

# 陈皮中农药残留分析及风险评估研究

李纯, 熊颖, 顾利红\*, 侯惠婵, 栗建明

(广州市药品检验所, 国家药品监督管理局中成药质量评价重点实验室, 广东 广州 510160)

**摘要:**通过分析中药陈皮的农药残留问题开展风险评估研究。采用气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)和高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)对198批陈皮中的117种农药进行检测;采用点评估方式计算陈皮中农药残留的急性和慢性摄入风险;采用英国兽药残留委员会提出的兽药残留风险排序矩阵计算各农药的风险得分;采用危害指数(HI)法计算有机磷农药的慢性累积风险。198批陈皮中共检出30种农药(含13种禁用农药),总检出率为98.5%,农药检出量为0.001~11.7 mg/kg。检出农药的慢性膳食摄入风险(%ADI)为0.003%~3.142%,急性膳食摄入风险(%ARfD)为0.022%~26.667%,风险均远低于100%,表明陈皮中农药的膳食暴露风险处于较低水平。6种有机磷农药的慢性累积暴露危害指数为0.942,略小于1,表明风险虽可控但需要关注。风险排序结果表明,陈皮中有16种为中高风险农药,应在生产和安全监管中重点关注。

**关键词:** 陈皮; 农药残留; 点评估; 风险排序

中图分类号: O657.7; R284 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2021)03-0370-07

## Analysis of Pesticide Residues in Citri Reticulatae Pericarpium and Their Risk Assessments

LI Chun, XIONG Ying, GU Li-hong\*, HOU Hui-chan, LI Jian-ming

(NMPA Key Laboratory for Quality Evaluation of Traditional Medicine, Guangzhou Institute for Drug Control, Guangzhou 510160, China)

**Abstract:** Pesticide residues in Citri reticulatae Pericarpium were analyzed and their risks were assessed. 117 pesticide residues in 198 samples were detected by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). Acute and chronic intake risks were evaluated by using deterministic approach, and the matrix ranking developed by the Veterinary Residues Committee of the United Kingdom was referred to assess the risk scores of the pesticides. Chronic cumulative risk assessment of organophosphorus pesticides were calculated by hazard index (HI) approach. 30 pesticide residues which contained 13 forbidden ones were detected in the 198 samples, with a whole detected rate of 98.5% and a residue level of 0.001-11.7 mg/kg. For the pesticides detected, the chronic dietary intake risks expressed as percentage of acceptable daily intake (%ADI) were 0.003%-3.142%, while their acute dietary intake risks expressed as percentage of acute reference dose (%ARfD) were 0.022%-26.667%, which were all far below 100%, indicating that there existed very little risk for dietary exposure. The cumulative exposure risks for 6 organophosphorus pesticides were 0.942, which were just slightly less than 1, but should be noticed. Risk ranking results showed that 16 pesticides concerning middle and high residue risk should be focused on the production and safety supervision.

**Key words:** Citri reticulatae Pericarpium; pesticide residues; deterministic approach; risk ranking

陈皮<sup>[1]</sup> (Citri reticulatae Pericarpium)为芸香科植物橘 *Citri reticulata* Blanco 及其栽培变种的干燥成熟果皮,分为“陈皮”和“广陈皮”。陈皮用药历史悠久,具有理气健脾、燥湿化痰的功效。作为家喻户晓的药食两用品种,陈皮的养生理念深入人心。柑橘主要生长在长江以南的亚热带和温带地区,种植过程中以化学农药防治为主,部分农药甚至直接喷洒在果皮上,使柑橘中大部分农药残留在果皮。

收稿日期: 2020-07-11; 修回日期: 2020-08-08

基金项目: 国家药典委员会药品医疗器械审评审批制度改革项目(ZG2016-2-10)

\* 通讯作者: 顾利红, 主任中药师, 研究方向: 中药质量标准研究, E-mail: 859915920@qq.com

而陈皮药用部分为果皮，因此有必要针对陈皮的农药残留进行风险评估研究，明确农药残留状况，为陈皮的安全监管、健康消费等提供基础数据。

食品中农药残留的风险评估研究较早，主要从慢性膳食摄入、急性膳食摄入和累积风险评估等角度开展<sup>[2-4]</sup>。农药残留检测及风险评估对于农作物安全生产、健康消费、日常监管及最大残留限量的标准修订等具有重要意义。植物类中药作为小品种的农作物，近年来在人参、枸杞、金银花等<sup>[5-8]</sup>药食两用品种中农药残留风险评估方面进行了一些积极探索。但针对陈皮的农药残留风险评估目前尚未见报道。

