

蔬菜中 4 种农药残留去除技术研究

汤 锋¹, 邓大鹏¹, 刘根凤², 操海群¹, 岳永德^{3*}, 花日茂¹

(1. 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2. 中国林学会, 北京 100091; 3. 国际竹藤网络中心, 北京 100102)

摘 要:以黄瓜为介质, 采用正交设计方法, 研究了不同处理方法组合对毒死蝉、百菌清、三唑酮和农利灵等 4 种常用农药残留的去除效果。结果表明, 各种处理对黄瓜中 4 种农药有一定的去除作用, 去除率分别为毒死蝉 26.61% ~ 77.98%、三唑酮 8.10% ~ 62.86%、百菌清 75.26% ~ 95.25% 和农利灵 16.45% ~ 79.45%。以 4 种农药平均去除率为评价依据, 影响去除效果的因素大小依次为添加剂类型 > 浸泡时间 > 臭氧处理 > 漂洗次数, 去除方法优化组合为将蔬菜放入 2% 食醋或食用碱水溶液, 用臭氧处理 20 min, 继续浸泡 25 min, 用自来水漂洗 2 次, 每次 1 min。以该优化的处理组合, 测定了不同蔬菜中 4 种残留农药的去除效果, 结果表明, 毒死蝉去除率为 41.14% ~ 75.71%、三唑酮为 36.98% ~ 67.08%、百菌清为 22.59% ~ 88.72% 和农利灵为 29.86% ~ 90.17%; 去除率大小为菜豆类 > 叶菜类 > 茄果类蔬菜。臭氧对 4 种农药去除效果的影响次序为农利灵 > 毒死蝉 > 三唑酮 > 百菌清, 臭氧处理时密封, 去除率均高于敞口的处理, 处理方式对结果的影响次序为三唑酮 > 毒死蝉 > 农利灵 > 百菌清。

关键词:蔬菜; 农药残留; 去除效果; 正交设计

中图分类号: S481.8

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2006)02-0183-06

Reduction of four kinds of pesticide residues in vegetables

TANG Feng¹, DENG Da-peng¹, LIU Geng-feng², CAO Hai-qun¹, YUE Yong-de³, HUA Ri-mao¹

(1. School of Resources & Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036;

2. Chinese Society of Forestry, Beijing 100091; 3. International Center for Bamboo & Rattan, Beijing 100102)

Abstract: A reduction method of pesticide residues in vegetables was developed. To optimize the method, the residue reduction factors were measured under different treatments designed by orthogonal array. The results showed that removal ratios of chlorpyrifos, triadimefon, vinclozolin and chlorothalonil in cucumber were 26.61% ~ 77.98%, 8.10% ~ 62.86%, 75.26% ~ 95.25% and 16.45% ~ 79.45%, respectively. According to the average percentage of pesticide residues removed, the sequence of 4 factors was adjuvant > soakage time > time of ozone treatment > rinse times. After optimization, vegetables were treated for 20 min in tap water plus 2% vinegar with ozone, followed with soakage for 25 min, and then rinsed with tap water for 2 min. The results indicated that removal rates of chlorpyrifos, triadimefon, chlorothalonil and vinclozolin in 5 kinds of vegetables were 41.14% ~ 75.71%, 36.98% ~ 67.08%, 22.59% ~ 88.72% and 29.86% ~ 90.17%, respectively.

Key words: vegetable; pesticide residue; removal effect; orthogonal design

蔬菜是人们日常生活中必不可少的食品。我国是蔬菜生产大国, 蔬菜产业在我国经济发展中, 特别是在农业结构调整过程中占有重要地位。目前, 我国年人均蔬菜占有量已达 310 kg, 大大超过世界人

均 105 kg 的水平, 蔬菜产量和品种丰富度已基本能满足社会需求。

据统计, 蔬菜是当前使用农药量最多的作物, 其杀菌剂和杀虫剂的用量均占农药总用量的 50%。

收稿日期: 2005-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(30370948)资助。

作者简介: 汤 锋(1969-), 男, 博士研究生, 副教授。* 通讯作者(Corresponding author)

