

广东口岸部分进口水果农药残留研究

陈小帆¹, 王志元², 陈文锐², 孙海滨³, 何日荣¹, 阮乐秋¹, 荣晓东², 谭强¹

(1广东出入境检验检疫局, 广东广州 510623; 2广州出入境检验检疫局, 广东广州 510623;

3广东省农业科学院植物保护研究所, 广东广州 510640)

摘要: 利用保留时间锁定的新技术, 建立了多农药残留检测技术, 并对广东口岸进口的 5个国家 6种水果品种 81个

样品进行了农药残留的检测与分析, 结果共检出 25种农药, 部分农药超标率较高。

关键词: 进口; 水果; 农药残留; 检测

中图分类号: S481.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-411X(2006)0243048-05

Study on Pesticide Residue in some Imported Fruits in Guangdong Ports

CHEN Xiao-fan¹, WANG Zhi-yuan², CHEN Wen-rui², SUN Hai-bin³,

HE Ri-rong¹, RUAN Le-qiu¹, RONG Xiao-dong², TAN Qiang¹

(1 Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China;

2 Guangzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China;

3 Plato Protection Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Science, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Eighty-one samples were sampled in six species of fruit imported from five countries to determine and analyse the pesticide residue by applying Multi-Residue Analysis Method in Guangdong ports.

The result showed that twenty-five pesticides were detected and some pesticide residue had high missed-standard rate.

Key words: import; fruit; pesticide residue; detection

随着农产品贸易全球化,我国水果进出口贸易日益扩大,中国对部分国家和地区的部分水果品种逐步开放。目前我国主要是通过有害生物风险分析和疫情检出的 SPS 措施对进口水果进行检疫把关,国外特别是发达国家除利用对有害生物检疫的 SPS 措施外,还利用包括安全卫生措施在内的多种 TBT/SPS 措施抑制水果等农产品入境,保护其国内农产品市场^[1]。如美国对苹果及其制品的农药残留检测项目达 172 种^[2-5],其目的除了保护本国人民的身体健康外,也是保护本国水果市场所采用的技术手段。目前我国还没有建立较完善的安全卫生检测分析系统,有关的限量标准也非常少,与水果生产、贸易和消费大国的地位极不相称。为了保护人民身体健康、平衡国际贸易和保护国内水果市场,应尽快建立自

己的安全卫生监控体系,并作为非关税贸易壁垒运用于水果贸易中。本文对进口水果的重要口岸广东地区的进口水果农药残留进行了检测,为形成我国相关的技术标准及建立技术标准法规体系提供基础的背景资料。

1 材料与方法

1.1 水果样品的收集

本研究水果样品是由佛山检验检疫局检验检疫人员在 2001~2003 年从进口水果货物现场查验时抽取,封装于冷藏箱后送至广州检验检疫局食品实验室。实验室收到样品后 2 d 内进行检测。本次抽查涉及的进口水果有苹果、橙、柠檬、柑、葡萄、龙眼 6 个品种共 81 个样品,分别来自美国、智利、越南、新

收稿日期:2005-04-12

作者简介:陈小帆(1956-),男,农艺师,博士研究生,E-mail:chenxf@gdciq.gov.cn

基金项目:广东检验检疫局 2000 年科研项目(GDK29-2000)

西兰、泰国等国家.

1.2 仪器与试剂

Agilent5973N 气/质联用仪(带 ALS 和 PTV); G1049A MSD RTL 农药数据库;绞碎机,吹氮浓缩器;超声波仪;离心机;半自动固相萃取仪;固相萃取 SPE 小柱(ENVI-Carb 6 mL, C₁₈ 6 mL, LC-NH₂ 6 mL, SUPELCO 公司);乙腈;甲苯;丙酮;乙酸乙酯;乙腈-甲苯溶液(体积比为 3:1,下同);氯化钠;无水硫酸钠(650 ℃灼烧 4 h,冷却后存于密封容器中备用);农药标准品(SIGMA 公司,用乙酸乙酯将各种农药配成混合标准储备液,再根据需要用乙酸乙酯稀释成标准工作溶液).

