

套袋对苹果果实重金属及农药残留的影响

陈 合¹, 李 祥^{2*}, 李利军³

(1. 陕西科技大学生命科学与工程学院, 咸阳 712081; 2. 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西省轻工助剂重点实验室, 咸阳 712081; 3. 陕西省微生物研究所, 西安 710043)

摘 要: 该文测定了洛川、白水实验园中套双层纸袋、单层纸袋及不套袋苹果果皮、果肉的重金属(Pb、Cd、Cr)含量和农药残留。试验结果表明: 不套袋苹果果实重金属含量明显高于套袋苹果, 套单层纸袋苹果果实重金属含量高于套双层纸袋苹果的重金属含量, 重金属主要集中在果皮中; 不套袋苹果果皮中三氟氯氰菊酯的检出量为 0.03 mg/kg, 是套单层纸袋苹果果皮检出量 0.01 mg/kg 的 3 倍, 套双层纸袋苹果果皮及所有苹果果肉中三氟氯氰菊酯未检出。由此可见, 套袋是苹果安全生产的有效措施。

关键词: 苹果; 套袋; 重金属; 农药残留; 果品安全

中图分类号: S661.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2006)01-0189-03

陈 合, 李 祥, 李利军. 套袋对苹果果实重金属及农药残留的影响[J]. 农业工程学报, 2006, 22(1): 189-191.

Chen He, Li Xiang, Li Lijun. Influence of apple bagging on heavy metal and pesticide residue in apple fruit[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(1): 189-191. (in Chinese with English abstract)

0 引言

苹果生产过程中不安全的因素主要为重金属污染和农药残留, 农药残留是指由于农药的应用而残存于生物体、农产品和环境中的农药亲体及其具有毒理学意义上的杂质、代谢转化物和反应物等所有衍生物的总称。本文所说的农药杂质包括无效异构体和农药合成过程中产生的有害物质^[1]。苹果既是一种时令食品, 又是一种食品原料, 它的安全直接关系到制品的安全, 成为苹果出口的贸易壁垒, 因而引起了各国政府的高度重视。美国已将重金属元素检测纳入果园的营养管理^[2], 中国部分地区对当地苹果主产区部分果园的土壤、灌溉水中的重金属(Pb、As、Hg)含量及农药残留(有机氯、有机磷、菊酯类)进行了检测, 研究了苹果果实中的重金属、农药残留与环境的关系^[3,4]。

苹果套袋是苹果生产过程中一项新的栽培技术, 近年来, 人们对苹果套袋与苹果内在品质、外在质量的关系进行了大量的研究工作^[5,6], 取得了一些成就。然而由食品污染引起的人体中毒事件不断发生, 食品安全已成为人们关注的焦点, 试图建立一条从农田到餐桌的食品生产安全保障体系。苹果安全生产是苹果生产的关键技术。尽管这方面已有研究, 但相对比较零乱, 研究的深度、系统性均不够。本文应用等离子体耦合直读发射光谱仪、气相色谱仪对苹果中的重金属、农药残留进行测定, 系统地研究了重金属、农药残留在不同套袋方式苹果中的分布规律及果实套袋与果品安全的关系。

1 材料与方法

1.1 试验材料及仪器

苹果: 分别采自洛川、白水试验点, 试验果园树势基本一致, 中庸健壮, 树龄 8~10 年, 栽植密度 3 m×4 m, 管理水平良好。每个试验园中每种处理随机取不少于 100 个苹果(以不套袋果为

对照), 用削皮机削皮, 将每种处理的苹果皮分别混合打碎搅匀, 取适量留作样品。果肉按八分法取其一份, 分别混合打碎搅匀, 取适量留作样品。样品量不低于 2 kg。

有机磷混合标样(农业部农药检测中心); 有机氯、菊酯混合标样(农业部农药检测中心); 电子控温加热板(ECH-1 型, 上海新仪微波化学科技有限公司); 光纤压力自控微波消化炉(MK-II 型, 上海新仪微波化学科技有限公司); 电感耦合等离子体直读发射光谱仪(Trace Scan 16 型, 美国热电公司); 气相色谱(CP-3800 型, 美国瓦里安技术有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 田间试验

