

## 蔬菜上有机磷农药残留及洗涤的影响

唐晓伟 何洪巨 李 武

(北京市蔬菜研究中心 北京 100089)

**摘要** 采用气相色谱的多残留检测技术对9种蔬菜48份样品中有机磷农药的残留进行分析,给出黄瓜的有机磷添加回收率及残留结果,同时采用不同洗涤处理对黄瓜上氧化乐果残留进行初步探讨,给出不同洗涤条件下黄瓜氧化乐果的去除效果。

**关键词** 蔬菜 有机磷农药 洗涤方法 农药残留分析

### 0 引言

近几年,我国食用蔬菜引发的中毒事件时有发生,其中98%是蔬菜上有机磷农药残留引起的。蔬菜上农药残留问题严重威胁着消费者的健康,引起国家政府部门的高度重视,特别是加入WTO以后,我国出口蔬菜分别受到来自日本、欧盟和美国的贸易技术壁垒,导致很大的经济损失;在国内,蔬菜食用的安全性问题也是老百姓十分关注的问题。

我国是蔬菜产销大国,1998年全国共有蔬菜种植面积1200万公顷,年产蔬菜3700亿kg,1999年种植面积1334.7万公顷,蔬菜总产4052.8亿kg。现我国人均蔬菜占有量已达250多kg,远远超过世界平均水平的102kg。蔬菜生长周期短,特别是大棚蔬菜,温度高,湿度大,更容易发生病虫害。农民大量、多次使用农药,特别是部分农户不按规定使用不容许施与蔬菜上的剧毒、高毒农药,导致蔬菜农药残留污染严重。据有关资料统计,全国由于食用被农药污染的蔬菜引发的中毒人数,1994年和1995年高达8211人,死亡多人。有机磷农药残留引起的蔬菜中毒事件占全国农药残留中毒事件的98%以上。因此,为了保护消费者的健康,加强蔬菜农药残留检测的研究和为消费者提供合理的清洗方法具有重要意义。

### 1 实验

#### 1.1 材料

1.1.1 蔬菜样品 从北京市各大批发市场、超级市场等抽取蔬菜样品422份,涉及57种蔬菜,包括叶菜、果菜及根茎菜等。

1.1.2 农药标准品 倍硫磷、辛硫磷、甲拌磷、敌百虫、杀扑磷、氧化乐果、甲胺磷、对硫磷、马拉硫磷、啶硫磷、甲基对硫磷、二嗪农、杀螟硫磷、敌敌畏等。

1.1.3 溶剂 重蒸乙酸乙酯、无水硫酸钠(AR)。

#### 1.2 仪器

1.2.1 旋转蒸发器:BUCHI 461 水浴,BUCHI RE 121 旋转蒸发装置

1.2.2 组织捣碎匀浆提取装置

1.2.3 真空泵一台,抽滤装置一套

1.2.4 气相色谱仪 SHIMADZU GC-16A,FPD 检测器 C-R4A 数据处理机:毛细管柱:CBP1-S25-051;程序升温:100℃保持2min后以10℃/min的速度升温至200℃随后以2℃/min的速度升温至250℃并保持1min;检测器:270℃;进样口:270℃

#### 1.3 实验主法

蔬菜样品经有机溶剂提取,去掉水分,浓缩后直接采用气相色谱的FPD检测器进行有机磷农药多残留检测。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 回收率

用乙酸乙酯直接提取添加到黄瓜、西红柿的各种有机磷农药,用GC-FPD检测,测得的回收率和残留量分别列于表1和表2。10种有机磷农药的混标色谱图作为对照(见图1)。

表1 黄瓜中添加有机磷农药0.2mg/kg的回收率

农药品种	回收率/%			平均回收率/%	SD/%	RSD-/%
	1	2	3			
倍硫磷	88.65	91.63	90.18	90.15	1.49	1.65
敌敌畏	93.83	90.58	92.64	92.35	1.64	1.78
杀螟松	90.96	93.05	89.74	91.25	1.67	1.83
马拉硫磷	94.33	92.68	94.55	93.85	1.02	1.09
甲胺磷	90.15	85.76	91.50	89.14	3.00	3.36
二嗪磷	95.66	92.48	90.44	92.86	2.63	2.83
内吸磷	87.61	92.87	89.56	90.01	2.66	2.96
对硫磷	93.68	95.79	91.24	93.57	2.28	2.44
甲基对硫磷	90.41	85.88	92.63	89.64	3.44	3.84
甲拌磷	89.65	92.51	88.80	90.32	1.94	2.15
啶硫磷	91.75	95.28	89.91	92.31	2.73	2.96
氧化乐果	85.56	90.41	92.13	89.37	3.41	3.82
溴硫磷	92.81	85.49	90.08	89.46	3.70	4.14

