

山西省番茄中农药与重金属污染特征及膳食摄入风险评估

马新耀, 王静, 朱九生, 李伟

引用本文:

马新耀, 王静, 朱九生, 等. 山西省番茄中农药与重金属污染特征及膳食摄入风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(7): 1432-1440.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0199>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

设施番茄和黄瓜田土壤中农药残留及其对蚯蚓的急性风险

姜林杰, 耿岳, 王璐, 彭伟, 刘海军, 徐亚平, 刘潇威

农业环境科学学报. 2019, 38(10): 2278-2286 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0275>

一种基于AHP-E模型的多因子农药残留污染综合评价方法

陈谊, 陈星如, 常巧英, 范春林

农业环境科学学报. 2019, 38(2): 276-283 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0712>

秀珍菇新菌株营养成分及其重金属与农药残留量分析

雷锦桂, 刘朋虎, 江枝和, 翁伯琦

农业环境科学学报. 2017, 36(9): 1741-1745 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0599>

QuEChERS方法联合HPLC-MS/MS和GC-MS测定土壤中110种农药残留

蔡霖, 席普宇, 谢晴, 李雪花, 乔显亮, 谢宏彬, 陈景文, 蔡喜运

农业环境科学学报. 2017, 36(8): 1680-1688 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1657>

台海浅滩渔场不同水产品中重金属含量与暴露风险评价

杜冰, 孙鲁闽, 郝文博, 梁晓萍, 罗霞, 薛骋

农业环境科学学报. 2016, 35(11): 2049-2058 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0634>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

马新耀, 王静, 朱九生, 等. 山西省番茄中农药与重金属污染特征及膳食摄入风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(7): 1432–1440.

MA X Y, WANG J, ZHU J S, et al. Pollution characteristics and dietary intake risk assessment of pesticides and heavy metals in tomato samples in Shanxi Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(7): 1432–1440.



开放科学 OSID

山西省番茄中农药与重金属污染特征及膳食摄入风险评估

马新耀, 王静, 朱九生*, 李伟

(山西农业大学山西功能农产品检验检测中心, 太原 030031)

摘要:为了明确番茄中农药与重金属(铅和镉)污染物残留特征及由此产生的居民膳食摄入风险,在山西省番茄主产区随机抽取番茄样品60份,采用气相色谱串联质谱法(GC-MS/MS)和超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)测定70种农药残留,采用石墨炉原子吸收法测定铅、镉含量,根据检测结果对2种污染物的残留特征进行分析,同时采用英国食品标准局(FSA)风险排序体系和食品安全指数(IFS)法对番茄中检出的农药和重金属进行安全性评价。结果显示,番茄样品的农药检出率为73.3%,检出农药19种,其中杀菌剂占63.2%,杀虫剂占31.6%,杀菌剂以腐霉利为主,检出率达40.0%,杀虫剂以啉虫脒为主,检出率为8.3%;检出的农药中包括1种禁限用农药、2种未在番茄生产中登记的农药和3种未制定限量标准的农药;检出3种及以上农药残留样品9个,占检出样品的20.5%;番茄中农药残留种类和数量存在地区差异。农药风险排序得出,19种农药在高、中、低风险水平的比例分别为5.3%、15.8%和78.9%,其中氧乐果是风险较高的农药品种。从农药残留安全指数评价结果来看,19种农药的IFS均<1,摄入风险在可接受范围。番茄样品中重金属铅和镉的检出率分别为53.3%和100.0%,其平均值均低于国家食品污染物限量标准,安全指数评价结果也进一步证明了番茄中铅和镉残留量的总体水平处于安全状态。总之,山西省番茄农药残留和重金属风险均在可接受范围,番茄质量安全情况良好。

关键词:番茄;农药残留;重金属;污染特征;风险评估

中图分类号: X56; X820.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2021)07-1432-09 **doi:** 10.11654/jaes.2021-0199

Pollution characteristics and dietary intake risk assessment of pesticides and heavy metals in tomato samples in Shanxi Province, China

MA Xinyao, WANG Jing, ZHU Jiusheng*, LI Wei

(Shanxi Center for Testing of Functional Agro-Products, Shanxi Agricultural University, Taiyuan 030031, China)

Abstract: This study aims to explore the pollution characteristics and dietary intake risk of pesticide residues and heavy metals (lead and cadmium) in tomato samples collected from primary producing regions in Shanxi Province. The quantitative detection of 70 kinds of pesticide residues in 60 tomato samples randomly collected was carried out using gas chromatography tandem mass spectrometry instrument and a high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry instrument. The lead and cadmium contents were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry. The residual characteristics of the two pollutants were analyzed according to the test results. The safety status of pesticide residues and heavy metals (lead and cadmium) detected in the tomato samples was

收稿日期: 2021-02-21 录用日期: 2021-04-25

作者简介: 马新耀(1989—),男,山西吕梁人,硕士研究生,主要从事农药应用与农产品质量安全研究。E-mail: 378027363@qq.com

*通信作者: 朱九生 E-mail: zjs5963@163.com

基金项目: 山西省重点研发计划项目(201803D221010-1); 2019年国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP2019007); 山西省财政支农项目(SYSJS 2017-02)

