

气相色谱法测定茄果类蔬菜中 12 种有机磷类 农药残留

蒲继锋¹, 潘虎^{1,2*}, 代艳娜¹, 张一帆¹, 次顿¹, 杨晓凤³, 田云²

(1. 西藏自治区农牧科学院农业质量标准与检测研究所, 拉萨 850032; 2. 湖南农业大学生物科学技术学院, 长沙 410128; 3. 四川省农业科学院分析测试中心, 成都 610066)

摘要: **目的** 建立气相色谱法同时测定茄果类蔬菜中 12 种有机磷类农药的残留分析方法。**方法** 样品用乙腈提取、旋蒸后经有机微孔滤膜净化, 采用 DB-1701 毛细管色谱柱程序升温分离, 采用火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD)测定。**结果** 在本试验条件下, 12 种有机磷类农药分离效果较好, 在 0.05 ~ 1.0 mg/L 范围内呈现良好的线性关系, 相关系数 r 值为 0.99935 ~ 0.99993, 回收率为 71.5% ~ 112.4%, RSD 值为 1.0% ~ 9.4%, 检出限为 0.01 ~ 0.06 mg/kg。**结论** 该方法快速、准确, 适合茄果类蔬菜中多种农药残留定量检测要求。**关键词:** 农药残留; 气相色谱法; 茄果类蔬菜

Determination of 12 kinds of organophosphate pesticide residues in solanaceous vegetables by gas chromatography

PU Ji-Feng¹, PAN Hu^{1,2*}, DAI Yan-Na¹, ZHANG Yi-Fan¹, CI Dun¹, YANG Xiao-Feng³, TIAN Yun²

(1. Institute of Agricultural Product Quality Standard and Testing Research, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Lhasa 850032, China; 2. College of Bioscience and Biotechnology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 3. Testing Center of Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the detection of 12 organophosphate pesticide residues in solanaceous vegetables by gas chromatography. **Methods** Pesticides in samples were extracted with acetonitrile, then cleaned up using organic millipore filter membrane, and finally separated by a DB-1701 column with temperature programming, and detected quantitatively by hydrogen flame photometric detector. **Results** 12 organophosphate pesticide residues could be completely separated under this condition, there was a good linear relationship in the range of 0.05–1.00 mg/L, the correlation coefficient r value was 0.99935–0.99993, the recovery of this method was 71.5%–112.4%, the relative standard deviations was 1.0%–9.4%, and the detection limits of this method was 0.01–0.06 mg/kg. **Conciusion** This method is rapid and accurate, it can be applied to quantitative detection of multi-organophosphate pesticide residues in solanaceous vegetables.

KEY WORDS: pesticide residues; gas chromatography; solanaceous vegetables

基金项目: 国家农产品质量安全风险评估专项(GJFP2019007)、西藏自治区财政专项(XZNKY-2019-C-029)、西藏自治区科技厅重点研发与转化项目(XZ201801NB07)、湖南农业大学“双一流”项目(SYL201802002)

Fund: Supported by the National Agricultural Product Quality and Safety Risk Assessment (GJFP2019007), Tibet Autonomous Region Financial Project (XZNKY-2019-C-029), Key R&D and Transformation Projects of the Science and Technology Department of Tibet (XZ201801NB07), and Hunan Agricultural University “Double First-rate” Project (SYL201802002)

***通讯作者:** 潘虎, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: ph2032007@126.com

***Corresponding author:** PAN Hu, Assistant Professor, Research Assistant, Institute of Agricultural Product Quality Standard and Testing Research, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Lhasa 850032, China. E-mail: ph2032007@126.com