本研究采用灵敏度高、专属性强的串联质谱法测定 198 批陈皮中 117 种农药，并对检测结果进行分析。采用点评估方式对陈皮残留农药的急性摄入风险和慢性摄入风险进行计算，同时采用英国兽药残留委员会提出的兽药残留风险排序矩阵<sup>[9]</sup>进行综合排序；采用危害指数(HI)法对 6 种有机磷农药进行慢性累积风险评估，并结合二者结果筛选存在高风险的农药品种，为中药农药残留风险评估提供有益参考。

## 1 实验部分

### 1.1 样品收集

课题组在 7 大主产区(湖南、湖北、广西、广东、江西、浙江、四川)及广西玉林、湖南廉桥、江西樟树、安徽亳州、四川荷花池等中药材市场共收集陈皮样品 198 批，收集过程中涵盖不同的陈皮品种、贮存年限、炮制方法，其中广陈皮 97 批，陈皮 101 批，贮存年限为当年新皮至 15 年陈皮。

### 1.2 农药残留检测方法 with 超标判定

采用本实验室建立的高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)法和气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法测定陈皮药材中 117 种农药，样品采用乙腈提取及固相萃取净化，其中 HPLC-MS/MS 法的供试液采用亲水亲油平衡材料(简称 HLB)净化，GC-MS/MS 法的供试液采用分散固相萃取材料净化<sup>[10-12]</sup>。农药指标的选择依据包括：①农业部门禁止使用及限制使用的农药；②调研中发现可能使用的农药；③柑橘品种项下登记的农药；④具有毒理学意义的代谢产物及异构体。方法学结果表明，117 种农药在各自线性范围内线性关系良好( $r > 0.99$ )，90% 农药的检出限(LOD)  $\leq 0.01$  mg/kg，所有农药在 5LOD、10LOD 与 20LOD 3 个加标水平的平均回收率为 60%~130%，85% 农药的平均回收率为 70%~120%，相对标准偏差(RSD)  $\leq 20\%$ ，涵盖了全部有检出值的农药，满足痕量分析要求<sup>[13]</sup>。

禁用农药残留采用《中华人民共和国药典》(简称“中国药典”)2020 年版四部“0212 药材与饮片检定通则”<sup>[1]</sup>判断是否超限。其余农药采用《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》<sup>[14]</sup>中“柑橘”品种项下的最大残留限量要求判断是否超限。

### 1.3 暴露评估方法

农药残留膳食暴露风险评估包括慢性(长期)膳食风险评估和急性(短期)膳食风险评估。本研究采用点评估分别计算急性和慢性暴露水平，见公式(1)和(2)。农药检出量低于方法检出限时采用 1/2LOD 代替<sup>[15]</sup>。

$$\%ADI = \frac{c_i \times F}{bw \times ADI} \times 100\% \quad (1)$$

式中  $c_i$  为陈皮中农药残留平均值(mg/kg)； $F$  为平均摄入量(kg)，《中国药典》2020 版一部中规定陈皮的每日用量为 0.003~0.01 kg<sup>[1]</sup>，平均用量为 0.006 5 kg； $bw$  为平均体重，取 60 kg； $ADI$  为每日允许摄入量(单位为 mg/kg·bw)， $ADI$  数据来自 GB 2763-2019<sup>[14]</sup>。 $\%ADI$  用于评价慢性膳食摄入风险， $\%ADI \leq 100\%$  说明风险可接受， $\%ADI > 100\%$  说明风险不可接受。

$$\%ARfD = \frac{H_R \times LP}{bw \times ARfD} \times 100\% \quad (2)$$

式中  $H_R$  为陈皮中农药残留最高值(mg/kg)； $LP$  为最大摄入量(kg)，《中国药典》2020 版一部中规定陈皮的每日最大用量为 0.01 kg<sup>[1]</sup>； $bw$  为 60 kg； $ARfD$  为急性参考剂量(单位为 mg/kg·bw)， $ARfD$  数据来自世界卫生组织农药残留联合专家会议(简称 JMPR)<sup>[16]</sup>。 $\%ARfD$  用于评价急性膳食摄入风险，

