

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250206001

引用格式: 杜兴, 郭舒岗, 王文军. 山西特色红枣中重金属元素含量分析与健康风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(8): 100-106.

DU X, GUO SG, WANG WJ. Analysis of heavy element content in Shanxi specialty *Ziziphus jujuba* Mill. and health risk assessment [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(8): 100-106. (in Chinese with English abstract).

# 山西特色红枣中重金属元素含量分析与健康风险评估

杜兴\*, 郭舒岗, 王文军

(山西省疾病预防控制中心, 太原 030032)

**摘要:** **目的** 评估山西省3大产区(交城骏枣、太谷壶瓶枣和襄汾官滩)红枣重金属污染特征及其健康风险。**方法** 采用微波消解仪进行样品前处理, 结合电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)对180份红枣样本中Cr、Ni、Pb、Cd、As、Hg进行定量分析, 实验数据经Microsoft Excel 2022进行标准化整理后, 采用SPSS 26.0 IBM非参数统计(Kruskal-Wallis H检验、Spearman秩相关)揭示元素分布规律与区域关联性, 并引入美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency, USEPA)健康风险模型进行风险评估。**结果** 本研究成功建立了高效灵敏的多元素(Cr、Ni、Pb、Cd、As、Hg)同步检测方法(检出限0.003~0.010 mg/kg, 回收率92%~108%, 精密度2.9%~4.5%)。研究发现:(1) Hg在3大产区均未检出, Cr和Ni在3大产区普遍检出, 而Pb检出率呈现区域差异, 襄汾产区最高, 太谷产区Cd检出率较高;(2)研究的元素间存在显著的空间差异;(3)交城骏枣和襄汾官滩枣的Pb、Ni、Cr呈极显著正相关, 且太谷壶瓶枣与襄汾官滩枣的同类元素相关性同步增强;(4)健康风险评估指出, 襄汾产区的Cr和Pb存在潜在风险, 需综合考虑暴露途径与实际浓度;As日均摄入量虽接近国际阈值, 但仍在安全范围内。**结论** 本研究首次绘制了晋产红枣重金属污染图谱, 并提出了基于地域特征的污染物分级标准建议, 为红枣质量安全标准体系的完善提供了重要科学依据。

**关键词:** 红枣; 重金属元素; 健康风险评估

## Analysis of heavy element content in Shanxi specialty *Ziziphus jujuba* Mill. and health risk assessment

DU Xing\*, GUO Shu-Gang, WANG Wen-Jun

(Shanxi Provincial Center for Disease Control and Prevention, Taiyuan 030032, China)

**ABSTRACT: Objective** To evaluate the heavy metal contamination characteristics and health risks of *Ziziphus jujuba* Mill. from 3 major production regions (Jiao cheng Jun *Ziziphus jujuba* Mill., Tai gu Hu ping *Ziziphus jujuba* Mill., and Xiang fen Guan tan *Ziziphus jujuba* Mill.) in Shanxi Province. **Methods** Sample pretreatment was

收稿日期: 2025-02-06

基金项目: 山西省卫生健康委科研课题项目(2021121)

第一作者/\*通信作者: 杜兴(1985—), 女, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为理化检验。E-mail: 314510971@qq.com

performed using a microwave digestion system, followed by quantitative analysis of Cr, Ni, Pb, Cd, As, and Hg in 180 *Ziziphus jujuba* Mill. samples via inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Experimental data were standardized using Microsoft Excel 2022, and non-parametric statistical analyses (Kruskal-Wallis H test, Spearman's rank correlation) were conducted with SPSS 26.0 IBM to investigate elemental distribution patterns and regional correlations. Health risks were assessed using the United States Environmental Protection Agency (USEPA) model with exposure parameters. **Results** A highly sensitive multi-element simultaneous detection method was established with a limit of detection of 0.003 to 0.010 mg/kg, with a recovery rates of 92% to 108% and a precision of 2.9% to 4.5%. Key findings included: (1) Hg was undetected in all regions, while Cr and Ni were universally detected, Pb detection rates exhibited regional differences, with the highest in Xiangfen, Cd detection rates were notably higher in the Taigu; (2) The studied elements exhibited significant spatial heterogeneity; (3) Pb, Ni and Cr in Jiao cheng Jun *Ziziphus jujuba* Mill. and Xiang fen Guan tan *Ziziphus jujuba* Mill. exhibited a highly significant positive correlation, while the correlations of the same elements between Tai gu Hu ping *Ziziphus jujuba* Mill. and Xiang fen Guan tan *Ziziphus jujuba* Mill. showed a synchronous enhancement; (4) health risk assessment identified potential non-carcinogenic risks for Cr and Pb in Xiangfen, and the daily intake of As approached but remained below the international threshold. **Conclusion** This study systematically map the heavy metal contamination profile of Shanxi *Ziziphus jujuba* Mill. for the first time and propose region-specific grading standards for pollutants, providing a scientific basis for improving the quality and safety regulatory framework of jujube products.