近年来,因不科学地使用农药致使农药残留超标而引起中毒的事件时有发生,已引起人们高度关注。选择有效的方法,去除蔬果上的残留农药,已成为当前群众亟待解决的生活难题,也是农药安全使用研究热点之一。应用臭氧、洗涤剂、高温或热水处理等物理、化学方法去除蔬菜、水果中残留农药已有一些报道^[1-3],Soon等在用臭氧培养豆芽的试验中发现,臭氧可有效降解豆芽上的农药^[4]。Hwang等用臭氧降解苹果上的代森锰锌^[5],章维华等研究了臭氧降解大白菜中农药残留^[6]。唐晓伟等比较了不同洗涤方式对蔬菜中有机磷农药的移除^[7],张存政等研究了不同处理方式对叶菜中高效氯氰菊酯的消解^[8]。

目前我国难以在短期内从源头解决农药残留超标问题,为保障消费者身心健康和生命安全,采取技术手段降解农产品中的残留农药是一项可采用的应急措施。为此,作者研究了蔬菜中残留农药去除方法不同组合,优化筛选出一种简单有效的去除方法,能有效降低蔬菜中农药残留量。

1 材料与方 法

1.1 农药与试剂

1.1.1 农药标准品 毒死蜱,99.5%,浙江大学环境毒理研究所惠赠;乙炔菌核利(农利灵),99.0%,Riedel-Dehaën公司;三唑酮,92.6%,国家农药质检中心(北京);百菌清,99.0%,安徽省化学工业研究院惠赠。

1.1.2 农药制剂与试剂 48%毒死蜱乳油,上海秦禾集团有限公司;50%农利灵干悬浮剂,巴斯夫贸易(上海)有限公司;75%百菌清可湿粉剂,江阴市利港精细化工厂;15%三唑酮可湿性粉剂,上海开联化工有限公司。

乙酸乙酯、石油醚、丙酮、无水硫酸钠等均为分析纯。

1.2 试验材料

黄瓜、番茄、小青菜、四季豆、空心菜和甘蓝均从菜市场购买。

1.3 仪器设备

Agilent6890气相色谱仪,具⁶³Ni电子捕获检测器,美国安捷伦科技有限公司。N-EVAPTM-112氮吹仪,Organomation Associate, Inc;SQ2119多功能食品加工机,上海帅佳电子科技有限公司;KQ100超声波清洗器,昆山市超声波仪器有限公司。FSJ-220G果蔬杀菌农药降解机,中奥环保高科技有限责任公司。臭氧产量230 mg·h⁻¹。

1.4 试验方法

1.4.1 蔬菜农药处理 将从市场上购买的新鲜蔬菜洗净,用吸水纸吸干表面水。将清洗过的蔬菜用4种农药稀释液,浸泡5 min,取出自然晾干,于室温放置12 h,待用。

4种农药的稀释倍数分别为,48%毒死蜱乳油1 000倍,50%农利灵干悬浮剂1 000倍,75%百菌清可湿性粉剂500倍,15%三唑酮可湿性粉剂1 500倍。

1.4.2 残留去除方法的优化 选择臭氧处理时间、浸泡时间、漂洗次数、添加其它物质种类等4因素,每因素设5水平,按L₂₅(5⁶)正交表设计,筛选残留去除的优化处理条件,具体设计见表2。

取经农药处理的黄瓜,分别浸入处理液进行去除农药残留处理。将漂洗后的黄瓜用吸水纸吸干表面水,待提取、检测。

同时取未经去除处理的黄瓜样品作为对照,每处理重复3次。

1.4.3 不同蔬菜农药残留去除处理方法 量取20 mL食醋,加入自来水至1 L,取经农药处理的蔬菜样品约150 g,整体浸入食醋液中,通入臭氧处理20 min,停止通臭氧,继续浸泡25 min,取出蔬菜样品,用自来水漂洗2次,每次1 min。用吸水纸吸干表面水,待提取、检测。

同时取未经去除处理的蔬菜样品作为对照,每处理重复3次。

1.4.4 提取方法 取蔬菜样品100 g,用多功能食品加工机匀浆,从中准确称取蔬菜匀浆10 g,加入20 mL乙酸乙酯、10 g无水硫酸钠,于超声波水浴中振荡提取5 min,过滤,滤液经无水硫酸钠脱水,用乙酸乙酯定容至25 mL,从中移取0.5 mL于5 mL容量瓶中,用氮吹仪吹至近干,用石油醚溶解并定容至5 mL,待气相色谱检测。

