

施用农药福美肿对苹果果园砷污染的研究

赵政阳¹, 张翠花¹, 梁俊^{1*}, 刘子龙², 高华¹

(¹西北农林科技大学园艺学院, 陕西杨凌 712100; ²石河子大学化学化工学院, 新疆石河子 832003)

摘要: 重金属元素砷是果品质量安全的重要控制对象之一。为了解苹果生产过程中砷元素的残留污染情况, 为其污染控制提供依据, 对连续使用福美肿农药 5 年的苹果园的果实、叶片、枝干、根系及土壤中的砷含量进行了调查。结果表明, 果树喷施或主干涂抹福美肿均不同程度提高了树体各部位和果园土壤中的砷元素含量, 其中叶片、主枝皮部、主干皮部和浅层主根 (0~40 cm) 中的砷含量较高, 果实中砷含量也有所增加。喷施处理显著提高了叶片和主枝中的砷含量, 使表层土壤 (0~20 cm) 砷含量也明显提高; 涂抹处理显著提高了主干和主枝皮部的砷含量, 果实中的砷含量也明显高于对照。涂抹处理的树体砷总累积量高于喷施处理, 且地上部分砷总累积量均高于地下部分; 各器官中, 浅层主根是砷残留累积的主要部位。使用福美肿对苹果园的砷污染表现出持效期长、范围广的特点。

关键词: 苹果; 果园; 农药; 农田污染; 残留农药; 福美肿; 砷污染; 施药方式

中图分类号: S 661.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0513-353X (2007) 05-1117-06

Studies on Arsenic Pollution in the Apple Orchards Applied Asomate

ZHAO Zheng-yang¹, ZHANG Cui-hua¹, LIANG Jun^{1*}, LIU Zi-long², and GAO Hua¹

(¹College of Horticulture, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; ²College of Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832003, China)

Abstract: Heavy metal arsenic is one of the main controlled factors affecting apple quality safety. The arsenic contents of fruit, leaf, branch, root and soil in the apple orchard where Asomate had been applied for 5 years were analyzed respectively in order to investigate the circumstance of arsenic pollution and to provide scientific basis for controlling the pollution in apple production. The results showed that the arsenic contents in soil and all organs of tree increased after Asomate was sprayed on the tree or spread on the bark. The arsenic contents in leaves, bough barks, trunk barks and superficial taproots (0-40 cm in soil layer) increased more compared with which increased in fruits. The arsenic contents and accumulation in soil and different organs varied according to the different Asomate application methods. The arsenic contents in leaves and branches increased prominently using the spray method, and arsenic in superficial soil (0-20 cm) also increased obviously. The arsenic contents in the trunk and bough bark increased prominently, and the arsenic contents in fruits were higher compared with that in the control when the spread method was used. Total accumulated arsenic content was higher using spread method than that spray method for apple tree, and total accumulated arsenic content above ground was higher than that under ground for whole apple tree. The superficial taproot was main arsenic accumulating organ for apple tree. Arsenic pollution manifests permanently and extensively when asomate was used continuously in apple orchard.

Key words: Apple; Orchard; Pesticides; Farmland pollution; Residual pesticides; Asomate; Arsenic pollution; Application form

收稿日期: 2007-03-22; 修回日期: 2007-06-19

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目 (2004BA516A10); 国家“十一五”科技支撑计划项目 (2006BAK02A24)

* 通讯作者 Author for correspondence (E-mail: strongca@163.com; jliang@nwsuaf.edu.cn)

果树生产中, 农药、化肥使用不合理是影响果品质量安全的主要因素 (杨洪强, 2003)。福美胂作为一种有机砷制剂, 在防治苹果树腐烂病等病害方面有明显效果, 在生产中广泛应用 (于毅和王少敏, 2003)。但由于其属高毒、高残留类农药, 对果品质量安全和果园生态环境污染的影响已逐步被认识, 现已在无公害食品苹果生产技术规程中限制使用 (中华人民共和国农业部, 2001)。

砷是我国果品安全质量标准中的重要控制对象, 如何防止和减轻重金属砷的污染, 已成为果品安全生产的重要问题。有关砷的残留污染研究在其它作物上已有报道 (Zhang & Yang, 1992; 冯光泉等, 2003, 2005; Meharg & Rahman, 2003; 蔡保松等, 2004), 但在果树上的研究报道较少 (何承顺等, 1996; 淳长品等, 2005)。

