

碱水解法快速检测蔬菜中有机磷农药残留的研究

赵厚民, 徐 慧

(江苏省理化测试中心, 江苏 南京 210042)

[摘要] 提出一种有机磷农药残留快速检测方法——碱水解法, 其原理基于有机磷农药在强碱条件作用下容易发生水解, 水解产物易被具有氧化性的有色溶液氧化而使之褪色。实测结果表明: 该方法检测灵敏度为 0.5~5 mg/kg, 检测时间为 5~10 min, 检测成本低于 0.1 元人民币, 而且具有简单、方便、快捷等特点, 适合在家庭或农贸市场条件下检测蔬菜中有机磷农药残留水平, 对含有有机磷农药残留的蔬菜进行筛选, 确保食用蔬菜的质量安全。

[关键词] 有机磷农药, 快速检测, 碱水解法

[中图分类号] O645.5482.3⁺3 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1672-1292(2005)02-0080-03

Study on an Alkaline Hydrolysis Method for Detecting Organophosphate Pesticide Residues in Vegetables

ZHAO Houmin, XU Hui

(Jiangsu Center of Physics and Chemistry Test, Jiangsu Nanjing 210042, China)

Abstract A new alkaline hydrolysis method is developed for rapidly detecting organophosphate pesticide residues in vegetables. Its principle is based on the fact that organophosphate pesticide hydrolyzes and its hydrolysate is oxidized by purple al oxidizing solution. The detecting results show that the detecting sensitivity ranges from 0.5~5 mg/kg, the time of detection is 5~10 min and the cost of detection is about 0.012 US dollar. And it is a simple, convenient and quick method of detecting organophosphate pesticide residues, and can be used to check for levels of pesticide residues in family or market without other instrument.

Key words organophosphate pesticide residues, rapid detection, alkaline hydrolysis

0 引言

近年来由于农药的滥用或使用不当, 农药的残留问题严重影响到人类的身体健康。随着人们生活质量的提高, 对食用安全、营养、无污染的蔬菜等农产品的要求日趋强烈。因此, 蔬菜中农药残留的快速监控问题受到了社会普遍的重视。目前我国对农药残留检测的主要手段仍然依赖气相色谱法^[1,2]、气相色谱-质谱联用法等大型现代分析仪器, 这类仪器虽然检测灵敏度高, 但仪器的价格昂贵, 而且需要受过严格训练的技术人员进行操作使用, 同时样品前处理繁琐复杂, 耗时太长, 经济成本高, 从技术上和经济上都无法满足大批量样品的适时快速检测, 无法保证人们在日常生活中的食品质量安全。因此研究蔬菜中农药残留快速检测技术已

成为各级主管部门和广大居民关注的问题。

目前, 有机磷农药快速检测法主要有酶抑制法^[3~5]、金属离子催化法^[6]等, 笔者在对这 2 种快速检测方法进行研究比较后, 研制出灵敏度较高的化学检测方法——碱水解法, 其检测灵敏度为 0.5~5 mg/kg, 检测时间为 5~10 min, 检测成本低于 0.1 元人民币, 并且具有简单、方便、快捷等特点, 适用于家庭、农贸市场、蔬菜生产基地等农药残留现场检测。

1 检测原理

1.1 水解^[6,7]

农业上, 很多有机磷化合物用作杀虫剂, 目前使用的主要有磷酸酯、硫代磷酸酯、麟酸酯等类型。这些有机磷杀虫剂主要为酯类化合物, 在水中易缓

收稿日期: 2005-02-25

基金项目: 江苏省科学技术厅社会发展基金资助项目 (BS2001024)。

作者简介: 赵厚民(1954-), 副研究员, 主要从事分析化学方面的研究。E-mail: zhaohoumin@163.com

慢水解,而遇强碱容易水解生成磷酸和醇类、酚类等而失去毒性.反应原理如下:

有机磷化合物 $\xrightarrow{\text{强碱}}$ 磷酸 + 醇类、酚类等

1.2 氧化

有机磷化合物的水解产物与具有氧化性的溶液反应,使得溶液的紫红色褪去变成无色.

