

几种农药处理对采后苹果安全性分析研究

张晓荣¹, 赵政阳², 饶景萍², 杨 蓉¹, 李 岚¹

(1. 西北农林科技大学 食品学院测试中心, 陕西 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学 园艺学院, 陕西 杨凌 712100)

摘 要:为了解甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、百菌清、多菌灵在苹果采收前的使用安全性, 采用日本岛津 GC-2010 气相色谱仪及液相色谱仪检测了 25 种不同处理苹果的农药残留量。结果表明: 采后苹果中百菌清检出率最低, 均低于我国及欧盟标准 1.0 mg/kg。多菌灵检出率最高, 除采收前 30 d 处理没有检出外, 其余均有检出, 采前 10 d 加倍处理的“嘎啦”、“富士”苹果中多菌灵最高农残含量分别为 0.637、0.984 mg/kg, 均高于我国农产品安全质量—无公害水果安全要求 (GB18406.2-2001) 的限量指标 0.5 mg/kg; 三氟氯氰菊酯和甲氰菊酯检出率居中, 三氟氯氰菊酯农药残留量检出范围 (0.165~0.784 mg/kg), 且在苹果中残留量主要受施药总量的影响; 甲氰菊酯农药残留量检出范围 (0.271~0.342 mg/kg), 均低于营养标准委员会规定的限量标准为 5.0 mg/kg。因此, 可以认为甲氰菊酯在苹果采前使用, 对苹果的质量安全影响残留污染性较小。

关键词:苹果; 农药残留; 质量安全; 残留污染

中图分类号:S 661.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2011)18-0157-05

农药残留是指农药使用后残存于生物体、农产品和环境中的微量农药原体、有毒代谢物、降解和杂质的总称。目前, 苹果生产对农药的依赖性很大, 近年来, 由于苹果食用安全隐患所导致的苹果汁出口受阻, 大规模退货、索赔现象屡屡发生, 对我国苹果产业的健康可持续发展和国际声誉产生了不良影响^[1]。而国内外对苹果农药残留的研究内容虽然较为广泛, 但系统性不是很强, 一方面主要集中在苹果中残留测定技术研究, 以力争通过提高检测技术来确保检测结果的准确性、可靠性^[2-6]; 另一方面, 农药在苹果中的降解动态研究, 期望从残留降解的角度来评价其使用安全性, 大部分研究侧重于苹果生长中期的农药残留的动态规律研究^[7-11]。而涉及苹果生产安全质量监控体系应该是苹果生产的产前、产中、产后整个环节过程, 俄罗斯政府有关部门甚至明文规定, 从中国进口的水果必提交产地及运输途径各地的环境质量及农药施用情况的检测报告, 尤其是在苹果采收前使用农药。而后期生产中

使用农药品种主要集中在毒性低的杀虫剂和各类杀菌剂上, 经大量调查获知, 果农在采收期前使用农药也带有一定的盲目性及随意性。该试验在大量调研的基础上, 选取苹果生长后期常用的农药品种杀虫剂 (甲氰菊酯和三氟氯氰菊酯) 和杀菌剂 (百菌清、多菌灵) 4 种代表性农药, 研究不同施药浓度、采收前不同时期处理对正常采收期苹果安全性的影响, 以期对苹果安全生产综合指标体系的建立及苹果标准限量指标的制定提供科学的理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

2.5% 三氟氯氰菊酯乳油、20% 甲氰菊酯乳油 (均由先正达中国投资有限公司提供), 75% 百菌清可湿粉剂 (云南化工厂提供), 50% 多菌灵可湿粉剂 (浙江一帆农化厂提供); 仪器、试剂: 乙腈 (色谱纯)、正己烷 (色谱纯)、氯化钠 (分析纯)、甲醇 (色谱纯)、丙酮 (色谱纯)、离子对试剂、硫酸镁 (分析纯)。百菌清 (Chlorothalonil)、甲氰菊酯 (Fenpropathrin)、三氟氯氰菊酯 (Cyhalothrin)、多菌灵 (Carbendazim) 标品 (农业部环境保护科研监测所研制)、Florisil 固相萃取小柱 (SUPELCO 公司)。GC-2010 日本岛津气相色谱仪 (附电子捕获 ECD 检测器), GC-2010 日本岛津液相色谱仪 (附紫外检测器), DB-5 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), C₁₈ 柱 (250 mm×4.0 mm×5 μm), 高速匀质计 (ULTRA-TURRAX), 氮吹仪 (DCY-III), 高速离心机 (PM180R)。

