

西宁市不同蔬菜种类农药残留检出率的规律性研究

吴桂玲 (青海省西宁市农产品质量安全检测中心, 青海西宁 810016)

摘要 [目的]掌握蔬菜中农药残留检出率的规律性,为提高西宁市蔬菜质量安全提供参考。[方法]2011~2013年在西宁市规模化蔬菜生产基地和农贸市场共采集蔬菜样品784个,采用气相色谱法对其进行农药残留检测。[结果]西宁市蔬菜农药残留检出率具有一定的规律性,1和3月是农药检出的高峰期,其中豆类、甘蓝类和根菜类是农药残留检出率较高的蔬菜种类。农药残留主要集中在三唑酮、甲拌磷、氧化乐果;其次为乙酰甲胺磷、毒死蜱、腐霉利。[结论]为蔬菜生产过程中农药残留的控制提供了理论依据。

关键词 农药残留;蔬菜;检出率

中图分类号 S481.48 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2015)03-116-04

Study on the Regularity of Detection Rate of Different Types of Pesticide Residues in Vegetable of Xining City

WU Gui-ling (Xining City Agricultural Products Quality and Safety Detection Center, Xining, Qinghai 810016)

Abstract [Objective] To master the regularity of detection rate of pesticide residue in vegetables, and provide reference for improving quality and safety of vegetables in Xining City. [Method] From 2011 to 2013, wholesale market, farmers market and vegetable production base, collect the total samples of vegetables 784 were determined by gas chromatography GC. [Result] Vegetable pesticide residue detection rate in Xining has certain regularity. January and March is at the peak of pesticide detection and pesticide residue detection rate higher species including legume vegetables, Brassica vegetable and root vegetable. The main residue pesticides are Traidimefon, Phorate, Omethoate, and the next are Acephate, Chlorpyrifos, Procymidone. [Conclusion] The study can provide theoretical basis for control of pesticide residues in vegetable production.

Key words Pesticide residues; Vegetables; Detection rate

农业现代化程度越高,农药的使用量就越大。减少农药残留,确保农产品质量安全是我国农业和农药管理的工作目标^[1]。蔬菜农药残留问题是制约我国蔬菜质量安全的主要因素,也是全社会高度关注的热点。蔬菜因其生长期短、病虫害多等特点成为农药使用量最大的农产品^[2-3],目前蔬菜中常用的农药种类主要包括有机磷、有机氯及拟除虫酯和氨基甲酸酯类农药,不同种类农药具有不同特性,其中有机磷类具有防治对象多、应用范围广等特点,近年来在农业生产中被广泛应用^[4-7]。为提高西宁市蔬菜质量安全,每年西宁市各部门都要开展蔬菜质量安全的监督抽检工作,但是还没有对蔬菜农药残留检出率的规律性进行研究,在一定程度上影响了检测数据的有效利用。为此,笔者对目前西宁市蔬菜中常用有机磷、有机氯和拟除虫菊酯类农药残留情况的规律性进行了研究,旨在为蔬菜生产过程中农药残留的控制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试样品。分析材料为来源于青海省西宁市农产品质量安全检测中心承检的西宁市部分批发市场、超市及生产基地的蔬菜样品,样品数量为784个,样品抽样按照NY/T762—2004标准执行。

1.1.2 主要仪器。GC-7890A气相色谱仪(双ECD,美国安捷伦公司)、GC-7890A气相色谱仪(双FPD,美国安捷伦公司)、N-1100型旋转蒸发仪(上海爱朗公司)、电子天平(ML303,梅特勒公司)、德国T25basic型匀浆机。

1.1.3 试剂与药剂。丙酮(农药残留级)、正己烷(农药残留级)、乙腈(农药残留级)、氯化钠(140℃烘烤4h)、弗罗里硅固相萃取柱(1g);甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷、毒死蜱、对硫磷、敌敌畏、三唑磷、地虫硫磷、马拉硫磷、久效磷、百菌清、三唑酮、腐霉利、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氟菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准品均购自农业部环境监测总站。

