

完全覆盖花椰菜甲拌磷和甲维盐农药残留研究

姚星伟¹,李 辉²,刘莉莉¹,吴 峰¹,肖 瑜¹,单晓政¹,文正华¹,
牛国保¹,江汉民¹,孙德岭^{1*}

(1.天津科润蔬菜研究所,天津 300384; 2.天津市农业质量标准与检测技术研究所,天津 300381)

摘要: 为了研究完全覆盖花椰菜品种与不覆盖花椰菜品种农药残留量的差异以及造成差异的原因,以完全覆盖花球的花椰菜雄性不育新品种津品 70 为研究对象,以不覆盖花球花椰菜品种雪宝和去除内叶的津品 70 为对照,通过喷洒高毒农药甲拌磷和高效生物农药甲维盐,调查不同类型花椰菜花球上的农药残留量。结果表明:与对照品种雪宝相比,同一检测时期(喷药第 3~5 天)全覆盖津品 70 甲拌磷和甲维盐的残留量分别降低 76.47%~87.65% 和 67.86%~80.82%;与去除内叶的津品 70 相比,全覆盖津品 70 甲拌磷和甲维盐的残留量分别降低 69.23%~81.82% 和 57.14%~79.84%。说明完全覆盖花椰菜品种的内叶可以很好地阻隔药剂污染,提高菜品的食用安全性。

关键词: 完全覆盖花椰菜; 津品 70; 甲拌磷; 甲维盐; 农药残留

中图分类号: S481+.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-3268(2015)04-0110-04

Study on Pesticide Residues of Phorate and Emamectin Benzoate
in the Ball Well Protected Cauliflower Variety

YAO Xingwei¹, LI Hui², LIU Lili¹, WU Feng¹, XIAO Yu¹, SHAN Xiaozheng¹,
WEN Zhenghua¹, NIU Guobao¹, JIANG Hanmin¹, SUN Deling^{1*}

(1. Tianjin Kernel Vegetable Research Institute, Tianjin 300384, China;

2. Institute of Quality Standard and Testing Technology of Tianjin, Tianjin 300381, China)

Abstract: In order to study the difference and cause in the amount of pesticide residues between ball well protected and unprotected cauliflower varieties, Jinpin 70, a new male sterile cauliflower variety with ball well protected, and Xuebao with ball unprotected were used as plant materials, to investigate the impact of different cauliflower varieties on the pesticide residue, by spraying of high-toxic pesticide phorate and efficient bio-pesticide emamectin benzoate at a regular dose. The investigation result showed that the pesticide residue ratios of phorate and emamectin benzoate in Jinpin 70 decreased by 76.47%—87.65% and 67.86%—80.82%, compared with Xuebao, and decreased by 69.23%—81.82% and 57.14%—79.84%, compared with Jinpin 70 with inner leaves removed, in the same detection time (the 3rd day to the 5th day after spraying). The result above demonstrates that the inner leaves of cauliflower variety with ball well protected can well block the pesticide pollution and improve the safety of vegetables.

Key words: ball well protected cauliflower; Jinpin 70; phorate; emamectin benzoate; pesticide residue

收稿日期:2014-12-09
基金项目:国家大宗蔬菜产业技术体系项目(CARS-25-A-13);天津市科技计划项目(12ZCDZNC03600);天津市重大科技专项工程项目(12ZCDZNC03500)
作者简介:姚星伟(1977-),女,辽宁沈阳人,助理研究员,硕士,主要从事花椰菜育种研究。E-mail:yaoxingwei99@126.com
* 通讯作者:孙德岭(1961-),男,河北玉田人,研究员,博士,主要从事花椰菜育种研究。E-mail:sundeling1961@163.com

改革开放以来,我国蔬菜生产持续稳定发展,2011年蔬菜种植面积达到1 967万 hm^2 ,产量达到6.79亿t,已经成为世界上最大的蔬菜生产国和消费国。但是随着我国蔬菜栽培面积和产量的不断扩大,农田复种指数也逐年提高,加之生态条件改变和大量引种、广泛种植国外蔬菜品种等原因,导致生产上各种病虫害频发,病虫抗药性也在不断增强。由于农药使用量大增,农药残留问题日益严重,我国生态和生产环境已经遭受了严重的破坏,人民食品安全和身体健康受到了严重的威胁。

