

不同干燥方式对菊花中6种有机磷农药残留量的影响

周红英*, 房信胜, 刘静, 李坤, 郝丽君

(山东农业大学农学院, 泰安 271018)

摘要: **目的** 研究不同干燥方法对菊花中氧乐果、敌敌畏、甲基对硫磷、甲拌磷、内吸磷、对硫磷6种有机磷农药残留量的影响。**方法** 将污染农药的鲜菊花分别进行蒸3 min 阴干、50 °C烘干、阴干和晾干处理, 采用乙腈提取有机磷农药并经 Carb/PSA 双层固相萃取柱净化, 通过气相色谱仪(配 FPD 检测器)测定有机磷农药残留量。**结果** 6种有机磷农药在 0.01~0.08 µg/mL 浓度范围内线性良好, 相关系数 $r > 0.997$, 回收率在 78.5%~94.3%之间, 相对标准偏差 RSD 为 1.7%~5.9%, 检出限为 0.53~1.16 µg/kg。3种干燥的菊花中均未检测到6种有机磷农药。**结论** 蒸3 min 阴干、50 °C烘干和阴干3种干燥方法均显著降低菊花有机磷农药残留量。**关键词:** 菊花; 干燥方法; 有机磷农药

Effects of different drying processes on 6 kinds of organophosphate pesticide residues in chrysanthemum

ZHOU Hong-Ying*, FANG Xin-Sheng, LIU Jing, LI Kun, HAO Li-Jun

(College of Agronomy, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China)

ABSTRACT: Objective To study the effects of different drying processes on 6 kinds of organophosphate pesticide residues including oxygen dimethoate, dichlorvos, methyl parathion, phorate, phosphorus absorption and parathion in *Chrysanthemum morifolium*. **Methods** Chrysanthemum polluted by organophosphate pesticides were processed by air-drying after steaming 3 min, 50 °C heat-drying, air-drying and drying, respectively, then extracted with acetonitrile, purified by Carb/PSA solid phase extraction, and detected by gas chromatography (GC, equipped with FPD detector). **Results** Six kinds of organophosphate pesticides had good linear relationships in the range of 0.01~0.08 µg/mL with the correlation coefficients $r > 0.997$, the recoveries were in the range of 78.5%~94.3%, RSDs were in the range of 1.7%~5.9%, and the limits of quantitation were ranged from 0.53 to 1.16 µg/kg. Six kinds of organophosphate pesticides had not been detected in the 3 kinds of dried chrysanthemums. **Conclusions** Three kinds of drying methods can significantly reduce the organophosphate pesticide residues in chrysanthemum.

KEY WORDS: chrysanthemum; drying method; organophosphate pesticide

基金项目: 泰安市科技发展计划资助项目(20123069)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Taian (20123069)

*通讯作者: 周红英, 副教授, 主要研究方向为中药资源与开发。E-mail: zhouhy@sdau.edu.cn

*Corresponding author: ZHOU Hong-Ying, Associate professor, College of Agronomy, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China. E-mail: zhouhy@sdau.edu.cn

1 引言

针对茶、蔬菜、水果和中药材中农药残留严重超标的问题,研究者已建立多种农药残留量分析检测方法,并发明了一些检测的仪器设备^[1-8]。但通过适当的加工方法降低茶、蔬菜、水果和中药材中农药残留量的研究报道尚少^[9-13]。

菊花为菊科多年生草本植物菊(*Chrysanthemum morifolium* Ramat.)的头状花序,可做茶、煮粥,具有疏风散热、清肝明目的功效,是药食兼用之材,目前国际国内市场需求量都很大。个别种植户或商贩为了防治病虫害而违规施用违禁农药,尤其是某些毒性较强的有机磷农药,严重影响了菊花药用、食用的安全性,损害了我国菊花在国际上的声誉。目前菊花无论药用还是食用多为干燥品,《中国药典》(2015年版)^[14]规定菊花的干燥方法有阴干、焙干、熏(或蒸)后晒干等,这些干燥加工在保证药用品质的情况下是否有助于降低有机磷农药残留,目前还未见报道。因此,本研究探讨不同干燥加工方式对菊花有机磷农药残留量的影响。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

GC2010 气相色谱仪(配备 FPD 检测器,日本岛津公司); LXJ-IIB 台式离心机(上海安亭科学仪器厂); KQ5200E 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); N-1000 旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司)。

