DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260130001
引用格式: 曹晓倩, 董建伟, 蒋宝. 冷等离子体-晒干加工对黑果枸杞中农药残留的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(12): 230–236.
CAO XQ, DONG JW, JIANG B. Effects of cold plasma-sun drying process on pesticide residues in *Lycium ruthenicum* Murr [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(12): 230–236. (in Chinese with English abstract).

冷等离子体-晒干加工对黑果枸杞中农药残留的影响

曹晓倩[1*], 董建伟[2], 蒋　宝[1]

(1. 渭南职业技术学院, 渭南　714026; 2. 陕西理工大学生物科学与工程学院, 汉中　723001)

摘　要: 目的　明确冷等离子体-晒干对黑果枸杞干制过程中农药残留的影响机制。**方法**　以枸杞常用的啶虫脒、多菌灵、吡虫啉、哒螨灵、唑螨酯、乙螨唑 6 种农药为研究对象, 采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定干制各环节的农药残留量, 系统分析加工因子(processing factor, PF)及降解率的动态变化, 结合农药理化性质与工艺参数探讨残留变化机制, 并开展膳食暴露风险评估。**结果**　干制各环节对农药残留的影响差异显著, 水清洗为最优残留去除工序(对啶虫脒、多菌灵、吡虫啉、哒螨灵的降解率 34.88%~73.14%), 冷等离子体处理后, 仅有唑螨酯和乙螨唑表现出降解作用; 经过干制工艺, 所有目标农药均未表现出现降解效果。膳食暴露风险评估显示, 6 种农药的急性风险率与慢性风险率分别为 0.001%~0.233%、0.001%~0.167%, 均远低于安全临界值。**结论**　研究证实该联合干制工艺下枸杞食用安全可控, 可为黑果枸杞加工农药残留管控及工艺优化提供理论依据与数据支撑。

关键词: 黑果枸杞; 冷等离子体; 农药残留; 加工因子; 风险评估

Effects of cold plasma-sun drying process on pesticide residues in *Lycium ruthenicum* Murr

CAO Xiao-Qian[1*], DONG Jian-Wei[2], JIANG Bao[1]

(1. *Weinan Vocational and Technical College*, *Weinan* 714026, *China*; 2. *College of Biological Science and Engineering*, *Shaanxi University of Technology*, *Hanzhong* 723001, *China*)

ABSTRACT: Objective　To clarify the mechanism of the effects of cold plasma-sun drying process on pesticide residues during the drying process of *Lycium ruthenicum* Murr. **Methods**　The 6 kinds of commonly used pesticides in *Lycium ruthenicum* Murr, namely acetamiprid, carbendazim, imidacloprid, pyridaben, fenpyroximate and zeta-cypermethrin, were selected as the research objects. The pesticide residues in each drying stage were determined by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), and the dynamic changes of processing factors (PF) and degradation rates were systematically analyzed. The residue change mechanism was

收稿日期: 2026-01-30
基金项目: 陕西省科技厅重点研发计划项目(2025NC-YBXM-133); 陕西省教育厅产业化培育项目(24JC025); 2023 年渭南市高层次人才特殊支持计划青年人才项目(2023-21); 渭南职业技术学院青年科技创新团队项目(WZYQNKJTD202302)
第一作者/*通信作者: 曹晓倩(1985—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为农产品质量安全与控制。E-mail: shannon0925@sina.com

explored in combination with the physicochemical properties of pesticides and process parameters, and a dietary exposure risk assessment was conducted. **Results** Each drying procedure exerted significantly different effects on pesticide residues. Water washing exhibited the best residue removal performance, with degradation rates of 34.88%–73.14% for acetamiprid, carbendazim, imidacloprid and pyridaben. Only fenpyroximate and etoxazole underwent degradation after cold plasma treatment. After the drying process, all target pesticides did not show degradation effects. The dietary exposure riskassessment showed that the acute risk rate and chronic risk rate of the 6 kinds of pesticides were 0.001%–0.233% and 0.001%–0.167 % respectively, both far below the safety critical values. **Conclusion** The study confirms that the combined drying process of *Lycium ruthenicum* Murr is safe for consumption and can provide theoretical basis and data support for pesticide residue control and process optimization in *Lycium ruthenicum* Murr processing.

