

# 枣和板栗果实中农药残留分析

李梦钗<sup>1</sup>, 武亚敬<sup>1</sup>, 汤富彬<sup>2</sup>

(1. 河北省林业科学研究院, 河北 石家庄 050061; 2 中国林业科学研究院 亚热带林业研究所, 浙江 富阳 311400)

**摘 要:**以河北省枣和板栗为试材, 采用气相色谱方法, 研究了果实中的农药残留和重金属含量, 以期对枣树和板栗的无公害栽培生产提供参考。结果表明: 枣果实中部分农药超标, 板栗果实中农药、重金属均未超标, 产品符合国家标准。

**关键词:**枣; 板栗; 农药残留; 重金属; 检测

**中图分类号:**S 481<sup>+</sup>.8 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0009(2016)14-0133-03

枣和板栗营养丰富, 富含多种人体所需的营养物质, 深受人们喜爱, 因此其果实质量安全不仅直接关系到人体健康, 也影响果品的安全生产和可持续发展<sup>[1]</sup>。由于目前枣树和板栗栽培中存在农药使用过度和产地环境污染的现实问题, 课题组调查测定了河北省枣和板栗果实中的农药残留和重金属含量, 以期对枣树和板栗的无公害栽培生产提供技术指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试枣采自河北献县和行唐县, 板栗采自河北遵化和迁西市。在果实成熟期采集枣和板栗果实及其生长的土壤样品, 采集后马上运往河北科技大学检测中心。每采样区分3个采样点, 五点法取样<sup>[2]</sup>。采样地点见表1。

表1 枣和板栗及其产地土壤的来源

序号	经济林产品	土壤	来源	数量
1	鲜枣	鲜枣地土壤	河北省献县	3
2	鲜枣	鲜枣地土壤	河北省行唐县	3
3	板栗	板栗地土壤	河北省迁西市	3
4	板栗	板栗地土壤	河北省遵化市	3

注: 河北献县为小枣, 河北行唐县为大枣。下同。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 测定指标的确定** 通过对鲜枣和板栗生产过程中病虫害发生情况以及主产区用药情况的调查, 确定了检测的农药指标13个<sup>[1]</sup>, 重金属指标6个。有机氯农药(六六六、滴滴涕、百菌清)、菊酯类杀虫剂(联苯菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯)、有机磷杀虫剂(毒死蜱、甲基对硫磷、倍硫磷、杀螟硫磷、三唑磷<sup>[3]</sup>)。

**第一作者简介:**李梦钗(1972-), 女, 硕士, 高级工程师, 现主要从事经济林产品栽培及保鲜技术等研究工作。E-mail: hebeilmc@126.com.

**基金项目:**林业公益性行业科研专项资助项目(201204414)。

**收稿日期:**2016-02-14

鲜枣和板栗中重金属测定指标为总砷、总汞、铜、铅、铬、镉。土壤中重金属测定指标为总砷、铜、铅、铬、镉。

**1.2.2 农药残留检测的样品提取、净化** 称取25.00 g (精确至0.01 g)打碎混匀的鲜枣和板栗样品, 加入50 mL 乙腈, 在高速均质器上均质提取2~3 min, 用脱脂棉过滤, 滤液收集到装有5~7 g 氯化钠的100 mL 具塞量筒中, 盖上塞子, 剧烈震荡1 min, 在室温下静置30 min, 使乙腈相与水相分层。准确吸取10.0 mL 乙腈溶液放入15 mL 离心管中, 氮气吹干, 用5.0 mL 丙酮定容, 过0.45 μm 有机滤膜, 气相色谱 GC-FPD 测定有机磷农药。准确吸取10.0 mL 乙腈溶液放入15 mL 离心管中, 氮气吹干, 准确加入2.0 mL 正己烷溶解, 加入30 mg PSA 及30 mg 石墨化碳黑, 旋涡振荡1 min, 静置1 min, 取上清液过0.45 μm 有机滤膜, 气相色谱 GC-ECD 测定有机氯和菊酯类农药。

