木薯中农药残留测定方法的探讨

许元明 (广西民族师范学院化学与生物工程系, 广西崇左 532200)

摘要 对木薯中有机氯农药、有机磷农药、拟除虫菊酯类农药 3 种农药残留进行了介绍, 且对分光光度法、气相色谱法、气相色谱-质谱法、免疫分析法、传感器技术 5 种农药残留检测技术进行了探讨, 并对今后农药残留检测进行了展望。

关键词 木薯; 农药; 测定方法

中图分类号 S533 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)04-01524-02

Discussion on the Determination of Pesticide Residues in Cassava

XU Yuan-ming (Department of Chemistry and Bio-engineering, Guangxi Normal University for Nationalities, Chongzuo, Guangxi 532200)

Abstract The organic chlorine, phosphorus and pyrethroid pesticide residues in cassava were introduced. Five kinds of pesticide residues detection technique were discussed, including spectrophotography, GC, GC-MS, immunoassay and sensor, the detection for pesticide residues in the future was forecasted.

Key words Cassava; Pesticide; Determination method

木薯是世界三大薯类(马铃薯、甘薯、木薯)之一, 具有“淀粉之王”和“地下粮食”的美誉^[1]。木薯属于大戟科木薯属, 是多年生的亚灌木, 其地下部结薯, 薯的结构类似甘薯, 故在我国又有树薯。木薯起源于热带美洲, 集中分布在北纬 20 度和南纬 20 度之间; 由于木薯对环境的适应性很强, 特别耐旱、耐瘠, 现已分布于热带、亚热带各地。我国主要在广西、广东、海南、云南、福建等省(自治区)种植。以木薯为原料生产产品众多, 其中不乏重要的使用价值, 如人造血浆和具有特种生理功能的保健食品、生理材料、环保涂料、聚乙烯塑料以及山梨醇、乙二醇胺、柠檬酸等许多有机原料。木薯的综合利用为木薯带来更高的价值, 对木薯生产的促进作用也越明显。在我国木薯被广泛用作加工淀粉, 再由淀粉加工成其他产品, 如变性淀粉、酒精、葡萄糖等^[2-3]。

随着生活水平的提高, 人们对食品质量安全愈来愈重视, 木薯中有毒有害物质的残留问题也越来越受关注。木薯中有毒有害物质主要包括有机氯农药、有机磷农药、拟除虫菊酯类农药、化学毒物和重金属^[4]。其中木薯中残留化学毒物和重金属物质的研究较多, 如韦璐阳等^[5]对木薯 Cd 的吸收累积规律进行了研究, 发现茎 > 叶 > 块根。从文献调研来看, 木薯中农药残留的研究较少, 尤其对木薯中农药残留检测的报道更少。为此, 笔者探讨了木薯中有机氯农药、有机磷农药和拟除虫菊酯类农药残留的测定方法, 以期对木薯中农药残留检测研究提供参考。

1 木薯中残留的主要农药

木薯中农药残留在根茎叶中, 较常见的农药有 3 类: 有机氯农药、有机磷农药和拟除虫菊酯类农药。

1.1 有机氯农药 有机氯类农药曾是应用最广的一类杀虫剂, 也是使用历史最长的一类农药, 其化学性质稳定, 有机氯脂溶性强, 不易水解和降解, 非常稳定, 聚集于人体脂肪, 在自然和食物中能长期残留, 严重危及人体健康。该类农药自

20 世纪 70 年代以来已被多数国家宣布禁止生产和使用。但有机氯类农药在农产品中的残留一直是世界各国重点检测的指标之一。有专家对来自泰国、越南的木薯中农药残留进行检测, 结果未检出, 表明禁用有机氯农药的规定在泰国和越南木薯种植业中得到落实^[4]。

1.2 有机磷农药 有机磷农药是 20 世纪 50 年代才出现的, 是生产和使用最多的农药品种。有机磷农药是用于防治植物病虫害的含有机磷元素的有机化合物, 多为磷酸酯类或硫代磷酸酯类。有机磷不稳定, 挥发性强, 在自然环境下易分解, 进入生物体内易被酶分解, 故不污染环境, 在食物中残留时间也短, 所以慢性中毒少, 急性中毒多^[6]。

1.3 拟除虫菊酯类农药 拟除虫菊酯类农药是模拟天然菊酯的化学结构而合成的有机化合物, 具有高效、广谱、低毒和生物降解性等特性。某些拟除虫菊酯类农药对人畜都有毒, 因此, 对农作物、食品和环境基质中拟除虫菊酯类农药的残留分析非常重要。