表2 色谱法检测蔬菜样品中有机磷农药平均残留量(mg/kg)

蔬菜	甲胺磷	DDVP	马拉硫磷	甲基-1605	氧化乐果
油菜	1.26	nd	nd	-	2.68
苦瓜	nd	nd	nd	-	nd
柿子椒	0.60	nd	nd	-	1.65
樱桃西红柿	nd	nd	nd	-	nd
甘蓝					
西红柿	nd	0.084	nd	-	nd
茄子	nd	nd	nd	1.80	nd
黄瓜	nd	nd	nd	nd	nd
大白菜	1.20	nd	nd	nd	nd

注:nd 未检出

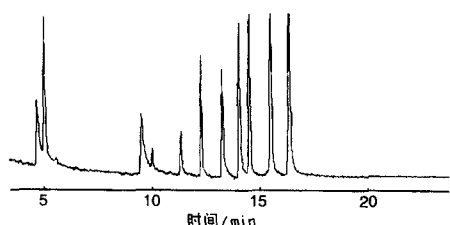


图1 10种有机磷农药的混标色谱图

1. 甲胺磷, 2. 敌敌畏, 3. 氧化乐果, 4. 内吸磷, 5. 二嗪磷,
6. 甲基对硫磷, 7. 对硫磷, 8. 马拉硫磷, 9. 啶硫磷, 10. 倍硫磷

### 2.2 不同洗涤方式对蔬菜上农药残留量的影响

收获后,蔬菜上有残留的农药仍在不断的发生变化。主要物理化学过程有:挥发、水解、光解、渗透、代谢酶转换、氧化等。除此之外,人类的许多操作过程对蔬菜上的残留农药也具有很大影响,如洗涤、整理、去皮、烹调等。

洗涤对去除残留农药的效果,本试验主要对洗涤温度和方式以及洗涤时间进行初步探讨。从本所试验田取 2kg 未喷农药的黄瓜,采用均匀喷雾的方式向 2kg 黄瓜上均匀喷施氧化乐果有机磷农药,放置 2h 后,均匀取样测定黄瓜上氧化乐果的残留量为 58.43mg/kg,作为空白。其余黄瓜等分为 6 份。分别用来测定洗涤剂、温水、盐水洗涤对氧化乐果的去除作用。从市场上购得 4 个不同品牌的洗涤剂,分别编号为 1、2、3、4 号,加适量的自来水溶解,取 4 份喷有氧化乐果的黄瓜分别浸入其中,用手洗涤约 30s,然后用自来水冲洗 1min;另取 1 份黄瓜浸入 50℃温水手洗 30s,取出采用同温度温水冲洗 1min;剩余的 1 份黄瓜浸入自来水溶解的盐水中手洗 30s,取出,自来水冲洗 1min。以上 6 份处理的黄瓜分别测定其处理后氧化乐果的残留量,将结果列于表 3。

从表 3 可见,温水洗涤处理比冷洗更有效,不同洗涤剂洗涤,效果不同。黄瓜上的氧化乐果残留,采用温度为 50℃左右的水洗涤,农药残留降解率为

表3 不同品牌洗涤剂对黄瓜上氧化乐果残留去除作用

洗涤方式	残留量/mg·kg <sup>-1</sup>	去除率%
洗涤剂 1 号	45.96	21.34
洗涤剂 2 号	58.82	0
洗涤剂 3 号	58.02	0.71
洗涤剂 4 号	29.98	48.69
50℃清水洗涤	16.71	71.40
盐水洗涤	48.86	16.38
对照	58.43	

71.40%;采用 4 个不同品牌的洗涤剂洗涤,残留下降量不等,最高的下降 48.69%。另外,温水洗涤比冷水加盐洗涤效果好。同时,由于采用洗涤剂洗涤,在黄瓜上增加洗涤剂的残留物质,在采用洗涤剂洗涤的黄瓜样品检测的色谱图上发现 2 个未知峰,估计是洗涤剂中含有的含磷的物质残留。

### 3 结论

3.1 根据对所抽取的 422 份蔬菜样品有机磷残留的快速检测结果可以看出,表现出严重污染的有 68 份,占总样品数的 16.11%;中度污染的有 61 份,占总数的 14.45%;

3.2 轻度污染的有 90 份,占总数的 21.33%;无污染和有 203 份,占总数的 48.10%。污染比较严重的蔬菜有柿子椒、西红柿、樱桃西红柿、黄瓜;而丝瓜、菠菜、生菜、茄子、小白菜污染相对较小,大部分是无污染或轻度污染,共占总数的 69.43%。

