

设施大棚农药污染残留调查分析

吴蕊^{1,2}, 牛明芬¹, 郭颖², 王俊², 赵牧秋², 史奕², 刘知远¹

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 中国科学院沈阳应用生态研究所陆地生态过程重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:利用弗罗里矽柱净化前处理方法,采用气相色谱(GC)方式,依据保留时间和特征离子丰度比,对辽宁某地区大棚内种植黄瓜及其叶片部分样品中的有机磷类农药(粉锈宁、乐果、敌敌畏、啶硫磷、辛硫磷、噻嗪酮、甲拌磷、马拉硫磷和对硫磷),拟除虫菊酯类农药(百菌清、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯)的残留量进行检测分析。结果表明,有机磷类农药检出种类不固定,拟除虫菊酯类农药检出情况较为稳定,有机磷和拟除虫菊酯类农药在叶片中的检出率均略高于在果实中的检出率,且在不同时期不同大棚检出情况略有差异。针对当前农药施用现状,应多注意有机磷类和拟除虫菊酯类农药的使用和监管,对于有机磷类高毒性农药应减少或停止施用,中低毒性的拟除虫菊酯类农药应加强其作用的宣传并控制其使用量,避免追求高产量而盲目过量的施用,造成不必要的污染。

关键词:气相色谱法;有机磷农药;拟除虫菊酯类农药;农药污染

中图分类号:X839.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)01-0130-05

Survey and Analysis of Pesticide Contamination in Greenhouse

WU Rui^{1,2}, NIU Ming-fen¹, GUO Ying², WANG Jun², ZHAO Mu-qiu², SHI Yi², LIU Zhi-yuan¹

(1.School of Civil & Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2.Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Based on the retention time and characteristics of ion abundance ratio, a pretreatment to organic phosphorus pesticides (tradimefon, dimethoate, dichlorvos, quinalphos, phoxim, buprofezin, thimet, malathion and parathion), pyrethroid pesticides (chlorothalonil, cypermethrin, fenvalerate, Decamethrin K-othrin, Decis, Deltamethrin) combining with Foliosil column chromatograph and gas chromatography (GC) was adopted to detect pesticide residues of cucumbers and leaves in greenhouses of Liaoning. The results showed that the detection of types of organic phosphorus pesticides were not fixed, that was, pyrethroid pesticides that were detected was much stable. Organic phosphorus and pyrethroid pesticides that were detected in the leaves were slightly higher than that in the fruit, and the circumstances of detection at different times and in different greenhouses were slightly different. In view of the current status of pesticides application, we should be more attention to the use and regulation of organic phosphorus and the pyrethroid pesticides. Considering the highly toxic of organic phosphorus pesticide, we should advocate reduce or stop using organic phosphorus pesticides; To the pyrethroid pesticides, we should strengthen its role in the propaganda and the use of its control, at the same time, in order to avoid unnecessary pollution, it is necessary to control the dosage of pyrethroid pesticides.

Keywords: gas chromatography (GC); organic phosphorus pesticide; pyrethroid pesticide; pesticide contamination

随着设施大棚蔬菜生产的发展,农药残留成为食品安全问题中最为关注的焦点之一^[1]。有机磷类农药

由于其药效显著、残留期短、易降解的特性成为农药中使用最广泛的杀虫剂。但个别有机磷农药对人畜毒性较大,容易发生急性中毒,具有一定的残留期,某些高毒的有机磷杀虫剂已被禁用或限制使用^[2]。拟除虫菊酯类农药用量仅次于有机磷类杀虫剂,具有高效、广谱、低毒和能生物降解等特性,相比其他类型农药对环境的影响较小,但仍然有一些不容忽视的影响,长期大量使用也会对环境对人体造成危害^[3],其抗

收稿日期:2008-03-20

基金项目:国家科技支撑计划项目(2006BAD17B07);辽宁省自然科学基金(20072006);辽宁省陆地生态过程与区域生态安全重点实验室(2007zky-02);中国科学院知识创新工程重要方向项目(KSCXZ-YW-N-037)

作者简介:吴蕊(1981—),女,汉,硕士研究生,研究方向为污染控制与治理。E-mail: wurui810129@sina.com

药性问题和残留问题也已引起人们的广泛关注。在设施大棚内过量施用农药,既破坏了设施大棚的生态环境,也增强了病虫的抗药性,因此本试验通过了解大棚农药污染状况并指导合理施用农药,从而保证土壤环境及食品安全。