KEY WORDS: *Lycium ruthenicum* Murr; cold plasma; pesticide residues; processing factor; risk assessment

0　引　言

黑果枸杞作为我国特色药食同源作物, 富含枸杞多糖、类胡萝卜素、酚类化合物等活性成分, 具有抗氧化、调节免疫、降血脂等生理功能, 在食品、医药领域应用广泛[1–2]。我国是黑果枸杞主产区, 产品品质优良且远销国内外, 但种植中化学农药的广泛使用导致果实农药残留问题突出, 威胁消费者健康与产业可持续发展, 其中啶虫脒、多菌灵等常用农药的残留膳食暴露风险备受关注[3]。

黑果枸杞鲜果皮薄多汁, 采后易腐烂, 加工成干果是其主要流通形式[4]。目前, 黑果枸杞干制加工仍以传统工艺为主, 主要包括自然晾晒和热风烘干两种方式, 但这两种工艺均存在明显缺陷: 自然晾晒效率低下, 易受环境粉尘、微生物污染, 且干燥周期长; 热风烘干虽能缩短干燥时间, 但高温条件易破坏果实中的热敏性营养成分, 同时两种工艺均可能导致农药残留在干制过程中发生富集, 进一步增加产品安全风险[5–9]。因此, 开发高效、低营养损耗、安全可控的黑果枸杞干制新技术, 成为解决产业痛点、推动产业高质量发展的迫切需求。

冷等离子体辅助自然晾晒技术是一种创新性融合高能物理化学作用与绿色自然干燥的农产品加工新技术。该技术通过冷等离子体的高效降解特性[10], 实现农药残留的绿色无害化处理, 同时依托自然晾晒的温和条件, 在最大化保留物料中热敏性营养成分(如维生素、活性物质等)的基础上, 同步完成物料干燥与品质提升, 最终达成产品安全性、营养性与加工经济性的协同优化, 是一种低能耗、环境友好、极具产业化应用潜力的可持续加工技术。前期研究表明, 该技术对草莓中敌敌畏的降解率(degradation rate, DR)可达 70%, 且维生素 C 保留率超 90%, 凸显其在农产品加工中的潜力[11–13]。目前, 冷等离子体技术已在多种农产品加工中开展探索, 但将其应用于黑果枸杞干制加工的相关研究仍较为匮乏, 尚未形成系统的技术体系。尤其是对黑果枸杞中常用农药的降解机制、加工过程中残留的动态变化规律及膳食暴露风险尚未明确。

本研究以黑果枸杞鲜果为对象, 经脱蜡处理后采用冷等离子体-自然晾晒联合干制工艺, 系统探究其对 6 种典型农药残留的影响, 基于干物质计的结果计算, 分析各环节残留量、加工因子(processing factor, PF)及 DR 的动态变化, 揭示残留变化机制并开展膳食暴露风险评估, 可为黑果枸杞安全生产提供技术支撑, 同时为冷等离子体技术在药食同源作物加工中的推广奠定理论基础。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

黑果枸杞样品均来源于天山果业农业科技有限公司。采摘时间为盛果期, 鲜果无破损、无病虫害, 统一挑选后立即运回实验室冷藏(4 ℃)备用。

乙腈、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、甲醇、乙酸乙酯、丙酮、正己烷(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)(分析纯, 北京市化工厂); 啶虫脒、多菌灵、吡虫啉、哒螨灵、唑螨酯、乙螨唑 6 种单一农药标准品(质量浓度均为 1000 mg/L, 规格为 1 mL, 国家标准物质中心)。

1.2　仪器与设备

XEVOTQ 超高效液相色谱-串联质谱仪、Acquity BEH UPLC BEH C_{18} 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)(美国 Waters 公司); T18 basic 高速组织匀浆机(德国 IKA 公司); TDL-5-A 高速冷冻离心机(上海天美生化仪器设备工程有限公司); RE-52AA 旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司); CTP-2000KP 冷等离子体设备(南京苏曼等离子体有限公司); TP-A2000 电子天平[精度 0.0001 g, 华志(福建)电子科技有限公司]。

1.3　实验方法

工艺流程: 黑果枸杞鲜果→挑选分级→脱蜡处理(1%

$NaHCO_3$溶液浸泡 5 min, 清水冲洗 2 次)→水清洗(流动清水冲洗 3 min)→吹干(35 ℃, 风速 2 m/s, 吹干至表面无游离水分)→冷等离子体处理(放电功率 150 W, 处理时间 3 min, 气体流量 5 L/min)→自然晾晒(温度 25~30 ℃, 相对湿度 40%~50%, 晾晒至含水率≤13%)。分别在原料、水清洗后、吹干后、冷等离子体处理后、自然晾晒后 5 个环节采集样品, 每个环节设置 3 个平行样。所有样品均测定水分含量, 后续农药残留结果均折算为干物质计, 消除水分差异对残留量的影响,

1.4 分析方法

1.4.1 前处理及检测方法

农药残留及前处理方法参照 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》以及部分相关文献的方法[14–18], 对黑果枸杞中啶虫脒、多菌灵、吡虫啉、哒螨灵、唑螨酯、乙螨唑 6 种农药残留进行检测分析。

