

果汁中农药多菌灵国内外标准的对比分析

李庆鹏¹, 崔文慧¹, 郑淼², 项丽霞¹, 郭芹¹, 靳婧¹, 哈益明^{1*}

(1 中国农业科学院农产品加工研究所, 农业部农产品加工与质量控制重点开放实验室, 农产品贮藏保鲜与物流研究室, 北京 100193; 2 中国食品发酵工业研究院, 北京 100015)

摘要: 2012年1月美国发生巴西橙汁多菌灵超标事件后, 为便于指导我国农产品出口企业规避出口风险, 本文重点分析了国际食品法典委员会(CAC)、美国、欧盟、日本、巴西、韩国、加拿大及我国对多菌灵残留限量标准的要求, 并进行对比分析, 指出美国食品药品监督管理局(FDA)新举措可能对我国果蔬(果汁)行业产生的影响。建议重点开展苹果汁中多菌灵含量的风险评估工作, 以应对美国市场的潜在风险; 强化对进口橙汁的多菌灵含量的监测, 避免高残留农药产品冲击国内市场。

关键词: 果汁; 杀虫剂; 多菌灵; 标准; 分析

Comparative analysis on domestic and foreign standards of pesticide carbendazim in juice

LI Qing-Peng¹, CUI Wen-Hui¹, ZHENG Miao², XIANG Li-Xia¹, GUO Qin¹, JIN Jing¹, HA Yi-Ming^{1*}

(1. Research Office of Agro-products Storage and Logistics, Key Laboratory of Agro-products Processing and Quality Control, Ministry of Agriculture, Institute of Agro-products Processing Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China; 2. China National Research Institute of Food and Fermentation Industries, Beijing 100015, China)

ABSTRACT: This paper mainly analyzes the requirements of carbendazim residue limit standards of the Codex Alimentarius Commission (CAC), the United States, European Union, Japan, Brazil, South Korea, Canada and China for guiding enterprises to avoid export risks after the incident about Brazilian orange juice carbendazim excess in January 2012, America and points out FDA new measures' influences on our fruits (juice) industries. Standards on carbendazim residue limit amount at home and abroad were comparatively analyzed in this article, and the probable impact of FDA new measures on domestic fruit juice industry was pointed out. It is suggested that risk assessments of carbendazim content in apple juice should be carried out to deal with the potential risks of American market and the monitoring of carbendazim content in imported orange juice should be strengthened to avoid the impact of high residual products on the domestic market.

KEY WORDS: fruit juice; pesticide; carbendazim; standards; analysis

基金项目: 农业部农业财政项目(2130109)

Fund: Supported by ministry of Agriculture Finance Project (2130109)

*通讯作者: 哈益明, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为农产品贮藏保鲜与质量安全。E-mail: hayiming@sina.com

*Corresponding author: HA Yi-Ming, Professor, Doctoral Tutor, Research Office of Agro-products Storage and Logistics, No.2, Yuanmingyuan West Road, Haidian District, Beijing 100193, China. E-mail: hayiming@sina.com

1 前言

2012年1月,美国果汁源果粒橙查出杀菌剂多菌灵残留。1月18日,美国食品药品监督管理局(FDA)指出这些产品是美国国产橙汁和巴西进口橙汁的混合产品^[1]。针对此事件,美国各方快速做出反应。1月19日,美国环保署(EPA)发布评估报告称“摄入多菌灵含量较低的橙汁对人体健康不会产生危害”;美国FDA则采取致信美国果汁产品协会、开展针对橙汁中多菌灵的检测、对进口橙汁开展专项监测等措施,确保进口橙汁的安全。紧接着,美国FDA对市售橙汁产品进行检查,发现进口橙汁及其产品中多菌灵残留含量较高,最高达0.06 mg/kg,而美国国产橙汁大多数产品多菌灵超标,仅有35.7%合格(低于0.01 mg/kg的检出限)^[2-3]。

自从美国发生了巴西橙汁多菌灵超标事件后,据美国FDA自动扣留我国食品信息的统计:2012年4月至今,我国出口到美国的蘑菇罐头、冷冻荔枝、枸杞、黑莓干和五味子粉等果蔬及其制品多次被FDA扣留^[4]。由此,可以看出美国FDA不只关注果汁中的多菌灵残留问题,而且已经扩展到果蔬及其制品中。