作者对使用过福美胂的苹果园中苹果果实及树体不同部位和土壤中的砷含量进行了分析研究, 以期控制重金属砷污染, 生产绿色、无公害果品提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

试验地选在陕西黄土高原苹果主产区的礼泉县史德镇唐家村 (果园中心位置位于东径 $108^{\circ}44'$, 北纬 $34^{\circ}41'$), 为矮化红富士 (富士/M26/新疆野苹果) 果园, 树龄 15 年生, 栽植密度 $3\text{ m} \times 4\text{ m}$, 树冠外围 3 m 左右, 土壤为壤土, 年均降水量 631.5 mm, 果园地势平坦, 可灌溉, 管理水平一般, 当地有长期使用福美胂农药的历史, 主要用于防治苹果腐烂病。

在试验区选取 3 块样地, 根据施药方式设置处理。处理 1, 全树喷施 40% 福美胂可湿性粉剂 (河北冀丰农药化工有限责任公司生产) 700 倍液, 连续 5 年, 每年 1 次, 最后一次喷药时间是 2005 年 8 月中旬。处理 2, 对距地面 1 m 范围内主干涂抹 40% 福美胂可湿性粉剂 100 倍液, 连续 5 年, 每年 1 次, 最后一次涂抹时间是 2005 年 3 月上旬。以未使用过福美胂的为对照。在每块样地果园中随机选取树形、枝量和生长势基本相近的苹果树 3 株, 单株处理, 重复 3 次。

1.2 样品采集

2005 年 9 月下旬, 分别采集果树不同部位和不同土层样品。

每株树分为主干、主枝、多年生枝、1~2 年生枝、果实、叶片、主根、侧根、细根等采样单元。在主干近地面至第 1 主枝处两端各取 5 cm 枝段, 作为主干样。选取一个代表性主枝, 在其基部和中部各取 5 cm 枝段, 作为主枝样; 取下的枝段, 用不锈钢刀将韧皮部和木质部分开, 作为两个样。

采集主枝上的多年生侧枝, 每枝在基部和中部各取 5 cm 枝段, 为多年生枝样; 取主枝上所有的 1~2 年生枝, 剪成小段混合, 为 1~2 年生枝样。

在选取的主枝上, 随机采摘 20 个果实, 作为果样。在每个果实附近, 摘取 2~3 片叶, 共采集 50 片左右, 作为叶样。

在树冠下 1 m 冠径、0~80 cm 土层深度范围, 分别采集 0~40 和 40~80 cm 土层中与主枝同方向的主根、侧根以及 0~80 cm 土层的细根, 在主根、侧根的两端和中部各取 5 cm 根段, 混合后作为测定样。

样品采集完毕后, 将整棵树全部挖出, 按采样单元分解, 称取各部分的总鲜质量。

土样的采集: 在所选果树的相应树冠下, 分别采 0~20、20~40 和 40~60 cm 3 个土层的土样, 每个样品均由 5 个点混合而成, 四分法取 1 kg。

1.3 样品预处理

样品的洗涤: 将采集的植物样品先用自来水清洗 3 遍, 再用蒸馏水淋洗 3 遍, 然后置于室内通风处阴干。

果样的处理: 将果实样品去掉果柄, 随机分成两份。一份将每个果实切成 4 块, 取对角线两块,

缩分样品, 用于全果分析; 另一份根据食用习惯去皮, 取果皮、果肉和果心 (去掉种子) 部分, 用对角线法缩分果肉部分, 果皮、果心取全部。将取好的样品切碎、混匀, 用食品加工机打成匀浆, 装入聚乙烯塑料瓶, 置于 0℃ 冰柜中贮存, 待分析。

叶、枝和根样品的处理: 将清洗过的叶片、枝条、根等样品在 100 ~ 105℃ 温度下杀酶 30 min, 然后在 70 ~ 80℃ 温度下烘至恒重。用不锈钢粉碎机粉碎, 装自封袋贮藏, 待分析。

