



水果农药残留风险 评价及管理

王冬群 王旭强 编 著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

水果农药残留风险评价及管理

王冬群 王旭强 编著

图书在版编目(CIP)数据

水果农药残留风险评价及管理 / 王冬群, 王旭强编
著. —杭州: 浙江大学出版社, 2016. 7

ISBN 978-7-308-15880-0

I. ①水… II. ①王… ②王… III. ①水果—农药残留—风险评价②水果—农药残留—质量管理 IV. ①S481

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 108637 号

水果农药残留风险评价及管理

王冬群 王旭强 编著

责任编辑 杜玲玲

责任校对 潘晶晶 秦 暇

封面设计 杭州林智广告有限公司

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州林智广告有限公司

印 刷 杭州杭新印务有限公司

开 本 710mm×1000mm 1/16

印 张 13.75

字 数 184 千

版 印 次 2016 年 7 月第 1 版 2016 年 7 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-15880-0

定 价 58.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行中心联系方式: (0571) 88925591; <http://zjdxcs.tmall.com>

前 言

加强水果质量安全监管,提升果品质量安全水平,是新阶段提高果业综合生产能力、增强果品市场竞争力的必然要求,也是加快发展优质、高产、高效、生态、安全果品生产,建设现代果业的重要举措,更是坚持以人为本、对人民负责的具体体现。

水果安全包括水果数量安全、水果质量安全和水果可持续安全三个方面。我国是一个人口大国,几十年来,由于长期受到“水果短缺”的影响,我们在追求水果数量供应的同时在一段时间里忽视了水果质量安全,对水果安全的认识大多只停留在卫生这个层面上。近十几年来,随着科学技术的进步和生产方式的转变,我国农业有了较快发展,特别是自我国进入全面建成小康社会决胜阶段以来,人们对水果的消费逐步从数量型向质量型转变,不仅要求水果品种齐全、数量充足和周年供应,而且更关心其内在质量,包括营养成分、有毒有害物质残留等情况。

加入 WTO 后,我国对外贸易的国际环境得到较大改善,同时,我国水果产品也面临着国外水果的直接竞争。激烈的国际竞争引发一些发达国家对我国出口水果实施技术贸易壁垒,其中质量安全问题成为阻碍我国水果国际贸易的最大障碍之一。为了应对加入 WTO 对我国水果贸易提出的巨大挑战,应尽快着手改善水果质量安全状况,提高水果产品的竞争力,突破发达国家构建的各种技术贸易壁垒。

水果质量安全直接影响居民健康状况和生命安全,同时也是影响人们对经济和社会安全预期的重要参考指标。在过去相当长的一段时间里,我国水果供给不足,水果生产者为提高水果产量,在种植过程中大量使用农

药,致使水果农药残留量严重超标,并对环境造成污染,严重影响人们生命健康和生活质量。生产过程中不合理使用农药造成水果污染及水果质量下降,已成为制约农村经济和农业生产可持续发展的重要因素。同时,随着水果供求进入总量基本平衡、丰年有余的新阶段,生活水平不断提高,人们越来越关注和忧虑农药污染造成的水果质量安全问题。

目前以水果为对象,系统地对其安全问题进行研究较少,从水果质量安全风险角度进行的研究更少。水果质量安全水平的高低,直接影响农业产业的健康发展。发展现代农业、提升水果市场竞争力,质量安全是关键。全面了解、掌握水果农药污染的现状和动态,将有利于指导水果的科学生产,有利于水果的出口。我们在过去的十几年里对农产品农药残留检测技术进行了研究,对慈溪市水果农药污染情况进行了全面、系统的调查、取样、定量检测和评价,并提出了相应的防治措施,为当地水果的持续、稳定和协调发展提供了科学依据,为农业科研工作者提供了大量基础性数据。这些研究成果可作为慈溪市水果质量安全发展趋势方面研究的背景参考资料,也可为相关工作人员提供参考。

该书的内容主要为作者在 2008—2015 年期间所做的工作总结和心得,前后持续了 8 年,时间跨度较大。在 8 年中相关标准变化比较大,有的已经废止,有的已经更新,因此在每节都注明了工作时间,亦成文于当时。用当时有效的标准判定当时的样品反映了特定时期的情况,因此本书未对标准作更新。望读者不要被误导,在工作中应使用有效标准。