1.3 测试方法

1.3.1 提取、净化 用绞碎机将 1 kg 左右的水果样品绞碎匀浆,取 50 g 匀浆样品于 150 mL 的带塞三角烧瓶中,加入 100 mL 乙腈和 10 g 氯化钠,混匀并超声波提取 5 min,静置后,取 15 mL 乙腈提取液待用. C₁₈固相萃取小柱置于固相萃取仪支架上,先用 5 mL 乙腈预淋洗,弃去淋洗液. 转移 15 mL 乙腈提取液于 C₁₈固相萃取小柱,使之自然流过,收集于 15 mL 带塞离心管. 加入足够的无水硫酸钠至 15 mL,加塞,用力振摇后,以 4 000 r/min 离心 5 min. 将样液转移于另一试管,吹氮浓缩至 0.5 mL. 于 ENVI-Carb 小柱上加入 1 cm 高的无水硫酸钠,分别用 5 mL 乙腈-甲苯溶液预处理 ENVI-Carb 小柱和 LC-NH₂ 小柱,并将两柱串联(前者在上),用 5 mL 乙腈-甲苯溶液预淋洗,保证柱子湿润,将 0.5 mL 浓缩液转移至 ENVI-Carb 小柱上,用 5 mL 乙腈-甲苯溶液洗脱,收集洗脱液于 10 mL 带塞离心管中,45 ℃下吹氮浓缩至 1.0 mL 为待测液.

1.3.2 测定 按锁定的条件要求,用乐果进行保留时间锁定,锁定乐果的保留时间为 12.64 min,柱头压为 17.86 kg · cm⁻². 将标准混合液和样液进样 1 μL 进行全扫描分析,用 G1049A MSD RTL 农药数据库检索可疑和确定的农药,对可疑农药再进一步判断确认. 再根据检索结果用 SIM 方式提取特征离子与标准的对应响应(峰面积)比较,定量计算目标农药的含量.

1.3.3 色谱条件 色谱柱: DB5-MS, 30 cm × 0.32 mm × 0.25 μm. 色谱柱温度: 70 ℃ $\xrightarrow{2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 150 ℃ (0 min) $\xrightarrow{3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200 ℃ (0 min) $\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 ℃ (10 min). 进样口: PTV 280 ℃, 吹扫气: 60 mL/min, 溶剂延迟: 5 min.

1.3.4 质谱条件 离子源温度(EI): 230 ℃, 四极

杆温度: 150 ℃, 传输线温度: 280 ℃. 调谐文件: AT-UNE. U.

2 结果与分析

2.1 保留时间锁定及 RTL 农药数据库的特点

保留时间锁定是较新的定性技术手段,利用各种农药在同一分析条件下基本不变的保留时间和质谱的特征碎片建立数据库,进行准确定性分析. 在特定的锁定条件下,将样液进样分析,整个运行分析、数据采集过程仅为 37.8 min. 再用保留时间和特征离子进行快速扫描定性筛选,这个过程仅需几秒钟. 利用这种一次处理、一次分析的高覆盖率的方法可以克服传统的按农药分类、用不同仪器或检测器进行分析而费时费力费物的缺点,从而大大提高工作效率^[6-13]. 图 1 和图 2 为苹果和新奇士橙样品的全扫描总离子色谱图,分别检出联苯、抑霉唑和异丙威、涕必灵.