2 多菌灵的使用情况及各国限量要求

2.1 多菌灵的使用情况

多菌灵属于苯丙咪唑类化合物,是内吸型杀菌剂,其耐高温、306℃时分解、不溶于水,微溶于丙酮、三氯甲烷和其他有机溶剂,可溶于无机盐和乙酸,对酸碱都不稳定^[5]。目前,多菌灵被广泛应用于防治水果、蔬菜等作物的生产过程和采后贮藏过程中由真菌引起的病害,可用于叶面喷雾、种子处理和土壤处理等。目前,允许使用多菌灵的农作物包括:一是水果类(用于防治柑橘、枣、苹果、梨等果树的轮纹病、黑斑病、褐斑病、炭疽病等病害);二是蔬菜类(用于防治瓜类白粉病,西红柿、芹菜早疫病,豆类炭疽病,莴苣、菜豆、油菜菌核病,大葱、韭菜、黄瓜灰霉病,十字花科蔬菜白斑病,豇豆煤霉病、黄瓜、西红柿、菜豆枯萎病,茄子黄萎病,及防治蔬菜苗期立枯病、猝倒病等);三是对花生控旺有一定作用。

2.2 世界各国对多菌灵的限量要求

2.2.1 国际食品法典委员会

国际食品法典规定,多菌灵可用于橙、甜橙、酸

橙(包括橙类杂交品种)及其栽培品种,残留量以苯菌灵、多菌灵和甲基硫菌灵总量计算,残留限量为1 mg/kg。另外,多菌灵还可用于杏、芦笋、香蕉、芒果、乳等多种作物和畜产品,残留限量从0.02 mg/kg到5 mg/kg不等^[6]。

2.2.2 美国

多菌灵在美国可用于油漆、胶黏剂、纺织品及观赏树木,但不允许用于食品;另一种杀菌剂-甲基硫菌灵与多菌灵同属一类,并且在使用后可转化为多菌灵。甲基硫菌灵可用于少部分水果、谷物和坚果,但不允许用于柑橘类水果,甲基硫菌灵在上述食品中的残留限量从0.1 mg/kg到20 mg/kg不等^[7]。

2011年7月,美国FDA修订了多菌灵含量标准低于0.01 mg/kg。2012年1月,美国FDA对所有进口的橙汁产品均进行多菌灵检测,如含量超过0.01 mg/kg的产品将被拒绝入境;对橙汁产品生产商,若有3批抽检产品未被检出多菌灵,则该生产商的橙汁产品将不再进行多菌灵检测^[8]。

2.2.3 巴西

巴西允许多菌灵和甲基硫菌灵(其残留物以多菌灵计)用于柑橘类水果,残留限量为5 mg/kg^[9]。

2.2.4 日本

日本肯定列表中将多菌灵、托布津、甲基托布津、苯菌灵作为整体进行管理,其残留按总量计算。多菌灵在各类柑橘产品中的残留限量如下:在橙、酸橙、温州橘果肉、夏橙中为3 mg/kg;在柠檬、葡萄柚中的残留限量为7 mg/kg,在其他柑橘类水果中的残留限量为3 mg/kg。此外,多菌灵还用于动物脂肪、鸡蛋、啤酒花、芦笋、大蒜、洋葱、梨、苹果、菠萝等190多种产品,残留量从0.07~7 mg/kg不等^[10]。

2.2.5 中国

我国在国家标准GB 27630-2012《食品中农药最大残留限量》^[11]规定了多菌灵可作为杀菌剂用于多种作物,最大残留限量在0.05~5 mg/kg,其中GB 26130-2010中规定了柑橘类中为5 mg/kg、西瓜0.5 mg/kg、韭菜2 mg/kg。其中柑橘残留量是5 mg/kg,是美国标准(0.01 mg/kg)的500倍。同时,GB 26130-2010中还规定了苯菌灵可用于柑橘,最大残留限量为5 mg/kg,残留物以苯菌灵和多菌灵的总和计算。

2.2.6 澳大利亚

澳大利亚规定多菌灵可用于鳄梨、香蕉、柑橘、粮谷、卡福酸橙叶、豆类动物饲料等多种作物以及家

禽肉、蛋、可食用内脏等 30 多种食品和饲料中, 限量从 0.1~10 mg/kg 不等。其中, 在柑橘类水果中的最高残留限量为 10 mg/kg^[12]。

2.2.7 韩国

韩国规定多菌灵可用于芝麻籽、柿子、中国柑桔、梨、苹果、石榴、家禽肉、蛋、奶等 59 种食品产品中, 残留限量从 0.01~20 mg/kg。其中对中国柑桔的残留限量要求为 5 mg/kg^[13]。

