

· 中药农业 ·

三七药材中262种农药多残留筛查及风险评估[△]王赵¹, 杨铭², 王莹¹, 左甜甜¹, 李耀磊¹, 李海亮¹, 金红宇^{1*}, 马双成^{1*}

1. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050;

2. 济宁市食品药品检验检测研究院, 山东 济宁 272100

[摘要] **目的:** 对三七中农药多残留进行筛查研究, 初步了解其农药残留状况, 并评估高检出农药的健康风险, 为现有标准最大残留限量值的制(修)订提供科学依据。**方法:** 以乙腈为溶媒, 对收集的16批三七进行高速匀浆法提取处理; 针对拟定的检测指标, 分别采用气相色谱串联质谱法(GC-MS/MS)和高效液相色谱串联质谱法(HPLC-MS/MS)、多反应监测(MRM)模式进行检测, 以不少于2组特征离子对进行定性, 并采用校准曲线法对检出农药进行定量检测; 结合本课题组前期建立的风险评估方法, 对检出率较高的高风险农药进行暴露评估, 计算其急性和慢性摄入风险。**结果:** 所建方法共有262个农药指标(总计271个化合物), 在线性范围内线性关系良好, 灵敏度、回收率均符合痕量多残留分析技术要求。16批三七样品中共检出50种农药, 农药检出率较高, 多数检出农药处于痕量水平, 仅百菌清、毒死蜱、三氟氯氰菊酯、异菌脲、五氯硝基苯、甲基硫菌灵超出团体标准《无公害三七药材及饮片农药与重金属及有害元素的最大残留限量》(T/CATCM 003—2017)的最大残留限量(MRL)。水洗可明显降低部分检出农药的残留量。对超出限量标准, 以及无相关限量标准但检出率较高的农药品种进行风险评估, 结果显示, 9种农药的短期危害指数(HI_a)为0.000 2~0.141 8、长期危害指数(HI_c)为0.000 4~0.009 0, 其中五氯硝基苯的HI_a和HI_c较高, 但风险可接受。**结论:** 建立了三七中262种农药多残留筛查方法, 并采用暴露评估方法中的点评估模式对其进行健康风险评估, 可为三七相关农药残留限量标准的制修订提供参考。

[关键词] 三七; 农药多残留; 气相色谱串联质谱法; 液相色谱串联质谱法; 风险评估; 危害指数; 残留限量标准

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2023)12-2568-08

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20230830001

Screening and Risk Assessment of 262 Pesticide Residues in Notoginseng Radix et RhizomaWANG Zhao¹, YANG Ming², WANG Ying¹, ZUO Tian-tian¹, LI Yao-lei¹, LI Hai-liang¹,
JIN Hong-yu^{1*}, MA Shuang-cheng^{1*}

1. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China;

2. Jining Research Institute for Food and Drug Inspection and Testing, Jining 272100, China

[Abstract] **Objective:** To screen and assess the levels of multiple pesticide residues in Notoginseng Radix et Rhizoma and evaluate the intake exposure of the highly detected pesticide residues, so as to provide a scientific basis for the revision of the maximum residue limits (MRL) in existing standards. **Methods:** A total of 16 batches of Notoginseng Radix et Rhizoma samples were extracted by high-speed homogenate with acetonitrile as solvent. Their pesticide residues were analyzed by GC-MS/MS and HPLC-MS/MS in MRM mode. No less than two groups of characteristic ion pairs were selected for qualitative detection, and the calibration curve method was used for quantitative detection of pesticide residues. Finally, combined with the risk assessment method established by the research group, the exposure assessment of high-risk pesticides with a high detection rate was carried out. The acute and chronic intake risks were calculated. **Results:** A total of 262 pesticide indicators (involving 271 chemical monomers) were used in the established method. The linear relationship

[△] **[基金项目]** 国家重点研发计划项目(2022YFC3501505)

