

北方地区枣果农药残留风险评估

李安¹, 潘立刚^{1*}, 聂继云², 谢汉忠³, 刘传德⁴, 马利平⁵, 赵旭博⁶, 李志霞²,
黄玉南³, 兰丰⁴, 郝变青⁵

(1. 北京农业质量标准与检测技术研究中心/农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100097;
2. 中国农业科学院果树研究所, 兴城 125100; 3. 中国农业科学院郑州果树研究所, 郑州 450009;
4. 山东省烟台市农业科学研究院, 烟台 265500; 5. 山西省农业科学院农产品质量安全与检测研究所,
太原 030031; 6. 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 杨凌 712100)

摘要: **目的** 围绕我国北方地区枣果农药残留问题, 开展膳食暴露风险评估研究。**方法** 采集北方地区枣果主产省份(河北、山东、河南、陕西和山西)的102份枣果样品, 对82种常用农药和23种禁限用农药进行检测, 分别利用急性参考剂量(ARfD)和每日允许摄入量(ADI)进行急性和慢性膳食暴露风险评估, 并利用风险排序矩阵对检出农药进行风险大小的排序。**结果** 102份样品中89份样品检出了农药残留, 共检出37种农药, 其中2个样品检出农药残留超标, 超标农药分别为多菌灵和氰戊菊酯。枣果中检出农药的急性膳食暴露风险(用%ARfD表示)介于0.00%~6.01%之间, 平均值为1.82%; 慢性膳食暴露风险(用%ADI表示)介于0.00%~0.21%之间, 平均值为0.03%。根据农药残留风险得分, 检出残留的37种农药可划分为4类, 即高风险农药(2种)、中风险农药(3种)、低风险农药(13种)和极低风险农药(19种)。**结论** 我国北方地区枣果中农药残留检出率较高, 98%的样品农药残留量符合国家限量标准, 枣果中农药急性膳食和慢性膳食暴露风险均处于较低水平, 地虫硫磷、克百威、毒死蜱、联苯菊酯和啉啉酯是枣果中应重点关注的农药风险因子。

关键词: 枣果; 农药残留; 风险评估; 膳食暴露风险

Risk assessment of pesticide residues in jujube from northern area

LI An¹, PAN Li-Gang^{1*}, NIE Ji-Yun², XIE Han-Zhong³, LIU Chuan-De⁴, MA Li-Ping⁵, ZHAO XU-Bo⁶,
LI Zhi-Xia², HUANG Yu-Nan³, LAN Feng⁴, HAO Bian-Qing⁵

(1. Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing/Risk Assessment Lab for Agro-Products (Beijing), Ministry of Agriculture, Beijing 100097, China; 2. Institute of Pomology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Xingcheng 125100, China; 3. Zhengzhou Fruit Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450009, China; 4. Yantai Academy of Agricultural Science in Shandong Province, Yantai 265500, China; 5. Institute of Agro-Products Quality, Safety and Testing Technology, China Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030031, China; 6. College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

ABSTRACT: Objective This paper focused on the problem of pesticide residues in jujube from northern China and dietary exposure risk assessment research was carried out. **Methods** A total of 102 jujube samples were collected from five main producing provinces (Hebei, Shandong, Henan, Shaanxi and Shanxi). Residues of 82 kinds of

基金项目: 国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP201600301, GJFP201601402)、北京市农林科学院青年科学基金项目(QNJJ201517)

Fund: Supported by the Project of Risk Assessment of Quality and Safety of National Agro-Products (GJFP201600301, GJFP201601402) and Beijing Academy of Agriculture and Forestry Science Fund for Youths (QNJJ201517)

*通讯作者: 潘立刚, 研究员, 研究方向为农产品质量安全。E-mail: panlg@brcast.org.cn

*Corresponding author: PAN Li-Gang, Researcher, Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, No.9, Middle Shuguanghuayuan Road, Haidian District, Beijing 100097, China. E-mail: panlg@brcast.org.cn

commonly used pesticides and 23 kinds of limited pesticides were detected. Acute dietary intake risk and chronic dietary intake risk of pesticide residues in these samples were assessed based on the value of acute reference dose (ARfD) and acceptable daily intake (ADI), respectively. The matrix ranking was referred to rank the risk of pesticides in jujube samples. **Results** It was showed that 87.2% of the jujube samples (89/102) had detectable residues and 37 kinds of pesticides were detected in the samples. Two samples contained residues (carbendazim and fenvalerate) above the MRLs. For the pesticides with detectable residues, their acute dietary intake risks expressed as %ARfD were 0.00%~6.01%, with an average of 1.82%, and their chronic dietary intake risks expressed as %ADI were 0.00%~0.21%, with an average of 0.03%. These 37 kinds of pesticides were divided into 4 groups by risk score, including high risk group (2 pesticides), medium risk group (3 pesticides), low risk group (13 pesticides) and very low risk group (19 pesticides). **Conclusion** Pesticide residues in jujube from northern China had a relatively high detection rate, but 98% of the samples were under MRLs. Both acute and chronic dietary intake risks of pesticide residues in jujube samples were very low. Residues of 5 kinds of pesticides in jujube should be focused on, including fonofos, carbofuran, dursban, bifenthrin and fenpyroximate.

