

# 2013~2016年文山州新鲜蔬菜中含磷有机农药 残留量监测结果分析

钟 姣\*, 杜凤龄, 杨友聪, 董天明

(文山州疾病预防控制中心, 文山 663099)

**摘要: 目的** 了解文山州新鲜蔬菜中有机磷农药的残留情况, 为新鲜蔬菜中有机磷农药残留的安全性评估提供科学依据。**方法** 按照食品安全风险监测要求, 2013~2016年对新鲜蔬菜中有机磷农药残留开展监测。按照《国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册》中气相色谱-质谱法进行检测。**结果** 2013~2016年连续4年共监测新鲜蔬菜133件, 样品中有机磷农药检出率分别为22.58%、15.79%、5%、15.38%; 超标率分别为11.29%、5.26%、5%、7.69%。**结论** 每年蔬菜中有机磷农药均有检出和超标的情况, 说明文山州新鲜蔬菜中存在有机磷农药污染情况, 建议相关部门加大监管力度, 综合治理。

**关键词:** 新鲜蔬菜; 有机磷农药; 农药残留

## Analysis of monitoring data of organophosphorus pesticides residues in fresh vegetables in Wenshan in 2013~2016

ZHONG Jiao\*, DU Feng-Ling, YANG You-Cong, DONG Tian-Ming

(Center for Disease Control and Prevention of Wenshan Prefecture, Wenshan 663099, China)

**ABSTRACT: Objective** To understand overall status of organophosphorus pesticides residues in fresh vegetables and provide scientific basis for safety evaluation in Wenshan. **Methods** According to the requirements of food safety risk monitoring, data of organophosphorus pesticides residues in fresh vegetables were collected in Wenshan in 2013~2016 and the approach of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) which was listed in *National food contamination and harmful factors risk monitoring work manual* was used. **Results** A total of 133 fresh vegetables samples were tested in 4 consecutive years, and detection rates of organophosphorus pesticides in the samples were 22.58%, 15.79%, 5% and 15.38%, respectively. The rates of exceeding standard were 11.29%, 5.26%, 5% and 7.69%, respectively. **Conclusion** Organophosphorus pesticides are detected in vegetables every year and exceed the standard, and the pesticides pollution of organophosphorus exists in fresh vegetables in Wenshan. Relevant departments should strengthen supervision and comprehensive management.

**KEY WORDS:** fresh vegetables; organophosphorus pesticides; pesticides residue

## 1 引言

随着农业技术的发展和人们生活水平的提高, 新鲜

蔬菜在人们餐桌上占有越来越重的比例。但是由于蔬菜中病虫害情况的不断加剧, 农药被广泛用到了蔬菜的种植当中, 特别是有机磷类农药的应用更为广泛。近年来新鲜蔬

\*通讯作者: 钟姣, 主管技师, 主要从事食品理化检测。E-mail: 77413601@qq.com

\*Corresponding author: ZHONG Jiao, Technician, Center for Disease Control and Prevention of Wenshan Prefecture, Wenshan 663099, China. E-mail: 77413601@qq.com

菜中有机磷农药残留的调查表明<sup>[1-6]</sup>, 蔬菜中有机磷农药残留情况较为普遍, 超标情况时有发生。除了这些调查研究外, 媒体对蔬菜有机磷农药超标的情况也常有报道, 如海南产豇豆被检出禁用农药水胺硫磷; 青岛的“毒韭菜”事件也是由有机磷农药引起。因此, 广泛开展新鲜蔬菜中有机磷农药残留调查势在必行。

为进一步了解文山州新鲜蔬菜中有机磷农药残留情况, 本研究采用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对2013~2016年文山州市售新鲜蔬菜进行有机磷农药残留检测, 为农药的使用监管和新鲜蔬菜的安全性评估提供基础数据。

## 2 材料与方法

### 2.1 样品来源

在文山州所辖八县(市)进行采样, 采样地点为当地人口密度大、流通范围广的农贸市场和超市, 样品为各销售点所售的新鲜蔬菜。

### 2.2 样品的采集

由2名经培训合格的采样人员同时进行采样, 每份样品不少于500 g, 采集时间为每年的4月份和9月份。2013~2016年共采集样品133件, 采集品种为: 鳞茎类、芸薹属类、叶菜类、茄果类、瓜类、豆类、茎类、根茎和薯芋类。