第一作者简介:张晓荣 (1976-), 女, 陕西富平人, 在读博士, 讲师, 现主要从事食品营养与安全及农药残留分析技术与教学工作。E-mail: xrzhang99@gmail.com。

责任作者:赵政阳 (1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 现主要从事果树育种及果品品质改良和绿色果品生产关键技术研究工作。E-mail: Xrzhang99@gmail.com。

基金项目:国家“十五”重大科技专项资助项目 (2004BA516A10); 陕西省科技攻关计划资助项目 (2004K09-G2)。

收稿日期:2011-06-13

1.2 试验方法

“嘎啦”苹果试验地位于陕西渭北苹果主产区富平县梅家坪镇,“富士”苹果试验地位于白水杜康镇,果园地势平整,土壤质地疏松,管理水平较高,树体长势中庸健壮,施药处理后,果园管理中不再使用该试验农药。试验于2008年苹果生长季节进行,“嘎啦”于当年7月下旬进行,“富士”于9月中旬进行,选择甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、百菌清、多菌灵4种农药,分不同使用浓度、采收前不同时期处理,以不喷药为对照,共设25个处理(表1),每个处理2株,3次重复,各个处理间设保护行,“嘎啦”于8月26日采收,“富士”于10月12日采收。从每株树上、中、下部的内、外侧随机采取样品,每个处理30个苹果,混合后不用清洗,随机将其分成2份,均采用四分法缩取样品,其中1份根据食用习惯去皮,取果皮和果肉部分,另外1份用作全果分析。

表1 4种农药在苹果采前田间处理试验

Table 1 The treatments of four pesticides on apple in the field

农药品种 Pesticides	距采收时间 Interval/d	推荐浓度 Recommend concentration	加倍浓度 Double concentration
甲氰菊酯 2.5%乳油 Fenprothrin 2.5% EC	30,20,10	1:3 000	1:1 500
三氟氯氰菊酯 2.5%乳油 Cyhalothrin 2.5% EC	30,20,10	1:3 000	1:1 500
百菌清 50%可湿粉 Chlorothalonil 50% WP	30,20,10	1:1 000	1:500
多菌灵 75%可湿粉 Carbendazim 75% WP	30,20,10	1:1 000	1:500

1.3 项目测定方法

1.3.1 百菌清、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯的测定 参照文献[12],称取制备好的试样25 g于200 mL烧杯中,加乙腈50 mL,在高速匀质机提取2 min,过滤到装有5~

7 g氯化钠的100 mL具塞量桶中,振荡1 min,静至10 min,分层,取上层有机相10 mL于离心管中,置70℃水浴上用氮吹仪吹至近干,加5 mL正己烷溶解残留物,准备过层析柱净化。净化:用5 mL淋洗液丙酮-正己烷(体积配比1:9)进行预淋 Florisil 固相萃取小柱,用5 mL正己烷再进行预淋,填料床保留1 mm液柱,弃去预淋液,立即倒入待净化的样品,用5 mL淋洗液淋洗,重复1次。将盛有脱洗液在60℃条件用氮吹仪吹扫,蒸发近干,用正己烷定容至5 mL待测。

1.3.2 多菌灵的测定 移取1.3.1中分层1.0 mL上层乙腈溶液于2 mL离心管,加入50 mg PSA和200 mg无水硫酸镁,7 000 r/min离心5 min。准确吸取0.5 mL乙腈溶液,然后加入离子对试剂0.5 mL,振荡后过0.45 μm滤膜,待测。GC检测条件:色谱柱DB-5,30 m×0.25 mm×0.25 μm;柱温:程序升温210℃(2 min)16 mL/min、250℃(5 min)8 mL/min、270℃(2 min);进样口温度:200℃;检测器温度:300℃;载气流速1.2 mL/min。HPLC检测条件:波长:275 nm;C₁₈柱,250 mm×4.0 mm×5 μm;柱温:45℃;流动相:甲醇+离子对试剂(40+60);流速:1.25 mL/min。