(1)样品前处理

黑果枸杞鲜样: 称取 10.0 g, 放入 50 mL 离心管中, 加入 20.0 mL 乙腈用高速组织匀浆机 12000 r/min, 均质 1 min, 再加 5 g NaCl 涡旋 1 min, 将均质后的装有样品溶液的离心管再用高速离心机 10000 r/min, 离心 1 min, 使乙腈相和水相分层。准确吸取 10 mL 上层乙腈相溶液于 150 mL 平底浓缩瓶中, 于 40 ℃水浴缓慢浓缩蒸发至近干。再用 2 mL 甲醇:CH_2Cl_2=5:95 (*V*:*V*)溶解样品, 将其加到固相萃取柱(使用前先用 4 mL 上述甲醇:CH_2Cl_2 液平衡该固相萃取柱)中。用 100 mL 浓缩瓶收集洗脱液, 用 5 mL 甲醇:CH_2Cl_2=5:95 (*V*:*V*)洗涤浓缩瓶, 并将其注入固相萃取柱(重复 2 次)合并洗脱液, 旋转浓缩仪 40 ℃蒸发至近干, 用甲醇:水=20:80 (*V*:*V*)准确定容至 2.5 mL, 过 0.22 μm 有机微孔滤膜, 待测。

黑果枸杞干样: 称取 5.00 g, 加 5 mL 水, 其余操作同鲜样处理。

(2)色谱条件

色谱柱: Acquity BEH UPLC BEH C_{18}色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 流动相 A 为乙腈, B 为 0.1%甲酸水; 进样体积为 2 μL, 流动相梯度洗脱的实验条件见表 1。

(3)质谱条件

啶虫脒、多菌灵、吡虫啉、哒螨灵、唑螨酯、乙螨唑均为电子轰击电离正离子扫描方式; 离子源: 电喷雾离子源; 检测方式: 多反应监测; 脱溶剂温度: 350 ℃; 离子源温度: 150 ℃; 脱溶剂气流速: 800 mL/H; 定量离子对、定性离子对、锥孔电压及碰撞能量见表 2。

1.4.2 加工因子及降解率计算

PF 是衡量农产品加工过程中农药残留量变化的核心指标, 指加工后产品中农药残留量与加工前原料中农药残留量的比值。PF 的计算如公式(1)所示[19]。

$$PF=\frac{P_1}{P_0} \tag{1}$$

式中: P_1 为黑果枸杞加工处理后的干物质计残留量, μg/kg; P_0 为黑果枸杞加工处理前的干物质计初始残留量, μg/kg。PF<1 表示加工过程降低农药残留; PF≈1 表示加工过程对农药残留影响不明显; PF>1 表示加工过程导致农药残留富集[20–22]。

DR 计算如公式(2)所示[23]。

$$DR/\%=\frac{P_0-P_1}{P_0}\times 100\% \tag{2}$$

DR>0 表示农药残留降低; DR≤0 表示农药残留未降

表 1 超高效液相色谱的梯度洗脱条件

Table 1 Gradient elution conditions of ultra performance liquid chromatography

时间/min	流速/(mL/min)	乙腈/%	0.1%甲酸水/%
0.00	0.200	5.00	95.0
2.00	0.200	5.00	95.0
3.00	0.200	45.0	55.0
5.00	0.200	45.0	55.0
7.00	0.200	50.0	50.0
7.50	0.200	75.0	25.0
8.50	0.200	75.0	25.0
9.00	0.200	90.0	10.0
11.00	0.200	90.0	10.0
11.01	0.200	90.0	10.0
13.00	0.200	5.00	95.0
15.00	0.200	5.00	95.0

表 2 6 种农药的质谱条件

Table 2 Mass spectrometry conditions of 6 kinds of pesticides

物质名称	母离子(*m*/*z*)	子离子(*m*/*z*)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
啶虫脒	223.07	186.00	34	20
		56.10*	34	20
多菌灵	192.08	132.00	25	30
		160.05*	25	18
吡虫啉	256.06	209.06	30	16
		175.00*	30	20
哒螨灵	365.15	147.10	21	22
		309.10*	21	15
唑螨酯	422.20	366.10	75	26
		214.10*	75	39
乙螨唑	359.10	204.10	120	26
		330.00*	120	40

注: *为定量离子对。

低或升高[24]。

1.4.3　膳食暴露风险评估

参照农药残留联席会议(Joint Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization Meeting on Pesticide Residues, JMPR)及国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)的风险评估方法, 分别计算急性膳食摄入风险[用急性参考剂量(acute reference dose, ARfD)百分比%ARfD 表示]和慢性膳食摄入风险[用每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)百分比%ADI 表示]: 本研究中 6 种农药残留的 ADI 值(mg/kg)参考 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》; ARfD 值(mg/kg)参考 JMPR 所颁布的数据[25–26]。

急性膳食摄入风险使用%ARfD, 其大小与风险呈正相关, 小于 100%时风险可以接受, 大于 100%时风险不可接受, 计算如公式(3)所示。

$$\%ARfD=(HR\times P)/(ARfD\times bw)\times 100\% \quad (3)$$

式中: HR 为农药的最大残留值(highest residue), mg/kg; ARfD 为急性参考值, mg/kg; P 为 2015 年版《中国药典》第一部中枸杞的建议成人每日最高食用量, 12 g/d; bw 是成年人的平均体质量(body weight), kg, 本研究以 60 kg 进行计算[27]。