%ARfD ≤ 100% 说明风险可接受, %ARfD > 100% 说明风险不可接受。

#### 1.4 风险排序

借鉴英国兽药残留委员会兽药残留风险排序矩阵<sup>[9]</sup>, 采用农药毒性、农药毒效(即 ADI)、膳食比例、农药使用频率(FOD)、是否存在高暴露人群及残留水平 6 项指标对农药风险进行计算并排序。各指标的赋值标准见表 1。我国规定以 LD<sub>50</sub>(Lethal dose, 50%) 为依据进行毒性划分(低毒、中毒、高毒及剧毒农药), 各农药的 LD<sub>50</sub> 从中国农药信息网<sup>[17]</sup> 查得。样品中各农药的残留风险得分用公式(3)计算, 农药使用频率按公式(4)计算。最终获得的风险得分越高, 则表示此农药的风险越大。

$$S = (A + B) \times (C + D + E + F) \quad (3)$$

式中  $A$  为毒性得分;  $B$  为毒效得分;  $C$  为膳食比例得分;  $D$  为农药使用频率得分;  $E$  为高暴露人群得分;  $F$  为残留水平得分。

$$FOD = T/P \times 100 \quad (4)$$

式中  $P$  为果实发育天数(从开花到果实成熟所需的时间, 单位为 d);  $T$  为果实成熟过程中使用该农药的次数。

表 1 农药残留风险排序指标得分的赋值标准  
Table 1 Scoring criteria of risk ranking for pesticide residues

Item	Indicator	Index value	Score	Item	Indicator	Index value	Score
A	Toxicity	Low(低毒)	2	D	Use frequency(%)	< 2.5	0
		Moderate(中毒)	3			2.5 ~ 20	1
		High(高毒)	4			20 ~ 50	2
		Hypertoxic(剧毒)	5			50 ~ 100	3
B	Potency(mg/kg)	$> 1 \times 10^{-2}$	0	E	High exposure population	No(无)	0
		$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$	1			Unlikely(不太可能)	1
		$1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$	2			Likely(很有可能)	2
		$< 1 \times 10^{-6}$	3			Existing(有)	3
C	Diet ratio(%)	< 2.5	0	F	Residue level(mg/kg)	Not detected(未检出)	1
		2.5 ~ 20	1			< 1 MRL	2
		20 ~ 50	2			≥ 1 MRL	3
		50 ~ 100	3			≥ 10 MRL	4

#### 1.5 最大残留限量估算值的计算

《中国药典》2020 年版通则规定植物类中药不得检出 33 类禁用农药<sup>[1]</sup>, 并规定了定量下限, 但实际在陈皮中检出的农药种类超过此范围。为保护消费者, 每日最大摄入量应不得大于 ADI, 据此导出最大残留限量估算值(eMRL)计算公式:

$$eMRL = ADI \times bw / (100 \times M) \quad (5)$$

式中 eMRL 为最大残留限量估算值(mg/kg); ADI 与  $bw$  同公式(1);  $M$  为陈皮的每日最大服用量(kg)10 g, 即 0.01 kg; 100 为安全因子, 表示每日从中药材及其制品中摄取的农药残留量不大于每日允许摄入量(包括食物和饮用水)的 1%。

#### 1.6 有机磷农药的累积暴露水平

目前我国制定的中药中农药残留限量大部分只考虑单一农药, 但实际检测结果存在多种农药残留。同一种类的农药具有共同靶点, 易产生累积效应, 从而引起联合病理或毒理效应<sup>[18]</sup>。危害指数(HI)是各农药的化学物危害商(HQ)之和。单个化合物的暴露量与其参考值的比值为危害商, 将不同化合物的危害商相加即得到危害指数 HI。其计算方法如下:

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ_i = \sum_{i=1}^n \frac{EXP}{ADI} = \sum_{i=1}^n \frac{c_i \times F}{ADI} \quad (6)$$

式中 EXP 为每日农药的膳食暴露量, 为农药残留  $c_i$  的均值乘以每日平均摄入量(6.5 g); HQ 为暴露量(EXP)与其参考值(ADI)的比值。