* **[通信作者]** 金红宇, 主任药师, 研究方向: 中药质量控制; E-mail: jhyu@nifdc.org.cn
马双成, 研究员, 研究方向: 中药质量控制; E-mail: masc@nifdc.org.cn

was good in the linear range, and the sensitivity and recovery rate met the technical requirements of multiple residue trace analysis. 50 pesticides were detected in 16 batches of Notoginseng Radix et Rhizoma samples, and the detection rate of pesticides was higher. Most of the detected pesticides were at the trace level, and only chlorothalonil, chlorpyrifos, cyfluthrin, isometrin, pentachloronitrobenzene, and methyl thiobacillin exceeded the MRL in group standard *Maximum Residue Limits of Pesticides, Heavy Metals, and Harmful Elements for Non-Pollution Notoginseng Radix Herbs and Decoction Pieces* (T/CATCM 003-2017). In addition, water washing could significantly reduce the residual amount of some detected pesticides. Risk assessment was carried out for pesticide varieties exceeding MRL or pesticides with a high detection rate. The results showed that the short-term hazard index (HIa) and long-term hazard index (HIc) of nine pesticides were 0.000 2-0.141 8 and 0.000 4-0.009 0, respectively. Among them, the HIc and HIa of pentachloronitrobenzene were high, with acceptable risks. **Conclusion:** In this study, screening methods for 262 pesticide residue in Notoginseng Radix et Rhizoma were established, and the health risk assessment was conducted by using the point assessment model of exposure assessment, which could provide a reference for improving the revision of pesticide residue limit standards in Notoginseng Radix et Rhizoma.

[Keywords] Notoginseng Radix et Rhizoma; multiple pesticide residues; gas chromatography tandem mass spectrometry; liquid chromatography tandem mass spectrometry; risk assessment; hazard index; standards of residue limit

三七为五加科植物三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen的干燥根和根茎, 具有散瘀止血、消肿定痛等功效, 常用于预防和治疗心脑血管疾病^[1]。其为喜阴宿根性植物, 至少需要种植3年才能有较好的药用价值。由于生长环境特殊、驯化栽培历史较长, 栽培中病虫害问题突出, 生长过程中不可避免地需要使用多种农药, 导致农药残留问题成为影响三七质量的主要因素, 备受社会和监管部门的关注^[2]。国内外检测三七药材中农药多残留的通用做法是采用有机溶剂提取配合固相萃取, 然后通过大致相同的气相或液相质谱联用技术分析, 检测指标可扩展到上百种^[3]。该方法成本较高, 检测指标数量有限。《中华人民共和国药典》(以下简称《中国药典》) 2020年版(四部)未对三七药材农药残留进行特殊规定, 仅规定33种禁用农药不得超过要求的定量限^[4]; 国家标准《地理标志产品文山三七》(GB/T 19086—2008)中针对三七药材农药残留问题规定了三氯乙烷(滴滴涕)、六氯环己烷(六六六)、五氯硝基苯和甲霜灵的检测方法^[5]; 2017年, 中国中药协会发布并实施的团体标准《无公害三七药材及饮片农药与重金属及有害元素的最大残留限量》(T/CATCM 003—2017)(以下简称团体标准)^[6]是针对性较强、检测项目和限量规定较全、使用较为广泛的三七药材农药残留检测标准。本研究以该团体标准为参考, 对三七中262种常用农药进行筛查及初步的风险评估研究, 以期建立高效、准确、检测指标针对性强的方法, 科学评价限度的合理性, 为三七药材农药安全风险防控及相关

国家标准制定提供参考。

1 材料

1.1 仪器

TQ8030型气相色谱-串联四级杆质谱配电子轰击源(日本岛津仪器有限公司); TQ-S型液相色谱-串联四级杆质谱仪配电喷雾离子源(ESI, 美国沃特世科技有限公司); XSE205DU型电子分析天平[梅特勒托利多科技(中国)有限公司]; Z206A型离心机(德国哈默股份公司); Heild-VAP Advantage ML/HB型旋转蒸发器(德国海道夫公司); DFY-200C型小型药材万能粉碎机(温岭市林大机械有限公司); AH-20型全自动均质器(睿科仪器有限公司)。