1 引言

茄果类蔬菜是城镇居民的主要消费蔬菜品种,他们是维生素 B₂、维生素 C、叶酸、矿物质(钙、磷、钾、镁、铁)、膳食纤维和天然抗氧化物的重要来源^[1,2]。随着我国经济、社会的发展和人民生活水平的不断提高,茄果类蔬菜的质量安全已成为城镇居民和各级政府关注的焦点,但茄果类蔬菜农药残留超标时有发生。温雅君等^[3]对北京市 496 份蔬菜样品中农药残留检测结果表明,茄果类蔬菜中农药残留检出率较高,甲胺磷、氧乐果、三唑磷、毒死蜱等高毒禁限用有机磷类农药仍有检出;王绪芬等^[4]对滨州市 364 个茄果类蔬菜农药残留分析结果表明,茄果类蔬菜农药检出率为 37.36%,超标率为 1.92%,超标农药最多的为甲胺磷,高毒违禁农药的使用和农药安全间隔期的忽视是茄果类蔬菜超标的主要原因;曹哲峰等^[5]对长治市茄果类蔬菜农药残留检测分析表明,茄果类蔬菜农药残留检出率为 53.8%,超标率为 3.3%,毒死蜱、乐果、氧乐果等高毒有机磷类农药是引起茄果类蔬菜超标的主要原因。

西藏自治区地处青藏高原腹地,蔬菜种植主要以保护地为主,茄果类蔬菜由于具有较高的经济价值,一直是本地种植户喜植品种,但保护地长期的高湿、高热环境导致各种蔬菜病害频发^[6,7],因此致使西藏地区蔬菜种植过程中农药种类逐年增多、农药施用量逐年加大,茄果类蔬菜农药残留风险逐年增高。同时,由于茄果类蔬菜果实采收间隔期一般为 1~3 d,远小于一般有机磷农药的 7~14 d 的安全间隔期,这也是其农药残留风险较高的重要原因^[8,9]。有机磷类农药是一类高效、广谱、快速的含磷有机化合物,其使用量占到我国杀虫剂农药的 70%左右^[10],他们可高效的抑制乙酰胆碱酯酶(acetylcholine esterase, AChE)的活性,引起神经组织和神经肌肉交叉点的神经递质-乙酰胆碱(acetylcholine, ACh)的大量积聚,从而破坏 ACh 的正常传导功能,可导致人体出现颤动、惊厥、癫痫等症状,严重可导致人体瘫痪或死亡^[11,12]。尽管有机磷农药对茄果类蔬菜增效显著,但有机磷农药的过量使用和滥用会导致其在成熟果实中的残留水平超过规定的最大残留量(maximum residue limits, MRLs),最终通过食物链富集对人体产生毒害作用,因此,建立简便、快捷且灵敏度高的有机磷农药残留的检测方法十分必要。

本研究针对西藏地区广泛种植的番茄、茄子、辣椒等茄果类蔬菜,建立了敌敌畏、灭线磷、甲拌磷、二嗪磷、氧乐果、乐果、毒死蜱、马拉硫磷、水胺硫磷、丙溴磷、三唑磷、亚胺硫磷等 12 种高毒、禁限用有机磷农药的气相检测方法,旨在为该地区茄果类蔬菜的有机磷农药多残留监测提供技术支撑,保障该地区茄果类蔬菜质量安全。

2 材料与方 法

2.1 样品来源

番茄、茄子、辣椒等蔬菜样品于 2019 年 8 月采集于西藏自治区拉萨市堆龙德庆区羊达蔬菜种植专业合作社。

2.2 仪器与试剂

Agilent 7890A 气相色谱仪(美国 Agilent 公司);色谱柱:Agilent DB-1701 毛细管色谱柱(30 m×0.53 mm×0.50 μm, 美国 Agilent 公司);R-215 旋转蒸发器(瑞士 BUCHI 公司);IKA-T25 高速匀浆机(德国 IKA 公司);敌敌畏等 12 种农药标准品[1000 mg/L, 农业农村部环境质量监督检验测试中心(天津)];有机滤膜(0.22 μm, 津腾公司);乙腈、丙酮[色谱纯, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司];氯化钠(分析纯, 成都市科龙化工试剂厂)。