2 结果与分析

2.1 准确度和精确度试验

对4种农药,在0.1、0.5、1.0 mg/kg 3个不同浓度水平添加到苹果样品中进行方法的精确度试验,每个添加水平各重复3次,经过上机测定计算,方法的添加回收率在85%~110%之后,变异系数在20%以下,完全符合残留检验的回收率和变异系数的要求(表2)。

按上述中的仪器分析条件测定,4种农药标样气相色谱图和液相色谱图分别见图1、2。

表2 4种农药在苹果中的添加回收率测定

Table 2 The recovery rate of 4 pesticide residues in apple

农药名称 Pesticides	添加浓度 Added concentration/mg·kg ⁻¹	测定含量 Contents				回收率 Recovery/%	变异系数 RSD/%
		1	2	3	平均值 Average		
百菌清 Chlorothalonil	0.1	0.089	0.087	0.084	0.087	87.0	2.9
甲氰菊酯 Fenprothrin		0.103	0.101	0.098	0.100	100.0	2.5
三氟氯氰菊酯 Cyhalothrin		0.109	0.105	0.101	0.105	105.0	3.8
多菌灵 Carbendazim		0.101	0.096	0.094	0.097	97.0	3.7
百菌清 Chlorothalonil	0.5	0.483	0.462	0.468	0.471	94.2	2.3
甲氰菊酯 Fenprothrin		0.508	0.500	0.502	0.503	101.1	0.8
三氟氯氰菊酯 Cyhalothrin		0.510	0.506	0.512	0.509	104.5	0.6
多菌灵 Carbendazim		0.501	0.496	0.494	0.497	98.4	0.7
百菌清 Chlorothalonil	1.0	0.912	0.939	0.927	0.926	92.6	1.5
甲氰菊酯 Fenprothrin		1.021	1.011	0.989	1.007	100.7	1.6
三氟氯氰菊酯 Cyhalothrin		0.989	0.963	0.977	0.976	97.6	1.3
多菌灵 Carbendazim		1.011	0.982	0.979	0.991	99.1	1.8

注:4种农药仪器检出限分别为百菌清0.0003 mg/kg;甲氰菊酯0.002 mg/kg;三氟氯氰菊酯0.0005 mg/kg;多菌灵0.001 mg/kg。

Note: The four pesticides instrument detection limits were Chlorothalonil 0.0003 mg/kg; Fenprothrin 0.002 mg/kg; Cyhalothrin 0.0005 mg/kg; Carbendazim 0.001 mg/kg.

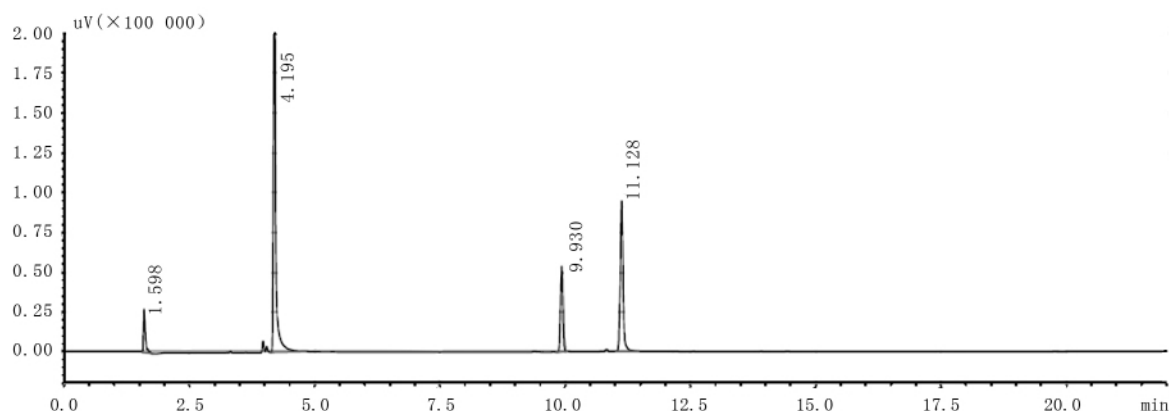


图1 百菌清、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯农药混合标样色谱图 0.4 µg/mL

注:保留时间,百菌清(4.196 min);甲氰菊酯(9.930 min);三氟氯氰菊酯(11.128 min)。

Fig. 1 Chromatogram of Chlorothalonil, Fenpropathrin, Cyhalothrin pesticides standards 0.4 µg/mL

Note: The retention time, chlorothalonil(4.196 min); Fenpropathrin(9.930 min) cyhalothrin(11.128 min).