3.3 从污染蔬菜的农药品种看,仍然有部分农药是在蔬菜上严禁使用的剧毒、高毒农药,如甲基-1605、氧化乐果、甲胺磷等。存在着占总数 16.11% 的蔬菜样品受到有机磷农药的严重污染。因此,加强农药的使用和管理,加强产、销过程的农药残留检测控制,严防和杜绝具有高毒、高残留有机磷农药的蔬菜进入流通环节,确保消费者健康是一项十分重要和紧迫的任务。

3.4 温水洗涤处理比冷洗更有效,不同洗涤剂和方式,洗涤效果不同。

#### 参考文献

- 1 季玉玲等.气相色谱法测定蔬菜中多农药残留,南京农业大学学报,1997,20(3):96~100
- 2 束放.1999 年全国农药需求动态,农药科学与管理,1999,20(1):39~40
- 3 姚建仁等.食用蔬菜中毒事故的致因与对策 中国蔬菜,1999,1:54~56
- 4 姚建仁等.浅谈农药残留污染、中毒与控制策略,植物保护,2001,27(3):31~35

(下转第 32 页)

四种微量元素的吸光度,其中红花茶系列取样稀释5倍测定其中的Mn元素。

## 2 结果与讨论

各样品中的微量元素Zn、Cu、Mn、Pb的含量测定结果(见表4)。

表4 样品测定结果( $\mu\text{g/g}$ )

样品	Zn	Cu	Mn	Pb
当归	25.168	7.826	36.872	1.768
陈皮	25.626	4.182	12.342	1.902
艾叶	35.174	9.972	67.241	2.883
红花	36.482	15.692	67.766	2.487
红花茶Ⅱ	54.132	20.583	482.098	2.520
红花茶Ⅲ	32.749	13.351	388.262	1.910
稳心冲剂	8.061	0.064	6.881	0.463

测定结果表明:单味药中红花、艾叶锌含量相当,较当归、陈皮高,后二者锌含量相近,中药制剂中红花茶Ⅱ的锌含量最高,红花茶Ⅲ次之,最低为稳心冲剂,比各种单味药都要低。铜、锰的含量规律大致相同,红花茶Ⅲ中铜锰含量均为最高,稳心冲剂则为最低,各样品中的铅元素含量普遍较低;经比较,在所测样品中稳心冲剂所含的四种元素含量最低,这

与原料和加工工艺有关。

在临床应用上,锌铜锰为人体必需微量元素,其中锌参与细胞的所有代谢过程,可参与酶的合成及其活性的发挥,促进生长发育,可提高免疫功能,对血细胞有一定的作用<sup>4</sup>,实验结果中当归、红花、艾叶中均含有较高的锌,这与其活血、补血、止血的功能有着一定的关系;铜元素对铁代谢及造血功能有影响,红花及红花茶系列中铜含量均较高,这与它们的活血养颜及治疗心脑血管疾病的功能相符;在各种样品中,铅的含量普遍较低,这符合临床用药要求,药品中有害元素铅的含量有限制,以免造成积累性铅中毒;红花茶系列的锰含量在各种样品中数最高,长期饮用对治疗缺锰性疾病有帮助。样品中其它微量元素的含量与临床应用疗效之间的关系有待进一步研究。

### 参考文献

- 1 刘大有等.中华微量元素科学,1995,2(2):251
- 2 俞小平.本草纲目精译,北京:科学技术文献出版社,1999
- 3 郭兰忠.现代实用中医学,北京:人民卫生出版社,1999
- 4 傅永怀.微量元素与临床,北京:中国中医药科技出版社,1993

## Determination of Zinc, Copper, Manganese and Lead in some Chinese traditional medicine and preparations

Li Ying Li Wenjun Liu Kelin Wang Xuelin

(Department of chemistry, The Capital Normal University Beijing 100037)

**Abstract** Zinc, copper, manganese and lead in some Chinese Traditional Medicine and preparations, including angelica, dried tangerine peel, safflower, argy leaf, Wenxin Chongji and Safflower Tea, Were determined by FAAS to reveal the relation between the effect of medicine and the trace elements.

**Key words** Trace elements FAAS Chinese traditional medicine and preparations

(上接第30页)

## Study and influence of washing on organophosphorus pesticide multi-residues in vegetables

Tang Xiaowei He Hongju Li Wu

(National Engineering Research Center for Vegetables, Beijing, 100089)

**Abstract** 9 species vegetables including 48 samples were determined by multi-residues analysis using GC, giving the organophosphorus pesticide residues results, and the influence of washing in different ways on omethoat on cucumber has been studied.

**Key words** Vegetables Organophosphorus pesticide residues Washing