当  $HI < 1$ , 表明累积暴露风险可以接受;  $HI > 1$  则需推算出具有累积效应的物质基于共同作用终点的参考值, 从而计算出相应的 HI, 然后进行比较。该方法快速简便, 易于理解, 适用于以初步筛查为

目的的累积暴露评估。

## 2 结果与讨论

### 2.1 农药残留水平分析

198 批陈皮中共有 195 批次(占 98.5%)检出农药, 检出 30 种农药(涉及 43 种农药指标), 包括 13 种禁用农药, 17 种限用及常用农药。其中, 11 种为低毒农药, 8 种为中毒农药, 11 种为高毒剧毒农药; 12 种在《中国药典》2020 年版<sup>[1]</sup>规定了限度, 15 种在 GB2763-2019<sup>[14]</sup>柑橘类有 MRL 规定, 多效唑、丙环唑、己唑醇参考芒果、越橘等相近类型水果的 MRL。

所检出 30 种农药的残留水平见表 2。由表 2 可知, 有 6 种农药的检出率大于 50%, 分别为咪鲜胺(76.3%)、毒死蜱(75.3%)、炔螨特(59.1%)、氯氰菊酯(58.6%)、苯醚甲环唑(57.6%)、丙溴磷(56.1%), 按用途分为杀虫剂、杀菌剂、杀螨剂。农药检出量为 0.001~11.7 mg/kg, 检出率在 30% 以上的农药均属于低毒与中毒农药。

表 2 陈皮中 30 种农药的残留水平及慢性与急性风险评估结果

Table 2 The residual results of 30 pesticide residues, chronic and acute risk assessment for pesticide residues in Citri reticulatae Pericarpium

No.	Pesticide	Toxicity	Detected rate (%)	Exceeding rate (%)	Residue level (mg/kg)	ADI (mg/kg · bw)	Average residue (mg/kg)	Percentage of ADI (%)	ARfD (mg/kg · bw)	Percentage of ARfD (%)
1	Prochloraz (咪鲜胺)	低毒	76.3	2.0	0.004~10.4	0.01	0.422 7	0.458	0.1	1.733
2	Chlorpyrifos (毒死蜱)	中毒	75.3	19.7	0.01~2.1	0.01	0.150 8	0.163	0.1	0.350
3	Progargite (炔螨特)	低毒	59.1	- **	0.001~2.0	0.01	0.120 9	0.131	No need	-
4	Cypermethrin (氯氰菊酯)	中毒	58.6	3.5	0.02~2.1	0.02	0.179 6	0.097	0.04	0.875
5	Difenoconazole (苯醚甲环唑)	低毒	57.6	10.6	0.004~3.2	0.01	0.133 7	0.145	0.3	0.178
6	Profenofos (丙溴磷)	中毒	56.1	3.0	0.004~2.6	0.03	0.195 5	0.071	1	0.043
7	Tebuconazole (戊唑醇)	低毒	44.9	0.5	0.01~3.1	0.03	0.094 8	0.034	0.3	0.172
8	Imidacloprid (吡虫啉)	低毒	39.4	1.0	0.01~1.8	0.057	0.033 6	0.006	0.4	0.075
9	Cyhalothrin (三氟氯氰菊酯)	中毒	36.4	7.1	0.02~1.6	0.04	0.069 6	0.019	0.04	0.667
10	Triazophos (三唑磷)	中毒	33.3	4.5	0.01~1.1	0.001	0.039 7	0.430	0.001	18.333
11	Carbendazim (多菌灵)	低毒	31.8	0.5	0.01~11.7	0.03	0.185 7	0.067	0.1	1.950
12	Fenpyroximate (唑螨酯)	中毒	31.3	0.5	0.01~0.5	0.01	0.016 1	0.017	0.01	0.833
13	Carbofuran (克百威)*	高毒	28.3	7.6	0.01~1.6	0.001	0.031 8	0.344	0.001	26.667
14	Isocarbophos (水胺硫磷)*	高毒	23.2	17.2	0.02~3.0	0.003	0.090 7	0.327	-	-
15	Hexaconazole (己唑醇)	低毒	27.3	1.0	0.01~0.2	0.005	0.011 8	0.026	-	-
16	Fenpropathrin (甲氧菊酯)	中毒	25.3	-	0.02~1.1	0.03	0.082 6	0.030	0.03	0.611
17	Methidathion (杀扑磷)	高毒	21.2	6.1	0.01~1.0	0.001	0.020 2	0.219	0.01	1.667
18	Phorate (甲拌磷)*	剧毒	19.2	1.0	0.004~0.04	0.000 7	0.005 5	0.086	0.003	0.222
19	Propiconazole (丙环唑)	低毒	17.7	1.5	0.01~1.0	0.07	0.018 6	0.003	0.3	0.056
20	Dicofol (三氯杀螨醇)*	低毒	17.2	7.1	0.02~6.9	0.002	0.113 2	0.613	0.2	0.575
21	Pacllobutrazol (多效唑)	低毒	17.2	2.0	0.01~2.1	0.1	0.038 6	0.004	-	-
22	Ethoprophos (灭线磷)*	高毒	9.6	5.1	0.005~4.47	0.000 4	0.034 1	0.923	0.05	1.490
23	Endosulfan (硫丹)*	剧毒	6.6	2.5	0.02~1.37	0.006	0.024 1	0.044	0.02	1.142
24	Cyfluthrin (氟氯氰菊酯)	低毒	4.5	1.0	0.02~1.50	0.02	0.022 3	0.012	0.02	1.250
25	Fonofos (地虫硫磷)*	高毒	4.0	1.0	0.01~0.06	0.002	0.018 8	0.102	-	-
26	Sulfotep (治螟磷)*	高毒	4.0	1.0	0.002~0.20	0.001	0.037 1	0.402	-	-
27	Terbufos (特丁硫磷)*	剧毒	2.5	0.5	0.004~0.03	0.000 2	0.011 0	0.596	0.002	0.250
28	Fipronil (氟虫腴)*	中毒	2.5	0.5	0.01~0.15	0.000 2	0.058 0	3.142	0.003	0.833
29	Isofenphos-methyl (甲基异柳磷)*	高毒	2.0	0.5	0.01~0.07	0.003	0.025 0	0.090	-	-
30	Parathion-methyl (甲基对硫磷)*	高毒	0.5	0.5	0.04	0.003	0.040	0.144	0.03	0.022