每处理重复3次。

1.4.5 添加回收率测定 在黄瓜样品中,添加4种农药标准品溶液,使添加浓度为0.1、1.0、5.0 mg·kg⁻¹,摇匀,静置平衡30 min,按1.4.4方法提取,气相色谱检测,计算添加回收率。

1.5 气相色谱检测

Agilent6890气相色谱仪,具⁶³Ni电子俘获检测器(GC-μECD)。

色谱柱:HP-1,30 m×0.32 mm×0.25 μm毛细管柱。

操作条件:检测器温度320℃;进样口温度260℃;程序升温60℃,保持2 min,以30℃·min⁻¹

升温至 180℃; 5℃ · min⁻¹ 升温至 200℃, 保持 10 min; 15℃ · min⁻¹ 升温至 260℃, 保持 6 min。载气为高纯氮气, 1.5 mL · min⁻¹。

此条件下 4 种农药的保留时间分别约为百菌清 9.55 min、乙烯菌核利 10.37 min、三唑酮 11.23 min 和毒死蜱 11.34 min。

1.6 结果计算

$$\text{农药残留去除率}(D): D/\% = \frac{R_c - R_t}{R_c} \times 100,$$

式中, R_c 为对照样品残留量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, R_t 为处理样品残留量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

正交试验结果采用 Minitab Release 14.13 统计

软件处理。

2 结果与分析

2.1 检测方法的准确度、精密度和灵敏度

在黄瓜中添加浓度为 0.1、1.0、5.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 4 种农药, 添加回收结果及最低检测限见表 1, 气相色谱图见图 1。由表中数据可以看出, 4 种农药在 3 个添加浓度水平下, 添加回收率均在 80% ~ 110% 间, 相对标准偏差低于 20%, 符合农药残留分析要求。4 种农药在给定的检测条件下, 分离良好, 能准确定性、定量测定, 最低检测限满足检测要求。

表 1 4 种农药的添加回收率与最低检测限

Table 1 Recoveries and LODs of 4 kinds of pesticides

农药 Pesticide	添加浓度/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Spiked level	平均回收率/% Average recovery	RSD/%	LOD/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
百菌清 Chlorothalonil	0.1 ~ 5.0	85.24 ~ 98.73	6.54 ~ 10.86	0.10
毒死蜱 Chlorpyrifos	0.1 ~ 5.0	100.47 ~ 101.81	11.34 ~ 18.51	0.40
三唑酮 Triadimefon	0.1 ~ 5.0	89.06 ~ 102.75	8.12 ~ 11.89	0.30
农利灵 Vinclozolin	0.1 ~ 5.0	88.90 ~ 92.62	3.56 ~ 11.83	0.40

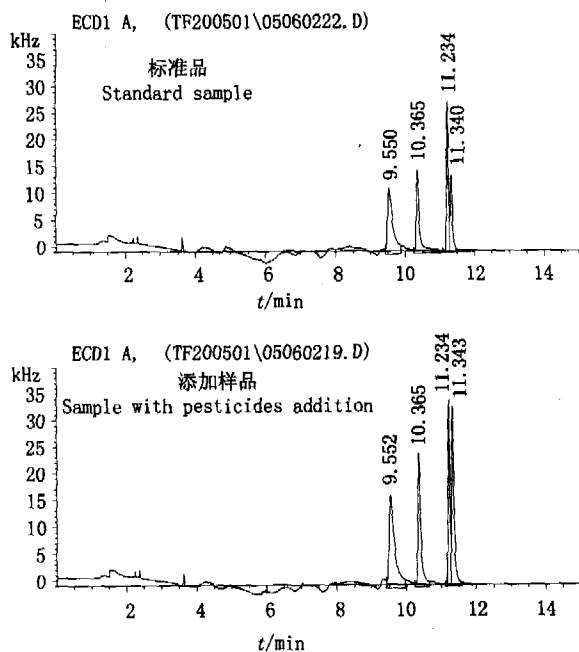


图 1 4 种农药气相色谱图

Figure 1 GC chromatogram of 4 kinds of pesticides

2.2 去除处理方法的优化

按照 $L_{25}(5^6)$ 正交表设计的试验结果见表 2, 由表中可以看出, 未经去除处理的黄瓜中, 4 种农药的残留量分别为毒死蜱 15.33 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、三唑酮为