Project supported: The Key R&D Project of Shanxi Province(201803D221010-1); The National Program for Risk Assessment of Quality and Safety of Agro-Products(GJFP2019007); The Financial Program for Supporting Agriculture of Shanxi Province(SYSJS 2017-02)

evaluated by the Food Standards Agency risk ranking system and the food safety indexes (*IFS*) method. Results showed that 73.3% of the samples were positive, with residues of 19 pesticides detected (including 12 fungicides, 6 insecticides, and 1 plant growth regulator) above the detection limit. The most frequently found pesticide residues were fungicides and insecticides, accounting for 63.2% and 31.6%, respectively. The fungicide most detected was procymidone, with a detection rate of 40.0%, while the insecticide was acetamiprid with 8.3%. The detected pesticides included one pesticide prohibited in vegetables, two pesticides not registered on tomato, and three pesticides not established maximum residue limits. 9 samples contained 3 or more pesticide residues, accounting for 20.5% of the detected samples. There were regional differences in the types and quantities of pesticide residues in tomatoes. The pesticide risk ranking results demonstrated that the pesticide rate at high-, medium-, and low-risk levels were 5.3%, 15.8%, and 78.9%, respectively; the highest pesticide risk was omethoate. Based on the evaluation results of the pesticide residue safety index, this study found *IFS* were all less than one, indicating that dietary intake risk was at an acceptable level. The detection rates of lead and cadmium from detectable tomato samples were 53.3% and 100.0%, respectively. The average lead and cadmium levels were both lower than the national limits for food contaminants. The evaluation results of the lead and cadmium safety index also indicated that the overall levels of lead and cadmium residues were safe. In short, the risk of pesticide residues and heavy metals (lead and cadmium) in this study are within an acceptable range, indicating the quality and safety of tomatoes are suitable.

Keywords: tomato; pesticide residue; heavy metal; pollution characteristic; risk assessment

蔬菜是人们一日三餐不可或缺的食用农产品,随着经济的发展和人民生活水平的不断提高,其质量安全成为人们关注的焦点。已有研究表明,农药残留和重金属是影响蔬菜质量安全的重要因素^[1-2],不仅会对人体健康造成较大危害,而且严重影响我国农业生产和经济发展。因此,开展蔬菜中农药残留和重金属风险评估,明确其污染特征和膳食摄入风险,对提升蔬菜生产科学监管水平、保障“菜篮子”安全及维护人体健康具有重要意义^[3]。目前,国内外对蔬菜农药残留风险评估的报道较多^[4-6],揭示各地蔬菜中农药和重金属污染状态的相关研究也有报道^[7-9],但关于山西省番茄中农药残留和重金属污染特征分析及风险评估尚未见文献报道。

番茄为果蔬兼用型蔬菜,口感佳,营养丰富,是山西省种植面积最大的蔬菜种类之一,占全省蔬菜播种面积的13.3%^[10]。本研究对山西省蔬菜主产区抽取的60个番茄样品进行了70种农药残留和2种重金属的定量检测,并对其污染特征进行了分析,同时采用食品安全指数(*IFS*)法和英国食品标准局(FSA)风险排序体系对番茄中农药残留和重金属对居民的膳食摄入风险进行了分析评估,旨在明确影响番茄质量安全的主要风险因子,确保番茄质量安全稳定受控,并为其安全生产和科学监管提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 取样地点与方法

根据山西省番茄种植地区及种植面积设置采样地点和数量,参照《农药残留分析样品的采样方法》

(NY/T 789—2004)进行抽样。根据番茄种植模式和采收时间确定采样时间,于2019年3—8月在山西省6个县区的21个村抽取番茄样品60个(南部地区新绛县和潞城区20个、中部地区太谷县和清徐县20个、北部地区阳高县和应县20个),样品全部采自当地番茄种植基地,为成熟待上市蔬菜产品。每个采集地按五点取样法随机抽取番茄3 kg,48 h内送回实验室,切碎留取鲜质量500 g,贴上标签于-18℃冰箱中保存备用。

1.2 仪器与试剂

仪器:超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪(UPLC I-Class XEVO TQ-Smicro,美国沃特世科技有限公司);气质联用仪(7890B-7010,美国安捷伦公司);天平(BS210S和CAP8201,中国赛多利斯科学仪器有限公司);离心机(5804R和5424R,德国艾本德公司);多管涡旋混合仪(LP2500,中国莱普特科学仪器有限公司);快速混匀器(XK80-A,中国江苏新康医疗器械有限公司);石墨炉原子吸收光谱仪(240Z AA,美国安捷伦公司)。

试剂:乙腈、甲醇、甲酸和乙酸铵均为色谱级;提取盐包(4 g MgSO₄、1 g NaCl、0.5 g 柠檬酸氢二钠和1 g 柠檬酸钠)购自岛津技述(上海)商贸有限公司;净化管(2 mL离心管,填充20 mg PSA、7.5 mg GCB、142.5 mg无水MgSO₄)购自岛津技述(上海)商贸有限公司;纯净水购自广州屈臣氏食品饮料有限公司。

1.3 评估指标

农药残留:主要包括31种杀虫剂、32种杀菌剂、4种植物生长调节剂和3种除草剂共70种农药残留。

详细信息如表1所示。

重金属:根据以往研究的结果,以检出率较高的铅和镉作为本研究重金属评估指标。

1.4 样品处理与测定

提取:称取粉碎混匀的番茄样品 10.0 g,加 10 mL 乙腈,2 500 r·min⁻¹ 涡旋振荡提取 10 min,加入 4 g 无水 MgSO₄、1 g NaCl、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠,迅速振摇 5 min,8 000 r·min⁻¹ 离心 5 min,待净化。

净化:吸上清液 1.5 mL 加入装有 142.5 mg 无水 MgSO₄、20 mg PSA、7.5 mg GCB 的 2 mL 离心管,2 500 r·min⁻¹ 涡旋分散固相萃取 3 min,5 000 r·min⁻¹ 离心 2 min,上清液过 0.22 μm 有机滤膜后,经 GC-MS/MS 检测;吸 0.35 mL 过 0.22 μm 有机滤膜后的上清液加 0.35 mL 水,混匀,经 LC-MS/MS 检测。

在上述仪器条件下,70 种农药在番茄中的定量限(LOQ)均为 0.01 mg·kg⁻¹。

1.5 数据分析

1.5.1 检测结果分析

农药残留:统计检出农药种类与残留量,通过《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2019)和中国农药信息网^[11],查询番茄和茄果类蔬菜的最大残留限量值(MRL)及农药登记信息,并对残留污染特征进行分析。