1.2 试药

农药标准物质[分别购于国家标准物质研究中心、农业农村部环境保护科研监测所、上海赛可锐生物科技有限公司、西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司、德国Dr. Ehrenstorfer公司、美国Chem service公司、北京迪科马科技有限公司、北京振翔科技有限公司等, 纯度均>98%]; 山梨醇(批号: 0001423711, 纯度>95%)、核糖酸内酯(批号: L480052, 纯度: 97%)均购于美国Sigma公司; 色谱纯乙腈(批号: 174490, 美国Thermo Fisher公司); 其他试剂为分析纯; 水为屈臣氏蒸馏水。

1.3 样品

本研究涉及的16批三七样品均产自云南省文山

壮族苗族自治州，由中国食品药品检定研究院王莹副研究员鉴定为三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 的干燥根和根茎，样品信息见表1。样品不清洗，晒干，粉碎，过40目筛后备用。抽取其中4批 (SQ1、SQ8、SQ11、SQ14) 进行清洗处理，比较水洗处理前后三七样品的农药残留情况。

表1 三七样品信息

批号	规格	来源	产地
SQ1	100头	文山三七交易市场	砚山县
SQ2	100头	文山三七交易市场	砚山县
SQ3	100头	文山三七交易市场	丘北县
SQ4	100头	文山三七交易市场	广南县
SQ5	100头	文山三七交易市场	文山市
SQ6	100头	文山三七交易市场	建水县
SQ7	100头	文山三七交易市场	弥勒市
SQ8	100头	文山三七交易市场	弥勒市
SQ9	100头	文山三七交易市场	石林县
SQ10	100头	文山三七交易市场	嵩明县
SQ11	100头	文山三七交易市场	师宗县
SQ12	100头	文山三七交易市场	师宗县
SQ13	100头	文山三七交易市场	勐海县
SQ14	100头	文山三七交易市场	新平县
SQ15	熟三七	云南白药集团	文山市
SQ16	熟三七	云南白药集团	文山市

2 方法

2.1 农药残留检测

供试品溶液的制备方法：精密称取供试品粉末5.0 g，置100 mL试管中，加氯化钠1 g，精密加入乙腈50 mL，匀浆处理3 min，12 000 r·min⁻¹离心3 min（离心半径为5 cm），分取上清液，沉淀再加乙腈40 mL，匀浆2 min，离心，合并2次提取的上清液，50 °C减压浓缩至3~5 mL，用乙腈转移并定容至25 mL量瓶中，摇匀，即得。

本研究依托本课题组前期建立的中药中农药多残留检测技术平台进行，相关检测指标（262种农药，共计270个化合物）、气相色谱串联质谱法（GC-MS/MS）、高效液相色谱串联质谱法（HPLC-MS/MS）色谱分析条件、对照品贮备溶液的配制、内标贮备溶液的配制、测定方法均与文献[7]一致。

2.2 风险评估

风险评估的基本步骤包括危害识别、危害特征描述、暴露评估和风险描述。本课题组经过前期大

量研究^[8-14]，建立了中药中外源性有害残留物安全风险评估技术指导原则^[15]，针对中药中农药残留量的暴露评估分为长期暴露评估和短期暴露评估。长期暴露评估针对整个生命周期内平均每日暴露情况进行评估，短期暴露评估主要针对24 h内中药中农药暴露情况进行评估。

对于中药材（饮片）中农药残留量的暴露评估（包括短期和长期暴露评估），可按照公式（1）计算其日摄入量。

$$\text{Exp} = \frac{\text{EF} \times \text{Ed} \times \text{IR} \times C \times t}{W \times \text{AT}} \quad (1)$$

式中，Exp为每日每千克体质量农药残留的暴露量（mg·d⁻¹·kg⁻¹）；EF为中药材的暴露频率，根据国家食品安全风险评估中心的消费调查问卷结果，一般取其统计学P95对应的百分位点值每年90 d^[16]；Ed为一生服用中药的暴露年限，一般不超过20年；IR为中药材（饮片）日摄入量（kg·d⁻¹）。其中，短期暴露评估IR取最大日摄入量P95对应的百分位点值；参照《中国药典》2020年版^[1]三七项下日用量标准，取0.009 kg·d⁻¹为日消费最大量；长期暴露评估IR为平均日摄入量，参照《中国药典》2020年版^[1]取值0.005 kg·d⁻¹。C为中药材（饮片）中农药的测定值（mg·kg⁻¹）。其中，短期暴露评估时C为中药材（饮片）中农药残留量的最大值，长期暴露评估时C为中药材（饮片）中农药残留量的平均值。t为经过煎煮等方式提取后农药的转移率，此处转移率不详。因为在三七的实际使用过程中存在粉末直接吞服或温水冲服的情况，所以暂以转移率100%进行评估。W为人体体质量，一般按63 kg计；AT为平均寿命天数，一般为25 550 d（按70年计算，1年365 d）。