\* : means forbidden pesticide; \*\* : below the limit

从禁用农药方面分析,检出率最高的5种禁用农药依次为克百威(28.3%)、水胺硫磷(23.2%)、甲拌磷(19.2%)、三氯杀螨醇(17.2%)及灭线磷(9.6%),超标率最高的前5种禁用农药依次为水胺硫磷、克百威、三氯杀螨醇、灭线磷与硫丹。按《中国药典》2020年版禁用农药的限度判断,198批陈皮样品共有59批不合格,不合格率为29.8%,合格率为70.2%。其中,1批次样品检出的禁用农药数量最高(为7种)。部分禁用农药的残留水平差异较大,极大值提示农户存在违规使用禁用农药的现象。

咪鲜胺是在柑橘储存运输中使用的抑菌保鲜剂,其检出率最高,参考食品安全国家标准GB2763-2019中柑橘的残留限量5 mg/kg,超限率达2.0%,超标批次均为当年产的新皮,主要来源于浙江、湖北。而该地区的陈皮主要来源于水果椪柑,采摘后浸泡咪鲜胺溶液杀菌保鲜所致。结合调研结果得知,部分药用陈皮是对取完柑橘果肉后的废弃果皮进一步加工制成,是水果柑橘的副产品之一。丙溴磷、三唑磷、毒死蜱为限用农药,此3个农药在全部陈皮样品中分布无明显规律,表明是各地柑橘类种植中均有使用的农药。