### 2.3 仪器与试剂

安捷伦 7890A/5975C 气相-质谱联用仪(美国安捷伦公司); UPH-IV-20T 超纯水机(四川优普超纯科技有限公司); EV341 旋转蒸发仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司); 固相萃取柱: 石墨化碳黑氨基复合柱(500 mg/6 mL, 月旭科技)。

乙腈、二氯甲烷、丙酮(色谱纯, 美国 MREDA 公司); 氯化钠、无水硫酸钠(分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司)。

所有标准物质均为农业部环境保护科研监测所生产的浓度为 100 µg/mL 的有证标准物质。

### 2.4 检测及评价方法

按照《国家食品污染物和有害因素监测工作手册》中“植物性样品中农药多组分残留的 GC-MS 法测定标准操作程序”进行检测; 按照 GB 2763-2016《食品中农药最大残留限量》<sup>[7]</sup>进行评价。

### 2.5 农药检测项目

检测乐果、三唑磷、丙溴磷、久效磷、乙拌磷、乙硫磷、对硫磷、敌敌畏、杀扑磷、毒死蜱、氯唑磷、灭线磷、甲拌磷、甲胺磷、亚胺硫磷、伏杀硫磷、杀螟硫磷、氧化乐果、水胺硫磷、马拉硫磷、乙酰甲胺磷、甲基对硫磷、甲基毒死蜱共 23 种有机磷化合物。

## 3 结果与分析

### 3.1 蔬菜中有机磷农药残留量检测情况

4 年共检测新鲜蔬菜 133 件, 有机磷农药残留检出 23 件, 检出率为 17.29%; 超标 11 件, 超标率为 8.27%。2013 年蔬菜中有机磷农药残留的检出率和超标率都是最高的, 2014~2015 年下降明显, 但是 2016 年又有所回升。2013~2016 年蔬菜中有机磷农药的残留量见表 1。

### 3.2 蔬菜中各类有机磷农药的残留分布

在检测的 23 种有机磷农药中, 共检出 10 种有机磷化合物, 检出率由高到低分别为毒死蜱、氧化乐果、伏杀硫磷、三唑磷、久效磷、乙拌磷、亚胺硫磷、对硫磷、水胺硫磷、甲胺磷; 共有 3 种有机磷化合物超标, 超标率由高到低分别为氧化乐果、毒死蜱、甲胺磷。详见表 2。除三唑磷和毒死蜱外, 其余农药都是在 2013 年检出的, 对照 GB 2763-2016《食品中农药最大残留限量》, 水胺硫磷、亚胺硫磷、乙拌磷并无相应判定标准。久效磷、对硫磷虽未超标但是属于国家禁用农药。

表 1 2013~2016 年蔬菜中有机磷农药的残留量  
Table 1 Residues of organophosphorus pesticides in vegetables in 2013~2016

年份	样品量	范围(mg/kg)	样品检出数量	样品检出率(%)	样品超标数量	样品超标率(%)
2013	62	0.0083~1.4	14	22.58	7	11.29
2014	38	0.014~0.3	6	15.79	2	5.26
2015	20	2.8	1	5	1	5
2016	13	0.015~0.617	2	15.38	1	7.69
合计	133	0.0083~2.8	23	17.29	11	8.27

表 2 蔬菜中不同种类有机磷农药的残留量  
Table 2 Results of different kinds of organophosphorus residues in vegetables

