

盐城市生产基地蔬菜有机磷类农药污染调查分析

黄月芳¹, 曹军², 韩桂龙¹ (1. 江苏省盐城市盐都区农业委员会, 江苏盐城 224002; 2. 盐城出入境检验检疫局, 江苏盐城 224002)

摘要 对盐城市4个蔬菜生产基地2012年7~8月生产的4类蔬菜(叶菜类、瓜类、茄果类和豆类)中15种有机磷类农药污染状况进行调查, 并按照SN 0334-95进行了分析检测。结果表明, 根据NY 1500.13.3~4 1500.31.1~49.2-2008及GB 2763-2005标准判定, 4类蔬菜66个样品有机磷农药超标率为1.33%~5.78%。

关键词 蔬菜; 有机磷农药; 分析检测

中图分类号 S482.2⁺3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)10-04381-02

Investigation on Organic Phosphorus Pesticides Residue of the Vegetables in Yancheng Base of Vegetables Production

HUANG Yue-fang et al (Yancheng City Yandu District Agricultural Committee, Yancheng, Jiangsu 224002)

Abstract The organic phosphorus pesticides used in 4 kinds of vegetable samples (leaf vegetables, melon, solanaceous fruit vegetable, beans) in Yancheng base of vegetables production were investigated and analyzed. The analysis was conducted according to the standard SN 0334-95. According to the standards NY 1500.13.3-4 1500.31.1-49.2-2008 and GB 2763-2005, the superscale rate of 4 kinds of vegetables 66 samples ranges from 1.33% to 5.78%.

Key words Vegetable; Organic phosphorus pesticide; Analysis and detection

近年来,随着农业生产的发展,高效、低成本的有机磷农药在蔬菜种植中被大量使用,由此引发的食物中毒也屡见报道,同时随着农药毒理学研究的不断深入,使得人们对农药残留引发的食品安全问题尤为关注^[1]。有机磷农药是神经毒剂,会通过生物富集和食物链在动植物体内蓄积,并导致机体生理功能失调,引起病理改变^[2],进入人体后主要是抑制乙酰胆碱脂酶的活性,引起神经功能紊乱,表现出出汗、震颤、精神错乱和语言失常等一系列现象^[3],严重危害人体健康。随着生活水平的提高以及全世界“绿色化”浪潮的影响,我国居民的消费观念也有了很大改变,对于作为生活必需品的果蔬产品,再也不是追求数量上的满足,而是追求质量上的提高,人们更愿意购买安全、健康、无公害的食品。为此,笔者对盐城市4个蔬菜生产基地2012年7~8月份生产的4类蔬菜中15种有机磷农药污染情况进行了检测分析,以期无公害农产品的生产提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器。Agilent7890A气相色谱仪购自美国Agilent公司,配火焰光度检测器(FPD);T25型高速分散机购自德国IKA公司;RV-10型旋转浓缩仪购自德国IKA公司;微型涡旋混匀仪购自德国IKA公司。

1.1.2 药剂与试剂。敌百虫、甲胺磷、敌敌畏、辛硫磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、灭效磷、久效磷、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、啶硫磷15种农药标准品由农业部环境保护科研监测所提供。乙酸乙酯、丙酮均为色谱纯;无水硫酸钠为分析纯,650℃灼烧4h,冷却后贮存于密闭容器中备用。

1.1.3 蔬菜样品。分别在盐城市4个蔬菜生产基地采取青菜、空心菜、生菜、芹菜、韭菜、菠菜、茼蒿、包菜、花菜、苋菜、冬瓜、南瓜、黄瓜、丝瓜、西葫芦、辣椒、茄子、西红柿、豇

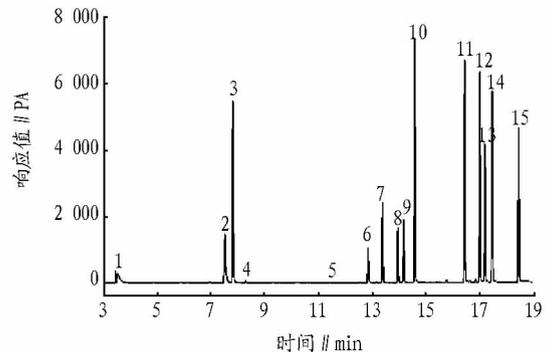
豆、四季豆、扁豆、毛豆22个品种,每个品种3个样品,共66个样品。

1.2 色谱条件 毛细管色谱柱:HP-5石英毛细管柱(30.00 m × 0.32 mm × 0.25 μm);进样口温度:220℃;检测器温度:300℃;柱温初始温度设置为150℃,保持2min,再以8℃/min的速度升温到250℃,保持12min;载气:氮气,纯度≥99.999%,流速为1ml/min;燃气:氢气,纯度≥99.999%,流速为75ml/min;助燃气:空气,流速为100ml/min;不分流进样。

