0019	0.0010	0.0006	0.0007	0.0006	0.0006	0.0005	0.0006	0.0006	0.0007
甲基硫菌灵 thiophanate-methyl	0.199	0.08	0.0014	0.0007	0.0004	0.0005	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0005
嘧菌酯 azoxystrobin	0.094	0.2	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
吡唑醚菌酯 pyraclostrobin	0.162	0.03	0.0029	0.0016	0.0009	0.0011	0.0008	0.0009	0.0008	0.0009	0.0009	0.0010
咪鲜胺 prochloraz	0.040	0.01	0.0022	0.0012	0.0007	0.0008	0.0006	0.0007	0.0006	0.0007	0.0007	0.0007
抑霉唑 imazali	0.409	0.03	0.0074	0.0040	0.0024	0.0027	0.0021	0.0024	0.0020	0.0023	0.0022	0.0026
戊唑醇 tebuconazole	0.026	0.03	0.0005	0.0003	0.0001	0.0002	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002
丙环唑 propiconazole	0.056	0.07	0.0004	0.0002	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002
腈苯唑 fenbuconazole	0.092	0.03	0.0017	0.0009	0.0005	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006
氟硅唑 flusilazole	0.024	0.007	0.0019	0.0010	0.0006	0.0007	0.0005	0.0006	0.0005	0.0006	0.0006	0.0006
苯醚甲环唑 difenoconazole	0.111	0.01	0.0061	0.0033	0.0019	0.0022	0.0017	0.0019	0.0017	0.0019	0.0018	0.0021
毒死蜱 chlorpyrifos	0.105	0.01	0.0057	0.0031	0.0018	0.0020	0.0016	0.0018	0.0016	0.0018	0.0017	0.0020
灭多威 methomyl	0.127	0.02	0.0034	0.0019	0.0011	0.0012	0.0010	0.0011	0.0009	0.0011	0.0010	0.0012
福美双 thiram	0.135	0.01	0.0073	0.0040	0.0023	0.0026	0.0021	0.0023	0.0020	0.0023	0.0022	0.0025

注 (Note)：M，男性 (male)；F，女性 (female)。

表 5 海南省芒果中检出农药对不同人群的慢性膳食摄入风险贡献份额 (基于残留中位值)

Table 5 *R* of pesticide residue in Hainan mango samples among different subgroups based on median concentration

农药 Pesticide	残留中位值 Median residues (Med)/ (mg/kg)	ADI/ (mg/kg bw)	不同年龄段人群的慢性膳食摄入风险贡献份额 *R* of different subgroups (age)									
			2~7	8~12	13~19		20~50		51~65		>65	
					M	F	M	F	M	F	M	F
联苯菊酯 bifenthrin	0.020	0.01	0.0011	0.0006	0.0003	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0004
氯氟氰菊酯 cyhalothrin	0.025	0.02	0.0007	0.0004	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
氯氰菊酯 cypermethrin	0.038	0.02	0.0010	0.0006	0.0003	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0004
吡虫啉 imidacloprid	0.138	0.06	0.0013	0.0007	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0003	0.0004	0.0004	0.0004
啶虫脒 acetamiprid	0.084	0.07	0.0007	0.0004	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
噻虫嗪 thiamethoxam	0.032	0.08	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
噻虫胺 clothianidin	0.050	0.1	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
多菌灵 carbendazim	0.048	0.03	0.0009	0.0005	0.0003	0.0003	0.0002	0.0003	0.0002	0.0003	0.0003	0.0003
甲基硫菌灵 thiophanate-methyl	0.080	0.08	0.0005	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001	0.0002	0.0002	0.0002
嘧菌酯 azoxystrobin	0.064	0.2	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001
吡唑醚菌酯 pyraclostrobin	0.070	0.03	0.0013	0.0007	0.0004	0.0005	0.0004	0.0004	0.0003	0.0004	0.0004	0.0004
咪鲜胺 prochloraz	0.040	0.01	0.0022	0.0012	0.0007	0.0008	0.0006	0.0007	0.0006	0.0007	0.0007	0.0007
抑霉唑 imazali	0.212	0.03	0.0038	0.0021	0.0012	0.0014	0.0011	0.0012	0.0011	0.0012	0.0012	0.0013
戊唑醇 tebuconazole	0.022	0.03	0.0004	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
丙环唑 propiconazole	0.038	0.07	0.0003	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
腈苯唑 fenbuconazole	0.040	0.03	0.0007	0.0004	0.0002	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
氟硅唑 flusilazole	0.024	0.007	0.0019	0.0010	0.0006	0.0007	0.0005	0.0006	0.0005	0.0006	0.0006	0.0006
苯醚甲环唑 difenoconazole	0.068	0.01	0.0037	0.0020	0.0012	0.0013	0.0011	0.0012	0.0010	0.0011	0.0011	0.0013
毒死蜱 chlorpyrifos	0.048	0.01	0.0026	0.0014	0.0008	0.0009	0.0007	0.0008	0.0007	0.0008	0.0008	0.0009
灭多威 methomyl	0.084	0.02	0.0023	0.0012	0.0007	0.0008	0.0006	0.0007	0.0006	0.0007	0.0007	0.0008
福美双 thiram	0.148	0.01	0.0080	0.0044	0.0026	0.0029	0.0023	0.0026	0.0022	0.0025	0.0024	0.0028