重金属:根据《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)评价番茄中铅和镉的合格情况。

1.5.2 食品安全指数

采用科学合理的食品安全评价指标是食品安全状态评价工作的关键^[12]。食品安全指数是食品安全风险评估的一种方法,该评估方法考虑了食品消费量和污染物对人体的毒性,主要反映消费者受污染物危害的程度^[13]。本文采用食品安全指数(IFS)来评价番茄中某种化学物质对消费者健康是否存在危害以及危害程度,用食品安全指数均值($\overline{IFS}$)评估番茄中的各种化学物质对消费者健康的总体危害程度^[14]。

$$IFS = \frac{EDI_c \times f}{SI_c \times m_b} \quad (1)$$

$$EDI_c = R \times F \times E \times P \quad (2)$$

$$\overline{IFS} = \frac{\sum_{i=1}^n IFS_{ci}}{n} \quad (3)$$

式中:EDI_c为化学物质c的实际日摄入量估算值,mg·kg⁻¹·d⁻¹;SI_c为安全摄入量,根据不同的化学物质采用不同的数据,农药残留采用每日允许摄入量(ADI值),重金属残留采用暂定每周摄入量(PTWI值),铅取 0.025 mg·kg⁻¹,镉取 0.007 mg·kg⁻¹^[15];f为安全摄入量的校正因子,如果 SI_c采用 ADI 值等日摄入量数据,f取 1,如果采用 PTWI 值等周摄入量数据,f取 7;m_b为人体平均质量,kg,中国人均体质量按 63 kg^[16]计算;R 为农产品中化学物质c的残留水平,mg·kg⁻¹;F 为农产品的估计日摄入量,kg·d⁻¹,按照 WHO 统计数据中国居民每人每日番茄的消费量为 34.92 g^[17];E 为农产品的可食用部分因子,E=1;P 为农产品的加工处理因

表1 本研究评估的物质

Table 1 Substances evaluated by this study

农药类别 Pesticide category	农药名称 Pesticide name
杀虫剂 Pesticide	毒死蜱 Chlorpyrifos、对硫磷 Parathion、甲基对硫磷 Parathion-methyl、甲拌磷(包括甲拌磷砒和甲拌磷亚砒) Phorate (including phorate sulfone and phorate-sulfoxide)、氧乐果 Omethoate、甲基异柳磷 Isophenphos-methyl、水胺硫磷 Isocarbophos、灭线磷 Ethoprophos、三唑磷 Phentriazophos、克百威(包括三羟基克百威) Carbofuran (including trihydroxyl carbofuran)、异丙威 Isoprocarb、涕灭威(包括涕灭威砒、涕灭威亚砒) Aldicarb (including aldicarb sulfone and aldicarb sulfoxide)、灭多威 Methomyl、联苯菊酯 Bifenthrin、氯氰菊酯 Cypermethrin、氯氟氰菊酯 Cyhalothrin、氰戊菊酯 Fenvalerate、氟氯氰菊酯 Cyfluthrin、啉虫脒 Acetamiprid、灭蝇胺 Cyromazine、阿维菌素 Abamectin、氯虫苯甲酰胺 Chlorantraniliprole、甲维盐 Emamectin benzoate、吡虫啉 Imidacloprid、硫丹 Endosulfan、噻虫胺 Clothianidin、虫螨腈 Chlorfenapyr、噻虫嗪 Thiamethoxam、噻嗪酮 Buprofezin、吡丙醚 Pyriproxyfen、甲氧虫酰肼 Methoxyfenozide
杀菌剂 Fungicide	烯酰吗啉 Dimethomorph、醚菌酯 Kresoxim-methyl、吡唑醚菌酯 Pyraclostrobin、百菌清 Chlorothalonil、噻唑膦 Fosthiazate、霜霉威 Propamocarb、嘧霉胺 Pyrimethanil、氟硅唑 Flusilazole、甲基硫菌灵 Thiophanate-methyl、苯菌灵 Benomyl、多菌灵 Carbendazim、氰霜唑 Cyazofamid、苯醚甲环唑 Difenconazole、腐霉利 Procymidone、戊唑醇 Tebuconazole、腈菌唑 Myclobutanil、己唑醇 Hexaconazole、氟菌唑 Triflumizole、咪鲜胺 Prochloraz、啉酰菌胺 Boscalid、甲霜灵 Metalaxyl、霜脲氰 Cymoxanil、噁霉灵 Hymexazol、三唑酮 Triazolone、丙环唑 Propiconazole、噁霜灵 Oxadixyl、啉菌酯 Azoxystrobin、腈菌酯 Trifloxystrobin、氟唑菌酰胺 Fluxapyroxad、氟吡菌胺 Fluopicolide、氟吡菌酰胺 Fluopyram、氟噻唑吡乙酮 Orondis
植物生长调节剂 Plant growth regulator	氯吡脲 Forchlorfenuron、矮壮素 Chlormequat、2,4-二氯苯氧乙酸 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid、多效唑 Paclobutrazol
除草剂 Herbicide	氟乐灵 Trifluralin、莠去津 Atrazine、精喹禾灵 Quizalofop-p-ethyl

子, $P=1$ 。

当 $\overline{IFS}$ 或 $IFS<1$ 时,表明整体状态安全或化学物质 c 对农产品安全没有影响;当 $\overline{IFS}$ 或 $IFS=1$ 时,表明整体状态可接受或化学物质 c 对农产品安全影响的风险可接受;当 $\overline{IFS}$ 或 $IFS>1$ 时,表明整体状态不可接受或化学物质 c 对农产品安全影响的风险超过了可接受的限度,须进入风险管理程序加以管制^[18]。

1.5.3 风险排序

运用英国食品标准局(FSA)风险排序体系^[19]进行农药残留风险排序,参照风险排序指标赋值^[20](表2)。各农药残留风险得分(S)按公式(5)计算,农药残留风险得分越高,残留风险越大。

$$FOD=\frac{T}{P}\times 100\%$$
 (4)

$$S=(A+B)\times (C+D+E)\times F$$
 (5)

式中: FOD 为农药使用频率,%; T 为果实生育期内使用该农药的次数; P 为果实生育期,d; S 为残留风险得分; A 为毒性得分,采用急性经口毒性半数致死量(LD_{50}); B 为毒效得分,采用ADI值; 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 为检测中值得分。

