

·调查与评价·

淮安市农产品中重金属及有机氯、有机磷农药残留量调查

蔡继红,丁长春,朱伊君

(淮安市环境监测中心站,江苏 淮安 223001)

摘要:淮安市环境监测中心站于 1999 年~2000 年对淮安市农产品中重金属以及有机氯、有机磷农药残留量进行了调查。结果表明,粮食和蔬菜作物中,六六六的 4 种同分异构体只有 γ -六六六能检出,检出率分别为 24.0%和 51.7%,都未超标;DDT 的 4 种同分异构体均未检出;有机磷农药的检出率分别为 5%和 25%,其中蔬菜中敌敌畏含量出现个别超标现象,倍硫磷、乐果和杀螟松在粮食和蔬菜作物中的含量都不超标。重金属中金属“五毒”在粮食和蔬菜作物中,只有 Cr 和 Pb 能检出,Cd、Hg 和 As 都未检出,Cu、Zn 和 Mn 能检出,但不超标。提出,应严格按照农牧渔业部和卫生部颁发的《农药安全使用规定》用药,多使用高效低残留量的“绿色农药”;农业、环保和卫生部门必须加强合作,对蔬菜生产销售的全过程进行监督监测,以确保生产无公害蔬菜。

关键词:有机氯;有机磷;重金属;农产品;残留量;淮安市

中图分类号:X592 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-2009(2002)01-0020-04

Investigation of Residual Quantity of Heavy Metals and Organochlorine Insecticide and Organophosphorus Insecticide in Farm Product of Huaian

CAI Ji-hong, DING Chang-chun, ZHU Yi-jun

(Huaian Environmental Monitoring Center, Huaian, Jiangsu 223001, China)

Abstract: From 1999 to 2000, residual quantity of heavy metals and organochlorine insecticide and organophosphorus insecticide in farm product of Huaian were investigated by Huaian Environmental Monitoring Center. In grain and vegetable, among the four isomers of BHC, only γ -BHC can be detected, and the detection rate were 24.0% and 51.7% respectively. Four isomers of DDT were not detected. The detection rate were 5% and 25% respectively. In grain and vegetable, only Cr and Pb can be detected, Cd, Hg and As can not be detected. Cu, Zn and Mn can be detected, but were under standard attainment. It need to use insecticides according to the demand of Safe Operation Standard, to use green insecticide which was high-effect and low-residual. Administrator of agriculture, environment and hygiene must monitor the full procedure of vegetable product to insure the production of non-pollution vegetable.

Key words: Organochlorine; Organophosphorus; Heavy metals; Farm product; Residual quantity; Huaian

随着环境意识的增强和生活水平的提高,人们对食品在营养、卫生、安全保障方面提出了更高的要求,无有害物质残留或残留量在安全标准以内的无公害食品的开发,已经成为我国农业生产和食品工业的必然趋势。因此,调查农产品中的重金属以及有机氯、有机磷农药残留量,对生产“绿色食品”、保障人体健康具有重要意义。

1.1 样品来源

该次调查采用定点与随机抽查相结合的方式。淮安市环境监测中心站于 1999 年~2000 年定点调查了淮安市凌桥、岔河、白马湖、三河农场、马坝、仁集、闵桥、银集、溪河等乡镇生产的小麦和水稻以及徐扬、黄集、丁集、王营、棉花庄 5 个蔬菜

收稿日期:2001-10-30;修订日期:2001-12-03

作者简介:蔡继红(1967-),女,江苏淮安人,高级工程师,学士,从事环境监测工作。

1 调查与分析方法

基地生产的蔬菜;随机抽查了 5 个城区农贸市场销售的蔬菜样品,如:包菜、韭菜、青菜、芹菜、青椒、豆角、西红柿、南瓜、丝瓜、西瓜等。并对定点调查样品的生长土壤进行了同期采样检测。

