

利用速测仪与气相色谱对蔬菜中有机磷农药残留检测与分析

唐成霞¹, 杨静¹, 孙文志²

(1. 哈尔滨市农产品质量安全检验检测中心, 黑龙江 哈尔滨 150070; 2. 黑龙江省巴彦县丰乐乡农技站, 黑龙江 哈尔滨 151800)

摘要:利用速测仪 RP-420 及气相色谱 7890A-FPD 对一定数量的蔬菜样品进行检测。结果表明:经速测仪检测农药残留超标的 20 份蔬菜,再经气相色谱检测后有 17 份蔬菜有农药残留检出,检出率达 85%,其中有 3 份超标,超标率达 15%。说明利用速测仪对农贸市场或蔬菜批发市场蔬菜进行初步检测,是很必要的,既可以节省检测时间又可以节省检测费用。同时,相同的蔬菜品种虽经速测仪检测均属农药残留超标品种,但经气相色谱检测后发现其检测结果差异很大,说明利用气相色谱对农药残留超标蔬菜进行再次检测,对保证检测结果的准确性是很重要的。

关键词:速测;气相色谱;有机磷;蔬菜

中图分类号:S 432.2⁺9 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2012)23-0033-03

近年来,蔬菜中农药残留问题受到人们及各级政府的高度重视,很多城市都开展了蔬菜农药残留的检测工作^[1-3],加强了监管力度。其检测方法一般采用先对农贸市场及蔬菜批发市场进行抽样,之后进行速测检测的方法,但是由于速测方法的假阳性及假阴性的存在,使得速测方法的结果常受到质疑。由于速测检测的超标农药多为有机磷类农药,因此,对利用速测方法检出的农药超标的蔬菜再次利用气相色谱进行有机磷类农药残留分析,以确定速测方法的结果与气相色谱检测结果的匹配度,为检测蔬菜农药残留采用的方法提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

蔬菜:利用 RP-420 速测仪检测农药残留超标的蔬菜(检测抑制率达到及超过 70%即为农药超标)。

利用气相色谱检测的有机磷农药:农药标准储备液(国标液):敌敌畏(dichlorvos);甲胺磷(methamidophos);乙酰甲胺磷(acephate);甲拌磷(phorate);乐果(dimethoate);毒死蜱(chlorpyrifos);杀螟硫磷(fenitrothion);对硫磷(parathion);喹硫磷(quinalphos)。农药标准储备液均有农业部环境保护科研检测所研制提供。

主要仪器与设备:RP-420 型农药残留快速检测仪;安捷伦-7890A 气相色谱仪(配有硫磷检测器,FPD)及其自动进样器:美国安捷伦科技有限公司;高速匀浆机

T25;德国 IKA WORK 生产;电子天平:感量 0.0001 g;氮吹仪:美国 Organomation 公司生产。

1.2 试验方法

1.2.1 气相色谱条件 色谱柱:HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);升温程序:80℃保持 1 min,以 25℃/min 升至 200℃,保持 8 min,再以 30℃/min 升至 240℃,保持 10 min;载气:H₂流速 150 mL/min,空气流速 110 mL/min,尾吹流速(N₂)60 mL/min;进样口温度:240℃;检测器温度 250℃;进样量:1 μL,不分流进样。

1.2.2 定性与定量 以各农药的保留时间定性,即测得的样品中未知组分的保留时间与标样的保留时间相比较,如果样品中某组分的保留时间与标准品中某一农药的保留时间相差在±0.05 min 内即可以认定为该农药。

1.2.3 样品处理 参照杨静等^[4]的方法,将各蔬菜样品用食品粉碎机粉碎,准确称取 25.0 g 样品于 150 mL 烧杯中,加入 50 mL 乙腈,用匀质机匀浆 2 min,过滤于 100 mL 具塞量筒中,量筒内事先加入 5~7 g 氯化钠,剧烈震荡 1 min 后静置约 30 min,使其分层,而后吸取 10 mL 上清液于 15 mL 玻璃离心管内,利用氮气在 70℃水浴下将其吹至近干后,用 5 mL 丙酮分次溶解提取物,经有机滤膜过滤后,用于气相色谱分析。

2 结果与分析

2.1 对蔬菜样品进行速测检测

利用 RP-420 型速测仪对一定数量的蔬菜样品进行检测,选取其中抑制率大于 70%的 20 份蔬菜样品,其各自的农药残留抑制率见表 1。由表 1 可知,经速测检测农药残留超标的 20 份蔬菜样本的抑制率在 87.6%~

第一作者简介:唐成霞(1968-),女,本科,高级农艺师,现主要从事蔬菜农药残留检测方面工作。E-mail:herbtt@126.com.