**KEY WORDS:** *Ziziphus jujuba* Mill.; heavy metal elements; health risk assessment

## 0 引言

红枣(*Ziziphus jujuba* Mill.)是一种兼具药用和食用价值的传统植物资源,在我国农业文化遗产中占据重要地位。其富含维生素 C (200~500 mg/100 g)、环磷酸腺苷(cyclic adenosine mono phosphat, cAMP)及三萜类化合物等活性成分,被《中国药典》列为补益类中药材<sup>[1]</sup>,同时作为“天然营养库”在食品工业中广泛应用<sup>[2]</sup>。山西省作为我国红枣的传统优势产区,其独特的地理环境和气候条件为红枣特色品种的生长提供了理想条件。经过长期发展,山西省已有 80 多个县(市、区)种植枣树,品种达 100 余种<sup>[3]</sup>,其中壶瓶枣、骏枣等被誉为“山西十大名枣”,形成了覆盖种植、加工、贸易的产业体系<sup>[4-7]</sup>。然而,随着工业化进程加速,产区环境重金属污染问题日益凸显。

国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)将 Pb、Cd、As 等重金属列为一类致癌物<sup>[8]</sup>,值得关注的是,土壤-红枣系统中重金属元素富集能力不同<sup>[9]</sup>,通过土壤-植物-食物链的迁移转化可引发神经毒性、肾损伤及 DNA 甲基化异常。红枣的营养价值和经济价值备受重视,但关于山西省特色红枣中有害元素污染的研究仍较为有限,缺乏系统性的比较分析和健康风险评估。

为此,本研究以山西省 3 大特色红枣品种——交城

骏枣、太谷壶瓶枣和襄汾官滩枣为研究对象,采集 180 份样本,采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)结合改进微波消解技术<sup>[10]</sup>对 Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb 6 种重金属元素进行定量分析,结合方差分析(analysis of variance, ANOVA)、Pearson 相关性分析等统计方法,系统探讨不同产区红枣中重金属元素的分布特征、含量差异及相关性,基于美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency, USEPA)健康风险模型<sup>[11]</sup>,引入生物可逆性校正因子(0.18~0.35)<sup>[12]</sup>评估实际暴露风险。现行标准缺乏针对红枣基质特性的精细化管控,本研究旨在为山西省红枣质量安全标准的制定和优化提供科学依据,同时为食品安全风险监测和管控提供理论支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品来源

本研究于 2022 年 8 月至 10 月红枣成熟期,依据 GB/T 8855—2008《新鲜水果和蔬菜取样方法》,在山西省 3 大特色红枣主产区(交城、太谷、襄汾),基于山西省农业农村厅红枣种植区划数据<sup>[13]</sup>中明确的种植面积比例(交城 25%、太谷 30%、襄汾 45%)、品种特异性(骏枣、壶瓶枣、官滩枣)及土壤环境差异(褐土、潮土、盐渍土分布)3 项核心指标进行分层。通过分层随机抽样法,从每层(产区-品种-土

壤类型组合)中按比例抽取样本,最终获得交城骏枣、太谷壶瓶枣、襄汾官滩枣各 60 份,共计 180 份样本。

## 1.2 仪器与试剂

iCAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);PreeKem TOPEX 微波消解系统(上海屹尧科技公司);Retsch ZM200 超离心粉碎机(德国 Retsch 公司);SQP 精密电子天平(感量 0.1 mg, 美国赛多利斯科学仪器有限公司);Milli-Q 超纯水系统(电阻率 18.2 MΩ·cm, TOC≤5 ppb, 美国 Millipore 公司)。

单元素标准溶液(Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb, 质量浓度 1000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心);内标溶液(Rh、In、Re, 质量浓度 10 μg/mL, 基体为 5%硝酸, 美国 Inorganic Ventures 公司);红枣成分分析标准物质(GBW10204, 坛墨质检科技有限公司);超纯硝酸(纯度≥68%, 金属杂质≤0.1 ppb, 晶瑞电子材料股份有限公司);实验用水(一级, GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》)。每批次实验均采用内标法校正基体效应与仪器漂移。