本书在编写过程中得到了各位同行的悉心指导和帮助,在此表示感谢。由于编著者的水平和能力有限,书中难免出现疏漏和不妥之处,恳请各位读者批评、指正。

王冬群

2016 年 3 月

目 录

第 1 章 水果农药残留与风险评价	1
第 1 节 慈溪市水果产业发展概况	1
第 2 节 水果中禁用的农药	4
第 3 节 水果质量安全风险评价理论与方法	6
1 农药残留危害识别	7
2 农药残留危害描述	8
3 农药残留的膳食暴露评估	9
4 农药残留风险特征描述	10
5 风险分析内涵	11
6 常用风险评估方法	12
第 2 章 慈溪市草莓质量安全风险评价	21
第 1 节 晴好天气情况下的慈溪市草莓农药残留调查与分析	21
1 材料与方法	21
2 结果与分析	22
3 讨论	23
第 2 节 连续阴雨天气对草莓质量安全水平的影响	25
1 材料与方法	25
2 结果与分析	26

3 讨论	30
第 3 节 2010—2013 年慈溪市草莓农药残留与风险评价	33
1 材料与方法	33
2 结果与分析	34
3 讨论	39
第 3 章 慈溪市梨质量安全风险评价	41
第 1 节 翠冠梨不同组织中农药残留分布规律研究	41
1 材料与方法	41
2 结果与分析	42
3 讨论	45
第 2 节 基于食品安全指数法评估慈溪市翠冠梨农药残留的风险	48
1 材料与方法	48
2 结果与分析	49
3 讨论	53
第 3 节 2009—2013 年慈溪市梨农药残留调查分析	55
1 材料与方法	55
2 结果与分析	57
3 讨论	61
第 4 节 慈溪市梨农药残留膳食摄入风险评估	64
1 材料与方法	64
2 结果与分析	68
3 讨论	72
4 结论	74
第 4 章 慈溪市葡萄质量安全风险评价	77
第 1 节 慈溪市大棚葡萄质量安全风险评价	77

1 材料与amp;方法	77
2 结果与分析	79
3 讨论	82
第2节 基于食品安全指数法评估慈溪市葡萄农药残留的风险	85
1 材料与amp;方法	85
2 结果与分析	86
3 讨论	91
第3节 慈溪市葡萄农药残留膳食摄入风险评估	93
1 材料与amp;方法	94
2 结果与分析	97
3 讨论	101
4 结论	102
第5章 慈溪市杨梅质量安全风险评价	106
第1节 慈溪市地产杨梅农药残留调查	106
1 材料与amp;方法	106
2 结果与分析	107
3 讨论	107
第2节 慈溪市外地杨梅质量安全风险评估	110
1 材料与amp;方法	110
2 结果与分析	111
3 讨论	116
第6章 慈溪市桃子柑橘等其他水果质量安全风险评价	119
第1节 2009—2013年慈溪市桃子农药残留分析	119
1 材料与amp;方法	120
2 结果与分析	121

3 讨论	124
第2节 散户种植的水蜜桃农药残留膳食摄入风险评估	127
1 材料与方法	127
2 结果与分析	131
3 讨论	136
4 结论	137
第3节 慈溪市柑橘质量安全风险评价	140
1 材料与方法	140
2 结果与分析	141
3 讨论	147
第4节 慈溪市水果有机磷农药残留调查及风险评估	149
1 材料与方法	149
2 结果与分析	150
3 讨论	153
第5节 2011—2014年慈溪市农产品批发市场水果质量安全情况调查及风险评估	156
1 材料与方法	156
2 结果与分析	157
3 讨论	163
第7章 水果质量安全对策与措施	165
第1节 影响水果农药残留量的主要因素	165
1 种植户安全用药意识差	165
2 种植户栽培技术有待进一步提高	166
3 农药市场管理有待进一步加强	166
4 质量监控作用不强,质量安全标准尚不完善	167
5 农药残留检测体系不健全	167
第2节 水果质量安全对策与措施	169