5.25 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、百菌清 61.92 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和农利灵 9.41 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。经过不同组合的去除处理, 4 种农药在黄瓜中的残留量均有不同程度减少, 毒死蜱去除率为 26.61% ~ 77.98%, 三唑酮去除率为 8.10% ~ 62.86%, 百菌清去除率为 75.26% ~ 95.25%, 农利灵去除率为 16.45% ~ 79.45%。

采用不同处理组合, 农药残留去除效果存在差异, 对正交结果进行直观分析, 极差见表 3。由极差分析结果可以看出, 对于毒死蜱, 影响去除效果的因素大小依次为浸泡时间 > 添加剂类型 > 漂洗次数 > 臭氧处理, 其去除处理的最佳组合为在自来水中添加 2% 洗涤剂或食醋或食用碱 (三者差异不显著), 将黄瓜在其中浸泡 25 min, 不用臭氧处理, 然后取出用自来水漂洗 4 次, 每次 1 min。

对于三唑酮, 影响去除效果的因素大小依次为浸泡时间 > 添加剂类型 > 漂洗次数 > 臭氧处理, 其去除处理的最佳组合为在自来水中添加 2% 食用碱, 将黄瓜在其中浸泡 20 min, 臭氧处理 20 min, 然后取出用自来水漂洗 4 次, 每次 1 min。

对于百菌清, 影响去除效果的因素大小依次为添加剂类型 > 漂洗次数 > 臭氧处理 > 浸泡时间, 对其去除最佳组合为加 2% 洗涤剂, 将黄瓜在其中浸泡 20 min, 臭氧处理 20 min, 然后取出用自来水漂洗

4次,每次1 min。

对于农利灵,影响去除效果的因素大小依次为添加剂类型>臭氧处理>浸泡时间>漂洗次数,其去除处理的最佳组合为在自来水中添加2%食用碱,将黄瓜在其中浸泡20 min,臭氧处理20 min,然后取出用自来水漂洗4次,每次1 min。

取4种农药去除率平均值,进行极差分析,影响去除效果的因素大小依次为添加剂类型>浸泡时间>臭氧处理>漂洗次数,去除效果优化组合为2%食醋或食用碱水溶液,用臭氧处理20 min,继续浸泡25 min,用自来水漂洗2次,每次1 min。

2.3 不同种类蔬菜残留农药去除效果

按照4种农药平均去除效果确定的最佳组合,比较了不同蔬菜中4种农药残留的去除效果。结果由表4可以看出,四季豆、番茄、空心菜、甘蓝和小青菜等5种蔬菜中,毒死蜱去除率为41.14%~75.71%、三唑酮为36.98%~67.08%、百菌清为22.59%~88.72%、农利灵为29.86%~90.17%。

同样条件下,5种蔬菜中,农药平均去除率依次为四季豆>小青菜>甘蓝>空心菜>番茄;从蔬菜类别上看,农药残留去除效果为菜豆类>叶菜类>茄果类蔬菜,这与不同蔬菜表面结构及表面积大小有关。

表2 不同处理方法对黄瓜上残留农药去除结果的影响

Table 2 Removal effects of 4 kinds of pesticide residues in cucumber

序号 No.	项目 Items				去除率/% Removal rate			
	A	B	C	D	毒死蜱 Chlorpyrifos	三唑酮 Triadimefon	百菌清 Chlorothalonil	农利灵 Vinclozolin
1	0	5	1	1	44.06	19.05	87.85	46.78
2	0	10	2	2	58.17	44.29	90.92	64.67
3	0	15	3	3	56.21	8.10	77.31	17.91
4	0	20	4	4	77.98	62.86	91.20	64.27
5	0	25	5	5	75.86	48.10	92.83	58.29
6	5	5	2	3	54.23	19.05	78.25	16.84
7	5	10	3	4	53.47	40.32	83.28	16.45
8	5	15	4	5	40.69	30.32	86.58	35.44
9	5	20	5	1	70.81	51.59	92.58	65.29
10	5	25	1	2	71.73	53.49	85.65	62.89
11	10	5	3	5	27.70	24.76	87.35	54.84
12	10	10	4	1	74.78	40.87	93.63	53.68
13	10	15	5	2	59.50	30.95	91.98	55.63
14	10	20	1	3	70.65	45.40	75.26	42.61
15	10	25	2	4	76.63	45.40	75.30	50.58
16	15	5	2	2	69.67	57.94	92.18	72.72
17	15	10	3	3	26.61	26.67	79.51	43.81
18	15	15	4	4	57.87	33.02	87.83	56.34
19	15	20	5	5	47.11	45.40	93.63	70.86
20	15	25	1	1	78.75	58.10	95.25	79.45
21	20	5	5	4	59.83	46.83	89.14	66.44
22	20	10	1	5	47.65	25.00	81.73	52.44
23	20	15	2	1	67.06	14.44	89.61	52.18
24	20	20	3	2	65.75	49.84	89.00	70.95
25	20	25	4	3	54.88	33.33	85.36	61.65
CK	农药残留量/mg·kg ⁻¹ Pesticide residues				15.33	5.25	61.92	9.41

