

张微微, 古丽斯坦·阿不都拉, 贾秦岚, 等. 新疆不同品种红枣农药残留风险评估与排序 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(9): 262–270.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070245

ZHANG Weiwei, GULISTAN Abdullah, JIA Qinlan, et al. Risk Assessment and Ranking of Pesticide Residues in Different Varieties of Xinjiang Red Jujube[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(9): 262–270. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070245

· 食品安全 ·

新疆不同品种红枣农药残留风险评估与排序

张微微^{1,2}, 古丽斯坦·阿不都拉², 贾秦岚³, 王 贤², 杨世英², 范盈盈², 何伟忠²,
刘峰娟², 侯旭杰^{1,*}, 王 成^{2,4,*}

(1.塔里木大学食品科学与工程学院, 新疆阿拉尔 843300;

2.新疆农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 农业农村部农产品质量安全风险评估

实验室(乌鲁木齐), 新疆农产品质量安全实验室, 新疆乌鲁木齐 830091;

3.新疆大学生命科学与技术学院, 新疆乌鲁木齐 830000;

4.新疆农业科学院科研管理处, 新疆乌鲁木齐 830091)

摘要: 为了评估新疆不同品种红枣中农药残留的危害, 探明不同品种红枣(冬枣、灰枣和骏枣)中农药残留的高风险危害因子及其风险等级。利用液相色谱-质谱法和气相色谱-质谱法测定红枣中的 93 种农药, 比较不同品种红枣的农药残留差异, 并进行风险评估, 对红枣中的农药残留风险和样品风险进行排序。85 份红枣共检出农药 16 种, 不同品种的红枣农药残留检出率和检出种类不同, 冬枣的农药残留检出率 93.33%、检出农药种类 15 种, 明显高于灰枣和骏枣农药残留检出率和农药种类。红枣检出农药的慢性膳食摄入风险和急性膳食摄入风险远小于 100%, 风险在可接受范围。冬枣中高风险农药是甲氨基阿维菌素苯甲酸盐和中风险农药吡蚜灵、联苯菊酯、辛硫磷、啉虫脒、甲氧菊酯。灰枣和骏枣中风险农药为: 辛硫磷、丙溴磷和啉虫脒。冬枣样品中存在高风险和中等风险的样品, 灰枣和骏枣样品为中风险和低风险样品。新疆红枣的质量安全状况整体良好, 但冬枣农药残留风险整体偏高, 应引起重视。

关键词: 新疆红枣, 不同品种, 农药残留, 风险评估, 风险排序

中图分类号: TS201.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)09-0262-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070245



本文网刊:

Risk Assessment and Ranking of Pesticide Residues in Different Varieties of Xinjiang Red Jujube

ZHANG Weiwei^{1,2}, GULISTAN Abdullah², JIA Qinlan³, WANG Xian², YANG Shiyong², FAN Yingying²,
HE Weizhong², LIU Fengjuan², HOU Xujie^{1,*}, WANG Cheng^{2,4,*}

(1.School of Food Science and Engineering, Tarim University, Alaer 843300, China;

2.Institute of Agricultural Quality Standard and Testing Technology, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-Products (Urumqi), Ministry of Agriculture and Rural Affairs,

Key Laboratory of Agro-Products Quality and Safety of Xinjiang, Urumqi 830091, China;

3.College of Life Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830000, China;

4.Management of Scientific Research, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830091, China)

Abstract: In order to evaluate the harm of pesticide residues and explore the high-risk hazard factors and risk levels in

收稿日期: 2022-07-20

基金项目: 新疆维吾尔自治区重大科技专项计划项目(2021A02002-4, 2022A02006-1)——果品质量全程安全管理技术及物流体系标准化提升与示范, 新疆特色瓜果及农畜产品主要污染物残留消解变化规律与预警技术研究; 自治区农业科技推广与服务项目(NTFW-2022-14); 自治区红枣产业技术体系岗位子任务-红枣果实质量安全风险因子的排查识别与应用。

作者简介: 张微微(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: 3477844078@qq.com。

* **通信作者:** 侯旭杰(1968-), 男, 硕士, 教授, 研究方向: 农产品深加工技术, E-mail: 501157873@qq.com。

王成(1971-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: wangchengxj321@sina.com。

different varieties of Xinjiang red jujube (winter jujube, Hui jujube and Jun jujube), 93 pesticides were determined by liquid chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry. The differences of pesticide residues in different varieties of jujube were compared, and the risk of pesticide residues in jujube samples were evaluated and ranked. A total of 16 kinds of pesticides were detected in 85 red jujube samples. The detection rates and types of pesticide residues in different varieties of red jujube were different. The detection rates of pesticide residues in winter jujube were 93.33% and 15 kinds of pesticides were detected, which were significantly higher than those in Hui jujube and Jun jujube. The risk of chronic dietary intake and acute dietary intake of pesticides detected in jujube were far less than 100%, which was in an acceptable range. The high and medium risk pesticides in winter jujube were methamamectin benzoate, mite, biphenanthrin, thiophosphate, acetamidine and permethrin. The medium risk pesticides in Hui jujube and Jun jujube were: phosphorus, propylene bromphosphorus and acetamidine. There were high risk and medium risk samples in the winter jujube samples, but the Hui jujube and Jun jujube samples were both medium risk and low risk samples. The quality and safety of jujube in Xinjiang is generally good, but the risk of pesticide residue in winter jujube is generally high, which should be paid attention to.