土样的处理: 将土壤样品置室内通风处风干。拣去碎石和生物残留物, 玛瑙研钵研细, 使之完全通过 100 目孔径尼龙筛, 按对角线取 200 g 土样待测。

1.4 样品测定

经过预处理的样品送中国科学院南京土壤研究所, 用原子荧光仪法测定砷含量 (中华人民共和国卫生部, 1996)。

2 结果与分析

2.1 不同处理果园果树地上部砷含量水平比较

由表 1 可以看出, 与对照相比, 果园使用福美肿使结果苹果树地上部砷含量水平均有提高, 其中叶片、主枝皮部和主干皮部中的残留浓度相对较高。

表 1 福美肿不同处理的苹果树地上部分器官砷含量
Table 1 As content in above ground organs of apple trees after Asomate treatments (mg/kg)

处理 Treatment	果实 Fruit	叶片 Leaf	1~2 年生枝 Aged 1-2 years branch	多年生枝 Perennial branch	主枝木质部 Bough xylem	主枝皮部 Bough bark	主干木质部 Trunk xylem	主干皮部 Trunk bark
对照 Control	0.016 ± 0.003a	0.435 ± 0.204a	0.123 ± 0.042a	0.070 ± 0.039a	0.047 ± 0.010a	0.209 ± 0.079aA	0.041 ± 0.039a	0.249 ± 0.068aA
	0.022 ± 0.012a	1.072 ± 0.047b	0.292 ± 0.170a	0.071 ± 0.035a	0.145 ± 0.008b	0.756 ± 0.009bB	0.060 ± 0.006a	0.360 ± 0.084aA
喷施 Spaying	0.037 ± 0.004b	0.830 ± 0.126b	0.267 ± 0.059a	0.129 ± 0.021a	0.062 ± 0.004a	0.357 ± 0.091bA	0.121 ± 0.026b	0.852 ± 0.035bB

注: 按 SAS 6.12 统计, 小写字母为 5% 水平的差异显著性, 大写字母为 1% 水平的差异显著性。

Note: Small letters represent significant difference at 5% level, and capitals represent significant difference at 1% level according to SAS 6.12 software.

不同的施药方式, 对树体各部位砷残留水平影响不同。

喷施处理的各部位砷含量水平依次为: 叶片 > 主枝皮部 > 主干皮部 > 1~2 年生枝 > 主枝木质部 > 多年生枝 > 主干木质部 > 果实, 分别较对照增加了 1.5、2.6、0.4、1.4、2.1、0.0、0.5 和 0.4 倍, 其中对主枝砷含量影响最大, 处理与对照间的差异达显著或极显著水平。这一方面由于叶片表面最大, 喷施时是最重要的农药受体部位, 另一方面说明福美肿农药具有一定的传导作用, 可能通过韧皮部向主枝、主干、根部等部位转移。

涂抹处理的植株各部位砷含量水平依次为: 主干皮部 > 叶片 > 主枝皮部 > 1~2 年生枝 > 多年生枝 > 主干木质部 > 主枝木质部 > 果实, 分别较对照增加了 2.4、0.9、0.7、1.2、0.8、1.9、0.3 和 1.3 倍, 其中涂抹对主干砷含量影响最大, 这可能因为涂抹时主干是最直接的农药受体, 农药通过主干韧皮部再向其它部位传导转移。涂抹处理的果实砷含量明显高于对照。

2.2 不同处理果园苹果树根系及土壤中砷含量水平比较

由表 2 可以看出, 与地上部分相似, 使用福美肿同样增加了苹果根系中的砷含量。两种施药方式的苹果树主根、侧根和细根中的砷含量均高于对照, 但差异不显著, 全树喷施方式的主根、侧根中砷含量高于主干涂抹方式。

不同土层深度, 主根和侧根中砷含量水平存在差异, 浅层根 (0~40 cm) 高于深层根 (40~80 cm)。

表 2 福美肿不同处理的土壤和苹果树根系砷含量

Table 2 As contents in soil and apple roots after Asomate treatments

(mg/kg)