收稿日期:2012-08-30

99.8%。其中西红柿所占的份数最多,为 5 份,其次为尖椒和黄瓜,均为 4 份,所占份数较少的蔬菜样本为西葫芦,为 2 份,份数最少的蔬菜样本为青椒、茄子、芹菜、油菜及苦苣,均为 1 份。

表 1 速测检测农药残留超标的蔬菜

Table 1 The vegetables of pesticide content exceeding the limit by tested with rapid test

名称 The name of sample	农药超标抑制率 The inhibitory rate/%	名称 The name of sample	农药超标抑制率 The inhibitory rate/%
1 尖椒	95.7	11 芹菜	96.3
2 西葫芦	97.3	12 油菜	98.2
3 西红柿	98.8	13 尖椒	95.2
4 青椒	91.8	14 黄瓜	92.5
5 黄瓜	87.6	15 尖椒	94.2
6 尖椒	99.1	16 西红柿	97.0
7 西红柿	98.2	17 西葫芦	91.9
8 西红柿	98.8	18 西红柿	98.7
9 茄子	87.3	19 苦苣	95.8
10 黄瓜	93.1	20 黄瓜	99.8

2.2 气相色谱方法的回收率及精密度检测

试验中喹硫磷和对硫磷的保留时间很接近,为了不影响分析结果,将试验中的标准品分成 2 组,其中第 1 组为甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲拌磷、杀螟硫磷、对硫磷及毒死蜱;第 2 组为敌敌畏、乐果及啶硫磷。操作时,称取 25 g 黄瓜空白样品(实验室留存,经检测不含任何农药残留)4 份,其中 2 份均加入第 1 组 2.5 mg/kg 的有机磷混标,另外 2 份均加入第 2 组 2.5 mg/kg 的有机磷混标,使样品中各农药的含量最后都为 0.1 mg/kg,按照 1.2.3 操作方法制备样品溶液,回收率及精密度试验结果见表 2。由表 2 可知,当农药添加水平为 0.1 mg/kg 时,所检测的 9 种有机磷农药的回收率在 75%~105%,相对标准偏差均小于 5%。其中甲胺磷与乙酰甲胺磷的回收率较低,分别为 75%和 79%;而啶硫磷的回收率相对较高,达

到 105%。但总体上看,该试验的农药标准品的回收率及相对标准偏差值都非常好,说明该试验所采用的方法准确率很高,适合进行样品农药残留的检测分析。

表 2 农药标准品检测结果

Table 2 The tested results of standard samples

标准品名称 The name of standard samples	标准品质量浓度 Concentration of standard		样品中农药添加水平 Added lever		回收率 Recoveries	相对标准 偏差 RSD
	/0.1 mg · kg ⁻¹		/0.1 mg · kg ⁻¹			
	保留时间 RT	平均峰面积 Average PA · s	保留时间 RT	平均峰面积 Average PA · s		
甲胺磷	4.716	501.00	4.714	375.75	75	2.1
敌敌畏	4.809	620.74	4.812	527.63	85	3.0
乙酰甲胺磷	5.796	344.98	5.790	272.53	79	2.1
甲拌磷	7.376	336.42	7.375	339.78	101	2.6
乐果	7.666	774.64	7.667	759.15	98	2.9
杀螟硫磷	10.009	724.78	10.001	681.29	94	0.9
对硫磷	10.701	748.99	10.700	666.60	89	1.3
啶硫磷	10.664	734.25	10.666	770.96	105	1.8
毒死蜱	12.386	964.80	12.384	955.15	99	4.2