2.2.8 加拿大

加拿大对多菌灵和甲基硫菌灵含量总和进行规定, 两种杀真菌剂在南瓜、草莓、番茄等 22 种果蔬中的残留限量在 0.1~6 mg/kg, 其中在柑橘类水果中的残留限量为 10 mg/kg^[14]。

2.2.9 欧盟

欧盟把多菌灵和苯菌灵作为一个整体进行管理, 规定残留限量以苯菌灵和多菌灵折算为多菌灵的总量计算, 具体限量如下: 柚子[文旦、葡萄柚、甜西柚、橘柚(明尼奥拉桔柚除外)、丑橘和其它杂交品种]为 0.2 mg/kg; 橙类(香柠檬、苦橙、意大利橘子和其它杂交品种)为 0.2 mg/kg; 柠檬类(香橼、柠檬), 酸橙类, 中国柑柚(克莱门氏小柑橘、橘子、明尼奥拉桔柚和其它杂交品种)均为 0.7 mg/kg^[15]。

2.3 各国多菌灵限量标准的对比分析

从上述世界各国对柑橘类水果中多菌灵的限量要求分析发现, 欧盟、巴西、中国、韩国对柑橘类产品中多菌灵的限量要求较为一致, 都为 5 mg/kg; 澳大利亚和加拿大对柑橘类水果中多菌灵的残留限量要求高达 10 mg/kg; 日本以及国际食品法典委员会

的限量要求较为严格, 日本对橙、酸橙、夏橙中的限量都为 3 mg/kg, 国际食品法典对橙、甜橙、酸橙的苯菌灵、多菌灵和甲基硫菌灵的总量限量为 1 mg/kg; 而美国则直接禁止在食品中使用多菌灵, 超过 0.01 mg/kg 即为超标^[15-16]。

3 美国拒绝进口巴西橙汁对我国的影响

3.1 多菌灵超标可能会导致我国对美出口柑橘及其制品被拒

西南大学柑橘研究所张耀海^[17]等抽取了我国 6 省市柑橘产地的 198 个鲜果样品, 对 26 种农药残留进行检测(表 1)。数据表明, 我国柑橘中多菌灵残留量在 0.029~0.18 mg/kg, 完全超出了美国的进口限量要求。因此, 巴西橙汁被美国拒绝进口事件, 可能会因多菌灵超标阻碍我国柑橘类产品的对美出口。据统计, 2012 年 4 月份以来, 我国出口到美国的蘑菇罐头、冷冻荔枝、枸杞、黑莓干和五味子粉等农产品多次被 FDA 扣留。

3.2 多菌灵超标产品可能会转销欧盟、中国等市场

由于巴西、加拿大等国的超标橙汁被美国市场拒绝, 因此很有可能超标橙汁会转销欧盟、中国等限量要求较为宽松的国家 and 地区。中国是巴西橙汁的第四大进口国, 2011 年, 巴西向中国出口橙汁(66°糖度)达 5.3952 万吨, 占巴西橙汁整个出口总量的 4.6%。除此之外, 位列前三的巴西橙汁进口国(地区)分别是欧盟、美国和日本。

表 1 检出农药的种类、检出率、检出范围和超标率

Table 1 The kinds of pesticides, detection rate, detection range and over standard rate

检出农药	检出率/%	检出浓度范围/(mg·kg ⁻¹)	平均检出浓度/(mg·kg ⁻¹)	超标率/%	最大残留限量(MRL)/(mg·kg ⁻¹)
乙酰甲胺磷	0.50	0.52	0.52	0.50	0.5
联苯菊酯	0.50	0.071	0.071	0	0.5
多菌灵	1.01	0.029~0.18	0.1	0	0.5
杀扑磷	2.53	0.00075~0.0037	0.0015	0	2
氧化乐果	2.53	0.0032~0.56	0.25	0	无
噻菌灵	5.56	0.009~2.26	1.09	0	10
啶硫磷	7.58	0.00045~0.027	0.0078	0	0.5
滴滴涕	11.62	0.00014~0.00052	0.00025	0	0.05
三氯杀螨醇	13.64	0.001~0.053	0.022	0	1
六六六	47.47	0.0009~0.021	0.0037	0	0.05

