

蔬菜中有机磷农药残留分析研究^{*}

赵锁劳, 杨江龙, 刘拉平

(西北农林科技大学 测试中心, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 探讨了一种测定蔬菜中多种残留有机磷农药的方法, 即将蔬菜粉碎后加提取剂、脱水剂和脱色剂, 充分振荡后, 将残渣和提取液全部抽气过滤, 浓缩至一定体积, 用气相色谱仪测定其中甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、乐果、马拉硫磷和对硫磷等8种有机磷农药残留量。结果表明, 使用该方法进行测定时, 各农药组分保留时间较短, 分离效果良好, 具有较高的回收率、精密度及抗干扰性能。回收试验结果表明, 8种农药的平均回收率分别为99.0%, 96.0%, 103.4%, 101.3%, 95.9%, 99.4%, 92.4%和91.0%, 仪器反应信号变异系数分别为6.9%, 6.1%, 9.2%, 9.6%, 9.2%, 7.0%, 6.8%和7.5%。

[关键词] 蔬菜; 有机磷农药; 农药残留测定

[中图分类号] S481.8

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2004)07-0081-04

蔬菜与人们的身体健康息息相关, 在我国, 蔬菜中的农药残留问题已越来越受到人们的关注, 国家也加强了对蔬菜中农药残留的监管力度。2000年5月, 农业部农药检定所组织北京、上海、重庆、山东和浙江5省市的农药检定所, 对50个品种1293个蔬菜样品的农药残留进行了抽样检测, 农药残留量超标率达30%^[1]。在有机氯杀虫剂已经停用的情况下, 有机磷农药又成为蔬菜中主要的农药污染源, 其污染问题日益突出^[2,3]。快速测定蔬菜中有机磷农药的残留量, 已成为有关分析检测部门研究的重要课题之一。目前, 国内已有的关于有机磷农药残留测定方法的报道^[4,5], 均存在如操作手续较多、对仪器设备的要求较高等不足。为此, 本试验对蔬菜中有机磷农药残留的测定方法进行了一些探索, 并将其用于多种蔬菜中甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、乐果、马拉硫磷和对硫磷等8种有机磷农药残留的同时测定。结果显示, 该方法操作简便, 回收率和精密度较高。

1 材料与方法

1.1 材 料

测试材料包括白菜、菜花、甘蓝、黄瓜、豇豆、青椒、西红柿、油麦菜等常见蔬菜。

1.2 试 剂

二氯甲烷 经过重蒸馏, 收集39~41℃的馏

分, 置于棕色瓶中, 避光保存。

无水硫酸钠 在700℃灼烧4h, 密封于瓶中备用。

活性炭 3mol/L 盐酸浸泡过夜, 抽滤后用蒸馏水洗至无氯离子, 120℃烘干。

农药标准溶液 用丙酮配制成1000mg/L, 贮存于冰箱中。

农药混合标准使用液 使用前, 用丙酮将各农药标准溶液配成农药混合标准使用液, 浓度为1mg/L。

1.3 设备与仪器

1.3.1 设 备 天平(Meter Pc-440型, 0.001g, Tecator 6002型, 0.0001g, 瑞士Mettler公司), 多功能食品粉碎机(HR 1704/BC型, 珠海飞利浦家庭电器有限公司), 真空泵(SHB-B95型, 郑州长城科工贸有限公司), 旋转蒸发仪(RE-52A型, 上海亚荣生化仪器厂)。

1.3.2 仪器及色谱条件 Shimadzu GC-7AG型气相色谱仪(带火焰光度检测器及C-R1B积分仪), 农残I号毛细管色谱柱(30m×0.53mm, 兰州物理化学研究所), 测定时仪器衰减级为2², 灵敏度为10¹。采用程序升温, 初始温度为150℃, 保持2min, 然后以8℃/min升温至230℃, 保持2min。气化温度和检测温度均为250℃。载气为高纯N₂(5mL/min), 补充N₂气速率为70mL/min, 火焰检测

^{*} [收稿日期] 2003-11-20

[作者简介] 赵锁劳(1963-), 男, 陕西岐山人, 副研究员, 主要从事食品质量检验研究。

所用气体为空气(90 mL /m in)和 H₂(60 mL /m in),进样量为 1 μL。

1.4 样品处理

将蔬菜擦去泥土,取可食部分切碎,用多功能食品粉碎机打浆,称取 10.00 g 打浆混匀样品,放入 250 mL 具塞三角瓶中,加入二氯甲烷 70 mL,摇动,使样品充分散开,再根据蔬菜含水量加入 40~80 g 无水硫酸钠进行脱水(摇动后若存在硫酸钠固体,说明无水硫酸钠用量已足够),然后根据蔬菜色素含量加入 0.8~1.2 g 活性炭脱色,盖上塞子后在振荡器上振荡 0.5 h,再用真空泵减压抽滤,用 100 mL 二氯甲烷冲洗残渣,一并抽滤,将滤液全部移入具有标准磨口的 250 mL 三角瓶中,在旋转蒸发仪上蒸至