2.3 标准溶液的配制

敌敌畏等 12 种农药标准储备溶液:将 12 种农药标准品分别用丙酮配制成 100 mg/L 标准溶液,-20 °C 储藏备用。

敌敌畏等 12 种农药标准工作溶液:将 12 种农药标准储备溶液用丙酮配制成 5 mg/L 混合标样,将上述混合标样用丙酮稀释成所需系列标准工作液。

2.4 样品预处理

准确称取 25.0 g 均制的蔬菜样品于 100 mL 烧杯中,加入 50.0 mL 乙腈高速匀浆 2.0 min,滤纸过滤匀浆样品后加入 7.0 g 氯化钠,振荡摇匀 1.0 min,静置 50.0 min 待分层,取 10.0 mL 上层乙腈溶液旋转蒸发至近干,用氮吹仪吹至全干,用丙酮定容至 5.0 mL,过 0.22 μm 有机滤膜,装瓶待测^[13]。

2.5 气相色谱条件

色谱柱为 DB-1701 毛细管色谱柱(30 m×0.53 mm, 0.50 μm);燃气为氢气(纯度为 99.999%),流速为 70.0 mL/min;助燃气为空气(纯度为 99.999%),流速为 130.0 mL/min;载气为氮气(纯度为 99.999%),流速为 4.0 mL/min;不分流模式;进样量 1.0 μL;进样口温度为 230 °C;检测器为火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD)、温度为 250 °C;升温程序如下:初始柱温为 100 °C,以 30 °C/min 的速率升至 200 °C,以 10 °C/min 的速率升至 245 °C,保持 13 min^[14,15]。

3 结果与分析

3.1 样品前处理的优化

本研究为缩短样品前处理及气相分离时间,在参考国标 NY/T761-2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》基础上做了部分优化。首先,样品前处理采用旋转蒸发替代国标的水浴

蒸干方法,大大缩短了样品前处理时间,提高了样品前处理的效率;同时,采用提高升温速率方法,缩短了目标农药的出峰时间,防止目标峰出现拖尾现象,通过上述方法能够提高目标农药的检测分析速率,为大批量蔬菜样品的监测分析提供高效、便捷的检测方法。

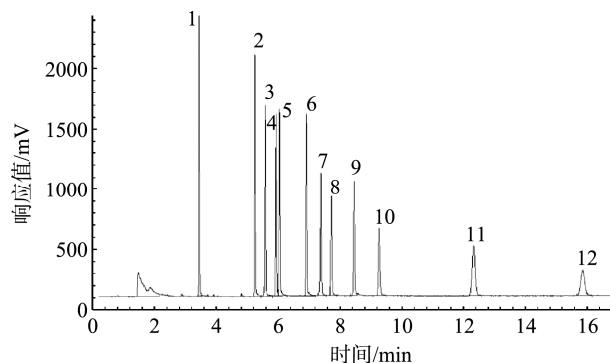
3.2 标准色谱图

按上述气相色谱条件对 12 种农药的混合标准工作液(0.4 mg/L)进行检测分析,在此条件下 12 种农药均能较好地分离,未出现杂质干扰峰(图 1),12 种农药的保留时间见表 1。

3.3 方法的线性范围、相关系数及检出限

分别配制质量浓度为 0.05、0.10、0.20、0.40、1.0 mg/L 的 12 种农药混合标准工作液进行色谱测定,以各农药的质量浓度 $C(\text{mg/L})$ 为横坐标,峰面积 A 为纵坐标得到线性方程(表 2)。由表 2 可以看出,标准曲线在 0.05 ~ 1.0 mg/L 范围内呈现良好的线性关系,相关系数 r 在 0.99935 ~