处理 Treatment	细根 Thin root	主根 Tap root		侧根 Lateral root		土壤 Soil		
		0~40 cm	40~80 cm	0~40 cm	40~80 cm	0~20 cm	20~40 cm	40~60 cm
对照 Control	0.099 ± 0.010a	0.156 ± 0.007a	0.082 ± 0.095a	0.121 ± 0.044a	0.065 ± 0.029a	16.220 ± 0.108bB	15.310 ± 0.362cC	15.840 ± 0.223bB
	0.160 ± 0.093a	0.498 ± 0.010a	0.368 ± 0.011a	0.227 ± 0.110a	0.167 ± 0.042a	18.697 ± 0.295aA	16.573 ± 0.291bB	18.697 ± 0.756aA
喷施 Spaying	0.159 ± 0.003a	0.272 ± 0.143a	0.136 ± 0.101a	0.260 ± 0.120a	0.082 ± 0.095a	16.157 ± 0.233bB	16.967 ± 0.235aA	17.590 ± 0.530aB

注: 按 SAS 6.12 统计, 小写字母为 5% 水平的差异显著性, 大写字母为 1% 水平的差异显著性。

Note: Small letters represent significant difference at 5% level, capitals represent significant difference at 1% levels according to SAS 6.12 software.

使用福美肿的果园, 土壤砷含量有增加的趋势。全树喷施处理, 0~20 cm 表层土壤中砷含量明显高于主干涂抹处理和对照, 可能是在施药过程中, 相当一部分农药溶液落于地表, 造成了表层土壤的砷富集。

两种施药方式均明显增加了 40~60 cm 土层的砷含量, 说明果园长期使用福美肿, 已造成了果园深层土壤的砷元素污染。

施药果园土壤中的砷含量范围为 16.157~18.697 mg/kg, 略高于文献报道的陕西省老果园土壤砷元素 16.10 mg/kg 的含量 (张林森等, 2004)。试验果园土壤砷含量最高值已接近国家绿色果品生产的土壤最大残留 20 mg/kg 的限量值 (中国绿色发展中心, 2000), 是今后土壤质量的严控指标之一。

2.3 福美肿在树体中的积累与分布

根据树体不同部位砷元素的残留浓度和生物量可计算出各部位砷的积累量, 结果见图 1。砷在树体中的总积累量, 涂抹处理 (16.98 mg) 高于喷施处理 (10.76 mg), 两处理均明显高于对照 (4.30 mg)。喷施处理和涂抹处理, 树体地上部分砷积累量分别占其总量的 55.67% 和 65.31%, 地下部分积累量分别占其总量的 44.23% 和 34.69%, 说明两种施药方式砷在地上部分的积累量均高于地下部分。

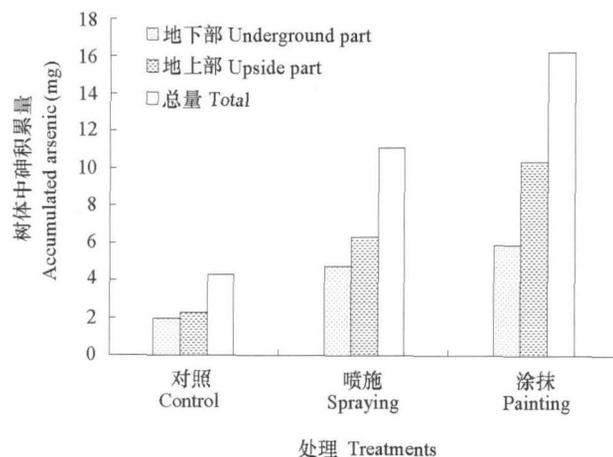


图 1 不同处理苹果树各部位的砷积累情况

Fig. 1 Accumulation of As in different organs of apple trees

砷在树体各部位的积累量占整个树体总量的百分数可反映砷在树体各部分的分布情况(图2)。不同施药方式,砷在树体各部位的分布不同。喷施处理,砷在浅层主根(0~40 cm)、叶片和1~2年生枝中的积累量分别占总量的34.50%、15.43%和15.05%,其它部位分布量相对较少;涂抹处理,砷在浅层主根、主干木质部、叶片和1~2年生枝的积累量分别占总量的24.45%、19.24%、13.19%和11.33%,其它部位分布量相对较少。说明果园使用福美肿后,福美肿在苹果体内可进行传导,浅层主根是砷残留累积的重要部位。

