

农药厂周边有机磷农药在生物体中残留的检测方法研究

李梅映, 韦斯*, 于红霞
(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210023)

摘要:测定南京某农药厂附近大米、蔬菜及肉类中 11 种有机磷农药含量,通过使用气相色谱/质谱联用的方法,建立 GC/MS 定性定量分析方法,检出限达到 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (肉类)和 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (大米和蔬菜),回收率均符合测定要求。环境样品监测结果显示,大米和蔬菜中有机磷农药的含量高于肉类中的含量,说明在大米和蔬菜表面残留的农药量要高于进入生物体内的含量。南京蔬菜样品中有机磷农药高于常州蔬菜样品,说明农药厂对蔬菜表面残留农药量有影响。不同的有机磷农药在不同的介质中,检出情况不一样,说明不同的环境介质对有机磷农药的保留水平不一样。

关键词:有机磷农药;农药厂;检测方法;大米;蔬菜;肉类
中图分类号:X839.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1674-6732(2014)04-0022-05

Study on the Concentration of Organophosphorus Pesticides in Different Environment Media from an Insecticide Factory

LI Mei-ying, WEI Si*, YU Hong-xia
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210023, China)

Abstract: The study detected 11 organophosphorus pesticides in three environment medias:rice, vegetables and meat. We detected the concentration of different organophosphorus pesticides with GC/MS. The detection limit of meat and rice & vegetables were 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectively. Recovery results all met measurement requirements. The result showed that the total concentration of 11 organophosphorus pesticides were higher in rice and vegetables than meat revealing that the amount of pesticide residues in rice and vegetable surface were higher than that inside living organisms. Samples collected form Nanjing was with higher concentration than Changzhou. Organophosphorus pesticides in different environmental medias showed a different detection rate revealing that various environmental media have different impact on the content of pesticide residues.

Key words: Organophosphorus pesticides;Insecticide factory;Detection method;Rice;Vegetable;Meat

0 引言

有机磷在防治害虫方面具有高效、经济和方便的特点,作为有机氯农药的替代产品^[1-2],从 20 世纪 80 年代起,有机磷农药被广泛地应用于农业生产和家庭杀虫中,其在提高农产品增产以及控制疾病方面发挥了巨大的作用,是国内使用量最大的广谱类农药^[3]。但在使用过程中,其直接作用于农作物的比例较低,施肥后大部分农药均流失于土壤及大气中,在环境介质间的互相转化导致大气、水体及土壤中均有不同程度的有机磷农药残留,在生物体中也发现有机磷农药的富集^[4-6],特别是蔬菜样品中普遍存在有机磷农药残留的情况^[7]。

在农作物及生物体中残留的有机磷农药可通过皮肤接触、呼吸及摄入等途径进入食物链,最终进入人体。一般认为,其毒性是由有机磷农药结合胆碱能神经突触中酶解部位成为磷酸胆碱酯酶,使乙酰胆碱酯酶失去分解乙酰胆碱的作用,从而发生胆碱能神经症状而产生的^[8],或者是由于有机磷农药在生物转化的代谢过程中产生了对转化酶的

收稿日期:2013-12-01;修订日期:2014-02-17
基金项目:江苏省环保科研课题项目(201122)。
作者简介:李梅映(1983—),女,硕士研究生,从事环境监测方向研究工作。
* 通讯作者:韦斯 E-mail:siwei@nju.edu.cn

诱导和抑制,从而显示出联合毒性^[9]。多种有机磷农药的联合毒性与单个有机磷农药暴露的毒性效应也在机制和具体表现上有所不同。因此人群暴露于有机磷农药中,可产生复杂的毒性效应。有研究表明,接触有机磷农药可产生的毒性表型有慢性神经精神异常,新生儿出生缺陷,人体精子数量减少及畸形等,且流行病学调查发现,有机磷农药具有潜在的致癌作用^[10-12]。

该研究中分析测定的有机磷农药目标物包括灭克磷、甲拌磷、内吸磷、二嗪农、甲基对硫磷、皮蝇磷、毒死蜱、毒壤磷、脱叶亚磷、丙硫磷及蝇毒磷,均为江苏省农业生产中广泛使用的农药,其中毒死蜱等为目标农药厂的主要有机磷产品。分析目标农药厂附近有机磷农药的分布情况,研究其在生物体中的残留水平有助于分析农药厂对周边环境的影响,对环境管理工作具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

1.1.1 仪器

气相色谱/质谱联用分析,气相色谱仪为 Thermo Trace GC ULTRA,质谱为 Polaris Q,色谱柱 GSBP-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 mm。