1	加大宣传培训力度,提高从业者素质	169
2	完善水果相关种植技术措施	170
3	加强农资投入品市场管理	170
4	推广应用病虫害绿色防控技术	171
5	科学使用农药	173
6	严禁使用药袋	174
7	开展水果产地环境普查	175
8	建立水果市场准入制度	175
9	完善水果质量标准体系	175
10	加强水果“三品一标”认证	176

附录	水果中农药最高残留限量(MRL)国家标准与农药每日 允许摄入量(ADI)	177
----	---	-----

第1章 水果农药残留与风险评价

第1节 慈溪市水果产业发展概况

慈溪市有“两山一水七分地”之称,适合种植水果的土地面积大,水果资源丰富,种类繁多。近年来,随着慈溪农业产业结构的调整和现代农业发展步伐的加快,以市场为导向,以生态条件为依据,以果业增效、果农增收为中心,积极调整水果结构和生产布局,大力发展优势水果,不断壮大特色水果产业,成效显著。水果产业基本形成了特色化、良种化、区域化、规模化、专业化、产业化的生产格局。

慈溪产水果主要由杨梅、蜜梨、葡萄、桃子、柑橘等五大主导产业组成。近几年来,水果产业总体规模稳步扩大,产量产值明显增长,水果品质提升较大。据不完全统计,截至2011年慈溪水果总面积达17.4万亩*,其中杨梅7.9万亩,蜜梨4.04万亩,葡萄3.9万亩,桃0.71万亩,柑橘0.58万亩。水果总产量达到12万t,其中杨梅1.3万t,蜜梨5万t,葡萄3.7万t,桃0.8万t,柑橘0.9万t。一般年份葡萄平均价格能达到8~10元/kg,桃平均价格能达到9~12元/kg,早熟梨平均价格达2.5~3元/kg,平均亩产值达到近万元。

水果结构不断优化,生产布局更加合理。慈溪市桃子、葡萄和杨梅等

* 1亩约为666.7m²,15亩=1公顷。考虑到农业生产实际,本书仍采用亩作为土地面积单位。

优势水果不断发展壮大,优势水果集中度明显增长。目前,慈溪市已形成了杨梅、葡萄、蜜梨、柑橘和水蜜桃等五大地产水果生产板块,其主产区在横河、匡堰、新浦、周巷和掌起等镇,其中横河和匡堰两镇的杨梅面积达到4.3万余亩,掌起镇水蜜桃种植面积5000余亩,分别占全市杨梅和水蜜桃总面积的一半以上,而新浦镇的葡萄、周巷镇的蜜梨种植面积也已分别占全市总面积的1/3左右。

慈溪市主要水果品种优势明显。草莓主要种植于横河镇和龙山镇,其他镇(街道)有少量种植,种植的品种主要有红颊、丰香和章姬等。慈溪市种植的草莓均采取设施栽培方式,主要用于鲜食,少部分通过冷冻加工出口国外。慈溪葡萄,以前主要种植于新浦镇,现全市各镇都有种植,主要品种以巨峰、甬优一号为主,还伴有秦龙、红提和红意大利等欧亚葡萄品种。2010年慈溪市葡萄协会出面成功申请了“慈溪葡萄”地理标志证明商标。“慈溪葡萄”地理标志证明商标的注册成功,在提高地方“名特优”产品竞争力、发展特色农副产业、促进农民增收致富方面将起重要的作用。葡萄主要销往山东、北京、江苏和上海等地和省内杭州、台州等地。杨梅是慈溪市特有的名产,慈溪杨梅以名闻遐迩的“荸荠种”和“早大种”杨梅为主,果大、核小、色佳、肉质细嫩、汁多味浓、香甜可口,其品质优势极为明显,鲜食、加工均可。至今,慈溪杨梅已通过各种网络远销到中国香港、新加坡、法国和日本等市场。慈溪素有“中国杨梅之乡”的称谓,人工栽培已有1300余年,野生杨梅更有7000余年历史。宋代大文豪苏东坡曾云:“闽广荔枝,西凉葡萄,未若吴越杨梅。”慈溪杨梅现已通过杨梅原产地保护认证。慈溪蜜梨是浙江的一只名牌农产品。慈溪蜜梨早在明朝成化年间(1465—1487)已有种植,慈溪市蜜梨有黄花、翠冠、新世花、西子绿和幸水等40余只品种。拥有宁波台逸农业有限公司、慈溪市成和梨业有限公司等一批梨业龙头企业。“润昌”品牌被评为浙江省农业名牌、浙江省绿色农产品、浙江十大名梨。慈溪玉露水蜜桃早有盛名,清光绪年间《慈溪县志》曰:“桃有六月桃、七月桃,产北乡沙地曰海桃,七月熟,味最佳。”慈溪掌起镇古窑浦村水蜜桃