0.99993,满足仪器分析相关系数要求。按照 3 倍信噪比计算 12 种农药的检测限为 0.010 ~ 0.060 mg/kg。



注: 1. 敌敌畏; 2. 灭线磷; 3. 甲拌磷; 4. 二嗪磷; 5. 氧乐果; 6. 乐果; 7. 毒死蜱; 8. 马拉硫磷; 9. 水胺硫磷; 10. 丙溴磷; 11. 三唑磷; 12. 亚胺硫磷。

图 1 12 种农药标准色谱图(0.4 mg/L)

Fig.1 Chromatogram of 12 pesticides (0.4mg/L)

表 1 12 种农药的保留时间
Table 1 Retention time of 12 pesticides

农药名称	保留时间/min	农药名称	保留时间/min
敌敌畏 Dichlorvos	3.467	毒死蜱 Chlorpyrifos	7.407
灭线磷 Ethoprophos	5.280	马拉硫磷 Malathion	7.742
甲拌磷 Phorate	5.611	水胺硫磷 Isocarbophos	8.478
二嗪磷 Diazinon	5.973	丙溴磷 Profenofos	9.287
氧乐果 Omethoate	6.072	三唑磷 Triazophos	12.319
乐果 Dimethoate	6.947	亚胺硫磷 Phosemet	15.832

表 2 12 种农药的线性方程及检出限
Table 2 Lowest detection limits and linear equations of 12 pesticides

农药	线性范围/(mg/L)	线性方程	相关系数 r	检出限/(mg/kg)
敌敌畏 dichlorvos	0.05 ~ 1.0	$Y=9456.00565X-58.426458$	0.99955	0.010
灭线磷 ethoprophos	0.05 ~ 1.0	$Y=9583.13148X-61.635294$	0.99935	0.020
甲拌磷 phorate	0.05 ~ 1.0	$Y=8351.56677X-63.131949$	0.99940	0.020
二嗪磷 diazinon	0.05 ~ 1.0	$Y=7426.48969X-40.4196013$	0.99962	0.020
氧乐果 omethoate	0.05 ~ 1.0	$Y=8291.06705X-92.885596$	0.99958	0.020
乐果 dimethoate	0.05 ~ 1.0	$Y=8767.93255X-61.092997$	0.99993	0.020
毒死蜱 chlorpyrifos	0.05 ~ 1.0	$Y=6616.88011X-34.78938$	0.99971	0.020
马拉硫磷 malathion	0.05 ~ 1.0	$Y=5519.07844X-32.447249$	0.99981	0.030
水胺硫磷 isocarbophos	0.05 ~ 1.0	$Y=7366.58247X-39.691859$	0.99980	0.030
丙溴磷 profenofos	0.05 ~ 1.0	$Y=5437.2552X-36.991694$	0.99950	0.040
三唑磷 triazophos	0.05 ~ 1.0	$Y=6658.49487X-30.275748$	0.99977	0.010
亚胺硫磷 phosemet	0.05 ~ 1.0	$Y=5129.28756X-58.460286$	0.99950	0.060

3.4 方法的精密度和准确度

在番茄、茄子、辣椒等 3 种茄果类蔬菜样品中添加 0.05、0.10、0.50 mg/L 的 12 种农药混合标准工作液进行回收率试验($n=3$), 得到平均加标回收率和相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD)。结果表明: 12 种农药的回收率为 71.5%~112.4%, RSD 值为 1.0%~9.4%(见表 3), 符合农药多残留相关分析要求。

3.5 实际样品测试

本次共抽取拉萨市各批发市场茄果类蔬菜 100 份, 其中毒死蜱和氧乐果各超标 1 次, 其余 10 种农药均未超

标, 拉萨市茄果类蔬菜存在一定质量安全隐患, 需持续监督检测。

4 结 论

本研究采用匀浆提取、旋蒸后定容的便捷样品前处理方法, 建立了高原条件下同时测定茄果类中敌敌畏等 12 种有机磷农药残留的气相色谱分析方法, 选择的气相色谱条件可将 12 种农药组分完全分离, 回收率在 71.5%~112.4% 之间, RSD 值为 1.0%~9.1%, 检出限为 0.01~0.06 mg/kg, 该方法重现性较好、灵敏度和精密度较高、检出限较低, 适用于茄果类蔬菜中多种农药残留检测分析要求。