1.2 检测项目与方法

1.2.1 检测项目。包括有机磷、有机氯、拟除虫菊酯3大类,共20项。12种有机磷类农药:甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷、毒死蜱、对硫磷、敌敌畏、三唑磷、地虫硫磷、马拉硫磷、久效磷;8种有机氯、拟除虫菊酯类农药:百菌清、三唑酮、腐霉利、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氟菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯。

各农药的 LD_{50} 值见表1,所有 LD_{50} 值资料引自《农药化学》。其中,对硫磷、甲拌磷、地虫硫磷、久效磷、甲胺磷、甲基对硫磷、氧化乐果的急性毒性值 $LD_{50} \leq 50$ mg/kg,该值很小,其毒性很大,均为国家禁用农药;有机磷类农药的 LD_{50} 值一般小于有机氯及拟除虫菊酯类农药,所以有机磷农药的毒性要大于有机氯及拟除虫菊酯类农药。

1.2.2 预处理。从不同受检场所的新鲜蔬菜中抽取不少于3kg蔬菜样品,切碎,充分混匀,放入匀浆机中匀浆,制成待测样,分装到三角瓶中,加入50ml乙腈,高速匀浆2min。向50ml具塞量筒内加入5~7g氯化钠,将匀浆置于具塞量筒中过滤。收集滤液,盖上塞子剧烈振荡1min,在室温下静置约10min,使有机相和水相分层。吸取10ml有机相溶液(上层)放入100ml烧杯中,将烧杯置于水浴锅(80℃)上用蒸汽加热,烧杯内缓缓通入氮气流吹动,蒸发近干,取下层。

基金项目 青海省西宁市应用和产业技术研究与开发项目(2011-T-06)。

作者简介 吴桂玲(1983-),女,青海乐都人,助理研究员,从事农产品分析检测工作。

收稿日期 2014-10-05

表 1 各种农药急性毒性值 LD_{50} 值

农药名称	大鼠口服急性毒性 LD_{50} 值 mg/kg	农药名称	大鼠口服急性毒性 LD_{50} 值 mg/kg
甲胺磷	30.00	马拉硫磷	1 751.10
乙酰甲胺磷	945.00	久效磷	18.00
氧化乐果	50.00	氯氟菊酯	649.00
甲拌磷	7.90	腐霉利	> 7 700
甲基对硫磷	25.00 ~ 50.00	甲氰菊酯	107.00 ~ 164.00
毒死蜱	135.00 ~ 163.00	氟氯氰菊酯	590.00 ~ 1 270.00
对硫磷	7.00	氰戊菊酯	450.00
敌敌畏	56.00 ~ 80.00	溴氰菊酯	70.00 ~ 140.00
三唑磷	57.00 ~ 68.00	三唑酮	1 000.00 ~ 1 500.00
地虫硫磷	7.94	百菌清	> 10 000

1.2.3 有机磷农药的测定。向蒸发近干的 100 ml 烧杯中加入 2 ml 丙酮,溶解样品,完全转移至 10 ml 刻度离心管中,最后定容至 5 ml 后,在旋涡混合器上混匀,供气相色谱(GC-FPD)分析。采用保留时间定性,外标法定量。

1.2.4 有机氯、菊酯农药的测定。向蒸发近干的 100 ml 烧杯中加入 2 ml 正己烷,将 Florisil 固相萃取柱(1 g)用 5 ml 10% 丙酮-正己烷条件化,再加 5 ml 正己烷,当溶剂液面到达吸附层表面时,立即将烧杯中用 2 ml 正己烷溶解的样品溶液加到已条件化的 Florisil 柱上,并用 15 ml 离心管接收洗脱液,用 5 ml 10% 丙酮-正己烷洗烧杯 2 次,当液面到达吸

附层表面时,加到柱上洗脱,将 15 ml 离心管收集的洗脱液放在氮吹仪(水浴温度 55 ℃)上,通氮气缓缓蒸发至 5 ml 后用正己烷准确定容至 5 ml 后,用 GC-ECD 分析测定。采用保留时间定性,外标法定量。

1.2.5 检测方法。参照 NY/T761—2008《蔬菜和水果中有有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》标准进行测定。为了保证检测结果的准确性,样品测定时要做试剂空白,每 10 个样品进 1 个混合标准溶液,每 30 个样品做 1 个添加回收率。如发现回收率达不到 70% ~ 130% 的范围时,该批次样重做。