2 样品前处理技术

现代农药残留分析方法通常包括样品前处理和测定 2 部分, 农药残留测定之前要有适合于各种样品的理化性质的萃取、净化、浓缩等预处理步骤; 前处理不仅要求尽可能完全提取其中的待测组分, 还要尽可能除去与目标物同时存在的杂质, 减少对检测结果的干扰。

2.1 提取溶剂的选择 溶剂的选择十分关键, 主要从溶剂的纯度和极性方面考虑, 通常与极性溶剂混合使用或只采用极性溶剂, 目前应用最广泛的溶剂是丙酮, 能很好地溶解大多数农药, 在有机磷和有机氯农药分析中乙腈为 AOAC 法所采用。

2.2 提取和净化方法 常用的提取方法有匀浆捣碎法、索氏提取、振荡提取、超声波提取、液-液分配等。近年来出现一些新的提取净化技术, 如超临界流体萃取、固相萃取、固相微萃取和微波辅助萃取等^[7-8]。净化方法有柱层析和磺化法等。

3 农药残留的检测方法

各种农药的化学结构各异, 不同的农药需采用不同的检

基金项目 广西教育厅科研项目(201010LX562); 广西民族师范学院科研立项经费资助项目(XYYB2010001)。

作者简介 许元明(1972-), 男, 壮族, 广西天等人, 实验师, 从事实验教学及研究, E-mail: xytmz@163.com。

收稿日期 2012-12-18

测方法,木薯的残留量属于痕量级,所以必须选择高灵敏度的检测器。为了更好地控制木薯的质量,检测方法也必须具有方便、快捷、灵敏度高等特点。目前检测方法有很多,主要有分光光度法、色谱法、色谱-质谱联用、免疫分析法、传感器技术等。

3.1 分光光度法 分光光度法是通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸光度或发光强度,对该物质进行定性和定量分析的方法。它是较早应用于农药残留测定的方法之一,由于在分光光度法的操作过程中无分离步骤,所以目标化合物颜色反应的特异性便成为其定量分析的主要手段。

3.2 气相色谱法 气相色谱法是农药残留测定主要的分析手段。它是根据分析物质在固定相和流动相之间的分配系数的不同达到分离目的,并将分析物质的浓度转换成易被测量的电信号,然后送到记录仪记录下来。由于其具有分离效能高、选择性强、灵敏度高、分析速度快等特点,且作为有机磷农药测定的国家标准方法,目前已成为应用最广的分析方法。气相色谱中,毛细管柱有了很大发展,使毛细管气相色谱的应用更加广泛。气相色谱常用的检测器主要有火焰光度检测器、氮磷检测器(测定有机磷)、电子捕获检测器(测定有机氯)等。

3.3 气相色谱-质谱法(GC-MSD) GC-MSD 联用技术既有气相色谱的高分离性能又有质谱准确鉴定化合物结构的特点,可达到同时定性、定量的目的,在农药代谢物和降解物检测方面具有突出优点。许多已开发的农药残留分析方法,如 GC-ECD、GC-NPD、GC-FPD 法只适合于某种类型农残分析,当木薯中存在多种类型农药时往往需要采用多种方法对其进行分析。

3.4 免疫分析法 免疫测定是利用抗原抗体反应检测标本中微量物质的方法,该方法是基于抗原抗体特异性识别和结合反应为基础的分析方法。美国化学会已将免疫分析与气相色谱、液相色谱同时列为农药残留分析的 3 大支柱技术。Kumar 等^[9]采用酶联免疫分析技术和流动注射技术结合检测环境和食品中的甲基对硫磷,其灵敏度高和特异性好。

3.5 传感器技术 生物传感器通常是指由 1 种生物敏感部件与转换器紧密配合,能够对特定种类的化学物质或生物活性物质进行选择性和可逆响应的分析装置。Dondoi 等^[10]将固相萃取柱与乙酰胆碱酯酶传感器联用,研究其对有机磷农

药残留的检测。Pogacnik 等^[11]用乙酰胆碱酯酶和丁酰胆碱酯酶作为敏感材料,制成了光热生物传感器,对蔬菜中的有机磷和氨基甲酸酯类农药进行测定,其结果与 GC-MS 检测结果一致。Nogue 等^[12]用一种固化了醛脱氢酶的酶传感器检测有机磷和氨基甲酸酯农药,其最小检出量为 9 ng/kg,而传统方法的最小检出量为 400 ng/kg。

4 展望

木薯中残留的有机磷类农药分子量较小,易气化,适合于气相色谱测定。新型方法如免疫分析法和传感器技术,尽管存在分析速度快和试剂用量少的优势,但其成本较高。因此,从技术和成本上综合考虑,气相色谱法更适合测定木薯中农药残留。