**1.2.3 农药残留检测的仪器分析** 有机磷农药测定: DB-17 毛细管色谱柱(30.00 m×0.32 mm, 0.32 μm); 程序升温: 150 °C(2 min)-8 °C(1 min)-250 °C(12 min)-10 °C(1 min)-240 °C(2 min); 检测器温度250 °C; 进样口温度240 °C; 氢气流速75 mL·min<sup>-1</sup>; 空气流速100 mL·min<sup>-1</sup>; 尾吹气为高纯氮气(99.999%), 流速25 mL·min<sup>-1</sup>; 不分流进样, 进样量1.0 μL。有机氯和菊酯类农药测定: DB-1701 毛细管色谱柱(30.00 m×0.32 mm, 0.32 μm)。色谱柱程序升温: 160 °C(4 min)-15 °C(1 min)-220 °C(1 min)-30 °C(1 min)-250 °C(25 min); 检测器温度290 °C, 进样口温度240 °C。载气高纯氮(纯度99.99%): 2.5 mL·min<sup>-1</sup>; 尾吹气(高纯氮): 30 mL·min<sup>-1</sup>。进样量1.0 μL。

**1.2.4 重金属检测的样品前处理** 称取枣和板栗各1 g 于聚四氟乙烯消化管中, 加入6 mL 硝酸, 于150 °C下预消解30 min, 冷却后加入2 mL 过氧化氢, 密封好消化管, 放入微波消解仪消解, 消解完毕后, 再以150 °C赶酸

至罐内液体剩余 0.5 mL 左右(赶酸时需加盖漏斗,防止 Hg 元素的损失),冷却后,用超纯水少量多次洗涤定容至 25 mL<sup>[1]</sup>。

1.2.5 重金属检测的仪器分析 ICP-MS 仪器工作条件: RF 功率 1 100 W,雾化气流量 0.9 L·min<sup>-1</sup>,等离子气流量 15 L·min<sup>-1</sup>。辅助气(氦气)流量:测定 As(KED 模式)时为 3.4 L·min<sup>-1</sup>,测定 Cr(KED 模式)时为 4.3 L·min<sup>-1</sup>,溶液提升量 0.3 mL·min<sup>-1</sup>,透镜电压 6.80 V,模拟电压 1 600 V,脉冲电压 800 V,扫描方式为跳峰扫描,扫描次数为 20 次,测量方式为模拟加脉冲,重复 3 次<sup>[4]</sup>。

## 2 结果与分析

由表 2 可以看出,枣果实中农药百菌清、联苯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、毒死蜱、三唑磷均有超标,重金属总砷、镉和铬超标。

表 2 鲜枣中农药残留、重金属含量情况(2014 年)

指标	限量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	检出范围/(mg·kg <sup>-1</sup> )	样品数	检出数	超标数
α-666	0.05	—	24	—	—
γ-666		—	24	—	—
β-666		—	24	—	—
δ-666		—	24	—	—
PP-DDE	0.05	—	24	—	—
OP-DDT		—	24	—	—
PP-DDD		—	24	—	—
PP-DDT		—	24	—	—
百菌清	0.5	0.025~0.880	24	6	3
联苯菊酯	0.5	0.032~0.750	24	5	2
氯氰菊酯	0.5	0.069~0.340	24	4	0
氯氟菊酯	0.5	0.042~1.320	24	10	2
氰戊菊酯	0.2	0.034~0.480	24	6	4
溴氰菊酯	0.05	—	24	0	0
毒死蜱	0.5	0.15~0.67	24	4	2
甲基对硫磷	不得检出	—	24	—	—
对硫磷	0.01	—	24	—	—
水胺硫磷	0.01	—	24	—	—
三唑磷	0.2	0.042~0.450	24	5	2
总砷	0.05	0.033 9~0.069 1	24	4	2
总汞	0.01	0.226~0.921 μg·kg <sup>-1</sup>	24	24	0
铅	0.2	0.008 92~0.033 60	24	24	0
镉	0.05	0.002 3~0.086 0	24	24	2
铜	0.5	0.323~0.388	24	24	0
铬	0.5	0.016 5~0.067 0	24	24	3