慢性膳食摄入风险评估使用国际通用指标%ADI, 而%ADI 的大小与风险呈正相关, 小于 100%时风险可以接受, 大于 100%时风险不可接受, 计算如公式(4)所示。

$$\%ADI=(STMR\times P)/(ADI\times bw)\times 100\% \quad (4)$$

式中: STMR 为农药平均残留量(supervised trials median residue), mg/kg; ADI 是每日允许摄入量, mg/kg。

1.5　数据处理

所有实验数据均采用 Excel 2013 进行整理, 使用 SPSS 22.0 软件进行统计学分析。数据以平均值±标准偏差表示, 采用单因素方差分析比较不同加工环节农药残留量的差异, P<0.05 为差异具有统计学意义。

2　结果与分析

2.1　黑果枸杞干制过程中的农药残留变化

黑果枸杞在冷等离子体-自然晾晒联合干制各环节的 6 种农药残留量(以干物质计)测定结果见表 3。由表 3 可知, 黑果枸杞干制各加工环节对不同种类农药残留量的影响存在显著差异(P<0.05), 整体呈现“先降后波动再显著升高”的变化趋势, 且消除了水分蒸发对农药残留浓度的假性干扰, 更能反映各工序对农药残留的真实作用效应。

原料中啶虫脒、多菌灵和吡虫啉残留量相对较高, 哒螨灵、唑螨酯残留量较低, 乙螨唑处于中等水平, 这与黑果枸杞种植中农药的实际应用频率和用量相符。水清洗环节是农药残留的核心去除节点, 对多数农药具有显著去除效果, 啶虫脒、多菌灵、吡虫啉均表现出明显的降低情况, 其中啶虫脒、吡虫啉去除率均超过 60%(分别为 69.9%、73.2%), 多菌灵去除率为 34.9%; 吹干环节对农药残留的影响呈现明显差异性: 延续了对多菌灵、哒螨灵、乙螨唑的去除效果, 其中多菌灵残留量进一步降至 4.95 μg/kg 干物质, 较水清洗后下降 72.6%; 哒螨灵、乙螨唑残留量分别降至 0.13 μg/kg 干物质、1.69 μg/kg 干物质, 去除率分别达 77.1%、61.0%; 但啶虫脒、吡虫啉残留量出现显著反弹, 分别升至 15.82 μg/kg 干物质、13.16 μg/kg 干物质, 结合干物质基础数据(排除水分浓缩干扰), 证实该环节确实会导致这两种农药的真实富集, 可能与吹干过程中农药向物料内部迁移、吸附有关[28]。

冷等离子体处理环节对农药残留的影响存在明显分化: 多菌灵、哒螨灵残留量出现异常升高, 较吹干后分别升高 601.8%、1350.0%, 其中多菌灵、哒螨灵残留量显著高于原料初始值(P<0.05); 吡虫啉轻微富集, 啶虫脒无显著变化; 仅对唑螨酯、乙螨唑具有轻微去除作用, 残留量分别降至 0.09 μg/kg 干物质、0.98 μg/kg 干物质, 其中乙螨唑降至全程最低值。这一结果与冷等离子体技术对不同结构农药的降解选择性有关, 其产生的活性粒子对不同农药分子的作用效率存在差异[29–30]。

自然晾晒环节为所有农药残留的显著富集节点: 除前期残留水平较低的唑螨酯富集幅度相对较小外, 其余 5 种农药均出现大幅富集, 啶虫脒、吡虫啉、哒螨灵、唑螨酯残留量较冷等离子体处理后分别升高 1333.4%、861.9%、1073.4%、123.1%; 自然晾晒过程中, 黑果枸杞物料的物理结构变化可能导致内部残留农药向表面迁移, 同时低水分环境可能增强了农药与物料基质的吸附稳定性。

2.2　冷等离子体晒干对黑果枸杞干制全过程中农药残留的影响

如表 4, 通过以干物质为基础校正农药残留数据, 计算了不同加工阶段的 PF 及 DR, 结果发现: 水清洗工序对黑果枸杞中啶虫脒、多菌灵、吡虫啉、哒螨灵具有明显的降低去除作用, DR 为 34.88%~73.14%, 仅唑螨酯、乙螨唑出现轻微富集; 吹干工序对多菌灵、哒螨灵、乙螨唑仍有较好降解效果, DR 为 61.03%~77.08%, 但啶虫脒、吡虫啉、唑螨酯出现残留富集现象。冷等离子体处理阶段, 多菌灵、哒螨灵 PF 达 7.02、14.50, 呈现重度富集, 仅唑螨酯、乙螨唑有轻微降解; 自然晾晒为本次加工流程中农药残留富集最显著的工序, 所有目标农药均呈现出极显著的富集效应, 其中乙螨唑的 PF 高达 172.34, 富集程度最为突出, 多菌灵 PF 为 33.47, 啶虫脒、吡虫啉、哒螨灵、唑螨酯的 PF 也分别达到 14.34、9.59、11.73、12.31, 该工序无任何农药出现降解, 均表现为重度残留富集。全程加工后,