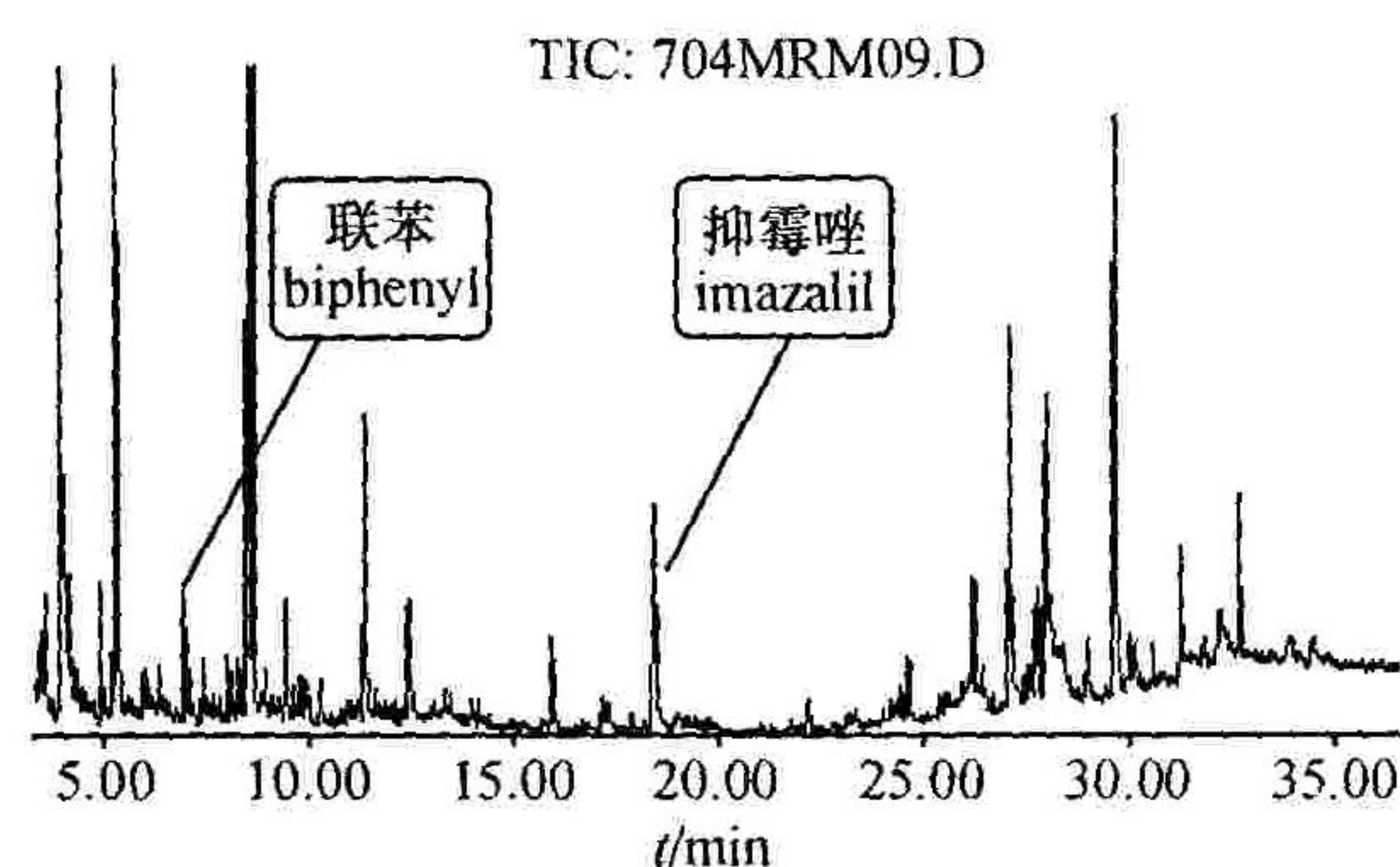


图 1 苹果样品全扫描的总离子色谱图

Fig. 1 The total ion chromatography of one apple sample by full scan

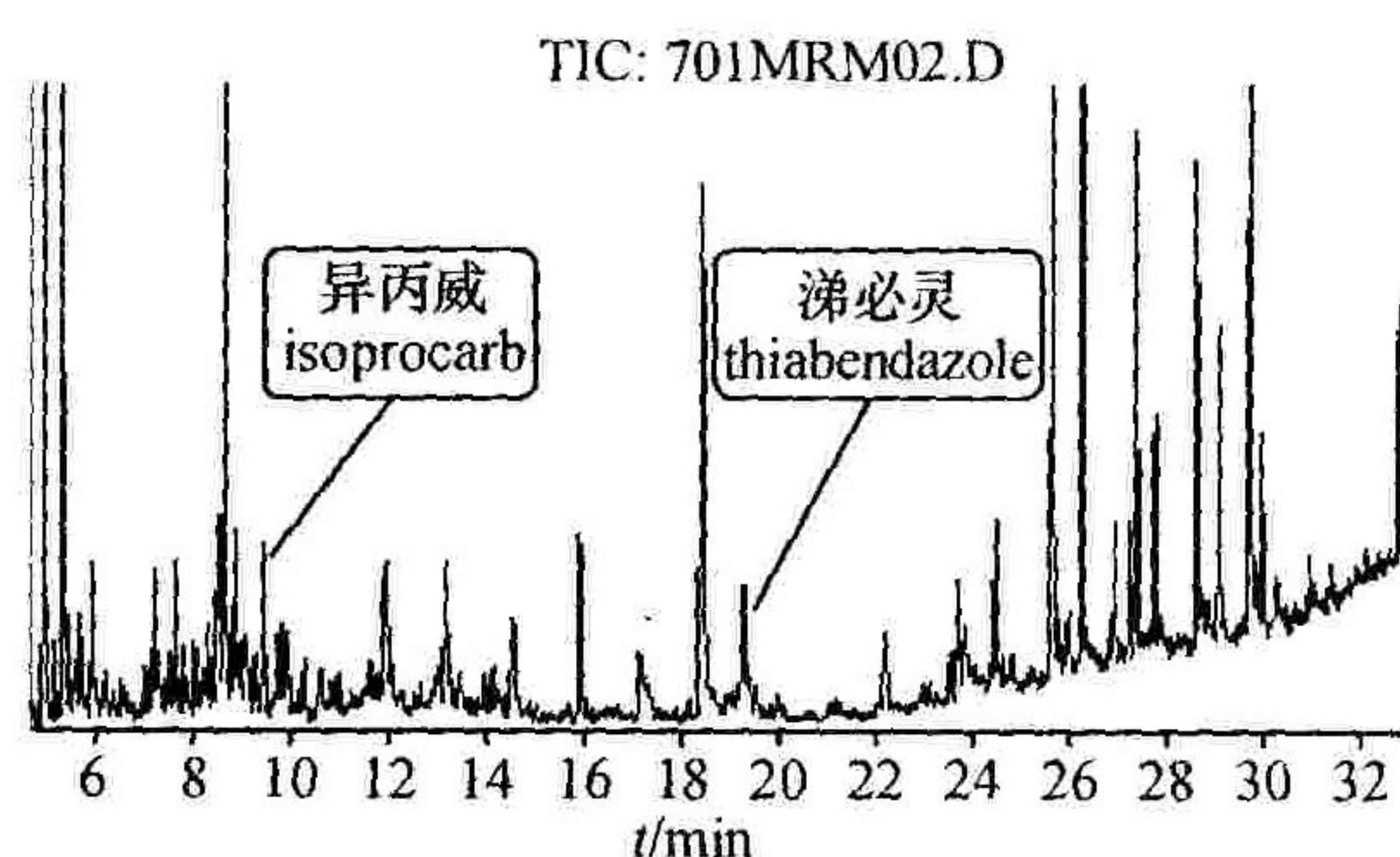


图 2 新奇士橙样品全扫描的总离子色谱图

Fig. 2 The total ion chromatography of one orange sample by full scan

2.2 样品检测结果

在所抽查的进口水果中,共检出 25 种农药,杀虫剂中有机磷 4 种,有机氯 4 种,拟除虫菊酯 1 种,氨基甲酸酯 4 种,除草剂 3 种,杀菌保鲜剂 9 种(表 1). 从检出频率看,排前 5 名的都是杀菌保鲜剂,检出率为 35% ~ 63%,而且含量也是最高的. 在检出农药

中约50%样品的检出率在10%~25%,约30%样品的检出率小于5%。值得指出的是,DDT在很多国家早已禁止使用,但在本次抽查中仍有检出,检出率达20%,尽管含量很低(0.06~0.15 mg/kg),仍有7%

的超标率(中国的最大允许残留限量为0.1 mg/kg)。抽查结果显示,绝大多数水果检出2种以上的农药,而检出2~4种农药的水果占70%,检出5种农药的占7.5%,个别检出6~7种农药。