以“玉露”牌为主打产品,目前有白凤、湖景、玉露、新玉和燕红等 20 余个品种。古窑浦玉露水蜜桃,皮韧而布满茸毛,皮色鲜艳而有红色细点,果肉呈白色,柔软多汁,鲜甜芳香,入口易溶。

专业化程度明显提高,涌现出了大批水果种植专业村、专业户。慈溪市水果生产迈入了专业化生产轨道,生产水平不断提高,现有规模果园一般由专业户经营,并且涌现了大批水果种植专业户。

果园生态旅游,从无到大,发展快速。从每年 6 月中旬开始,相继举行慈溪横河杨梅采摘节、慈溪古窑浦水蜜桃采摘节、慈溪新浦葡萄节、慈溪周巷润昌蜜梨节。慈溪水果采摘游已成为慈溪旅游的一张名片,已成为慈溪市拉动旅游经济发展的新引擎。它吸引了许多长三角地区游客来慈溪旅游。据不完全统计,2010 年约有 40 万的游客前来体验以杨梅采摘游为代表的水果采摘游,享受采摘乐趣,感受农家风情。全年实现旅游收入约 2 亿元,激发了广大果农办旅游的热情,为全市水果产业发展开拓了新途径,取得了良好的经济效益和社会效益。

参 考 文 献

- [1] 浙江省慈溪市农林局. 慈溪农业志[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991: 297.

第2节 水果中禁用的农药

目前,在水果生产中使用的农药品种已有 1500 多种,其中常用的有 300 余种。在水果生产中有机化学合成的杀虫剂、杀菌剂使用较多,其中杀虫剂对无公害水果质量安全影响最大。目前,在无公害水果生产中禁用的杀虫剂有三类。

有机氯杀虫剂:有机氯杀虫剂主要包括滴滴涕(DDT)、林丹和六六六(BHC)。我国于 1983 年全国停止生产和禁止使用滴滴涕及六六六。

氨基甲酸酯类杀虫剂:如甲萘威(西维因)、克百威(呋喃丹)和灭多威(万灵)等是高毒高残留杀虫剂,在水果生产中已被严禁使用。

有机磷杀虫剂:目前影响水果安全生产中最主要的杀虫类农药。此类农药占目前使用的杀虫类农药的 70%,而其中 70%为高毒高残留农药。因其常造成水果农药残留量超标,所以此类农药的使用成为水果安全生产面临的重要问题。目前影响较大的农药有敌百虫、倍硫磷、杀螟硫磷(杀螟松)、辛硫磷和毒死蜱。水果生产中严禁使用的农药有马拉硫磷(马拉松)、对硫磷(1605)、甲拌磷(3911)、甲胺磷、久效磷、杀扑磷、水胺硫磷和氧乐果。

2001 年修订的《农药管理条例》规定:“剧毒、高毒农药不得用于防治卫生害虫,不得用于蔬菜、瓜果、茶叶和中草药材。禁止销售农药残留量超过标准的农副产品”。中华人民共和国农业部于 2002 年 5 月 24 日发布了第 199 号公告,明令禁止使用的农药有六六六,滴滴涕,毒杀芬,二溴氯丙烷,杀虫脒,二溴乙烷,除草醚,艾氏剂,狄氏剂,汞制剂,砷,铅类,敌枯双,氟乙酰胺,甘氟,毒鼠强,氟乙酸钠,毒鼠硅。在果树上不得使用的农药有对硫磷(1605)、甲基对硫磷、甲拌磷(3911)、甲胺磷、久效磷、磷胺、甲基异