表 3 干物质基础下黑果枸杞各加工阶段农药残留量(μg/kg 干物质)

Table 3 Pesticide residues of *Lycium ruthenicum* Murr at each processing stage on a dry matter basis (μg/kg dry matter)

加工过程	啶虫脒	多菌灵	吡虫啉	哒螨灵	唑螨酯	乙螨唑
原料	35.66±0.78[b]	27.76±1.31[c]	30.43±0.99[b]	1.35±0.38[c]	0.08±0.19[b]	4.10±0.91[b]
水清洗	10.67±0.32[d]	18.08±1.07[d]	8.18±0.31[d]	0.56±3.55[d]	0.09±0.06[b]	4.35±0.48[b]
吹干	15.82±0.28[c]	4.95±0.61[e]	13.16±5.35[c]	0.13±8.91[e]	0.10±0.19[b]	1.69±0.69[c]
冷等离子体处理	15.96±0.12[c]	34.76±0.12[b]	13.94±0.27[c]	1.88±1.81[b]	0.09±0.87[b]	0.98±1.09[d]
自然晾晒	228.76±0.30[a]	1163.51±0.28[a]	133.74±0.32[a]	22.02±1.64[a]	1.16±1.28[a]	169.30±0.58[a]

注: 数据均以干物质计, 同列不同字母代表显著差异(P<0.05)。

表 4 黑果枸杞冷等离子体-晒干过程中农药的 PF 及 DR

Table 4 PF and DR of pesticides during the cold plasma-sun drying process of *Lycium ruthenicum* Murr

加工阶段	指标	啶虫脒	多菌灵	吡虫啉	哒螨灵	唑螨酯	乙螨唑
原料→水清洗	PF	0.30±0.08	0.65±0.06	0.27±0.07	0.42±0.12	1.06±0.09	1.06±0.07
	DR/%	69.91±1.23	34.88±0.98	73.14±5.25	58.26±3.52	–7.14±1.20	–6.03±0.81
水清洗→吹干	PF	1.48±0.20	0.27±0.01	1.61±0.31	0.23±0.03	1.13±0.07	0.39±0.01
	DR/%	–48.30±2.19	72.60±8.21	–60.94±5.51	77.08±9.23	–13.33±3.01	61.03±8.91
吹干→冷等离子体处理	PF	1.01±0.32	7.02±1.05	1.06±0.32	14.50±5.14	0.94±0.05	0.58±0.01
	DR/%	–0.85±0.09	–601.78±9.18	–5.97±0.65	–1350.00±60.21	5.88±1.22	42.01±8.21
冷等离子体处理→自然晾晒	PF	14.34±2.31	33.47±5.10	9.59±1.28	11.73±1.32	12.31±3.10	172.34±23.10
	DR/%	–1333.43±12.30	–3247.42±8.82	–861.86±9.98	–1073.35±88.29	–1131.25±61.29	–1649.82±77.32
原料→自然晾晒(全程)	PF	6.42±0.51	41.92±3.26	4.39±0.20	16.27±3.01	14.07±1.42	41.29±5.56
	DR/%	–541.52±10.25	–4091.71±50.28	–339.43±9.39	–1527.39±39.41	–1307.14±52.01	–4029.27±69.68

所有目标农药均未出现降解效果, 均表现出不同程度的残留富集。其中多菌灵、乙螨唑为重度富集, 哒螨灵、唑螨酯富集程度次之, 啶虫脒、吡虫啉呈现中度富集特征, 农药的全程 DR 均为负值, 介于–4091.71%~–339.43%。

2.3 农药残留膳食暴露评估

急性风险分析显示(表 5), 6 种农药%ARfD 为 0.001%~0.233%, 均远低于 100%临界值。其中多菌灵最高(0.233%), 唑螨酯最低(0.001%)。表明按药典最高剂量摄入黑果枸杞, 即使农药残留达 HR 上限, 也无急性健康危害, 风险可控。慢性风险趋势与急性一致, %ADI 为 0.001%~0.167%, 均远低于临界值。其中多菌灵最高(0.167%), 唑螨酯最低(0.001%)。证实长期按 12 g/d 摄入黑果枸杞, 农药残留累积暴露量低于耐受值, 无慢性健康风险。对比可见, 多菌灵风险率最高, 但风险值仍处于极低水平; 唑螨酯安全性最优, 其余农药风险差异小且无隐患。因 12 g/d 为药典最高剂量, 实际人群摄入量更低, 黑果枸杞食用安全性更有保障。黑果枸杞中 6 种农药残留的急性、慢性膳食暴露风险率均远低于安全临界值, 按 2015 年版《中国药典》推荐剂量食用, 无农药残留相关膳食风险, 产品质量安全可控。