表1 进口水果农药残留检测情况

Tab. 1 The detecting results of pesticide residues from imported fruits

农药名称 pesticide	阳性率 positive/%	$w/(mg \cdot kg^{-1})$	水果种类 fruits	最大允许残留限量 MRL ¹⁾ $/(mg \cdot kg^{-1})$	超标率 missed-standard rate/%
二硫代氨基甲酯 DTC	63	0.14~3.51	各种水果	5	0
抑霉唑 imazalil	56	0.01~0.95	苹果、橙、葡萄、龙眼		
涕必灵 thiabendazole	53	0.24~2.50	苹果、橙、葡萄	10(柑橘)	0
克菌丹 captan	48	0.10~5.10	苹果、橙、葡萄、龙眼	5 [†]	1
联苯胺 dipheylamine	35	0.25~0.87	苹果、橙、葡萄、柠檬		
吡草特 pyridate	24	0.08~1.53	苹果、橙、葡萄		
滴滴涕 DDT	20	0.06~0.15	苹果、橙、葡萄	0.1	7
氯硝胺 dicloran	18	0.62~2.56	苹果、橙、葡萄、柠檬	10(葡萄)	0
猛杀威 promecarb	18	0.10~0.25	苹果、橙、葡萄		
伏杀硫磷 phosalone	15	0.12~0.85	苹果、橙、葡萄	1.0(甘蓝)	0
地茂散 chloroneb	14	0.05~0.85	苹果、橙、葡萄		
甲基对硫磷 Methyl-parathion	14	0.06~0.43	苹果、橙、龙眼	ND(0.01) [†]	14
百快隆 pyriouilou	12	0.09~1.30	苹果、橙、葡萄		
灭害威 aminocarb	12	0.13~0.86	苹果、橙、葡萄		
马拉硫磷 malathion	10	0.05~0.52	苹果、橙、龙眼	0.01	10
长杀草 carbetamide	10	0.12~0.56	苹果、橙、葡萄		
乐果 dimethoate	10	0.04~0.25	苹果、橙、葡萄、龙眼	1	0
异菌脲 iprodione	5	0.08~1.65	苹果、橙、葡萄	10(梨)	0
西维克 carbaryl	5	0.15~1.25	苹果、橙、葡萄	2.5	0
异丙威 isoprocarb	4	0.15~0.42	橙		
联苯 bibezene	4	0.85~2.15	苹果、橙		
硫丹 endosulfan	4	0.06~0.10	苹果、橙、葡萄	1	0
三氯杀螨醇 dicofol	2	0.12	葡萄	0.1 [†]	2
氯菊酯 permethrin	2	0.06	橙	2	0
百菌清 chlorothalonil	1	0.05	葡萄	1	0

1)“†”为农业部发布的无公害水果农药残留标准;ND为不得检出

2.3 农药残留超标分析

根据我国农药的限量标准^[14],除DDT外,超标的品种还有马拉硫磷(MRL:不得检出,0.01 mg/kg),含量为0.05~0.52 mg/kg,超标率为10%。甲基对硫磷属中等毒性的农药,中国没有制订国家限量标准,农业部制订的无公害食品标准中禁止使用,以此标准来评价则有14%超标;食品法典委员会则要求不得检出(<0.01 mg/kg),如按此限量评价,有5%的水果中甲基对硫磷含量超标。另外,克菌丹和三氯杀螨醇以农业部标准来评价分别有1%和2%超标。在本次抽查的水果中,以我国国家标准评价,不合格率为13.6%,以农业部无公害食品标准评价则不合

格率为22%,与其他国家的普查结果(通常<5%)比较,超标率较高,但从含量范围看,超标不算严重(表2)。但抽查的结果(包括检出农药的品种)有助于今后对进口水果进行有针对性的监控。在所检出的24种农药中,中国已制订残留限量国家标准的只有8种,另有2种只有蔬菜或其他食品的标准可参考,属农业部无公害食品标准的有3种,也就是说,还有一半的阳性农药尚没有限量标准可评价,这凸显了中国在农药残留标准制订方面严重滞后的问题,很多国外常用的农药在中国还没有相应的限量标准,虽然检出频率高,但却无法对其可能产生的不良后果进行评价。

表2 不同输出国水果农药残留及超标情况

Tab. 2 Situation of pesticide residue and missed-standard rate from different countries