风险特征描述是在危害识别、危害特征描述和暴露评估的基础上，对评估结果进行综合分析，描述危害对人群健康产生不良作用的风险、程度及评估过程中的不确定性，并向风险管理者提出科学的建议。对于有健康指导值的农药，可按照公式（2）、公式（3）分别计算短期危害指数（HIa）和长期危害指数（HIc）。

$$\text{HIa} = \frac{\text{EXPa} \times 100}{\text{ARfD}} \quad (2)$$

式中，EXPa为计算得到的短期日摄入量（mg·kg⁻¹）；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日总暴露量（包括

食物和饮用水)的1%。ARfD表示急性参考剂量,指人类在24 h或更短时间内摄入某种物质,但不产生可检测到的危害健康的估计量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)。

$$\text{HIc} = \frac{\text{EXPc} \times 100}{\text{ADI}} \quad (3)$$

式中,100为安全因子;EXPc为计算得到的长期日摄入量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);ADI为每日允许摄入量,指人类终生每日摄入某种物质而不产生可检测到的危害健康的估计量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)。

危害指数(HI)是HIa和HIc的统称,若 $\text{HI} \leq 1$,中药中农药的健康风险较低,风险可以被接受;若 $\text{HI} > 1$,风险较高,不容忽视。

3 结果

3.1 方法学验证

3.1.1 线性 根据仪器最佳检测范围、各成分检测灵敏度,参考各农药风险评估毒性数据,确定各农药线性范围。采用加权校正方式进行线性回归,结果各农药线性良好。在 $1\sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ r 均大于0.990。

3.1.2 灵敏度 取混合对照品溶液,用丙酮逐级稀释,测定,以信噪比不低于3时的质量分数为仪器检出限,多数指标灵敏度达到或低于 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

3.1.3 重复性与加样回收率 在5、20、50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 3个水平进行回收率及重复性($n=3$)考察,结果90%以上的农药回收率为70%~120%,且RSD均小于20%,符合痕量多残留分析技术要求。

3.2 测定结果分析

3.2.1 三七中农药检出情况

16批三七样品中262种农药残留检出情况见表2,未列出的农药均为未检出。结果显示,16批样品均有农药检出,检出农药品种数高达50,平均每批检出农药26种,所检出的农药均为我国常用农药,也是针对三七病虫害的常用农药,无禁用农药超标,大部分检出农药都处于痕量水平。检出的50种农药中有31种在团体标准中已有限量要求。其中,超出团体标准限量要求的有百菌清、毒死蜱、三氟氯氰菊酯、异菌脲、五氯硝基苯、甲基硫菌灵6种农药。值得一提的是,团体标准是目前针对无公害三七药材和饮片制定的,其是否适合进一步转化为相关药材及饮片的国家标准还有待研究。此外,没有限量标准、检出率50%以上、质量分数为 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的农药品种有吡唑醚菌酯、腈菌唑、烯唑醇等。按《中国药典》2020年版(四部)^[4]规定,以半数致死量(LD_{50})为依据进行毒性划分: $\text{LD}_{50} > 5000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为实际无毒农药、 LD_{50} 为 $501\sim 5000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为低毒农药、 LD_{50} 为 $51\sim 500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为中毒农药、 $\text{LD}_{50} < 50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为高毒农药。百菌清大鼠经口 $\text{LD}_{50} > 10\,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,毒死蜱大鼠经口 LD_{50} 为 $135\sim 163 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,三氟氯氰菊酯大鼠经口 LD_{50} 为 $144 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,异菌脲大鼠经口 LD_{50} 为 $3500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,五氯硝基苯雄性大鼠与雌性大鼠经口 LD_{50} 分别为 1710 、 $1650 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,甲基硫菌灵大鼠经口 $\text{LD}_{50} > 5000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,腈菌唑大鼠经口 LD_{50} 为 $1600 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,烯唑醇雄性大鼠与雌性大鼠经口 LD_{50} 分别为 639 、 $474 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。毒性分类上,百菌清、吡唑醚菌酯、甲基硫菌灵为微毒农药(或实际无毒农药),异菌脲、五氯硝基苯、腈菌唑为低毒农药,毒死蜱、三氟氯氰菊酯、烯唑醇为中毒农药。