注:“—”表示未检出。下同。

表 4 枣和板栗土壤中农药残留、重金属含量(2015 年)

指标	检验依据	限量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	大枣/(mg·kg <sup>-1</sup> )	小枣/(mg·kg <sup>-1</sup> )	板栗/(mg·kg <sup>-1</sup> )
铅	GB/T17141-1997	250.0	13.1	15.6	13.4
镉	GB/T17141-1997	0.30	0.14	0.27	0.10
汞	GB/T22105.1-2008	0.500 0	0.015 3	0.022 4	0.016 5
砷	GB/T22105.1-2008	30.00	8.35	9.83	7.53
铬	HJ491-2009	200.0	27.9	22.2	22.3
六六六	GB/T14550-2003	0.500 0	未检出(检出限 0.000 3)	未检出(检出限 0.000 3)	未检出(检出限 0.000 3)
滴滴涕	GB/T14550-2003	0.500 0	未检出(检出限 0.000 7)	0.260 0	未检出(检出限 0.000 7)

由表 3 可以看出,板栗果实中农药联苯菊酯、氯氟菊酯、氯氰菊酯有检出,但是均未超标,重金属含量均未超标,说明板栗产品是安全的。

由表 4 可以看出,枣和板栗土壤中重金属均不超标。

表 3 板栗中农药残留、重金属含量情况(2014 年)

指标	限量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	检出范围/(mg·kg <sup>-1</sup> )	样品数	检出数	超标数
α-666	0.05	—	24	0	0
γ-666		—	24	0	0
β-666		—	24	0	0
δ-666		—	24	0	0
PP-DDE	0.05	—	24	0	0
OP-DDT		—	24	0	0
PP-DDD		—	24	0	0
PP-DDT		—	24	0	0
百菌清	0.2	—	24	0	0
联苯菊酯	0.2	0.024~0.078	24	2	0
氯氟菊酯	0.5	0.032~0.264	24	6	0
氯氰菊酯	0.5	0.016~0.284	24	4	0
氰戊菊酯	0.2	—	24	0	0
溴氰菊酯	0.05	—	24	0	0
毒死蜱	0.05	—	24	0	0
甲基对硫磷	不得检出	—	24	0	0
对硫磷	0.01	—	24	0	0
水胺硫磷	0.01	—	24	0	0
三唑磷	0.2	—	24	0	0
总砷	0.2	0.003 25~0.007 80	24	24	0
总汞	0.02	0.629~1.160 μg·kg <sup>-1</sup>	24	24	0
铅	0.2	未检出~0.017 8	24	20	0
镉	0.1	16.2~34.0 μg·kg <sup>-1</sup>	24	24	0
铜	0.5	1.08~1.81 μg·kg <sup>-1</sup>	24	24	0
铬	0.5	15.7~105.0 μg·kg <sup>-1</sup>	24	24	0

## 3 结论与讨论

枣果实中农药百菌清、联苯菊酯、氯氟菊酯、氰戊菊酯、毒死蜱、三唑磷均有超标,重金属总砷、镉和铬超标。板栗果实中农药联苯菊酯、氯氟菊酯、氯氰菊酯有检出,但是均未超标,重金属均未超标,产品符合国家标准。

在枣和板栗病虫害防治中,应尽量选用高效低毒的杀虫剂和杀菌剂,根据虫情适期防治,减少化学防治的用量和次数,做到安全有效。

# 多汁乳菇多糖的微波辅助提取工艺及其清除 DPPH 自由基研究

张水花, 江永刚, 赵红艳

(曲靖师范学院 化学与化工学院, 云南 曲靖 655011)