1.3 方法

1.3.1 样品处理。参照SN 0334-95^[4]进行。准确称取样品25.0g,置于高速分散机中,加入25.0g无水硫酸钠和50.0ml乙酸乙酯,高速匀浆3min,提取液经铺有玻璃棉的漏斗过滤,残渣用10ml乙酸乙酯洗涤2次,合并滤液于梨形瓶中,用旋转浓缩仪,在45℃水浴中减压浓缩后定容到5.0ml,在旋涡混合器上混匀,供色谱测定。

1.3.2 色谱分析。由自动进样器吸取1.0μl标准混合溶液(或净化后的样品)注入色谱仪中,以保留时间定性,以峰面积定量。标准农药色谱见图1。



注:1. 敌百虫;2. 甲胺磷;3. 敌敌畏;4. 辛硫磷;5. 乙酰甲胺磷;6. 氧化乐果;7. 灭效磷;8. 久效磷;9. 甲拌磷;10. 乐果;11. 甲基对硫磷;12. 杀螟硫磷;13. 马拉硫磷;14. 毒死蜱;15. 啶硫磷。

图1 15种有机磷农药标准农药色谱

作者简介 黄月芳(1981-),女,江苏东台人,农艺师,硕士,从事农产品理化检验分析,E-mail:hyuefang@126.com。

收稿日期 2013-03-12

1.3.3 回收率试验。采用空白添加标准品的方法。选取青菜、黄瓜、西红柿、四季豆 4 种蔬菜,按照 0.05、0.10 和 0.20 mg/kg 3 个水平分别进行加标回收试验。

2 结果与分析

2.1 方法的添加回收率 从表 1 可知,在 0.05、0.10、0.20 mg/kg 3 个添加浓度上,样品中有机磷类农药的平均加标回收率为 81.9% ~ 112.6%,相对标准偏差 (*RSD*) 在 1.7% ~ 8.5%。方法最低检出限为 0.01 ~ 0.05 mg/kg。可见,该残留检测方法可靠、重现性好,精密度和准确度均能达到残留分析的要求。

2.2 蔬菜样品中有机磷农药检测结果 根据 NY 1500.13.3 ~ 4 1500.31.1 ~ 49.2 - 2008^[5] 及 GB 2763 - 2005^[6] 对蔬菜中农药最大残留量的规定判定蔬菜样品中有机磷农药的残

留情况(表 2)。在 66 个蔬菜样品中,有机磷农药超标率分别为叶菜类 5.78%、瓜类 1.33%、茄果类 2.96% 及豆类 3.33%,有 3 个禁用农药超标,表明盐城市蔬菜基地蔬菜用药情况较好,但仍存在不合理用药以及高毒农药仍在人为施用的现象。叶菜类农药超标较高的可能原因是:①叶菜类蔬菜主要生长在夏秋季,易生虫害。农药直接喷洒于蔬菜叶部,且叶菜类生产周期较快,在安全间隔期内采收,那些半衰期较长的农药未完全降解;②土壤本身含有农药,通过富集作用进入叶菜体内中^[7]。农药残留超标的根本原因有:①农民对农药安全使用标准和农药性质缺乏了解,随意加大使用剂量甚至超范围使用;②农药市场管理有漏洞,生产环节监管不利;③优质蔬菜难以实现优价,挫伤农民的生产积极性。

表 1 4 种蔬菜中有机磷农药添加回收率 ($n=6$)