注 (Note)：M，男性 (male)；F，女性 (female)。

人群慢性膳食摄入风险的贡献份额 (*R*)。本研究所得芒果中所有检出农药的 *R* 值均小于 1，说明海南芒果中农药残留对慢性膳食摄入风险的贡献极小。相同性别不同年龄段人群的 *R* 值大小符合 (2~7 岁) > (8~12 岁) > (13~19 岁) ≥ (> 65 岁) ≥ (20~50 岁) ≥ (51~65 岁) 规律，这是因为不同年龄段人群的体重差异造成的；不同性别相同年龄段人群的 *R* 值大小符合女性 ≥ 男性这一规律，这是由于女性的体重轻于男性。本研究检出的农药中，*R* 值位居前 5 的分别是抑霉唑、福美双、苯醚甲环唑、毒死蜱和灭多威，由于这些农药的残留平均值或中位值较高，ADI 值较小，所以其 *R* 值较高。

3 结论与讨论

本研究分析了 178 份海南省芒果样品中农药的多残留情况，发现 71.91% 的样品同时含有 2 种及 2 种以上单个农药残留，最多同时检出了 8 种单个农药残留；甲氧基丙烯酸酯类和新烟碱类农药中同时检出 2 种及 2 种以上同类农药残留的比例最高 (>16.00%)；嘧菌酯/吡唑醚菌酯、吡虫啉/吡唑醚菌酯、吡虫啉/嘧菌酯是最常见的农药多残留组合。根据我国制定的相关 MRL 标准，吡唑醚菌酯 (39 次)、吡虫啉 (34 次)、噻虫胺 (5 次)、苯醚甲环唑 (2 次)、灭多威 (1 次) 和多效唑 (1 次) 均存在残留量超标现象。海南省芒果中检出农药的 *R* 值远远小于 1，说明通过芒果摄入的农药残留对慢性膳食摄入风险的贡献极小。

膳食摄入评估分为慢性评估和急性评估。慢性膳食摄入评估是基于整个生命周期的暴露方式，一般采用膳食中所有可能涉及的食物中农药残留量的平均值或中位值进行计算；急性膳食摄入评估是基于一餐或一天内的膳食摄入量，一般可考虑采用一种食品中农药的 MRL 值进行计算[39]。本文仅初步讨论了农药的慢性膳食摄入风险贡献份额，后续待基础数据完善后，还需就芒

果上农药残留的慢性膳食摄入风险、急性膳食摄入风险及农药多残留的累积膳食摄入风险等进一步进行评估。

参考文献 (References):

[1] 农业农村部农垦局. 全国热带、南亚热带作物生产情况 (2017 年)[Z]. 2018.
Agricultural Reclamation Bureau, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. Tropical and south subtropical crops production situation (2017 year)[Z]. 2018.

[2] 地理标志产品 昌江芒果: DB46/T 408—2016[S]. 海南: 海南省质量技术监督局, 2016.
Geographical indication products changjiang mango: DB46/T 408—2016[S]. Hainan: Bureau of Quality and Technical Supervision of Hainan Province, 2016.