2 结果与分析

2.1 番茄中农药残留特征分析

2.1.1 农药残留组成情况分析

在60个番茄样品中,共检出19种农药,占检测农药总数的27.1%。其中,检出杀菌剂12种、杀虫剂6种、植物生长调节剂1种,分别占检测杀菌剂、杀虫剂和植物生长调节剂总数的37.5%、19.4%和25.0%。检出的杀菌剂中以腐霉利为主,检出样品24个,检出

率最高,为40.0%,其次是霜霉威、烯酰吗啉和苯菌灵,检出率为10.0%~15.0%,其他8种杀菌剂检出率均小于10%。检出的杀虫剂中以啉虫脒为主,检出率最高为8.3%,其他5种杀虫剂检出率均小于5%。番茄中农药残留组成及检出情况详见表3。

2.1.2 安全性水平分析

60个番茄样品中有44个检出了农药残留,检出率为73.3%,单项农药检出率为1.7%~40.0%,检出值范围为0.011 1~0.389 4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表3)。在检出的19种农药中,检出1种禁限用农药氧乐果;检出2种未在番茄生产中登记农药异丙威、甲氧虫酰肼,属超范围用药;检出3种在国内尚未制定番茄或茄果类蔬菜中的限量标准农药异丙威、氟唑菌酰胺和苯菌灵,其余16种农药按照《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2019)判定,有1个样品超标,超标率为1.7%,超标农药为氧乐果。

2.1.3 多残留农药分析

农药多残留是指同一样品中检出3种及以上的农药残留。本次番茄样品中共检测出含1~5种农药残留样品44个,其中检出1种和2种的样品分别为22个和13个,检出率依次为36.7%和21.7%,检出3种及以上农药残留样品9个,多残留检出率达15.0%,占检出样品的20.5%,其中有2个番茄样品同时检出多达5种农药残留。在多残留样品中腐霉利检出频次最高(5次),其次为霜霉威(4次),二者贡献率分别占农药多残留样品的55.5%和44.4%。

2.1.4 不同区域检出情况分析

山西省南部(新绛县和潞城区)、中部(太谷县和清徐县)和北部地区(阳高县和应县)番茄样品的农药残留检出率分别为100%、50%和70%,检出农药品种

表2 番茄中农药残留风险排序指标得分赋值标准
Table 2 Evaluation indexes of risk ranking of pesticide residues in tomato

项目 Item	毒性(A) Toxicity(A)		毒效(B) Potency(B)		膳食比例(C) Share of tomato in diet(C)		使用频率(D) Frequency of dosing(D)		高暴露人群(E) High exposure group(E)		检测中值(F) Detection median (F)/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	
	指标值 Index value	得分 Score	指标值 Index value	得分 Score	指标值 Index value/%	得分 Score	指标值 Index value/%	得分 Score	指标值 Index value	得分 Score	指标值 Index value	得分 Score
1	>15 000	0	>10	0	<2.5	0	< 2.5	0	无 None	0	ND	1
2	5 001~15 000	1	0.1~10.0	1	2.5~20	1	2.5~20	1	不太可能 Unlikely	1	<1 MRL	2
3	501~5 000	2	0.001~0.100	2	20~50	2	20~50	2	有可能 Likely	2	1~10 MRL	3
4	51~500	3	<0.001	3	50~100	3	50~100	3	有或无相关数据 With or without relevant data	3	≥10 MRL	4
5	1~50	4										
6	< 1	5										

表3 番茄中19种农药的残留水平
Table 3 Residue levels of 19 pesticides in tomato samples

农药类别 Pesticide category	农药 Pesticide	检出残留的样品数 Samples with detectable residue	MRL/ (mg·kg ⁻¹)	残留水平 Residue level/ (mg·kg ⁻¹)	检出率 Detectable rate/%	超标率 Over-standard rate/%	是否为登记农药 Whether it is registered pesticide
杀菌剂 Fungicide	戊唑醇 Tebuconazole	1	2	0.018 8	1.7	0.0	是
	氟唑菌酰胺 Fluazolamide	1	—	0.053 0	1.7	—	是
	苯醚甲环唑 Difenoconazole	1	0.5	0.035 3	1.7	0.0	是
	肟菌酯 Azoxystrobin	1	0.7	0.038 7	1.7	0.0	是
	基硫菌灵 Thiophanate-methyl	3	3	0.028 4~0.216 9	5.0	0.0	是
	吡唑醚菌酯 Pyraclostrobin	3	1	0.020 5~0.025 5	5.0	0.0	是
	氟吡菌酰胺 Fluopyram	3	1*	0.018 5~0.073 8	5.0	0.0	是
	啶酰菌胺 Boscalid	5	2	0.018 7~0.046 7	8.3	0.0	是
	苯菌灵 Benomyl	6	—	0.020 8~0.200 4	10.0	—	是
	烯酰吗啉 Dimethomorph	8	1	0.025 1~0.082 5	13.3	0.0	是
	霜霉威 Propamocarb	9	2	0.011 5~0.099 0	15.0	0.0	是
	腐霉利 Procymidone	24	2	0.011 1~0.073 9	40.0	0.0	是
	异丙威 Isopropyl	1	—	0.083 3	1.7	—	否
杀虫剂 Pesticide	氧乐果 Omethoate	1	0.02	0.080 0	1.7	1.7	否
	噻虫嗪 Thiamethoxam	1	1	0.191 4	1.7	0.0	是
	甲氧虫酰肼 Thoxymfenozide	1	2	0.019 5	1.7	0.0	否
	噻虫胺 Clothianidin	2	1	0.036 5,0.050 9	3.3	0.0	是
	啶虫脒 Acetamiprid	5	1	0.022 1~0.088 7	8.3	0.0	是
植物生长调节剂 Plant growth regulator	矮壮素 Chlormequat	3	1	0.024 0~0.389 4	5.0	0.0	是

注:*代表该限量为临时限量。
Note: *stands for a temporary limit.