KEY WORDS: jujube; pesticide residues; risk assessment; dietary exposure risk

1 引言

枣果是我国居民日常膳食中重要的果品之一, 具有独特的甘甜风味和较高的营养与食疗价值。除新疆维吾尔自治区外, 全国枣树的经济种植主要分布在河北、河南、山东、山西和陕西五省, 北方五省枣果产量占除新疆维吾尔自治区外全国总产量的 86.3%^[1]。由于枣锈病、炭疽病、枣尺蠖、食心虫等病虫害在枣树生长过程中频发, 使用化学农药仍然是枣农防治病虫害的主要措施^[2,3]。农药残留水平能否引起膳食暴露风险, 是当前监管部门和消费者关注的重点问题。开展枣果中农药残留风险评估研究, 明确枣果农药残留风险程度, 对于加强农业投入品监管、保障枣果质量安全与消费者健康具有重要意义。

国际上对农产品中农药残留风险评估研究起步较早。由 FAO/WHO 的农药残留专家联席会议(Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues, JMPR)对农药急性膳食风险评估方法进行制定、改进和完善。JMPR 制定了急性参考剂量(acute reference dose, ARfD)以及急性膳食风险的计算模型, 为世界各国相关人员开展农药急性膳食暴露评估提供了参考依据^[4,5]。国内外学者基于 JMPR 制定的农药 ARfD 值分别对鲜食蔬菜^[6]、苹果^[7]、树莓^[8]等农产品开展了农药急性膳食风险评估。慢性膳食风险评估主要针对消费者长期暴露引起的蓄积性健康风险, 其涉及参数主要为膳食数据和每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)。英国兽药残留委员会(Veterinary Residues Committee, VRC)针对兽药残留风险提出的风险排序矩阵是一种兼顾化合物毒性、使用频率、残留水平、暴露情况等多种因子的综合风险排序手段^[9], 对农药残留风险评估具有借鉴作用。聂继云等^[10]借鉴 VRC 的风险排序矩阵对我国苹果中检出的

24 种农药进行了风险分级, 确定了苹果中需要重点管控的 8 种高风险农药。

目前关于我国枣果主产区较为系统的农药残留风险评估尚未见文献报道。本文应用当前国内外评估农药残留对人群膳食暴露风险的主要方法, 通过农药残留水平分析与膳食暴露风险点评估, 确定枣果中主要的农药残留种类以及需重点关注的农药风险因子, 为相关研究与安全监管提供借鉴和依据。

2 材料与方法

2.1 主要试剂和仪器

乙腈(分析纯)和氯化钠(分析纯)均购自北京市化工厂; 甲醇(色谱纯, 99.9%)、正己烷(色谱纯, 99.9%)均购自美国 Fisher Scientific 公司; 丙酮(色谱纯, 99.9%)购自美国 J.T.Baker 公司; 毒死蜱、氯氰菊酯、多菌灵、克百威等 105 种农药标准品(浓度均为 100 mg/L, 溶剂为甲醇、丙酮或正己烷)均购自农业部环境保护科研监测所。

弗罗里固相萃取小柱(1000 mg/6 mL, 迪马科技有限公司)和氨基固相萃取小柱(1000 mg/6 mL, 迪马科技有限公司); 24 位固相萃取装置(美国 Supelco 公司); R-210 旋转蒸发器(瑞士步琦公司); N-EVAP 112 氮吹仪(美国 Organomation 公司); GC-2010 气相色谱仪(日本岛津公司); ACQUITY 液相色谱串联质谱仪(美国沃特世公司)。

2.2 样品采集

样品采集在 2015 年 9 月至 10 月的枣果成熟期进行。根据 2013 年北方五省枣果产量设置样点数量, 各省主产区样点布设数量不少于 4 个。河北省枣果产量超过 100 万吨, 在沧县、献县、黄骅、阜平、行唐等地共布设 30 个样点; 山

东(沾化、宁阳)、陕西(佳县、吴堡、清涧)、山西(小店、临猗、稷山、太谷)等三省枣果产量在 50~100 万吨之间,各布设 20 个样点;河南(新郑、灵宝、内黄)产量小于 50 万吨,设 12 个样点。北方地区 5 个枣果主产省份共采集 102 份样品。采集品种涵盖冬枣、大枣、金丝小枣、板枣、木枣、扁核酸枣、壶瓶枣、梨枣等常见品种。

2.3 农药残留检测方法

将样品除去枣核后进行匀浆并贮存于低温冰箱中以待处理。参考标准方法^[11,12]和实验室方法进行农药残留测定,样品经液液萃取、过滤、固相萃取柱净化以及浓缩后上机检测分析。检测农药种类主要包含农业部明令禁止或限制使用的 23 种高毒农药和调研了解到的 82 种果树使用的农药。采用带火焰光度检测器的气相色谱仪(GC-FPD)测定有机磷类农药,采用带电子俘获检测器的气相色谱仪(GC-ECD)测定有机氯类农药和拟除虫菊酯类农药,采用超高效液相色谱-串联质谱仪(UPLC-MS/MS)测定氨基甲酸酯类及其他种类农药。