Key words: Xinjiang red jujube; different varieties; pesticide residues; risk assessment; risk ranking

我国是世界上最重要的红枣生产国, 占世界红枣产量的 90% 以上。新疆是我国枣树的主要种植区, 枣树因其具有抗旱性强、经济效益高、防风固沙能力强而成为新疆最重要的经济作物^[1-2]。从种植面积来看, 2019 年新疆红枣种植面积达 44.5 万公顷, 占全疆的 28.2%。从产量看, 2019 年新疆红枣产量达 372.8 万吨, 占全国红枣总产量的 50%。近年来, 新疆枣树种植面积和红枣产量快速增长, 为农民增收做出了积极贡献^[3]。

国外许多国家如欧盟^[4]、日本^[5]、新西兰^[6]、美国^[7]、韩国等均对农药的使用做了明确的规定, 而我国虽也有相关规定, 但是在果树种植过程中仍存在过量使用农药的情况。何伟忠等^[8]研究发现红枣样品中残留 11 种农药, 残留农药的慢性膳食摄入风险(%ADI)值远小于 100%, 但哒螨灵、毒死蜱、苯醚甲环唑、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、甲氰菊酯 6 种残留农药风险值相对较高, 均大于 12.05。王忠等^[9]研究了阿拉尔市红枣农药残留检测工作, 结果发现 2019 年农药使用以有机氯和拟除虫菊酯为主。牛立航等^[10]研究了气相色谱法检测红枣中联苯菊酯的残留, 结果表明样品中的联苯菊酯含量在正常范围。谢宣宣等^[11]发现了在新疆沙雅县红枣中残留值最高分别是六六六、毒死蜱、氯氟氰菊酯、氟胺氰菊酯、甲霜灵、苯醚甲环唑和腐霉利等 7 种农药。毛江胜等^[12]研究了冬枣在不同流通环节中不同贮藏时间、贮藏温度及采收期对农药残留的影响。王蕾等^[13]研究了冬枣栽培过程中 8 种农药在不同施药条件下农药残留的规律, 结果显示, 不同农药的残留量和消解速度有很大差异。韩帅兵等^[14]开展了在冬枣中咪鲜胺的残留量及消解动态的研究。

由此可见许多学者对单一品种红枣中的农药残留进行了大量的检测和分析, 但对于不同品种红枣中的农药残留未见报道; 研究发现冬枣和灰枣、骏枣成熟期不同, 在生长过程中使用的农药也不相同, 并且农药在不同品种红枣中的降解速度也不同^[15]。而且近年来随着红枣种植面积和产量的不断增加, 农户使

用农药具有阶段性和不确定性, 鲜食红枣的农药残留风险鲜少报道。因此, 本文对新疆 6 个市县采集的 85 份红枣样品进行了农药残留检测, 分析了不同品种红枣中的农药残留的种类和含量, 评估了其安全水平和危害等级, 为新疆乃至我国农产品质量安全有效监管工作提供科学数据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

从新疆红枣主产区采集 85 份样品 其中鲜食红枣(冬枣)30 份, 用于制干红枣(灰枣和骏枣)55 份。采集地区包括乌鲁木齐市市场、哈密市伊州区、图木舒克市、若羌县、阿瓦提县、岳普湖县、麦盖提县等 7 个市县。每个果园选择树势基本一致的 10~15 株作为取样树, 按东南西北 4 个方位采集树冠上的果实, 组成一个样品, 匀浆后贮存于-18 ℃ 低温冰箱备用。乙腈、甲醇 色谱纯, 美国 Fisher Scientific 公司; 氯化钠、正己烷、丙酮 分析纯, 北京市化工厂; 苯醚甲环唑、哒螨灵、毒死蜱等 93 种单一农药标准品浓度均为 1000 mg/L, 规格为 1 mL 国家标准物质中心。

7890B 型气相色谱仪 美国安捷伦公司; XEVO-TQ 型超高效液相色谱串联质谱仪 美国沃特世公司。

1.2 实验方法

1.2.1 参与检测农药种类 共检测农药 93 种, 具体如表 1 所示。

1.2.2 农药残留检测方法

1.2.2.1 样品的提取与净化 称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈(色谱纯)和一颗均质子, 涡旋 1 min, 摇床振荡 30 min, 取出后向离心管中加入 2 g 氯化钠和 2 g 无水硫酸镁, 再涡旋 1 min, 10000×g 常温离心 3 min 取上清液 10 mL 加入到 PSA 管中, 充分振荡 1 min, 10000×g 常温离心 1 min 取上清液用一次性针管过 0.22 μm 滤膜加入到进样小瓶中后放入-20 ℃ 冰箱保存待测。

1.2.2.2 液相色谱-质谱-质谱法检测农残 检测依

表1 红枣样品中待测农药信息

Table 1 Pesticide information tested in red jujube samples

检测方法	农药名称	数量(种)
液相色谱-质谱法	噻虫嗪, 灭多威, 除虫脲, 虫螨腈, 甲萘威, 啶虫脒, 辛硫磷, 涕灭威, 氯菊酯, 甲氧菊酯, 灭幼脲, 3-羟基克百威, 亚胺硫磷, 醚菊酯, 涕灭威砒, 氰戊菊酯, 氟甲脒, 敌百虫, 涕灭威亚砒, 氟氰戊菊酯, 氟胺氰菊酯, 噻嗪酮, 丁草胺, 溴氧菊酯, 乙酰甲胺磷, 甲胺磷, 吡虫啉, 阿维菌素, 氟虫腈, 虫酰肼, 氯虫苯甲酰胺, 氟虫腈硫醚, 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐, 吡啶醚菌酯, 异菌脲, 腈苯唑, 氯苯嘧啶醇, 烯酰吗啉, 甲基硫菌磷, 苯醚甲环唑, 霜霉威, 多菌灵, 咪鲜胺, 氯吡脒, 克百威, 毒死蜱, 甲拌磷亚砒, 丙溴磷, 甲拌磷砒, 甲基异柳磷	50
气相色谱-质谱法	乐果, 三氯杀螨醇, 异丙甲草胺, 氯氟氰菊酯, 六六六- δ , 水胺硫磷, 哒螨灵, 马拉硫磷, 氧乐果, 甲拌磷, 伏杀硫磷, 六六六- γ , 甲基对硫磷, 3,5-二氯苯胺, 氟氯氰菊酯, 六六六- α , 杀螟硫磷, 六六六- β , 氯菊酯, 灭蝇胺, 苯醚甲环唑, 乙烯菌核利, 丙环唑, 五氯硝基苯, 2,4,6-三氯苯酚, 百菌清, 醚菌酯, 甲霜灵, 戊唑醇, 腈菌唑, 二甲戊乐灵, 多效唑, 联苯菊酯, 抗蚜威, 对硫磷, 氟虫脒, 敌敌畏, 异丙威, 二嗪磷, 三唑磷, 三唑酮, 三唑醇, 腐霉利	43
合计		93