和数量也存在一定的差异。南部地区番茄中检出农药数量多,达13种,检出农药品种主要为腐霉利、烯酰吗啉和啶酰菌胺;中部地区检出农药数量11种,检出农药品种主要为苯菌灵和啶虫脒;北部地区检出农药数量相对较少,为8种,检出农药品种主要为腐霉利和霜霉威。

2.2 农药残留风险排序

各农药毒性得分(A)根据从《农药手册》^[21]查询的LD₅₀值按表2赋值;毒效得分(B)根据《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2019)查询的ADI值按表2赋值。根据WHO和《中国居民营养与健康状况监测综合报告(2010—2013)》^[22]中的相关数据,分别计算得出番茄摄入量占总膳食比例的3.6%和9.2%,处于膳食比例的第二类(2.5%~20%),膳食得分(C)为1。按照农药标签结合实地调研得知,不同农药在番茄生长期使用1~3次,其使用频率为2.5%~7.5%,处于使用频率的第二类(2.5%~20%),使用频率得分(D)为1。虽然不同消费群体番茄摄入存在差异,但并无相关数据能够用来判定某种农药是

否存在高暴露人群,从最坏的角度考虑,结合相关的参考文献,所有检出农药高暴露人群得分统一赋值最高分3。对检出的农药按照实际测定值进行排序,确定检测中值后与其MRL值比较,确定F得分。用公式5计算出19种农药的风险得分,其区间范围为20~105(表4)。根据各农药残留风险得分高低,可将19种农药分为3类:第1类为高风险农药,风险得分≥100,共有1种,为氧乐果;第2类为中风险农药,风险得分在50~100,分别为异丙威、氟唑菌酰胺和啶虫脒3种农药;第3类为低风险农药,风险得分<50,共有15种。19种农药在高、中、低风险水平的比例分别为5.3%、15.8%和78.9%。由此可见,山西省番茄中检出农药基本处在中低风险程度,但需关注高风险农药氧乐果。

2.3 农药残留安全性评价

农药的毒害作用与其进入人体的绝对量有关,因此评价食品安全以人体对农药的实际摄入量与其安全摄入量进行比较更为科学合理。本研究采用IFS来评价番茄中某种农药残留对消费者是否存在危害

表4 番茄中农药残留风险排序

Table 4 Risk rankings for pesticide residues in tomato

农药 Pesticide	得分 Score						总分 Total score	排序 Ranking
	毒性(A) Toxicity(A)	毒效(B) Potency(B)	膳食比例(C) Share of tomato in diet(C)/%	使用频率(D) Frequency of dosing(D)/%	高暴露人群(E) High exposure group(E)	检测中值(F) Detection median (F)/(mg·kg ⁻¹)		
氧乐果 Omethoate	4	3	1	1	3	3	105	1
异丙威 Isopropyl	3	2	1	1	3	3	75	2
氟唑菌酰胺 Fluazolamide	2	2	1	1	3	3	60	3
啶虫脒 Acetamiprid	3	2	1	1	3	2	50	4
噻虫嗪 Thiamethoxam	2	2	1	1	3	2	40	5
戊唑醇 Tebuconazole	2	2	1	1	3	2	40	5
苯醚甲环唑 Difenoconazole	2	2	1	1	3	2	40	5
矮壮素 Chlormequat	2	2	1	1	3	2	40	5
肟菌酯 Trifloxystrobin	1	2	1	1	3	2	30	9
甲基硫菌灵 Thiophanate-methyl	1	2	1	1	3	2	30	9
吡唑醚菌酯 Pyraclostrobin	1	2	1	1	3	2	30	9
氟吡菌酰胺 Fluopyram	1	2	1	1	3	2	30	9
啶酰菌胺 Boscalid	1	2	1	1	3	2	30	9
苯菌灵 Benomyl	1	1	1	1	3	3	30	9
烯酰吗啉 Dimethomorph	2	1	1	1	3	2	30	9
霜霉威 Propamocarb	2	1	1	1	3	2	30	9
甲氧虫酰肼 Methoxyfenozide	1	1	1	1	3	2	20	17
噻虫胺 Clothianidin	1	1	1	1	3	2	20	17
腐霉利 Procymidone	1	1	1	1	3	2	20	17

以及危害程度,采用 IFS 的均值($\overline{IFS}$)来评价番茄的安全状态。

本试验检测的70种农药残留中有51种农药未检出,不计算 IFS 。异丙威、氧乐果和噻虫嗪等19种农药残留的 IFS 见表5。从表5可以看出,各种农药的 IFS 值均 <1 ,其中氧乐果的 IFS 值最大(0.147 9);19种农药对消费者健康的整体危害程度 $\overline{IFS}$ 为0.010 0,小于1,表明所检测的农药残留对番茄安全没有影响,其安全状态均在可接受范围之内。

2.4 番茄中重金属铅、镉残留分析及安全性评价

对山西省60份番茄样品中重金属铅和镉的含量进行了测定,结果见表6。结果表明,铅和镉的检出率分别为53.3%和100.0%,检出样品中铅含量范围为0.004 0~0.009 5 mg·kg⁻¹,镉含量范围为0.000 2~0.009 7 mg·kg⁻¹,二者均未超标。依据公式1计算番茄中铅和镉的 IFS ,铅的 $\overline{IFS}$ 为0.000 8(0~0.001 5),镉的 $\overline{IFS}$ 为0.002 0(0~0.005 4),二者 $\overline{IFS}$ 均 <1 ,属于安全级别,表明所检测的60份番茄样品中铅和镉残留量的总体水平处于安全状态。