水果/产地 ¹⁾ fruit/origin nation						水果/产地 ¹⁾ fruit/origin nation					
农药 pesticide		w/ (mg·kg ⁻¹)	阳性率 positive rate /%	MRL ²⁾ / (mg·kg ⁻¹)	超标率 ³⁾ missed-stand- ard rate/%	农药 pesticide		w/ (mg·kg ⁻¹)	阳性率 positive rate /%	MRL ²⁾ / (mg·kg ⁻¹)	超标率 ³⁾ missed-stand- ard rate/%
苹果/美国 apple/ American (10)	二硫代氨基甲酯	0.2~2.5	60	5	0(20)	滴滴涕	0.06~0.10	40	0.1	20	
	抑霉唑	0.1~0.45	80			氯硝胺	1.5	20			
	涕必灵	1.0~2.2	40	10(柑橘)	0	地茂散	0.50~0.85	60			
	克菌丹	1.5~3.4	50	5 [†]	0	甲基对硫磷	0.25	20	ND(0.01) [†]	20	
	联苯胺	0.30~0.60	20			灭害威	0.13~0.45	20			
	哒草特	0.09~1.20	30			长杀草	0.35~0.56	60			
	滴滴涕	0.08~0.10	20	0.1	10	乐果	0.09	20	0.1		
	伏杀磷	0.35~0.60	20			联苯	1.50~2.15	40			
	马拉硫磷	0.08~0.50	20	ND	20	氯菊酯	0.06~0.06	40	2	0	
	异菌脲	0.08~1.30	20	10	0	柠檬/美国 lemon /American (8)	二硫代氨基甲酯	1.65~2.0	50	5	0(25)
苹果/智利 apple/Chile (11)	二硫代氨基甲酯	0.16~2.80	73	5	0(27)	抑霉唑	0.20~0.50	50			
	抑霉唑	0.30~0.45	18			涕必灵	0.50~1.20	63	10		
	涕必灵	0.65~2.50	64	10	0	克菌丹	1.0~1.85	75	5 [†]		
	克菌丹	2.55~3.50	45	5 [†]	0	联苯胺	0.50~0.80	50			
	联苯胺	0.45~0.60	45			滴滴涕	0.06~0.15	63	0.1	25	
	猛杀威	0.10~0.25	18			氯硝胺	0.62~1.55	50			
	地茂散	0.25~0.76	18			猛杀威	0.09~0.15	25			
	甲基对硫磷	0.15~0.34	27	ND(0.01) [†]	27	伏杀磷	0.12~0.45	25			
	联苯	0.85	9			百快隆	0.85~1.30	50			
	百快隆	0.09~0.85	27			异菌脲	1.35~1.65	50	10	0	
橙/美国 orange /American (18)	灭害威	0.13~0.50	27			硫丹	0.085	13			
	乐果	0.043~0.15	18	1	0	葡萄/智利 grape /Chile (11)	二硫代氨基甲酯	0.85~1.90	64	5	0(18)
	二硫代氨基甲酯	0.40~2.05	56	5	0(22)	抑霉唑	0.40~0.65	36			
	抑霉唑	0.85~0.95	72			涕必灵	0.65~2.0	91	10	0	
	涕必灵	0.80~2.20	28	10	0	克菌丹	1.50~3.45	73	5 [†]	0	
	克菌丹	1.50~3.50	11	5 [†]	0	联苯胺	0.25~0.45	45			
	联苯胺	0.50~0.87	50			哒草特	0.075~1.53	73			
	哒草特	0.40~1.10	22			氯硝胺	0.62~1.45	36			
	滴滴涕	0.08~0.13	33	0.1	17	伏杀磷	0.12~0.50	27			
	猛杀威	0.16~0.25	11			地茂散	0.08~0.65	45			
橙/新西兰 orange/ New Zealand (5)	伏杀磷	0.50~0.70	17			灭害威	0.30~0.86	27			
	马拉硫磷	0.30~0.52	17	ND	17	长杀草	0.40~0.50	18			
	异菌脲	0.85	6	10	0	百菌清	0.05	9	1	0	
	异丙威	0.15~0.42	17			乐果	0.10~0.20	27	1	0	
	西维克	1.05	6	2.5	0	三氯杀螨醇	0.12~0.12	18	0.1 [†]	18	
	硫丹	0.056	6			龙眼/越南 longall /Viet Nam (10)	二硫代氨基甲酯	0.30~1.65	70	5	0(30)
	二硫代氨基甲酯	1.30~1.80	40	5	0(40)	抑霉唑	0.40~0.95	70			
	抑霉唑	0.45~0.65	60			涕必灵	0.50~1.75	40	10	0	
	涕必灵	1.50~2.50	80	10	0	克菌丹	0.20~2.80	70	5 [†]	0	
	克菌丹	2.0~5.1	60	5 [†]	20	甲基对硫磷	0.09~0.25	40	ND(0.01) [†]	40	
	联苯胺	0.30~0.50	40			马拉硫磷	0.5~0.30	20	ND	20	
	哒草特	1.15~1.53	40			乐果	0.43~0.15	30	1	0	

1) 括号内为样品数;2) 带“†”号为农业部发布的无公害水果标准,ND代表不得检出;3) 指单项超标率,括号内为样品超标率

3 小结

佛山是广东进口水果品种最齐全、进口量最大的口岸之一,因此从佛山口岸抽取进口水果样品进

行监测具有代表性,能基本反映广东进口水果农药残留的概貌。本文利用保留时间锁定的新技术研究建立了气相色谱/质谱测定水果中多农药残留检测方法,并对广东口岸进口的水果样品进行了农药残