柳磷、特丁硫磷、甲基硫环磷、治螟磷、内吸磷、克百威、涕灭威、灭线磷、硫环磷、蝇毒磷、地虫硫磷、氯唑磷和苯线磷等 19 种高毒农药。另强调任何农药产品都不得在超过农药登记批准的使用范围内使用。

第3节 水果质量安全风险评价理论与方法

风险评估是指在风险事件发生之前或之后(但还没有结束),对该事件给人们生活、生命和财产等各个方面造成的影响和损失的可能性进行量化评估的工作。也就是说,风险评估就是量化测评某一事件或事物带来的影响或损失的可能程度。风险评估对农产品质量安全科学管理、依法监管、正确指导生产和引导消费具有十分重要的意义。《中华人民共和国农产品质量安全法》和《中华人民共和国食品安全法》均确立了风险评估的法律制度,也是目前国际农产品质量安全的通行做法,已成为各国纷纷实践并大力推行的一项持续性工作^[1]。

《中华人民共和国农产品质量安全法》中规定农产品是指来源于农业的初级农产品,水果就是属于该法中规定的农产品。法律中规定:农产品质量安全是指农产品质量符合保障人的健康、安全的要求。法律中规定的农产品质量安全是根据农产品质量安全标准体系进行判别,其中农产品质量安全标准是强制性的技术规范^[2]。目前《GB 2763—2014 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[3]是农产品质量安全在农药残留方面判定的国家强制标准,也是进行相关风险评价的一个重要依据。

在水果生产过程中使用农药是为了使水果免受病虫害的侵袭,实现优质高产的目标。然而,农药在使用后一般都会在目标作物上以及环境中产生相应的残留。控制这种风险,就要从农药的使用量、所造成的残留范围及它们的作用效果和致命性,以及该农药的其他来源方式和其他相关农药的暴露上做全面的风险评估,最终确定最大农药使用量,使它既能满足有效地防治病虫害,又能保证农药使用者的风险降到最低,而且还能使水果和环境中的有毒物质残留降低到人类可接受水平。

风险评估一般分为农药残留危害识别、农药残留危害描述、农药残留

暴露评估和农药残留风险特征描述等4个过程,最后根据风险评估结果提出相应的对策与措施。风险评估有定量、定性和半定量评估三种形式。危害识别采用的是定性方法;危害描述、暴露评估、风险特征描述采用定性与定量结合的方法。

1 农药残留危害识别

危害识别即识别可能对人体健康和环境产生不良效果的风险源,可能存在于某种或某类食品中的生物、化学、物理风险因素,并对其特性进行定性、定量描述的过程。它的目的是识别人体暴露在一种农药残留物质下对健康所造成的潜在的负面影响,识别这种负面影响发生的可能性及与之相关联的确定性和不确定性。

农药残留物的种类和数量与农药的化学性质、结构等特点有关,农药的残留性越大,在食品中的残留量越多,对人体的危害也越大。食用带少量残留农药的农产品,人体自身会降解,但长期食用带有农药残留的农产品,必然会给人体健康带来极大的危害^[4]。

根据目前农业生产上常用农药(原药)的毒性综合评价(急性口服、经皮毒性、慢性毒性等),按毒性登记可分为极性毒性、高毒性、中等毒性、轻毒性、几乎无毒性、比较无害等6类^[5],详见表1.3.1。

高毒农药(半数致死量 $LD_{50} < 50\text{mg/kg}$)有甲拌磷、治螟磷(苏化203)、对硫磷、甲基对硫磷、内吸磷、杀螟威、砒霜、氧乐果、磷化锌、磷化铝、氰化物、杀虫脒、氯化乙基汞、赛力散、溃疡净、久效磷、磷胺、甲胺磷、异丙磷、三硫磷、呋喃丹、氟乙酰胺氯化苦、五氯酚、二溴氯丙烷和乙基大蒜素等。

中等毒农药(LD_{50} 为 $50 \sim 500\text{mg/kg}$)有杀螟硫磷、燕麦敌、乐果、稻丰散、乙硫磷、亚胺硫磷、皮蝇磷、六六六、高丙体六六六、抗蚜威、倍硫磷、敌敌畏、拟除虫菊酯类、毒杀芬、氯丹、滴滴涕、西维因、福美肿、稻脚青、退菌