表2 三七样品中农药残留检测结果

农药	检出样品数	检出率/%	残留均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	残留中位值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	残留极大值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	标准限量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
4,4'-滴滴伊(4,4'-DDE)	1	6	0.006	0.006	0.006	不得检出(检出限0.01)
百菌清(chlorothalonil)	11	69	0.045	0.012	0.384	0.1
百克敏/吡唑醚菌酯(pyraclostrobin)	16	100	0.060	0.069	0.130	—
苯醚甲环唑(difenoconazole)	15	94	0.025	0.023	0.056	0.2
吡氟酰草胺(diflufenican)	12	75	0.001	0.001	0.001	—
丙环唑(propiconazol)	14	88	0.058	0.045	0.133	0.3
草除灵(benazolin)	1	6	0.044	0.044	0.044	—
虫螨腈/溴虫腈(chlorfenapyr)	1	6	0.056	0.056	0.056	不得检出(检出限0.01)
啶酰菌胺(boscalid)	16	100	0.053	0.036	0.210	0.5
毒死蜱(chlorpyrifos)	14	88	0.065	0.072	0.133	0.1

续表2

农药	检出样品数	检出率/%	残留均值/ mg·kg ⁻¹	残留中位值/ mg·kg ⁻¹	残留极大值/ mg·kg ⁻¹	标准限量/mg·kg ⁻¹
多菌灵 (carbendazim)	9	56	0.093	0.024	0.486	0.5
噁霜灵 (oxadixyl)	8	50	0.010	0.010	0.017	0.1
噁唑菌酮 (famoxadone)	2	13	0.009	0.009	0.009	—
二嗪磷 (diazinon)	6	38	0.015	0.004	0.050	0.05
氟虫脲 (flufenoxuron)	12	75	0.001	0.001	0.002	—
氟啶脲 (chlorfluazuron)	12	75	0.002	0.001	0.004	—
氟硅唑 (flusilazole)	14	88	0.024	0.014	0.060	0.1
氟环唑 (epoxiconazole)	1	6	0.011	0.011	0.011	—
腐霉利 (procymidone)	16	100	0.167	0.133	0.457	0.5
甲拌磷 (phorate)	2	13	0.007	0.007	0.007	不得检出 (检出限0.01)
甲拌磷砒 (phorate sulfone)	2	13	0.013	0.013	0.014	—
甲拌磷亚砒 (phorate sulfoxide)	2	13	0.013	0.013	0.018	—
甲基硫菌灵 (thiophanate-methyl)	13	81	0.260	0.023	1.594	0.5
甲霜灵 (metalaxyl)	3	19	0.011	0.011	0.012	0.1
甲氧虫酰肼 (methoxyfenozide)	2	13	0.004	0.004	0.005	—
腈菌唑 (myclobutanil)	16	100	0.023	0.015	0.063	—
菌核净 (dimethachlon)	3	19	0.022	0.018	0.042	—
氯虫酰胺 (chlorantraniliprole)	1	6	0.005	0.005	0.005	—
咪鲜胺 (prochloraz)	2	13	0.014	0.014	0.021	0.05
啉菌环胺 (cyprodinil)	1	6	0.003	0.003	0.003	0.75
啉菌酯 (azoxystrobin)	9	56	0.057	0.053	0.079	0.3
啉霉胺 (pyrimethanil)	13	81	0.010	0.010	0.019	0.3
噻螨酮 (hexythiazox)	11	69	0.001	0.001	0.002	不得检出 (检出限0.01)
三氟氯氰菊酯 (cyhalothrin)	15	94	0.032	0.027	0.071	0.05
三唑醇 a (triadimenol isomer a)	5	31	0.027	0.019	0.081	0.2
三唑醇 b (triadimenol isomer b)	12	75	0.046	0.026	0.166	0.2
三唑酮 (triadimefon)	3	19	0.028	0.033	0.036	0.1
杀螟硫磷 (fenitrothion)	1	6	0.010	0.010	0.010	不得检出 (检出限0.01)
双炔酰菌胺 (mandipropamid)	7	44	0.010	0.010	0.020	—
肟菌酯 (trifloxystrobin)	16	100	0.004	0.004	0.006	—
五氯硝基苯 (quintozene)	14	88	0.160	0.031	1.409	0.02
戊唑醇 (tebuconazole)	16	100	0.064	0.038	0.240	0.6
烯酰吗啉 (dimethomorph)	13	81	0.069	0.063	0.152	0.9
烯唑醇 (diniconazole)	12	75	0.019	0.010	0.053	—
辛硫磷 (phoxim)	8	50	0.012	0.012	0.021	不得检出 (检出限0.01)
乙霉威 (diethofencarb)	1	6	0.001	0.001	0.001	—
异稻瘟净 (iprobenfos)	5	31	0.044	0.014	0.134	—
异菌脲 (iprodione)	16	100	0.398	0.148	3.895	2
茚虫威 (indoxacarb)	12	75	0.001	0.001	0.002	0.01
治螟磷 (sulfotep)	3	19	0.001	0.001	0.002	不得检出 (检出限0.01)