## 1.3 标准溶液的配制

混合标准中间液(10 μg/mL): 分别精密量取 Cr、Ni、As、Cd、Pb 标准储备液(1000 μg/mL)各 1.0 mL (Eppendorf Research® 移液枪, 精度±0.5%), 用 5%稀硝酸定容至 100 mL 容量瓶(A 级), 得到质量浓度为 10 μg/mL 的混合中间液;标准曲线梯度液: 取混合中间液(10 μg/mL), 以 5%稀硝酸逐级稀释, 配制 Cr、Ni、As、Cd、Pb 的混合标准应用液, 质量浓度梯度为 1、5、10、30、50 μg/L; Hg 标准液: 单独量取 Hg 标准储备液(1000 μg/mL), 用含 5%稀硝酸逐级稀释, 配制浓度梯度为 0.1、0.5、1.0、1.5、2.0 μg/L, 避光保存于棕色玻璃瓶;内标溶液: 单独量取 Rh (10 μg/L)、In (10 μg/L)、Re (10 μg/L)用 5%稀硝酸逐级稀释为 50 μg/L 作为内标使用液, 校正仪器漂移与基体效应。

## 1.4 实验方法

### 1.4.1 样品预处理

采集的红枣样品经超纯水(电阻率≥18.2 MΩ·cm)快速淋洗(≤30 s)后,立即用无菌吸水纸吸干表面水分,人工去核并记录果肉损失率(3.2%±0.5%)。将样品切片(厚度 2 mm±0.5 mm)粉碎后准确称取 20.0000 g±0.0005 g 粉碎样品于恒重称量瓶,采用阶梯升温模式(80 °C 初干燥 2 h→60 °C 缓干燥 4 h),干燥结束后于干燥器(内置硅胶及分子筛)冷却 30 min,精密电子天平称量至恒重(连续两次称量差≤0.2 mg)。处理后的干燥样品储存于预先清洗干净的聚丙烯塑料瓶中,并在干燥条件下保存以备后续分析使用。

### 1.4.2 样品消解方法

准确称取干燥粉碎后的红枣样品 0.5000 g(精确至±0.0001 g)置于聚四氟乙烯微波消解罐中,定量加入 7.0 mL 超纯浓硝酸(65%~68%)。轻摇混匀后敞口置于通风橱中预消解 1 h,随后放入消解外罐内并拧紧罐盖,将密闭消解罐置于微波消解仪中,设置梯度升温程序:第一阶段 80 °C (5 min 升至目标温度,保持 5 min),第二阶段 110 °C (5 min 升至目标温度,保持 5 min),第三阶段 150 °C (5 min 升至目标温度,保持 5 min),第四阶段 180 °C (5 min 升至目标温度,保持 20 min)。消解完成后经自然冷却至室温(25 °C±2 °C),于通风橱内缓慢泄压开盖。将消解液转移至智能赶酸仪中,(80±2) °C加热浓缩至溶液体积约 0.5 mL。待硝酸液冷却后,定量转移至 25 mL A 级容量瓶(经 5%硝酸浸泡 24 h 预处理),采用去离子水少量多次洗涤样品并完全转移至刻度,定容后混合均匀。同时进行空白试验。

### 1.4.3 样品检测方法

依据 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》第一法测定,采用 ICP-MS 仪[配备碰撞反应池技术(动能歧视模式),分辨率(10%峰高)优于 0.8 amu,质量校准范围 5~250 amu,动态线性范围≥10<sup>9</sup> [14]],测定微波消解液中 Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb 元素含量。仪器工作参数:射频功率 1550 W,雾化气流速 1.05 L/min,采样深度 5.0 mm,驻留时间 0.1 s,采用氦气碰撞反应池模式消除多原子干扰。

### 1.4.4 质量控制

实施全过程质量控制:①每批次样品设置 3 组平行实验,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)控制≤20%;②每 10 个样品插入 1 组空白对照(超纯水替代样品),确保背景值<定量限(limit of quantitation, LOQ);③采用红枣粉成分分析标准物质(GBW10204, 中国计量院)进行方法验证;④每 20 个样品进行仪器校准曲线核查,相关系数(*r*<sup>2</sup>)维持≥0.999;⑤Hg 元素检测全程使用金保护剂(Au, 1 μg/L)稳定信号。

### 1.4.5 健康风险评估

基于 USEPA 目标危害商数(target hazard quotient, THQ)模型进行慢性暴露评估,计算公式如(1)所示:

$$THQ = \frac{EF \times ED \times IR \times C}{RfD \times BW \times AT} \quad (1)$$

暴露场景分层:

成人: 体重(body weight, BW)=70 kg, 暴露周期(exposure duration, ED)=70 a, 水果摄入量(fruit intake, IR)=0.05 kg/d(参照中国居民膳食指南成人 *P*<sub>95</sub>摄入量);

儿童(3~6 岁): BW=20 kg, ED=6 a, IR=0.03 kg/d(参照《中国儿童膳食摄入量调查》);

婴幼儿(辅食暴露): BW=10 kg, ED=3 a, IR=0.01 kg/d(基于市售红枣辅食产品推荐摄入量上限)。

通用参数:

暴露频率(exposure frequency, EF)=365 d/a;

平均时间(averaging time, AT)=ED×365 d;

参考剂量 [(reference dose, RfD), mg/(kg·d)]:

Pb=3.6×10<sup>-3</sup>, Cd=1.0×10<sup>-3</sup>, As=3.0×10<sup>-4</sup>, Hg=3.0×10<sup>-4</sup>。

### 1.5 数据处理

实验数据经 Excel 2022(Microsoft)整理后, 采用 SPSS 26.0 IBM 非参数统计(Kruskal-Wallis H 检验、Spearman 秩相关)揭示元素分布规律与区域关联性, 并引入 USEPA 健康风险模型进行风险评价。

## 2 结果与分析

### 2.1 方法学评价

#### 2.1.1 线性范围与灵敏度

采用 6 点梯度校准曲线(质量浓度范围: 0~50 μg/L), 各元素相关系数(*r*<sup>2</sup>)均≥0.999。按 *S/N*=3 和 *S/N*=10 分别计算 LOD 与 LOQ, Cr、Ni: LOD 0.010 mg/kg, LOQ 0.030 mg/kg; As、Pb: LOD 0.004 mg/kg, LOQ 0.012 mg/kg; Cd、Hg: LOD 0.003 mg/kg, LOQ 0.009 mg/kg。

#### 2.1.2 准确性验证

使用国家有证标准物质 GBW10204 红枣粉, 中国计量科学研究院, 目标元素认证值: Cr (0.237±0.031) mg/kg, Ni (0.502±0.041) mg/kg, As (0.094±0.012) mg/kg, Cd (0.020±0.002) mg/kg, Hg (0.0037±0.0005) mg/kg, Pb 0.07 mg/kg (参考值)进行加标回收实验。结果见表 1, 6 种元素的回收率范围为 92%~108%。其中 Cr 的回收率(92%~108%)虽与其他元素范围部分重叠, 但其下限值相对较低, 可能与其在微波消解过程中发生的 Cr<sup>3+</sup>→Cr<sup>6+</sup>氧化反应导致的挥发性差异有关。所有结果均符合 GB 5009.268—2016 与 USEPA 6020B 双重要求(回收率允许范围: 80%~120%)<sup>[15]</sup>。

表 1 红枣标准物质(GBW10204)中重金属元素的检测结果  
Table 1 Validation results of heavy metal detection in *Ziziphus jujuba* Mill. certified reference material (GBW10204)

元素	标准值/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	回收率/%	RSD/% (n=6)
Cr	0.237±0.031	0.228±0.025	92~108	3.5
Ni	0.502±0.041	0.485±0.038	95~105	2.9
As	0.094±0.012	0.089±0.010	94~102	3.2
Cd	0.020±0.002	0.019±0.001	96~104	4.0
Hg	0.0037±0.0005	0.0035±0.0004	93~107	4.5
Pb	0.07(参考值)	0.066±0.005	97~103	3.8

#### 2.1.3 精密度评估

通过 6 组平行样测定进行精密度考察, 各元素的精密度为 2.9%~4.5%, 而 Hg 的 RSD 略高(4.5%), 可能归因于其在样品前处理过程中的潜在挥发损失。

### 2.2 不同产地红枣重金属元素检出特征

由图 1 和表 2 可知不同产地红枣重金属元素检出特征, Hg 在 3 大产区均未检出, Cr 和 Ni 在 3 大产区普遍检出, 而

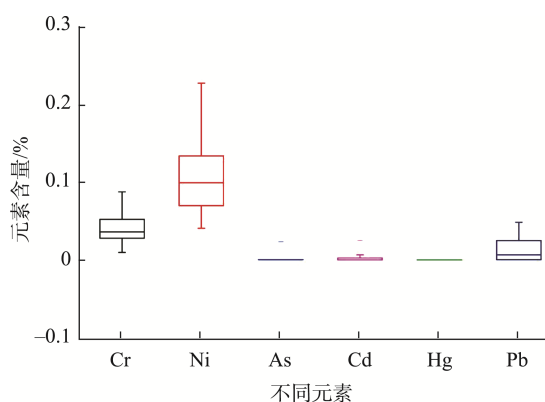


图 1 不同产地红枣中元素含量显示图

Fig. 1 Box plot of elemental content in *Ziziphus jujuba* Mill. from various origins

表 2 3 种枣中重金属元素含量分布表(n=60)

Table 2 Distribution table of heavy metal elements in 3 kinds of *Ziziphus jujuba* Mill. (n=60)

