

## 水果蔬菜中有机磷农药残留不同处理方法比较

刘娟, 官斌, 袁东星

近年来, 蔬菜瓜果中的有机磷农药残留引起中毒事故时有发生, 引起了社会各界的高度重视。统计数字表明, 有机磷农药中毒占食物中毒的绝大多数。家居生活中, 为了减少有机磷农药残留的危害, 食用蔬菜瓜果前人们常采用的处理方法除洗涤法外, 还有去皮、沸水焯洗、微波加热和炒烹饪法等。本研究主要比较上述不同方法对有机磷农药的去除效果, 旨在为蔬菜瓜果的安全食用提供参考。

### 1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂 仪器: Agilent GC-6890 气相色谱仪配 FPD 检测器和 7683 型自动进样器 (Agilent Co, USA); SPB-1701 色谱柱 (30.0 m  $\times$  320  $\mu$ m, 0.25  $\mu$ m 涂层, Supelco Co, USA); 松下 NN-8552WF 变频微波炉 (上海松下微波炉有限公司, 功率 1000 W)。试剂: 乙酸乙酯; 无水硫酸钠; 以乙酸乙酯配制浓度为 200  $\mu$ g/L 的磷酸三丁酯溶液; 活性炭。市售农药: 40% 乐果乳油; 50% 甲胺磷乳油; 45% 马拉硫磷乳油; 80% 敌敌畏乳油。

### 1.2 分析步骤

1.2.1 模拟农药污染蔬菜的制备 按照农田喷洒农药的方法, 将甲胺磷、乐果、马拉硫磷和敌敌畏的混合溶液, 喷洒在种植于厦门曾厝菜地的黄瓜、生菜、白萝卜、豇豆以及厦门大学校内的龙眼树和水培空心菜上, 经过 48 h (龙眼 96 h) 后, 采割, 冷藏保存, 并尽快分析。

1.2.2 蔬菜瓜果的食前处理 (1) 去皮法: 将瓜果 (龙眼、黄瓜、白萝卜) 的果皮与果肉分开; (2) 沸水焯洗: 将样品 (生菜、豇豆) 放于沸水中焯约 5 s; (3) 微波加热: 将样品 (生菜、豇豆) 浸入沸水, 于微波炉中分别加热 2, 5, 10 min; (4) 炒 (不加油): 空心菜在功率为 1000 W 的电炉上炒 2 和 5 min。除沸水焯洗和加热以外, 所有的实验均在常温下进行。

1.2.3 样品鉴定分析的预处理 将经食前处理的菜样绞碎, 取 10.0 g 样品于离心管中, 分别加入内标物磷酸三丁酯、无水硫酸钠和乙酸乙酯, 超声萃取 10 min, 于 3500 r/min 下离心 2~3 min, 上清液转移至盛有无水硫酸钠和活性炭小烧杯。重复萃取 2 次, 合并上清液。烧杯内容物移入盛有无水硫酸钠的漏斗, 收集滤液于接液试管中。将接液试管置于 40  $^{\circ}$ C 水浴中, 用氮气吹脱溶剂至约 0.5 ml, 定容至 1 ml, 供气相色谱测定。对每种蔬菜瓜果的每一种处理方法进行评估, 样本数为 4。有机磷农药残留浓度以平均值和标准偏差表示。

### 2 结果

2.1 有机磷农药残留在瓜果不同部位的分部 结果表明, 各种有机磷农药残留在 3 种瓜果表皮的浓度高于肉里。甲胺磷在黄瓜皮和肉中的浓度分别为 (0.560  $\pm$  0.071) 和 (0.470  $\pm$  0.037)  $\mu$ g/g; 在龙眼壳和肉中的浓度分别为 (1.255  $\pm$  0.257) 和 (0.344  $\pm$  0.057)  $\mu$ g/g; 在白萝卜皮和肉中的浓度分别为 (9.793