表 3 12 种农药的回收率和相对偏差(% , $n=3$)
Table 3 Recoveries and RSD of 12 pesticide residues (% , $n=3$)

农药	番茄			茄子			辣椒											
	0.05 mg/L	0.10 mg/L	0.50 mg/L	0.05 mg/L	0.10 mg/L	0.50 mg/L	0.05 mg/L	0.10 mg/L	0.50 mg/L									
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
敌敌畏 dichlorvos	93.7	5.7	85.1	3.0	87.3	4.9	79.6	5.8	87.3	2.9	83.7	7.4	77.8	9.5	84.2	3.8	83.6	7.3
灭线磷 ethoprophos	93.5	7.8	102.5	8.7	91.6	6.9	89.6	9.7	91.3	4.5	85.4	5.3	89.9	8.4	95.7	5.4	93.3	7.3
甲拌磷 phorate	79.5	5.3	71.5	1.0	80.5	4.2	79.5	5.7	73.7	3.1	75.4	6.8	72.4	5.4	77.2	1.8	76.6	4.7
二嗪磷 diazinon	85.9	7.9	103.4	8.6	89.5	8.3	88.5	7.8	94.2	5.2	90.4	6.9	88.4	7.9	92.1	4.7	90.1	6.7
氧乐果 omethoate	78.4	6.7	83.1	4.9	73.4	7.3	75.5	6.8	79.3	5.2	72.6	8.3	76.6	5.3	81.2	4.1	73.4	7.1
乐果 dimethoate	73.4	8.3	102.2	8.3	82.1	6.4	88.4	5.9	94.6	6.3	90.1	4.7	88.5	7.9	91.5	5.2	79.5	8.3
毒死蜱 chlorpyrifos	83.3	5.2	104.6	9.1	89.3	9.5	89.4	5.1	95.3	7.4	91.2	8.9	89.4	9.4	93.5	6.2	90.6	7.7
马拉硫磷 malathion	89.7	8.5	99.8	8.4	84.2	5.2	89.5	7.4	103.5	5.9	93.1	8.2	89.9	7.7	107.4	6.9	102.4	5.8
水胺硫磷 isocarbophos	91.2	6.3	101.8	9.0	89.8	8.4	86.5	3.5	98.8	5.7	92.1	5.9	89.5	7.2	105.1	6.2	91.6	8.7
丙溴磷 profenofos	84.6	7.9	104.6	8.9	93.3	7.2	93.4	7.3	99.3	4.9	92.3	4.7	88.6	7.3	107.2	7.3	90.5	9.2
三唑磷 triazophos	88.5	8.1	106.0	4.2	83.9	5.9	88.4	7.7	93.6	3.9	91.1	4.8	80.5	8.3	91.5	5.7	88.6	7.1
亚胺硫磷 phosemet	90.3	3.4	108.8	1.2	89.5	5.7	88.6	7.6	94.6	2.9	90.4	5.8	97.4	6.9	112.4	4.3	107.7	5.8

参考文献

[1] 杨月欣. 中国食物成分表(第六版)[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2018.
Yang YX. China food composition (sixth edition) [M]. Beijing: Peking University Medical Press, 2018.

[2] 王菲, 李银科, 王正银, 等. 缓释复合肥对茄子产量和不同采果期品质的影响[J]. 土壤学报, 2015, 52(2): 355-363.
Wang F, Li YK, Wang ZY, et al. Effects of slow-release compound fertilizer on yield and quality of eggplant relative to timing of harvest [J]. Acta Pedol Sin, 2015, 52(2): 355-363.