[3] 张月, 张群, 赵方方, 等. 甲基硫菌灵及其代谢产物多菌灵在芒果上的残留测定及膳食风险评估[J]. 贵州农业科学, 2019, 47(8)140-145.
ZHANG Y, ZHANG Q, ZHAO F F, et al. Residue determination and dietary risk assessment of thiophanate-methyl and its metabolite carbendazim in mango[J]. Guizhou Agric Sci, 2019, 47(8): 140-145.

[4] 段云, 李建国, 徐志. 芒果质量安全状况调查及检测分析[J]. 热带农业科学, 2013, 33(8): 62-65.
DUAN Y, LI J G, XU Z. Investigation report and analysis on quality and safety of mango[J]. Chin J Trop Agric, 2013, 33(8): 62-65.

[5] 邹冬梅, 吕岱竹, 王明月, 等. 我国芒果农药最大残留限量制定及农药残留现状分析[J]. 中国热带农业, 2012, 45(2): 16-19.
ZOU D M, LV D, WANG M Y, et al. Analysis on making maximum pesticides residue limits and situation of pesticides residue in mango in China[J]. Chin Trop Agric, 2012, 45(2): 16-19.

[6] SRIVASTAVA A K, RAI S, SRIVASTAVA M K, et al. Determination of 17 organophosphate pesticide residues in mango by modified QuEChERS extraction method using GC-NPD/GC-MS and hazard index estimation in Lucknow, India[J]. PLoS One, 2014, 9(5): e96493.

[7] CISCATO C H P, OZAWA K S, BARBOSA C M, et al. Evaluation of pesticide residues in mango by a multi-residue analysis and GC/MS triple quadrupole[J]. J Agr Sci Tech B, 2015, 5(8): 530-536.

[8] JARDIM A N O, BRITO A P, VAN DONKERSGOED G, et al. Dietary cumulative acute risk assessment of organophosphorus, carbaasmates and pyrethroids insecticides for the Brazilian population[J]. Food Chem Toxicol, 2018, 112: 108-117.

[9] 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定: NY/T 761—2008[S]. 北京: 中国农业出版社, 2008.
Pesticide multiresidue methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticedes in vegetables and fruits: NY/T 761—2008[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2008.

[10] 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法: GB/T 20769—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-LC-MS-MS method: GB/T 20769—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.

[11] 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
National food safety standard: maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763—2019[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019.

[12] WHO, 2015. Global environment monitoring system (GEMS/food) [EB/OL].[2020-07-29].http://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemical-risks/gems-food/en/.

[13] 吴永宁, 李筱薇. 第四次中国总膳食研究 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
WU Y N, LI X W. The fourth China total diet study[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.

[14] 杨桂玲, 陈晨, 王强, 等. 农药多残留联合暴露风险评估研究进展[J]. 农药学学报, 2015, 17(2): 119-127.
YANG G L, CHEN C, WANG Q, et al. Risk assessment for combined exposure of multi-residue of pesticides[J]. Chin J Pestic Sci, 2015, 17(2): 119-127.

[15] 郭冬梅, 农药混合污染对斑马鱼内分泌干扰累积效应研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.
GUO D M. Study on combined effects of pesticides contamination on endocrine disrupting in zebrafish[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2017.

[16] 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]. EFSA J, 2009, 7(9); 1167: 104.

[17] EPA. Cumulative risk from chloroacetanilide pesticides [EB/OL]. [2020-06-20]. http://www.epa.gov/pesticides/cumulative/chloro_cumulative_risk.pdf.

[18] EPA. Revised *N*-methyl carbamate cumulative risk assessment [EB/OL]. [2020-06-20]. http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/nmc_revised_cra.pdf.

[19] EPA. Triazine cumulative risk assessment [EB/OL]. [2020-06-20]. http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/triazine_cumulative_risk.pdf.

[20] EPA. Pyrethrins/pyrethroid cumulative risk assessment [EB/OL]. [2020-06-20]. http://www.epa.gov/oppfead1/cb/csb_page/updates/2011/pyrethrins.html.

[21] 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 [J]. Supporting Publications 2012: EN-232. [233 pp.]

[22] MEEK M E, BOOBIS A R, CROFTON K M, et al. Risk assessment of combined exposure to multiple chemicals: a WHO/IPCS framework[J]. Regul Toxicol Pharm, 2011, 60(2 Suppl, 1): S1-S14.

[23] SIEKE C. Probabilistic cumulative dietary risk assessment of pesticide residues in foods for the German population based on food monitoring data from 2009 to 2014[J]. Food Chem Toxicol, 2018, 121: 396-403.

