

银川市郊温室蔬菜和土壤中氨基甲酸酯类残留及种植者健康的现况研究

吴冰¹, 朱玲勤¹, 周健¹, 孙健², 纪文武¹, 田大年¹, 杨惠芳¹

摘要: [目的] 了解银川市郊温室蔬菜和土壤中氨基甲酸酯类农药残留水平及其与种植者自评健康状况的关联。[方法] 对银川市郊某镇蔬菜温室园区随机抽取35座蔬菜温室,以五点采样法对蔬菜和土壤进行采样,用高效液相色谱荧光检测法进行7种氨基甲酸酯类农药残留的检测。选择该镇居住5年以上的非流动人口,以是否从事温室作业且使用农药的情况分为农药暴露组310人与对照组143人,进行自觉症状问卷调查。[结果] 温室35份蔬菜样品中氨基甲酸酯类农药检出率为25.71%,35份土壤样品中检出率为65.71%,差异具有统计学意义($\chi^2=11.283$, $P<0.05$);不同蔬菜间氨基甲酸酯类农药的检出率差异具有统计学意义($P=0.006$);克百威与甲萘威在土壤与蔬菜样品中的残留量呈线性回归关系($b=1.905$ 和 0.339 ,均 $P<0.05$)。问卷自觉症状中咳嗽、头晕等7项结果暴露组高于对照组,差异具有统计学意义(均 $P<0.05$)。[结论] 银川市郊温室中部分蔬菜与土壤中存在氨基甲酸酯类农药残留;温室作业人员自觉症状报告率明显高于对照人群。

关键词: 温室;氨基甲酸酯类;蔬菜;土壤;自觉症状

A Cross-Sectional Survey on Carbamate Residues in Greenhouse Vegetables and Soil and Relevant Health Impact on Growers in Suburban Areas in Yinchuan WU Bing¹, ZHU Ling-qin¹, ZHOU Jian¹, SUN Jian², JI Wen-wu¹, TIAN Da-nian¹, YANG Hui-fang¹ (1.College of Public Health, Ningxia Medical University, Yinchuan, Ningxia 750004, China; 2.Division of Prevention and Treatment for Infectious Diseases and Immune Planning, Yinchuan City Center for Disease Control and Prevention, Yinchuan, Ningxia 750004, China). Address correspondence to YANG Hui-fang, E-mail: joyceyh@163.com · The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To evaluate the level of carbamate pesticide residues in greenhouse vegetables and soil, as well as its association with self-reported health conditions of growers in Yinchuan suburban areas. [Methods] Thirty-five greenhouses were randomly selected from a vegetable greenhouse park in a town in Yinchuan. Soil and vegetable samples were collected by five-spot sampling method and detected for seven carbamate pesticide residues using high-performance liquid chromatography with fluorescence assay. Local residents who had lived more than five years in the town were divided into pesticide exposure group ($n=310$) and control group ($n=143$) by if they engaged in greenhouse operations and if they used pesticides. A self-conscious symptom questionnaire survey was also conducted. [Results] The detection rate of carbamate pesticides was 25.71% in the 35 greenhouse vegetable samples and 65.71% in the 35 soil samples ($\chi^2=11.283$, $P<0.05$). Statistically significant differences were found in the detection rates of carbamate pesticides among selected vegetables ($P=0.006$). The residues of both carbofuran and carbaryl showed a linear regression relationship between soil and vegetable samples ($b=1.905$ or 0.339 , both $P<0.05$). According to the results of the self-conscious symptom questionnaire, the reporting rates of seven items such as cough and dizziness were higher in the exposed group than in the control group (all $P<0.05$). [Conclusion] Carbamate pesticide residues exist in greenhouse vegetables and soil in Yinchuan suburban areas. In addition, a higher self-conscious symptom reporting rate is found in the greenhouse workers than in the control group.