3.3 多菌灵超标很可能波及到我国苹果汁的对美出口

目前我国出口较多的果汁品种为苹果汁、梨汁等,其中苹果汁约占美国进口总量 50%。据统计,2011 年 1~11 月,我国浓缩苹果汁出口美国 23.6 万吨,占出口总量的 43.7%。多菌灵广泛应用在我国苹果种植和采后贮藏,苹果及其加工制品中不可避免地含有多菌灵。鉴于美国禁用多菌灵,美国有可能以多菌灵超标为由,限制我国苹果汁对美出口^[18]。

4 对策与建议^[19]

4.1 降低柑橘产品中多菌灵等农药的残留量

2008 年,我国柑橘栽培面积和产量均占世界首位,并且柑橘已被列为优势农产品之一,国内消费和出口需求旺盛。应对美国多菌灵专项检查,最好的解决办法是强化柑橘水果加工前的清洗处理,包括超声波清洗、洗涤剂清洗、淘米水清洗、清水清洗等;从根本的解决则要通过实施良好农业生产规范(GAP),加强果园管理,较少或不使用多菌灵等农药。

4.2 开展苹果汁中多菌灵含量的风险评估工作

我国苹果、梨等水果的栽培面积和产量同样居世界首位。多菌灵在多种水果的种植和产后加工中广泛应用,且化学性质稳定,能通过作物叶片和种子渗入植物体内,耐雨水冲洗,残留期最长可达 3 年^[20]。由此可见,我国苹果汁、梨汁等加工品中多菌灵残留问题十分严重。为应对美国对出口农产品中多菌灵专项检查,应尽早开展出口农产品中多菌灵含量的监测(以苹果汁为重点),做好出口风险评估工作;同时,尽快开展多菌灵等农药的标准制修订工作,出台引导性政策,在种植和加工阶段逐步减少多菌灵等农药的使用。

4.3 加强对进口橙汁及其产品的多菌灵含量监测

中国市售各种品牌的橙汁,都不同程度地兑入了巴西橙汁,有的品牌 60%是从巴西进口的鲜橙汁。由于巴西橙汁被美国拒绝入境,其多菌灵超标产品必然会越来越多的转销到标准要求较为宽松的国家,而我国多菌灵残留限量要求过于宽松,有可能成为巴西橙汁倾销地之一。因此,需要政府相关部门采取措施,重视对进口橙汁产品中的多菌灵等农残含量的监测,确保相关产品低于我国限量要求,维护市场

稳定,保障人民身体健康。

参考文献

- [1] Carbendazim in Orange Juice Products, 2012. www.fda.gov/food/foodborneillnesscontaminants/pesticides/ucm288004.htm-36k-2012-01-18.
- [2] Risk Assessment for Safety of Orange Juice Containing Fungicide Carbendazim, 2012. http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/hemicals/carbendazim_ra.pdf.
- [3] 武丽辉. 美国驳回了巴西 BCEA 关于橙汁中检出多菌灵事件的请求[J]. 农业科学与管理, 2012, 33(4): 18. Wu LH. The United States rejected the Brazil BCEA about orange juice in the detection of carbendazim event request [J]. Pestic Sci Admin, 2012, 33(4): 18.
- [4] FDA. Carbendazim in Orange Juice Products [EB/OL]. <http://www.fda.gov/food/foodborneillnesscontaminants/pesticides/ucm288004.htm>, 2012-06-14/2013-11-21.
- [5] 徐宝才,岳永德,胡颖蕙,等. 多菌灵的光化学降解研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(5): 616-620. Xu BC, Yue YD, Hu YH, *et al.* Studies on photodegradation of carbendazim in solvents and aqueous solutions [J]. Acta Sci Circumstantiae, 2000, 20(5): 616-620.
- [6] 李静,聂继云,徐国锋,等. 中国、欧盟和国际食品法典委员会草莓农药最大残留限量标准比较[J]. 中国果业信息, 2007, 24(9): 4-7. Li J, Nie JY, Xu GF, *et al.* China and the European Union and the codex alimentarius commission strawberry most pesticide residue limits standards comparison [J]. Chin Fruit News, 2007, 24(9): 4-7.
- [7] Arora S, Mukherjee I, Kumar A, *et al.* Comparative assessment of pesticide residues in grain, soil, and water from IPM and non-IPM trails of basmati rice [J]. Environ Monit Assess, 2014, 186(1): 361-366.
- [8] 吴厚斌,郑鹭飞,吴剑飞,等. 美国禁止进口多菌灵残留超标的橙汁产品[J]. 农药科学与管理, 2012, 33(4): 40-42. Wu HB, Zheng LF, Wu FE, *et al.* The United States banned the import of orange juice products tainted carbendazim residue [J]. Pestic Sci Admin, 2012, 33(4): 40-42.
- [9] 谢让金. 巴西: 柑桔产业将禁用多菌灵杀菌剂[J]. 中国果业信息, 2012, 29(6): 45-46. Xie RJ. Brazil: citrus industry will disable carbendazim fungicide [J]. Chin Fruit News, 2012, 29(6): 45-46.
- [10] Lazartigues A, Thomas M, Cren-Olive C, *et al.* Pesticide pressure and fish farming in barrage-pong in Northeastern France. Part II: residues of pesticides in water, sediments, edible fish and their relationships [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2013,