农药名称	样品量	检出范围(mg/kg)	样品检出数量	样品检出率(%)	样品超标数量	样品超标率(%)
乐果	95	-	0	0	0	0
三唑磷	133	0.014~0.18	4	3.01	0	0
丙溴磷	62	-	0	0	0	0
久效磷	133	0.0083~0.022	3	2.26	0	0
乙拌磷	62	0.0086	1	1.61	0	0
乙硫磷	62	-	0	0	0	0
对硫磷	133	0.0083~0.0099	2	1.5	0	0
敌敌畏	133	-	0	0	0	0
杀扑磷	95	-	0	0	0	0
毒死蜱	133	0.048~2.8	7	5.26	4	3.01
氯唑磷	133	-	0	0	0	0
灭线磷	133	-	0	0	0	0
甲拌磷	133	-	0	0	0	0
甲胺磷	133	0.3	1	0.75	1	0.75
亚胺硫磷	62	0.048	1	1.61	0	0
伏杀硫磷	62	0.061~0.13	2	3.23	0	0
杀螟硫磷	62	-	0	0	0	0
氧化乐果	133	0.023~1.4	6	4.51	6	4.51
水胺硫磷	95	0.0095	1	1.05	0	0
马拉硫磷	62	-	0	0	0	0
乙酰甲胺磷	133	-	0	0	0	0
甲基对硫磷	133	-	0	0	0	0
甲基毒死蜱	62	-	0	0	0	0

### 3.3 不同蔬菜类别农药检出和超标情况

8 类蔬菜中只有瓜类未检出有机磷农药残留, 其余都有检出, 检出率较高的有 3 类, 分别为茎类、芸薹属类、叶菜类; 超标的有 4 类, 分别为芸薹属类、茎类、叶菜类和豆类。详见表 3。超标率最高的芸薹属类主要为卷心菜(2 件)、青花菜(2 件)、紫甘蓝(1 件)中氧化乐果超标。检出率最高的茎类检出的 4 件都为芹菜中的毒死蜱。不同蔬菜类别的农药残留量见表 3。

### 3.4 蔬菜中有机磷农药超标情况

连续 4 年蔬菜中有机磷化合物均有超标情况, 2013 年超标化合物主要为氧化乐果, 主要污染蔬菜类别为芸薹属类中的甘蓝类, 占当年污染物超标的 71.43%, 甲胺磷超标物为豆类, 仅有 1 件; 2014~2016 年的超标化合物为毒死蜱,

受污染的蔬菜类别叶菜类和茎类, 各占 50%。详见表 4。

## 4 讨论与展望

2013~2016 年文山州蔬菜中均存在有机磷农药超标情况, 2013 年检出率和超标率都较高, 超标率超过 10%, 且超标有机磷化合物为高毒的氧化乐果和甲胺磷。氧化乐果有很强的内吸杀虫作用, 可以被植株的茎、叶吸进人体内, 并可传送到未喷到药液部, 而使在上面危害的害虫中毒死亡。农业部公告第 194 号已经限制氧化乐果使用于甘蓝类, 但此次氧化乐果超标的 6 件蔬菜中有 5 件为芸薹属类蔬菜中的甘蓝类(青花菜、卷心菜、紫甘蓝)。甲胺磷作为国家禁用的一种有机磷农药在连续 4 年的监测中只在 2013 年检出 1 件, 说明农业部门对甲胺磷高毒危害性的宣传正在发挥着作用。2014~2016 年的超标污染物都为毒死蜱。被污

表 3 不同蔬菜类别的农药残留量  
Table 3 Results of pesticide residues in different categories of vegetables

蔬菜类别	样品数	检出数	检出率(%)	超标数	超标率(%)
鳞茎类	16	1	6.25	0	0
芸薹属类	15	5	33.33	5	33.33
叶菜类	27	8	29.63	3	11.11
茄果类	17	3	17.64	0	0
瓜类	10	0	0	0	0
豆类	15	1	6.67	1	6.67
茎类	12	4	33.33	2	16.67
根茎和薯芋	21	1	4.76	0	0
合计	133	23	17.29	11	8.27