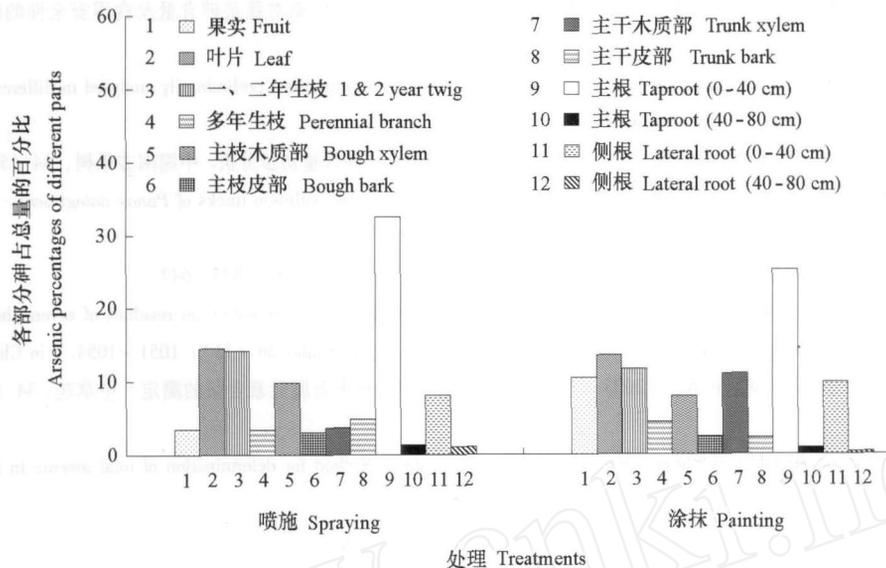


图2 不同处理苹果树各部位的砷分布情况

Fig. 2 Distribution of As in organs of apple trees

3 讨论

3.1 使用福美肿对土壤环境和苹果安全性的影响

福美肿作为传统杀菌剂,因其渗透力强、残效期长而防治效果明显(于毅和王少敏,2003)。但果园使用福美肿,苹果树体各部位和果园土壤中的砷含量水平均呈增加趋势,表明福美肿不仅造成果园土壤环境的砷污染,同时也造成了果树本身的直接污染。果树施用福美肿使果园表层土壤砷最大含量(18.7 mg/kg)接近我国绿色食品产地环境条件对土壤砷的最大允许值(20 mg/kg),使主根、主干和主枝韧皮部、叶片砷含量相对较高,但果实砷含量(<0.04 mg/kg)远低于我国绿色食品苹果质量标准(中国绿色食品发展中心,1995)对砷的限量(0.1 mg/kg)和WHO规定的砷食品卫生标准(0.25 mg/kg)(何承顺等,1996),对苹果安全性不造成影响,同时说明苹果果实对砷的富集能力不强,此结果与前人对柑橘的研究(淳长品等,2005)结果一致。

3.2 施药方式对苹果树砷积累与分布的影响

不同施药方式,因药剂施用部位和使用浓度不同,砷在树体不同部位的含量水平和积累量存在差异。喷施方式,由于使用浓度相对较低,喷药时整个树体全面受药、大部分药液直接洒落于土壤中,因而树体总积累量相对较低,叶片、主枝皮部和浅层主根中的残留浓度较高;涂抹方式,由于使用浓度相对较高,树体枝干局部受药,少量药液受雨水冲刷进入近树干土壤,因而树体总积累量相对较高,主干皮部、叶片、主枝皮部和浅层主根中的残留浓度较高。

根系既是果树吸收土壤营养和水分的主要器官,同时也是贮存养分的重要场所。两种施药方式,浅层主根以及主干、主枝韧皮部的砷含量水平和积累量均较高,说明浅层主根、树皮是果树砷残留累