1.3 数据处理 农药残留的检出率是指单元样品(农药种类、蔬菜种类、月份时间)中该种农药检出的批次数与单元样品总批次数的百分比,反映了被检蔬菜的农药残留检出情况。

2 结果与分析

2.1 不同种类农药检出率比较 图 1 是 2011 ~ 2013 年间不同种类农药检出率分布图(未列农药为未检出)。由图 1 可知,在蔬菜中共有 14 种农药被检出,主要包括有机磷类农药 7 种、有机氯类农药 10 种、有机氯和除虫菊酯类农药 4 种。检出率大于 10% 的农药有 6 种,分别是三唑酮、甲拌磷、氧化乐果、乙酰甲胺磷、毒死蜱、腐霉利,其中三唑酮的检出率最高为 25.93%。

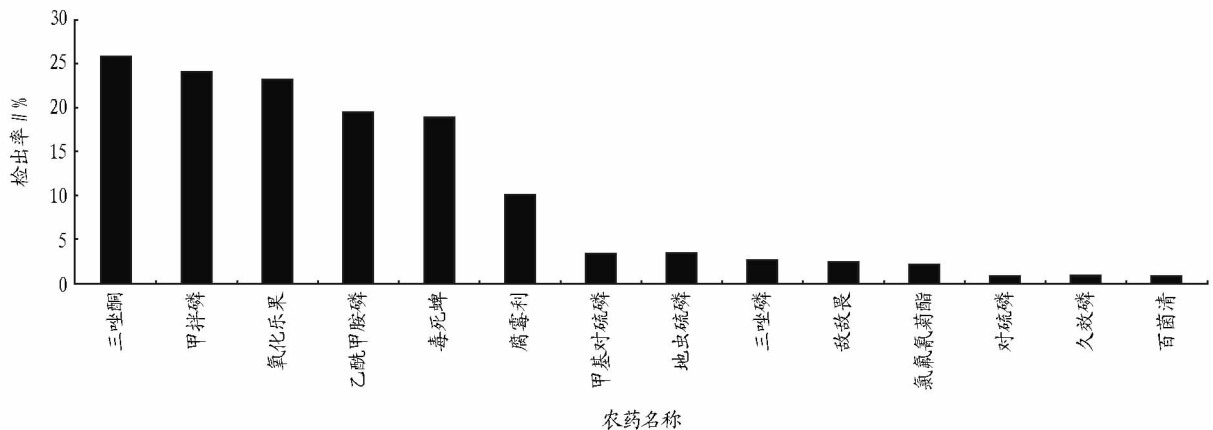


图 1 不同种类农药检出率分布

2.2 不同种类蔬菜中农药检出率比较 主要对 7 类蔬菜的农药残留检出率进行了分析比较,其中豆类蔬菜 43 个,根菜类蔬菜 29 个,白菜类蔬菜 86 个,甘蓝类蔬菜 58 个,瓜类蔬菜 74 个,茄果类蔬菜 147 个,绿叶类蔬菜 347 个。由表 2 可知,绿叶类蔬菜检出的农药种类最多为 11 种;其次是豆类蔬菜为 10 种;茄果类蔬菜为 7 种;甘蓝类蔬菜为 5 种;瓜类和白菜类蔬菜均为 3 种;根菜类蔬菜为 2 种。从 7 类蔬菜常使用的农药种类来看,豆类蔬菜中的氯氟氰菊酯、白菜类中毒死蜱、甘蓝类中氧化乐果、瓜类和茄果类中腐霉利、绿叶类蔬菜中毒死蜱的使用频率较高。此外,同一种农药在不同类蔬菜的检出率存在差异,如三唑酮在豆类蔬菜中的检出率最高为 4.65%,在绿叶类蔬菜中检出率为 1.15%。