留的检测和分析,获得了大量第一手数据,为我国将来在进口水果上建立农药残留标准提供了依据. 抽样分析的结果为检验检疫部门对来自不同原产地的水果有针对性地提出农药残留检测项目提供了依据. 有关水果进口口岸局可以以此为参照,提高进口水果农药残留的检出率. 根据本次研究的结果,可以有针对性地强化今后进口水果的农药残留检测项目. 这对于保证进口水果食品安全卫生,保证我国消费者的利益具有重要意义. 对今后我国在有关进口水果类食品的技术立法方面,也有着重要参考价值,可以使我国充分利用 WTO/TBT/SPS 规则,对进口水果建立相应的技术贸易壁垒,防止进口水果对我国水果市场过度的冲击,适当保护我国果农的经济利益. 笔者同时呼吁我国有关部门重视并加强有关农产品中农药限量标准和农药检验的标准方法制定的工作,以适应国际形势的发展.

参考文献:

- [1] 林维宣. 各国食品中农药兽药残留限量规定[M]. 大连:大连海事大学出版社,2002.
- [2] DOGHEIM S M, ALLA S A G, EL-MARSAFY A M, et al. Monitoring pesticide residues in Egyptian fruits and vegetables in 1995[J]. J of AOAC Int, 1999, 82(4): 948-955.
- [3] JUHLER R K, LAURIDSEN M G, CHRISTENSEN M R, et al. Pesticide residues in selected food commodities: Results from the Danish national pesticide monitoring program 1995-1996[J]. J of AOAC Int, 1999, 82(2): 337-358.
- [4] RIPLEY B D, LISSEMORE L I, LEISHMAN P D, et al. Pesticide residues on fruits and vegetables from Ontario, Canada, 1991-1995[J]. J of AOAC Int, 2000, 83(1): 196-213.
- [5] HIEMSTRA M, TOONEN A, KOK A, et al. Determination of benzoylphenylurea insecticides in pomefruit and fruiting vegetables by liquid chromatography with diode array detection and residue data obtained in the Dutch National Monitoring Program[J]. J of AOAC Int, 1999, 82(5): 1 198-1 205.
- [6] OBANA H, AKUTSU K, OKIHASHI M, et al. Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits using a high capacity absorbent polymer for water[J]. Analyst, 1999, 124(8): 1 159-1 165.
- [7] COOK J, BECKETT M P, RELIFORD B, et al. Multiresidue analysis of pesticides in fresh fruits and vegetables using procedures developed by the Florida department of agriculture and consumer services[J]. J of AOAC Int, 1999, 82(6): 1 419-1 435.
- [8] ANNA A. Simultaneous determination of 60 pesticides in water using solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analyst, 1996, 121: 929-938.
- [9] SANNINO A, BANDINI M, BOLZONI L. Multiresidue Determination of 19 fungicides in processed fruits and vegetables by capillary gas chromatography after gel permeation chromatography[J]. J of AOAC Int, 1999, 82(5): 1 229-1 238.
- [10] COOK J, ENGEL M, WYLIE P, et al. Multiresidue screening of pesticides in foods using retention time locking, GC/AED, database search, and GC/MS identification[J]. J of AOAC Int, 1999, 82(2): 313-326.
- [11] SAWAYA W N, AL AWADHI F A, SAEED T, et al. Kuwait's total diet study: dietary intake of organochlorine, carbamate, benzimidazole and phenylurea pesticide residues[J]. J of AOAC Int, 2000, 82(6): 1 458-1 465.
- [12] YAMAZAKI Y, NINOMIYA T. Determination of benomyl, diphenyl, phenylphenol, thiabendazole, chlorpyrifos, methidathion, and methyl parathion in oranges by solid phase extraction, liquid chromatography, and gas chromatography[J]. J of AOAC Int, 1999, 82(6): 1 474-1 478.
- [13] 朱坚,汪国全,陈正夫,等. 食品中危害残留物的现代分析技术[M]. 上海:同济大学出版社,2003:29-38.
- [14] 中国标准出版社第一编辑室. 无公害食品标准汇编:水果与茶叶卷[G]. 北京:中国标准出版社,2003.

【责任编辑 周志红】