农药名称	添加浓度 0.05 mg/kg		添加浓度 0.10 mg/kg		添加浓度 0.20 mg/kg		方法检出限 mg/kg
	回收率//%	<i>RSD</i> //%	回收率//%	<i>RSD</i> //%	回收率//%	<i>RSD</i> //%	
敌百虫	87.9 ~ 94.0	5.4	88.2 ~ 93.8	5.2	89.1 ~ 93.4	4.6	0.01
甲胺磷	86.5 ~ 91.9	5.5	88.5 ~ 92.5	4.9	89.9 ~ 93.1	3.7	0.01
敌敌畏	89.5 ~ 93.9	4.6	89.9 ~ 94.5	4.2	90.2 ~ 93.0	3.2	0.01
辛硫磷	81.9 ~ 110.3	8.5	82.6 ~ 108.9	8.1	82.7 ~ 108.3	7.5	0.02
乙酰甲胺磷	91.5 ~ 103.4	4.9	95.6 ~ 104.2	3.8	97.8 ~ 105.6	3.1	0.03
氧化乐果	96.5 ~ 109.5	5.3	94.5 ~ 105.5	4.5	91.2 ~ 102.3	4.2	0.01
灭效磷	89.9 ~ 104.6	5.2	90.3 ~ 104.8	5.7	90.2 ~ 105.2	6.2	0.01
久效磷	86.7 ~ 95.1	3.9	87.7 ~ 96.1	3.5	88.9 ~ 94.5	2.6	0.05
甲拌磷	90.2 ~ 95.3	3.6	91.0 ~ 96.2	3.4	91.0 ~ 96.7	3.2	0.01
乐果	94.5 ~ 110.1	5.4	94.8 ~ 109.2	5.2	95.1 ~ 112.6	4.5	0.02
甲基对硫磷	90.0 ~ 98.1	3.1	91.1 ~ 99.3	2.9	92.2 ~ 101.1	2.7	0.01
杀螟硫磷	89.6 ~ 94.6	3.2	90.3 ~ 94.8	2.8	91.3 ~ 95.1	2.1	0.01
马拉硫磷	90.0 ~ 96.4	2.5	90.0 ~ 95.4	2.1	90.9 ~ 94.6	1.7	0.01
毒死蜱	92.3 ~ 98.1	2.9	92.1 ~ 98.8	3.1	91.5 ~ 99.5	3.1	0.01
啶硫磷	89.9 ~ 95.3	2.1	90.1 ~ 95.3	2.1	90.9 ~ 95.4	1.9	0.01

表 2 66 个蔬菜样品中 15 种有机磷农药检测结果

农药	豆类		瓜类		茄果类		叶菜类	
	检出量 mg/kg	判定结果	检出量 mg/kg	判定结果	检出量 mg/kg	判定结果	检出量 mg/kg	判定结果
敌百虫	0 ~ 0.861	10 个合格	0 ~ 0.152	全部合格	0 ~ 0.658	7 个合格	0 ~ 0.813	26 个合格
甲胺磷	0 ~ 0.025	全部合格	0 ~ 0.319	全部合格	0 ~ 0.035	全部合格	0 ~ 0.042	全部合格
敌敌畏	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格	0 ~ 0.095	8 个合格	0 ~ 0.111	26 个合格
辛硫磷	0 ~ 0.015	全部合格	0 ~ 0.018	全部合格	0 ~ 0.018	全部合格	0 ~ 0.633	25 个合格
乙酰甲胺磷	0 ~ 0.211	全部合格	0 ~ 0.319	全部合格	0 ~ 0.205	全部合格	0 ~ 0.247	全部合格
氧化乐果	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格	0 ~ 0.024	28 个合格
灭效磷	0 ~ 0.034	10 个合格	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格	0 ~ 0.007	全部合格
久效磷	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格
甲拌磷	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格
乐果	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格	0 ~ 0.513	全部合格
甲基对硫磷	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格	0 ~ 0.023	8 个合格	0 ~ 0.015	全部合格
杀螟硫磷	均未检出	全部合格	0 ~ 0.521	14 个合格	0 ~ 0.351	全部合格	0 ~ 0.564	27 个合格
马拉硫磷	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格	均未检出	全部合格	0 ~ 0.213	全部合格
毒死蜱	0 ~ 0.123	10 个合格	0 ~ 0.053	13 个合格	0 ~ 0.098	全部合格	0 ~ 0.069	25 个合格
啶硫磷	0 ~ 0.041	全部合格	均未检出	全部合格	0 ~ 0.035	全部合格	0 ~ 0.105	27 个合格