1.2 执行标准

检测的农产品质量执行中国绿色食品发展中心编制的《绿色食品标准》中的标准(NY/T 271-95),评价的土壤质量执行中国绿色食品发展中心编制的《绿色食品产地环境质量现状评价技术导则》中有关标准。

1.3 分析及质量保证

1.3.1 分析方法

执行中国粮油卫生检验方法(GB 5009.11-1996、GB 5009.14-1996、GB 5009.15-1996、GB 5009.17-1996、GB 5009.19-1996、GB 5009.20-1996)。

1.3.2 仪器及测定条件

采用美国惠普 HP-6890 气相色谱仪(^{63}Ni 电子捕获检测器 ECD)、HP-5 弹性毛细管柱(30 m \times 320 μm \times 0.25 μm)测定有机氯农药。

采用 HP-4890、火焰光度检测器 FPD、HP-5 弹性毛细管柱(30 m \times 250 μm \times 0.25 μm)测定有机磷农药。

采用 PE-600、PE-100、原子荧光仪、测汞仪测定重金属。

1.3.3 质量控制

实验所用标准物质由国家标准物质中心提供。

有机氯农药六六六和 DDT 的加标回收率分别为 79%、82%;最低检出限为:六六六的 4 种同分异构体 - 六六六、- 六六六、- 六六六、- 六六六均为 0.008 mg/kg, DDT 的 4 种同分异构体 p,p - DDE、p,p - DDT、o,p - DDT、p,p - DDD 均为 0.005 mg/kg;六六六的相对标准偏差为 5.6%~7.5%, DDT 的相对标准偏差为 4.2%~6.5%。

有机磷农药中乐果、敌敌畏、杀螟松、倍硫磷的加标回收率分别为:67.8%~85.5%、58.7%~79.8%、78.4%~89.7%、58.9%~75.6%,最低检出限均为 0.002 mg/kg,相对标准偏差为 2.3%~6.5%。

重金属中主要测定金属“五毒”(As、Cr、Pb、Cd、Hg)和 Cu、Zn、Mn。As、Mn、Pb、Cd、Cu、Zn、Hg、Cr 的检出限分别为:0.000 9 mg/kg、

1.00 mg/kg、0.001 mg/kg、0.000 1 mg/kg、0.001 mg/kg、0.20 mg/kg、0.000 5 mg/kg、0.04 mg/kg,加标回收率均达到 90%~110%,相对标准偏差为 5.6%~10%。

2 检测结果

全部分析样品的检测结果表明,粮食和蔬菜作物中, - 六六六的检出率分别为 24.0%和 51.7%,其生长土壤中也同时检出,其含量都不超标,六六六的其他同分异构体的检出率都为 0;粮食和蔬菜作物中以及相应的土壤中 DDT 的检出率均为 0。

粮食和蔬菜作物中有机磷农药的检出率分别为 5%和 25%。蔬菜中敌敌畏含量出现个别超标现象,而倍硫磷、乐果和杀螟松在粮食和蔬菜作物中的含量都不超标;相应土壤中有机磷农药的检出率很低,只有两次检出,其含量不超标。

重金属中金属“五毒”在粮食和蔬菜作物中的检出率分别为:As 0,0;Cr 80%,72.4%;Pb 16%,13.8%;Cd 0,0;Hg 0,0。Cu、Zn、Mn 的检出率分别为:96%,65.5%;100%,96.6%;100%,72.4%。其含量都不超标。

金湖银集镇粮食及相应土壤中污染物含量测试结果见表 1,淮阴丁集乡蔬菜及相应土壤中污染物含量测试结果见表 2。

3 本底调查和相关性研究

3.1 土壤和农产品中污染物的本底调查

对监测数据进行整理,按土壤、稻米、小麦、叶菜类蔬菜、果豆类蔬菜、瓜果类蔬菜进行分类处理,并对土壤和农产品中污染物含量进行相关性检验分析,分别得出淮安市的土壤及农产品中重金属和有机农药残留量的本底状况以及土壤和农产品中污染物含量的相关关系。结果表明,Mn 在淮安市土壤中的本底值分布很不均匀,其次是 Zn 的分布不均匀;这两种元素在盱眙、洪泽、金湖 3 个乡镇的土壤本底值较其他乡镇高,在农作物中的分布也是如此。可见淮安市土壤中重金属污染沿河流呈带状分布,所测其他污染物本底值的高低在全市无太大差别。Zn 在稻米、小麦中本底值虽然低于标准值,但与标准值已很接近,蔬菜类作物中 Zn 的本底值较低。所测其他污染物在粮食和蔬菜作物中的本底值都很低。