2.4 急性膳食风险和慢性膳食风险计算方法

分别以农药 ARfD 值和 ADI 值为参考指标进行急性和慢性膳食暴露风险水平计算,具体计算方法见式(1)和式(2)。 $\%ARfD$ 或 $\%ADI$ 越小,则风险越小,当 $\%ARfD$ 或 $\%ADI \leq 100\%$ 时,表示风险可以接受;反之,当 $\%ARfD$ 或 $\%ADI > 100\%$ 时,表示风险不可接受。

$$\%ARfD = \frac{LP \times HR}{bw} / ARfD \times 100 \quad (1)$$

$$\%ADI = \frac{STMR \times C}{bw} / ADI \times 100 \quad (2)$$

式(1)中 LP 为枣果大份餐数据,根据联合国粮农组织公布的数据,中国居民枣果消费大份餐数据 LP 为 0.2862 kg^[13];HR 为残留检测数据的 99.9 百分位点值,在 Excel 表中利用公式 PERCENTILE 计算;bw 为体重,按 60 kg 计;ARfD 为急性参考剂量,单位为 mg/kg。式(2)中 STMR 为规范试验残留中值,取平均残留值,单位 mg/kg;C 为居民日均枣果

消费量,参考最新文献资料^[14],取值为 0.027 kg;ADI 为每日允许摄入量,单位为 mg/kg;bw 为体重,按 60 kg 计。

2.5 风险排序方法

借鉴 VRC 的兽药残留风险排序矩阵对北方地区枣果产品中农药残留风险排序,并用农药毒性指标代替兽药毒性指标,其他指标包括农药毒效、农药使用频率、残留水平、食物膳食比例和高暴露人群情况,各项指标得分赋值标准见表 1。毒性采用急性经口毒性、毒效采用 ADI 值,农药使用频率根据公式(3)计算,残留水平采用残留平均值。根据中国枣果产量、出口量及贮藏损耗率推算中国居民枣果暴露量占总膳食的比例。根据公式(4)计算各样品中各农药残留的风险得分(S)。每种农药残留的风险得分以该农药在所有样品中残留风险得分平均值计算,风险得分越大,则残留风险越高。

$$FOD = T/P \times 100 \quad (3)$$

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

式(3)、(4)中,FOD 为农药使用频率;P 为果实发育日数,单位为天;T 为果实发育过程中使用该农药的次数;A 为毒性得分;B 为毒效得分;C 为枣果膳食比例得分;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;S 为残留风险得分。

3 结果与分析

3.1 农药残留水平分析

检测的 102 个枣果样品中,有 89 个样品检出了农药残留,占 87.2%;89 个样品中共检出了 37 种农药,包含 2 种高毒禁用农药(地虫硫磷和克百威)、7 种中等毒性农药和 28 种低毒农药。各检出农药的检出情况见表 2。由表 2 可知,检出的 37 种农药中,17 种农药的检出率在 5% 以上,以多菌灵、苯醚甲环唑、氯氟氰菊酯的检出率最高,分别为 54.3%、41.9% 和 32.4%。检出的 37 种农药中,苯醚甲环唑等 26 种农药尚未制定枣果或核果中最大残留限量。根据 GB 2763-2014 中对枣果或核果类的农药残留限量规定^[15],

表 1 枣果农药残留风险排序指标得分赋值标准
Table 1 Scores of indices for risk ranking of pesticide residues in jujube

指标	分值					
	0	1	2	3	4	5
毒性	-	-	低毒	中等毒	高毒	剧毒
毒效	$>1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-6}$	-	-
使用频率(%)	<2.5	2.5 ~ 20	20 ~ 50	50 ~ 100	-	-
残留水平	-	未检出	<1 MRL	1 MRL ~ 10 MRL	≥ 10 MRL	-
膳食比例(%)	<2.5	2.5 ~ 20	20 ~ 50	50 ~ 100	-	-
高暴露人群	无	不太可能	很可能	有或无相关数据	-	-

表 2 枣果中 37 种农药的残留水平
Table 2 Residue levels of 37 kinds of pesticides in jujube

序号	农药名称	毒性	MRLs(mg/kg)	平均残留量(mg/kg)	最高残留量(mg/kg)	检出频次	超标频次	检出率	超标率
1	多菌灵	低毒	0.5	0.0543	2.1490	56	1	53.3%	1.0%
2	苯醚甲环唑	低毒	-	0.0488	0.7920	44	-	41.9%	-
3	氯氟氰菊酯	中等毒	-	0.0228	0.2270	33	-	31.4%	-
4	啉菌酯	低毒	-	0.0151	0.2760	26	-	24.8%	-
5	吡虫啉	低毒	-	0.0546	1.0060	25	-	23.8%	-
6	戊唑醇	低毒	-	0.0252	0.5260	24	-	22.9%	-
7	咪鲜胺	低毒	-	0.0252	0.3200	23	-	21.9%	-
8	氯氰菊酯	中等毒	2	0.0137	0.3985	21	0	20.0%	0.0%
9	毒死蜱	中等毒	-	0.0465	0.8020	20	-	19.0%	-
10	吡唑醚菌酯	低毒	-	0.0307	0.6120	19	-	18.1%	-
11	氟硅唑	低毒	-	0.0193	0.2540	19	-	18.1%	-
12	噻嗪酮	低毒	-	0.0107	0.4370	16	-	15.2%	-
13	联苯菊酯	中等毒	-	0.0049	0.1098	12	-	11.4%	-
14	哒螨灵	低毒	-	0.0003	0.0052	11	-	10.5%	-
15	丙环唑	低毒	-	0.0021	0.1345	8	-	7.6%	-
16	啶虫脒	低毒	2	0.0015	0.0560	7	0	6.7%	0.0%
17	螺螨酯	低毒	-	0.0020	0.0500	6	-	5.7%	-
18	氰戊菊酯	中等毒	0.2	0.0033	0.2720	5	1	4.8%	1.0%
19	腈菌唑	低毒	2	0.0028	0.2400	4	0	3.8%	0.0%
20	炔螨特	低毒	-	0.0213	0.7630	4	-	3.8%	-
21	噻虫嗪	低毒	-	0.0035	0.1700	3	-	2.9%	-
22	杀铃脲	低毒	-	0.0006	0.0231	3	-	2.9%	-
23	五氯硝基苯	低毒	-	0.0006	0.0265	3	-	2.9%	-
24	唑螨酯	中等毒	-	0.0009	0.0420	3	-	2.9%	-
25	三唑酮	低毒	-	0.0028	0.2635	2	-	1.9%	-
26	异菌脲	低毒	-	0.0048	0.3658	2	-	1.9%	-
27	虫酰肼	低毒	-	0.0019	0.1920	1	-	1.0%	-
28	敌百虫	低毒	0.2	0.0001	0.0130	1	0	1.0%	0.0%
29	地虫硫磷	高毒	0.01	0.0001	0.0092	1	0	1.0%	0.0%
30	氟氯氰菊酯	低毒	-	0.0013	0.1322	1	-	1.0%	-
31	甲基硫菌灵	低毒	-	0.0003	0.0255	1	-	1.0%	-
32	甲氰菊酯	中等毒	5	0.0008	0.0772	1	0	1.0%	0.0%
33	腈苯唑	低毒	-	0.0025	0.2550	1	-	1.0%	-
34	克百威	高毒	0.02	0.0000	0.0042	1	0	1.0%	0.0%
35	氯菊酯	低毒	2	0.0063	0.6390	1	0	1.0%	0.0%
36	四螨嗪	低毒	1	0.0001	0.0115	1	0	1.0%	0.0%
37	烯酰吗啉	低毒	-	0.0000	0.0014	1	-	1.0%	-