注:豆类含 4 个品种 12 个样品;瓜类含 5 个品种 15 个样品;茄果类含 3 个品种 9 个样品;叶菜类含 10 个品种 30 个样品。

3 讨论

随着我国农药安全管理工作加强,蔬菜中有机磷农药残留状况已有所改善,但从盐城市调查结果分析,部分禁用

农药仍在用,且时有超标情况发生。为改善目前状况,促进无公害农产品的生产发展,建议采取以下几种措施:①加

(下转第 4385 页)

表 9 阿·氯混剂处理甘蓝田节肢动物群落的主要特征指数及其动态

日期	N	S	E	C	H'
10-20	7 116	21	0.105 9	0.899 6	0.322 5
10-21	6 001	17	0.082 6	0.928 6	0.233 9
10-23	3 115	13	0.127 1	0.883 1	0.325 9
10-27	3 615	17	0.123 4	0.869 5	0.349 7

2.2.2 不同药剂处理对秋甘蓝田节肢动物群落益害比的影响。由表 10 可知,由于 2012 年菜蚜发生较严重,对照区甘蓝田益害比很低。几种药剂处理与空白对照相比,阿维菌素处理对益害比略有负面影响;氯虫苯甲酰胺处理和阿·氯混剂处理对益害比略有正面影响。吡蚜酮、阿·吡混剂和吡·氯混剂 3 种对菜蚜防治效果好的处理均可大幅提高甘蓝田的益害比,药后 7 d 田间益害比分别是同时期对照区的 24.1、18.2 和 14.4 倍,说明这几种药剂处理可有效保护和加强天敌对害虫的自然控制作用。

表 10 不同处理甘蓝田节肢动物群落的益害比

处理	日期			
	10-20	10-21	10-23	10-27
阿维菌素	0.004 2	0.005 6	0.005 2	0.009 5
吡蚜酮	0.008 8	0.009 7	0.074 3	0.309 0
氯虫苯甲酰胺	0.007 8	0.010 9	0.012 0	0.011 1
阿·吡混剂	0.011 1	0.031 8	0.046 5	0.232 8
阿·氯混剂	0.011 1	0.009 1	0.011 0	0.018 9
吡·氯混剂	0.005 6	0.011 0	0.019 8	0.184 5
CK	0.005 4	0.006 1	0.008 3	0.012 8

3 结论与讨论

研究了吡蚜酮、阿维菌素、氯虫苯甲酰胺、阿·吡混剂、阿·氯混剂和吡·氯混剂 6 种药剂处理对秋甘蓝田菜蚜及节肢动物群落的影响。结果表明,阿维菌素、氯虫苯甲酰胺及阿·氯混剂对菜蚜的防治效果均不理想,7 d 防效分别仅为 20.21%、15.95% 和 27.49%,对改善节肢动物群落多样性和益害比的作用较小。吡蚜酮及阿·吡混剂、吡·氯混剂对菜蚜均有很好的防治效果,7 d 防效分别达 97.37%、94.52% 和 93.29%,同时可显著提高甘蓝田节肢动物群落的多样性

(上接第 4382 页)

大宣传力度,强化技术培训。指导农民合理、科学地使用农药;禁止在蔬菜中使用高毒、高残留农药,确保蔬菜在安全采摘期采摘上市。②有关职能部门应加大对农药使用环节的监管,建立相应的处罚法规和市场淘汰机制,建立基地档案管理制度,完善基地检测系统的建设。③健全农药残留监测体系,积极开展农药残留监测工作,同时加强农业环境监测,主要是蔬菜生产基地周围土壤、水等介质。

参考文献

- [1] 陈炳卿,刘志诚,王茂起.现代食品卫生学[M].北京:人民卫生出版社,2001:272-282.
- [2] MICHELANGELO A, KATERINA M, STEVEN J. Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides[J]. J Chromatogr A, 2003,1015(7):163-184.