科学家努力探索了减少农药使用、降低农药残留,同时又能稳定作物生产的方法。转基因技术已经在棉花^[1]、玉米、蔬菜等多种作物上成功应用,创造出了许多抗虫、抗病的新品种,为减少农药使用量、保护生态环境做出了重要贡献。Huang等^[2]提出了利用水稻宿主遗传多样性以及构建水稻、池塘生物共栖的生态环境等非化学手段防治病虫害的新思路。Molinari^[3]提出,可以利用植物自身抵抗力有效抵御寄生线虫的侵害,从而大大减少了农药施用量和残留量。徐霞等^[4]测试证明,套袋葡萄农药残留比不套袋葡萄降低45%~84.85%。刘芳芳等^[5]利用气相色谱法从28份黄瓜中筛选出农药残留量低的黄瓜种质资源,为选育低残留黄瓜新品种奠定了基础。陈振德等^[6]研究证明,不同品种结球白菜中农药残留量存在着明显的差异。

花椰菜营养丰富,风味鲜美,外形美观,具有防癌抗癌功效,深受消费者喜爱,是我国的主要蔬菜之一。花椰菜食用器官为花球,根据农业行业标准NY/T 2430-2013^[7],将内叶覆盖花球程度分为不覆盖、部分覆盖和完全覆盖3种。为了探索全覆盖花椰菜品种与不覆盖花椰菜品种农药残留量的差异以及导致差异的原因,通过喷洒高毒农药甲拌磷和高效生物农药甲维盐,调查不同品种花椰菜的农药残留量,同时研究了花椰菜内叶对农药残留量的影响,旨在研究不同品种花椰菜对农药残留量的影响,为市场提供更安全放心的蔬菜,这对于缓解我国当前的农药残留与环境污染问题、保障蔬菜与生态安全、促进蔬菜产业的可持续发展具有重要意义。

1 材料和方法

1.1 使用药剂

本试验选取了2种农药,一种是甲维盐(甲氨基阿维菌素苯甲酸盐,山东东泰农化有限公司生产,有效成分含量为5%,剂型:乳油),为目前花椰菜生产上使用最为广泛的高效低毒杀虫剂;另一种农药是甲拌磷(天津耕耘农药厂生产,有效成分含量为55%,剂型:乳油),为国家禁止使用的剧毒农

药^[8-10],仅限试验使用。

1.2 试验材料

试验选取全覆盖花椰菜胞质雄性不育新品种津品70(天津科润蔬菜研究所提供)和不覆盖对照品种雪宝(日本坂田种子公司提供)。

1.3 试验处理

当津品70花球直径达到10cm时,随机选取50株,分为2组,将配制好的甲拌磷和甲维盐试验药剂分别均匀喷洒在花球上,药剂的喷洒剂量(有效成分)分别为750 g/hm^2 和300 g/hm^2 。在药剂处理的第1天(即喷药后2h)、第3天、第5天、第7天、第10天,每种药剂处理分别采集5株花球组织,每个花球取1/4球,混合样品,进行农药残留检测。试验设3次重复,以雪宝和不覆盖津品70(喷药前将内叶全部去除,使花球完全裸露)为对照,检测全覆盖花椰菜品种是否会减少农药残留,以及内叶对花球上农药残留量的影响。

1.4 提取净化

花椰菜样品经再缩分后匀浆粉碎,称取10.00g于50mL离心管中,向其中加入20mL乙腈和10mL水,置于组织研磨仪中振荡提取2min,向其中加入适量氯化钠后再次振荡提取1min,取出后稍加静置,置于高速离心机中,以4000r/min离心5min,取上清液10mL,浓缩至近干,用4mL丙酮-正己烷溶液(V:V=50:50)溶解待净化。

PSA固相萃取柱先用6mL丙酮和6mL丙酮-正己烷溶液(V:V=20:80)预淋,将上述待净化液转移至PSA固相萃取柱中,用丙酮-正己烷溶液(V:V=20:80)分2次洗涤样品瓶,并转入固相萃取柱中,每次5mL,待其流干后再用45mL丙酮-正己烷溶液(V:V=50:50)洗脱小柱,收集合并全部流出液,将其在40℃下浓缩至干,用2mL乙腈溶解,过0.22 μm 滤膜待测。