1 材料和方法

1.1 实验设计

采样地点设在辽宁省某设施蔬菜种植基地,试验采集样品为植物样(黄瓜果实及叶片),本实验于土壤肥力条件存在显著差异的 3 个大棚内进行,棚龄分别为 1 a、2 a 和 5 a,其基本理化性质见表 1。

表 1 不同肥力土壤养分含量状况

Table 1 The contents of the different fertility condition soil nutrients

土壤类型	全氮/ g·kg ⁻¹	有机碳/ g·kg ⁻¹	全磷/ g·kg ⁻¹	速磷/ mg·kg ⁻¹	速钾/ mg·kg ⁻¹	pH
1 a 棚	1.13	11.66	0.48	24	405	7.67
2 a 棚	1.31	12.01	0.85	37	489	7.17
5 a 棚	1.57	13.13	1.12	76	600	6.84

1.2 样品的采集

在不同棚龄大棚内依据黄瓜生长期(开花期、初果期、盛果期)分批对黄瓜果实及叶片部分按梅花型进行了抽样检测,采集叶片、果实于塑封袋中并于-20℃条件下中保存待测。共抽检样本 630 个,其中供有机磷类检测样品 315 个(叶片部分 180 个,果实部分 135 个),供拟除虫菊酯类检测样品 315 个(叶片部分 180 个,果实部分 135 个),见表 2。

表 2 不同时期不同设施大棚供有机磷类、拟除虫菊酯类检测采集样品数

Table 2 The numbers of samples of different periods and different types of organic phosphorus, pyrethroid pesticides in greenhouses

土壤类型	开花期 (叶片/果实)	初果期 (叶片/果实)	盛果期 (叶片/果实)	共计
1 a 棚	15/0	15/15	30/30	60/45
2 a 棚	15/0	15/15	30/30	60/45
5 a 棚	15/0	15/15	30/30	60/45
共计	45/0	45/45	90/90	180/135

1.3 仪器与试剂

仪器:气相色谱仪;食品粉碎机;KQ-250DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);L-128 试管氮吹浓缩仪 L-119A;试管恒温加热仪(北京来亨科贸有限责任公司技术开发中心);漩涡混合器。

试剂:有机磷和拟除虫菊酯类农药标准样品溶液;乙睛(分析纯)、丙酮(分析纯)、正己烷(分析纯)、氯化钠(140℃烘烤 4 h)、硅镁型吸附剂(100-200 目)(650℃烘烤 6 h)、无水硫酸钠、锡箔纸。

1.4 测定项目

有机磷类:粉锈宁、乐果、敌敌畏、啶硫磷、辛硫磷、噻酮嗪、甲拌磷、马拉硫磷、对硫磷。

拟除虫菊酯类:百菌清、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯。

蔬菜质量安全监测结果评价采用 GB 2763—2005《食品中农药最大残留限量》。

1.5 测定方法

根据中华人民共和国农业行业标准 NY/T 761—2004《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检测方法》进行检测分析。实验由样品打浆、超声波提取、弗罗里矽柱净化和气相色谱法分析 4 部分组成^[4-9]。

1.6 测定

由自动进样器吸取 1.0 mL 标准混合溶液(或净化后的样品)注入色谱仪中,以双柱保留时间定性,以分析柱获得的样品溶液峰面积与标准溶液峰面积比较定量。将混合标准溶液以 0.05~0.30 mg·L⁻¹、0.10~0.60 mg·L⁻¹ 和 0.50~3.00 mg·L⁻¹ 3 个水平添加到蔬菜样品中进行方法的精密度试验,方法的添加回收率在 70%~120%之间,变异系数小于 20%。检出限为 0.001 0~0.250 0 mg·kg⁻¹。

2 测定结果与分析

2.1 有机磷类测定结果与分析

主要检出项为粉锈宁、乐果、敌敌畏、啶硫磷、辛

表 3 常用有机磷类农药检出数与超标数

Table 3 The numbers of detection and exceed of organic phosphorus pesticides

农药种类	叶片样品总数 /叶片样品检出数	果实样品总数 /果实样品检出数	果实样品总数 /果实样品超标数
粉锈宁	180/13	135/1	135/0
乐果	180/69	135/27	135/6
敌敌畏	180/77	135/28	135/4
啶硫磷	180/10	135/0	135/0
辛硫磷	180/7	135/4	135/4
噻酮嗪	180/2	135/2	135/0
对硫磷	180/0	135/1	135/1
甲拌磷	180/7	135/7	135/7
马拉硫磷	180/6	135/0	135/0