注：—表示目前无法定量标准。

3.2.2 水洗前后农药残留对比 因为三七为多年生植物，通常3年才可药用，而且种植三七的土地要经过轮作，因此其表面常附着土壤中的农药残留。为此，笔者抽取3批三七样品，比较清除土壤

前后农药残留情况（表3），结果发现，水洗可明显降低部分检出农药（如多菌灵、甲基硫菌灵、五氯硝基苯、戊唑醇、烯酰吗啉、异菌脲等）的残留量。

表3 三七中检出的农药残留水洗前后质量分数变化情况

农药	mg·kg ⁻¹							
	SQ1		SQ8		SQ11		SQ14	
	水洗前	水洗后	水洗前	水洗后	水洗前	水洗后	水洗前	水洗后
百菌清	0.017	0.014	0.012	ND	0.013	0.009	ND	ND
百克敏/吡唑醚菌	0.028	0.023	0.077	0.016	0.055	0.002	0.097	0.076
苯醚甲环	0.027	0.023	0.039	0.020	0.017	0.022	0.012	ND
吡氟酰草胺	0.001	0.001	0.001	≤0.001	0.001	0.001	ND	ND
丙环唑	0.033	0.028	0.100	0.106	0.044	0.041	ND	ND
虫螨腈/溴虫腈	ND	ND	0.056	ND	ND	ND	ND	ND
啉酰菌胺	0.015	0.008	0.085	0.106	0.035	0.047	0.068	0.041
毒死蜱	0.133	0.075	≤0.002	≤0.002	0.002	0.003	0.069	ND
多菌灵	0.117	0.002	0.131	0.065	0.006	ND	ND	ND
噁霜灵	0.013	0.008	ND	ND	0.009	0.011	ND	ND
噁唑菌酮	ND	ND	0.008	ND	ND	ND	ND	ND
二嗪磷	0.006	0.002	ND	ND	≤0.001	ND	ND	0.001
氟虫脲	0.001	≤0.001	0.001	0.001	0.001	≤0.001	ND	ND
氟啶脲	≤0.001	≤0.001	0.001	0.001	0.004	0.004	ND	ND
氟硅唑	0.002	≤0.001	0.060	0.042	0.013	0.001	0.026	ND
腐霉利	0.103	0.090	0.389	0.457	0.132	0.200	0.014	0.042
甲拌磷	0.007	0.006	ND	ND	ND	ND	ND	ND
甲拌磷砒	0.012	0.014	ND	ND	ND	ND	ND	ND
甲拌磷亚砒	0.018	0.007	ND	ND	ND	ND	ND	ND
甲基硫菌灵	0.275	0.005	0.867	0.326	0.018	0.004	0.023	ND
甲霜灵	0.012	0.009	ND	ND	ND	ND	ND	ND
腈菌唑	0.002	≤0.002	0.005	0.004	0.041	≤0.002	0.063	0.004
菌核净	0.018	0.007	ND	ND	ND	ND	ND	ND
咪鲜胺	0.021	0.006	ND	ND	ND	ND	ND	ND
啉菌酯	ND	ND	0.053	0.051	0.056	0.053	ND	ND
啉霉胺	0.010	0.008	0.011	ND	0.005	0.005	0.008	0.011
噻螨酮	0	0.002	0.001	0.001	≤0.001	0.001	ND	ND
三氟氯氰菊酯	0.023	0.021	0.027	0.025	0.034	0.030	0.020	ND
三唑醇 a	0.037	0.030	ND	ND	ND	ND	ND	ND
三唑醇 b	0.070	0.073	0.022	0.018	0.025	0.023	ND	ND
三唑酮	0.036	0.015	ND	ND	ND	ND	ND	ND
杀螟硫磷	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
双炔酰菌胺	≤0.002	ND	ND	ND	≤0.002	≤0.002	0.012	ND
肟菌酯	≤0.002	≤0.002	0.006	≤0.002	≤0.002	≤0.002	0.005	0.002
五氯硝基苯	0.063	0.008	0.009	ND	0.246	0.215	0.007	ND
戊唑醇	0.021	0.005	0.117	0.093	0.023	0.004	0.129	0.036
烯酰吗啉	0.097	0.083	0.125	0.061	0.029	ND	0.025	ND
烯唑醇	0.008	0.008	0.005	ND	0.013	0.010	ND	ND
辛硫磷	0.014	0.005	0.002	ND	ND	ND	0.021	ND
乙霉威	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
异稻瘟净	0.134	0.048	ND	ND	ND	ND	0.014	ND
异菌脲	0.227	0.009	0.431	0.073	0.118	0.063	0.149	0.139
茚虫威	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	ND	ND
治螟磷	0.002	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注：ND表示未检出。