表 5 黑果枸杞中 6 种农药慢性膳食和累积摄入风险评估

Table 5 Chronic dietary and cumulative intake risk assessment of 6 kinds of pesticides in *Lycium ruthenicum* Murr

不同农药	HR/(mg/kg)	STMR/(mg/kg)	ARfD/(mg/kg bw)	ADI/(mg/kg bw)	%ARfD	%ADI
啶虫脒	0.229	0.061	0.100	0.070	0.046	0.018
多菌灵	1.164	0.250	0.100	0.030	0.233	0.167
吡虫啉	0.134	0.040	0.500	0.060	0.005	0.013
哒螨灵	0.022	0.005	0.100	0.010	0.004	0.010
唑螨酯	0.001	0.000	0.020	0.010	0.001	0.001
乙螨唑	0.169	0.036	0.050	0.050	0.068	0.014

3 结　论

本研究以黑果枸杞为研究对象, 系统探究了冷等离子体-自然晾晒联合干制全流程(原料→水清洗→吹干→冷等离子体处理→自然晾晒)中啶虫脒、多菌灵、吡虫啉、哒螨灵、唑螨酯、乙螨唑 6 种农药的残留动态变化规律, 计算了各加工阶段的农药残留 PF 与 DR, 并开展了农药残留的急性、慢性膳食暴露风险评估, 结果发现: 黑果枸杞干制各加工环节对 6 种农药残留量的影响存在显著差异性, 整体呈现复杂的波动变化趋势。水清洗工序是本次干制流程中农药残留去除效果最优的环节, 对啶虫脒、多菌灵、吡虫啉和哒螨灵均表现出良好的降解作用, DR 达 34.88%~73.14%, 其去除机制主要源于清水对黑果枸杞表面附着的游离态农药的物理冲刷作用, 同时水分子与农药分子间的微弱氢键作用, 可促进部分弱极性农药的溶解, 进而实现残留去除。吹干工序可进一步降解多菌灵、哒螨灵与乙螨唑。冷等离子体处理后, 仅有唑螨酯和乙螨唑表现出降解作用; 推测与两种农药的化学结构特性相关—唑螨酯、乙螨唑分子中含有的酯键、杂环结构易被冷等离子体产生的高能粒子(如自由基、电子)攻击, 发生键断裂、氧化分解反应, 最终实现降解; 而其余 4 种农药(啶虫脒、多菌灵、吡虫啉、哒螨灵)的分子结构相对稳定。自然晾晒为造成黑果枸杞农药残留富集的核心工序, 在自然晾晒过程中, 黑果枸杞果实水分持续蒸发, 果肉逐渐脱水收缩, 而农药分子具有较强的疏水性, 难以随水分一同挥发, 导致农药残留量在果实干物质中不断浓缩, 最终表现为残留量升高; 从黑果枸杞干制全流程来看, 所有目标农药均未出现降解效果, 均表现出不同程度的残留富集。核心原因是自然晾晒环节的富集效应远大于前序清洗、吹干、冷等离子体处理的降解效果, 且部分农药在中间环节的轻微迁移的积累, 进一步加剧了最终产品的残留富集程度。膳食暴露风险评估结果表明, 黑果枸杞中 6 种农药的%ARfD 为 0.001%~0.233%, %ADI 为 0.001%~0.167%, 均远低于 100%安全临界值, 无急性与慢性膳食健康风险。

本研究阐明了联合干制过程中农药残留的动态变化, 并评估了其食用安全性, 但仍存在局限性, 未能深入揭示加工过程中农药残留波动及晾晒环节富集的内在机制; 受研究样本来源单一的限制, 所得结论的普适性有待进一步验证。针对上述不足, 后续将探究黑果枸杞干制过程中的农药残留波动及富集机制, 为精准调控提供理论依据; 系统开展工艺参数(如冷等离子体处理功率、时间、晾晒温湿度等)的梯度实验, 筛选农药残留降解效果最优方案; 扩大样本覆盖范围和品种, 提升结论的可靠性和普适性; 拓宽研究维度, 探索将冷等离子体技术与热泵干燥、真空干燥等其他干制工艺联用, 优化干制流程, 以期最大程度地降低黑果枸杞干制过程中的农药残留水平。

参考文献

[1] 王博文, 刘建平, 冶自林, 等. 干燥方式及碱液处理对干制枸杞风味及结构的影响[J]. 食品研究与开发, 2025, 46(13): 57–63, 94.
WANG BW, LIU JP, YE ZL, *et al*. The effects of drying methods and alkaline solution treatment on the flavor and structure of dried wolfberry [J]. Food Research and Development, 2025, 46(13): 57–63, 94.