近干,取下后用二氯甲烷少量多次洗涤三角瓶内壁,将内容物转移入 5 mL 具塞刻度试管,定容至 4 mL,供气相色谱仪测定。

2 结果与分析

2.1 标样测定结果

按 1.3.2 所述方法测得各农药标准的气相色谱图(图 1),图 1 中各组分浓度均为 1 mg/L,按出峰顺序依次为甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、乐果、马拉硫磷和对硫磷,相对保留时间分别为 3.32, 3.48, 5.73, 8.03, 8.92, 9.34, 12.82 和 13.22 min。

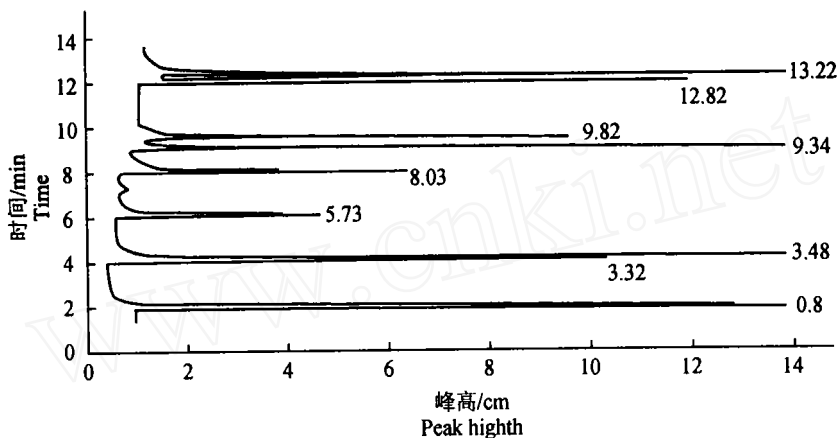


图 1 1 mg/L 农药标准溶液色谱图

Fig 1 Chromatograms of 1 mg/L pesticides

2.2 回收率测定结果

选用西红柿、黄瓜、豇豆、青椒、菜花、甘蓝、白菜和油麦菜等 8 种蔬菜,打浆称量后给每种蔬菜中添

加农药混合标准溶液,使最终上机测定溶液中含有每种标准农药 0.5 mg/L,按照样品操作步骤进行 8 种农药的回收率测定,结果列于表 1。

表 1 8 种有机磷农药的回收率测定结果

Table 1 Results of the recovery of 8 pesticides

农药名称 Pesticide	测定次数 No. of detection	回收率/% Recovery rate	平均回收率/% Average recovery rate	回收率标准差/% Standard deviation	变异系数/% CV
甲胺磷 Methamidophos	8	87.4~109.6	99.0	9.1	9.2
敌敌畏 Dichlorvos	8	92.1~105.8	96.0	7.2	7.5
乙酰甲胺磷 Acephate	8	90.2~118.7	103.4	9.5	9.2
氧化乐果 Omethoate	8	83.8~114.9	101.3	9.9	9.8
甲拌磷 Phorate	8	67.6~111.6	95.9	13.5	14.0
乐果 Dimethoate	8	86.7~111.4	99.4	8.2	8.3
马拉硫磷 Malathion	8	73.8~102.8	92.4	6.5	7.0
对硫磷 Parathion	8	79.0~98.7	91.0	6.5	7.3

按照回收率 85%~112% 为符合要求,90%~110% 为最佳的判定依据^[5],经统计,本试验 64 个回收率结果中 93.8% 的农药残留回收率符合要求。符合要求者中 68.3% 为最佳。甲胺磷、敌敌畏、马拉硫

磷和对硫磷的回收率符合以上要求,乙酰甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷和乐果均有 87.5% 的回收率符合要求,后 4 种农药在仪器上的反应信号强度弱于前 4 种,是造成回收率差异的主要原因。另外,绝大多数