Key Words: greenhouse; carbamate; vegetable; soil; self-conscious symptom

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2016.15535

[基金项目] 国家自然科学基金项目(编号: 81460490)

[作者简介] 吴冰(1989—),女,硕士生;研究方向:劳动卫生与环境卫生学;E-mail: shdanjie@163.com

[通讯作者] 杨惠芳, E-mail: joyceyh@163.com

[作者单位] 1.宁夏医科大学公共卫生学院,宁夏回族自治区 银川 750004; 2.银川市疾病预防控制中心传染病防治与免疫规划科,宁夏回族自治区 银川 750004

宁夏作为中阿交流的窗口,积极响应与实施加强农业现代化发展的方针。在宁夏国民经济和社会发展规划中指出,设施农业将大量展开^[1],这体现了温室种植在该地区农业发展中举足轻重的地位。伴随农业经济的高速发展,农药残留的问题成为不容忽视的科研工作重点。20世纪后期,我国明令禁止使用

包括有机氯在内的一系列农药,这使得具有高效、残留期短等优点的氨基甲酸酯类农药在病虫害防治方面受到青睐^[2]。动物实验证实,氨基甲酸酯类农药对毒蕈碱型乙酰胆碱受体存在较大的抑制作用^[3-4]。同时,关于氨基甲酸酯类农药的人群中毒案例逐年增多,危害严重^[5]。但目前尚缺少对该职业人群长期氨基甲酸酯类农药暴露所致健康问题的调查报道。因此,本文拟采用高效液相色谱荧光检测法测定银川市郊温室蔬菜与土壤中7种氨基甲酸酯类农药残留。同时针对温棚种植者进行自觉症状的问卷调查,为保证食品、环境及职业人群健康的卫生安全工作提供理论依据。

1 对象与方法

1.1 样品来源

采用随机等距抽样法在银川市郊某镇蔬菜温室种植基地105个大棚中抽取35座蔬菜温室。在所选定的蔬菜温室中梅花形布点,采集蔬菜500 g、土壤1 000 g,分别装入采样袋编号并封存。当天带回实验室检测。

1.2 研究对象

以现况调查设计选择生活在相同区域的人群,按其近五年是否于温室环境工作及接触农药作业划分为农药暴露组与对照组。根据横断面调查单纯随机抽样公式计算样本量为249人,最终本次选入暴露组310人,对照组143人。

1.3 仪器与试剂

1.3.1 仪器 高效液相色谱仪(Waters1525, Waters公司,美国),试管氮吹浓缩仪(L119A+L-128,北京来亨有限公司,中国),回旋式振荡器(江苏宏华仪器厂,中国),旋转蒸发仪(RE-52A,上海亚荣生化仪器厂,中国),匀浆机(IKA T10, IKA集团,德国)。

1.3.2 试剂 7种氨基甲酸酯类农药标准(购自国家标准物质中心),乙腈、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷(均为色谱纯),无水硫酸钠、氯化钠(200℃烘烤4h),Carb/NH₂固相萃取小柱,由等量的石墨化碳和氨基装填而成。规格:500mg/500mg/6 mL, 30/kg。

1.4 测定方法

蔬菜样品以NY/T 761—2004《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的残留检测方法》^[6]为依据进行测定。土壤样品按国家标准GB 15618—2008《土壤环境质量标准》^[7]进行分析。

1.4.1 液相色谱条件 液相色谱条件, C18预柱:

4.6 mm × 4.5 cm; 分析柱: C18, 4.6 mm × 25 cm, 5 μm; 柱温: 42℃; 检测器: 荧光检测器(激发波长330 nm, 发射波长465 nm); 柱后衍生: 0.05 mol/L氢氧化钠溶液, 流速0.3 mL/min, 二级氨基酸衍生试剂(OPA), 流速0.3 mL/min; 反应器温度: 水解温度, 100℃; 衍生温度: 室温。

1.4.2 线性范围和最低检出限 将农药标准品配制成质量浓度为0.02、0.05、0.20、0.50、1.00、2.00 μg/mL的混合标准溶液。经分析检测, 绘制标准曲线, 灭多威、速灭威、残杀威、克百威、甲萘威、异丙威、仲丁威标准曲线的相关系数分别为: 0.9993、0.9981、0.9918、0.9958、0.9938、0.9977、0.9936; 检出限分别为: 0.001、0.010、0.001、0.001、0.001、0.003、0.010 mg/kg。结果表明, 在上述浓度范围内, 峰面积与溶液质量浓度呈良好的线性关系。