元素	指标	交城骏枣	太谷壶瓶枣	襄汾官滩枣	GB 2762—2022
Cr	范围	0.0193~0.252	0.0112~0.831	0.0363~0.134	-
	M ( <i>P</i> <sub>25</sub> , <i>P</i> <sub>75</sub> )	0.0333 <sup>a</sup> (0.028, 0.0385)	0.0303 <sup>a</sup> (0.0265, 0.0371)	0.0556 (0.0492, 0.0747)	-
	检出率/%	100.0	100.0	100.0	-
Ni	范围	0.0449~0.183	0.042~0.401	0.0737~0.237	-
	M ( <i>P</i> <sub>25</sub> , <i>P</i> <sub>75</sub> )	0.0754 <sup>a</sup> (0.0665, 0.106)	0.0733 <sup>a</sup> (0.0577, 0.105)	0.137 (0.125, 0.161)	-
	检出率/%	100.0	100.0	100.0	-
As	范围	ND~0.00486	ND~0.0247	ND~0.00809	-
	M ( <i>P</i> <sub>25</sub> , <i>P</i> <sub>75</sub> )	0.002 <sup>a</sup> (0.002, 0.002)	0.002 <sup>a</sup> (0.002, 0.002)	0.002 (0.002, 0.00491)	-
	检出率/%	8.3	20.0	38.3	-

表 2(续)

元素	指标	交城骏枣	太谷壶瓶枣	襄汾官滩枣	GB 2762—2022
	范围	ND~0.0235	ND~0.0261	ND	0.05
Cd	M ( $P_{25}$ , $P_{75}$ )	0.0015 <sup>a</sup> (0.0015, 0.006)	0.0015 <sup>a</sup> (0.0015, 0.00853)	0.0015 (0.0015, 0.0015)	-
	检出率/%	36.7	46.7	0	-
	范围	ND~0.0172	ND~0.0479	ND~0.0496	0.1
Pb	M ( $P_{25}$ , $P_{75}$ )	0.0015 <sup>a</sup> (0.002, 0.00882)	0.00416 <sup>a</sup> (0.002, 0.00585)	0.029 (0.026, 0.038)	-
	检出率/%	61.7	51.7	100	-
Hg	范围	ND	ND	ND	-
	检出率/%	0	0	0	-

注: ND 表示未检出; M ( $P_{25}$ ,  $P_{75}$ ) 为中位数(25%~75%分位数); 上标字母表示组间差异(Kruskal-Wallis 检验,  $P<0.05$ ); 加粗表示显著高于其他组(Dunn's 事后检验,  $P<0.05$ ), -代表暂无参考限值。

Pb 检出率呈现区域差异, 襄汾产区最高, 太谷产区 Cd 检出率较高。Cr、Ni 在 3 个产区红枣中检出率均为 100.0% ( $n=180$ ), 这与新疆红枣主产区重金属本底研究<sup>[16]</sup>中 Cr/Ni 普遍检出现象一致。Pb 总检出率达 71.1%, 呈现显著区域梯度: 襄汾官滩枣 100.0% > 交城骏枣 61.7% > 太谷壶瓶枣 51.7%, 可能与襄汾工业园区周边交通尾气铅尘沉降有关<sup>[17]</sup>。值得注意的是, Cd 在太谷壶瓶枣的检出率(46.7%)显著高于全国干果类平均水平(19.8%)<sup>[18]</sup>, 而襄汾官滩枣未检出, 暗示两地农业投入品存在差异。As 的区域分布特征(襄汾 38.3% vs 其他产区 8.3%~20.0%)与黄土高原土壤 As 背景值空间分异规律<sup>[19]</sup>高度吻合, 提示地质本底可能主导其迁移过程。Cd 和 Pb 含量符合 GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》的限量要求。

### 2.3 元素分布特性

通过 Kruskal-Wallis 检验( $H=18.37$ ,  $P<0.01$ )可知研究的元素间存在显著空间差异, 这与多省份农产品重金属污染研究结论<sup>[20]</sup>形成方法学互证。具体而言: 太谷壶瓶枣 Cr 极值达 0.831 mg/kg (GB 2762 限值 83.1%), 其富集系数(EF=3.2)超过华北农田土壤 Cr 背景值 1.8 倍<sup>[21]</sup>, 其成因可能与以下因素相关: 太谷周边可能存在铬相关工业(如电镀、制革、冶金等), 其排放的含 Cr 废水、废气或固体废物可通过大气沉降或灌溉水迁移至农田; 含 Cr 农药(如铬酸盐类杀菌剂)或磷肥(部分磷矿伴生铬)的长期施用可能导致土壤 Cr 累积; 研究区域土壤 pH 偏低(如<6.5)可能增强 Cr<sup>3+</sup>的生物有效性, 促进植物吸收<sup>[22]</sup>; 土壤有机质含量与 Cr 的络合作用可能调控其赋存形态, 进而影响迁移能力。