2.3 样品的气相色谱检测结果

利用气相色谱仪,安捷伦 7890A-FPD,对利用 RP-420 速测仪检测农药残留超标的 20 份蔬菜样本再次进行有机磷类农药残留分析,检测结果见表 3。

由表 3 可知,20 份蔬菜样本中有 17 份蔬菜样本检出农药残留,而且均为敌敌畏残留,只有 3 份蔬菜没有农药检出,分别为 2 号样品西葫芦、8 号样品西红柿及 14 号样品黄瓜。敌敌畏在蔬菜上的限量标准为 0.2 mg/kg,对比之后发现,有 3 份蔬菜样本的农药残留超标,分别为 18 号样本西红柿,农药残留量为 0.3526 mg/kg;19 号样本苦苣,农药残留量为 0.3745 mg/kg;20 号样本黄瓜,农药残留量为 0.3803 mg/kg。同时还发现,9 号样品茄子的农药残留量为 0.1436 mg/kg,虽未达到限量标准,但也相对较高;7 号样本西红柿和 15 号样本尖椒的农药残留量相对较低,分别为 0.0103 和 0.0154 mg/kg。

表 3 样品检测结果

Table 3 The tested results of samples

样品名称 The name of sample	农药保留 时间 RT	检出农药名称 The name of pesticides	检出农药含量 The content of pesticide /mg · kg ⁻¹	样品名称 The name of sample	农药保留 时间 RT	检出农药名称 The name of pesticides	检出农药含量 The content of pesticide /mg · kg ⁻¹
1 尖椒	4.808	敌敌畏	0.0657	11 芹菜	4.807	敌敌畏	0.0851
2 西葫芦	ND	ND	ND	12 油菜	4.806	敌敌畏	0.0710
3 西红柿	4.812	敌敌畏	0.0304	13 尖椒	4.807	敌敌畏	0.0347
4 青椒	4.807	敌敌畏	0.0534	14 黄瓜	ND	ND	ND
5 黄瓜	4.813	敌敌畏	0.0312	15 尖椒	4.807	敌敌畏	0.0154
6 尖椒	4.812	敌敌畏	0.0742	16 西红柿	4.807	敌敌畏	0.0276
7 西红柿	8.808	敌敌畏	0.0103	17 西葫芦	4.806	敌敌畏	0.0874
8 西红柿	ND	ND	ND	18 西红柿	4.805	敌敌畏	0.3526
9 茄子	4.813	敌敌畏	0.1436	19 苦苣	4.806	敌敌畏	0.3745
10 黄瓜	4.812	敌敌畏	0.0992	20 黄瓜	4.805	敌敌畏	0.3803

注:ND 代表未检出。

Note:ND means not detected out.

经分析发现,20 份蔬菜样品中所占份数最多的西红柿、黄瓜和尖椒,其检测的结果差异很大。速测时西红柿的农药残留抑制率都在 98%以上,但经气相色谱检测

后发现 5 份西红柿样本中有 1 份并未检出农药残留,3 份的农药残留量较低,未超标,1 份的农药残留量超标。同样,速测检测时 4 份黄瓜样本的农药残留抑制率都在

87%以上,但经气相色谱检测后发现 1 份黄瓜样本未检出农药残留,1 份黄瓜样本农药残留超标,另外 2 分样品检出农药残留但未超标;而速测检出农药超标的 4 份尖椒样品,经气相色谱检测后发现都有农药残留,但均未超标。

3 讨论

3.1 蔬菜农药残留超标的原因

目前,蔬菜上对害虫的防治,主要以喷施农药为主,致使一些害虫的抗药性增强,同时由于蔬菜的种植分散,不能统一用药,使害虫异地生存现象增加,繁殖能力增强。结果导致农药防治效果减弱^[5]。因此,农民为了见到防治效果,加大用药量或用药次数,或在安全间隔期施药,或施用不允许在蔬菜上使用的剧毒、高毒农药^[6],最终导致蔬菜农药残留超标。试验中,17 份蔬菜中检出的农药残留均为敌敌畏残留,分析其原因可能有以下几点,首先敌敌畏的毒性比敌百虫小的多,在蔬菜上的限量标准比较高,杀虫效果也比较好,因此在蔬菜害虫防治上被大量的、广泛的施用。其次,敌敌畏作为杀虫剂,可有效地杀灭蟑螂等害虫,所以当农贸市场用其除蟑螂时,敌敌畏会挥发到蔬菜上,可能使得蔬菜上带有敌敌畏,而且敌敌畏不仅可作杀虫剂,一些不法商贩也将其用作蔬菜保鲜剂,当然这些原因还需要进一步的研究。