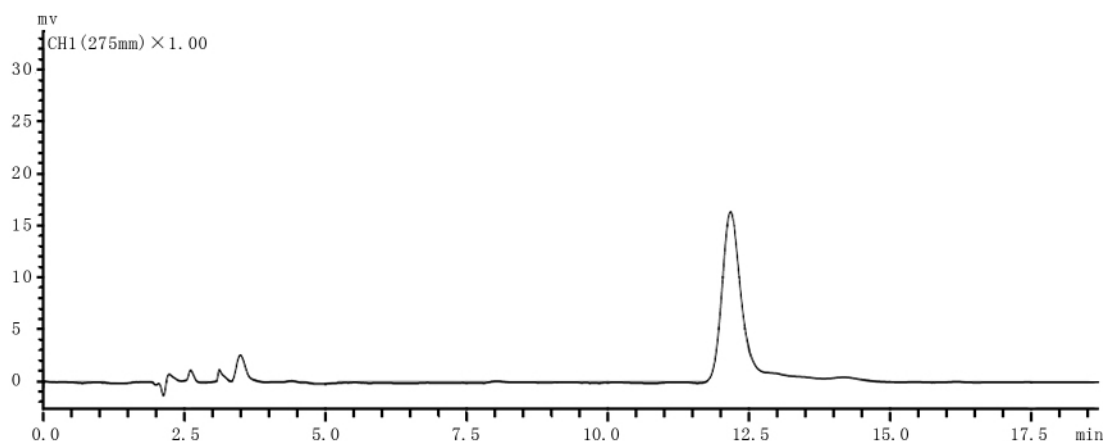


图2 多菌灵农药标样色谱图 1.0 µg/mL

注:保留时间,多菌灵(12.252 min)。

Fig. 2 Chromatogram of carbendazim pesticide standards 1.0 µg/mL

Note: The retention time, carbendazim(12.252 min).

2.2 采收期苹果不同部位甲氰菊酯的残留量

检测结果得出,采前 20 d 加倍浓度及 10 d 处理,甲氰菊酯农药残留量有检出,其它处理均未检出。各处理“嘎啦”残留量顺序:10 d 加倍浓度>10 d 推荐浓度>20 d 加倍浓度;“富士”残留量顺序:10 d 加倍浓度>20 d 加倍浓度>10 d 推荐浓度;采前 10 d 处理,苹果中不同部位甲氰菊酯残留量见图 3,加倍浓度得出:“嘎啦”残留量果皮是全果 3.66 倍,是果肉 8.60 倍;“富士”果皮是全果 4.75 倍,是果肉 9.31 倍。“富士”中残留量是“嘎啦”的 1.38 倍。试验结果经方差分析,全果、果皮、果肉间残留量差异性极为显著,采收期果皮仍是甲氰菊酯在苹果中的主要残存部位;而不同品种间甲氰菊酯残留量具有明显的差异($P=0.05$)。

2.3 采收期苹果不同部位三氟氯氰菊酯的残留量

检测结果得出,采前 30 d 及 20 d 推荐浓度处理,三氟氯氰菊酯农药残留量未检出,其它处理均有检出。

各处理在“嘎啦”、“富士”中残留量顺序:10 d 加倍浓度>20 d 加倍浓度>10 d 推荐浓度;说明在试验条件下,距采收前喷洒农药总量是影响该农药残留在“富士”的主要因素。采前 10 d 处理,采收期三氟氯氰菊酯在苹果不同部位的残留量见图 3,“嘎啦”残留量果皮是全果 1.59 倍,是果肉 2.80 倍;“富士”果皮是全果 1.83 倍,是果肉 2.29 倍。“富士”残留量是“嘎啦”的 1.86 倍。经方差分析,全果、果皮、果肉间对残留量差异性极为显著,果皮仍是三氟氯氰菊酯在苹果中的主要残存部位;而不同苹果品间三氟氯氰菊酯残留量具有明显的差异($P=0.05$)。

2.4 采收期苹果不同部位百菌清的残留量

检测结果得出,仅在正常采前 10 d 处理,在采收当天有百菌清的残留量检出;采前 10 d 处理,采收期百菌清在苹果不同部位的残留量见图 3,采收期“嘎啦”残留量果皮是全果 2.03 倍,是果肉 4.18 倍;“富士”果