同种农药在不同种类的蔬菜中使用情况各不相同。在

豆类、瓜类、绿叶类、茄果类、甘蓝类 5 类蔬菜中均检出农药三唑酮;在豆类、白菜类、甘蓝类、茄果类和绿叶类 5 类蔬菜中均检出农药毒死蜱;在豆类、瓜类、茄果类和绿叶类 4 类蔬菜中均检出农药三唑磷;此外,根菜类检出甲拌磷农药较高,检出率为 24.14%;瓜类蔬菜检出腐霉利农药较高,检出率为 10.81%。在 7 类蔬菜中均未检出的农药是氯氟氰菊酯。

2.3 不同时间蔬菜农药检出率比较 2012 年不同月份分别对西宁市蔬菜样品进行抽样检测,其中 1 月抽检蔬菜样本 30 个,农药检出次数 7 次;3 月抽检蔬菜样本 30 个,农药检出次数 18 次;4 月抽检蔬菜样本 40 个,农药检出次数 9 次;6 月抽检蔬菜样本 20 个,农药检出次数 1 次;8 月抽检蔬菜样本 50 个,农药检出次数 10 次;9 月抽检蔬菜样本 30 个,农药检出次数 4 次;10 月抽检蔬菜样本 30 个,农药检出次数 13 次;12

月抽检蔬菜样本25个,农药检出次数14次。从表3可知,西宁市蔬菜在不同时间农药的使用频率有所不同,1月份腐霉利、3月份氧化乐果和毒死蜱、4月份乙酰甲胺磷和腐霉利、6月份甲拌磷、8月份三唑酮和甲拌磷、9月份三唑酮、10月份

毒死蜱和三唑酮、11月份三唑酮、12月份氧化乐果和三唑酮农药使用频率相对较高,其中1和3月份是蔬菜农药残留检出率的高峰期,其次在12、10、4月份蔬菜农药残留检出率较高。

表2 不同种类蔬菜中农药的检出率

%

序号	农药名称	蔬菜种类						
		豆类	白菜类	甘蓝类	瓜类	茄果类	绿叶类	根菜类
1	甲胺磷	2.33	0	0	0	0	0	0
2	乙酰甲胺磷	2.33	0	8.62	0	0	0.58	0
3	氧化乐果	0	0	10.34	0	0	0.58	0
4	甲拌磷	0	0	1.72	0	0	0	24.14
5	甲基对硫磷	2.33	0	0	0	0	0	0
6	毒死蜱	2.33	5.81	3.45	0	4.08	3.46	0
7	对硫磷	0	0	0	0	0	0.29	0
8	敌敌畏	0	1.16	0	0	0	0	0
9	三唑磷	4.65	0	0	2.70	2.04	0.29	0
10	地虫硫磷	2.33	0	0	0	0	0	0
11	马拉硫磷	0	0	0	0	0	0	3.45
12	久效磷	0	0	0	0	0	0.29	0
13	百菌清	2.33	0	0	0	0	1.44	0
14	三唑酮	4.65	0	3.45	4.05	3.40	1.15	0
15	腐霉利	2.33	0	0	10.81	7.48	0.58	0
16	甲氧菊酯	0	0	0	0	0.68	0	0
17	氯氟菊酯	6.98	2.34	0	0	2.72	2.30	0
18	氯氟菊酯	0	0	0	0	0	0	0
19	氰戊菊酯	0	0	0	0	0	0.29	0
20	溴氰菊酯	0	0	0	0	0.68	0	0
合计		32.59	9.31	27.58	17.56	21.08	11.25	27.59