1.4.3 精密度及回收率 取两组样品加入7种氨基甲酸酯类农药混合标准溶液, 使得两组样品中农药质量分数分别为0.4 mg/kg和0.8 mg/kg。进行7种氨基甲酸酯类农药的浓度测定及5次回收率的计算, 回收率和相对标准偏差(RSD)的范围分别为88.8%~101.1%和1.3%~6.1%。

1.4.4 问卷调查 此次调查共发放问卷475份, 回收合格问卷453份, 问卷总回收率为95.37%, 其中农药暴露组问卷310份(发放330份), 回收率为93.94%, 对照组问卷143份(发放145份), 回收率为98.62%。

1.5 统计学分析

采用EpiData 13.0录入数据, 采用SPSS 18.0软件进行统计分析, 农药残留检出率的分析采用Fisher's确切概率法; 土壤及蔬菜样本农药残留检出量的相关回归分析采用简单线性回归分析; 问卷样本率的分析采用 χ^2 检验; 检验水准同取 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 温室蔬菜中氨基甲酸酯类农药残留情况

对温室蔬菜样品进行7种氨基甲酸酯类农药残留的检测, 共检出6种。其中, 克百威为国家禁止在蔬菜上使用的农药, 其检出率为11.43%, 超标率为5.71%。仲丁威检出3份均超标, 超标率为8.57%, 最大超标倍数为22.73。结果见表1。

2.2 温室中不同蔬菜之间氨基甲酸酯类农药检出率和超标率比较

对35座温室中35份样品(芹菜12份, 黄瓜11份,

表1 银川某镇温室蔬菜中7种氨基甲酸酯类农药残留情况 (n=35)

检测项目	检出限 (mg/kg)	最大值	最小值	均值	检出数	检出率 (%)	标准限值 (mg/kg)	超标数	超标率 (%)	最大超标倍数
灭多威	0.010	0.491	0.016	0.205	6	17.14	—	—	—	—
速灭威	0.010	0.020	0.020	0.020	1	2.86	—	—	—	—
残杀威	0.030	—	—	—	0	0.00	—	—	—	—
甲萘威	0.008	0.018	0.018	0.018	1	2.86	—	—	—	—
异丙威	0.010	1.738	0.053	0.896	2	5.71	0.500	1	2.86	3.48
仲丁威	0.010	1.136	0.152	0.932	3	8.57	0.050	3	8.57	22.73
克百威	0.010	2.387	0.011	1.430	4	11.43	0.020	2	5.71	2.39

[注]—: 国家标准并规定该类农药在芹菜、黄瓜、西红柿中的限值。

西红柿12份)进行检测发现,芹菜的氨基甲酸酯类农药检出率为66.67%,超标率为41.67%;高于黄瓜的9.09%检出率。而黄瓜和西红柿的超标率为0.00%。温室蔬菜的总检出率为25.71%,总超标率为14.29%,蔬菜总合格率为85.71%。温室各类蔬菜农药检出结果比较,差异均具有统计学意义(均 $P<0.05$),说明不同蔬菜之间氨基甲酸酯类农药的检出率和超标率存在差异。见表2。

表2 银川某镇温室中不同种类蔬菜氨基甲酸酯类农药的检出情况 (n=35)

品种	n	检出数	检出率 (%)	超标数	超标率 (%)	合格数	合格率 (%)
黄瓜	11	1	9.09	0	0.00	11	100.00
西红柿	12	0	0.00	0	0.00	12	100.00
芹菜	12	8	66.67	5	41.67	7	58.33
合计	35	9	25.71	5	14.29	30	85.71
P^*	—	—	0.006	—	0.000	—	0.002

[注]*: 三种蔬菜间比较, Fisher's 确切概率法。

2.3 温室土壤中氨基甲酸酯类农药的残留情况

温室土壤中7种氨基甲酸酯类农药检出6种,35份土壤样品中有23份样品检出,检出率为65.71%。其中,禁限用农药克百威的检出率最高,为48.57%;其次是常规农药残杀威,检出率达到20.00%。共有11份样品检测出2种及以上氨基甲酸酯类农药。见表3。