每个果园随机选 8 棵树, 每树套袋不少于 150 只, 共选 6 种双层纸袋, 品牌分别为: 三秦、清和、兆丰、绿发、绿奇都、小林; 1 种单层纸袋, 品牌为信泉; 以不套袋为对照, 每种果袋作为一个处理。6 月 5 日套袋, 9 月 28 日去外袋, 10 月 2 日去内袋, 10 月 7 日采收。

采收时每棵果树分东、南、西、北、中、上、下 7 个方位, 每个方位采不少于 10 个果实。

1.2.2 重金属含量测定方法

称取 2.000 g 样品于聚四氟乙烯消化管中, 加入 2 mL HNO₃ 在控温板(86℃)上预消化 1 h, 再加入 1 mL 双氧水、2 mL 蒸馏水, 放入微波消化仪中, 使用等离子体耦合直读发射光谱仪测定。测定条件为: 功率 950 W, 雾化压力 30 Pa, 分析泵速 100 r/min, 氢气纯度 99.99%。按照每个样品中果皮、果肉的权重及重金属含量, 计算出苹果中的重金属含量, 对原始数据进行处理^[7]。

1.2.3 农药残留测定

1) 农药使用情况调查

为确定测试重点, 对洛川、白水两县的农药销售及使用情况进行调查, 为农药残留测定提供依据。

2) 有机磷测定^[8]

取 10 g 样品置于 250 mL 具塞锥形瓶中, 加入 70 mL 二氯甲烷, 30~100 g 无水硫酸钠(其作用为吸水剂, 加量依样品水分含量而定, 果皮样品中含水量较少, 无水硫酸钠取 30 g), 0.7~0.8 g 的活性炭(脱色), 在振荡器上振荡 0.5 h, 用滤纸过滤, 取 35 mL 滤液于通风柜中室温自然挥发至近干, 用二氯甲烷少量多次洗剂残渣, 移入具塞刻度吸管中, 应用气相色谱测定其含量。

收稿日期: 2005-06-09 修订日期: 2005-11-17

基金项目: 国家“十五”重大专项(2001AB804A28); 陕西科技大学自然科学基金项目(ZX04-07)

作者简介: 陈 合(1957-), 男, 陕西省武功县人, 教授, 长期从事食品开发教学及研究工作。咸阳 陕西科技大学生命科学与工程学院, 712081。Email: chenhe@sust.edu.cn

*通讯作者: 李 祥(1963-), 男, 陕西扶风县人, 高级工程师, 咸阳 陕西科技大学化工学院, 712081。Email: Lixiang@sust.edu.cn

3) 有机氯、菊酯类测定^[9]

取 20 g 样品于 250 mL 具塞三角烧瓶中,加入 100 mL 石油醚-丙酮(4:1),振荡 30 min,用布氏漏斗抽滤,以 20 mL 石油醚洗涤残渣两次,滤液全并于 500 mL 分液漏斗中,以 20 mL 2% 硫酸钠水溶液洗涤两次,以除去丙酮,上层石油醚经无水硫酸钠脱水收集于 250 mL 鸡心瓶中,在旋转蒸发器上浓缩至约 5 mL。

在 2 cm × 25 cm 玻璃层柱中,底部塞以经处理的脱脂棉。依次从下至上加入 1 cm 无水硫酸钠,3 cm 层析用弗洛里硅石,2 cm 无水硫酸钠,再用 10 mL 石油醚淋洗柱子,将样品提取液加入,收集滤液,浓缩体积至 5 mL,注入气相色谱仪中进行检测。

2 结果与分析

2.1 套袋对苹果果实中重金属含量的影响

重金属含量测定结果见表 1~3,表 1 显示了套袋与不套袋

苹果重金属的含量及其分布规律。由表 1 可以看出:不论套袋苹果还是作为对照的不套袋苹果,果皮、果肉中重金属(Pb、Cd、Cr)均有检出,但主要集中在果皮上。苹果在生长过程中,果皮成为果实与外界环境水分交换(蒸发)的主要场所,随着蒸腾作用不断进行,溶解在水中的重金属在果皮上浓缩,使得果皮中重金属的含量较果肉中的多。

表 1 苹果果皮、果肉中的重金属分布

项目	Pb/mg · kg ⁻¹	Cd/mg · kg ⁻¹	Cr/mg · kg ⁻¹	
套袋	果皮	0.096	0.0034	0.051
	果肉	0.039	0.0019	0.0088
对照	果皮	0.240	0.0042	0.056
	果肉	0.140	0.0027	0.010