[24] 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 G. Risk assessment of combined exposure to multiple pesticide residues in agricultural products[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2017.

[25] 段云, 钱程, 李建国. 海南豇豆中有机磷农药残留的累积性暴露评估[J]. 热带农业科学, 2013, 33(12): 70-74.
DUAN Y, QIAN C, LI J. Cumulative dietary exposure of the organophosphrous pesticide residues on Hainan cowpea[J]. Chin J Trop Agric, 2013, 33(12): 70-74.

[26] 兰丰, 刘传德, 周先学, 等. 山东省主产区苹果农药残留水平及累积急性膳食摄入风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(7):

2595-2602.
LAN F, LIU C D, ZHOU X X, et al. Residue levels and cumulative acute risk assessment of pesticides in apples of main fruits area in Shandong Province[J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(7): 2595-2602.

[27] 谭颖, 张琪, 赵成, 等. 蔬菜水果中的新烟碱类农药残留量与人群摄食暴露健康风险评价[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(6): 67-81.
TAN Y, ZHANG Q, ZHAO C, et al. Residues of neonicotinoid pesticides in vegetables and fruit and health risk assessment of human exposure via food intake[J]. Asian J Ecotoxicol, 2016, 11(6): 67-81.

[28] 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]. Chin J Food Hyg, 2017, 29(5): 616-620.

[29] 郇志博, 罗金辉, 谢德芳. 南方五省辣椒农药残留膳食暴露风险评估[J]. 植物保护, 2019, 45(3): 96-101.
HUAN Z B, LUO J H, XIE D F. Risk assessment of dietary exposure to pesticide residues in pepper in five provinces of southern China[J]. Plant Prot, 2019, 45(3): 96-101.

[30] CHEN C, LI Y, CHEN M, et al. Organophosphorus pesticide residues in milled rice (*Oryza sativa*) on the Chinese market and dietary risk assessment[J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2009, 26(3): 340-347.

[31] LI Z, NIE J, LU Z, et al. Cumulative risk assessment of the exposure to pyrethroids through fruits consumption in China—based on a 3-year investigation[J]. Food Chem Toxicol, 2016, 96: 234-243.

[32] LI Z, NIE J, YAN Z, et al. A monitoring survey and dietary risk assessment for pesticide residues on peaches in China[J]. Regul Toxicol Pharmacol, 2018, 97: 152-162.

[33] LIU Y, SHEN D, LI S, et al. Residue levels and risk assessment of pesticides in nuts of China[J]. Chemosphere, 2016, 144: 645-651.

[34] ZHANG Q, LU Z, CHANG C H, et al. Dietary risk of neonicotinoid insecticides through fruit and vegetable consumption in school-age children[J]. Environ Int, 2019, 126: 672-681.

[35] YANG G, WANG W, LIANG S, et al. Pesticide residues in bayberry (*Myrica rubra*) and probabilistic risk assessment for consumers in Zhejiang, China[J]. J Integr Agric, 2017, 16(9): 2101-2109.

[36] LI P, ANN J, AKK G. Activation and modulation of human $\alpha4\beta2$ nicotinic acetylcholine receptors by the neonicotinoids clothianidin and imidacloprid[J]. J Neurosci Res, 2011, 89(8): 1295-1301.

[37] 周京花. 典型有机氯、苯并咪唑类和三唑类农药的生殖内分泌毒性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
ZHOU J H. The reproductive endocrine toxicity of typical organochlorine pesticide, benzimidazole fungicide and triazole fungicide[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.

[38] 冯彦媚, 范兴辉, 占卉, 等. 甲氧基丙烯酸酯类农药生态毒理及其微生物降解研究进展[J]. 生物技术通报, 2017, 33(10): 52-58.
FENG Y M, FAN X H, ZHAN H, et al. Research progress on ecotoxicity and microbial degradation of strobilurin fungicides[J]. Biotechnol Bull, 2017, 33(10): 52-58.

[39] 乔雄梧. 食品中农药残留膳食暴露评估若干问题探讨[J]. 农药学学报, 2020, 22(5): 727-733.
QIAO X W. Some considerations on dietary exposure assessment of pesticide residues in food[J]. Chin J Pestic Sci, 2020, 22(5): 727-733.

(责任编辑: 唐　静)