$\pm$  0.935) 和 (2.545  $\pm$  0.381)  $\mu$ g/g。乐果在黄瓜皮和肉中的浓度分别为 (0.144  $\pm$  0.013) 和 (0.054  $\pm$  0.005)  $\mu$ g/g; 在龙眼壳和肉中的浓度分别为 (3.215  $\pm$  0.743) 和 (0.172  $\pm$  0.002)  $\mu$ g/g; 在白萝卜皮和肉中的浓度分别为 (5.604  $\pm$  0.984) 和 (1.694  $\pm$  0.147)  $\mu$ g/g。马拉硫磷和敌敌畏只在龙眼壳中被检出, 浓度分别为 (0.168  $\pm$  0.012) 和 (0.022  $\pm$  0.006)  $\mu$ g/g。这可能与马拉硫磷和敌敌畏均属非内吸性农药, 不能被植物体吸收而残留在植物表面, 且容易降解有关<sup>[2]</sup>。

### 2.2 烹调方式对蔬菜中有机磷农药残留量的影响

2.2.1 微波加热对豇豆中有机磷农药的去除效果 用微波炉分别煮豇豆 2, 5 和 10 min, 分析处理前后豇豆中 4 种农药的残留量。结果, 甲胺磷、乐果、马拉硫磷和敌敌畏的去除率范围分别为 13%~53%, 52%~76%, 56%~81%, 67%~85%。随着处理时间的延长, 有机磷农药的浓度降低, 且随着时间的延长, 浓度降低的趋势减缓。

2.2.2 沸水焯洗和微波加热对生菜中有机磷农药去除效果的比较 对生菜经沸水焯洗前后的残留农药进行了分析, 并与微波处理的结果进行比较。结果, 在未处理时甲胺磷残留浓度为 (1.226  $\pm$  0.023)  $\mu$ g/g, 经沸水焯洗后分别降低为 (1.029  $\pm$  0.080)  $\mu$ g/g, 微波处理 2 和 5 min 后降低至 (0.279  $\pm$  0.017) 和 (0.217  $\pm$  0.017)  $\mu$ g/g; 未处理时乐果残留浓度为 (0.601  $\pm$  0.112)  $\mu$ g/g, 经沸水焯洗后降低为 (0.203  $\pm$  0.028)  $\mu$ g/g, 微波处理 2 和 5 min 后分别降低至 (0.111  $\pm$  0.013) 和 (0.067  $\pm$  0.007)  $\mu$ g/g。因此, 沸水焯洗能较有效地去除有机磷农药残留。但微波加热对有机磷农药残留的去除效果更好, 随着作用时间延长, 农药残留的浓度可以降到较低的水平。

2.2.3 炒空心菜对其中有机磷农药的去除作用 分析了未经处理及经炒 2 和 5 min 后空心菜中 4 种有机磷农药的残留浓度以及处理后有机磷农药的去除率。炒 2 min 后, 甲胺磷、乐果、敌敌畏和马拉硫磷的平均去除率分别为 2%, 10%, 40% 和 5%; 炒 5 min 后, 甲胺磷、乐果、敌敌畏和马拉硫磷的平均去除率分别达到 12%, 40%, 75% 和 16%。说明炒菜能一定程度地去除蔬菜中的残留有机磷农药, 随炒菜时间的延长, 作用效果越好, 但较之沸水焯洗和微波加热, 去除农药效果不明显。马拉硫磷的去除作用效果不明显且在炒 2 min 后去除率出现负值, 因为其残留浓度本来极低, 难有大幅度降低。

### 3 讨论

沸水焯洗、微波加热、炒菜以及去皮法都是去除有机磷农药残留的有效方法。对于生食的瓜果蔬菜, 去皮能够去除残留在表皮的农药, 辅以洗涤法效果更好。沸水焯洗和炒菜可以去除蔬菜上的部分有机磷农药, 对于安全食用也是有益的。效果最佳的是微波加热, 其对有机磷农药的去除率最高可达 90%。家居做菜的一般步骤为“一洗、二浸、三烫、四炒”, 每步对有机磷农药的去除均有一定效果。建议人们在兼顾蔬菜瓜