注: 依据GB 23200.121-2021和GB 23200.113-2018的规定, 93种农药的定量限范围为0.002-0.01 mg/kg。

据: GB 23200.121-2021^[16]; 型号: XEVO-TQ; 离子化模式: ESI(+); 扫描模式: MRM; 柱温: 40 °C; 离子源温度: 350 °C; 色谱柱: C₁₈; 流动相: A: 甲醇, B: 1 mol/L 酸铵水溶液; 流量: 0.20 mL/min; 气体流量: N₂: 1.0 L/hr; Ar: 0 mL/min; 毛细管电压: 3.00 kV; 脱溶剂温度: 650 °C; 锥孔气流量: 0 L/hr; 六级杆透镜电压: 0 V。定量分析: 根据 GB 23200.121-2021 采用外标法进行定量分析; 定性分析: 根据保留时间进行匹配, 被测试样中目标农药色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较。

1.2.2.3 气相色谱-质谱-质谱法检测农残 检测依据: GB 23200.113-2018^[17]; 色谱柱: HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气: He(高纯度), 载气流量: 1.0 mL/min, 进样口温度: 250 °C, 扫描模式: SRM, 离子源: EI, 离子源温度: 300 °C, 传输线温度: 280 °C; 升温程序: 80 °C 保持 1 min, 以 20 °C/min, 升温至 280 °C, 保持 9 min。定量分析: 根据 GB 23200.113-2018 采用内标法进行定量分析; 定性分析: 根据保留时间进行匹配, 被测试样中目标农药色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较。

1.2.3 风险评估和排序方法

1.2.3.1 慢性膳食摄入风险评估 用公式(1)^[18]计算各农药的慢性膳食摄入风险(%ADI)。 $\%ADI$ 越小风险越低, 当 $\%ADI \leq 100\%$ 时, 表示风险可以接受; 反之, 当 $\%ADI > 100\%$ 时, 表示有不可接受的风险。

$$\%ADI = \frac{STMR \times \text{居民日均红枣消费量}}{bw} / ADI \times 100 \quad \text{式(1)}$$

式中, STMR 为取样品检出农药平均残留值^[19],

mg/kg; 居民日均红枣消费量为 0.017 kg^[20]; ADI 为每日允许摄入量, mg/kg; bw 为体重, kg, 按 60 kg 计。

1.2.3.2 急性膳食摄入风险评估 急性膳食摄入风险(%ARfD)越小风险越低, 当 $\%ARfD \leq 100\%$ 时, 表示风险可以接受; 反之, $\%ARfD > 100\%$ 时, 表示有不可接受的风险。

$$ESTI = \frac{U \times HR \times v + (LP - U) \times HR}{bw} \quad \text{式(2)}$$

$$\%ARfD = \frac{ESTI}{ADfD} \times 100 \quad \text{式(3)}$$

式中, ESTI 为估计短期摄入量^[19], kg; U 为红枣单果重量为 0.024 kg; HR 为最高残留量, 取 99.9 百分位点值, mg/kg; v 为红枣个体之间变异因子为 3; LP 为根据世界卫生组织数据^[21], 中国居民红枣消费的大份餐(LP)为 0.2862 kg; ARfD 为急性参考剂量, mg/kg。

1.2.3.3 风险排序方法 借鉴英国兽药残留委员会兽药残留风险排序矩阵, 综合考虑各种农药残留风险因子的毒性、毒效、暴露值和残留值, 结合实际调研结果和风险监测结果, 对红枣中的农药残留和样品进行风险排序^[18]。

首先按照该风险排序系统推荐的风险指标得分赋值标准(表2)对检出率较高和超标的各项农药残留参数进行数赋分数, 然后利用公式(4)计算出各农药残留风险得分, 并进行风险排序。利用公式(5)计算风险指数。

$$S = (A + B) \times (C + D + E + F) \quad \text{式(4)}$$

式中: S 为各农药残留风险得分; A 为毒性得分;

表2 农药风险排序赋分标准

Table 2 Pesticide risk ranking and assigning criteria

指标	指标值	得分	指标值	得分	指标值	得分	指标值	得分
毒性得分	低毒	2	中毒	3	高毒	4	剧毒	5
毒效得分(mg·kg ⁻¹)	>1×10 ⁻²	0	1×10 ⁻⁴ ~1×10 ⁻²	1	1×10 ⁻⁶ ~1×10 ⁻⁴	2	<1×10 ⁻⁶	3
膳食比例得分	<2.5	0	2.5~20	1	20~50	2	50~100	3
农药使用频率得分	<2.5	0	2.5~20	1	20~50	2	50~100	3
高暴露人群得分	无	0	不太可能	1	有可能	2	无相关数据	3
残留水平得分	未检出	1	<限量值	2	≥限量值	3	≥10倍限值	4

B 为 ADI 值得分; C 为红枣膳食比例得分(1.6); D 为农药使用频率 f(1 次); E 为是否存在高暴露人群, 此公式中取值 3; F 为残留水平得分。

$$RI = \sum_{i=1}^n S - TS_0 \quad \text{式 (5)}$$

式中: RI 为风险指数; S 为各农药残留风险得分; TS_0 为 n 种农药均未检出的样品的残留风险得分。

1.3 数据处理

采用 Excel 2010、Origin 2019 进行数据作图处理。

2 结果与分析

2.1 红枣中农药残留分析

2.1.1 冬枣农药残留水平 对 30 份冬枣样品进行检测分析, 可以得到: a. 农残检出率 93.33%(表 3); b. 平均每个样品检出农药 3.83 种, 同一样品最多检出 11 种农药(图 1), 农药多残留是指同一样品中检出 3 种及以上的农药残留。农药多残留样品占比 63.33%; c. 无农药残留超标样品。

表 3 冬枣质量安全状况
Table 3 Quality and safety status of winter jujube

名称	样品(个)	检出(个)	检出(%)	超标(个)	超标(%)
数量	30	28	93.33	0	0

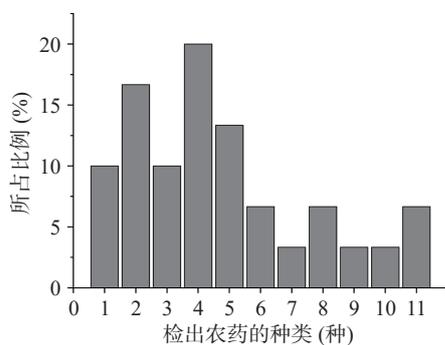


图 1 检出不同农药种数的冬枣样品所占比例

Fig.1 The proportion of winter jujube samples with different kinds of pesticides detected