## 2.2 慢性及急性膳食摄入风险的计算

根据农药毒理学数据(ADI值、ARfD值)、残留数据和产品消费数据,采用公式(1)和(2)对检出的30种农药进行慢性及急性膳食摄入风险评估,结果见表2。

结果显示,检出30种农药的慢性膳食摄入风险(%ADI)为0.003%~3.142%,均低于100%,平均值为0.291%。其中,氟虫腈的%ADI最高(为3.142%),其余农药的%ADI均低于1%,表明我国陈皮的农药残留慢性膳食摄入风险很低。根据世界卫生组织数据库<sup>[16]</sup>,除炔螨特的急性参考剂量ARfD信息为不需要,6种农药(水胺硫磷、己唑醇、多效唑、地虫硫磷、治螟磷、甲基异柳磷)无ARfD信息。其余23种农药的急性膳食摄入风险(%ARfD)均低于100%,其范围为0.022%~26.667%,平均值为2.607%。其中,克百威和三唑磷的%ARfD超过10%,分别为26.667%和18.333%,其余21种农药的%ARfD均小于2%,表明我国陈皮的农药残留急性膳食摄入风险很低。

## 2.3 农药残留风险排序

按照公式(3)对30种农药的风险得分进行计算,按表1对各农药参数赋值。其中膳食比例根据《中国药典》2020年版一部“陈皮”项下的最大用量为0.01 kg,同时参考我国城乡居民每人每日的食物总摄入量为1.03 kg<sup>[2]</sup>,计算得出陈皮摄入量占总膳食的比例约为1.0%,根据表1确定其膳食比例(C)得分为0。根据合理农药规范及调研资料,每种农药在作物中最多使用3次,陈皮从挂果到成熟发育期为5月中旬至11月中旬,历时约180 d,按公式(4)计算各农药的使用频率均小于2.5%,确定农药的使用频率(D)得分为0。由于陈皮属于药食同源品种,目前无相关数据或资料能判断是否存在高暴露人群,故根据表1确定高暴露人群(E)得分为3。农药残留水平(F)由每批样品中各农药的残留值与MRL比较得出。最终残留风险得分以该农药在所有样品中残留风险得分的平均值求出,数值越高,说明残留风险越大。30种农药的残留风险得分排序见图1。

根据各农药的风险得分,将30种农药分为3类。第1类为高风险农药(风险得分大于21),共有7种,分别为甲拌磷、灭线磷、硫丹、特丁硫磷、地虫硫磷、克百威及杀扑磷。第2类为中风险农药(风险得分为15~21),共有9种,分别为水胺硫磷、治螟磷、甲基异柳磷、甲基对硫磷、毒死蜱、氯氰菊

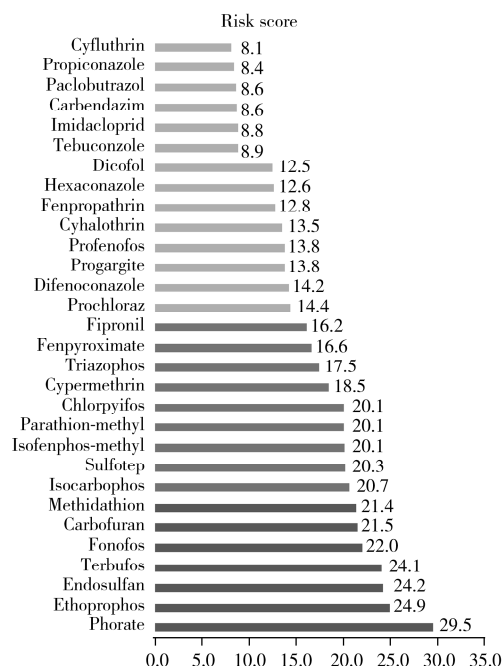


图1 陈皮中30种农药的残留风险得分排序  
Fig. 1 Ranking of residue risk of 30 pesticides in Citri reticulatae Pericarpium

酯、三唑磷、啶螨酯与氟虫腴。上述 16 种中高风险农药在生产和安全监管中应予以重点关注。第 3 类为低风险农药(风险得分低于 15), 共有 14 种, 分别为咪鲜胺、苯醚甲环唑、炔螨特、丙溴磷、三氟氯氰菊酯、甲氰菊酯、己唑醇、三氯杀螨醇、戊唑醇、吡虫啉、多菌灵、多效唑、丙环唑与氟氯氰菊酯。

## 2.4 有机磷农药的累积暴露水平

由表 2 得知, 检出的 30 种农药中包含 6 种有机磷农药, 分别为杀扑磷、灭线磷、甲拌磷、三唑磷、毒死蜱与丙溴磷。有机磷农药能与胆碱酯酶结合, 使其无法水解乙酰胆碱, 从而导致严重的神经与循环功能紊乱。本研究对样品中上述 6 种有机磷农药进行慢性累积风险评估, 将表 3 中各参数代入公式(6)计算得 HQ, 进而得到通过陈皮摄入 6 种有机磷农药的 HI 为 0.942, 略小于 1。表明通过陈皮摄入有机磷农药的慢性累积风险目前虽可控, 但已接近临界点。