作者单位: 厦门大学环境科学与工程系, 厦门 361005

作者简介: 刘娟 (1981-) 女, 重庆奉节人, 硕士在读, 研究方向: 营养与食品卫生。

通讯作者: 袁东星

果营养和美味的同时,能够有效地综合利用各种去除有机磷农药残留的方法,保证食用安全。

#### 参考文献

[1] 李小红,李晖.湖南省 1995 - 1998 年食物中毒情况分析[J].实

用预防医学,1999,6(3):180 - 182.

[2] 王树林.农药安全知识—农药的安全使用与流通管理[M].北京:中国标准出版社,1992:68 - 76.

收稿日期:2005-07-17

(宋艳萍编辑 刘铁校对)

文章编号:1001-0580(2006)04-0472-01

中图分类号:O 657.31

文献标识码:B

【检验技术】

## 藕粉中钙镁的火焰原子吸收光谱法测定

徐强<sup>1</sup>,谢妮<sup>2</sup>,宋学君<sup>1</sup>,李国德<sup>3</sup>

钙(Ca)镁(Mg)是生命必需的元素之一,由于人们日常膳食结构不同,易造成 Ca、Mg 的缺乏,而需要辅助一些保健食品,因此,保健食品中的元素含量测定受到了人们的普遍关注。本文应用悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法对市售藕粉中的 Ca、Mg 含量进行了测定,结果令人满意。报道如下。

### 1 材料与方法

1.1 仪器和试剂 TAS-986 型火焰原子吸收分光光度仪(北京普析通用仪器有限责任公司);钙标准溶液(1 000 μg/ml);镁标准溶液(1 000 μg/ml);国家钢铁材料测试中心冶金部钢铁研究院;镧标准溶液(50 g/L)由 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配制;琼脂溶液(1.0 g/L);藕粉购自超市。

1.2 仪器工作条件 分析线 Ca 422.7 nm, Mg 285.2 nm,灯电流 4 mA,光谱带宽 0.4 nm,燃烧器高度 6 mm,空气流量 3.5 m<sup>3</sup>/h,乙炔流量 0.1 m<sup>3</sup>/h。

1.3 悬浮液制备 取足够量藕粉过 200 目筛,粉碎,直至全部过筛,准确称取 1 g 过筛样品于 25 ml 比色管中,加入少量 1.0 g/L 琼脂溶液,将样品摇起,用 1.0 g/L 琼脂溶液定容;用超声波发生器使样品完全混合均匀。同时,配制一个空白溶液,为区分称之为试剂空白。

1.4 实验方法 在振动条件下,吸取悬浮液 5 ml,6 份于 25 ml 比色管中,各加入 1.0 g/L 琼脂溶液 10 ml,La 溶液 1 ml,再依次加入 Ca<sup>2+</sup> 0 ~ 12.4 μg/ml 或 Mg<sup>2+</sup> ~ 12.4 μg/ml,用 1.0 g/L 琼脂定容,振动 3 min,用试剂空白取代悬浮液,同上配制空白溶液,将各溶液倒入干燥 100 ml 小烧杯中,置电磁搅拌器上,在不断搅拌下喷入火焰,以空白溶液为参比,记录积分 5 s 的吸光度值,绘制标准加入曲线,计算钙、镁含量。