- 20(1): 117–125.
- [11] GB 27630–2012 食品中农药最大残留限量[S].
GB 27630–2012 Food pesticide maximum residue limits [S].
- [12] JannakiDevi V, Nagarani N, YokeshBabu M, *et al.* A study of proteotoxicity and genotoxicity induced by the pesticide and fungicide on marine invertebrate (*Donax faba*) [J]. 2013, 90(3): 1158–1166.
- [13] Lee KG, Lee SK. Monitoring and risk assessment of pesticide residues in yuza fruits (*Citrus junos* Sisb. Ex Tanaka) and yuza tea samples produced in Korea [J]. *Food Chem*, 2012, 35(4): 2930–2933.
- [14] Ermler S, Scholze M, Kortenkamp A. Seven benzimidazole pesticide combined at sub-threshold levels induce micronuclein *in vitro* [J]. *Mutagenesis*, 2013, 28(4): 417–426.
- [15] Tortella GR, Mella-Herrera RA, Sousa DZ, *et al.* Carbandazim dissipation in the biomixture of on-farm biopurification systems and its effect on microbial communities [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(6): 1084–1093.
- [16] 《主要贸易国家和地区食品中农兽药残留限量标准》编委会. 主要贸易国家和地区食品中农兽药残留限量标准(上册). 北京: 中国标准出版社, 2004.
The major trading countries and regional food middle of veterinary drug residue limits standard "editorial board. Food pesticide maximum residue limits of middle main trading countries and regional food of veterinary drug residue limits standard 1. Beijing: Standards press of china, 2004.
- [17] 张耀海, 焦必宁, 赵其阳, 等. 我国主产地柑橘的农药残留现状研究[J]. *食品与发酵工业*, 2011, 37(4): 189–192.
Zhang YH, Jiang BJ, Zhao QY, *et al.* Current situation of pesticide residues in citrus from china [J]. *Food Fermentation Ind*, 2011, 37(4): 189–192.
- [18] Lesmes-Fabian C, Binder CR. Pesticide flow analysis to assess human exposure in greenhouse flower production in Colombia [J]. *Int Environ Res Public Health*, 2013, 10(4): 1168–1185.
- [19] 桑玉芬. 绿色贸易壁垒对我国农产品出口的影响及对策分析[D]. 南昌大学, 2006.
Sang YF. Analyses on the affect of green trade barrier on Chinese agricultural produce exportation and on relevant countermeasures [D]. Nanchang University, 2006.
- [20] 廖涛, 杨玉平, 熊光权. 苹果汁中多菌灵的高效液相色谱法分析[J]. *农产品加工(创新版)*, 2009, 4: 6–7, 76.
Liao T, Yang YP, Xiong GQ. Determination of carbendazim in apple juice by high performance liquid chromatography [J]. *Innovational Edit Farm Prod Proces*, 2009, 4: 6–7, 76.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



李庆鹏, 助理研究员, 主要研究方向为农产品贮藏保鲜及农产品加工国际标准跟踪。

E-mail: liqingpeng@caas.cn



哈益明, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为农产品贮藏保鲜与质量安全。

E-mail: hayiming@sina.com