1.5 仪器分析

1.5.1 甲拌磷含量的测定 FPD气相色谱条件:采用安捷伦6890N气相色谱仪,进样口250℃,不分流进样;色谱柱(DB-1701)规格为30m \times 0.25mm \times 0.25 μm ,柱流速1.3mL/min;炉温为120℃ $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220℃(3.5min);检测器(P-FPD)250℃,补充气为氢气75mL/min、空气100mL/min,进样体积2 μL ;载气为氮气。

1.5.2 甲维盐含量的测定 超高效液相色谱条件:采用Waters超高效液相色谱仪,色谱柱为Acquity UPLC BEH C₁₈(2.1mm \times 50mm,1.7 μm),进样量10 μL ,柱温30℃;流动相为乙腈-0.1%甲酸水溶液(V:V=70:30),流速0.2mL/min。质谱条件:电喷雾正离子ESI(+);毛细管电压3.0kV;离子源温

度 110 ℃;脱溶剂气温度 380 ℃;脱溶剂气流量 550 L/h;锥孔反吹气流量 50 L/h;检测方式为多反应监测扫描模式(MRM),质谱采集参数见表 1。

表 1 甲维盐的质谱检测条件

母离子 /(m/z)	子离子 /(m/z)	驻留时间 /s	锥孔电压 /V	碰撞电压 /V
886	125.8	0.08	80	62
	(定量离子)			(定量离子)
	158			50
	(定性离子)			(定性离子)

2 结果与分析

2.1 花椰菜中甲拌磷农药残留量的变化

喷洒药剂 2 h 后,不覆盖花椰菜品种雪宝甲拌磷农药原始沉积量为 0.173 mg/kg,不覆盖津品 70 的原始沉积量为 0.123 mg/kg,而全覆盖津品 70 原始沉积量为 0,不同处理差异达到极显著水平。喷洒药剂第 3 天,雪宝甲拌磷残留量降低为 0.081 mg/kg,不覆盖津品 70 残留量降低为 0.055 mg/kg,尽管全覆盖津品 70 残留量有所增加,但仍极显著低于雪宝和不覆盖津品 70,分别降低 87.65% 和 81.82%。药剂喷洒第 5 天,雪宝和不覆盖津品 70 甲拌磷残留量继续下降,分别为 0.017 mg/kg 和 0.013 mg/kg,全覆盖津品 70 的残留量降为 0.004 mg/kg,显著低于雪宝,但与不覆盖津品 70 差异不显著。药剂喷洒第 7 天,除雪宝中检测到微量甲拌磷(0.004 mg/kg)外,不覆盖和全覆盖津品 70 甲拌磷残留量均为 0,各处理没有显著差异。药剂喷洒第 10 天,所有处理均未检测到甲拌磷残留(表 2)。

表 2 花椰菜中甲拌磷农药残留量变化

取样时间	样品类型	甲拌磷含量 /(mg/kg)	全覆盖津品 70 农残降低比率/%
喷药后 2 h	雪宝	0.173aA	87.65
	全覆盖津品 70	0cC	
	不覆盖津品 70	0.123bB	
喷药第 3 天	雪宝	0.081aA	81.82
	全覆盖津品 70	0.010cC	
	不覆盖津品 70	0.055bB	
喷药第 5 天	雪宝	0.017aA	69.23
	全覆盖津品 70	0.004bA	
	不覆盖津品 70	0.013abA	
喷药第 7 天	雪宝	0.004aA	
	全覆盖津品 70	0aA	
	不覆盖津品 70	0aA	
喷药第 10 天	雪宝	0	
	全覆盖津品 70	0	
	不覆盖津品 70	0	

注:同一时间不同处理数据后不同小、大写字母分别表示差异达 0.05、0.01 显著水平,下同。

从图 1 可以看出,药剂处理后,甲拌磷残留量在整个检测过程中随着时间推进呈现逐渐降低的趋势,雪宝较不覆盖和全覆盖津品 70 残留量都高,直到第 10 天,甲拌磷残留量降为 0。整个检测过程中全覆盖津品 70 的甲拌磷残留量都极低,保持在 0.010 mg/kg 以下,说明叶片很好隔绝了药剂污染。