102个枣样品中仅有2个样品检出农药残留超标(超标农药分别为多菌灵和氟戊菊酯),超标率为1.96%。检出的37种农药中在枣树登记的农药仅有啉菌酯、吡唑醚菌酯、氟硅唑、敌百虫4种,其余33种农药均未在枣树上登记使用。研究发现,枣果中农药多残留现象普遍,如图1所示,仅有12.7%的样品未检出农药残留,22.6%的样品检出1~2种农药,64.7%样品中至少检出3种农药残留,单个样品检出农药残留种类数量最高可达12种。

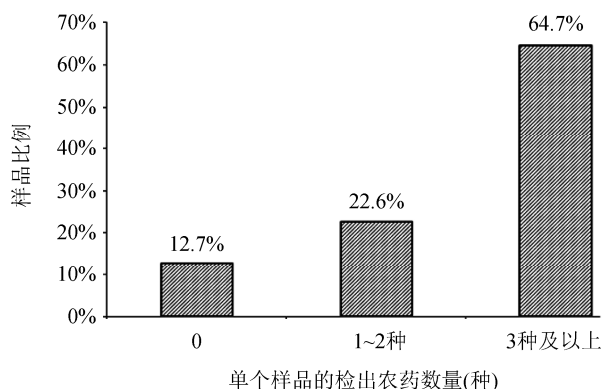


图1 北方地区枣果样品中农药残留检出种类数量及分布情况
Fig. 1 Types and distribution of pesticide residues detected in jujube from northern area

3.2 农药残留急性和慢性膳食暴露风险

根据公式(1)计算农药残留急性膳食风险(%ARfD)。炔螨特、甲基硫菌灵等农药的急性参考剂量被WHO认为是没有必要设定,而啉菌酯、杀铃脲等农药尚无ARfD值,其余农药的ARfD值及风险评估结果见表3。由表3可知,枣果中27种农药的急性膳食暴露风险(%ARfD)均远低于100%,在0.001%~6.010%之间,表明北方地区枣果中农药残留急性膳食暴露风险可接受。氟硅唑、吡唑醚菌酯、氯氟菊酯、联苯菊酯等4种农药ARfD值低,样品中农药最大残留值相对较高,%ARfD值均超过5%,分别为6.01%、5.74%、5.37%和5.11%,但总体上急性膳食暴露风险均较低。

根据公式(2)计算枣果中37种农药残留慢性膳食风险(%ADI),结果见表3。由表3可知,37种农药的慢性膳食暴露风险(%ADI)均远低于100%,在0.00%~0.21%之间,表明北方地区枣果农药残留慢性膳食暴露风险处在可接受的安全水平。37种农药中,慢性膳食暴露风险大于0.1%的农药有4种,分别为苯醚甲环唑、毒死蜱、氟硅唑和咪鲜胺。苯醚甲环唑等农药由于ADI值较低,且残留水平较高,因此慢性膳食暴露风险相较其它农药要高。炔螨特等9种农药的慢性膳食暴露风险在0.01%~0.1%之间,螺螨酯等24种农药的%ADI值均低于0.01%。

表3 北方地区枣果中农药残留急性风险评估和慢性风险评估

Table 3 Acute and chronic risk assessment of pesticide residues in jujube from northern areas