表 1 金湖银集镇粮食及相应土壤中污染物含量测试结果

mg/ kg

样品名称	土壤	糙米	土壤	麦	土壤	糙米
采样时间	1999 - 10	1999 - 10	2000 - 06	2000 - 06	2000 - 10	2000 - 10
As	10.4	0.000 5	10.8	0.000 5	7.00	0.000 5
Mn	667	49.4	343	26.7	753	32.0
Cr	29.8	6.23	39.3	7.42	51.1	3.29
Pb	18.4	0.000 5	14.3	0.000 5	22.4	0.005
Cd	0.000 05	0.000 05	0.006	0.000 05	0.060	0.000 05
Cu	59.2	5.38	17.8	2.07	43.0	6.88
Zn	95.0	20.4	86.8	19.3	164	27.7
Hg	0.048	0.000 3	0.101	0.000 3	0.068	0.000 3
- 六六六	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
- 六六六	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
- 六六六	0.003	0.003	0.015	0.005	0.007	0.005
- 六六六	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
p,p - DDE	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
p,p - DDT	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
o,p - DDT	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
p,p - DDD	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
乐 果	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
杀螟松	0.002	0.002	0.009	0.004	0.009	0.200
敌敌畏	0.47	0.20	0.003	0.003	0.003	0.500
倍硫磷	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.320

表 2 淮阴丁集乡蔬菜及相应土壤中污染物含量测试结果

mg/ kg

样品名称	土壤	黄瓜	土壤	黄瓜	土壤	西红柿
采样时间	1999 - 10	1999 - 10	2000 - 06	2000 - 06	2000 - 10	2000 - 10
As	4.00	0.000 5	10.4	0.000 5	9.21	0.000 5
Mn	461	8.24	701	0.00	230	2.57
Cr	3.98	0.02	30.7	0.44	20.1	0.85
Pb	1.97	0.000 5	9.18	0.000 5	3.65	0.000 5
Cd	0.060	0.000 05	0.034	0.000 05	0.001	0.000 05
Cu	7.94	3.21	36.2	0.000 5	23.1	0.08
Zn	49.4	9.40	62.9	0.10	59.8	4.00
Hg	0.057	0.000 3	0.092	0.000 3	0.063	0.000 3
- 六六六	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
- 六六六	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
- 六六六	0.003	0.003	0.014	0.009	0.013	0.009
- 六六六	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
p,p - DDE	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
p,p - DDT	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
o,p - DDT	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
p,p - DDD	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
乐 果	0.002	0.120	0.002	0.100	0.002	0.002
杀螟松	0.002	0.002	0.002	0.002	0.009	0.002
敌敌畏	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
倍硫磷	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002

3.2 土壤和农产品中污染物含量的相关性检验

对所取样品以及其生长土壤中的污染物进行

了相关性检验分析,结果表明:农产品中有机氯农药六六六、DDT 的同分异构体中只有 - 六六六能检出,在农产品中含量与其生长土壤中的含量成显著相关关系。所测 4 种有机磷农药(乐果、敌敌畏、杀螟松、倍硫磷)在农产品中的含量与其在相应土壤中的含量相关性不显著。

由于农产品中的 Cd、Hg 和 As 都未检出,而土壤中确实存在,所以这 3 种元素在农产品中的含量与其相应土壤中的含量不成相关性。其他重金属元素在农产品中的含量与其生长土壤中的含量都成显著相关性,具体见表 3。