3.2 速测结果与气相色谱检测结果比对

该试验采用的 20 份蔬菜样本均是经速测仪 RP-420 检测后,其抑制率超过 70%的农药残留超标的蔬菜,经气相色谱检测后,发现有 17 份样本有农药残留检出,检出率高达 85%,且有 3 份样本的农药残留超标,超标率

为 15%。由此可见,利用速测方法对农贸市场及蔬菜批发市场进行抽样速测,先进行蔬菜农药残留的初步检测是十分必要的检测手段,既可以节省检测时间,又可以节省检测费用。

该试验对所占份数最多的西红柿、尖椒和黄瓜样本的检测结果进行了分析,发现相同的蔬菜样本的检测结果的差异很大,分析原因首先可能是蔬菜的进货渠道不同,各地方对蔬菜害虫防治时采用的方法不同,如施药量的差异;其次,在相同的渠道进货时,菜农在施药时,同一地块施药不均,不同地块施药次数等有差异都可能造成相同蔬菜的农药残留有差异。另外,该检测没有对叶菜类蔬菜、果菜类蔬菜等进行检测结果的比对分析,主要是因为供试的 20 份样本中各类蔬菜的比例不均衡,若进行比对难免造成误差,但是试验认为这部分的分析比对是很重要的,可以为人们提供一项选择性的指导,因此在今后的检测中应加大供试样本数,均衡各类蔬菜的比例,进行不同类别蔬菜农药残留的分析。

参考文献

- [1] 温雅君,高景红,李玲,等.批发市场蔬菜农药残留调查及风险评估[J].安徽农业科学,2011,39(33):20543-20545.
- [2] 梁玲,张来振,刘淑梅,等.2006-2011 年连云港市蔬菜农药残留情况分析[J].植物保护学报,2012(3):411-412
- [3] 宋迎春,周鸿,姜芸.南昌市蔬菜中有机磷农药残留调查[J].环境与健康杂志,2011(5):403.
- [4] 杨静,曹海峰.利用气相色谱法检测绿色蔬菜黄瓜中十四种有机磷农药残留[J].北方园艺,2012(12):25-28.
- [5] 范正辉,夏启英,赵婷婷.泰州市蔬菜农药残留超标原因分析及对策[J].上海农业科技,2011(5):33-34.
- [6] 何良兴,张璵文,李燕.2010 年杭州市蔬菜有机磷和氨基甲酸酯农药残留状况分析[J].中国卫生检验杂志,2011(6):1479-1481.

Detection and Analysis of Organophosphorus Pesticide Residues of Vegetables Using Rapid Test Instrument and Gas Chromatography

TANG Cheng-xia¹, YANG Jing¹, SUN Wen-zhi²

(1. The Quality and Safety Examination Center of Agricultural Products in Harbin, Harbin, Heilongjiang 150070; 2. The Fengle Agrotechnical Station of Bayan County Heilongjiang, Harbin, Heilongjiang 151800)

Abstract: Rapid Test Instrument RP-420 and Gas Chromatography 7890A-FPD were used to test some vegetable samples. The results showed there were 20 vegetables that the pesticide residues were exceeding the limit when testing by Rapid Test Instrument, then, using the Gas Chromatography 7890A-FPD to test the 20 vegetable samples again, the results showed there were 17 vegetables that had pesticide, the rate of detection was up to 85%, and there were 3 vegetables among them that the pesticide residues were exceeding the limit, the rate of exceeding limit was up to 15%. At the same time, the tested results that had been detected by Gas Chromatography had difference. Therefore, Rapid Test Instrument was used to go preliminary test was very important, it can economize time and fee, and in order to ensure the accuracy of test results, gas chromatography should be used to test the vegetables again.

Key words: rapid test; gas chromatography; organic phosphorus; vegetables