序号	农药名称	急性膳食风险			慢性膳食风险		
		99.9百分位点 (mg/kg)	ARfD (mg/kg bw)	%ARfD	农药残留平均含量 (mg/kg)	ADI (mg/kg bw)	%ADI
1	吡虫啉	0.9722	0.4	1.1593	0.0530	0.06	0.0397
2	多菌灵	1.9757	0.5	1.8848	0.0527	0.03	0.0791
3	苯醚甲环唑	0.7746	0.3	1.2317	0.0474	0.01	0.2132
4	毒死蜱	0.7915	0.1	3.7754	0.0452	0.01	0.2032
5	吡唑醚菌酯	0.6027	0.05	5.7498	0.0298	0.03	0.0447
6	咪鲜胺	0.3189	0.1	1.5211	0.0245	0.01	0.1103
7	戊唑醇	0.5109	0.3	0.8123	0.0245	0.03	0.0367
8	氯氟菊酯	0.2252	0.02	5.3712	0.0221	0.02	0.0497
9	炔螨特	0.7501	-	-	0.0207	0.01	0.0932
10	氟硅唑	0.2520	0.02	6.0097	0.0188	0.007	0.1207
11	啉菌酯	0.2698	-	-	0.0146	0.2	0.0033
12	氯氟菊酯	0.3710	0.04	4.4236	0.0133	0.02	0.0300
13	噻嗪酮	0.4274	0.5	0.4077	0.0104	0.009	0.0520
14	氯菊酯	0.5744	1.5	0.1827	0.0061	0.05	0.0055
15	联苯菊酯	0.1073	0.01	5.1172	0.0047	0.01	0.0213

续表 3

序号	农药名称	急性膳食风险			慢性膳食风险		
		99.9 百分位点 (mg/kg)	ARfD (mg/kg bw)	%ARfD	农药残留平均含量 (mg/kg)	ADI (mg/kg bw)	%ADI
16	异菌脲	0.3411	0.06	2.7119	0.0046	0.06	0.0035
17	噻虫嗪	0.1650	1	0.0787	0.0034	0.08	0.0019
18	氰戊菊酯	0.2465	0.2	0.5880	0.0032	0.02	0.0072
19	腈菌唑	0.2180	0.3	0.3467	0.0027	0.03	0.0041
20	三唑酮	0.2390	0.08	1.4251	0.0027	0.03	0.0041
21	腈苯唑	0.2292	0.2	0.5467	0.0024	0.03	0.0036
22	丙环唑	0.1244	0.3	0.1978	0.0021	0.07	0.0013
23	螺螨酯	0.0498	-	-	0.0019	0.01	0.0087
24	虫酰肼	0.1726	0.9	0.0915	0.0018	0.02	0.0041
25	啶虫脒	0.0548	0.1	0.2616	0.0014	0.07	0.0009
26	氟氯氰菊酯	0.1188	0.04	1.4173	0.0013	0.04	0.0014
27	啶螨酯	0.0417	0.02	0.9945	0.0009	0.01	0.0040
28	甲氰菊酯	0.0694	0.03	1.1034	0.0007	0.03	0.0011
29	杀铃脲	0.0230	-	-	0.0006	0.014	0.0018
30	五氯硝基苯	0.0258	-	-	0.0006	0.01	0.0025
31	啶螨灵	0.0052	-	-	0.0003	0.01	0.0013
32	甲基硫菌灵	0.0229	-	-	0.0002	0.08	0.0001
33	敌百虫	0.0117	-	-	0.0001	0.002	0.0028
34	四螨嗪	0.0103	-	-	0.0001	0.02	0.0002
35	地虫硫磷	0.0083	-	-	0.0001	0.002	0.0020
36	克百威	0.0037	0.001	1.7851	0.0000	0.001	0.0018
37	烯酰吗啉	0.0013	0.6	0.0010	0.0000	0.2	0.0000

3.3 农药残留风险排序

根据中国枣果产量、出口量及贮藏损耗率推算, 中国居民枣果暴露量占总膳食比例 < 2.5%, 根据表 1 确定枣果的膳食比例得分(C)为 0。按照农药规范使用标准及调研资料, 每种农药在枣树上使用次数不超过 3 次, 而枣树的果实发育期为 4 月中旬至 9 月中旬, 历时 150 天左右, 根据附录中公式(3)计算, 各农药的使用频率均小于 2.5%, 因此根据表确定农药使用频率得分(D)为 0。由于无不确定性资料判定是否存在高暴露人群, 因此根据表 1 确定高暴露人群得分(E)为 3。F 值依据各农药在每个样品中的残留水平与 MRLs 比较后得出, 对于国标中没有规定某一农药在枣果或核果类水果中 MRLs, 则参考该农药在其他水果中

MRLs 最低值。

借鉴 VRC 兽药残留风险排序矩阵, 根据公式(4)计算各农药的残留风险得分, 进行枣果产品中农药残留风险排序, 结果如图 2 所示。如图所示, 根据各农药的残留风险得分将风险大小划分为 4 类, 第 1 类为高风险农药, 共有 2 种, 分别为地虫硫磷和克百威, 风险得分均 ≥ 20 ; 第 2 类为中风险农药, 共有 3 种, 分别为毒死蜱、联苯菊酯和啶螨酯, 风险得分在 15~20 之间; 第 3 类为低风险农药, 共有 13 种, 风险得分介于 10~15 之间; 第 4 类为极低风险农药, 共检出 19 种, 风险得分 < 10。37 种农药在极低、低、中和高风险水平的比例分别为 51.4%、35.1%、8.1%和 5.4%。由此可见, 枣果中农药残留总体上处在低风险水平, 但需重点关注 5 种中高风险水平的农药。