- [3] 温雅君, 孙江, 高景红, 等. 蔬菜中农药残留检出率的规率性研究[J]. 中国农学通报, 2012, 28(12): 248–251.
Wen YJ, Sun J, Gao JH, *et al.* Variation of detectable rate of pesticide residue in vegetables [J]. Chin Agric Sci Bull, 2012, 28(12): 248–251.
- [4] 王绪芬, 袁素芳. 茄果类蔬菜农药残留分布的特点及防治对策[J]. 北方园艺, 2014, (13): 217–218.
Wang XF, Yuan SF. The distributing characteristics and countermeasures for control and prevention of solanaceous vegetable pesticide remnant [J]. North Hortic, 2014, (13): 217–218.
- [5] 曹哲峰, 焦晓伟. 茄果类蔬菜农药残留状况分析[J]. 农业开发与装备, 2019, (4): 79–80.
Cao ZF, Jiao XW. Analysis on pesticide residual status of solanum vegetables [J]. Agric Dev Equip, 2019, (4): 79–80.
- [6] 李焕烽, 钊锦霞, 李宝聚. 茄果类蔬菜细菌性病害种类[J]. 中国蔬菜, 2013, (15): 23–25.
Li HL, Chuan JX, Li BJ. Types of bacterial diseases in solanum vegetables [J]. Chin Veg, 2013, (15): 23–25.
- [7] 金玉华. 南疆设施茄果类蔬菜主要病虫害防治技术探讨[J]. 农业科技通讯, 2018, (12): 296–297.
Jin YH. Discussion on main pest control techniques of solanum facilities vegetables in the southern of Xinjiang [J]. Bull Agric Sci Technol, 2018, (12): 296–297.
- [8] 许爱霞, 宋小龙, 刘子斌, 等. 有机磷农药在不同品种高原夏菜中的残留动态研究[J]. 中国果菜, 2019, 39(7): 37–40.
Xu AX, Song XL, Liu ZB, *et al.* Study on residual dynamics of organophosphorus pesticides in different varieties of summer vegetables [J]. Chin Fruit Veg, 2019, 39(7): 37–40.
- [9] GB/T 8321.10-2018 农药合理使用准则(十)[S].
GB/T 8321.10-2018 Guidelines for the rational use of pesticides (ten) [S].
- [10] 赵小中, 魏小春, 朱香玲, 等. 7 类重要蔬菜中农药残留风险分析[J]. 河南农业科学, 2013, (12): 98–101.
Zhao XZ, Wei XC, Zhu XL, *et al.* Risk analysis of pesticide residues in seven categories of vegetables [J]. J Henan Agric Sci, 2013, (12): 98–101.
- [11] Wang S, Yang S, Ren L, *et al.* Determination of organophosphorus pesticides in leeks (*Allium porrum* L.) by GC-FPD [J]. Chromatogr, 2009, 69(1–2): 79–84.
- [12] Sapbamrer R, Hongsibsong S. Organophosphorus pesticide residues in vegetables from farms, markets, and a supermarket around kwan phayao lake of northern Thailand [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2014, 67(1): 60–67.
- [13] NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S].
NY/T 761-2008 Determination of organophosphorus, organochlorine, pyrethroids and carbamate pesticides in vegetables and fruits [S].
- [14] 赵蕾, 张媛媛, 李轶, 等. 同时测定蔬菜中 15 种有机磷农药的残留方法[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(16): 113–118.
Zhao L, Zhang YY, Li Y, *et al.* Simultaneous determination of 15 organophosphorus pesticide residues in vegetables [J]. Food Res Dev, 2019, 40(16): 113–118.
- [15] Mahpishanian S, Sereshti H. One-step green synthesis of β -cyclodextrin/iron oxide-reduced graphene oxide nanocomposite with high supramolecular recognition capability: Application for vortex-assisted magnetic solid phase extraction of organochlorine pesticides residue from honey samples [J]. Food Chem, 2017, 226: 32–43.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



蒲继锋, 研究实习员, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: 15289146385@163.com



潘虎, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: ph2032007@126.com