硫磷、噻酮嗪,结果见表 3。

其中在叶片和果实中均有个别禁用有机磷类农药如甲拌磷、马拉硫磷和对硫磷检出(检出率分别为 0.28%、3.9%和 1.7%)。粉锈宁、乐果、敌敌畏、啶硫磷、辛硫磷和噻酮嗪的检出率在叶片中分别为 7.2%、38.3%、42.8%、5.6%、3.9%、1.1%;在黄瓜果实中分别为 0.7%、20.0%、20.7%、0、3.0%、1.5%,黄瓜叶片中的残留量明显高于果实中;其中果实中粉锈宁、乐果、敌敌畏、啶硫磷、辛硫磷和噻酮嗪的超标率分别为 0、4.4%、3.0%、0、3.0%、0。在不同年限、土壤养分条件大棚下的超标情况差异不显著,但总体在初果期较盛果期残留检出稍高,这是因为农民为避免温度上升造成病虫害从而确保作物的安全生长,在开花期和初果期加大农药用量,但同时也造成了因农药的过量施用而在叶片和果实中大量残留,见表 4。

表 4 黄瓜中有机磷类农药残留检测结果(超标率/%)

Table 4 Exceed ratio of organic phosphorus pesticides residues in cucumbers(%)

指标	1 a 棚		2 a 棚		5 a 棚		总超标率	
	初果期	盛果期	初果期	盛果期	初果期	盛果期	初果期	盛果期
粉锈宁	0	0	0	0	0	0	0	0
乐果	13.3	0	13.3	0	13.3	0	13.3	0
敌敌畏	0	0	0	0	26.7	0	8.9	0
啶硫磷	0	0	0	0	0	0	0	0
辛硫磷	0	6.7	0	0	0	3.3	0	4.4
噻酮嗪	0	0	0	0	0	0	0	0
对硫磷	0	0	0	0	6.7	0	2.2	0
甲拌磷	0	6.7	20.0	0	0	6.7	6.7	4.4
马拉硫磷	0	0	0	0	0	0	0	0

有机磷类农药在黄瓜叶片及果实中检出率随不同时期有所变化,黄瓜果实中检出率也随初果期到盛果期增高,但总体叶片残留高于果实中,见图 1、图 2。有机磷类农药在不同年限大棚下的检出情况较为不稳定,差别不显著,叶片中明显高于果实中,见图 3、图 4。有机磷类农药检出种类不固定,既有常用品种,也有个别国家禁用品种,禁用品种可能为早期施用残留,总检出率约为 9.2%,其中叶片中检出率为 11.8%,果实中检出率为 5.8%,果实中超标率为 1.8%。总体叶片残留高于果实中的农药残留。叶片于初果期、盛果期检出率分别为 6.7%、27.2%,果实在初果期、盛果期检出率分别为 5.2%、11.1%,其中乐果、敌敌畏检出率较高,在叶片中检出率分别为 38.3%、42.8%,在果实中检出率分别为 20%、20.7%。黄瓜叶

片在开花期和初果期检出率较其他时期高,果实在初果期的检出率和超标率较盛果期高;有机磷类农药在不同大棚条件下检出结果没有显著差异。

2.2 拟除虫菊酯类测定结果与分析

拟除虫菊酯类检出类别较为稳定,百菌清、氯氰

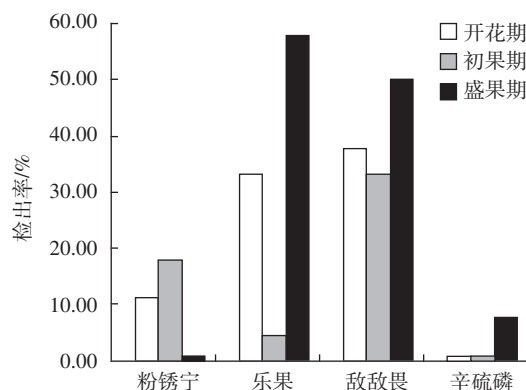


图 1 叶片中有机磷类农药检出率不同时期变化比较

Figure 1 Changes of organic phosphorus pesticides residues of different times in laminas