### 2 结果与分析

2.1 悬浮液稳定性考查 称取样品 1.0 g 3 份于 25 ml 比色管中,分别以 0.5, 1.0 和 1.5 g/L 琼脂溶液定容,振动 5 min,静置,计时,目测悬浮液的稳定时间(液面是否有清晰可见的清液层出现,管底是否有沉积物形成,悬浮液本体是否均匀等)依次为 15, 32, 43 min,可见,取样品 1.0 g,以 1.0 g/L 琼脂定容其悬浮液可稳定 30 min 以上,而琼脂浓度加大则稳定时间更长,故本实验选用琼脂浓度为 1.0 g/L 溶液制备悬浮液。

2.2 试液稳定性考查 吸取悬浮液 5.0 ml 4 份于 25 ml 比色管中,分别加入 1.0 g/L 琼脂溶液 5, 10, 15, 20 ml,以水定容,

振动 5 min,测得其稳定时间依次为 5, 10, 25, 43 min。考虑到试液的粘度应适中,选用 1.0 g/L 琼脂 20 ml。为使实验者能方便地完成操作测定,本实验采用在振动后将悬浮液倒入小烧杯中,在不断搅拌下喷入火焰。

2.3 干扰考查 使用氘灯进行背景扣除时测定悬浮液的吸光值与不使用氘灯时相同,表明藕粉基体对钙、镁的测定无背景吸收干扰。有文献<sup>[1]</sup>介绍试液中加入镧(La<sup>3+</sup>)或(Sr<sup>2+</sup>)可以消除磷、铝、硅等元素的化学干扰。本文则在试液中加入 La<sup>3+</sup> 来考查藕粉中共存元素是否产生化学干扰。实验结果表明,加入 La<sup>3+</sup> 50 mg 以上,吸光度值达最大且很稳定,认为已消除了化学干扰,与文献<sup>[2]</sup>相一致,本文选择加 La<sup>3+</sup> 50 mg。

2.4 分析方法的选择 分析采用标准曲线法及标准加入法测定。结果表明,标准曲线法的测定结果显著偏低,这是由于与标准曲线的标准溶液相比试液因有藕粉样品的存在使其粘度增大,从而影响吸入样品的速率以及降低了雾化效率所致,故本文选择标准加入法。

2.5 检测限 按 1.3 和 1.4 项下取配 20 个空白溶液,分别在钙、镁的测定条件下,以去离子水为参比,喷入火焰,按自动调零键,记录积分 5 s 的吸光度值,求出其标准偏差,再根据标准加入法工作曲线斜率 s,由 3/s,计算求出检测限钙为 0.14 mg/L,镁 0.009 mg/L。

2.6 回收率实验 为了考查悬浮液进样测定结果的准确性,按 1.3 项制备悬浮液分别加入一定量的标准溶液,以同样方法测定计算回收率,可见悬浮液进样方法 Ca、Mg 的加入回收率在 87% ~ 106% 之间,相对标准偏差(RSD) 3.4%。

2.7 样品分析 按实验方法进行样品分析,其测定结果 Ca 含量为 212.2 μg/g, Mg 含量为 399.6 μg/g。

### 3 小结

本文采用悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法使样品不经消化直接进样,避免了处理样品时的繁琐和污染,省时省力,并有较好的准确度与精密性。实验结果与文献值<sup>[3]</sup>基本上成比例,说明藕粉与纯莲藕对比上述成分较低是由于其加工过程中添加了其他粉类食品所致。

#### 参考文献

[1] 刘立行,栾树斌,张启凯,等.悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定面粉中的钙和镁[J].光谱学与光谱分析,1999,19(3):424-425.

[2] 冶金部原子吸收光谱翻译组.原子吸收分光光度法[M].北京:科学出版社,1972:95.

[3] 迟锡增.微量元素与人体健康[M].北京:化学工业出版社,1997:246.

收稿日期:2005-07-27

(宋艳萍编辑 刘铁校对)

作者单位:1. 沈阳师范大学化学与生命科学学院,沈阳 110034; 2. 中国医科大学; 3. 沈阳师范大学实验中心

作者简介:徐强(1956-),男,沈阳人,副教授,硕士,主要从事化学分析工作。