乙腈(色谱纯,天津市凯通化学试剂有限公司); 甲苯、丙酮(分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司); Carb/PSA 双层固相萃取柱(500 mg/6 mL, DIKMA 公司); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

氧乐果(MC GBW(E) 081328)、敌敌畏(MC GBW(E) 081320)、甲基对硫磷(MC GBW(E) 081324)、甲拌磷(MC GBW(E) 081321)、内吸磷(MC GBW(E) 081357)、对硫磷(MC GBW(E) 081323)标准物质浓度为 1000 mg/L,购自农业部环境质量监督检验测试中心(天津)。

2.2 材料

杭白菊采自山东农业大学药用植物园,经作者鉴定为菊科植物菊(*Chrysanthemum morifolium* Ramat.)的新鲜头状花序,生长期未施用任何农药。

将新鲜菊花 200 g 浸渍在 2 μg/mL 的农药溶液中 24 h,制备成载药鲜菊花样品。采用不同的干燥方式分别处理菊花材料,处理方法如下:

(1)阴干:称取载药鲜菊花 50 g,于搪瓷盘中摊开成一薄层,室温(25℃)放置 4~5 d,至干。

(2)蒸 3 min 阴干:于蒸锅内加水适量,煮沸。称取载药鲜菊花 50 g,置笼屉上,入蒸锅蒸 3 min,取出于搪瓷盘

中摊开成一薄层,室温(25℃)放置 4~5 d,至干。

(3)50℃烘干:称取载药鲜菊花 50 g,于搪瓷盘中摊开成一薄层,置烘箱中 50℃烘 1~2 d,至干。

(4)晾干:浸过农药的鲜菊花样品 50 g,于搪瓷盘中摊开成一薄层,室温(25℃)晾置,仅晾干表面水分。

2.3 实验方法

2.3.1 标准溶液的制备

分别精密吸取氧乐果、敌敌畏、甲基对硫磷、甲拌磷、内吸磷和对硫磷 6 种有机磷农药标准溶液 0.2 mL,置 100 mL 的容量瓶中,加丙酮定容至刻度,得各农药质量浓度为 2 μg/mL 的混合对照品溶液。将混合对照品溶液用丙酮稀释配制成梯度系列,使各农药质量浓度分别为 0、0.01、0.02、0.04 与 0.08 μg/mL,即得对照品溶液。

2.3.2 提取和净化

(1)提取

分别称取不同干燥加工方式制备的载药菊花样品 2.0 g,置 50 mL 离心管中,加乙腈 30 mL,密闭,剧烈震荡使其混合均匀,冰水浴超声波辅助提取 30 min 后,于 3500 r/min 离心 5 min,取上清液于 35℃下旋转蒸发至干,待净化。

(2)净化

在 Carb/PSA 小柱中加入 0.5 g 活性炭,预先用 4 mL 乙腈-甲苯(体积比为 3:1)活化小柱。用 10 mL 乙腈-甲苯分 3 次溶解蒸发后的残渣,上小柱,用 20 mL 乙腈-甲苯洗脱,收集流出液,35℃下旋转蒸发至 0.5 mL 左右,用乙腈溶解并定容至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜,待上机。

2.3.3 气相色谱条件

色谱柱:HP-1701(30 m×0.32 mm, 0.25 μm); 进样口温度:250℃; 检测器温度:260℃; 色谱柱程序升温:160℃(2 min),以 10℃/min 升温至 200℃,保持 4 min,以 2℃/min 升温至 250℃; 载气(氮气)流量:3 mL/min; 进样量(不分流进样):5 μL。

3 结果与分析

3.1 分析条件的选择

3.1.1 前处理方法的选择

提取溶剂的选择是影响农残检测准确性的重要因素。我国农残检测的标准方法和国际上通用的农残检测方法大多采用乙腈为提取溶剂,而国内外文献报道的农药提取溶剂主要有乙腈、1%醋酸-乙腈、丙酮和丙酮-正己烷(1:2, V:V)等^[15-17]。本研究比较了文献中上述 4 种溶剂对目标农药的提取率,选择了提取率高且后续净化效果好的乙腈为提取溶剂。