农药的回收率变异系数均小于 10%。

2 3 精密度试验

在连续上机测定蔬菜样品农药残留的过程中, 每隔 1 5 h, 连续 8 次向仪器内注入 1 μ L 农药混合标准使用溶液, 用积分仪记录积分面积。由表 2 可知, 8 种农药的平均单位浓度积分面积大小顺序为: 敌敌畏> 对硫磷> 马拉硫磷> 甲拌磷> 乐果> 甲胺磷> 乙酰甲胺磷> 氧化乐果, 其中, 乙酰甲胺磷和氧

化乐果的单位浓度积分面积较小, 其他 6 种农药均较大。积分面积的变异系数大小顺序为: 氧化乐果> 乙酰甲胺磷> 甲拌磷> 对硫磷> 乐果> 甲胺磷> 马拉硫磷> 敌敌畏, 氧化乐果的积分面积变异最大, 而敌敌畏的积分面积变异最小。8 种农药积分面积的变异系数均小于 10%, 符合国家标准要求, 因此该方法具有较好的精密度。

表 2 精密度试验结果

Table 2 Results of the accuracy tests						
农药名称 Pesticides	质量浓度/ (mg · L ⁻¹) Concentration	测定次数 No. of samples	积分面积 (相对值) Area range	积分面积平均值 (相对值) Average of area	标准差 (相对值) Standard deviation	变异系数/% CV
甲胺磷 Methamidophos	1	8	4 090~ 5 038	4 594	317	6.91
敌敌畏 Dichlorvos	1	8	5 968~ 7 051	6 750	411	6.09
乙酰甲胺磷 Acephate	1	8	2 752~ 3 356	3 208	296	9.23
氧化乐果 Omethoate	2	8	4 511~ 6 009	5 199	501	9.63
甲拌磷 Phorate	1	8	4 829~ 6 429	5 510	506	9.18
乐果 Dimethoate	1	8	4 524~ 5 823	5 258	369	7.01
马拉硫磷 Malathion	1	8	4 969~ 6 206	5 562	379	6.82
对硫磷 Parathion	1	8	5 690~ 7 120	6 374	956	7.50

2 4 杂峰干扰

本试验条件下所测定 8 种农药组分在色谱图上的出峰顺序为: 甲胺磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、乐果、马拉硫磷和对硫磷。甲胺磷的保留时间为 3.32 min, 对硫磷的保留时间为 13.22 min。绝大多数蔬菜样品的上机测定结果中, 初始杂质峰在前 1.5 min 内均已结束, 仪器信号强度恢复到基线水平, 因此, 初始杂质峰不会对测定结果造成干扰。只有韭菜样品的初始杂质峰掩盖了第一个待测组分即甲胺磷的色谱峰, 但在上机前预先经过 5~10 倍稀释后, 韭菜样品会被很好地测定。另外, 在常见蔬菜中, 菜花、甘蓝、白菜和油麦菜在整个测定时间内有一些杂质峰, 但并未出现与所测农药组分峰重叠的现象。

3 讨 论

本试验对国标方法^[6]进行了改进, 在提取农药前处理样品时, 先加二氯甲烷, 后加无水硫酸钠, 有效地防止了国标方法常出现的样品结块问题。选用抽滤技术, 使提取溶液全部回收, 避免了过滤时二氯甲烷大量挥发的影响, 如果直接过滤, 滤液总体积往往会比原体积大量减少, 甚至不够原体积的一半, 重复且不均匀。本方法保证了良好的重现性和回收率, 各种农药组分的平均回收率均符合要求。

将本试验方法与国标方法进行比较, 当样品添加标准使农药组分浓度为 1.0 mg/L 时, 测定的回收结果如表 3 所示。

表 3 试验方法与国标方法测定结果比较

农药名称 Pesticides	本试验方法 Studying method					国标方法 Classic method				
	重复一/ (mg · kg ⁻¹) Repeat 1	重复二/ (mg · kg ⁻¹) Repeat 2	重复三/ (mg · kg ⁻¹) Repeat 3	平均/ (mg · kg ⁻¹) Average	变异 系数/% CV	重复一/ (mg · kg ⁻¹) Repeat 1	重复二/ (mg · kg ⁻¹) Repeat 2	重复三/ (mg · kg ⁻¹) Repeat 3	平均/ (mg · kg ⁻¹) Average	变异 系数/% CV
甲胺磷 Methamidophos	1.11	0.94	1.07	1.04	8.5	1.03	1.18	1.15	1.12	7.1
敌敌畏 Dichlorvos	0.80	0.84	0.92	0.85	7.2	1.07	0.96	0.82	0.95	13.2
乙酰甲胺磷 Acephate	0.82	0.75	0.82	0.79	5.1	0.79	0.98	1.05	0.94	14.3
氧化乐果 Omethoate	0.98	0.81	0.92	0.90	9.5	0.96	1.10	1.18	1.08	10.3
甲拌磷 Phorate	1.01	0.84	0.88	0.91	9.8	1.09	0.86	1.17	1.04	15.4
乐果 Dimethoate	0.94	0.75	0.93	0.87	12.2	1.02	1.05	1.23	1.10	10.3
马拉硫磷 Malathion	0.86	0.93	0.89	0.89	3.9	1.08	1.15	1.22	1.15	6.1
对硫磷 Parathion	0.92	0.98	1.04	0.98	6.1	1.08	1.29	1.02	1.13	12.5