3.3 风险评估结果与限量制定参考

采用2.2项下公式对未有限量标准、检出率50%以上、检出残留超过 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的农药和超出现有限量标准的9种农药的暴露量及危害指数进行计算(表4),结果显示,9种农药的HIa为 $0.000\ 2\sim 0.141\ 8$ 、HIc为 $0.000\ 4\sim 0.009\ 0$,其中五氯硝基苯的HIa和HIc较高,但均低于1,风险尚可接受。本次风险评估中采用点评估法,在HIa的计算中以样品中最大残留量代入计算,农药转移率均采用100%,评估值偏保守,且评估结果显示所测样品潜在风险值较低。可见,现有团体标准限度范围较严格,可根据风险评估结果适当放宽。但是,鉴于三七中五氯硝基苯检出率较高,从用药安全性出发,应尽快制定三七中五氯硝基苯的最大残留限量值国家标准。

按《中国药典》2020年版(四部)中药有害残留物限量制定指导原则计算,假设农药转移率为100%,则五氯硝基苯的最大限量理论值为 $9.94 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、异菌脲的最大限量理论值为 $29.80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,结合16批样品五氯硝基苯、异菌脲质量分数分别为 $0\sim 1.409$ 、

$0.030\sim 3.895 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,建议检测最高值上浮30%为限量值,即三七中五氯硝基苯、异菌脲分别不得超过 1.8 、 $5.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。但目前样品数量有限,此限量结果仅作参考。

4 结论

本研究建立了三七中262种农药多残留筛查方法,从检出情况看,农药检出从早期的双对氯苯基三氯乙烷(滴滴涕)、六氯环己烷(六六六)、对硫磷等禁用农药逐步转变为百菌清、吡唑醚菌酯、甲基硫菌灵、异菌脲、五氯硝基苯、腈菌唑、毒死蜱、三氟氯氰菊酯、烯唑醇等中毒或低毒农药。风险评估结果显示,来自三七中农药残留的膳食风险较低,不会对食用者造成健康危害。但是整体而言,三七中农药检出率较高,团体标准项下设定农药残留检测限量是有必要的。通过研究初步探讨清洗三七附着土壤后农药多残留检出情况,结果表明其表面附着农药残留,应加强前期处理。建议制定国家标准时加强五氯硝基苯、异菌脲的控制,其限量值可依据风险评估结果进行规定。