固相萃取柱净化技术是目前国际上较为先进的农药残留前处理技术之一。由于菊花样品的花托、花梗部分含

有色素,一般的固相萃取柱净化去除色素效果不理想,会影响测定结果的准确度,而且多样品测定时还会对气相色谱柱造成一定污染。本研究采用 Carb/PSA 双层固相萃取柱方法,能有效去除色素,净化程度高。

除溶剂之外,提取方法也是影响农药提取率从而影响检测准确度的重要因素。目前常用的农药残留提取方法有超声波辅助振荡提取、振荡提取以及微波辅助提取等,其中微波辅助提取可能引起目标农药的分解而影响检测准确度,而超声波辅助的低温振荡提取既能提高提取率又能降低过程中的农药分解,是目前农残分析中常用的方法。本研究采用了超声波辅助的低温振荡提取。

3.1.2 色谱条件的选择

有机磷农药残留的检测方法主要有气相色谱法、气相色谱-质谱法、高效液相色谱法和高效液相色谱-质谱法等。2005版和2010版《中国药典》均采用气相色谱法测定中药有机磷农药残留,2015版《中国药典》采用了气相色谱-质谱联用仪、高效液相色谱-质谱联用仪测定中药有机磷农药残留。从《中国药典》农药残留量检测方法的改进可以看出,色谱-质谱联用是农残检测的必然趋势。但气相色谱仪具有廉价、操作简便、分离效率高、大多实验室均有配备的优点,可以作为农残检测的初步研究。近期的国外文献仍然较多使用气相色谱法测定有机磷农药残留量^[15,17],故本研究采用配 FPD 检测器的毛细管柱气相色谱仪测定有机磷农药残留量。结果表明,本实验条件下可在 20 min 内有效分离 6 种目标有机磷农药,方法的重现性好、操作简便,为下一步进行气相色谱-质谱联用方法奠定了一定的基础。6 种有机磷农药对照品以及代表性样品的气相色谱图见图 1。

3.1.3 线性关系

分别取配制的梯度混合对照品溶液系列 0、0.01、0.02、0.04 和 0.08 $\mu\text{g/mL}$,按 2.3.3 色谱条件测定,以对照品的峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制标准曲线,得回归方程。结果表明,各对照品在一定范围内线性关系良好,见表 1。以信噪比为 3($S/N=3$)计算检出限(LOD),6 种有机磷农药的检出限见表 1。

3.1.4 精密度和回收率

精密称取载药菊花样品,6 种有机磷农药的添加浓度

为 5、10、20 $\mu\text{g/kg}$ 3 个水平,每个水平 5 个平行,同时做菊花空白和试剂空白试验,以消除样品基质和试剂的影响,精密度和回收率结果见表 2。由表 2 所示,6 种有机磷农药在菊花中的添加回收率在 83.2%~86.9%之间,相对标准偏差在 2.2%~4.6%之间,本方法的精密度和回收率均达到了农残检测的相关要求。

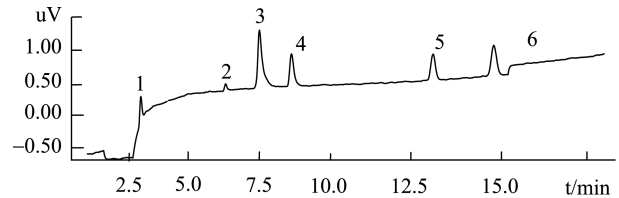


图 1 6 种有机磷农药的 GC 色谱图

Fig. 1 GC chromatogram of 6 kinds of organophosphate pesticides
备注: 1.敌敌畏; 2.内吸磷; 3.甲拌磷; 4.氧乐果; 5.甲基对硫磷;
6.对硫磷。

Note: 1. dichlorvos; 2. demeton; 3. phorate; 4. omethoate;
5. parathion-methyl; 6. parathion-ethyl.