表3 不同时间蔬菜农药检出率比较

%

序号	农药名称	月份									
		1	3	4	6	8	9	10	11	12	
1	甲胺磷	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
2	乙酰甲胺磷	6.67	10.00	6.67	0	0	0	0	0	0	
3	氧化乐果	6.67	13.33	3.33	0	6.12	0	6.67	0	12.00	
4	甲拌磷	0	3.33	0	5.00	8.16	0	3.33	0	4.00	
5	甲基对硫磷	0	0	3.33	0	0	0	0	0	0	
6	毒死蜱	10.00	13.33	0	0	6.12	0	20.00	0	0	
7	对硫磷	0	0	0	0	0	0	3.33	0	4.00	
8	敌敌畏	3.33	0	3.33	0	0	0	0	0	0	
9	三唑磷	0	10.00	0	0	0	0	0	3.33	0	
10	地虫硫磷	0	3.33	0	0	0	0	0	0	0	
11	马拉硫磷	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
12	久效磷	0	6.67	0	0	0	0	0	0	0	
13	百菌清	0	0	3.33	0	0	0	0	0	0	
14	三唑酮	20.00	0	3.33	0	11.54	6.00	10.00	16.67	12.00	
15	腐霉利	23.30	20.00	6.67	0	0	0	0	0	0	
16	甲氧菊酯	10.00	0	0	0	0	0	0	0	4.00	
17	氯氟菊酯	20.00	0	3.33	0	3.85	0	0	0	8.00	
18	氯氟菊酯	0	6.67	0	0	0	0	0	0	0	
19	氰戊菊酯	0	0	3.33	0	0	0	0	0	0	
20	溴氰菊酯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
合计		99.97	86.66	36.65	5.00	35.79	6.00	43.33	20.00	44.00	

3 结论与讨论

试验结果表明,西宁市蔬菜农药残留检出率有一定的规律性,农药种类主要集中在杀虫剂,具体表现为:①西宁市蔬菜农药残留检出率排在前6位的农药依次为三唑酮、甲拌

磷、氧化乐果、乙酰甲胺磷、毒死蜱、腐霉利,其中三唑酮是所检出农药中检出率最高的一类,其检出率为25.93%;②不同种类蔬菜由于组织特性不同,其容易发生的病虫害也不同,所使用的农药种类也有所不同,在所检的7类蔬菜中绿叶

类、豆类、茄果类 3 类蔬菜是农药检出种类和使用频次较高的蔬菜种类。绿叶类中的毒死蜱、豆类中的氯氟氰菊酯、瓜类中腐霉利、甘蓝类中氧化乐果、白菜类中毒死蜱、茄果类中腐霉利、根菜类中甲拌磷的使用频率较高;③从全年不同抽检时间可以看出,农药残留水平随季节变化不明显,西宁市蔬菜农药残留检出率的高峰期一般为 1 和 3 月。

目前国内禁止的高毒农药大部分为杀虫剂,该研究结果说明随着国家禁止在蔬菜中使用高毒农药政策的进一步实施,大部分菜农已逐步开始使用低毒、中毒性农药来替代高毒性农药,可见农药检出率与我国农药生产结构有一定的相关性。根据不同种类蔬菜中农药残留检出率分析,绿叶类、茄果类和豆类蔬菜的检出农药种类较多,由于绿叶类、茄果类和豆类蔬菜营养丰富,虫害发生的机会就相对较多,使用农药种类和次数也会随之增加,从而导致农药残留的情况增加。在全年的蔬菜抽样检测中,1 和 3 月是农药残留检出频率较高的时期,其次是 10、12 月份农药检出也较高,其原因可能是由于 1、3、10 和 12 月份处于春冬季时期,在该段时期西宁市上市蔬菜大部分是南方蔬菜,自产菜相对较少,冬春季节蔬菜在温室中种植,温度适宜,生长较快,又缺少雨水冲刷,施用农药的降解速度很慢,同时是病虫害生长发育和繁殖的最佳时期,因此虫害发生的机会增加,农药的使用次数也会随之增加。另外,对于种植环境土壤中长期累积的农药

根菜类蔬菜吸附能力较强^[8-10],因此根菜类农药检出率较高。农药检出率较高的原因可能是:①使用高毒禁用农药;②使用农药浓度过高或用量过多;③不重视蔬菜上市前的安全间隔期;④蔬菜病虫抗性增强。因此,冬春种蔬菜施用农药一定要选择低毒、残效期短的农药品种,并在安全采收期前使用,以防引起药害。