和益害比,有助于提高甘蓝田节肢动物群落的稳定性和天敌对害虫的自然控制作用。

甘蓝等十字花科蔬菜的主要害虫除菜蚜外,还有菜青虫、小菜蛾、斜纹夜蛾等鳞翅目害虫。目前生产中对十字花科蔬菜害虫的防治主要依靠药剂防治^[13-15]。吡蚜酮作为一种新型高效安全杀虫剂^[16],是防治甘蓝菜蚜较理想的药剂。但吡蚜酮对鳞翅目害虫无防治效果,吡蚜酮与阿维菌素、氯虫苯甲酰胺混用不仅对菜蚜有很好的防治效果,还可降低吡蚜酮的使用量,延缓菜蚜对吡蚜酮产生抗药性,同时可兼治甘蓝其他主要害虫^[13-15],在生产实际中具有重要的应用价值。

参考文献

- [1] 丁锦华,苏建亚.农业昆虫学[M].北京:中国农业出版社,2002:269-272.
- [2] 桑志,缪勇,孙梅梅,等.甘蓝田节肢动物群落结构研究[J].中国农学通报,2007,23(4):315-317.
- [3] 李好海,王运兵,姚献华.菜蚜的发生特点及其防治技术[J].河南农业科学,2006(7):9.
- [4] 陆剑飞,郑永利,夏永锋.蔬菜主要害虫抗药性发展现状与治理对策探讨[J].农药科学与管理,2004,25(2):10-13.
- [5] 彭丽年,林荣寿,曾杰,等.菜青虫和菜蚜的抗药性测定[J].西南农业大学学报,1996,8(2):19-24.
- [6] 李松岗,张宗炳.杀虫剂混用方法——抗性治理的一种策略[J].昆虫学报,1990,33(3):280-286.
- [7] 高希武.杀虫剂混用、轮用以及施药剂量对害虫抗药性发展的影响[J].农业环境保护,1990,9(1):31-33,45.
- [8] 高希武.浅谈杀虫药剂的合理混用[J].植物保护,1991,17(2):36-37.
- [9] 杨桂秋,童怡春,杨辉斌,等.新型杀虫剂氯虫苯甲酰胺研究概述[J].世界农药,2012,34(1):31-34.
- [10] 张梅凤,于乐祥,张秀珍.高毒农药替代品种吡蚜酮的研究[J].今日农药,2009(6):21-23.
- [11] 张孝羲.昆虫生态及预测预报[M].北京:中国农业出版社,2002:151-156.
- [12] 陈俊华,文吉富,王国良,等.Excel 在计算群落生物多样性指数中的应用[J].四川林业科技,2009,30(3):88-90,60.
- [13] 高希武.我国害虫化学防治现状与发展策略[J].植物保护,2010,36(4):19-22.
- [14] 朱九生,王静.几种杀虫剂对菜蚜和小菜蛾的防治效果及应用技术研究[J].山西农业科学,2012,40(10):1081-1084.
- [15] 梁延坡,谢圣华,吉训聪,等.5种新药剂对小菜蛾的田间防效评价[J].广东农业科学,2011(23):80-81.
- [16] 何茂华,罗万春,慕立义.防治蚜虫、白粉虱的新颖杀虫剂——吡蚜酮(Pymetrozine)[J].世界农药,2002,24(2):46-47,44.
- [17] 田野,孙庆礼,赵红梅.50 g/L 氟虫腈悬浮剂防治甘蓝小菜蛾田间药效试验初报[J].宁夏农林科技,2011,52(5):37.
- [18] 周荣彪,王万全,孙万峰.食用残留有机磷农药的蔬菜致中毒 72 例[J].中华劳动卫生职业病杂志,2004,22(1):73.
- [19] 庄无忌,周显,刘胜利,等.SN 0334-1995 出口水果和蔬菜中 22 种有机磷农药多残留量检验方法[S].北京:中国标准出版社,1995.
- [20] 中华人民共和国农业部. NY 1500. 13. 3~4 1500. 31. 1~49. 2-2008 蔬菜、水果中甲胺磷等 20 种农药最大残留限量[S/OL]. (2008-04-30) http://www.docin.com/p.336482097.html.
- [21] 张莹,王绪卿,赵丹宇,等. GB 2763-2005 食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2005.
- [22] 张大弟,张晓红.农药污染与防治[M].北京:化学工业出版社,2001:124-125.
- [23] 梅文泉,黎其万,邵金良,等.蔬菜中 3 种水溶性有机磷农药残留量的测定方法研究[J].西南农业学报,2012(3):1039-1042.
- [24] 王秋渝,张福金,尹鑫,等.普通白菜中有机磷类农药残留检测定量限的试验研究[J].内蒙古农业科技,2012(6):40-41.
- [25] 林慧纯,胡祥娜,禹绍周.蔬菜中杀扑磷农药残留的气相色谱-串联质谱法测定的新方法研究[J].湖南农业科学,2012(3):71-72,76.