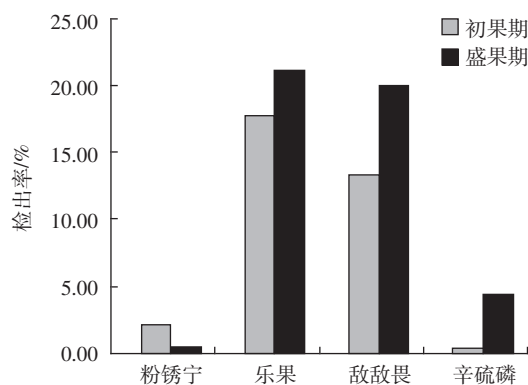


图 2 果实中有机磷类农药检出率不同时期变化比较

Figure 2 Changes of organic phosphorus pesticides residues of different times in cucumbers

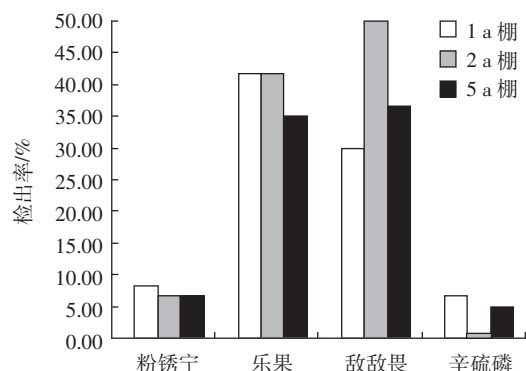


图 3 叶片中有机磷类农药检出率不同大棚变化比较

Figure 3 Changes of organic phosphorus pesticides residues of different greenhouses in laminas

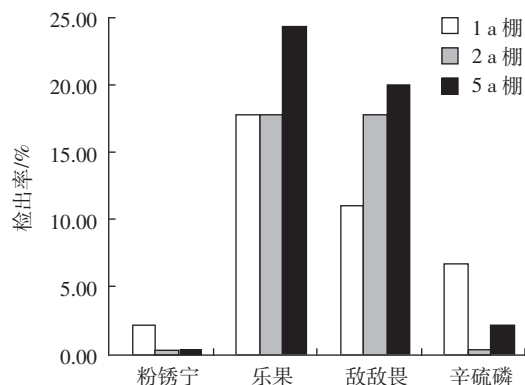


图 4 果实中有机磷类农药检出率不同大棚变化比较

Figure 4 Changes of organic phosphorus pesticides residues of different greenhouses in cucumbers

菊酯、氰戊菊酯及溴氰菊酯均有检出,其中百菌清和氯氰菊酯检出数较高。结果见表 5。

表 5 拟除虫菊酯类农药检出数与超标数

Table 5 The numbers of detection and exceed of pyrethroid pesticides

农药种类	叶片样品总数/ 叶片样品检出数	果实样品总数/ 果实样品检出数	果实样品总数/ 果实样品超标数
百菌清	180/159	135/119	135/1
氯氰菊酯	180/100	135/57	135/24
氰戊菊酯	180/12	135/8	135/0
溴氰菊酯	180/52	135/25	135/14

百菌清、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的检出率在叶片中分别为 88.3%、55.6%、6.7%、28.9%,在黄瓜果实中分别为 88.1%、42.2%、5.9%、18.5%,黄瓜叶片中的残留量稍高于果实中,但差别不显著。果实中百菌清、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯的超标率分别为 0.74%、17.8%、0、10.4%,在不同年限、土壤养分条件大棚下的超标情况差异不显著,但总体在盛果期较初果期残留检出稍高,这与盛果期农民加大农药喷洒量有密切关系,见表 6。

拟除虫菊酯类农药在黄瓜叶片及果实中检出率随不同时期变化不明显,整体较为稳定,盛果期略高

表 6 黄瓜中拟除虫菊酯类农药残留检测结果(超标率/%)

Table 6 Exceed ratio of pyrethroid pesticides residues in cucumbers(%)