注:A为臭氧处理时间/min;B为浸泡时间/min;C为漂洗次数,即每次漂洗1 min;D为添加剂种类,即1.洗涤剂,2.食用碱,3.竹醋,4.食醋,5.淀粉。

Note:A,Time of ozone treatment (min);B,Soaking time (min);C,Rinse times;D,Adjuvant,i.e.1.scour,2.edible alkali,3.bamboo vinegar,4.vinegar,5.strach.

表 3 4 种农药残留去除效果的极差

Table 3 Differences of removal ratio of 4 kinds of pesticide residues

农药 Pesticide	水平 Level	臭氧处理 Ozone treatment	浸泡时间 Soaking time	漂洗 Rinse	添加剂 Adjuvant
毒死蜱 Chlorpyrifos	1	62.46	51.10	58.39	67.09
	2	58.19	52.14	60.64	64.96
	3	61.85	56.27	56.38	52.52
	4	56.00	66.46	63.60	65.16
	5	59.03	71.57	58.52	47.80
	极差 Range		6.45	20.47	7.22
三唑酮 Triadimefon	1	36.48	33.53	35.19	36.81
	2	38.95	35.43	33.72	47.30
	3	37.48	23.37	36.22	26.51
	4	44.23	51.02	45.06	45.69
	5	33.89	47.68	40.83	34.72
	极差 Range		10.34	27.65	11.35
百菌清 Chlorothalonil	1	88.02	86.95	83.66	91.78
	2	85.27	85.81	85.54	89.95
	3	84.70	86.66	86.44	79.14
	4	89.68	88.33	89.79	85.35
	5	86.97	86.88	89.21	88.42
	极差 Range		4.98	2.52	6.13
农利灵 Vinclozolin	1	50.38	51.52	52.21	59.48
	2	39.38	46.21	51.03	65.37
	3	51.47	43.50	47.92	36.56
	4	64.64	62.80	57.55	50.82
	5	60.73	62.57	57.89	54.37
	极差 Range		25.25	19.30	9.97

表 4 优化方法对不同种蔬菜农药残留去除率的比较

Table 4 Removal effects of pesticide residues in different vegetables

蔬菜 Vegetables	处理前农药残留量/mg · kg ⁻¹ Residue of unrinsed vegetables				处理后农药残留量/mg · kg ⁻¹ Residue of rinsed vegetables				去除率/% Removal rates			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
	四季豆 Kidney bean	2.98	17.13	35.83	23.37	0.94	5.64	4.04	4.67	68.49	67.08	88.72
番茄 Tomato	1.46	3.01	2.77	6.27	0.86	1.29	2.14	3.10	41.14	57.20	22.59	50.53
空心菜 Water convolvulus	11.71	16.74	41.67	17.48	4.15	10.55	21.84	12.26	64.56	36.98	47.58	29.86
甘蓝 Cabbage	4.99	6.90	27.83	33.39	0.81	2.85	9.08	6.63	75.71	58.70	67.37	80.16
小青菜 Green cabbage	15.53	5.73	81.67	81.67	4.48	2.53	14.48	8.03	71.18	55.90	82.28	90.17

I. 毒死蜱 Chlorpyrifos; II. 三唑酮 Triadimefon; III. 百菌清 Chlorothalonil; IV. 农利灵 Vinclozolin

表 5 不同臭氧处理方式对农药去除率的影响

Table 5 Effects of different treatments on removal ratios

%

处理方式 Treatment	毒死蜱 Chlorpyrifos	三唑酮 Triadimefon	百菌清 Chlorothalonil	农利灵 Vinclozolin
敞口 Opened	65.75	13.49	87.81	50.19
密封 Sealed	86.68	69.37	93.98	66.91
无臭氧 No ozone	57.65	8.57	87.19	28.70
清水 Water only	55.48	4.60	80.24	15.68

注:表中数据为 3 次重复的平均去除率。

Note: The data in the table are the average removal ratios of three replication.