皮是全果 1.36 倍,是果肉 4.32 倍。“富士”最终残留量是“嘎啦”1.88 倍。经方差分析,全果、果皮、果肉间残留量的差异极为显著,采收期果皮仍是百菌清在苹果中的主要残存部位;而不同苹果品种间百菌清残留量具有明显的差异($P=0.05$)。

2.5 采收期苹果不同部位多菌灵的残留量

检测结果得出,采前 30 d 处理多菌灵残留量未检出,其它均有检出。在采收前 20 d 以推荐浓度处理,果皮有残留量检出,全果、果肉中均未检出;20 d 加倍

浓度及采前 10 d 处理,全果、果皮、果肉中均有检出;采前 10 d 处理,采收期多菌灵在苹果不同部位的残留量见图 3,采收期“嘎啦”残留量果皮是全果 2.23 倍,是果肉 4.33 倍。“富士”果皮是全果 2.69 倍,是果肉 4.62 倍。“富士”残留量是“嘎啦”1.53 倍。经方差分析,全果、果皮、果肉间残留量的差异极为显著,采收期果皮仍是苹果中的主要残存部位;而不同苹果品种对多菌灵残留量具有明显的差异($P=0.05$)。

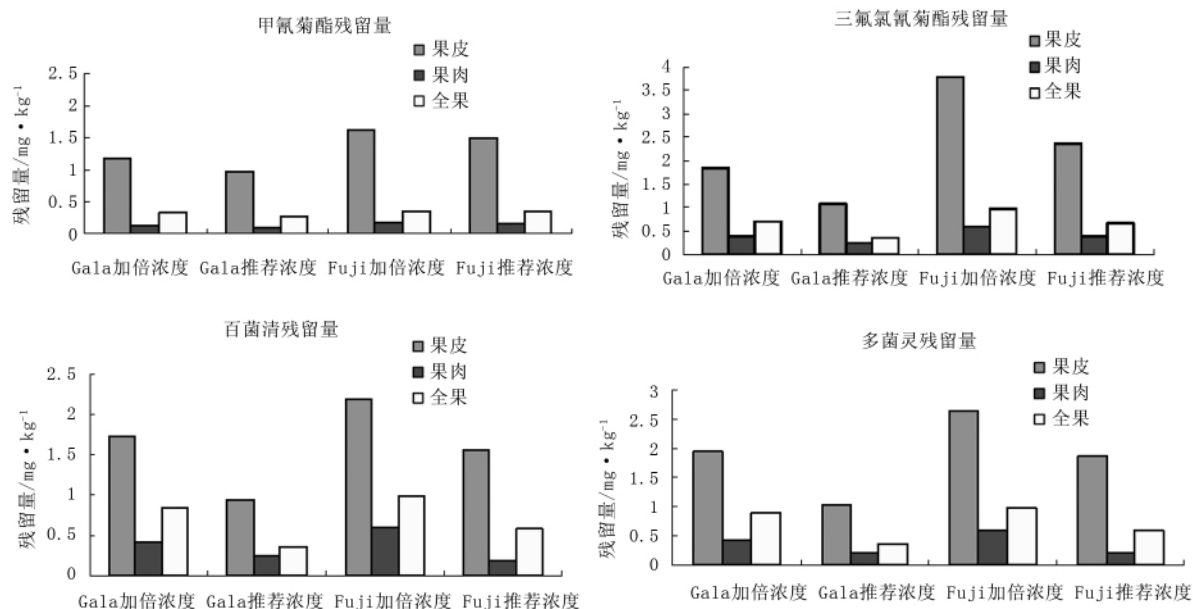


图 3 4 种农药在苹果中各部位的农药残留量

Fig. 3 The residues of 4 pesticides in different part of apple

3 讨论

对比国内外苹果农药最大残留限量标准,在我国规定苹果中的农药最大残留限量中,甲氧菊酯、三氟氯氰菊酯、百菌清、多菌灵分别为 5.0、0.2、1.0、3.0 mg/kg;我国现行无公害苹果标准规定,三氟氯氰菊酯、多菌灵农药最大残留量分别为 0.2、0.5 mg/kg,百菌清、甲氧菊酯未作规定;欧盟标准规定的苹果中 162 种农药最大残留限量标准百菌清、多菌灵、三氟氯氰菊酯分别为 1.0、2.0、0.2 mg/kg,甲氧菊酯未作规定;营养标准委员会规定的苹果中甲氧菊酯限量标准为 5 mg/kg^[13-14]。