**摘要:**以多汁乳菇为试材,研究了液料比、微波功率、提取时间、提取次数对多糖提取率的影响,并采用正交实验优化了工艺条件,对提取产物进行了 DPPH 自由基清除研究。结果表明:对多糖提取率影响最大是微波功率,其次是液料比,提取时间影响最小;优化工艺条件为液料比 20:1 mL·g<sup>-1</sup>,微波功率 480 W,提取时间 4 min,提取 3 次。在此条件下多糖提取率达 6.41%。多糖对 DPPH 自由基有一定的清除作用,证明多汁乳菇多糖具有一定的抗氧化活性。

**关键词:**多汁乳菇;多糖;微波;DPPH 自由基清除

**中图分类号:**TS 201.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2016)14-0135-04

食用真菌中的多糖能刺激抗体的形成,提高并调整机体内部的防御能力,降低某些物质诱发肿瘤的发生率,并对多种化疗药物有增效作用<sup>[1-4]</sup>。因此,食用真菌中多糖研究成为研究领域的热点之一。多汁乳菇(*Lactarius volemus* Fr.)属真菌门,子囊菌纲,属伞菌目,红菇科,乳菇属,主要分布在云南、贵州、广东、广西等地,因香味浓郁而备受人们喜爱,除此之外多汁乳菇还有健胃、

止咳平喘、祛痰等功效,经常食用能增强人体抗逆能力,另外研究还发现该菌对小白鼠肉瘤 180 的抑制率为 100%,对艾氏癌的抑制率为 90%,被认为具有较高的药用价值<sup>[5-7]</sup>。多糖作为野生多汁乳菇中的重要活性物质之一,目前对其的研究较少,因此对野生多汁乳菇中多糖的研究不仅能确定其营养水平,还能为其进一步应用尤其是在医药保健品方面的应用提供理论依据和数据支持。

近年来,对植物多糖提取研究方法较多,常用的有热水提取法、超声辅助提取、稀碱提取等。但对于多汁乳菇多糖浸提方法的深入研究较少,尤其是提取产物多

**第一作者简介:**张水花(1980-),女,硕士,副教授,研究方向为天然产物化学及保健食品。E-mail:z\_shh@163.com.

**基金项目:**云南省科技厅研究基金资助项目(2013FD047)。

**收稿日期:**2016-03-26

## 参考文献

- [1] 中国标准出版社第一编辑室. 农药残留国家标准汇编[M]. 北京:中国标准出版社,1999:176-185.  
[2] 何艺兵,刘丰茂,潘灿平,等. 农业部标准 NY/T789-2004,农药残留分析样本的采样方法[S]. 2004-06-01.

[3] 李昌春,孙明娜,王梅,等. 板栗中的农药残留分析[J]. 果树学报,2004,21(5):496-498.

[4] 赵笑天,史惠娟,原超,等. 鲜枣干枣和裂果枣中 9 种真菌毒素及 77 种农药残留的分析与检测[J]. 农产品加工,2011(3):61-67.

## Analysis of Chemical Residues in Jujube and Chestnut Fruit

LI Mengchai<sup>1</sup>, WU Yajing<sup>1</sup>, TANG Fubin<sup>2</sup>

(1. Hebei Academy of the Forestry Science, Shijiazhuang, Hebei 050061; 2. Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Fuyang, Zhejiang 311400)

**Abstract:** Using the jujube and chestnut of Hebei Province as the test materials, the fruits of pesticide residue and heavy metal content were studied by gas chromatography method, to provide reference for pollution-free cultivation to jujube and chestnut. The results showed there was excessive pesticide in jujube fruit, chestnut fruit of pesticides and heavy metals were not exceeded, the products complied with national standards.

**Keywords:** jujube; chestnut; pesticide residue; heavy metal; detection