1.1.2 试剂

无水硫酸钠:分析纯;乙酸乙酯:色谱纯;正己烷:色谱纯;丙酮:色谱纯;二氯甲烷:色谱纯;农药标准混合液体:包含灭克磷、甲拌磷、内吸磷、二嗪农、甲基对硫磷、皮蝇磷、毒死蜱、毒壤磷、脱叶亚磷、丙硫磷及蝇毒磷的储备液 1 mg/L,待配置标准曲线使用。

1.1.3 材料及采样点信息

大米、蔬菜及肉类样品(鸡肉)均采样于南京某地区及常州某地区,所有样品均为采样区域内自产的农产品。采样点信息见表 1。

1.2 样品处理

大米、蔬菜:称取 10 g 样品于 50 mL 离心管中,加 6 g 无水硫酸钠和 30 mL 乙酸乙酯,均质 2 min,以 5 000 r/min 离心 5 min,上清液过滤于 250 mL 浓缩瓶中,残渣加入 30 mL 乙酸乙酯再提取一次,过滤,合并滤液于 250 mL 浓缩瓶中,于 40 ℃ 下浓缩至近干,用 2 mL 乙酸乙酯-正己烷(V/V=1:1)溶液溶解残渣,待净化。将石墨化炭黑固相萃取柱和佛罗里硅土固相萃取柱从上到下

表 1 采样点信息

地点		纬度	经度
南京	GCRY1	31.355 556	119.161 389
	GCRY2	31.358 889	119.177 222
	GCRY3	31.362 500	119.176 667
	GCRY4	31.361 111	119.168 889
	GCRY5	31.364 722	119.165 000
	GCRY6	31.358 611	119.176 667
	GCRY7	31.352 500	119.168 333
	GCRY8	31.355 278	119.161 111
常州	LYND1	31.435 749	119.339 202
	LYND2	31.432 764	119.340 232
	LYND3	31.434 769	119.342 560

依次连接,在石墨化炭黑固相萃取柱上加 1.5 cm 高的石墨化炭黑,使用前用 6 mL 乙酸乙酯-正己烷预淋洗,将净化液加入连接柱中,用 3 mL 乙酸乙酯-正己烷分 3 次洗涤浓缩瓶,将洗涤液加入连接柱中,再用 12 mL 乙酸乙酯-正己烷洗脱,收集上述洗脱液至浓缩瓶中,于 40 ℃ 水浴中旋转蒸发至近干,用乙酸乙酯溶解并定容至 1.0 mL,待气相/质谱确认。

鸡肉:称取 20 g 样品于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入 20 mL 水和 100 mL 丙酮,均质提取 3 min。将提取液过滤于 250 mL 浓缩瓶中,残渣再用 50 mL 丙酮重复提取一次,合并滤液于 40 ℃ 水浴中浓缩至 20 mL。将浓缩液转移至 250 mL 分液漏斗中,加入 100 mL 氯化钠水溶液和 100 mL 二氯甲烷,振荡 3 min,静置分层,收集二氯甲烷相。水相再用 50 mL 二氯甲烷重复提取 2 次,合并二氯甲烷相。经无水硫酸钠脱水,收集于 250 mL 浓缩瓶中,于 40 ℃ 水浴中浓缩至近干。加入 10 mL 环己烷-乙酸乙酯(V/V=1:1)溶解残渣,用 0.45 μm 滤膜过滤,待净化。将 10 mL 净化液用 GPC 净化,收集组分于 40 ℃ 下浓缩至近干,并用 2 mL 乙酸乙酯-正己烷溶解残渣,待固相萃取净化。将石墨化炭黑固相萃取柱和佛罗里硅土固相萃取柱从上到下依次连接,在石墨化炭黑固相萃取柱上加 1.5 cm 高的石墨化炭黑,使用前用 6 mL 乙酸乙酯-正己烷预淋洗,将净化液加入连接柱中,用 3 mL 乙酸乙酯-正己烷分 3 次洗涤浓缩瓶,将洗涤液加入连接柱中,再用 12 mL 乙酸乙酯-正己烷洗脱,收集上述洗脱液至浓缩瓶中,于 40 ℃ 水浴中旋转蒸发至近干,用乙酸乙酯溶解定容至 1.0 mL,待气相/质谱确认。

1.3 仪器条件

进样口 225 ℃;程序升温:初始温度 50 ℃,保

持 21 min,以 10 ℃/min 升至 100 ℃,以 7℃/min 升至 280 ℃,保持 2 min;传输线 180 ℃;载气 He (恒流)1.0 mL/min;不分流;进样量 1 μL,离子源温度 225℃。各有机磷农药的质谱信息见表 2。