注:表中数据为洛川、白水两试验点全部样品的平均值。

表 2 套袋与不套袋苹果中重金属含量比较

Table 2 Contents of metal in bagging apples and non-bagging apples

试验点	项目	均值	范围	无公害苹果标准	绿色苹果标准	无公害超标率/%	绿色果品超标率/%	
洛川	Pb	套袋	0.030	0.015~0.041	≤0.2	≤0.05	0	0
		对照	0.090	0.029~0.19			0	33
	Cd	套袋	0.0024	0.0010~0.0044	≤0.03	≤0.03	0	0
		对照	0.0030	0.0010~0.0058			0	0
	Cr	套袋	0.020	0.011~0.047	≤0.5		0	0
		对照	0.021	0.0095~0.045			0	0
白水	Pb	套袋	0.085	0.0010~0.17	≤0.2	≤0.05	0	43
		对照	0.17	0.028~0.19			0	58
	Cd	套袋	0.0017	0.00080~0.0037	≤0.03	≤0.03	0	0
		对照	0.0023	0.0010~0.0057			0	0
	Cr	套袋	0.024	0.0095~0.019	≤0.5		0	0
		对照	0.024	0.0015~0.020			0	0

注:“均值”是按照苹果果皮、果肉的权重计算得出,按 1.2.2 提供的方法样品中 As 的含量低于仪器的最低检出限(0.02 mg/kg)。“范围”是不同处理的检测值范围。

表 3 套袋方式与苹果重金属含量的关系

Table 3 Relationship between bagging ways and the heavy metal contents in apple

	双层纸袋						单层纸袋	对照
	三秦	清和	兆丰	绿发	绿奇都	小林	信泉	
Pb/mg · kg ⁻¹	0.042	0.045	0.042	0.044	0.038	0.048	0.094	0.15
Cd/mg · kg ⁻¹	0.0032	0.0013	0.0017	0.0016	0.0019	0.0026	0.0052	0.0087
Cr/mg · kg ⁻¹	0.032	0.024	0.038	0.020	0.021	0.022	0.051	0.071

注:表中数据按照苹果果皮、果肉的权重计算得出。

表 2 显示各元素在不同产地及套袋与不套袋苹果中的分布规律。表 3 显示不同果袋对苹果重金属的影响。由表 2、3 可以看出,就重金属而言,所有苹果样品均达到无公害苹果生产标准。套袋苹果果实重金属含量明显的低于不套袋苹果,套双层纸袋苹果的重金属含量虽有差别,但差别不大,都明显的低于套单层纸袋苹果果实重金属含量。洛川套袋苹果均达到绿色苹果生产标准,不套袋苹果有 33% 的未达到绿色苹果生产标准;白水不套袋苹果 58% 的未达到绿色苹果生产标准,套袋苹果则 43% 的未达到绿色苹果生产标准。这一结论与刘建海^[5]的基本一致,其主要原因与苹果产地的地理条件有关。所测样品中 Cd、Cr 的含量均低于国家绿色苹果标准要求的下限值,达到国家绿色苹果生产标准。重金属中 Pb 的含量明显高于 Cd、Cr 的含量,Pb 含量过高可能与苹果产地土壤中 Pb 的含量较高或苹果超累积吸收 Pb 元素有关^[10]。套袋苹果长期处于育果袋提供的微环境中,蒸腾作用、光合作用较不套袋苹果小^[11],是导致套袋苹果重金属含

量低于不套袋苹果的主要原因。

2.2 套袋对苹果果实农药残留的影响

洛川、白水两县农药销售量为 6344.6 t/年。其中,杀虫剂销量为 769.4 t/年,占农药总销量的 12.1%;杀螨剂销量为 629.4 t/年,占农药总销量的 9.9%;杀菌剂销量为 1344.2 t/年,占农药销量的 21.2%;矿物杀菌剂(硫酸铜、硫酸锌、硫磺)的销量为 3603.8 t/年,占农药销量的 56.8%。

2004 年两示范点农药使用情况为:苹果园绿色果品禁用农药的使用率为 0;限用农药的使用率为 20%,主要为:乐斯本、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯等;准用农药的使用率为 80%,主要有:阿维菌素、波尔多液、农抗 120 等。