3.2 干燥方法的选择

各种菊花在产地的加工都有其传统的方法。贡菊多采用烘房 45~50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干;杭菊多采用蒸笼蒸 3~5 min 后取出晒干;滁菊、亳菊多采用自然阴干。因此,为贴近生产实际,本研究选择了蒸 3 min 阴干、50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干及阴干 3 种干燥方法。

3.3 样品测定

将处理后的样品,按 2.3.3 色谱条件进行测定,按 3.1.3 线性回归方程计算样品中农药残留浓度,按“1 kg 样品可配制 500 mL 的测定液”换算样品中 6 种有机磷农药残留量,测得结果见表 3。结果表明,在本实验条件下,蒸 3 min 阴干、50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干以及阴干的干菊花均未检测到 6 种有机磷农药。干菊花便于贮藏、保存和运输,蒸干、低温烘干、阴干等干燥方法为产地加工干菊花的常用方法,可以显著降低 6 种有机磷农药残留。

表 1 6 种有机磷农药的线性方程和检出限

Table 1 Linear equations and LODs of 6 kinds of organophosphate pesticides

化合物	线性回归方程	相关系数 r	线性范围($\mu\text{g/mL}$)	检出限($\mu\text{g/kg}$)	保留时间(min)
敌敌畏	$Y=977112X-168773$	0.9983	0.01~0.08	0.74	2.53
内吸磷	$Y=25636X+766.05$	0.9996	0.01~0.08	1.16	5.45
甲拌磷	$Y=475320X+26031$	0.9971	0.01~0.08	0.53	6.62
氧乐果	$Y=232644X+19809$	0.9995	0.01~0.08	0.84	7.72
甲基对硫磷	$Y=311649X-7655.4$	0.9998	0.01~0.08	0.68	12.60
对硫磷	$Y=282426X+9098.5$	0.9998	0.01~0.08	0.61	14.68

表 2 6 种有机磷农药在 3 种加标水平下的回收率及相对标准偏差($n=5$)
Table 2 Spiked recoveries and RSDs of 6 kinds of organophosphate pesticides spiked at 3 levels ($n=5$)

农药	添加浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$)					
	5		10		20	
	回收率(%)	相对标准偏差(%)	回收率(%)	相对标准偏差(%)	回收率(%)	相对标准偏差(%)
敌敌畏	84.6	2.2	90.3	2.6	78.5	1.7
内吸磷	85.7	5.9	79.7	2.8	84.7	4.6
甲拌磷	89.5	4.3	79.8	5.5	85.8	3.5
氧乐果	79.4	4.2	81.4	3.4	91.9	3.3
甲基对硫磷	90.1	5.3	85.4	3.9	83.2	4.6
对硫磷	94.3	5.4	79.8	4.1	86.6	3.9

表 3 不同干燥方法处理后的菊花中 6 种有机磷农药残留量结果($n=3$)
Table 3 Results of 6 kinds of organophosphate pesticide residues in chrysanthemum processed by different drying methods($n=3$)

干燥方法	敌敌畏($\mu\text{g}/\text{kg}$)	内吸磷($\mu\text{g}/\text{kg}$)	甲拌磷($\mu\text{g}/\text{kg}$)	氧乐果($\mu\text{g}/\text{kg}$)	甲基对硫磷($\mu\text{g}/\text{kg}$)	对硫磷($\mu\text{g}/\text{kg}$)
蒸 3 min 阴干	-	-	-	-	-	-
50 °C 烘干	-	-	-	-	-	-
阴干	-	-	-	-	-	-
晾干(对照)	9.42	12.08	11.46	11.24	15.56	13.06

注:“-”表示未检出

4 结 论

本研究建立了同时测定菊花中敌敌畏、内吸磷、甲拌磷、氧乐果、甲基对硫磷和对硫磷 6 种有机磷农药残留量的气相色谱分析方法, 该方法简便、准确、快速。采用蒸 3 min 阴干、50 °C 烘干、阴干这 3 种干燥方法加工菊花, 均能显著降低菊花中 6 种有机磷农药的残留量。