表 2 有机磷农药保留时间及特征离子		
农药名称	保留时间/min	特征定量离子
灭克磷	14.77	158
甲拌磷	16.39	88
内吸磷	17.16	137
二嗪农	17.37	88
甲基对硫磷	18.83	285
皮蝇磷	19.70	197
毒死蜱	19.85	278
毒壤磷	21.64	109
脱叶亚磷	22.59	293
丙硫磷	23.48	140
蝇毒磷	28.46	226

2 结果与讨论

2.1 回收率及检出限

根据不同的农药在同一色谱条件下的响应值不同,准确配置标准工作液,通过计算峰面积进行农药的定量分析,绘制标准曲线,并计算回归方程和相关系数。各介质中有机磷农药的检出限按照信噪比为 3 的标准计算,得到的各环境介质中目标化合物的检出限,见表 3。样品的加标回收率分为大米、蔬菜及肉类 3 类,加标量分别为 10 μg/kg 和 50 μg/kg。回收率分析结果表明,有机磷农药的大米和蔬菜类空白加标的回收率范围为 81.67% ~ 128.76%,肉类空白加标的回收率范围为 65.43% ~ 91.46%。蔬菜类基质加标的回收率范围为 84.72% ~ 143.08%。大米类基质加标的回收率范

围为 70.96% ~ 118.48%。肉类基质加标的回收率范围为 82.28% ~ 139.96%。

表 3 各环境介质中有机磷农药的检出限 μg/kg		
农药名称	肉类	大米和蔬菜
灭克磷	0.25	0.5
甲拌磷	0.25	0.5
内吸磷	1.00	2.0
二嗪农	0.05	0.1
甲基对硫磷	1.00	2.0
皮蝇磷	0.05	0.1
毒死蜱	0.05	0.1
毒壤磷	0.05	0.1
脱叶亚磷	0.05	0.1
丙硫磷	0.05	0.1
蝇毒磷	0.25	0.5

2.2 环境样品检测结果

根据上述实验方法测定的数据见表 4—6。测定结果表明,环境样品中,大米样品有机磷农药的检出率高于其他两种环境介质,每个采样点均有有机磷农药检出,其样品中有机磷农药的平均检出率为 47.7%。蔬菜中有机磷残留量在 72.7% 的样品点均有测出。而肉类样品的检出率结果低于大米和蔬菜。大米样品中有机磷农药含量水平相当,11 种有机磷农药的总含量为 31.43 ~ 140.1 μg/kg。蔬菜样品中有机磷农药含量水平差异较大,11 种有机磷农药的总含量为未检出 ~ 470.5 μg/kg,其中含量最高值为南京地区 GCYX3。肉类的有机磷农药检出率较低,11 种有机磷农药的总含量为未检出 ~ 44.72 μg/kg。说明在大米和蔬菜表面残留量较大,但进入到生物体脂肪内的含量则明显小于大米和蔬菜的含量。

表 4 鸡肉类样品中有机磷农药的含量 μg/kg								
农药名称	GCYX1	GCYX2	GCYX3	GCYX4	GCYX5	LYND1	LYND2	LYND3
灭克磷	—	—	—	0.83	—	0.72	1.92	0.91
甲拌磷	—	—	—	—	—	—	—	—
内吸磷	—	—	—	3.34	—	2.81	—	4.72
二嗪农	—	—	1.75	—	—	—	—	—
甲基对硫磷	22.71	—	—	—	—	—	—	—
皮蝇磷	—	—	—	—	—	—	—	—
毒死蜱	—	—	—	—	—	—	—	—
毒壤磷	—	—	0.78	—	—	—	—	—
脱叶亚磷	—	—	8.09	—	—	—	—	—
丙硫磷	22.01	—	—	7.98	15.24	6.54	—	17.91
蝇毒磷	—	—	—	—	—	—	—	—