指标	1 a 棚		2 a 棚		5 a 棚		总超标率	
	初果期	盛果期	初果期	盛果期	初果期	盛果期	初果期	盛果期
百菌清	0.0	6.67	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.33
氯氰菊酯	0.0	16.7	0.0	30.0	0.0	33.3	0.0	26.7
氰戊菊酯	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
溴氰菊酯	0.0	16.7	0.0	16.7	0.0	6.7	0.0	15.6

于初果期或持平,见图 5、图 6。拟除虫菊酯类农药中的主要检出类别百菌清和氯氰菊酯在不同年限大棚下的检出情况较为稳定,主要随大棚年限增大略微增高,见图 7、图 8。拟除虫菊酯类农药检出种类较为固定,主要为百菌清、氯氰菊酯、氰戊菊酯及溴氰菊酯,

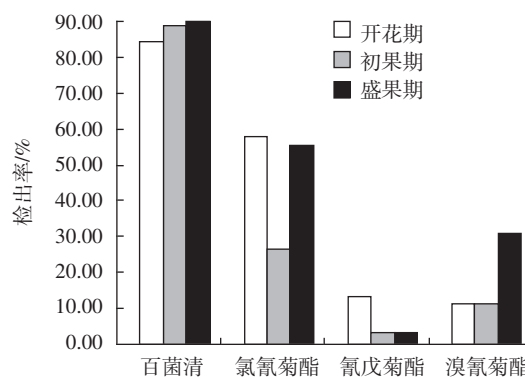


图 5 叶片中拟除虫菊酯类农药检出率不同时期变化比较

Figure 5 Changes of pyrethroid pesticides residues of different times in laminas

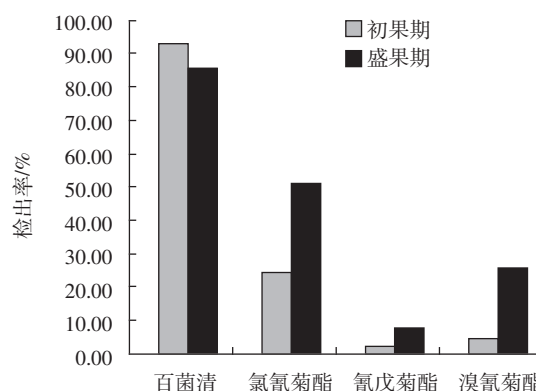


图 6 果实中拟除虫菊酯类农药检出率不同时期变化比较

Figure 6 Changes of pyrethroid pesticides residues in different times in cucumbers

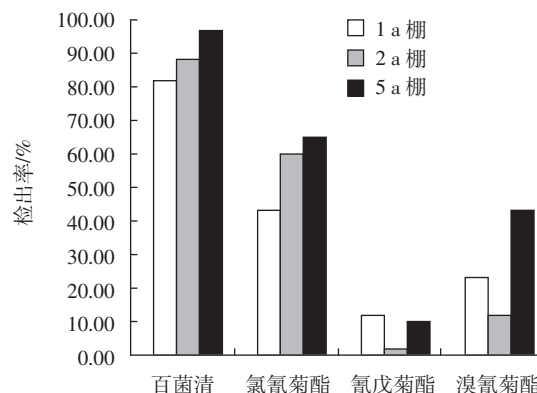


图 7 叶片中拟除虫菊酯类农药检出率不同大棚变化比较

Figure 7 Changes of pyrethroid pesticides residues of different greenhouses in laminas

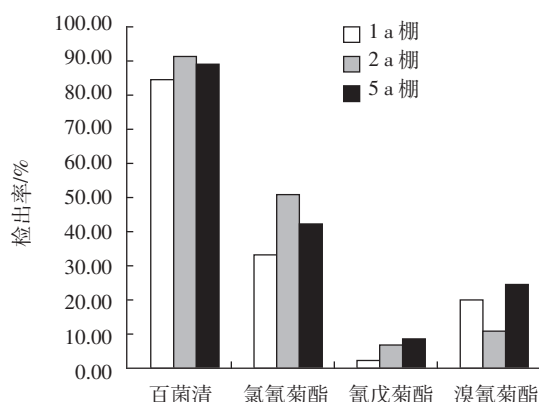


图8 果实中拟除虫菊酯类农药检出率不同大棚变化比较
Figure 8 Changes of pyrethroid pesticides residues in different greenhouses in cucumbers