共检出农药 15 种, 为多菌灵、噻虫嗪、多效唑、哒螨灵、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、氟苯虫酰胺、咪鲜胺、虫螨腈、烯酰吗啉、吡虫啉、联苯菊酯、辛硫磷、啶虫脒、醚菌酯、甲氰菊酯, 其中 11 种农药检出率在 10% 以上(图 2)。多菌灵、噻虫嗪、多效唑的检出率高达 66.67%, 这与何伟忠等^[8]的研究成果一致, 均是多菌灵检出率最高, 但是何伟忠等的结果显示多菌灵的残留所占比例为 10.48%, 其原因可能是红枣品种的不同。多菌灵的检出率不仅在红枣中很高, 在其它水果中也较为常见。张文等^[22]研究结果为在湖南省猕猴桃中多菌灵的检出率最高且检出率占 28.57%。黄敏兴等^[23]调查广东省 200 份龙眼样品中, 检出农药 20 种, 其中检出率最高的农药为多菌灵。为进一步研究残留农药对样品质量安全的危害, 本实验进行了慢性和急性膳食摄入风险的分析,

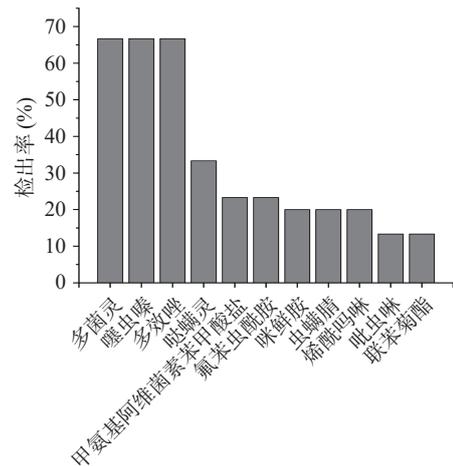


图 2 冬枣中检出率在 10% 以上的 11 种农药
Fig.2 Winter jujube detection rate in more than 10% of the 11 pesticides

评估残留农药的膳食风险。

2.1.2 灰枣和骏枣农药残留水平 对 55 份样品进行检测分析, 可以得到: a. 农残检出率 29.09%(表 4); b. 平均每个样品检出农药 0.37 种, 同一样品最多检出 2 种农药(图 3), 农药多残留样品占比 0%; c. 无农药残留超标样品。

表 4 灰枣和骏枣质量安全状况
Table 4 Quality and safety status of Hui jujube and Jun jujube

名称	样品(个)	检出(个)	检出(%)	超标(个)	超标(%)
数量	55	16	29.09	0	0

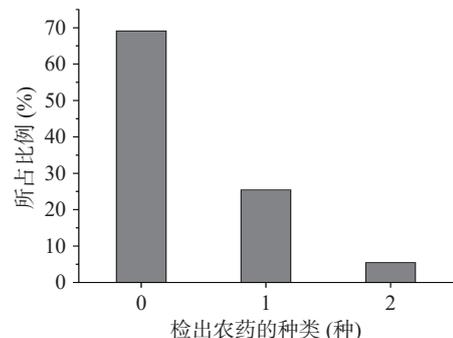


图 3 检出不同农药种数的灰枣和骏枣样品所占比例
Fig.3 The proportion of Hui jujube and Jun jujube samples with different kinds of pesticides detected

共检出农药 6 种, 其中 1 种农药检出率在 10% 以上, 为多菌灵。调研中发现红枣树超范围使用农药的现象比较普遍。因红枣中登记农药较少, 此次检出的农药有 50% 未在红枣树上进行登记, 为辛硫磷、多菌灵、丙溴磷。农药未登记现象在水果中普遍存在, 张静等^[24]研究宁夏地区苹果中农药残留现状, 结果显示氧乐果、克百威、啞霉胺未登记。杨德毅等^[25]研究发现啶虫脒、阿维菌素、高效氯氟菊酯、吡虫啉、丙环唑、矮壮素 6 种农药尚未在葡萄上登记。果农在果品生产环节超范围使用未登记农药现象较为普遍, 建议加快完善红枣中常用而未登记的农药进行

农药登记实验^[26]。

2.2 红枣农药残留安全性评估

利用农药毒理学数据残留数据和枣消费数据对检出的农药进行安全性评估^[27]。枣中 16 种农药的急性和慢性风险均较低,单个农药急性和慢性摄入风险分别在 0.0016%~2.5735% 和 0.0001%~0.1640%,远低于 100%,风险在可接受范围内;若将农药毒性视为协同效应,其急性和慢性总风险为 7.9047% 和 0.4037%。农药多残留累积风险也在可接受范围内(表 5)。王运儒等^[28]分析广西荔枝农药残留慢性膳食摄入风险可接受水平,除虫脲、氯氰菊酯、虫螨腈、克百威和苯醚甲环唑 5 种农药的 %ADI 在 0.15%~0.75%。杨桂玲等^[29]研究显示冬枣农药检出种类为多菌灵、咪鲜胺、抑霉唑、甲基硫菌灵,并且急性和慢性风险评估表明,其风险都在人体可接受范围内。庞荣丽等^[30]调查发现猕猴桃中各农药的慢性风险指数(%ADI)在 0.00001%~0.01604%,均远低于 100%;各农药的急性风险指数(%ARfD)在 0.01%~26.20%。赵慧宇等^[31]分析杨梅中慢性风险评估结果表明,咪鲜胺、多菌灵、2,4-D 和啶菌酯 4 种农药通过杨梅膳食摄入的风险商分别为 0.09%、0.09%、0.38% 和 0.59%。