由表 3 结果可知, 本试验方法测定结果理想, 各重复间变异系数优于国标方法。使用国标方法的回

收率普遍大于 100%, 这主要是因为振荡、过滤等操作过程中溶剂的挥发所致, 容器的密封性、操作速度

的差异等也会影响国标方法的重复性。而本文采用 全部浓缩, 因此, 溶剂的挥发对结果影响不大。
的测定方法将提取液及残渣用稍过量的溶剂冲洗后

[参考文献]

- [1] 张荣全, 李 彦 我国蔬菜中农药残留污染的现状、原因及对策[J]. 蔬菜, 2001, (6): 4- 5
- [2] 葛晓光, 张智敏 绿色蔬菜生产[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997. 54
- [3] 汪雅谷, 张四荣 无污染蔬菜生产的理论与实践[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001
- [4] 潘灿平, 王丽敏, 孔祥雨, 等 凝胶色谱净化-毛细管气相色谱测定黄瓜、番茄和青椒中 15 种有机磷农药[J]. 色谱, 2002, 20(6): 565- 568
- [5] 中华人民共和国进出口商品检验局 食品分析大全[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997. 101
- [6] 食品中有机磷农药残留量的测定方法, GB/T 5009. 20- 1996

Detem ination and study of organophosphorus pesticides in vegetables

ZHAO Suo-lao, YANG J iàng-long, L IU La-p íng,

(Testing Center, N orthw est S ci+Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: A method of detemining organophosphorus pesticide residues in vegetables was studied. The pesticides were extracted by the solvent from the vegetables. The solution and remnants were washed and filtered under low pressure. The pesticides of methamidophos, dichlorvos, acephate, omethoate, phorate, dimethoate, alathion, parathion in the filtered solution were tested by GC after being concentrated to a certain volume. The testing results indicated that the pesticides were separated effectively, the recovery and accuracy of the method were good and there were no strong interference factors. The recoveries of methamidophos, dichlorvos, acephate, omethoate, phorate, dimethoate, alathion, parathion was 99.0%, 96.0%, 103.4%, 101.3%, 95.9%, 99.4%, 92.4%, 91.0% respectively. The coefficients of variation of integral areas was 6.91%, 6.09%, 9.23%, 9.63%, 9.18%, 7.01%, 6.82%, 7.50% respectively. It was a quick and efficient method to detemining organophosphorus pesticide residues in vegetables.

Key words: vegetables; organophosphorus pesticide; pesticide residue detemination

(上接第 80 页)

Effect of exogenous betaine on the grow th and m em brane lip id peroxidation in *Lycium barbarum* under salt stress

HUI Hong-x ià¹, XU X íng¹, L I Q iàn-rong²

(1 N íngx ià A gricultural B ior+Technology Key Laboratory, Yinchuan, N íngx ià 750002, China;

2 N íngx ià A gricultural College, Yongning, N íngx ià 750105, China)

Abstract: Using water (CK) and solution of NaCl (6 g/kg) to treat *Lycium barbarum* seedling as control, we add betaine to solution of NaCl (6 g/kg) to treat *Lycium barbarum* seedling for spans of 4, 8, 12 and 16 days, and detemine the physiological changes in leaves of *Lycium barbarum* seedling. Effect of exogenous betaine on the grow th and m em brane lip id peroxidation in *Lycium barbarum* under salt stress was studied. The results indicated that exogenous betaine could increase the relative water content and height of plants, improve the grow th, decrease the content of MDA, increase the activities of SOD, POD and CAT and the content of β -carotens of *Lycium barbarum* seedling under salt stress. The results suggested that exogenous betaine would be useful to protect cell membrane structure, therefore the grow th inhibition caused by salt stress were mitigated by exogenous betaine in *Lycium barbarum*.

Key words: betaine; salt stress; *Lycium barbarum*; m em brane lip id peroxide