表 3 6 种有机磷农药在陈皮中的慢性累积摄入风险评估结果

Table 3 Cumulative chronic risk assessment results of 6 organophosphorus pesticides in Citri reticulatae Pericarpium

Pesticide	Average residue(mg/kg)	EXP(mg/kg·bw)	ADI(mg/kg·bw)	HQ
Triazophos(三唑磷)	0.039 7	0.000 258	0.001	0.258
Methidathion(杀扑磷)	0.020 2	0.000 131	0.001	0.131
Chlorpyrifos(毒死蜱)	0.150 8	0.000 980	0.01	0.098
Profenofos(丙溴磷)	0.195 5	0.001 271	0.03	0.042
Ethoprophos(灭线磷)	0.022 3	0.000 145	0.000 4	0.362
Phorate(甲拌磷)	0.005 5	0.000 036	0.000 7	0.051

## 2.5 现有最大残留限量的适用性

采用公式(5)计算风险排序中 16 种中高风险农药的 eMRL, 结果见表 4。结果显示, 绝大部分农药的 MRL 与 eMRL 相近或更趋严格, 能满足风险评估的要求。说明《中国药典》2020 年版对禁用农药的要求是有必要的, 适用于陈皮生产中的农药残留控制。

## 2.6 可能存在的问题

有 15 种检出农药在 GB2763 - 2019 标准<sup>[14]</sup>中水果柑橘品种下有 MRL, 但水果柑橘测定采用全果或果肉(含水量 $\geq 70\%$ ), 陈皮测定采用干果皮(含水量 $\leq 10\%$ ), 取样部位不同, MRL 设定基础存在差异, 可能导致评估结果出现偏差。另外, 每日最大摄入量、平均摄入量、不同人群膳食摄入量等数据是重要参数, 本研究采用《中国药典》陈皮品种项下的规定日

表 4 16 种中高风险农药的最大残留限量估算值与现有最大残留限量值

Table 4 eMRLs and MRLs of 16 pesticides of middle and high risk

Pesticide	MRL(mg/kg)	eMRL(mg/kg)
Phorate	0.02	0.04
Ethoprophos	0.02	0.02
Endosulfan	0.05	0.36
Terbufos	0.02	0.012
Fonofos	0.02	0.12
Carbofuran	0.05	0.06
Methidathion	0.05	0.06
Isocarbophos	0.05	0.18
Sulfotep	0.02	0.06
Isofenphos-methyl	0.02	0.18
Parathion-methyl	0.02	0.18
Chlorpyrifos	1.0	0.6
Cypermethrin	1.0	1.2
Triazophos	0.2	0.06
Fenpyroximate	0.2	0.6
Fipronil	0.02	0.012

服用量 3~10 g, 平均用量为 6.5 g, 服用方式为未加工的直接服用方式。日常保健中不同人群的实际服用量、使用频率、加工方式直接影响吸收程度, 也是影响评估结果的原因之一。eMRL 的计算引入安全因子 100, 表示每日由中药材及其制品中摄取的农药残留量不大于每日允许摄入量(包括食物和饮用水)的 1%, 现实中无法确定中高风险的农药摄入全部来源于陈皮, 也可能由其它饮食方式摄入。

## 3 结 论

本研究对 198 批陈皮中 117 种农药进行测定, 共检出 30 种农药, 其中包括 13 种禁用农药, 农药总检出率高达 98.5%, 按《中国药典》2020 年版禁用农药的限度判断, 不合格率为 29.8%, 合格率为 70.2%, 表明陈皮生产过程中存在违规使用禁用农药的现象。陈皮中农药的检出率虽较高, 但大多处于痕量残留水平, 急性及慢性风险评估结果显示膳食暴露风险不大, 总体可控。根据风险排序结果, 建议在日常检验中对甲拌磷、灭线磷、硫丹、特丁硫磷、地虫硫磷、克百威及杀扑磷进行重点监控。