基于前人的研究和本实验所得慢性风险评估均在人体可接受范围之内,但并未研究农药残留的累积是否在水果中对人体存在隐患,还需要进一步加强监管。

2.3 农药残留评估排序

2.3.1 冬枣农药残留评估排序 根据风险排序结果,冬枣中各农药风险得分排序(见表 6)依次为:甲氨基阿维菌素苯甲酸盐>啞螨灵>联苯菊酯>辛硫磷>啞虫脲

脲=甲氰菊酯>多菌灵=噻虫嗪=多效唑>氟苯虫酰胺>烯酰吗啉=咪鲜胺=虫螨腈>吡虫啉>醚菌酯。根据各农药的残留风险得分高低可知(图 4),冬枣中存在高风险因子,为甲氨基阿维菌素苯甲酸盐,占全部农药的 6.67%;中风险的关键危害因子包括甲氰菊酯、啞虫脲、联苯菊酯、辛硫磷、啞螨灵,占全部农药的 33.33%。张嘉坤等^[32]的评估结果表明:河北产区桃残留农药中,甲维盐为高风险农药,风险得分 20.8。王运儒等^[28]对广西主产区荔枝残留农药风险评估,结果显示:甲维盐为高风险农药(风险得分为 24.40)。何洁等^[33]分析结果显示:贵州黔东南州番茄残留农药中,啞螨灵和三唑磷为高风险农药,风险得分分别

表 6 新疆冬枣农药残留得分及风险排序

Table 6 Score and risk ranking of pesticide residues in Xinjiang winter jujube

序号	农药名称	风险得分	排序
1	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	20.8	1
2	啞螨灵	16	2
3	联苯菊酯	15.4	3
4	辛硫磷	15.2	4
5	啞虫脲	15.1	5
6	甲氰菊酯	15.1	5
7	多菌灵	11.34	7
8	噻虫嗪	11.34	7
9	多效唑	11.34	7
10	氟苯虫酰胺	10.47	10
11	烯酰吗啉	10.40	11
12	咪鲜胺	10.40	11
13	虫螨腈	10.40	11
14	吡虫啉	10.27	14
15	醚菌酯	10.07	15

表 5 新疆红枣农药残留安全性评估

Table 5 Safety assessment of pesticide residues in Xinjiang red jujube

序号	农药名称	毒性	残留平均值(mg/kg)	最大残留值(mg/kg)	ADI(mg/kg)	%ADI(%)	ARfD(mg/kg)	%ARfD(%)
1	烯酰吗啉	低	0.0029	0.0760	0.20	0.0017	0.60	0.0705
2	辛硫磷	低	0.0003	0.0098	0.004	0.0087	-	-
3	咪鲜胺	低	0.0109	0.4620	0.01	0.1309	0.10	2.5735
4	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	中	0.0007	0.0416	0.0005	0.1640	-	-
5	吡虫啉	低	0.0053	0.1294	0.06	0.0106	0.40	0.1802
6	啞虫脲	中	0.0003	0.0191	0.07	0.0005	0.10	0.1067
7	多菌灵	低	0.0082	0.3361	0.03	0.0329	0.10	1.8721
8	醚菌酯	低	0.0003	0.0292	0.40	0.0001	-	-
9	噻虫嗪	低	0.0041	0.0618	0.08	0.0061	1	0.0344
10	啞螨灵	中	0.0006	0.0261	0.01	0.0073	-	-
11	多效唑	低	0.0025	0.1319	0.10	0.0030	-	-
12	氟苯虫酰胺	低	0.0035	0.2111	0.02	0.0210	0.20	0.5879
13	联苯菊酯	中	0.0004	0.0094	0.01	0.0042	0.01	0.5211
14	虫螨腈	低	0.0027	0.0704	0.03	0.0108	0.03	1.3074
15	甲氰菊酯	中	0.0004	0.0350	0.03	0.0016	0.03	0.6491
16	丙溴磷	中	0.0001	0.0029	0.03	0.0002	1	0.0016
合计	-	-	-	-	-	0.4037	-	7.9047

注:“-”表示未检出。

为 24.4、24.2。郝玉敏^[34] 研究结果显示芹菜中甲拌磷、二甲戊灵、阿维菌素、对硫磷是超标农药。由此可见需要加强对阿维菌素和吡虫啉的监管。综合检出率及风险排序情况, 建议今后继续监测冬枣中的高风险和中风险的农药危害因子残留。

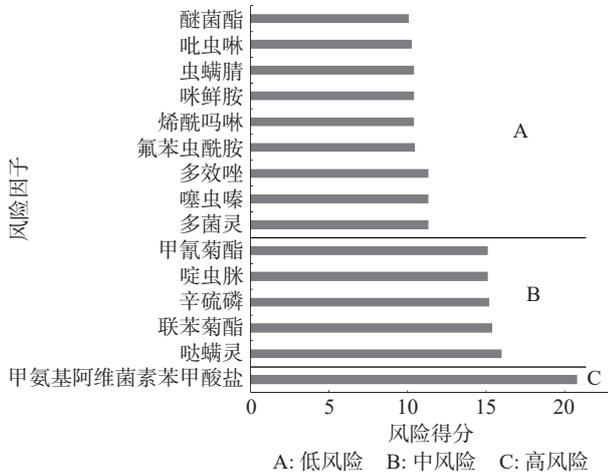


图 4 冬枣风险因子排序
Fig.4 Ranking of risk factors of winter jujube

2.3.2 灰枣和骏枣农药残留评估排序 根据风险排序结果, 灰枣和骏枣中各农药风险得分排序(见表 7)依次为: 辛硫磷>丙溴磷>啉虫脒>多菌灵>吡虫啉>噻虫嗪。根据各农药的残留风险得分高低可知(图 5), 灰枣和骏枣中不存在高风险因子, 中风险的关键危害因子包括辛硫磷、丙溴磷、啉虫脒, 占全部农药的 50.00%。马新耀等^[35] 在研究山西省番茄中得到啉虫脒的风险得分为 50 分, 属于中风险农药。罗振玲等^[36] 系统分析了 2015~2019 年台州市草莓农药残留情况, 残留农药中嘧霉胺、啉虫脒、多菌灵的检出率均在 29% 以上, 高于大部分残留农药。马晨等^[37] 调查海南省芒果中农药的多残留情况发现, 多菌灵和啉虫脒的检出率较高, 分别为 20.79%、16.85%; 张爱娟等^[38] 对丙溴磷在菜薹中残留的残留消解及膳食风险评估进行分析发现, 丙溴磷的残留中值(STMR)在 0.74~2.96 之间, 不会对我国一般人群健康产生影响。夏清华^[39] 对柑橘果实中有机磷类农药残留监测得出检出率由高到低依次为毒死蜱>水胺硫磷>丙溴磷>三唑磷>氧乐果>乙酰甲胺磷, 超标率由高到低依次为水胺硫磷>丙溴磷>氧乐果。由此可见, 啉虫脒和丙