[2] 王晓雨, 任贵平, 程竹林, 等. 响应面法优化枸杞无硫促干护色工艺及其对品质的影响[J]. 食品工业科技, 2022, 43(19): 246–255.
WANG XY, REN GP, CHENG ZL, *et al*. Optimization of sulfur-free drying and color protection process for wolfberry by response surface method and its impact on quality [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(19): 246–255.

[3] 苟春林, 杨静, 张静, 等. 宁夏枸杞中农药多残留风险评估[J]. 宁夏农林科技, 2023, 64(7): 31–35.
GOU CL, YANG J, ZHANG J, *et al*. Risk assessment of multiple pesticide residues in Ningxia wolfberry [J]. Journal of Ningxia Agriculture and Forestry Science and Technology, 2023, 64(7): 31–35.

[4] 罗燕, 黄晓鹏, 李声元, 等. 预处理方式对枸杞子热风和远红外干燥下品质的影响[J]. 中国农业大学学报, 2021, 26(6): 159–169.
LUO Y, HUANG XP, LI SY, *et al*. The influence of pretreatment methods on the quality of wolfberry under hot air and far-infrared drying [J]. Journal of China Agricultural University, 2021, 26(6): 159–169.

[5] 凌淑萍, 吕燕, 付岩, 等. 加工对铁皮石斛中 8 种神经毒性农药残留的影响[J]. 安徽农业科学, 2023, 51(22): 200–203.
LING SP, LV Y, FU Y, *et al*. Effect of processing on 8 neurotoxic pesticide residues in *Dendrobium candidum* [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2023, 51(22): 200–203.

[6] 熊欢, 何悦, 刘磊, 等. 氟硅唑和宁南霉素在橙汁加工过程中的残留动态与膳食风险评估[J]. 食品科学, 2024, 45(14): 249–256.
XIONG H, HE Y, LIU L, *et al*. Residue dynamics and dietary risk assessment of flusilazole and ningnanmycin in orange juice processing [J]. Food Science, 2024, 45(14): 249–256.

[7] 陈志强, 徐志, 冯信平, 等. 加工过程对农药残留的影响研究进展[J]. 农药科学与管理, 2013, 34(8): 32–36.
CHEN ZQ, XU Z, FENG XP, *et al*. Advances in research on the effects of processing on pesticide residues [J]. Pesticide Science and Administration, 2013, 34(8): 32–36.

[8] 尤娟, 郭宏斌, 曾绍东, 等. 加工方式对芒果干制过程中保鲜类农药残留量的影响[J]. 热带作物学报, 2016, 37(12): 2420–2426.
YOU J, GUO HB, ZENG SD, *et al*. Effect of processing methods on the residues of fresh-keeping pesticides in dried mangoes [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2016, 37(12): 2420–2426.

[9] 陆静娴, 李文庭, 马双成, 等. LC-MS/MS 测定菊花不同加工方式下 8 种农药的加工因子[J]. 中国现代中药, 2023, 25(5): 959–963.
LU JX, LI WT, MA SC, *et al*. LC-MS/MS determination of processing factors of 8 pesticides in chrysanthemum with different processing methods [J]. Modern Chinese Medicine, 2023, 25(5): 959–963.

[10] 杜宇航. 冷等离子体对枸杞采后保鲜与干燥增效的作用机制及应用[D]. 无锡: 江南大学, 2025.
DU YH. Cold plasma on the mechanism of action of Chinese wolfberry preservation and drying efficiency and application [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2025.

[11] BAI JW, LI DD, ABULAITI R, *et al*. Cold plasma as a novel pretreatment to improve the drying kinetics and quality of green peas [J]. Foods, 2025, 14(1): 84.

[12] ZHANG XL, ZHONG CS, MUJUMDAR AS, *et al*. Cold plasma pretreatment enhances drying kinetics and quality attributes of chili pepper (*Capsicum annuum* L) [J]. Journal of Food Engineering, 2019, 241: 51–57.

[13] 宛胜, 周绪霞, 丁玉庭, 等. 冷等离子体协同处理对热泵干制贻贝贮藏品质的影响[J/OL]. 食品与发酵工业, 1–10. [2025-12-29]. https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.043059
WAN S, ZHOU XX, DING YT, *et al*. The effect of cold plasma co-treatment on the storage quality of heat pump dried mussels [J/OL]. Food and Fermentation Industry, 1–10. [2025-12-29]. https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.043059

[14] ELMI M, GHANE T, DARAEI B, *et al*. Monitoring of pesticide residue in pistachio nut samples by LC/MS-MS [J]. Food Chemistry, 2024, 437: 137848.

[15] 蒋黎艳, 黄志强, 张祖姣, 等. 低糖姜脯加工过程对甲基硫菌灵和多菌灵残留的影响[J]. 核农学报, 2019, 33(11): 2211–2220.
JIANG LY, HUANG ZQ, ZHANG ZJ, *et al*. Effect of low-sugar preserved ginger processing on thiophanate-methyl and carbendazim residues [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2019, 33(11): 2211–2220.