积的主要部位。枝、叶、果实中的砷是由木质部输送的,砷含量较低,此结果与何成顺等(1996)的研究结果相似。

References

- Cai Bao-song, Chen Tong-bin, Liao Xiao-yong, Xie Hua, Xiao Xi-yuan, Lei Mei, Zhang Guo-ping. 2004. Arsenic concentrations in soils and vegetables and their risk assessments in highly contaminated area in Hu'nan Province. *Acta Ecologica Sinica*, 24 (4): 711-717. (in Chinese)
- 蔡保松, 陈同斌, 廖晓勇, 谢 华, 肖细元, 雷 梅, 张国平. 2004. 土壤砷污染对蔬菜砷含量及食用安全性的影响. *生态学报*, 24 (4): 711-717.
- Chun Chang-pin, Peng Liang-zhi, Cao Li, Jiang Cai-lun, Lei Ting. 2005. Arsenic concentrations preliminarily analyzed in different soils and citrus. *South China Fruits*, 34 (5): 13-14. (in Chinese)
- 淳长品, 彭良志, 曹 立, 江才伦, 雷 霆. 2005. 不同柑桔园土壤和果实砷含量初步分析. *中国南方果树*, 34 (5): 13-14.
- Feng Guang-quan, Liu Yun-zhi, Zhang Wen-bin, Wu Zhong-cui. 2005. Study on arsenic pollution tracks of *Panax notoginseng*. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, 28 (8): 645-647. (in Chinese)
- 冯光泉, 刘云芝, 张文斌, 武忠翠. 2005. 三七药材砷污染途径研究. *中药材*, 28 (8): 645-647.
- Feng Guang-quan, Zhang Wen-bin, Chen Zhong-jian, Wang Yong, Cui Xiu-ming. 2003. Determination on residues of several heavy metal elements in *Panax notoginseng* and its cultivating soil. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, 34 (11): 1051-1054. (in Chinese)
- 冯光泉, 张文斌, 陈中坚, 王 勇, 崔秀明. 2003. 三七及其栽培土壤中几种重金属元素含量的测定. *中草药*, 34 (11): 1051-1054.
- Ministry of Health of the People's Republic of China. 1996. GB/T 5009. 11-1996. Method for determination of total arsenic in food. (in Chinese)
- 中华人民共和国卫生部. 1996. GB/T 5009. 11-1996. 食品中总砷的测定方法.
- He Cheng-shun, Fan Hui, Zhou Qing. 1996. Study on residue of arsenic fungicide in apple trees. *Rural Eco-Environment*, 12 (1): 58-61. (in Chinese)
- 何承顺, 范 晖, 周 清. 1996. 福美砷在苹果树上的残留. *农村生态环境*, 12 (1): 58-61.
- Meharg A A, Rahman M D. 2003. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: implications for rice contribution to arsenic consumption. *Environmental Science & Technology*, 37: 229-234.
- China Green Food Development Center. NY/T 268-1995. 1995. Green food. Apple. (in Chinese)
- 中国绿色食品发展中心. 1995. NY/T 268-1995. 绿色食品. 苹果.
- China Green Food Development Center. NY/T 391-2000. 2000. Green food. Environment qualital technical terms for green food production area. (in Chinese)
- 中国绿色食品发展中心. 2000. NY/T 391-2000. 绿色食品. 产地环境质量标准.
- Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. NY/T 5012-2001. 2001. Non-environmental pollution foods. Technical specification during apples production. (in Chinese)
- NY/T5012-2001. 2001. 中华人民共和国农业部. 无公害食品. 苹果生产技术规程.
- Yang Hong-qiang. 2003. The full design of producing non-environmental pollution fruits. Beijing: Chinese Agricultural Press; 81-85. (in Chinese)
- 杨洪强. 2003. 绿色无公害果品生产全编. 北京: 中国农业出版社; 81-85.
- Yu Yi, Wang Shao-min. 2003. Three hundred new pesticides in orchards. Beijing: Chinese Agricultural Press; 128-129. (in Chinese)
- 于 毅, 王少敏. 2003. 果园新农药 300 种. 北京: 中国农业出版社; 128-129.
- Zhang Lin-sen, Liang Jun, Wu Chun-lin, Duan Min, Wang Xi-ling, Zhao Zheng-yang, Zhao Suo-lao. 2004. Evaluation and concentration of soil heavy metals in apple orchards of Shaanxi Province. *Journal of Fruit Science*, 21 (2): 103-105. (in Chinese)
- 张林森, 梁 俊, 武春林, 段 敏, 王西玲, 赵政阳, 赵锁劳. 2004. 陕西苹果园土壤重金属含量水平及其评价. *果树学报*, 21 (2): 103-105.
- Zhang S Q, Yang J R. 1992. Absorption and dynamical of Cd, Pb and As in crops. *Agro-Environmental Protection*, 11: 171-175.