表 7 新疆灰枣和骏枣农药残留得分及风险排序
Table 7 Score and risk ranking of pesticide residues in Xinjiang Hui jujube and Jun jujube

序号	农药名称	风险得分	排序
1	辛硫磷	15.22	1
2	丙溴磷	15.11	2
3	啉虫脒	15.05	3
4	多菌灵	10.36	4
5	吡虫啉	10.07	5
6	噻虫嗪	10.04	6

溴磷是极易被检出, 且检出率和风险评分均不低, 应加强对其的规范用量。综合检出率及风险排序情况, 建议今后继续监测灰枣和骏枣中的中风险的农药危害因子残留。

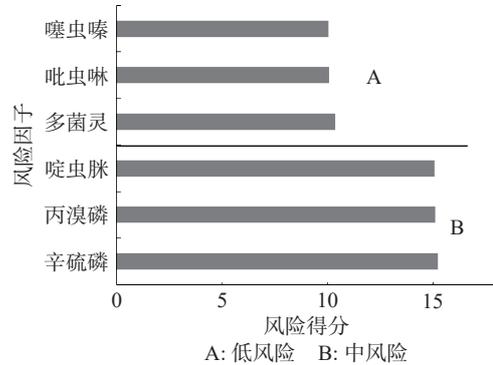


图 5 灰枣和骏枣风险因子排序
Fig.5 Ranking of risk factors of Hui jujube and Jun jujube

从灰枣和骏枣样品风险等级来看, 新疆灰枣和骏枣样品为中风险和低风险样品(表 8), 其中低风险样品有 52 个, 占全部样品的 94.55%, 中风险样品有 3 个, 占全部样品数的 5.45%。

表 8 灰枣和骏枣农药残留风险等级及指数划分
Table 8 Risk grades and index classification of pesticide residues in Hui jujube and Jun jujube

	风险等级	风险指数划分	占比
风险指数(RI)	极低风险	RI<5	0%
	低风险	5>RI≥5	94.55%
	中等风险	20>RI≥15	5.45%
	高风险	RI≥20	0%

3 讨论与结论

新疆红枣样品的质量安全状况整体良好, 检出的 16 种农药中不存在禁用农药, 抽检的样品以极低风险样品为主, 红枣农药残留的膳食风险在可接受水平。比较红枣不同品种的样品, 发现冬枣较灰枣和骏枣的风险整体偏高, 应引起重视。关于冬枣农药残留风险整体偏高的情况, 需要完善标准化红枣产业体系, 建立产品跟踪体系, 确保“从果园到餐桌”安全, 确保红枣产业在整个生产链中有标可依, 按标生产^[40]。加强优质、高产、绿色、安全、环保红枣生产, 从基地建设到栽培管理全过程实施质量安全控制, 完善红枣生长过程中使用农药的登记情况, 做到可从源头到结尾的追溯。

通过风险评估和排序, 明确了鲜食红枣(冬枣)中存在高风险危害因子为甲氨基阿维菌素苯甲酸盐, 该农药是一种高毒性的杀螨剂, 30 个样品中有 3 个样品检出农药残留, 因此需要有针对性的指导农户使用低毒性的杀螨剂进行替代或者使用生物防治等; 中风险的危害因子包括甲氰菊酯、啉虫脒、联苯菊酯、辛硫磷、哒螨灵。哒螨灵、甲氰菊酯和苯醚甲环唑的防治对象分别为红蜘蛛和炭疽病, 且未在枣树上登记使

用。通过中国农药信息网查询,针对这两种病虫害,已有登记使用农药,分别为藜芦碱和啉菌酯、唑醚·代森联、二氧·吡啶酯。现行枣树上登记使用的农药相对较少,仅为10余种。由此,加快适宜农药的筛选、登记也是进一步提高红枣规范用药过程中需加强关注的重要问题之一。用于干制红枣(灰枣和骏枣)中不存在高风险危害因子,中风险的危害因子为辛硫磷、丙溴磷、啉虫脒。这三种农药均为杀虫剂,这也表明我国病虫害的防治过程不规范,管理相对粗放,反复使用大量农药。应加强绿色栽培技术的推广和示范,根据品种特征和差异有针对性的使用^[41]。在预防和治疗病虫害过程中,必须了解病虫害的发生规律,采取预防为主,综合防治,避免随意使用、反复使用、过度用药的情况^[42]。

冬枣样品中检出高风险危害因子(甲氨基阿维菌素苯甲酸盐)和中风险危害因子(甲氰菊酯、啉虫脒、联苯菊酯、辛硫磷、啉虫脒),灰枣和骏枣不存在高风险危害因子且中风险危害因子有辛硫磷、丙溴磷、啉虫脒,但新疆红枣样品质量安全状况整体良好,未检出违禁农药,样品以极低风险样品为主,红枣农药残留的膳食风险均在可接受水平。