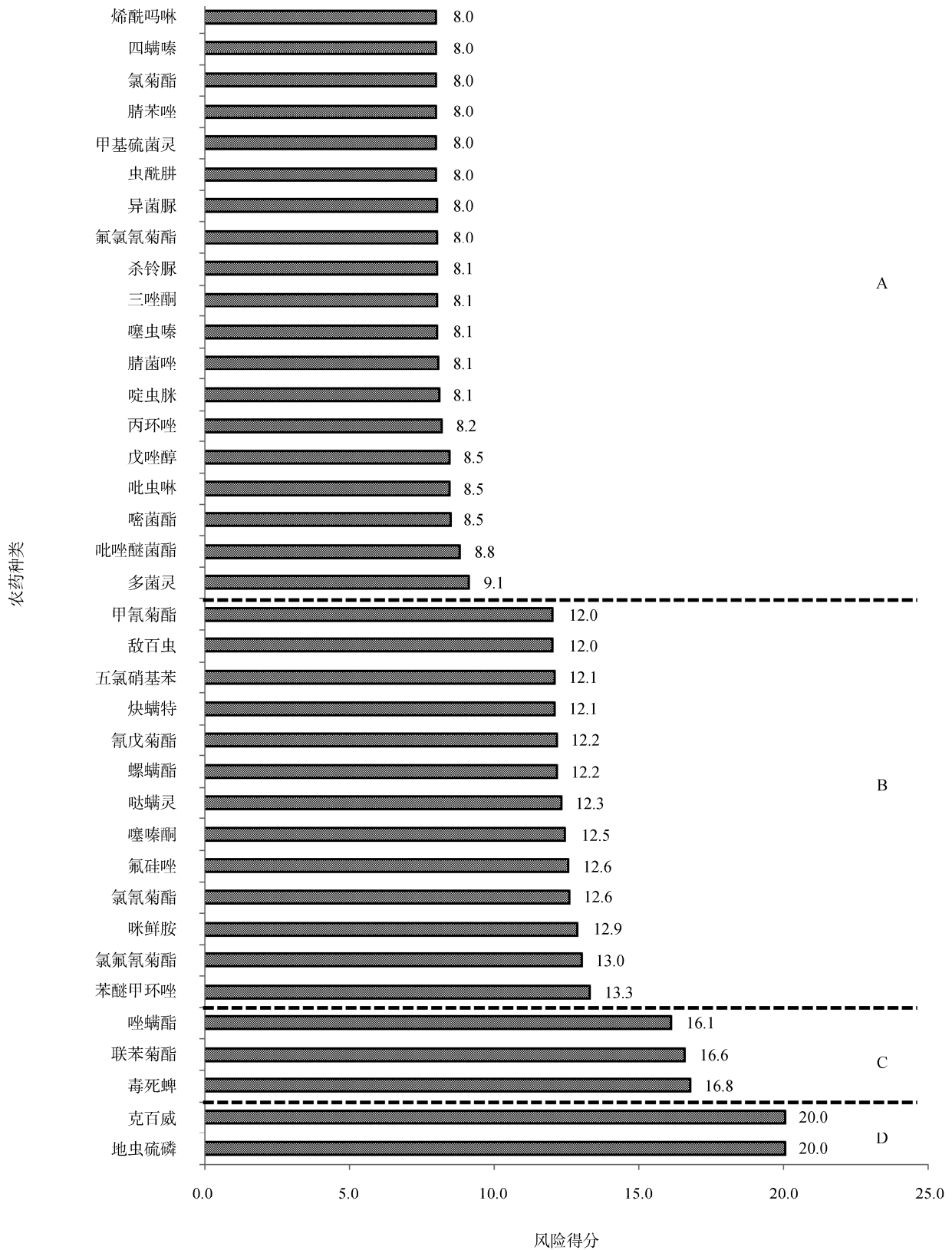


图2 枣果中37种农药残留风险排序(A: 极低风险; B: 低风险; C: 中风险; D: 高风险)

Fig. 2 Ranking of residue risk of 37 kinds of pesticides in jujubes (A: very low risk; B: low risk; C: medium risk; D: high risk)

4 讨 论

目前, 我国枣树的种植管理方式总体上较为粗放, 且在萌芽期、花期和果实成熟期均易受多种病虫害侵袭, 因此枣树用药种类多、使用频率较高。本文的研究也进一步证实, 枣果中农药多残留现象普遍, 102 个抽检样品中平均每个样品至少检出 4 种农药残留。尽管枣果样品中农药多残留现象比例较高, 总体上农药残留水平较低, 仅发现 2 个样品频次的超标现象。由于超标样品的判定依据为国家标准 GB 2763-2014, 而本研究检出的苯醚甲环唑等 26 种农药在该标准中均未给出枣果或核果中的 MRL 值, 因此不利于定量风险评估和安全监管工作的落实。鉴于枣树生长过程农药使用频次较高、枣果农药多残留现象普遍, 建议加快制定枣果中农药残留 MRL 值。

根据中国农药信息网提供的信息显示^[16], 截止目前我国在枣树上登记使用的农药包含敌百虫、啮菌酯等有效成分共 15 种。而本文研究表明, 检出的 37 种农药中在枣树上登记的农药仅 4 种, 未在枣树登记的农药种类占 89.5%。与郝变青等研究结果一致^[17], 苯醚甲环唑、多菌灵、氯氟菊酯、氯氟氰菊酯等几种农药检出频次较高。对于苯醚甲环唑、多菌灵等毒性低、枣果使用频次高的农药, 有必要加快在枣树上的登记工作。本研究在枣果中检出了克百威和地虫硫磷, 根据中华人民共和国农业部公告第 1586 号文件规定, 停止了地虫硫磷和克百威在内的 22 种农药生产许可^[18], 尽管只出现在个别样点, 但由于地虫硫磷和克百威均属于高毒农药, 且在环境中的半衰期最长均可达数月, 其对生态环境和人体健康风险不应忽视。然而有文献报道, 未禁用农药丁硫克百威在环境的代谢产物包含克百威^[19,20], 因此关于枣果中克百威的来源还有待研究确证。