表 4 蔬菜中有机磷农药超标情况  
Table 4 Organophosphorus pesticides residues in vegetables

年份	污染物名称	样品名称	采样地区	采集地点类型	检出值(mg/kg)	国内限量值(mg/kg)
2013	氧化乐果	青花菜	马关县	农贸市场	1.4	0.02
	氧化乐果	卷心菜	广南县	农贸市场	0.15	0.02
	氧化乐果	卷心菜	富宁县	农贸市场	0.023	0.02
	氧化乐果	紫甘蓝	广南县	农贸市场	0.76	0.02
	氧化乐果	青花菜	富宁县	农贸市场	0.98	0.02
	氧化乐果	白菜	丘北县	农贸市场	0.026	0.02
2014	甲胺磷	豆角	富宁县	农贸市场	0.30	0.05
	毒死蜱	大白菜	马关县	农贸市场	0.19	0.1
2015	毒死蜱	小白菜	富宁县	超市	0.23	0.1
	毒死蜱	芹菜	麻栗坡县	农贸市场	2.85	0.05
2016	毒死蜱	芹菜	西畴县	农贸市场	0.572	0.05

染的蔬菜为白菜和芹菜,这与廊坊市 2014 年市售蔬菜的调查分析相一致<sup>[8]</sup>。周建昌等<sup>[9]</sup>2011~2015 年对蔬菜中的毒死蜱农药残留进行的调查表明芹菜、青菜毒死蜱超标率均较高。毒死蜱作为一种中等毒性的理想杀虫剂近年来使用范围较广,但农药残留验证试验结果表明,使用毒死蜱不仅易造成蔬菜农残超标<sup>[10-14]</sup>,还会对环境、生物和人体健康产生影响<sup>[15]</sup>。所以,为更好地保障公众的生命健康,最大限度降低风险,农业部决定在蔬菜上逐步禁用这种农药。农业部发布第 2032 号公告,决定自 2014 年 12 月 31 日起,撤销毒死蜱在蔬菜上的登记,自 2016 年 12 月 31 日起,禁止毒死蜱在蔬菜上使用。

2013~2016 年文山州蔬菜中超标有机磷农药由限用、禁用的高毒农药向允许使用的中等毒性农药转变,说明有机磷农药在蔬菜中的使用已经得到有效控制,但仍然存在

超标情况。为使文山人民食用上无害蔬菜建议相关部门采取以下措施:(1)对国家禁用和限用的农药通过网络、多媒体等形式加大宣传力度;(2)加强对菜农的用药培训,提高菜农对滥用农药危害的认识;(3)加强农药的生产和售卖管理,从源头切断不该出现的农药,规范农药市场;(4)明确各部门职责分配,健全食品安全监测、监管体系。

#### 参考文献

- [1] 王建新,姜军桥,李晓静,等. 2010-2011 年青岛市市售蔬菜农药残留状况分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2015, 27(s): 47-50.  
Wang JX, Jiang JQ, Li XJ, et al. Analysis of pesticides residue in vegetables sold in Qingdao city 2010-2011 [J]. China Food Hyg, 2015, 27(s): 47-50.
- [2] 刘艳芳,方菁,朱敏,等. 云南某县蔬菜中有机磷类和氨基甲酸酯类农药残留调查[J]. 中国食品卫生杂志, 2015, 27(2): 164-167.