采前 20 d 加倍浓度及 10 d 处理,甲氧菊酯农药残留检出范围为 0.271~0.342 mg/kg,朱鲁生等研究了甲氧菊酯在“国光”苹果生长期的残留动态表明,甲氧菊酯残留量受使用浓度影响较大,而受施药次数影响不大^[15]。该试验表明,距采收前时间是影响甲氧菊酯在“嘎啦”残存量的主要因素,喷洒农药总量是影响该农药在“富士”上的主要因素。其含量均低于营养标准委员会规定的限量标准为 5 mg/kg。因此,可以认为甲氧菊酯在苹果采前使用,对苹果的质量安全影响残留污染性较小。

采前 20 d 加倍浓度及 10 d 处理,三氟氯氰菊酯农药残留范围为 0.165~0.784 mg/kg,只有 10 d 推荐浓度处理“嘎啦”中农残量为 0.165 mg/kg,低于 0.2 mg/kg,其它处理均超出限量标准,且三氟氯氰菊酯残留量主要受施药总量的影响,与梁俊等研究的苹果中三氟氯氰菊酯在生长期残留动态结论相一致^[16]。该试验结果表明,不同苹果品种间残留量具有明显差异,“富士”苹果农药残留含量比“嘎啦”略高,这是可能由于三氟氯氰菊酯耐雨水冲刷,在后期生长过程中,“嘎啦”生长后期高温,光解和挥发对农药降解作用较“富士”显著。

百菌清仅在 10 d 处理,农药残留范围为 0.282~0.345 mg/kg,全果、果皮、果肉间残留量的差异极为显著,采收期果皮仍是百菌清在苹果中的主要残存部位。这可能是由于百菌清没有内吸传导作用,不会从喷药部位被吸收。其主要作用是预防作物受到真菌的侵染,它在苹果表面有良好的粘着性,不易受雨水等冲刷。

多菌灵在采前 20 d 及 10 d 以推荐浓度、加倍浓度处理的,苹果正常采收期多菌灵的残留范围为 0.365~0.984 mg/kg。采收前 10 d 推荐浓度处理的,采收期“嘎啦”、“富士”残留量均低于农产品安全质量无公害水果安全要求中多菌灵农药残留最大限量 0.5 mg/kg,其

它处理均大于此限量标准。与其它农药相比较,同样的处理,在苹果采收期,多菌灵的检出率和农残含量较高,这可能因为多菌灵本身是一种高效、低毒、广谱、内吸杀菌剂,而且有较强的内吸渗透性,在酸性条件下和碱性条件下都较稳定,所以表现在相同的处理多菌灵较其它农药的检出率高。

4 结论

甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、百菌清、多菌灵等 4 种农药品种,以各自推荐浓度和加倍浓度,在苹果采收前不同时期处理,采后苹果中百菌清检出率最低。均低于我国及欧盟标准 1.0 mg/kg。多菌灵检出率最高,采前 10 d 加倍处理“嘎啦”、“富士”苹果中多菌灵最高农残含量分别为 0.637、0.984 mg/kg,均高于我国农产品质量安全-无公害水果安全要求(GB18406.2-2001)的限量指标 0.5 mg/kg,因此,该处理很可能对苹果质量存在安全隐患,在苹果采收前要谨慎高浓度使用。

三氟氯氰菊酯和甲氰菊酯检出率居中,三氟氯氰菊酯农药残留量检出范围为 0.165~0.784 mg/kg,且残留量主要受施药总量的影响,只有 10 d 推荐浓度处理其残留量低于 0.2 mg/kg,其它处理均超出限量标准,因此该农药在苹果采收前要严格控制用量;甲氰菊酯农药残留量检出范围为 0.271~0.342 mg/kg,均低于营养标准委员会规定的限量标准为 5 mg/kg。因此,考虑该农药降解较快、残留低,对苹果的质量安全影响残留污染性较小,可以考虑在苹果采收前继续使用。

参考文献

[1] 陈芳,曾令琴,葛毅强.浓缩果汁中农药残留去除方法的研究现状与展望[J].食品与发酵工业,2005,31(9):66-68.