[16] 湛立伟, 沈峰平, 沈立, 等. 稻谷加工过程中 4 种常用杀虫剂残留的消解规律[J]. 农药学学报, 2018, 20(4): 477–486.
ZHAN LW, SHEN FP, SHEN L, *et al*. Dissolution of four common pesticide residues in rice processing [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2018, 20(4): 477–486.

[17] 宋玉峰, 殷世武. 鲜食农产品风险评估——以菠菜为例[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2017, 48(2): 310–314.
SONG YF, YIN SW. Risk assessment of fresh food products: The case of spinach [J]. Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science Edition), 2017, 48(2): 310–314.

[18] 武晓光, 徐珍珍, 刘毅华, 等. 7 种有机磷农药在辣椒腌制加工中的残留行为[J]. 农药, 2011, 50(8): 594–605.
WU XG, XU ZZ, LIU YH, *et al*. Residue behavior of 7 organophosphorus pesticides in pepper pickling process [J]. Agrochemicals, 2011, 50(8): 594–605.

[19] 石贵远, 黄文源, 段婷婷, 等. 四种杀菌剂在白及初加工过程中的残留变化[J]. 浙江农业学报, 2024, 36(7): 1677–1685.
SHI GY, HUANG WY, DUAN TT, *et al*. Residue change of four fungicides in white and its initial processing [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2024, 36 (7): 1677–1685.

[20] 涂奇军, 余文博, 刘凯, 等. 苍术中农药残留状况及其炮制过程对农药残留的影响考察[J]. 中国药师, 2022, 25(10): 1798–1805.
TU QJ, YU WB, LIU K, *et al*. Investigation on pesticide residues in atractylodes rhizome and the effect of processing process on pesticide residues [J]. Chinese Pharmacist, 2022, 25(10): 1798–1805.

[21] 梁颖, 刘媛, 丁莹, 等. 基于元分析方法评估食品加工对叶菜中农药残留的作用[J]. 中国食品学报, 2016, 16(4): 218–223.
LIANG Y, LIU Y, DING Y, *et al*. Assessment of the effect of food processing on pesticide residues in leafy vegetables based on meta-analytical methods [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2016, 16(4): 218–223.

[22] 梁颖, 丁莹, 张留圈, 等. 元分析方法评估食品加工对果菜中农药残留的作用[J]. 现代食品科技, 2016, 32(4): 265–276.
LIANG Y, DING Y, ZHANG YQ, *et al*. Meta-analytical methods to assess the effect of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(4): 265–276.

[23] 王芳, 黄文源, 张盈, 等. 初加工过程对党参中 5 种农药残留的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(22): 226–232.
WANG F, HUANG WY, ZHANG Y, *et al*. Effect of initial processing on five pesticide residues in *Codonopsis* [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(22): 226–232.

[24] 向嘉, 柴勇, 褚能明, 等. 五种加工方式对黄瓜中 10 种农药残留的去除效果[J]. 农药学学报, 2019, 21(3): 345–351.
XIANG J, CHAI Y, CHU NM, *et al*. Effect of five processing methods on removal of 10 pesticide residues in cucumis sativus [J]. Chinese Journal of Pesticide Sciences, 2019, 21(3): 345–351.

[25] 宋稳成. JMPR 评估农药 ADI 和 ARfD 清单[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(8): 12–17.
SONG WC. JMPR evaluation of pesticide ADI and ARfD list [J]. Pesticide Science and Administration, 2009, 30(8): 12–17.

[26] MOJSAK P, ŁOZOWICKA B, KACZYŃSKI P. Estimating acute and chronic exposure of children and adults to chlorpyrifos in fruit and vegetables based on the new, lower toxicology data [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 159: 182–189.

[27] 秦佳琪, 王焱, 周同宁, 等. 不同地区枸杞中农药残留及膳食风险评估[J]. 宁夏农林科技, 2022, 63(3): 43–49, 58.
QIN JQ, WANG Y, ZHOU TN, *et al*. Pesticide residues and dietary risk assessment of wolfberry in different regions [J]. Journal of Ningxia Agriculture and Forestry Science and Technology, 2022, 63(3): 43–49, 58.

[28] PAN W, CHEN Z, WANG X, *et al*. Occurrence, dissipation and processing factors of multi-pesticides in goji berry [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 473: 134696.

[29] FAROOQ S, DAR AH, DASH KK, *et al*. Cold plasma treatment advancements in food processing and impact on the physiochemical characteristics of food products [J]. Food Science and Biotechnology, 2023, 32(5): 621–638.

[30] ALI M, SUN DW, CHENG JH, *et al*. Effects of combined treatment of plasma activated liquid and ultrasound for degradation of chlorothalonil fungicide residues in tomato [J]. Food Chemistry, 2022, 371: 131162.

(责任编辑: 安香玉 蔡世佳)