参考文献

- [1] 曹骞,张鹏,郭辉,等.新疆红枣重金属污染物风险评估[J].现代农业科技,2017(3):246,248. [CAO Qian, ZHANG Peng, GUO Hui, et al. Risk assessment of heavy metal pollutants in Xinjiang jujube[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2017(3): 246, 248.]
- [2] 马利平,郝变青,秦曙,等.山西红枣质量安全风险因子检测与分析[J].山西农业科学,2020,48(8):1316-1320. [MA Liping, HAO Bianqing, QIN Shu, et al. Detection and analysis of quality and safety risk factors of Shanxi red jujube[J]. Shanxi Agricultural Science, 2020, 48(8): 1316-1320.]
- [3] 谢学军,金东艳,戴俊生,等.红枣产业发展情况调研报告[J].中国农村科技,2021(10):54-57. [XIE Xuejun, JIN Dongyan, DAI Junsheng, et al. Research report on the development of jujube industry[J]. China Rural Science and Technology, 2021(10): 54-57.]
- [4] MEDINA-PASTOR P, TRIACCHINI G. The 2018 European Union report on pesticide residues in food, EFSA journal[J]. European Food Safety Authority, 2020, 18: e06057.
- [5] KAUSHAL J, KHATRI M, ARYA S K. A treatise on organophosphate pesticide pollution: Current strategies and advancements in their environmental degradation and elimination[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 207: 111483.
- [6] CHU Y, TONG Z, DONG X, et al. Simultaneous determination of 98 pesticide residues in strawberries using UPLC-MS/MS and GC-MS/MS[J]. Microchemical Journal, 2020, 156: 104975.
- [7] BERNI I, MENOUNI A, GHAZI I E, et al. Understanding farmers' safety behavior regarding pesticide use in Morocco[J]. Sustainable Production and Consumption, 2021, 25: 471-483.
- [8] 何伟忠,陶永霞,闫巧俐,等.新疆红枣农药残留风险评估与排序[J].食品工业科技,2018,39(21):202-206. [HE Weizhong, TAO Yongxia, YAN Qiaoli, et al. Risk assessment and ranking of pesticide residues in Xinjiang jujube[J]. Food Industry Science and Technology, 2018, 39(21): 202-206.]
- [9] 王忠,杨亚玲,张志江,等.阿拉尔市红枣农药残留检测工作现状与思考[J].新疆农垦科技,2020,43(8):32-33. [WANG Zhong, YANG Yaling, ZHANG Zhijiang, et al. Current situation and thinking of pesticide residue detection of jujube in Alar City[J]. Xinjiang Agricultural Reclamation Technology, 2020, 43(8): 32-33.]
- [10] 牛立航,杨欢欢,王瑾峰.气相色谱法检测红枣内联苯菊酯农药残留[J].中国食品,2021(24):116-117. [NIU Lihang, YANG Huanhuan, WANG Jinfeng. Determination of bifenthrin pesticide residues in jujube by gas chromatography[J]. China Food, 2021(24): 116-117.]
- [11] 谢宣宣,艾力江·努拉,买合木提·巴拉提,等.新疆沙雅县不同植物类型农田环境中典型农药残留及其风险评估[J].环境科学,2022,43(8):4154-4165. [XIE Xuanxuan, AIJIANG Nurla, MAIHEMUTI Balati, et al. Typical pesticide residues and risk assessment in farmland environment of different plant types in Shaya County, Xinjiang[J]. Environmental Science, 2022, 43(8): 4154-4165.]
- [12] 毛江胜,陈子雷,郭长英,等.不同采收期及贮藏条件下冬枣中54种农药的筛查、残留消解动态与膳食风险评估[J].农药学报,2021,23(2):380-387. [MAO Jiangsheng, CHEN Zilei, GUO Changying, et al. Screening residue digestion dynamics and dietary risk assessment of 54 pesticides in winter jujube under different harvest dates and storage conditions[J]. Journal of Pesticide Science, 2021, 23(2): 380-387.]
- [13] 王蕾,鞠易明,周力.冬枣上8种农药的分析方法和残留规律研究[J].农药科学与管理,2017,38(10):41-49. [WANG Lei, JU Yiming, ZHOU Li. Analysis method and residue rule study of 8 pesticides on winter jujube[J]. Pesticide Science and Management, 2017, 38(10): 41-49.]
- [14] 韩帅兵,吴亚玉,张耀中,等.咪鲜胺在冬枣中的残留及消解动态[J].农药科学与管理,2019,40(4):34-38. [HAN Shuaibing, WU Yayu, ZHANG Yaozhong, et al. Residues and degradation dynamics of prochloraz in winter jujube[J]. Pesticide Science and Management, 2019, 40(4): 34-38.]
- [15] 阿布都卡尤木·阿依麦提.新疆灰枣、骏枣花芽分化过程及其生理变化研究[D].乌鲁木齐:新疆农业大学,2021. [AB-DUKAYUMU Aymeti. Study on flower bud differentiation and physiological changes of Xinjiang grey jujube and Jun jujube[D]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2021.]
- [16] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,国家市场监督管理总局. GB 23200.121-2021, 食品安全国家标准植物源性食品中331种农药及其代谢物残留量的测定液相色谱-质谱联用法[S].北京:中国农业出版社,2021. [National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration of Market Supervision. GB 23200.121-2021, National food safety standard-determination of 331 pesticides and their metabolites residues in plant derived foods-LC-MS[S]. Beijing: China Agricultural Press, 2021.]
- [17] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,国家市场监督管理总局. GB 23200.113-2018, 食品安全国家标准植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定气相色谱-质谱联用法[S].北京:中国农业出版社,2021. [National Health Commission of

the People's Republic of China, State Administration of Market Supervision. GB 23200.113-2018, National standard for food safety-determination of 208 pesticides and their metabolites residues in plant derived foods, gas chromatography-mass spectrometry[S]. Beijing: China Agricultural Press, 2021.]

[18] 聂继云,李志霞,刘传德,等. 苹果农药残留风险评估[J]. *中国农业科学*, 2014, 47(18): 3655-3667. [NIE Jiyun, LI Zhixia, LIU Chuande, et al. Risk assessment of pesticide residues in apples[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2014, 47(18): 3655-3667.]

[19] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. GB2763-2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021. [National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration of Market Supervision. GB2763-2021 National food safety standard-maximum residue limit of pesticides in food[S]. Beijing: China Agricultural Press, 2021.]

[20] 聂继云,李静,徐国锋,等. 红枣中的苯甲酸及其膳食暴露评估[J]. *农产品质量与安全*, 2015(3): 47-50. [NIE Jiyun, LI Jing, XU Guofeng, et al. Benzoic acid in jujube and its dietary exposure assessment[J]. *Quality and Safety of Agricultural Products*, 2015(3): 47-50.]

[21] WHO (World Health Organization). A template for the automatic calculation of the IESTI [EB/OL]. http://www.who.int/food-safety/chem/IESTI_calculation_13c.xlt. 2014-1-16.

[22] 张文,汤佳乐,程小梅,等. 湖南省猕猴桃农药残留及风险评估[J]. *江西农业大学学报*, 2021, 43(1): 42-51. [ZHANG Wen, TANG Jiale, CHEN Xiaomei, et al. Monitoring and evaluation of the pesticide residues in kiwifruit in Hunan Province[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2021, 43(1): 42-51.]

[23] 黄敏兴,高裕锋,甄振鹏,等. 广东省部分地区市售龙眼中农药残留现状与膳食暴露评估[J]. *中国食品卫生杂志*, 2021, 33(1): 86-92. [HUANG Minxing, GAO Yufeng, ZHEN Zhenpeng, et al. Assessment of pesticide residues and dietary exposure in longan sold in some regions of Guangdong Province[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2021, 33(1): 86-92.]