2 材料与方法

2.1 试剂及仪器

(1) 试剂:有机磷农药对照品(中国药品生物制品检定所),磷酸氢二钾(分析纯)洗脱液或氯化钠洗脱液,无色检测液 A,紫红色检测液 B.

(2) 试样:小青菜,菊花叶,空心菜,白菜等(市售).

(3) 仪器:10mL比色管,滴管等玻璃器皿(市售).

2.2 检测步骤

2.2.1 标准溶液检测

分别准确称取适量有机磷农药对照品于 10 mL 容量瓶中,用洗脱液溶解并稀释至刻度,作为标准有机磷储备液.吸取标准有机磷储备溶液适当体积于 10 mL 比色管中,并补充洗脱液至 5 mL,将检测液 A 和检测液 B 加入已制备好的有机磷标准试样液,振荡混匀,静置 3~5 min,观察结果,同时进行空白试验.其检测流程为:配制标准试样液并稀释——滴入 2 滴紫红色检测液 B——滴入 3 滴无色检测液 A.

2.2.2 蔬菜样品测试

取 2~3 片新鲜菜叶约 5g 置于洗脱杯中,加入约 5 mL 洗脱液,用滴管吸取洗脱液反复冲洗菜叶表面约 15 s,然后将洗脱液倒入 10 mL 比色管中.同 2.2.1 步骤检测,同时进行空白试验.

由于易受植物组织液、叶绿素等因素影响,制样过程中选取表面光滑无破损的新鲜蔬菜,并应避免水汁带入样品中,以免导致试样混浊.另外应严格控制提取洗脱时间,时间过短,不能有效提取蔬菜表面的农药残留,时间过长会把蔬菜中的组分浸出.

2.2.3 结果判断

空白对照管呈紫红色,若样品管颜色与对照管相同或相似,表明被检测样品无超量农药残留,判断为阴性,用“-”符号表示未检出;若样品管无色或淡黄色,与对照管有明显差别,则明显有超量农药残留,判断为阳性用“+”符号,表示检出农药残

留.

3 结果与分析

3.1 检测灵敏度

根据有关行业标准,采用本法对常见的部分有机磷农药进行检测.检测结果表明:本法对有机磷类农药有较高的灵敏度,但对各类有机磷的检测灵敏度有一定差异,平均检测限为 0.5~5 mg/kg.各种农药最低量检出浓度见表 1.

表 1 常见农药最低检出浓度

农药名称	毒性	最低检出浓度/(mg/kg)
氧化乐果	高毒	0.5~2
甲拌磷	高毒	3~4
灭虫威	高毒	0.5~2
甲胺磷	高毒	4~5
敌敌畏	中毒	2~3
乐果	中毒	3~5
倍硫磷	中毒	4~6
亚胺硫磷	中毒	6~8

3.2 重复性试验

根据 2.2 节样品检测步骤,严格按照样品制备要求对小青菜、菠菜、菊花叶、大青菜等 4 种新鲜蔬菜样品进行了重复试验,检测结果表明:同一批蔬菜的 3 次检测结果是一致的.由此表明,碱水解法快速检测蔬菜中有机磷农药残留有较好的重现性(结果见表 2).

表 2 不同蔬菜的检测结果

蔬菜名称	1	2	3
小青菜	+	+	+
菠菜	-	-	-
菊花叶	-	-	-
大青菜	-	-	-

注:“+”表示检出,“-”表示未检出.

3.3 对比试验

分别采用气相色谱法和碱水解快速检测法对几种新鲜蔬菜样品进行了有机磷农药残留检测,并将检测结果进行了对比,结果见表 3.