膳食暴露风险评估是衡量膳食安全性的重要指标。枣果膳食量数据的准确性直接影响了风险评估结果。本文引用的枣果人均消费量参考相关研究的参考值^[14], 该参考值综合考虑了总产量、出口量、加工消耗量、贮藏损失率和我国人口规模等因素。枣果消费大份餐数据是急性膳食暴露评估的重要指标, 本文引用了 FAO 公布的中国居民枣消费大份餐数据(0.2862 kg)^[13], 该数据包括鲜枣、干枣和其他枣制品的总消费量。由于本研究评估对象主要为鲜枣中的农药残留, 因此实际消费的鲜枣大份餐质量可能低于 FAO 公布的消费量, 且由于枣果消费量在居民膳食中的比重相对苹果、梨等大宗果品较小, 因此采用急性或慢性膳食暴露评估方法对枣果农药残留风险评估的适用性还有待进一步研究和探讨。尽管引用 FAO 数据符合风险最大化的评估原则, 但要更为准确地评估枣果中农药残留膳食暴露风险, 应充分考虑干枣和其他枣制品中农药残留情况和实际消费情况, 由于清洗、干制等初加工过程枣果中农药残

留发现消减变化^[21-23], 将农药残留加工因子纳入膳食暴露风险评估模型, 对消费指导更具实际意义。

由于人群对农药的暴露是以多种农药为混合物的联合作用环境, 因此对于 2 种及 2 种以上农药联合暴露时开展累积效应及风险更接近实际情况。美国环境保护署 (Environmental Protection Agency, EPA) 和欧洲食品安全局等国外多家机构相继开展并发布了关于农药累积暴露健康风险评估的报告及指南^[24,25]。近年来, 国内学者也尝试开展了农药多残留导致的累积性膳食暴露风险评估研究^[26,27], 主要围绕具有共同毒性机制的农药(如有机磷类农药)进行累积效应风险评估。本研究基于单一农药的毒理效应进行了膳食暴露风险评估, 未考虑农药多残留导致的累积暴露风险, 后续研究可以在积累更多数据基础上, 借鉴相关风险评估模型开展枣果农药残留累积风险评估。

5 结 论

采用标准方法对北方地区枣果 105 种农药残留进行了验证分析。我国北方地区枣果中农药残留检出率相对较高(87.2%), 但超标率较低(1.96%)。102 个样品共检出了苯醚甲环唑等 37 种农药, 农药残留急性膳食暴露风险和慢性膳食暴露风险均处于较低水平, 各农药的%ARfD 6.01%, %ADI 介于 0.00%~0.21%之间, 平均值为 0.03%, 均远小于 100%。风险排序结果表明, 低风险和极低风险农药种类占 86.5%, 仅地虫硫磷、克百威、毒死蜱、联苯菊酯和啮菌酯等 5 种中高风险农药须重点关注。建议加快推进枣树上农药登记工作和苯醚甲环唑等农药的最大残留限量标准制修订工作。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 国家数据 [DB/OL]. <http://data.stats.gov.cn/search.htm?s=2014%20%E6%9E%A3>, 2016-06-01 National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. National Data [DB/OL]. <http://data.stats.gov.cn/search.htm?s=2014%20%E6%9E%A3>, 2016-06-01
- [2] 龚鹏博. 枣树的病虫害及其防治技术[J]. 农药市场信息, 2011, (18): 37. Gong PB. Plant diseases and insect pests and its prevention and control technology for Chinese jujube [J]. Pest Market News, 2011, (18): 37.
- [3] 韩翠萍. 枣树主要病虫害防治[J]. 中国园艺文摘, 2014, (3): 193-193. Han CP. Prevention and control technology of the main plant diseases and insect pests for Chinese jujube [J]. Chin Horticult Abstr, 2014, (3): 193-193.
- [4] FAO. Procedures for estimating acute reference dose [M]. Pesticide residues in food—1998. FAO Plant Production and Protection Paper, 1998, 148: 14.
- [5] FAO. Dietary risk assessment for pesticide residues in food [M]. Pesticide residues in food—1999. FAO Plant Production and Protection Paper, 1999, 153: 21-25.
- [6] 张军钱, 秦志前, 白新明, 等. 鲜食性蔬菜农药残留对人体健康急性膳食风险评估[J]. 中国农学通报, 2013, 21(7): 200-205. Zhang JQ, Qin ZQ, Bai XM, et al. The acute dietary risk assessment of