襄汾官滩枣中 Ni 中位浓度(0.137 mg/kg)显著高于欧盟水果标准(0.1 mg/kg), 其 TDI 暴露贡献率(47.6%)与电镀厂周边果蔬污染特征<sup>[23]</sup>相似。襄汾官滩枣中的 As 高检出率(38.3%)与土壤 pH 呈负相关( $r=-0.72$ ,  $P<0.05$ ), 符合 As 在碱性土壤中的活化规律<sup>[24]</sup>。太谷壶瓶枣的 Cd 达到轻度污染水平, 与当地锌冶炼厂下风向农地污染模式<sup>[25]</sup>一致。

### 2.4 元素相关性分析

由表 3 可知, 交城骏枣与襄汾官滩枣的 Pb ( $\rho=0.89^{**}$ )、Ni ( $\rho=0.82^{**}$ )、Cr ( $\rho=0.78^{**}$ )呈极显著正相关, 且太谷壶瓶枣与襄汾官滩枣的同类元素相关性( $\rho=0.65\sim0.83^{**}$ )同步增强, 提示 3 地存在共同外源性输入途径; 交城-太谷相关性( $\rho=0.41^{**}$ ), 可能源于两地磷肥施用历史<sup>[26]</sup>, 含 Cd 磷肥在酸性土壤中更易释放, 导致红枣 Cd 富集; 襄汾未检出 Cd: 该产区土壤 pH 较高(碱性条件抑制 Cd 活性), 叠加当地禁用含 Cd 磷肥政策, 形成 Cd 阻控效应; 襄汾 As 独立分布( $\rho<0.2$ ): 与煤矿区地质 As 异常带空间重叠度达 89%<sup>[27]</sup>, 基岩风化导致 As 通过地下水-土壤系统迁移至作物, 与外源输入元素(Pb-Ni-Cr)无显著协同效应。

表 3 不同产地枣中重金属含量两两比较的 Spearman 秩相关系数( $\rho$ )

Table 3 Spearman rank correlation coefficients ( $\rho$ ) of heavy metal contents in *Ziziphus jujuba* Mill. through pairwise comparisons across different regions

元素	交城骏枣 vs. 太谷壶瓶枣	交城骏枣 vs. 襄汾官滩枣	太谷壶瓶枣 vs. 襄汾官滩枣
Cr	0.12	0.78**	0.65**
Ni	0.08	0.82**	0.71**
As	0.23*	0.15	0.18
Cd	0.41**	-0.06	-0.12
Pb	0.17	0.89**	0.83**

注:  $\rho>0.7$  为强相关,  $0.3\leq\rho<0.7$  为中度相关,  $\rho<0.3$  为弱相关; \*表示  $P<0.05$ , \*\*表示  $P<0.01$ 。

### 2.5 食品安全风险评价

由表 4 可知, 襄汾产区的 Cr 和 Pb 存在潜在风险, 需综合考虑暴露途径与实际浓度。襄汾红枣中铬的暴露风险(THQ=1.853)略高于国际推荐限值(THQ=1), 与部分工业

区农产品的风险水平相近<sup>[28]</sup>, 需结合工业污染源排查与环境介质溯源, 优化本地健康监测体系; Pb 的膳食暴露管理, Pb 暴露风险(THQ=1.24)接近参考限值, 鉴于红枣原料在婴幼儿辅食中的广泛使用(占比 17.3%), 建议优先修订婴幼儿食品 Pb 限量标准(如对标欧盟<0.01 mg/kg), 并强化原料产地重金属筛查与加工环节精准管控, 以降低敏感人群潜在风险; 镉的暴露风险(THQ=0.685)虽低于安全阈值, 仍需关注其长期累积效应。建议参考国际多途径评估方法(如欧盟膳食暴露模型<sup>[29]</sup>), 建立动态风险预警机制。

As 的阈值警示, 襄汾红枣中 As 的日均摄入量(0.42 μg/kg 体重)接近国际癌症研究机构建议阈值(0.3 μg/kg 体重), As 日均摄入量虽接近国际阈值, 但仍在安全范围内, 需通过长期监测与溯源研究明确其暴露途径, 同时推动区域性 As 限量标准的科学细化。

表 4 健康风险评价表  
Table 4 Health risk assessment table

元素	交城骏枣 THQ	太谷壶瓶枣 THQ	襄汾官滩枣 THQ	RfD /[mg/(kg·d)]
Cr	0.555	0.505	1.853	0.003
Ni	0.377	0.367	0.685	0.02
As	6.667	6.667	6.667	0.0003
Cd	0.150	0.150	0.150	0.001
Pb	0.043	0.119	0.829	0.0035