2.4 土壤与蔬菜中农药残留的相关分析

经检测,土壤中氨基甲酸酯类农药的检出率为65.71%,蔬菜中氨基甲酸酯类农药的检出率为25.71%。温室蔬菜和土壤中各类农药检出率比较,差异具有统计学意义($\chi^2=11.283$, $P<0.05$)。将土壤农药残留检测结果设为应变量,蔬菜农药检测结果设为自变量,用前进法进行一元线性回归,结果如表4,克百威和甲萘威两组回归系数有统计学意义(均 $P<0.05$),说明二者土壤和蔬菜中氨基甲酸酯类农药残留量之

间具有直线相关关系。其中,蔬菜样品克百威检测结果增加1个单位时,土壤样品检测结果增加1.905个单位;蔬菜样品甲萘威检测结果增加1个单位时,土壤样品检测结果增加0.339个单位。

表3 银川某镇温室土壤中7种氨基甲酸酯类农药残留情况 (n=35)

检测项目	检出限 (mg/kg)	最大值 (mg/kg)	最小值 (mg/kg)	均值 (mg/kg)	检出数	检出率 (%)
残杀威	0.001	0.0180	0.0016	0.002	7	20.00
甲萘威	0.001	0.0100	0.0016	0.001	6	17.14
异丙威	0.003	0.1080	0.0040	0.009	5	14.29
速灭威	0.010	0.0800	0.0132	0.000	3	8.57
仲丁威	0.010	0.3300	0.0136	0.010	3	8.57
灭多威	0.001	—	—	—	0	0.00
克百威	0.001	0.0668	0.0020	0.024	17	48.57

[注]—: 未检出。

表4 银川某镇温室土壤、蔬菜中7种农药残留量之间的线性相关分析 (n=35)

种类	b	t	P	R ²	95%CI
克百威	1.905	4.234	0.000	0.352	0.990-2.821
速灭威	0.020	0.379	0.708	0.005	-0.088-0.128
残杀威	—	—	—	—	—
甲萘威	0.339	2.990	0.006	0.263	0.106-0.573
异丙威	-0.100	-0.473	0.642	0.013	0.055-0.035
仲丁威	-0.130	-0.220	0.828	0.002	-0.135-0.109
灭多威	—	—	—	—	—

[注]—: 未检出。

2.4 温室种植人群及对照人群主诉症状报告情况

此次问卷中共涉及18项自觉症状,经Mantel-Haenszel分层分析矫正年龄构成因素后,农药暴露组头痛、头晕、咳嗽、关节疼痛、肌肉疼痛、皮肤发红和皮肤发痒7项自觉症状的阳性率高于对照组,差异具有统计学意义(均 $P<0.05$)。见表5。

表5 银川某镇农药暴露组与对照组主诉症状发生报告率的比较

主诉症状	暴露组(n=310)		对照组(n=143)		χ^2	P
	报告人数	报告率(%)	报告人数	报告率(%)		
头痛	151	48.7	51	35.7	3.096	0.028*
头晕	168	54.2	55	38.5	4.251	0.017*
记忆力减退	55	17.7	35	24.5	9.236	0.078
注意力下降	32	10.3	22	15.4	8.351	0.066
失眠	139	44.8	68	47.6	0.931	0.335
抑郁	101	32.6	50	35.2	1.844	0.175
焦虑	118	38.1	55	38.5	0.126	0.723
易怒	102	32.9	54	37.8	0.229	0.632
咳嗽	125	40.3	37	25.9	5.208	0.022*
呼吸困难	32	10.3	8	5.6	1.861	0.173
关节疼痛	194	62.6	38	26.6	26.153	0.000*
肌肉疼痛	91	29.4	18	12.6	8.929	0.003*
皮肤发红	39	12.6	3	2.1	8.929	0.003*
皮肤发痒	47	15.2	6	4.2	7.482	0.006*
皮肤灼烧感	17	5.5	2	1.4	1.464	0.226

[注]*:经Mantel-Haenszel分层分析矫正年龄后,差异有统计学意义。

3 讨论

本研究采用高效液相色谱荧光检测法测定蔬菜中7种氨基甲酸酯类农药残留,经其他学者的研究^[8-9]证实该方法可应用于温室土壤、蔬菜的农药残留检测中。同时,本研究又针对目标人群进行了自感症状的问卷调查,设置了生活环境相同的对照人群,了解农药暴露与自评健康状况之间的联系,使其结果有说服力。