表 3 碱水样法与气相色谱法对比试验

蔬菜	气相色谱法(mg/kg)	碱水解法
小青菜	0.521	+
菊花叶	5.019	+
空心菜	4.124	+
白菜	未检出	-
苋菜	未检出	-
四季豆	未检出	-

注:“+”表示检出,“-”表示未检出.

从表 3 对比结果中可以看出,碱水解快速检测法与气相色谱法对蔬菜表面有机磷农药残留的检测结果有明显相关性,在严格按照样品制备要求的

前提下,蔬菜表面相关成分对碱水解法检测结果不会产生明显干扰.由此可见,碱水解快速检测法可用于叶类新鲜蔬菜的现场检测.

3.4 实例分析

按照 2.2 节检测步骤对部分市售新鲜蔬菜样品进行了有机磷农药残留快速检测,结果见表 4.由表 4 可以看出,小青菜、韭菜、苋菜等蔬菜检测出有机磷农药残留成分,其他菜类未检出有机磷农药残留成分,其原因可能与蔬菜生长过程中农药的喷洒次数和喷洒浓度有关.

图 4 不同蔬菜的检测结果

蔬菜名称	批次 1	批次 2	批次 3
小青菜	+	+	-
韭菜	+	+	-
大青菜	-	-	-
苋菜	+	-	+
菠菜	-	-	-
白菜	-	-	-
花菜	-	-	-
菊花叶	-	+	-
茼蒿	+	-	+

注:“+”表示检出,“-”表示未检出.

4 讨论

(1) 碱水解法针对性强,实用性广,可对含农药残留的新鲜蔬菜进行粗筛,将含有机磷农药残毒的蔬菜控制在市场外,避免农药中毒事故发生,让人们吃上相对放心的蔬菜.该方法简单、方便、快捷,可广泛用于蔬菜生产基地、农贸市场、家庭等场所.

(2) 本方法重现性较好,但由于易受植物组织液、叶绿素等因素影响,因此样品检测制备过程要求严格,且主要用于叶菜类表面的有机磷农药残留的检测.

(3) 本方法检测灵敏度较高(0.5~5 mg/kg),并且检测速度快,检测 1 个样品,从取样到检测仅

需 10min 左右即可完成,而且不需要复杂昂贵的仪器设备和专业技术人员,同时检测成本低,每检测 1 个样品仅需 0.1 元人民币,适用于菜场和家用.

(4) 碱水解快速检测法与现代仪器检测法具有互补性.前者快速检测蔬菜中有机磷农药残留的总量水平,及时把守蔬菜质量安全关,时效性强;后者则能定性定量不同种类的有机磷农药残留量,而且具有更高的分辨率和检测灵敏度,选择性强.因此,前者可快速筛选含有农药残毒的蔬菜品种,然后根据要求采用现代仪器检测不同种类的有机磷残留量.

[参考文献]

- [1] 白艳玲,王丽玲.气相色谱法快速检测蔬菜中六种有机磷农药残留量[J].中国卫生检验杂志,1999,9(4): 279-281.
- [2] 孟宇航,李建文.毛细管柱气相色谱法同时分离鉴定 23 种有机磷农药[J].中国公共卫生,2001,17(2): 165-166.
- [3] 高晓辉,朱光艳.蔬菜上农药残毒快速检测技术[J].农药科学与管理,2000,21(4): 29-31.
- [4] 王晶,张田,陈义珍,等.三种农药残留量速测方法的对比性试验研究[J].中国食品卫生杂志,2001,13(6): 18-19.
- [5] 李治祥,黄土忠,翟延路,等.快速测定蔬菜水果中农药残毒的酶抑制技术[J].中国环境科学,1991,11(4): 311-313.
- [6] 汪世强,陆自强,陈丽芳,等.速测灵对蔬菜有机磷农药残留检测的研究[J].江苏农业研究,2001,22(4): 29-31,46.
- [7] 徐寿昌.有机化学[M].第 2 版.北京:高等教育出版社,1993.482-483.

[责任编辑:孙德泉]