参考文献

- [1] 温雅君,孙江,高景红,等. 蔬菜中农药残留检出率的规律性研究[J]. 中国农学通报,2012,28(12):248-251.
- [2] 闫实,张静,梁彦秋. 不同种类蔬菜农药残留检出率的规律性研究[J]. 安徽农业科学,2008,36(35):15670-15672.
- [3] 古君伶. 蔬菜中农药残留检出率探究及对策[J]. 北京农业,2014(3):58-59.
- [4] 田世英. 中国农产品质量安全状况及对策措施[J]. 中国农业信息,2005(4):425.
- [5] 王芳. 农产品质量安全监管效能评价及发展对策研究[J]. 农产品质量与安全,2011(5):23-27.
- [6] 黄月香,刘丽,塔尔顿,等. 北京市蔬菜农药残留及蔬菜生产基地农药使用现状研究[J]. 中国食品卫生杂志,2008,20(4):319-321.
- [7] 田琳,冯晓琦. 我国农药行业现状的现状与环保治理[J]. 世界农药,2009,31(2):31-33.
- [8] 魏启文,陶岭梅,宋修伟. 我国农药安全管理现状、机遇及发展对策[J]. 农产品质量与安全,2011(1):11-14.
- [9] 王律先. 2010 全国农药生产运行分析与 2011 年展望[J]. 中国石油和化工经济分析,2011(3):9-11.
- [10] 冯国民. 浅谈禁用农药种类、原因与替代农药品种[J]. 烟台果树,2007(4):6-7.

(上接第 115 页)

通过分析农药残留检测方法,结合试验操作步骤,建立数学模型,从计量学角度对检测过程系统效应产生的不确定度分量进行了评估,并以甲胺磷、甲氰菊酯和甲萘威作为方法三部分的代表,计算出了 761 方法测量结果的相对扩展不确定度分别为 5.70%、5.66% 和 6.30%,将该结果应用于检测数据临界值的判断中具有极其重要的实用意义,只有当检测数据减去相对扩展不确定度后,仍大于农药的最大残留限量时,才能判定检测结果超标^[15]。同时,通过分析不确定度评定过程可知,农药残留检测的测量不确定度主要来源于仪器检测重复性、标准溶液配制过程和待测溶液定容体积引入的不确定度分量,而采用提升仪器设备稳定性、简化标准溶液配制过程和优化待测溶液定容方式等措施可有效降低测量不确定度。

参考文献

- [1] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1059.1-2012. 测量不确定度评定与表示[S]. 北京:中国标准出版社,2013.
- [2] 胡晓燕. 论测量不确定度[J]. 理化检验-化学分册,2002,38(8):406-409.
- [3] 梁开伦,焦天恕,李树斌,等. 分析实验数据处理中的测量不确定度[J]. 分析测试技术与仪器,2005,11(2):149-152.
- [4] 罗小玲,刘长勇,任雪燕. 气相色谱法测定蔬菜中氧化乐果农药残留量的测量不确定度评定[J]. 中国测试技术,2006,32(3):126-131.
- [5] 罗小玲,刘长勇,谢勇,等. 气相色谱法测定蔬菜中有机磷农药残留量的测量不确定度评定[J]. 石河子大学学报:自然科学版,2006,24(6):736-739.
- [6] 黄荣浪,章虎,王祥云,等. 气相色谱法测定蔬菜中有机磷农药残留的测量不确定度[J]. 安徽农业科学,2010,38(13):7124-7127.
- [7] 王立君,杨挺,皇甫伟国. 气相色谱(GC)测定蔬菜中拟除虫菊酯类农药残留量的不确定度计算与分析[J]. 中国农学通报,2009,25(7):219-222.
- [8] 上官苗苗,曹骁. 液相色谱法测定豇豆中灭多威农药残留量的测量不确定度评定[J]. 浙江农业学报,2013,25(1):108-112.
- [9] 中华人民共和国农业部. 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]. 北京:中国农业出版社,2008.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 1036-2008. 电子天平[S]. 北京:中国质检出版社,2008.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 196-2006. 常用玻璃量器[S]. 北京:中国计量出版社,2006.
- [12] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 12-1987. 刻度离心管、刻度试管、血糖管、消化管检定规程[S]. 北京:中国计量出版社,1987.
- [13] CNAS. GL06:2006. 化学分析中不确定度的评估指南[S]. 北京:中国合格评定国家认可委员会,2006.
- [14] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 27404-2008. 实验室质量控制规范 食品理化检测[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [15] EUROPEAN COMMISSION. SANCO 12571-2013. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed[S]. 2014.