本次针对温室蔬菜氨基甲酸酯类农药残留的研究结果显示,共有6种氨基甲酸酯类农药被检出,蔬菜总体合格率为85.71%,这与国家2012年蔬菜农药残留合格率97.9%^[10]相比较低,但与本研究组前期关于有机磷农药残留检测的结果一致^[11]。原因之一是取样同国家监测存在差异,样品直接来源于温室而非市售蔬菜;第二,由于本研究组前期针对温室种植人员关于农药的知行相关调查显示,温室种植人员对农药相关知识认知不足^[12],因此这也为农药残留超标留下隐患。本次研究还发现,芹菜中氨基甲酸酯类农药的检出率及超标率高于西红柿和黄瓜,与部分学者的研究结果一致,即叶菜类蔬菜的农药检出率高于果菜类蔬菜^[13]。在温室土壤氨基甲酸酯类农药残留检测的研究结果中,土壤中的氨基甲酸酯类农药检出率(65.71%)高于蔬菜样品中的检出率(25.71%),差异具有统计学意义。在克百威和甲萘威两种农药残留的检测上发现土壤与蔬菜样品的检测结果具有直线相关关系,但其他5种农药统计结果没有统计学意义,考虑可能是由于不同化合物在土壤的生物降解、光降

解、植物修复、微生物修复的差异作用^[14-15]。

本研究在自觉症状的调查上暴露组症状报告率高于对照组,与国内外此类研究的结果基本一致,如厄瓜多尔北部的一项针对农民农药暴露的研究中提示,一些神经、呼吸、运动系统的症状是农药暴露者的常见中毒症状^[16];我国学者在研究报告温室种植人员前5位自觉症状是咳嗽、视力损害、关节损害、皮肤瘙痒^[17]。导致此类结果的原因可能为以下三点:第一,由于在温室密闭环境中农药不易挥发扩散,人员工作时农药毒性作用更容易累积;第二,作业环境即温室内结构低矮,人员需要长时间低头弯腰作业,活动受限,更易导致肌肉、关节疼痛;第三,基于本研究前期对于温室种植人员农药使用习惯的调查^[11]显示,人员对于农药知识的匮乏,以及使用农药期间疏于防护致使形成更大的安全隐患。因此,农药的使用、禁用农药的控制以及农药残留的定期检测,对于农药接触人员的健康至关重要。然而单纯研究农药暴露并不能够全面地体现该职业人群的作业特点,在温室中还存在许多因素,如高温、高湿、通风差等环境特点,均可构成对该职业人群健康的不利因素。诸多因素间相互作用与作业人群健康的关联,则是本课题组的下一步研究内容。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献

- [1]宁夏回族自治区监管局.宁夏回族自治区国民经济和社会发展的第十二个五年规划纲要[EB/OL].(2014-01-13)[2015-09-01].
<http://www.huaxia.com/ssjn/zcfg/2014/01/3702095.html>.
- [2]高洁,李拥军,范淑娇,等.2009—2012年中山市蔬菜农药残留现状调查研究[J].现代农业科技,2013(13):137-138.
- [3]刘亮.神经抑制类农药对斑马鱼胆碱能受体的影响[D].济南:山东师范大学,2014.
- [4]潘波,方佳,林勇,等.土壤中克百威的动态变化及其对蚯蚓的毒性[J].农药,2012,51(8):595-598.
- [5]孙洪涛.氨基甲酸酯类农药中毒30例临床病例分析及抢救体会[J].中外医疗,2010,14:43.
- [6]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检测方法:NY/T 761—2004[S].北京:中国农业出版社,2004.
- [7]土壤环境质量标准(修订):GB 15618—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [8]王洁莲,董燕飞.高效液相色谱法同时检测蔬菜中7种农药