3 讨论

番茄作为生食熟食皆宜的主要蔬菜品种,对其开展农药残留定量检测及风险评估具有重要的经济价值和社会意义。本研究结果表明,山西省番茄样品农药检出率为73.3%,多残留检出率为15.0%,超标农药为氧乐果。在山西不同地区番茄中农药残留检出率、检出农药品种和数量不尽相同,分析认为这种差异可能与不同地区栽培条件、病虫害发生和用药历史习惯等有关。山西省南部地区比北部地区年平均气温高约5~6℃^[23-24],蔬菜种植历史较长^[25],病虫害发生重,导致用药水平较高^[26],因此南部地区农药残留检出率高且检出农药品种多。山西省检出的同一种农药品种多集中在相同的栽培模式和采样基地,其原因可能与地域性病虫害的发生和当地用药习惯有关^[27]。山西省番茄以设施栽培为主,通风不良、相对湿度较高,给喜湿病害如番茄灰霉病、早疫病等发生提供了有利条件^[28],而腐霉利是防治此类病害的常用药剂,频繁使用等不合理用药方式导致番茄中腐霉利检出频次较高。

表5 番茄中农药残留安全指数
Table 5 Safety indexes of pesticide residues in tomato

农药 Pesticide	ADI/(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	检出最大值 Detection maximum/(mg·kg ⁻¹)	EDI/(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	IFS	IFS
异丙威 Isopropyl	0.002	0.083 3	0.002 9	0.023 1	0.010 0
氧乐果 Omethoate	0.000 3	0.080 0	0.002 8	0.147 9	
噻虫嗪 Thiamethoxam	0.08	0.191 4	0.006 7	0.001 3	
戊唑醇 Tebuconazole	0.03	0.018 8	0.000 7	0.000 3	
甲氧虫酰肼 Thoxymfenozide	0.1	0.019 5	0.000 7	0.000 1	
氟唑菌酰胺 Fluazolamide	0.02	0.053 0	0.001 9	0.001 5	
苯醚甲环唑 Difenconazole	0.01	0.035 3	0.001 2	0.002 0	
肟菌酯 Azoxystrobin	0.04	0.038 7	0.001 4	0.000 5	
噻虫胺 Clothianidin	0.1	0.050 9	0.001 8	0.000 3	
矮壮素 Chlormequat	0.05	0.389 4	0.013 6	0.004 3	
基硫菌灵 Thiophanate-methyl	0.09	0.216 9	0.007 6	0.001 3	
吡唑醚菌酯 Pyraclostrobin	0.03	0.025 5	0.000 9	0.000 5	
氟吡菌酰胺 Fluopyram	0.01	0.073 8	0.002 6	0.004 1	
啉虫脒 Acetamiprid	0.07	0.088 7	0.003 1	0.000 7	
啉酰菌胺 Boscalid	0.04	0.046 7	0.001 6	0.000 6	
苯菌灵 Benomyl	0.1	0.200 4	0.007 0	0.001 1	
烯酰吗啉 Dimethomorph	0.2	0.082 5	0.002 9	0.000 2	
霜霉威 Propamocarb	0.4	0.099 0	0.003 5	0.000 1	
腐霉利 Procymidone	0.1	0.073 9	0.002 6	0.000 4	

表6 番茄中铅、镉污染检测结果与食品安全指数
Table 6 Detection results of lead and cadmium pollution and food safety indexes in tomato

蔬菜 Vegetable	重金属 Heavy metals	限量 Limit/(mg·kg ⁻¹)	检出样品数 Number of samples detected/个	检出率 Detectable rate/%	超标率 Over-standard rate/%	检出值范围 Detection range/(mg·kg ⁻¹)	检出平均值 Average value/(mg·kg ⁻¹)	IFS	IFS
番茄 Tomato	铅	0.1	32	53.3	0.0	0.004 0~0.009 5	0.005 4	0~0.001 5	0.000 8
	镉	0.05	60	100.0	0.0	0.000 2~0.009 7	0.003 5	0~0.005 4	0.002 0

山西省番茄样品中重金属铅和镉均有检出,但其平均值均低于国家食品污染物限量标准。其中,镉检出率较高,达100.0%,这与范静波^[31]和罗红霞等^[29]报道的长治市番茄和北京市番茄中镉检出率较高的结果类似。番茄中镉污染较重,其原因可能是番茄中的镉来源于土壤,而土壤中的镉主要来源于矿业的无序开采、污水灌溉以及塑料薄膜的老化分解等^[30]。分析研究蔬菜中重金属污染是一项复杂的工程,需要考虑重金属污染来源、安全阈值、富集规律等多方面的因素。因此,对番茄重金属污染的研究有待深入。

食品安全指数是食品安全风险评估的一种方法。本试验中,从番茄中农药残留和重金属的安全指数评价结果来看,19种农药和2种重金属的IFS和IFS均<1,表明番茄中农药残留和重金属总体水平处于

安全状态。这与张文等^[31]报道的甘肃省春季蔬菜、水果中农药残留污染水平和朱凤等^[32]报道的南山区市售蔬菜铅、镉污染状况的结果类似。IFS指数是一种微观风险评价指数,适用于单一污染物对食品安全风险的评价,不适用于国家或地区宏观食品安全状况的测度^[33]。其计算过程中的E、F、P和m_b等均不是精确值,由于不同年龄段的人平均体质量、不同人每日摄取的蔬菜量差异很大,而且在计算时假定了居民的平均日摄入量不发生巨大变化和各种农药与重金属对人体的伤害不存在相互促进作用^[12]。所以,食品安全指数只能在总体上评估番茄中农药残留和重金属对人体安全状态的影响,不能精确地适用于具体的个人。因此,在特定的小范围研究中,应结合当地农药的实际使用情况开展检测,针对不同年龄段的体重和摄入量来进行评估,以提供

更准确有效的信息^[34]。

综上所述,山西省番茄农药残留和重金属风险均在可接受范围内,但局部地区存在使用禁限用农药、未登记农药和农药多残留污染的风险。因此,应加强农药管理,强化对禁限用农药销售和使用的监管力度和查处力度,加强农产品质量安全科普教育培训,同时减少农田的污水灌溉,严格监控工厂“三废”的排放,及时清理残留在土壤中的薄膜,科学合理施用肥料及农药,从而保护我们赖以生存的生态环境和保证农产品质量安全稳定受控。