相关部门有必要加大对农药使用的科普宣传力度, 加强农药政策引导、监督及管理。《中国药典》2020版对禁用农药的要求是有必要的, 对中药陈皮的农药残留控制具有积极作用。

#### 参考文献:

- [1] Chinese Pharmacopoeia Commission. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China*: Volume I & IV (中国国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部、四部), **2020**.
- [2] Fatunsin O T, Oyeyiola A O, Moshood M O, Akanbi L M, Fadahunsi D E. *Sci. Afr.*, **2020**, (8): e00442.
- [3] Kumari D, John S. *Chemosphere*, **2019**, 224(6): 162–167.
- [4] Li H F, Nie J Y, Xu G F, Li J, Shen Y M, Kuang L X, Yan Z. *J. Instrum. Anal.* (李海飞, 聂继云, 徐国锋, 李静, 沈友明, 匡立学, 闫震. 分析测试学报), **2019**, 38(9): 1066–1072.
- [5] Wang Y, Wang Z, Yue Z H, Jin H Y, Sun L, Ma S C. *China J. Chin. Mater. Med.* (王莹, 王赵, 岳志华, 金红宇, 孙磊, 马双成. 中国中药杂志), **2019**, 44(7): 1327–1333.
- [6] Wang Y, Jin H Y, Sui H X, Zhang L, Ma S C. *Chin. J. Food Hyg.* (王莹, 金红宇, 隋海霞, 张磊, 马双成. 中国食品卫生杂志), **2017**, 29(5): 616–620.
- [7] Wang Y, Jin H Y, Sui H X, Zuo T T, Wang Z, Ma S C. *Chin. Pharm. J.* (王莹, 金红宇, 隋海霞, 左甜甜, 王赵, 马双成. 中国药学杂志), **2018**, 53(3): 182–185.
- [8] Wang Y J, Xue J, Jin H Y, Ma S C. *Chin. Tradit. Pat. Med.* (王玉洁, 薛健, 金红宇, 马双成. 中成药), **2017**, 39(7): 1534–1536.
- [9] Veterinary Residues Committee – Matrix Ranking Subgroup. Minutes of the Meeting Held on Wednesday 4 September 2013 at the VMD. [2018–04–08]. <http://www.vmd.defra.gov.uk/VRC/pdf/papers/2013/vrc1334.pdf>.
- [10] Xiong Y, Li C, Ren J, Zhu X M, Zhong B H, Gu L H. *Tradit. Chin. Drug Res. Clin. Pharmacol.* (熊颖, 李纯, 任晋, 朱小媚, 钟碧华, 顾利红. 中药新药与临床药理), **2020**, 31(5): 590–595.
- [11] Li C, Xiong Y, Gu L H, Hou H C, Li J M. *Chin. J. Pharm. Anal.* (李纯, 熊颖, 顾利红, 侯惠婵, 栗建明. 药物分析杂志), **2020**, 40(5): 843–853.
- [12] Li C, Ren J, Xiong Y, Gu L H, Hou H C, Li J M. *Chin. Tradit. Pat. Med.* (李纯, 任晋, 熊颖, 顾利红, 侯惠婵, 栗建明. 中成药), Manuscript Received, **2021**.
- [13] NY/T 788–2018. Guideline for the Testing of Pesticide Residues in Crops. Beijing: China Agriculture Press(农作物中农药残留试验准则. 北京: 中国农业出版社), **2018**.
- [14] GB 2763–2019. National Food Safety Standards—Maximum Residue Limits for Pesticides in Food. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量. 中华人民共和国国家标准), **2019**.
- [15] Zhang L, Liu Z P. *Chin. J. Food Hyg.* (张磊, 刘兆平. 中国食品卫生杂志), **2015**, 27(3): 308–311.
- [16] World Health Organization(WHO). Inventory of Evaluations Performed by the Joint Meeting on Pesticide Residues(JM-PR). [2017–03–01]. <http://apps.who.int/pesticide-residues-jmpr-database.html>.
- [17] Institute for the Control of Agrochemicals. [2018–04–08]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/service/zhcx/yxcfx.html>.
- [18] Gilla Alla S A, Loutfy N M, Shendy A H, Ahmed M T. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **2015**, 73(3): 985–991.

(责任编辑: 丁岩)