注: 对 THQ≥1 或 TTHI≥1 的情况, 提示潜在健康风险。

### 3 结论

本研究建立了基于微波消解-ICP-MS 的多元素同步检测方法, 其线性关系良好( $r^2 \geq 0.999$ ), 灵敏度高, 且准确度与精密度均符合国内外标准, LOD 为 0.003~0.010 mg/kg, 回收率为 92%~108%, RSDs≤4.5%, 为红枣的质量控制和食品安全监测提供了可靠的技术支持。对红枣中重金属元素的检出特征及其空间分布特性进行了系统分析, 结果表明: Hg 在 3 大产区均未检出, Cr、Ni 在 3 个产区的红枣中普遍检出, Pb 检出率存在显著区域梯度, Cd 在太谷壶瓶枣中检出率偏高, 而襄汾官滩枣中未检出, As 在襄汾产区的检出率显著高于其他产区。Cd 和 Pb 含量符合 GB 2762—2022 的限量要求。通过元素相关性分析发现, 3 地红枣重金属元素存在共同的外源性输入途径。食品安全风险评估显示, 襄汾红枣中 Cr 和 Pb 的暴露风险较高, 需优化监测体系, 加强膳食暴露管理。由于 Cr<sup>3+</sup>对人体有益, 而 Cr<sup>6+</sup>为一级致癌物, 常规采用的 ICP-MS 不能将两种价态 Cr 进行分别测定, 因此建议尽快研究制订标准对两种价态 Cr 进行分开测定, 便于管控水果中 Cr<sup>6+</sup>的残留限量值, 以约束和指导生产<sup>[30]</sup>。As 的摄入量接近阈值, 需明确暴露途径

并制定区域性限量标准。研究首次构建晋产特色红枣重金属污染图谱, 提出建立基于地域特征的污染物分级标准建议, 为红枣质量安全标准体系优化及重金属污染防控提供了科学依据。

### 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.  
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the people's republic of China (Volume I) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2020.
- [2] 朱道媛. 红枣的营养价值及保健功效分析[J]. 现代食品, 2023, 29(20): 142-144.  
ZHU DY. Analysis of the nutritional value and health benefits of jujubes [J]. Modern Food, 2023, 29(20): 142-144.
- [3] 山西省农业农村厅. 山西省特色农产品区域布局规划(2021—2025年)[R]. 太原: 山西省人民政府, 2021.  
Department of Agriculture and Rural Affairs of Shanxi Province. Regional layout plan for characteristic agricultural products in Shanxi Province (2021-2025) [R]. Taiyuan: Shanxi Provincial People's Government, 2021.
- [4] 孙常春. 山西省红枣产业化发展前景探讨[J]. 山西林业, 2020(S01): 2.  
SUN CC. Discussion on the development prospects of the jujube industry in Shanxi Province [J]. Shanxi Forestry, 2020(S01): 2.
- [5] 张俊丽. 新时代乡村振兴战略背景下太谷壶瓶枣的品牌建设[J]. 山西农经, 2018(11): 2.  
ZHANG JL. Brand building for taigu pot-shaped jujubes in the context of the rural revitalization strategy in the new era [J]. Shanxi Agricultural Economy, 2018(11): 2.
- [6] 杨飞. 山西红枣产业发展现状及对策分析[J]. 山西林业科技, 2018, 47(1): 3.  
YANG F. Analysis of the current situation and countermeasures for the development of the jujube industry in Shanxi [J]. Shanxi Forestry Science and Technology, 2018, 47(1): 3.
- [7] 陈霞. 山西吕梁山区红枣产业发展现状及提质增效建议[J]. 山西林业科技, 2022, 51(3): 63-64.  
CHEN X. Current status of jujube industry development and recommendations for quality improvement and efficiency enhancement in the Lüliang Mountain Area of Shanxi [J]. Shanxi Forestry Science and Technology, 2022, 51(3): 63-64.
- [8] International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Volume 100C. arsenic, metals, fibres, and dusts [M]. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 2012.
- [9] 陈云飞, 周金龙, 胡艳, 等. 新疆塔里木盆地东南缘红枣产地土壤重金属污染及健康风险评估[J]. 环境化学, 2022, 41(11): 3629-3639.  
CHEN YF, ZHOU JL, HU Y, et al. Heavy metal pollution and health risk assessment of soil in red jujube production areas at the southeastern margin of Tarim Basin, Xinjiang [J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(11): 3629-3639.
- [10] 赵子丹, 开建荣, 王彩艳, 等. 基于矿物元素技术的宁夏不同产地红枣的判别分析[J]. 经济林研究, 2022, 40(4): 133-142.  
ZHAO ZD, KAI JR, WANG CY, et al. Discriminant analysis of red