4 结论

(1)山西省番茄样品农药检出率为73.3%,检出农药19种(杀菌剂为主,杀虫剂次之),杀菌剂以腐霉利为主,杀虫剂以啉虫脒为主;多残留检出率为15.0%;番茄中农药残留种类和数量存在地区差异;19种农药在高、中、低风险水平的比例分别为5.3%、15.8%和78.9%,其中氧乐果是风险较高的农药品种;19种农药的 IFS 均 <1 ,摄入风险在可接受范围。

(2)山西省番茄样品重金属铅和镉的检出率分别为53.3%和100.0%,二者均未超标。从安全指数评价结果来看,铅和镉的 IFS 均 <1 ,表明铅和镉残留量的总体水平处于安全状态。

参考文献:

- [1] 何洁,刘文锋,胡承成,等.黔东南州黄瓜农药残留膳食摄入风险评估[J]. 浙江农业科学, 2018, 59(7): 1246-1250. HE J, LIU W F, HU C C, et al. Dietary intake risk assessment of pesticide residues in cucumber in Qiandongnan Prefecture[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2018, 59(7): 1246-1250.
- [2] 吴桐,杨晓辉,刘艳,等.临沂城郊零散菜地土壤与蔬菜重金属含量及其健康风险评估[J]. 环境保护与循环经济, 2020, 40(9): 45-48, 59. WU T, YANG X H, LIU Y, et al. Heavy metal content and health risk assessment of soil and vegetables in scattered vegetable fields in Linyi suburb[J]. *Environmental Protection and Circular Economy*, 2020, 40(9): 45-48, 59.
- [3] 范静波. 番茄农药残留和重金属污染物风险评估[J]. 中国园艺文摘, 2018, 34(6): 17-23. FAN J B. Risk assessment of pesticide residues and heavy metal contaminants in tomatoes[J]. *Chinese Horticulture Abstracts*, 2018, 34(6): 17-23.
- [4] 柴勇,杨俊英,李燕,等.基于食品安全指数法评估重庆市蔬菜中农药残留的风险[J]. 西南农业学报, 2010, 23(1): 98-102. CHAI Y, YANG J Y, LI Y, et al. Risk estimate of vegetables based on food safety indexes methods in Chongqing[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2010, 23(1): 98-102.
- [5] AHMDE M A I, HASHEM D A, AHMDE S A, et al. Monitoring of pesticide residues in cucumber samples marketed in Egypt[J]. *Journal of Plant Protection and Pathology*, 2019, 10(4): 225-228.
- [6] MEBDOUA S, LAZZLI M, OUNANE S M, et al. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Algeria[J]. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 2017, 10(2): 91-98.
- [7] 葛蔚,程琪琪,柴超,等.青岛市城郊蔬菜中多环芳烃污染特征和健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2017, 37(12): 4772-4778. GE W, CHENG Q Q, CHAI C, et al. Characteristics of pollution and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables from Qingdao suburb[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(12): 4772-4778.
- [8] 张浩,王辉,汤红妍,等.铅锌尾矿库土壤和蔬菜重金属污染特征及健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2020, 40(3): 1085-1094. ZHANG H, WANG H, TANG H Y, et al. Heavy metal pollution characteristics and health risk evaluation of soil and vegetables in various functional areas of lead-zinc tailings pond[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(3): 1085-1094.
- [9] 常通,魏滨,王韬,等.淄博市蔬菜重金属污染状况及暴露风险评估[J]. 职业与健康, 2020, 36(22): 3056-3060. CHANG T, WEI B, WANG T, et al. Heavy metal pollution status and exposure risk assessment of vegetables in Zibo City[J]. *Occupation and Health*, 2020, 36(22): 3056-3060.
- [10] 王小军,齐仙惠,巫东堂,等.山西省蔬菜产业发展现状及建议[J]. 山西农业科学, 2020, 48(7): 1143-1145, 1163. WANG X J, QI X H, WU D T, et al. Present situation and suggestion of vegetables industry development in Shanxi Province[J]. *Journal of Shanxi Agricultural Sciences*, 2020, 48(7): 1143-1145, 1163.
- [11] 中华人民共和国农业农村部农药检定所. 中国农药信息网[DB/OL].[2020-12-20]. <http://www.chinapesticide.org.cn/>. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. China pesticide information network[DB/OL].[2020-12-20]. <http://www.chinapesticide.org.cn/>.
- [12] 刘剑,方晓燕,刘菊才,等.利用IFS法和风险系数评估成都市草莓中农药残留的风险[J]. 陕西农业科学, 2016, 62(12): 59-63. LIU J, FANG X Y, LIU J C, et al. Using IFS method and risk coefficient to assess the risk of pesticide residues in strawberries in Chengdu[J]. *Shaanxi Journal of Agricultural Sciences*, 2016, 62(12): 59-63.
- [13] 段夏菲,曾雅,李映霞,等.食品安全指数法评估广州市海珠区果品中有机磷类农药残留的风险[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(1): 87-90. DUAN X F, ZENG Y, LI Y X, et al. Risk assessment of organophosphorus pesticide residues in fruits in Haizhu District of Guangzhou based on food safety indexes[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2020, 30(1): 87-90.
- [14] 高琴,钟攀,刘纳,等.基于IFS法评估柑橘中农药残留的风险[J]. 四川农业科技, 2019, 4: 32-34. GAO Q, ZHONG P, LIU N, et al. Evaluate the risk of pesticide residues in citrus based on the IFS method[J]. *Sichuan Agricultural Science and Technology*, 2019, 4: 32-34.
- [15] 董四平,徐辉.食品安全指数法评估荆州市莲藕铅、镉污染水平[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(15): 1893-1895. DONG S P,