[24] 张静,杨静,吴燕,等. 宁夏地区苹果中农药残留现状与分析[J]. *宁夏农林科技*, 2020, 61(11): 10-12. [ZHANG Jing, YANG Jing, WU Yan, et al. Current situation and analysis of pesticide residues in apples in Ningxia[J]. *Ningxia Agroforestry Science and Technology*, 2020, 61(11): 10-12.]

[25] 杨德毅,吾建祥,马婧好,等. 鲜食葡萄农药残留状况及风险评估[J]. *中国南方果树*, 2021, 50(2): 128-131. [YANG Deyi, WU Jianxiang, MA Jingyu, et al. Pesticide residue status and risk assessment of fresh grapes[J]. *South China Fruit Tree*, 2021, 50(2): 128-131.]

[26] ZHAO Liuwei, LIU Fengmao, WU Liming, et al. Fate of triadimefon and its metabolite triadimenol in jujube samples during jujube wine and vinegar processing[J]. *Food Control*, 2017, 73: 468-473.

[27] PAN X L, DONG F S, WU X H, et al. Progress of the discovery, application, and control technologies of chemical pesticides in China[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2019, 18: 840-853.

[28] 王运儒,邓有展,陈永森,等. 广西荔枝农药残留现状及膳食

风险评估[J]. *南方农业学报*, 2018, 49(9): 1804-1810. [WANG Yunru, DENG Youzhan, CHEN Yongsen, et al. Pesticide residue status and dietary risk assessment of litchi in Guangxi[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2018, 49(9): 1804-1810.]

[29] 杨桂玲,汪雯,张玉,等. 冬枣质量安全监测与风险评估[J]. *浙江农业科学*, 2018, 59(9): 1592-1596. [YANG Guilin, WANG Wen, ZHANG Yu, et al. Quality safety monitoring and risk assessment of winter jujube[J]. *Zhejiang Agricultural Science*, 2018, 59(9): 1592-1596.]

[30] 庞荣丽,乔成奎,王瑞萍,等. 猕猴桃农药残留膳食摄入风险评估[J]. *果树学报*, 2019, 36(9): 1194-1203. [PANG Rongli, QIAO Chengkui, WANG Ruiping, et al. Risk assessment of dietary intake of pesticide residues in kiwi fruit[J]. *Journal of Fruit Trees*, 2019, 36(9): 1194-1203.]

[31] 赵慧宇,刘银兰,孙妍婕,等. 杨梅中 4 种农药残留的膳食风险评估及家庭清洗去除效果[J]. *农药学报*, 2021, 23(1): 146-153. [ZHAO Huiyu, LIU Yinlan, SUN Yanjie, et al. Dietary risk assessment of four pesticide residues in *Myrica rubra* and their removal effect by household cleaning[J]. *Journal of Pesticide Science*, 2021, 23(1): 146-153.]

[32] 张嘉坤,及增发,郑振山,等. 河北产区桃农药残留风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(7): 2662-2670. [ZHANG Jiakun, JI Zengfa, ZHENG Zhenshan, et al. Risk assessment of pesticide residues in peaches from Hebei Province[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2021, 12(7): 2662-2670.]

[33] 何洁,刘文锋,胡承成,等. 贵州黔东南州番茄农药残留膳食摄入风险评估[J]. *食品科学*, 2019, 40(1): 202-208. [HE Jie, LIU Wenfeng, HU Chengcheng, et al. Risk assessment of pesticide residues via dietary intake of tomatoes from Qiandongnan, Guizhou[J]. *Food Science*, 2019, 40(1): 202-208.]

[34] 郝玉敏. 芹菜农药残留风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(13): 5215-5221. [HAO Yumin. Risk assessment of celery pesticide residues[J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2021, 12(13): 5215-5221.]

[35] 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 Xinyao, WANG Jing, ZHU Jiusheng, et al. Pollution characteristics of pesticides and heavy metals in tomatoes in Shanxi Province and risk assessment of dietary intake[J]. *Journal of Agricultural Environmental Science*, 2021, 40(7): 1432-1440.]

[36] 罗振玲,杨挺,夏慧丽. 台州市种植草莓主要农药残留评价[J]. *浙江农业科学*, 2020, 61(6): 1176-1180, 1186. [LUO Zhenling, YANG Ting, XIA Huili. Evaluation of main pesticide residues in strawberry planting in Taizhou City[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2020, 61(6): 1176-1180, 1186.]

[37] 马晨,张群,刘春华,等. 海南芒果中农药多残留分析[J]. *农药学报*, 2021, 23(3): 552-560. [MA Chen, ZHANG Qun, LIU Chunhua, et al. Analysis of multiple pesticide residues in mango of Hainan Province[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2021, 23(3): 552-560.]

[38] 张爱娟,李瑞娟,刘同金,等. 丙溴磷在菜薹中的残留降解及膳食风险评估[J]. *山东农业科学*, 2020, 52(7): 142-145. [ZHANG Aijuan, LI Ruijuan, LIU Tongjin, et al. Residue digestion of probro-

- mophos in vegetable stems and dietary risk assessment[J]. *Shandong Agricultural Science*, 2020, 52(7): 142-145.]
- [39] 夏清华. 柑橘果实中有机磷类农药残留监测及其受加工处理的影响研究[D]. 重庆: 西南大学, 2020. [XIA Qinghua. Monitoring of organophosphorus pesticide residues in citrus fruits and its impact on processing[D]. Chongqing: Southwest University, 2020.]
- [40] 包艳丽, 程红梅, 张利召. 新疆红枣产业发展研究[J]. *农村经济与科技*, 2022, 33(1): 145-146, 152. [BAO Yanli, CHENG Hongmei, ZHANG Lizhao. Study on the development of jujube industry in Xinjiang[J]. *Rural Economy and Science and Technology*, 2022, 33(1): 145-146, 152.]
- [41] ABDALLAH O I, ALAMER S S, ALRASHEED A M. Monitoring pesticide residues in dates marketed in Al-Qassim, Saudi Arabia using a QuEChERS methodology and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Biomedical Chromatography: BMC*, 2018, 32(6): e4199.
- [42] RAHMAN E, MOMIN A, ZHAO L, et al. Bioactive, nutritional composition, heavy metal and pesticide residue of four Chinese jujube cultivars[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2018, 27(2): 323-331.