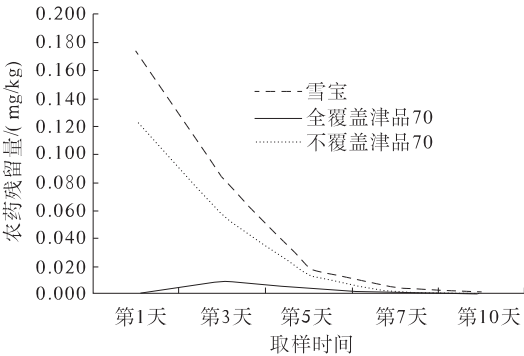


图 1 花椰菜中甲拌磷残留量变化趋势

2.2 花椰菜中甲维盐农药残留量的变化

喷洒药剂 2 h 后,不覆盖花椰菜品种雪宝的甲维盐原始沉积量为 0.154 mg/kg,不覆盖津品 70 原始沉积量为 0.111 mg/kg,较雪宝低 27.92%,而全覆盖津品 70 原始沉积量为 0,各处理差异达到极显著水平。喷洒药剂第 3 天,雪宝和津品 70 甲维盐残留量都明显增加,以雪宝残留量最高,达到 0.391 mg/kg,不覆盖津品 70 次之,为 0.372 mg/kg,全覆盖津品 70 残留量最低,为 0.075 mg/kg,较雪宝和不覆盖津品 70 分别降低 80.82% 和 79.84%,3 个处理间存在显著差异。药剂喷洒第 5 天,所有处理甲维盐残留量明显下降,残留量最低的仍然是全覆盖津品 70,为 0.009 mg/kg,较雪宝和不覆盖津品 70 分别降低 67.86% 和 57.14%。药剂喷洒第 7 天,甲维盐残留量继续下降,其中不覆盖和全覆盖津品 70 残留量都降为 0.001 mg/kg,各处理间差异不显著。药剂喷洒第 10 天,所有处理均未检测到甲维盐残留(表 3)。

从图 2 可以看出,雪宝和不覆盖津品 70 中甲维盐残留量的变化趋势几乎完全相同,都表现为原始沉积量偏低,但在药剂处理第 3 天显著升高,之后残留量明显下降。相比雪宝和不覆盖津品 70,全覆盖津品 70 在检测全程中甲维盐残留量都维持在较低水平,但变化趋势与雪宝和不覆盖津品 70 相同,呈现先期低、之后升高、随后降低的趋势。

表 3 花椰菜中甲维盐农药残留量变化

取样时间	样品类型	甲维盐含量 /(mg/kg)	全覆盖津品 70 农残降低比率/%
喷药后 2 h	雪宝	0.154aA	
	全覆盖津品 70	0cC	
	不覆盖津品 70	0.111bB	
喷药第 3 天	雪宝	0.391aA	80.82
	全覆盖津品 70	0.075cB	
	不覆盖津品 70	0.372bA	79.84
喷药第 5 天	雪宝	0.028aA	67.86
	全覆盖津品 70	0.009bA	
	不覆盖津品 70	0.021abA	57.14
喷药第 7 天	雪宝	0.002aA	
	全覆盖津品 70	0.001aA	
	不覆盖津品 70	0.001aA	
喷药第 10 天	雪宝	0	
	全覆盖津品 70	0	
	不覆盖津品 70	0	