- XU H. Evaluation of lead and cadmium contamination in lotus roots sold in Jingzhou City by food safety index method[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2019, 29(15):1893-1895.
- [16] 齐艳丽, 李晋栋, 高婧, 等. 戊唑醇及吡唑醚菌酯在玉米上的残留行为及风险评估[J]. *农药学报*, 2020, 22(1):115-121. QI Y L, LI J D, GAO J, et al. Residue behavior and dietary risk assessment of tebuconazole and pyraclostrobin in corn[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2020, 22(1):115-121.
- [17] World Health Organization. Template for the evaluation of chronic exposure (IEDI) [EB/OL]. (2019-03-21) [2020-12-20]. https://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemical-risks/gem-s-food/en/.
- [18] 曾小峰, 吴德仁, 陈坚磊. 食品安全指数法评估北海市海产品重金属污染水平[J]. *现代预防医学*, 2014, 41(4):621-623. ZENG X F, WU D R, CHEN J L. Assessing levels of heavy metal contamination in seafood from Beihai by food safety index[J]. *Modern Preventive Medicine*, 2014, 41(4):621-623.
- [19] FANG L P, ZHANG S Q, CHEN Z L, et al. Risk assessment of pesticide residues in dietary intake of celery in China[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2015, 73(2):578-586.
- [20] 兰丰, 王志新, 鹿泽启, 等. 山东主产区苹果和梨中农药残留风险因子排序[J]. *植物保护*, 2017, 43(3):181-186. LAN F, WANG Z X, LU Z Q, et al. Risk ranking of pesticide residues in apples and pears in Shandong Province[J]. *Plant Protection*, 2017, 43(3):181-186.
- [21] MACBEAN C. 胡笑彤, 罗亚敏, 陈净, 等译. 农药手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015:122-597. MACBEAN C. HU X X, LUO Y M, CHEN J, et al, translated. Pesticide manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015:122-597.
- [22] 常继乐, 王宇. 中国居民营养与健康状况监测综合报告 2010—2013年[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2016:61. CHANG J L, WANG Y. Comprehensive report of nutrition and health status for China residents of 2010—2013[M]. Beijing: Peking University Medical Press, 2016:61.
- [23] 王宝山, 阎增平, 孔徐发. 新疆蔬菜优势[J]. *山西农业科学*, 1986(11):25-26. WANG B S, YAN Z P, KONG X F. Advantages of vegetables in Xinjiang County[J]. *Journal of Shanxi Agricultural Sciences*, 1986(11):25-26.
- [24] 郝丽萍, 李春花, 杨文, 等. 山西省阳高县甘蓝田病虫害综合危害损失测算系统应用研究[J]. *山西农业科学*, 2019, 47(2):265-267, 288. HAO L P, LI C H, YANG W, et al. Study on the application of comprehensive damage and loss evaluation system of diseases insects and weeds in cabbage field of Yanggao County, Shanxi Province[J]. *Journal of Shanxi Agricultural Sciences*, 2019, 47(2):265-267, 288.
- [25] 郭益鸿, 杨杰, 屈会玲, 等. 浅谈运城市蔬菜产业发展成果[J]. *农业技术与装备*, 2020(9):43-44, 48. GUO Y H, YANG J, QU H L, et al. Development achievements of vegetable industry in Yuncheng City[J]. *Agricultural Technology & Equipment*, 2020(9):43-44, 48.
- [26] 屈会玲, 尹林红, 杨杰. 运城市设施蔬菜发展现状及对策[J]. *农业技术与装备*, 2014(13):25-26, 28. QU H L, YIN L H, YANG J. Present situation and countermeasure of facility vegetable development in Yuncheng City[J]. *Agricultural Technology & Equipment*, 2014(13):25-26, 28.
- [27] 林忠敏, 赵子俊, 赵晓军. 山西蔬菜病害的发生与防治[J]. *山西农业科学*, 2001, 29(3):67-69. LIN Z M, ZHAO Z J, ZHAO X J. Occurrence and control of vegetable diseases in Shanxi Province[J]. *Journal of Shanxi Agricultural Sciences*, 2001, 29(3):67-69.
- [28] 张丹. 辽宁省设施蔬菜病虫害发生特点及绿色防控技术[J]. *现代农业科技*, 2017(7):124-125. ZHANG D. Occurrence characteristics and green prevention and control technologies of facility vegetable diseases and insect pests in Liaoning Province[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2017(7):124-125.
- [29] 罗红霞, 李志敏, 王晓闻, 等. 北京市茄果类蔬菜重金属含量与安全性分析[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(6):112-115. LUO H X, LI Z M, WANG X W, et al. Security analysis of heavy metals residues in solanaceous vegetables in Beijing[J]. *Food Research and Development*, 2017, 38(6):112-115.
- [30] 吴雪, 方波, 悦晓孟, 等. 蔬菜重金属Cd污染现状及生理阻隔剂研究进展[J]. *南京农业大学学报*, 2020, 43(6):988-997. WU X, FANG B, YUE X M, et al. The research progress of vegetable Cd contamination and physiological blocking agents of Cd[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2020, 43(6):988-997.
- [31] 张文, 闫君, 陈婷, 等. 食品安全指数法评估甘肃省春季蔬菜、水果农药残留的风险[J]. *甘肃科技*, 2016, 32(21):144-148. ZHANG W, YAN J, CHEN T, et al. Food safety index method to assess the risk of pesticide residues in vegetables and fruits in spring of Gansu Province[J]. *Gansu Science and Technology*, 2016, 32(21):144-148.
- [32] 朱凤, 李维克. 食品安全指数法评价南山区市售蔬菜铅、镉污染状况[J]. *中国卫生检验杂志*, 2015, 25(2):274-276. ZHU F, LI W K. The evaluation of lead and cadmium contamination in vegetable sold in Nanshan District by food safety indexes method[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2015, 25(2):274-276.
- [33] 李太平, 刘静. 中国食品安全指数的初步测度[J]. *食品科学*, 2018, 39(19):247-251. LI T P, LIU J. A preliminary measure of China's food safety index[J]. *Food Science*, 2018, 39(19):247-251.
- [34] 兰珊珊, 林涛, 林昕, 等. 食品安全指数法评估西南地区食用菌中农药残留风险[J]. *江苏农业学报*, 2014, 30(1):199-204. LAN S S, LIN T, LIN X, et al. Risk assessment of pesticide residues in edible mushrooms in Southwest China based on food safety indexes[J]. *Jiangsu Journal of Agricultural Sciences*, 2014, 30(1):199-204.