- pesticide residues from fresh edible vegetables for human health [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2013, 21(7): 200–205.
- [7] 叶孟亮, 聂继云, 徐国锋, 等. 苹果中4种常用农药残留及其膳食暴露评估[J]. *中国农业科学*, 2016, 49(7): 1289–1302.
Ye ML, Nie JY, Xu GF, *et al.* Residue and dietary exposure risk assessment of four pesticides in apple [J]. *Sci Agric Sin*, 2016, 49(7): 1289–1302.
- [8] Lozowicka B, Kaczyński P, Jankowska M, *et al.* Pesticide residues in raspberries (*Rubus idaeus* L.) and dietary risk assessment [J]. *Food Add Contaminant B Surveill*, 2012, 5(3): 165–171.
- [9] The Veterinary Residues Committee–Matrix Ranking Subgroup. Minutes of the meeting held on Wednesday 4 September 2013 at the VMD [EB/OL]. <http://www.vmd.defra.gov.uk/VRC/pdf/papers/2013/vrc1334.pdf>. 2014-1-16.
- [10] 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 JY, Li ZX, Liu CD, *et al.* Risk assessment of pesticide residues in apples [J]. *Sci Agric Sin*, 2014, 47(18): 3655–3667.
- [11] GB/T 20769-2008 水果和蔬菜中450种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 20769-2008 Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-LC-MS-MS method [S].
- [12] NY/T 761-2008 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的测定[S].
NY/T 761-2008 Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and carbamate pesticides in vegetables and fruits [S].
- [13] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Report of the joint meeting of the FAO panel of experts on pesticide residues in food and the environment and the WHO core assessment group on pesticide residues [EB/OL]. [2015-05-21]. <http://www.fao.org/docrep/017/i3111e/i3111e.pdf>.
- [14] 聂继云, 匡立学, 李志霞, 等. 中国主要落叶果树果实硒含量及其膳食暴露评估[J]. *中国农业科学*, 2015, (15): 3015–3026.
Nie JY, Kuang LX, Li ZX, *et al.* Selenium content of main deciduous fruits from china and its dietary exposure assessment [J]. *Sci Agric Sin*, 2015, (15): 3015–3026.
- [15] GB2763-2014 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].
GB2763-2014 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [16] 中国农药信息网. 农药登记数据[DB/OL]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/hysj/index.jhtml> [2016-06-01].
China pesticide information network. Data of pesticide registration [DB/OL] <http://www.chinapesticide.gov.cn/hysj/index.jhtml> [2016-06-01].
- [17] 郝变青, 秦曙, 王霞, 等. 山西果品主产区苹果、梨、桃和枣果实农药残留水平及评价[J]. *山西农业科学*, 2015, 43(4): 452–455.
Hao BQ, Qin Shu, Wang X, *et al.* Detection and evaluation of pesticide residues in apple, pear, peach and jujube in Shanxi [J]. *J Shanxi Agric Sci*, 2015, 43(4): 452–455.
- [18] 中华人民共和国农业部公告第1586号 [EB/OL]. http://www.moa.gov.cn/zwl/m/tzgg/gg/201107/t20110705_2045813.htm [2011-07-05].
Announcement No. 1586 by MOA, China [EB/OL] http://www.moa.gov.cn/zwl/m/tzgg/gg/201107/t20110705_2045813.htm [2011-07-05].
- [19] 罗俊凯, 龚道新, 丁春霞, 等. 气相色谱-质谱法测定烟叶和土壤中丁硫克百威及其代谢产物的残留[J]. *农药学报*, 2014, 16(1): 66–71.
Luo JK, Gong DX, Ding CX, *et al.* Determination of carbosulfan and its metabolites residues in tobacco leaf and soil by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chin J Pest Sci*, 2014, 16(1): 66–71.
- [20] Soler C, Mañes J, Picó Y. Determination of carbosulfan and its metabolites in oranges by liquid chromatography ion-trap triple-stage mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1109(2): 228–41.
- [21] 杨柳. 洗脱处理对冬枣农药残留脱除效果及其对果实品质和生理的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2006.
Yang L. Research of techniques for removal of pesticide residues on the “jujuba” Dongzao and its influence on qualities and physiological characteristic of fruit [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2006.
- [22] Peng W, Zhao L, Liu F, *et al.* Effect of paste processing on residue levels of imidacloprid, pyraclostrobin, azoxystrobin and fipronil in winter jujube [J]. *Food Add Contam A Chem Anal Control Exp Risk Assess*, 2014, 31(9): 1–6.
- [23] 赵柳微. 干制和发酵过程对枣中农药残留的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
Zhao LW. Pesticide residue change in drying or fermentation process of jujube [D]. Beijing: China Agricultural University, 2015.
- [24] US EPA. Developing Relative Potency Factors for Pesticide Mixtures: Biostatistical Analyses of Joint Dose-response[R/OL]. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, 2003, http://oaspub.epa.gov/eims/eimscmm.getfile?p_download_id=427398.
- [25] EFSA. The EFSA's 7th Scientific Colloquium Report—Cumulative Risk Assessment of pesticides to human health: The Way forward[R/OL]. <http://www.efsa.europa.eu/en/supporting/pub/117e.htm>, 2007.
- [26] 兰丰, 刘传德, 周先学, 等. 山东省主产区苹果农药残留水平及累积急性膳食暴露风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015 (7): 2595–2602.
Lan F, Liu CD, Zhou XX, *et al.* Residue levels and cumulative acute risk assessment of pesticides in apples of main fruits area in Shandong province [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, (7): 2595–2602.
- [27] 赵敏娟, 王灿楠, 李亭亭, 等. 江苏居民有机磷农药膳食累积暴露急性风险评估[J]. *卫生研究*, 2013, 42(5), 844–848.
Zhao MX, Wang CN, Li TT, *et al.* Acute risk assessment of cumulative dietary exposure to organophosphorus pesticide among people in Jiangsu province [J]. *J Hyg Res*, 2013, 42(5), 844–848.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



李安, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。
E-mail: lionlian@126.com



潘立刚, 博士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。
E-mail: panlg@brcast.org.cn