参考文献

- [1] 罗振敏,吴页宝,胡平华,等. 木薯高产栽培技术[J]. 现代园艺,2009(10):45-46.
- [2] 罗培敏. 我国木薯现状分析与发展研究[J]. 耕作与栽培,2002(3):51.
- [3] 王永芳,杨大进,蒋定国,等. 2001 年我国部分蔬菜和肉类污染状况调查及分析[J]. 中国食品卫生杂志,2002(3):3-5.
- [4] 孙建国. 进口木薯干有毒有害物质分析及对策[J]. 中国国境卫生检疫杂志,2004,27(4):243-245.
- [5] 韦璐阳,蓝唯,林鹰,等. 土壤重金属 Cd 在木薯中累积特征及产地环境安全临界值[J]. 南方农业学报,2012,43(3):345-348.
- [6] 季思伟. 中药材农药多残留快速检测方法的研究[M]. 北京:北京协和医学院硕士论文,2010.
- [7] 陈华才. 简论农药残留量检测中的样品前处理技术[J]. 中国计量学院学报,2002,13(3):240-244.
- [8] BARRIADA PERIRA M, CONCHA-GRAÑA E, GONZALEZ-CASTRO M J, et al. Microwave assisted extraction versus soxhlet extraction in the analysis of 21 organochlorine pesticides in plants[J]. Chromatogr A,2003,1008(1):115-122.
- [9] KUMAR M A, CHUHAN R S, THAKUR M S, et al. Automated flow enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) system for analysis of methyl parathion[J]. Analytica Chimica Acta,2006,560:30-34.
- [10] DONDO M P, BUCURB, DANTEA F, et al. Organophosphorus in secticides extraction and heterogeneous oxidation on column for analysis with an acetylcholinesterase biosensor[J]. Analytica Chimica Acta,2006,578:162-169.
- [11] LEA POGACNIK, MLADEN FRANKO. Detection of organophosphate and carbonate pesticides in vegetable samples[J]. Biosensors and Bioelectronics,2003,18:1-9.
- [12] NOGUER T, LECA B, EANTY G, et al. Biosensors based on enzyme inhibition: Detection of organophosphorus, carbonate insecticides and dithiocarbamate fungicides[J]. Field Analytical Chemistry and Technology, 1999,3(3):173-178.
- [13] 梅文泉,黎其万,邵金良,等. 蔬菜中 3 种水溶性有机磷农药残留量的测定方法研究[J]. 西南农业学报,2012(3):1039-1042.
- [14] 任超,聂晶,莎娜,等. Waters HPLC 检测蔬菜、水果中 7 种农药残留方法优化[J]. 内蒙古农业科技,2012(2):52-53.
- [15] 薛明,石毓亮. 山东省壶蚧科种类研究[J]. 山东农业大学学报,1991,22(4):369-376.
- [16] 惠兴茂,薛小娟,刘丽娟,等. 日本壶蚧的发生及综合防治[J]. 现代园艺,2011(19):43-44.
- [17] 袁永奎,卢宗荣,王柏泉. 厚朴害虫藤壶蚧化学防治试验[J]. 湖北林业科技,2010(1):30-32.
- [18] 毕庆泗,夏希纳,朱春刚,等. GIS 技术在园林有害生物监测中的开发与应用[C]//成卓敏. 科技创新与绿色植保:中国植物保护学会 2006 年学术年会. 北京:农业科技出版社,2006.
- [19] 夏希纳,毕庆泗,郑孝玉,等. 应用遥感技术初步分析园林主要蚧虫种群消长规律[C]//李典谟. 昆虫学创新与发展:中国昆虫学会 2002 年学术年会论文集. 北京:中国科学技术出版社,2002.
- [20] 沈娟. 确定日本壶蚧若虫孵化期方法初探[J]. 上海农业学报,2012,26(3):122-123.
- [21] 杨意,刘波,唐尚杰,等. 树干打孔注药防治危害广玉兰的日本壶蚧蚧[J]. 中国森林病虫,2006,25(2):34-37.
- [22] 李照会. 园艺植物昆虫学[M]. 北京:中国农业出版社,2004.
- [23] 谢映平,薛皎亮,张艳峰,等. 蚧虫蜡分泌物的化学研究进展[J]. 昆虫知识,2004,41(6):512-518.
- [23] KAZUMASA W, KENJI N, HARUKI N, et al. Stereocontrolled total synthesis of (+)-asteromurina, a picrotoxane sesquiterpene isolated from the scale insect *Asterococcus muratae* Kuwana[J]. The chemical society of Japan,1984:1763-1764.

(上接第 1523 页)