对比南京样品与常州样品,大米和肉类样品反映出其类似的浓度分布水平,蔬菜样品则显示,南京样品的有机磷农药含量远高于常州样品。说明

南京地区的该农药厂残留于空气及水体中的农药含量可能会随着浇灌,最终残留在蔬菜表面上,但该因素对大米和肉类的影响不明显。

表 5 大米类样品中有机磷农药的含量

μg/kg

农药名称	GCYX1	GCYX2	GCYX3	GCYX4	GCYX5	LYND1	LYND2	LYND3
灭克磷	2.36	—	—	—	—	—	—	—
甲拌磷	—	—	2.19	—	—	—	1.78	—
内吸磷	—	—	—	—	—	6.86	—	—
二嗪农	2.02	—	—	—	1.12	1.96	—	—
甲基对硫磷	13.09	—	—	—	8.51	12.90	10.28	—
皮蝇磷	1.90	—	—	—	—	—	—	—
毒死蜱	20.52	18.61	1.21	9.12	—	—	—	—
毒壤磷	2.90	0.75	1.09	0.50	0.75	1.19	1.65	1.53
脱叶亚磷	—	13.96	61.62	34.78	23.65	—	16.53	—
丙硫磷	88.29	70.32	15.79	10.23	50.17	8.51	31.49	40.15
蝇毒磷	9.01	6.16	7.47	7.65	6.19	—	—	—

对于不同的有机磷农药,在不同的环境介质中其检出情况也不同,在大米样品中每种有机磷农药均有检出,其检出率范围为 12.5% ~ 100% (毒壤磷和丙硫磷)。蔬菜样品中,除甲基对硫磷之外,其他有机磷农药均有检出,检出率范围为 9.09% ~ 36.4% (皮蝇磷)。肉类样品中,甲拌磷、皮蝇磷、毒死蜱及蝇毒磷在所有样品中均未检出,其他有机磷农药的检出率范围为 12.5% ~ 62.5% (丙

硫磷)。说明不同的环境介质对有机磷农药的保留程度不一,植物类环境介质相对于动物性食品类物质有更多种类的有机磷农药残留,且不同的农作方式生产的农作物中有机磷的残留水平和检出率也有差别。文献[13]表明,不同的土壤农作环境下,水稻田和蔬菜地的农药可能是不同的耕作方式及培育过程下环境中不同的氧化还原水平导致的,从而造成了农药的生物降解水平不一。

表 6 蔬菜类样品中有机磷农药的含量

μg/kg

农药名称	GCYX1	GCYX2	GCYX3	GCYX4	GCYX5	GCYX6	GCYX7	GCYX8	LYND1	LYND2	LYND3
灭克磷	—	—	—	—	—	2.71	2.59	—	—	—	—
甲拌磷	—	—	4.10	—	—	15.94	—	—	—	—	—
内吸磷	—	—	219.30	—	28.37	—	—	—	—	—	—
二嗪农	—	—	—	—	—	—	2.29	—	—	—	—
甲基对硫磷	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
皮蝇磷	2.06	—	—	—	—	2.58	2.53	2.70	—	—	—
毒死蜱	—	—	—	—	—	11.52	24.05	—	—	—	—
毒壤磷	1.20	—	—	—	1.37	—	—	—	2.88	—	—
脱叶亚磷	6.19	—	—	—	—	—	—	1.84	—	—	—
丙硫磷	47.67	—	161.60	—	—	—	202.10	268.90	25.56	—	—
蝇毒磷	—	43.74	85.46	—	—	27.55	—	—	—	—	—

3 结语

该实验通过测定农药厂附近大米、蔬菜及肉类中 11 种有机磷农药的含量,建立了 GC/MS 同时定性定量测定分析 11 种有机磷农药的方法,检出限达到 0.05 μg/kg (肉类) 和 0.1 μg/kg (大米和蔬

菜),回收率均符合测定要求。环境样品监测结果显示,大米和蔬菜中有机磷农药的含量高于肉类中的含量,南京蔬菜样品中,有机磷农药高于常州蔬菜样品,不同的有机磷农药在不同的介质中,检出情况不一。

(下转第 29 页)

$F = 1.04, F < F_{(0.05,10,10)}$, 所以符合 F 检验; 当 $R = 0.05$ 时, $T_{(a,f)} = 1.82, T = 0.63$, 因 $T < T_{(a,f)}$, 所以符合 T 检验。由此可见, PAN - S 树脂富集钴的分光光度法测定的结果与传统的原子吸收法的结果无显著性差异。

表 3 是用 PAN - S 树脂富集钴的分光光度法与传统的原子吸收法测定的结果, 通过 F 与 T 检验, 得知 2 组数据也无显著性差异。

表 3 样品实测实验结果		mg/L
该分析方法	原子吸收法	
0.678	0.665	
0.673	0.657	
0.654	0.651	
0.672	0.675	
0.665	0.685	
0.679	0.637	

当自由度为 5, $R = 0.05$ 时, $F = 1.36, F_{(0.05,5,5)} = 5.0$, 因 $F < F_{(0.05,5,5)}$, 所以符合 F 检验; 当自由度为 5, $R = 0.05$ 时, $T = 0.11, T_{(a,f)} = 2.23$, 因 $T < T_{(a,f)}$, 所以符合 T 检验。

(上接第 25 页)

[参考文献]

[1] SUBHANI A, HUANG C Y, XIE Z M, et al. Impact of Some Ag-
ronomic Practices on Paddy Field Soil Health Under Varied Eco-
logical Conditions: I. Influence of Soil Moisture [J]. Pedo-
sphere, 2001, 11(1): 39.