- Liu YF, Fang J, Zhu M, *et al.* Investigation of organophosphate and carbamate pesticides residue in vegetables from one county in Yunnan province [J]. *China Food Hyg*, 2015, 27(2): 164–167.
- [3] 张莹, 郝东方, 杨金丹, 等. 哈尔滨市售蔬菜水果中有机磷农药残留检测分析[J]. *中国公共卫生*, 2010, 26(4): 400–402.  
Zhang Y, Hao DF, Yang JD, *et al.* Analysis of organophosphorus pesticides residue in vegetables and fruits sold in Harbin [J]. *Chin Pub Health*, 2010, 26(4): 400–402.
- [4] 陈明, 梁金穗, 黄伟雄, 等. 广东省蔬菜水果中有机磷农药残留监测与评价[J]. *中国食品卫生杂志*, 2009, 21(2): 117–119.  
Chen M, Liang JS, Huang WX *et al.* Monitoring and evaluation of organophosphorus pesticides residue in vegetables and fruits in Guangdong province [J]. *China Food Hyg*, 2009, 21(2): 117–119.
- [5] 黄智文, 方双勇, 李荣发, 等. 2012 年曲靖市蔬菜中农药残留情况[J]. *职业与健康*, 2013, 29(6): 714–715.  
Huang ZW, Fang SY, Li RF, *et al.* Investigation on pesticide residues in vegetable in Qujing city during 2012 [J]. *Occup Health*, 2013, 29(6): 714–715.
- [6] 王占成, 马晓莉, 官玉琴, 等. 2008~2011 年荆门市市售果蔬食品中农药残留情况[J]. *职业与健康*, 2013, 29(18): 2337–2339.  
Wang ZC, Ma XL, Guan YQ, *et al.* Monitoring of pesticide residues in commercially available fruits and vegetable in Jingmen city from 2008~2011 [J]. *Occup Health*, 2013, 29(18): 2337–2339.
- [7] GB 2763-2016 食品中农药最大残留限量[S].  
GB 2763-2012 Maximum residue limits of pesticides in food [S].
- [8] 郝世宾, 刘丽, 魏青. 廊坊市市售蔬菜中农药残留的调查分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(10): 3849–3854.  
Hao SB, Liu L, Wei Q. Investigation and analysis of pesticides residue in vegetables sold in Langfang city [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(10): 3849–3854.
- [9] 周建昌, 马秋玲, 卢春霞, 等. 蔬菜中毒死蜱农药残留现状和禁用后监管的探讨[J]. *浙江农业科学*, 2016, 57(12): 2101–2012.  
Zhou JC, Ma QL, Lu CX, *et al.* Research on the current status of chlorpyrifos residue in fresh vegetables and the supervision after banned to use [J]. *J Zhejiang Agric Sci*, 2016, 57(12): 2101–2012.
- [10] 吴长兴, 王新全, 赵学平, 等. 芹菜中毒死蜱高残留几率的原因分析[J]. *农药学报*, 2012, 14(2): 203–207.  
Wu CX, Wang XQ, Zhao XP *et al.* Cause analysis of the high residue possibility of chlorpyrifos in celery [J]. *Chin J Pest Sci*, 2012, 14(2): 203–207.
- [11] 文献英, 张代友, 吴晓红, 等. 绵阳市市售蔬菜有机磷农药残留检测结果分析[J]. *现代预防医学*, 2013, 40(6): 159–160.  
Wen XY, Zhang DY, Wu XH, *et al.* Analysis of organophosphorus pesticides residue in vegetables sold in Mianyang city [J]. *Mod Prev Med*, 2013, 40(6): 159–160.
- [12] 罗娜, 甘宁, 李晨光. 2012~2013 年鞍山市售蔬菜农药残留情况分析[J]. *中国卫生检验杂志*, 2015, 25(3): 399–400.  
Luo N, Gan N, Li CG. Analysis of pesticide residues on vegetables from Anshan markets during 2012~2013 [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2015, 25(3): 399–400.
- [13] 陈瑜, 袁新跃, 张培洪, 等. 2012~2016 年杭州市富阳区蔬菜中农药残留监测及分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(12): 2083–2087.  
Cheng Y, Yuan XY, Zhang PH, *et al.* Monitoring and analysis of pesticide residues in vegetables in Fuyang district of Hangzhou city from 2012 to 2016 [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(12): 2083–2087.
- [14] 韩宇. 菏泽市市售蔬菜农药残留分析及应对策略[J]. *中国食物与营养*, 2016, 22(9): 17–19.  
Han Y. Analysis of vegetable residual pesticide in Heze city and its control countermeasure [J]. *Food Nutr China*, 2016, 22(9): 17–19.
- [15] 赵华, 李康, 吴声敢, 等. 毒死蜱对环境生物的毒性与安全性评价[J]. *浙江农业学报*, 2004, 16(5): 292–298.  
Zhao H, Li K, Wu SG, *et al.* Evaluation on toxicity and safety of chlorpyrifos to environmental organisms [J]. *Acta Agric Zhejiangensis*, 2004, 16(5): 292–298.

(责任编辑: 姜 珊)

### 作者简介



钟 姣, 主管技师, 主要从事食品理化检测。  
E-mail: 77413601@qq.com