总检出率约为 57.3%, 其中叶片中检出率为 44.9%, 果实中检出率为 29.0%, 果实中超标率为 7.2%, 百菌清、氯氰菊酯检出率较高。黄瓜叶片在开花期、初果期和盛果期检出率差异不大, 分别为 46.7%、42.8% 和 45%; 果实在初果期和盛果期的检出率分别为 31.1% 和 42.5%, 超标率分别为 0 和 10.8%, 盛果期高于初果期。

3 结论

从数据分析得出, 有机磷类农药检出种类不固定, 这与其自身降解速度较快以及农民施用农药习惯有关; 拟除虫菊酯类农药因其中低毒高效等优点得到了快速推广并实现了较大范围的普及施用, 有机磷和拟除虫菊酯类农药在叶片中的检出率均略高于在果实中的检出率, 且在不同时期不同大棚检出情况略有差异。

我国的蔬菜生产较分散, 从事个体生产的农民在病虫害防治、科学用药等方面不能得到有效的指导和监控, 在选择农药品种和用药量上大多根据经验, 具有盲目性。一些农民为了追求经济效益, 使用禁用高毒、剧毒农药, 随意增加农药的施用浓度和次数, 就此应该对设施菜田的施用农药种类进行严格的控制和监督, 尽量选用高效、低毒、易分解的用药; 作物花期和果实采收前尽量不施高毒、难降解农药; 多采用农业防治和生物防治的方法, 减少农药的施用, 降低对植物及土壤的污染。

针对本次调查采样分析的结论, 应注意有机磷类和拟除虫菊酯类农药的使用和监管, 对于有机磷类高

毒性农药应对农民进行指导施用, 中低毒性的拟除虫菊酯类农药应加强其作用的宣传并控制其使用量, 避免追求高产量而盲目过量的施用, 造成不必要的污染。还应针对这几种常用农药进行降解性试验研究, 指导农民合理施用农药并保证食品安全。本次调查试验结论不能很全面的反映目前设施大棚的污染状况, 需进行多次调查分析, 从而进一步研究对策。

参考文献:

- [1] 杨江龙, 刘拉平, 李 岚, 等. 蔬菜中有机磷农药残留研究及对策[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(6): 370-372.
YANG Jiang-long, LIU La-ping, LI Lan, et al. Investigation and study on the organophosphorus pesticide residues in vegetables[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2003, 25(6): 370-372.
- [2] 黄琼辉. 蔬菜农药残留现状及治理对策[J]. 福建农业科技, 2002(5): 43-44.
HUANG Qiong-hui. The situation and countermeasures of vegetable pesticide residues[J]. *Fujian Agricultural Science and Technology*, 2002 (5): 43-44.
- [3] 张 宁. 蔬菜中有机磷农药残留状况分析及降解方法[J]. 江苏农业科学, 2006(2): 153-156.
ZHANG Ning. Status and decrease methods of organophosphorus pesticides residues in vegetables[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2006(2): 153-156.
- [4] 罗 苹. 农产食品中菊酯类农药残留量的气相色谱快速分析方法[J]. 化学研究与应用, 1999, 11(6): 691-693.
LUO Ping. Rapid gas chromatographic method for the determination of parathion residues in foods[J]. *Chemical Research and Application*, 1999, 11(6): 691-693.
- [5] Jalal A M Awadh, Lou J, Zhao D S, et al. Determination of multiple pyrethroids insecticides in chrysanthemum flower[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2001, 3(4): 81-85.
- [6] Chanarri M J, Herrera A, Arino A. Pesticide residues in field-sprayed and processed fruits and vegetables[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2004, 84(10): 1253-1259.
- [7] Chen A W, Fink J M, Letinski D J, et al. Residue of cypermethrin and its major acid metabolites in milk and tissues from dairy bovines treated with cypermethrin[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1997, 45(12): 4850-4855.
- [8] 苏小川. 气相色谱单柱快速分离多种菊酯类农药的研究[J]. 农药, 1995, 34(4): 16-17.
SU X C. Rapid separation of multi pyrethroids insecticides by gas chromatography with single packed column[J]. *Pesticides*, 1995, 34(4): 16-17.
- [9] GB/T 14929—1994, 食品中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯残留量测定方法[S].
GB/T 14929—1994, Determination of cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin residues in food[S].