- 残留方法的分析[J].中国农学通报, 2015(12): 267-272.
- [9]廖杰良, 李拥军, 熊文明, 等. 高效液相色谱法对蔬菜中7种氨基甲酸酯农药残留的测定[J]. 现代农业科技, 2014(7): 152-153.
- [10]中华人民共和国农业部. 2012年全国蔬菜农药残留检测结果[EB/OL]. (2013-03-12)[2015-09-01]. <http://news.aweb.com.cn>.
- [11]孙健, 朱玲勤, 郭映花, 等. 银川市郊大棚蔬菜中有机磷农药残留现状调查[J]. 环境卫生学杂志, 2014(2): 128-131.
- [12]纪文武, 周健, 朱玲勤, 等. 银川市郊蔬菜大棚种植者农药的知行信调查[J]. 职业与健康, 2012, 28(7): 860-862.
- [13]张丽华, 高朋, 彭跃, 等. 辽宁省设施蔬菜农药残留状况调查研究[J]. 环境保护与循环经济, 2007(5): 30-33.
- [14]裴广鹏, 李华, 朱宇恩. 光催化降解土壤中有机污染物的研究进展[J]. 能源与节能, 2015(3): 87-88.
- [15]徐晓新, 罗金水, 李发林, 等. 土壤农药残留对生态环境的影响及其修复[J]. 福建热作科技, 2004, 29(1): 35-38.
- [16]Cole DC, Carpio F, Math JJ, et al. Dermatitis in Ecuadorian farm workers[J]. Contact Dermatitis, 1997, 37: 1-8.
- [17]黄敏. 温室内氨浓度及作业环境、作业人员健康状况调查[D]. 兰州: 兰州大学, 2007.
- (收稿日期: 2015-09-10)
- (英文编辑: 汪源; 编辑: 丁瑾瑜; 校对: 汪源)

【会讯】

第十二届全国环境与职业医学研究生学术研讨会征文通知

《环境与职业医学》杂志系中华预防医学会系列杂志, 中国科学引文数据库(CSCD)源期刊, 中文核心期刊(预防医学、卫生学类核心期刊), 中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)。

为活跃学术思想、拓展研究视野、鼓励创新意识、增进校际合作, 由《环境与职业医学》杂志主办, 在复旦大学、华中科技大学、东南大学、南京医科大学及浙江大学等20余所著名高校的公共卫生学院的积极支持和参与下, “全国环境与职业医学研究生学术研讨会”已连续成功地举办了十一届, 在各校研究生中产生了广泛的影响, 取得了良好的社会效益。

由《环境与职业医学》杂志主办的“第十二届全国环境与职业医学研究生学术研讨会”拟于2016年秋季举行。欢迎各位同道踊跃投稿, 会议将评选优秀论文, 并予以奖励。

一、征文内容

(1) 公共卫生制度、公共卫生政策改革与环境健康风险应对; (2) 环境健康突发事件及其应急措施; (3) 环境相关疾病现状及干预研究; (4) 环境污染物暴露及健康效应评估; (5) 职业病防治立法、监督、管理及服务; (6) 职业人群尤其是弱势劳动者群体职业卫生问题及应对策略; (7) 职业病临床及其发病机制研究; (8) 食品安全、饮用水及相关卫生保障; (9) 地球灾难对环境及健康影响; (10) 其他环境与职业医学相关领域的交叉研究。

二、征文要求

(1) 稿件须尚未在国内外正式期刊上发表, 字数4000~10000字, 文责自负。

(2) 稿件格式同《环境与职业医学》杂志。即应包括: 标题, 作者(作者姓名、单位、邮编、E-mail及联系电话), 结构式摘要, 关键词(5~8个), 正文及参考文献。采用Word文本, 宋体, 五号字, 1.5倍行距, 页边距上下各2.5cm、左右各3.0cm。提交论文一律采用电子版, 以附件形式发送至jeom@scdc.sh.cn邮箱, 邮件标题请设为: “第十二届研究生会征文”。愿将该征文同时向《环境与职业医学》杂志投稿者, 请登陆<http://jeom.scdc.sh.cn:8081>投稿。

(3) 征文截止时间为2016年8月10日。

三、联系方式

联系人: 汪源, 王晓宇; 电话: 021-61957516, 61957512; E-mail: jeom@scdc.sh.cn; 传真: 021-62084529。

《环境与职业医学》编委会
第十二届全国环境与职业医学研究生学术研讨会筹备组