农药残留检测结果显示:有机磷、有机氯农药(绿色苹果禁用农药)在所有样品中均未检出;三氟氯氰菊酯(绿色苹果生产限用农药)在套双层纸袋苹果的果皮、果肉中均未检出;在套单层纸袋苹果及不套袋苹果的果肉中也未检出;在套单层纸袋苹果果皮中

的残留量为 0.01 mg/kg,在不套袋苹果果皮中的残留量为 0.03 mg/kg。在农药残留测定中准用农药一般不作为测试对象,故本文对其未进行测定。农药有内吸型和渗透型之分,苹果生产中大多使用渗透型农药,主要粘附在蔬菜、水果的表面,因此,农药残留主要集中在果皮中^[12]。

3 结 论

不套袋苹果果实的重金属含量明显高于套袋苹果,套单层纸袋苹果果实的重金属含量高于套双层纸袋苹果的重金属含量,重金属主要集中在果皮中;不套袋苹果果皮中三氟氯氰菊酯的检出量为 0.03 mg/kg,是套单层纸袋苹果果皮检出量 0.01 mg/kg 的 3 倍,套双层果袋苹果果皮及所有苹果果肉中三氟氯氰菊酯未检出。综上所述,苹果套袋能降低苹果果实中的重金属含量及农药残留量,是苹果安全生产的有效措施。

致谢: 试验过程中得到陕西科技大学董文宾、吕嘉彬教授,胡献丽、卢青锋、夏博贤同学,陕西苹果示范基地—洛川、白水局业局的领导和同志们的大力支持,在此深表感谢!

[参 考 文 献]

[1] 岳永德. 农药残留分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2004.

- [2] Peryea F J. Heavy metal contamination in deciduous tree fruit orchards: implications for mineral nutrient management[J]. *Acta hort*, 2001, 564: 31– 39.
- [3] 冯明祥,王佩圣,王继青,等. 青岛地区果园土壤重金属和农药污染研究[J]. *中国果树*, 2000, 6(2): 9– 13.
- [4] 张林生,梁 俊,武春林,等. 陕西苹果园土壤重金属含量水平及其评价[J]. *果树学报*, 2004, 21(2) 103– 105.
- [5] 刘建海,李丙智,张林森,等. 套袋对红富士苹果果实品质和农药残留的影响[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2003, 10(31): 16– 21.
- [6] 王少敏,高华君,张晓兵. 套袋对红富士苹果色素及糖、酸含量的影响[J]. *园艺学报*, 2002, 29(3): 263– 265.
- [7] 范金城,梅长林. 数据分析[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [8] GB/T 5009. 20– 2003. 食品中有机磷农药残留量的测定.
- [9] GB/T 17332– 1998. 食品中有机氯、和拟除虫菊酯农药多种残留的测定.
- [10] 吴 平,印莉萍,张立平. 植物营养分子生理学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [11] 王少敏,高华君,刘嘉芬. 套袋短枝红富士果实内含物及果皮色素的变化[J]. *果树科学*, 2000, 17(1): 76– 77.
- [12] 徐映明,朱文达. 农药问答(第4版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

Influence of apple bagging on heavy metal and pesticide residue in apple fruit

Chen He¹, Li Xiang^{2*}, Li Lijun³

(1. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xianyang 712081, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Province Key Laboratory of Additive Agent of Light Industry, Xianyang 712081, China; 3. Shaanxi Province Microorganism Institute, Xi'an 710000, China)

Abstract: The paper discusses the experimental results conducted in Luochuan and Baishui orchards on content of certain heavy metals like Pb, Cd, Cr as well as pesticide residue on the bagged apples, double bagged apples and no-bagged apples, respectively. There are two results. The contents of certain heavy metals and pesticide residue on non-bagged apples are greater than those of bagged ones, while those of single layer bagged ones are greater than those of double bagged ones. Heavy metals are primarily concentrated on the apple peel. The content of cyfluthria in no-bagged apples is 0.03 mg/kg, 3 times that of single layer bagged ones while none found in the double bagged ones. It is concluded that apple bagging is an effective measure to ensure the apple sanitary safety.

Key words: apple bagging; heavy metals; pesticide residue; apple safety