表4 三七中部分农药残留急性和慢性风险评估结果

农药	ARfD/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	EXPa/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	HIa/%	ADI/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	EXPC/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	HIc/%
百菌清	0.06	$3.864\ 69\times 10^{-6}$	0.006 4	0.020	$2.521\ 16\times 10^{-7}$	0.001 3
吡唑醚菌酯	0.05	$1.308\ 36\times 10^{-6}$	0.002 6	0.030	$3.372\ 24\times 10^{-7}$	0.001 1
毒死蜱	0.10	$1.338\ 55\times 10^{-6}$	0.001 3	0.010	$3.606\ 37\times 10^{-7}$	0.003 6
三氟氯氰菊酯	0.02	$7.145\ 65\times 10^{-7}$	0.003 6	0.020	$1.789\ 21\times 10^{-7}$	0.000 9
异菌脲	—	$3.920\ 04\times 10^{-5}$	0.130 7	0.030	$2.227\ 08\times 10^{-6}$	0.007 4
五氯硝基苯	—	$1.418\ 06\times 10^{-5}$	0.141 8	0.010	$8.950\ 04\times 10^{-7}$	0.009 0
甲基硫菌灵	—	$1.604\ 25\times 10^{-5}$	0.020 1	0.080	$1.455\ 88\times 10^{-6}$	0.001 8
腈菌唑	0.30	$6.340\ 51\times 10^{-7}$	0.000 2	0.030	$1.297\ 98\times 10^{-7}$	0.000 4
烯唑醇	—	$5.334\ 08\times 10^{-7}$	0.010 7	0.005	$1.080\ 98\times 10^{-7}$	0.002 2

注:—表示目前尚无确定值,其中农药没有ARfD的,暂以ADI代替计算EXPa。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:12.
- [2] 胡文兰,李文跃,农彬,等. 文山三七农药使用调查分析[J]. 农药科学与管理,2019,40(11):27-30.
- [3] 陈春茶,张飞. 地理标志产品文山三七农药残留检测技术的研究进展[J]. 文山学院学报,2021,34(6):13-19.
- [4] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:四部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:239-279,520-521.
- [5] 国家质量监督检验检疫总局. 地理标志产品文山三七:GB/T 19086—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [6] 中国中药协会. 无公害三七药材及饮片农药与重金属及有害元素的最大残留限量:T/CATCM 003—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [7] 王赵,金红宇,李耀磊,等. 金银花配方颗粒中农药多残留筛查研究[J]. 中国中药杂志,2019,44(15):3287-3296.
- [8] 王莹,金红宇,隋海霞,等. 枸杞中农药残留含量分析及膳食风险研究[J]. 中国药理学杂志,2018,53(3):182-186.
- [9] 王莹,刘芑汐,林林,等. 采用相对效能因子法对枸杞中拟除虫菊酯类农药的慢性累积暴露评估[J]. 中国药事,2021,35(6):653-660.

- [10] 王莹,王赵,乔菲,等. 基于点评估方法的人参中农药残留摄入暴露风险研究[J]. 中国药事,2018,32(10):1342-1348.
- [11] 王莹,王赵,岳志华,等. 国产人参中农药残留风险评估[J]. 中国中药杂志,2019,44(7):1327-1333.
- [12] 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.
- [13] 簪珂,赵磊,姜大成,等. 超高效液相色谱串联质谱法筛查款冬花中135种农药残留及其风险评估[J]. 中国药物警戒,2023,20(8):885-890.
- [14] WANG Y, GOU Y, ZHANG L, et al. Levels and health risk of pesticide residues in Chinese herbal medicines[J]. Front Pharmacol, 2022, 12: 818268.
- [15] 左甜甜,王莹,张磊,等. 中药中外源性有害残留物安全风险评估技术指导原则[J]. 药物分析杂志,2019,39(10):1902-1907.
- [16] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准急性经口毒性试验:GB 15193.3—2014[S]. 北京:中国标准出版社,2015.

(收稿日期:2023-08-30 编辑:戴玮)