表 3 土壤与农产品中污染物含量回归分析成果

项目	产品	回归方程	相关系数显著性检验				
			r	n	$r_{0.05}$	判别式	结论
Mn	粮食	$Y = 0.0396x + 1.87$	0.945	8	0.707	$r > r_{0.05}$	相关性显著
	蔬菜	$Y = 0.045x - 5.30$	0.834	6	0.811	$r > r_{0.05}$	相关性显著
Cr	粮食	$Y = 0.106x - 0.824$	0.686	9	0.666	$r > r_{0.05}$	相关性显著
	蔬菜	$Y = 0.0309x - 0.142$	0.930	7	0.754	$r > r_{0.05}$	相关性显著
Cu	粮食	$Y = 0.308x - 1.19$	0.944	8	0.707	$r > r_{0.05}$	相关性显著
	蔬菜	$Y = 0.306x - 0.270$	0.818	7	0.754	$r > r_{0.05}$	相关性显著
Zn	粮食	$Y = 0.295x - 2.72$	0.861	9	0.666	$r > r_{0.05}$	相关性显著
	蔬菜	$Y = 0.0908x - 0.06$	0.828	7	0.666	$r > r_{0.05}$	相关性显著
Pb	粮食	$Y = 0.101x - 0.191$	0.905	6	0.811	$r > r_{0.05}$	相关性显著
- 六六六	粮食和蔬菜	$Y = 0.246x + 0.001$	0.866	13	0.553	$r > r_{0.05}$	显著相关
Hg	粮食和蔬菜	—	—	10	0.576	—	不成相关性
As	粮食和蔬菜	—	—	5	0.754	—	不成相关性
Cd	粮食和蔬菜	—	—	6	0.811	—	不成相关性
有机磷	粮食和蔬菜	$Y = 0.221 - 0.030x$	- 0.014	16	0.468	$r < r_{0.05}$	相关性不显著

4 结语

有机氯农药 - 六六六的检出,说明有机氯农药虽然自 1983 年以后在我国已经停产,淮南市也已停用,但由于使用多年,残留于土壤中的有机氯农药降解缓慢,仍在不断地被植物吸收并残存于植株体内,所以至今仍有部分农产品中能检出,但检出值都很低,其含量未超过食品卫生标准。虽然有机氯农药的残效期很长,但随着时间的推移,其污染将会缓慢减轻直至消失。

有机磷农药在蔬菜中的检出率较粮食作物高,特别是蔬菜中出现的其含量超标现象,说明有个别农户不按技术要求使用农药,把粮用农药与菜用农药混用,且用量较大,导致残留量超标。因此必须加强管理,严格按照农牧渔业部和卫生部颁布的

《农药安全使用规定》用药,建议农户多使用高效低残留量的“绿色农药”,多采用生物防治技术。

金属“五毒”在粮食和蔬菜作物中只有 Cr 和 Pb 能检出,但其含量不超标,而其他 3 种元素 Cd、Hg 和 As 都未检出;Cu、Zn、Mn 都检出,但其含量不超标。由此说明淮南市土壤中重金属污染较轻,但也应严格控制因施肥、施药、灌溉等人为带入耕地的此类污染,因为土壤一旦被重金属污染,就很难恢复。

为确保生产无公害蔬菜,农业、环保和卫生部门必须加强合作,建立健全农作物生长季节节点(一线监测)、线(农药跟踪监测调查)、面(监测网)三结合的监测管理制度,对蔬菜生产环境、农药施用及成品作全程指导和监测。

动态 ·

大气中农药的测定

大气中农药通过活性炭管以 1 L/min 的速度抽吸捕集后,再用丙酮 100 mL 和 25%乙醇-甲苯 150 mL 抽提农药成分。抽提液经前处理后,用气相色谱/质谱测定。该法具有操作简单、灵敏度高和干扰物质基本不影响各种农药测定等特点;定量下限为 $10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。适用于大气中 28 种农药的测定。

张济宇编译自日本《分析化学》2001,50(8):537-544.