- [2] Arrebola F J, Martinez Vidal J L, Mateu-Sanchez M. Determination of 81 multiclass pesticides in fresh foodstuffs by a single injection analysis using gas chromatography-chemical ionization and electron ionization tandem mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 484: 167-180.
- [3] Adou K, Bontoyan W, Sweny P J. Multiresidue Method for the Analysis of Pesticide Residue in Fruits and Vegetables by ASE and Capillary GC [J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2001, 49: 4153-4160.
- [4] 张金虎,马书尚,梁俊.苹果中拟除虫菊酯类农药残留分析方法研究[J].安徽农业科学,2006,34(6):1165-1166.
- [5] 张晓荣,饶景萍,赵政阳.苹果中 9 种有机氯及拟除虫菊酯类农药残留快速分析[J].西北农业学报,2007,16(5):199-202.
- [6] 买光熙,刘潇威,翟广书.毛细管气相色谱法同时测定苹果、梨中氯氰菊酯联苯菊酯和氟氯氰菊酯的残留量[J].农业环境保护,2002,21(3):260-262,275.
- [7] 黄永春,黄士忠.杀螟丹在苹果上残留动态研究[J].农业环境科学学报,2003,22(1):113-115.
- [8] 陈莉,戴荣彩,陈家梅.易保在苹果和土壤中的残留动态研究[J].农业环境科学学报,2005,24(增刊):304-306.
- [9] 冯旻,胡卫萱,丁峰.水胺硫磷和甲基对硫磷在苹果上的残留动态研究[J].农业环境科学学报,2005,24(4):716-719.
- [10] 朱鲁生,王军.甲氰菊酯和辛硫磷混合剂在苹果及土壤中的残留分析[J].农药,2000,39(2):21-22.
- [11] 安凤春,莫汉宏,王天华.对硫磷在苹果上的残留动态[J].农业环境保护,2001,20(2):117-119.
- [12] Liu X W, Mai G X, Li L Y. Pesticide multiresidue screen methods for determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in vegetables and fruits [S]. NY/T761-2004.
- [13] 聂继云,李静,李海飞.中国和国际组织规定的苹果中农药最大残留限量[J].落叶果树,2006(1):16-17.
- [14] 中华人民共和国农业部. NY/T5001-2001,无公害食品-苹果[S].
- [15] 朱鲁生,高兴文.甲氰菊酯在苹果中残留研究[J].山东农业大学学报,1995,26(2):205-210.
- [16] 梁俊,李海飞,刘静.苹果中氯氰菊酯残留降解研究[J].果树学报,2008,25(5):661-665.

Research on Security Analysis of Several Pesticide Treatments on Postharvest Apple

ZHANG Xiao-rong¹, ZHAO Zheng-yang², RAO Jing-ping², YANG Rong¹, LI Lan¹

(1. Center of Testing, Northerest Sci-tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100; 2. College of Horticulture, Northerest Sci-tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100)

Abstract: In order to understand the current safety on postharvest apple about Fenpropathrin, Cyhalothrin, Chlorothalonil, and Carbendazim, the Pesticide residues of 25 treatments were monitored by Gas chromatography and Liquid chromatography. The results showed that the detected rates of chlorothalonil was the lowest, less than MRLS 1.0 mg/kg of China and EU; the detected rates of Carbendazim was the highest, The treatments of 30 d before harvest apple had no pesticide residues, the contents of 10 d before harvest apple were separately 0.637 mg/kg on ‘Gala’ and 0.984 mg/kg on ‘Fuji’ and higher the MRLs 0.5 mg/kg of China (GB18406.2-2001); the detected rates of Cyhalothrin and Fenpropathrin were moderate, the contents of Fenpropathrin and Cyhalothrin were separately (0.165~0.784 mg/kg) and (0.271~0.342 mg/kg). The spraying volume was the major factor affecting Cyhalothrin residues on apple, the residues contents of Fenpropathrin were far low than MRLs 5.0 mg/kg of Nutrition Standards Committee. Therefore, we could consider residual contamination of Fenpropathrin was less effect on quality and safety of postharvest apple.

Key words: apple; pesticide residues; quality and safety; residual contamination