2.4 臭氧不同处理方式对农药去除效果的影响

为获得去除效果好的处理方式,评价臭氧对去除农药残留的贡献,比较了2%食醋溶液中不同臭氧处理方式下残留农药的去除率,结果见表5。由表5可以看出,臭氧对农药残留去除率有较大的影响,未用臭氧降解的处理,4种农药的去除率均显著低于用臭氧降解的处理,臭氧对4种农药去除效果的影响次序为农利灵>毒死蜱>三唑酮>百菌清。臭氧处理时容器是否封口,对结果也有较大影响,密封的处理,4种农药的去除率均高于敞口的处理,这对于三唑酮和毒死蜱表现得更突出,不同处理方式对结果的影响次序为三唑酮>毒死蜱>农利灵>百菌清。

表5结果还表明,食醋对4种农药残留去除有一定的作用,这种影响的次序为农利灵>毒死蜱>三唑酮>百菌清。

3 讨论

在机理上,蔬菜中残留农药的去除存在两种完全不同的方式,其一是残留农药发生降解,分解为母体化合物以外的降解产物,即化学去除;其二是残留农药由蔬菜中转移至清洗液,农药本身并未发生变化,即物理去除。一般情况下,这两种移除方式会同时存在,至于以哪种方式为主,显然与农药理化性质及处理方法有关。本试验结果表明,不同处理因素组合对4种残留农药去除效果存在差异,但这种差异在不同农药中表现不同,排列次序为三唑酮(54.76%)>农利灵(51.54%)>毒死蜱(51.05%)>百菌清(19.99%)。出现这种现象的原因主要是因为百菌清极易水解^[9],它从蔬菜中的去除应以化学降解为主。对另外3种农药的去除机理,尚待进一步研究。

臭氧处理是现在应用较多的一种降解农药的手段。臭氧是一种强氧化剂,主要使农药分子化学键断裂,生成小分子产物挥发或溶于水中。值得注意的是,有些农药尽管发生了降解,其降解产物同样具有毒性甚至有毒性超过母体化合物的现象。臭氧处理是否存在形成毒性更大的降解产物,还有待深入研究。

参考文献:

- [1] Krieger R I, Brutsche-Keiper P, Crosby H R, et al. Reduction of pesticide residues of fruit using water only or plus fit (tm) fruit and vegetable wash [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2003, 70: 213-218.
- [2] 王多加, 胡祥娜, 禹绍周, 等. 臭氧对蔬菜中农药残留降解效果的研究 [J]. 现代科学仪器, 2003 (6): 47-49.
- [3] 宗荣芬, 梅建新, 刘文卫. 去除蔬果中农药残留的方法研究 [J]. 职业与健康, 2004, 20 (10): 8-9.
- [4] Soon Dongkim, H-Doo Kim, Mee-Zapark, et al. Effect of ozone water on pesticides residual contents of soybean sprouts during cultivation [J]. Korean J Food Sci Technol, 2000, 32 (2): 277-283.
- [5] Eun-Sun Hwang, Jerry N Cash, Matthew J Zabik. Postharvest treatments for the reduction of meconzeb in fresh apples [J]. J Agric Food Chem, 2001 (49): 3127-3132.
- [6] 章维华, 陈道文, 杨红, 等. 用臭氧降解蔬菜中的残留农药 [J]. 南京农业大学学报, 2003, 26 (3): 123-125.
- [7] 唐晓伟, 何洪巨, 李武. 蔬菜上有机磷农药残留及洗涤的影响 [J]. 现代仪器, 2003 (4): 29-32.
- [8] 张存政, 骆爱兰, 王冬兰, 等. 消解法去除食用叶菜中高效氯氰菊酯残留方法的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2004, 24 (1): 196-200.
- [9] 李学德, 花日茂, 岳永德, 等. 百菌清水解的影响因素研究 [J]. 安徽农业大学学报, 2004, 31 (2): 131-134.