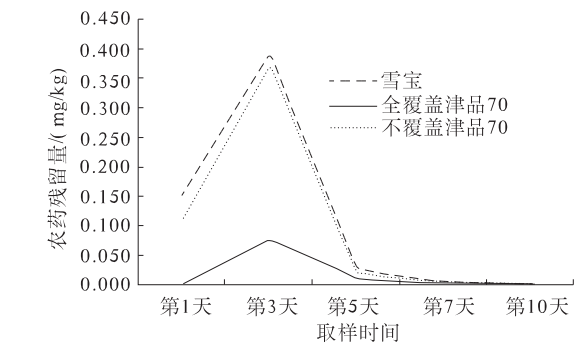


图 2 花椰菜中甲维盐残留量变化趋势

3 结论与讨论

津品 70 是国内具有自主知识产权的栽培面积最大的秋花椰菜品种,内叶极长,具有极好自覆性^[11]。本试验证明,津品 70 由于内叶完全覆盖花球,可以显著降低甲拌磷和甲维盐的农药残留量。与对照品种雪宝相比,同一检测时期(喷药第 3 ~ 5 天)全覆盖津品 70 甲拌磷和甲维盐的残留量分别降低 76.47% ~ 87.65% 和 67.86% ~ 80.82%,具有明显的食用安全优势。与不覆盖津品 70 相比,全覆盖津品 70 甲拌磷和甲维盐的残留量分别降低 69.23% ~ 81.82% 和 57.14% ~ 79.84%,说明津品 70 的内叶很好地阻隔了药剂污染,提高了菜品的食用安全性。检测中发现,雪宝和不覆盖津品 70 中甲拌磷和甲维盐的残留量变化趋同,不覆盖津品 70 没有明显降低农药残留的优势,说明去除内叶后不同花椰菜品种间的农药残留差别不大,再次证明完全覆盖花椰菜品种内叶在降低农药残留方面起了重要作用。

甲拌磷是高毒、高效、广谱的内吸性杀虫杀螨剂,有触杀、胃毒、熏蒸作用,对刺吸式口器和咀嚼式

口器害虫都具有很好的防治作用。国家标准^[12]中明确规定,蔬菜中甲拌磷的农药最大残留量为“不得检出”。本试验中全覆盖津品 70 在喷洒第 7 天没有检出甲拌磷,检测全程全覆盖津品 70 的甲拌磷含量明显低于对照品种雪宝和不覆盖津品 70。国家标准^[13]中还规定,番茄和黄瓜中甲维盐农药的最大残留限量为 0.02 mg/kg。本试验中全覆盖津品 70 在喷洒第 5 天甲维盐残留量为 0.009 mg/kg,明显低于国家标准,说明食用全覆盖津品 70 非常安全。

本试验表明,完全覆盖花椰菜品种通过叶片包裹可以有效降低农药残留量,显著提高菜品食用安全,开辟了降低农药残留蔬菜形态育种新思路。

参考文献:

[1] 陈晓雯,方菁,周洁.我国农药使用状况和农药对健康的影响研究[J].卫生软科学,2012,26(6):560-562.

[2] Huang S W, Wang L, Liu L M, et al. Nonchemical pest control in China rice: A review[J]. Agronomy for Sustainable Development, 2014, 34(2):275-291.

[3] Molinari S. Natural genetic and induced plant resistance, as a control strategy to plant-parasitic nematodes alternative to pesticides[J]. Plant Cell Reports, 2011, 30(3):311-323.

[4] 徐霞,唐季云.葡萄套袋对果实病虫的控制效果及降低农药残留的作用[J].安徽农学通报,2005,11(6):76-77.

[5] 刘芳芳,秦智伟,周秀艳.低农药残留量的黄瓜种质资源筛选[J].东北农业大学学报,2010,41(7):32-36.

[6] 陈振德,张清智,王文娇,等.叶类蔬菜低农药残留基因型筛选研究[J].农业环境科学学报,2010,29(2):239-245.

[7] 刘运霞,王晓武,姚星伟,等. NY/T 2430—2013 植物新品种特异性、一致性和稳定性测试指南 花椰菜[S].北京:中国农业出版社,2013.

[8] 尚庆伟,刘淑梅,黄国兵,等.连云港市蔬菜中多种农药残留检测与分析[J].现代农业科技,2008(3):64-65.

[9] 郑王义,王东升,屈会选.杀虫剂在麦田害虫综合治理中药效的价评[J].山西农业科学,1987,15(5):40-44.

[10] 刘嫦娥,胡波,吴敏,等.农产品农药残留的危害与预防[J].现代农业科技,2012(14):290.

[11] 刘莉莉,文正华,姚星伟,等.春保护地花椰菜不同品种性状的比较[J].天津农业科学,2010,16(1):72-74.

[12] 蒋定国. GB 2763—2014 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2014.

[13] 中华人民共和国卫生部,中华人民共和国农业部. GB 28260—2011 食品安全国家标准 食品中阿维菌素等 85 种农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2012.