参考文献

- [1] 于鸿, 陈安, 李晓晶, 等. 固相萃取结合气相色谱法测定蔬菜中 33 种有机磷农药的残留量[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(4): 330-335.
Yu H, Chen A, Li XJ, *et al.* Determination of 33 organophosphorous pesticide residues in vegetables by GC-SPE [J]. Chin J Food Hyg, 2011, 23(4): 330-335.
- [2] Ji J, Deng C, Zhang H, *et al.* Microwave-assisted steam distillation for the determination of organochlorine pesticides and pyrethroids in Chinese teas [J]. Talanta, 2007, 71(3): 1068-1074.
- [3] Li Y, Chen X, Fan C, *et al.* Compensation for matrix effects in the gas chromatography-mass spectrometry analysis of 186 pesticides in tea matrices using analyte protectants [J]. J Chromatogr A, 2012, 1266: 131-142.
- [4] 朱春逸, 徐梦蕾, 刘静波. 气相色谱-质谱联用法测定玉米汁中敌敌畏和马拉硫磷的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(9): 3746-3751.
Zhu CY, Xu ML, Liu JB. Determination of dichlorvos and malathion in corn beverage by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(9): 3746-3751.
- [5] 易大为, 邹宇, 刘杨, 等. 气相色谱串联质谱法检测黄芪中二嗪磷残留量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(5): 1743-1747.
Yi DW, Zou Y, Liu Y, *et al.* Evaluation of uncertainty for diazinon residues in *Astragalus radix* by gas chromatography-mass spectrometry method [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(5): 1743-1747.
- [6] Sinha SU, Rao MVV, Vasudev K, *et al.* A liquid chromatography mass spectrometry-based method to measure organophosphorous insecticide, herbicide and non-organophosphorous pesticide in grape and apple samples [J]. Food Control, 2012, 25: 636-646.
- [7] 向增旭, 赵维佳, 郭巧生. 金银花中 18 种有机磷农药残留量分析方法的研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(16): 1321-1323.
Xiang ZX, Zhao WJ, Guo QS. Determination of 18 organophosphate pesticide residues in *Flos Ionicerae* [J]. China J Chin Mater Med, 2006, 31(16): 1321-1323.
- [8] 郭华, 赵维佳, 金射凤, 等. 中药菊花中 12 种有机磷和有机氯农药残留量的气相色谱检测方法研究[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(2): 115-118.

- Guo H, Zhao WJ, Jin SF, *et al.* Determination of 12 pesticide multiresidues in dendranthem morifolium by gas chromatography [J]. *J Saf Environ*, 2007, 7(2): 115–118.
- [9] Deng SY, Chen Y, Wang DS, *et al.* Rapid biodegradation of organophosphorus pesticides by *Stenotrophomonas* sp. G1 [J]. *J Hazardous Mater*, 2015, 297: 17–24.
- [10] Zhao XH, Wang J. A brief study on the degradation kinetics of seven organophosphorus pesticides in skimmed milk cultured with *Lactobacillus* spp. at 42 °C [J]. *Food Chem*, 2012, 131: 300–304.
- [11] 孙媚华,陈迁,宋光泉,等. TiO₂-ZnO 纳米器件降解上海青中有机磷农药的研究[J]. *食品科技*, 2010, 35(7): 308–312.
Sun MH, Chen Q, Song GQ, *et al.* Study on the degradation of organophosphorus pesticides residues in *Brassica campestris* by nano-TiO₂-ZnO [J]. *Food Sci Technol*, 2010, 35(7): 308–312.
- [12] 申元丽,马金锋,赵旭,等. 臭氧氧化降解除草剂草甘膦的实验研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(8): 1647–1652.
Shen YL, Ma JF, Zhao X, *et al.* Ozonation of herbicide glyphosate [J]. *Acta Sci Circum*, 2011, 31(8): 1647–1652.
- [13] Zhang ZY, Liu XJ, Hong XY. Effects of home preparation on pesticide residues in cabbage [J]. *Food Control*, 2007, 18: 1484–1487.
- [14] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 一部. 北京:中国医药科技出版社, 2015.
Chinese Pharmacopoeia Commission. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China* [M]. [1]. Beijing: China Medical Science Press, 2015.
- [15] Miao Q, Kong WJ, Yang SH, *et al.* Rapid analysis of multi-pesticide residues in lotus seeds by a modified QuEChERS-based extraction and GC-ECD [J]. *Chemosphere*, 2013, 91: 955–962.
- [16] Hu YC, Wan L, Zhang JM, *et al.* Rapid determination of pesticide residues in Chinese materia medica using QuEChERS sample preparation followed by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Acta Pharm Sin B*, 2012, 2(3): 286–293.
- [17] Yu R, Liu Q, Liu JS, *et al.* Concentrations of organ phosphorus pesticides in fresh vegetables and related human health risk assessment in Changchun, Northeast China [J]. *Food Control*, 2016, 60: 353–360.

(责任编辑: 姚菲)

作者简介



周红英, 副教授, 主要研究方向为中药资源与开发。

E-mail: zhouhy66@126.com