[2] TOAN V D, THAO V D, WALDER J, et al. Contamination by se-
lected organochlorine pesticides (OCPs) in surface soils in Ha-
noi, Vietnam [J]. Bulletin of Environmental Contamination and
Toxicology, 2007, 78(3-4): 195-200.

[3] Agriculture Information Network. Analysis of pesticides demand
in China [J]. (Chinese) Plant Doctor, 2006(19): 16.

[4] YANG Z H, LIU Y, ZHOU Z Q, et al. Determination of Organo-
phosphorus Pesticides in Soil by Dispersive Liquid - Liquid Mi-
croextraction and Gas Chromatography [J]. Journal of Chromato-
graphic Science, 2012, 50(1): 15-20.

[5] ZHAO X H, BO L Y, LI T J, et al. Survey of seven organophos-
phorus pesticides in drinking water, feedstuffs and raw milk from
dairy farms in the Province Heilongjiang during 2008 - 2009
[J]. Milchwissenschaft Milk Science International, 2012, 67
(3): 293-296.

[6] WANG S M, WANG Z L, ZHANG Y B, et al. Pesticide residues

3 结语

建立了 PAN - S 树脂富集测定钴的分光光度法, PAN - S 树脂可螯合富集金属钴, 用 0.100 mol/L 稀硝酸进行洗脱, 效果良好。提出了方法的检出限, 并对废水水样进行了实测, 对两种方法进行了统计检验, 可知 PAN - S 树脂富集测定钴的分光光度法用于废水分析较可靠。

[参考文献]

[1] 张孙玮, 吴永生, 刘绍瑾. 有机试剂在分析化学中的应用 [M]. 北
京: 科学出版社, 1981: 155-158.

[2] 刘绍瑾, 朱鹏鸣, 张国轩, 等. 金属化学分析概论与应用 [M].
四川: 四川科学技术出版社, 1983: 448-453.

[3] 王京平. PAN - S 浸渍树脂对汞吸附特性的应用研究 [J]. 离
子交换与吸附, 2003, 19(4): 357-362.

[4] 毛雪琴, 汤福荣. PAN - S 负载树脂分析特性及应用 [J]. 贵
金属, 1991, 15(2): 215-218.

[5] 周发连, 彭雪娇, 陈焕文, 等. 5 - 溴 - 吡啶偶氮 - 2 - 萘酚 - 6
- 磺酸螯合树脂合成及吸附金性能研究 [J]. 华东地质学院
学报, 2000, 23(4): 12-15.

[6] 王京平. PAN 及其衍生物的研究进展 [J]. 淮北煤师院学报,
2000, 21(2): 54-58.

in market foods in Shaanxi Province of China in 2010 [J]. Food
Chemistry, 2013, 138(2-3): 2016-2025.

[7] 李治祥, 王勇, 张俊亭. 农药及其他环境污染物的免疫检测
技术 [J]. 国外农业环境保护, 1992(3): 6-10.

[8] KARANTH S, OLIVIER K, LIU J, et al. In vivo interaction be-
tween chlorpyrifos and parathion in adult rats; Sequence of ad-
ministration can markedly influence toxic outcome [J]. Toxicolo-
gy and Applied Pharmacology, 2001, 177(3): 247-255.

[9] KARANTH S, LIU J, OLIVIER K, et al. Interactive toxicity of
the organophosphorus insecticides chlorpyrifos and methyl pa-
rathion in adult rats [J]. Toxicology and Applied Pharmacology,
2004, 196(2): 183-190.

[10] JAMAL G A. Neurological syndromes of organophosphorus com-
pounds [J]. Adverse Drug Reactions and Toxicological Reviews,
1997, 16(3): 133-170.

[11] 刘守庆, 石增宝, 张玉启, 等. 临沂市某农药厂环境污染与新
生儿出生缺陷的流行病学调查 [J]. 预防医学文献信息,
2002(3): 273-274.

[12] 王捷, 宋宏宇, 胡翠清. 农药生殖毒性的回顾 [J]. 农药, 2005
(11): 12-13, 28.

[13] 周健成, 陈振楼, 毕春娟, 等. 上海崇明农田土壤中有磷农
药的残留特征 [J]. 土壤通报, 2010(6): 1456-1459.