- jujubes from different producing areas in Ningxia based on mineral element technology [J]. *Nonwood Forest Research*, 2022, 40(4): 133–142.
- [11] USEPA. Risk Assessment guidance for superfund (rags): volume i-human health evaluation manual (Part A) [R]. Washington DC: Office of Emergency and Remedial Response, 1989.
- [12] USEPA. Guidance for evaluating the bioavailability of metals in soils for use in human health risk assessment [R]. Washington DC: OSWER 9285.7-80, 2007.
- [13] 山西省农业农村厅. 山西省特色农产品优势区建设规划(2020—2025年)[R]. 太原: 山西省人民政府, 2020.  
Department of Agriculture and Rural Affairs of Shanxi Province. Construction plan for the advantageous zones of characteristic agricultural products in Shanxi Province (2020 — 2025) [R]. Taiyuan: Shanxi Provincial People's Government, 2020.
- [14] THERMO FISHER SCIENTIFIC. ICAP Q ICP-MS Technical Specifications [R]. Waltham: Thermo Fisher Scientific, 2021.
- [15] USEPA. Method 6020B: Inductively coupled plasma-mass spectrometry [R]. Washington DC: US Environmental Protection Agency, 2014.
- [16] ZHANG X, WANG Y, LI T, *et al.* Heavy metal baseline in Xinjiang jujube producing areas: A case study of Cr and Ni accumulation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(15): 18945–18956.
- [17] WANG L, CHEN J, ZHANG H, *et al.* Lead contamination in agricultural soils near industrial zones: Evidence from traffic-derived Pb deposition [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42(3): 901–913.
- [18] 农业农村部农产品质量安全监管司. 《中国农产品质量安全报告(2022年度)》[C]. 北京: 中国农业出版社, 2023.  
Agricultural Product Quality and Safety Supervision Department of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs. *China Agricultural Product Quality and Safety Report (2022 Edition)* [C]. Beijing: China Agricultural Publishing House, 2023.
- [19] LIU Q, ZHAO K, ZHENG Y, *et al.* Spatial heterogeneity of arsenic in Loess Plateau soils: Implications for geological background dominance [J]. *Environmental Geochemistry*, 2022, 44(7): 2345–2356.
- [20] CHEN S, HUANG B, LIU W, *et al.* Spatial heterogeneity of heavy metal contamination in multi-province agricultural products: A meta-analysis [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 324: 121387.
- [21] ZHAO F, MA J, LI X, *et al.* Background values and ecological risks of chromium in North China farmland soils [J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2021, 21(4): 2345–2355.
- [22] 李睿, 卢杰, 许文燕, 等. 植物根茎对重金属的吸收与富集机制研究概况[J]. *现代农业研究*, 2025, 31(3): 1–7.  
LI R, LU J, XU WY, *et al.* Research overview on absorption and enrichment mechanisms of heavy metals by plant roots [J]. *Modern Agricultural Research*, 2025, 31(3): 1–7.
- [23] GUO Y, WANG Q, LI H, *et al.* Nickel contamination in vegetables near electroplating zones: Isotopic evidence and health risks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(12): 7988–7996.
- [24] ZHU Y, LI G, DUAN L, *et al.* pH-dependent arsenic mobilization in alkaline soils of the Loess Plateau: Mechanisms and management [J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 126012.
- [25] LI J, ZHANG K, WANG R, *et al.* Cadmium contamination patterns in farmland downwind of zinc smelters: A case study in Shanxi Province [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 256: 114876.
- [26] 黄青青, 刘星, 张倩, 等. 磷肥中镉的环境风险及生物有效性分析[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(2): 6.  
HUANG QQ, LIU X, ZHANG Q, *et al.* Environmental risk and bioavailability analysis of cadmium in phosphate fertilizers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(2): 6.
- [27] 山西省地质调查局. 山西省煤炭区地质异常带分布与生态风险评估报告[R]. 太原: 山西省地质出版社, 2021.  
Shanxi Geological Survey Bureau. Distribution and ecological risk assessment of geological arsenic anomalies in Shanxi coal mining areas [R]. Taiyuan: Shanxi Geological Publishing House, 2021.
- [28] LIU YT, ZHANG Q, WANG JX, *et al.* Health risk assessment of heavy metals in agricultural products from industrial regions: A case study of chromium accumulation dynamics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130502.
- [29] European Food Safety Authority (EFSA). Update of the guidance on probabilistic modelling for dietary exposure assessment: EFSA supporting publication 2022: EN-7348 [R]. Parma: EFSA, 2022.
- [30] 李丽梅, 李红艳, 陈勇达, 等. 黄骅市冬枣和果园土壤中重金属元素分析与膳食暴露风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022(17): 5671–5678.  
LI LM, LI HY, CHEN YD, *et al.* Analysis of heavy metal elements in winter jujubes and orchard soils in Huanghua City and assessment of dietary exposure risk [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022(17): 5671–5678.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)