

◆ 残留与环境 ◆

不同清洗方法对蔬菜中克百威和腐霉利的去除效果研究

尹丽颖, 宋 洋, 曹劲宏, 卢 颖

(北京市怀柔区农产品质量安全综合质检站, 北京 101400)

摘要: 为了比较1%小苏打溶液浸泡加冲洗、目前市面主流的电解水技术原理便携式果蔬清洗机和普通清水冲洗方法对农药残留的去除效果, 本研究采用气相色谱法和高效液相色谱法分别测定经3种不同清洗方式处理后果菜和叶菜类蔬菜中克百威和腐霉利2种农药的残留量, 分析并比较农药去除效果。试验结果表明, 清水冲洗、1%小苏打溶液浸泡加冲洗和便携式果蔬清洗机清洗对蔬菜中2种农药的平均去除率分别是45.00%、41.34%和50.90%, 3种方式均对腐霉利去除效果更好。农药残留去除效果与清洗方式、农药种类和蔬菜种类都有关, 因此, 在日常的生活中, 需要根据蔬菜种类等情况选择合适的清洗方式, 在不同清洗方式的去除效果间差异并不显著时, 清水冲洗是最经济实惠的选择。

关键词: 清洗方法; 克百威; 腐霉利; 蔬菜; 农药残留; 去除效果

中图分类号: TS 201.6 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2022.04.008

Study on the Removal Efficiency of Carbofuran and Procymidone in Vegetables by Different Cleaning Methods

YIN Liying, SONG Yang, CAO Jinhong, LU Ying

(Beijing Huairou District Quality and Safety of Agro-products Inspection Station, Beijing 101400, China)

Abstract: To compare the removal efficiency of pesticide residues by soaking and rinsing 1.0% sodium bicarbonate solution, the current mainstream electrolytic water technology principle of portable fruit and vegetable washing machine and ordinary water rinsing method, GC and HPLC were used to determine the residues of carbofuran and procymidone in tomato and leafy vegetables after three different cleaning methods, and the removal effects were calculated and compared. The results showed that the average removal rates of two pesticides in vegetables by three cleaning methods were 45.00%, 41.34% and 50.90%, respectively. The pesticides of the best removal efficiency by the 3 cleaning methods was procymidone. The removal effects of pesticide residues were related to cleaning methods, pesticide types and vegetable types. In daily life, it is necessary to choose the appropriate cleaning method according to the type of vegetables, etc. In the case that the advantages of the cleaning method are not particularly significant, washing with water is the most economical choice.

Key words: cleaning method; carbofuran; procymidone; vegetables; pesticide residue; removal efficiency

我国蔬菜产量丰盛, 品种繁多, 主要可以分为叶菜类、果菜类、根茎类等几大类。其中叶菜类和果菜类蔬菜在生长期内容易发生病虫害, 为保产保质须适时施药。然而农药不合理的施用会导致蔬菜农药残留量超标, 从而对消费者健康带来危害。为了

去除蔬菜中的农药残留, 清洗是最常用的处理方式, 研究不同清洗方法对蔬菜中农药残留的去除效果具有重要的现实意义。已有相关试验表明: 家庭中采用1%小苏打溶液浸泡10 min以上, 并用自来水冲洗干净, 可有效去除敌敌畏的含量, 使用蔬菜清洗

收稿日期: 2022-05-12

作者简介: 尹丽颖(1987—), 女, 北京人, 硕士, 农艺师, 从事农产品质量安全检测工作。E-mail: yinliying0405@163.com

机也可有效去除有机磷类农药残留^[1-3],但碱液和家用清洗机对其他类别农药去除效果的研究还较少,市面上所售蔬菜清洗机去除农残效果试验多以果菜为检测基质,对现实中农残较易超标的叶菜类蔬菜的研究鲜有报道。本研究分别选择有机氯和氨基甲酸酯类农药在蔬菜中超标率较高的腐霉利、克百威作为清洗对象,以果菜类和叶菜类超标率较高的樱桃番茄和菠菜为基质,采用气相色谱法、高效液相色谱法测定蔬菜中农药残留量^[4],比较已经试验验证的家庭中常用较优的清洗方式(1%小苏打溶液浸泡加冲洗)和目前市面主流的电解水技术原理便携式果蔬清洗机与普通清水冲洗方法对农药残留的去除效果,确定最优去除农药的清洗方法,以期对降低蔬菜中农药残留,为消费者日常生活的蔬菜食用安全提供指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 仪器与试剂

配ECD检测器气相色谱仪、高效液相色谱仪(配柱后衍生系统和荧光检测器),日本岛津公司;电子分析天平,上海菁海仪器有限公司;组织捣碎机,德国博朗公司;高速组织分散器,德国IKA公司;固相萃取装置,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;氮吹仪,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;涡漩式混合器,德国普迈公司;旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;便携式果蔬清洗机(电解水原理,5V/8W),小米有品科技有限公司。

腐霉利、克百威(农药标准品),农业农村部环境质量测试中心(天津);乙腈、丙酮、甲醇、正己烷(色谱纯),美国霍尼韦尔公司;氯化钠(分析纯,140℃烘烤4 h),国药集团化学试剂上海有限公司;滤膜(0.22 μm,有机溶剂膜)、固相萃取柱(弗罗里矽柱1 000 mg/6 mL、氨基柱500 mg/6 mL),日本岛津公司;氢氧化钠溶液(0.5 mol/L)、OPA稀释溶液、邻苯二甲醛(色谱纯)、巯基乙醇(色谱纯),英国Pickering公司;腐霉利原药(95.0%)、克百威原药(98.4%),东莞市泓信生物科技有限公司;小苏打,市售。

1.1.2 样品

樱桃番茄、菠菜采样于北京市怀柔区某蔬菜生产基地,未喷施过任何农药。

1.2 试验方法

1.2.1 蔬菜农药残留模型制备

将克百威、腐霉利原药用丙酮溶解后,经自来

水(16℃)稀释制成混合农药浸泡液。

将同样质量的菠菜、樱桃番茄去除泥土和腐烂部分,同时完全浸泡至上述混合农药浸泡液中,浸泡20 min,浸泡过程中每5 min翻动一次蔬菜,确保蔬菜完全染毒。浸泡结束后,将蔬菜捞出,置于通风厨中沥干表面水分,用塑封袋包装密封后放置于4℃冰箱中冷藏24 h,制成食品安全国家标准食品中农药最大残留量中规定的最大残留限量^[5](番茄:克百威0.02 mg/kg、腐霉利2 mg/kg;菠菜:克百威0.02 mg/kg、腐霉利10 mg/kg)至少3倍以上的农残超标蔬菜模型^[6]。

1.2.2 不同清洗处理

对照组(不清洗):采用四分法取上述农残蔬菜约200 g,用组织捣碎机打碎,混匀,待测。

清水冲洗:采用四分法取上述剩余农残蔬菜约200 g,置于室温的自来水下揉搓冲洗1 min,冲洗过程中样品不断翻转,以保证样品各部分能平均地接触到水流,无菌纱布吸干表面水分,用组织捣碎机打碎,混匀,待测。

1%小苏打溶液浸泡冲洗:采用四分法取上述剩余农残蔬菜约200 g,用1%小苏打溶液浸泡10 min后用自来水冲洗1 min,无菌纱布吸干表面水分,用组织捣碎机打碎,混匀,待测。

便携式果蔬清洗机清洗:采用四分法取上述剩余农残蔬菜约200 g,用便携式果蔬清洗机按说明书清洗,注入3 L自来水,将主机置于洗菜盆,保持主机水平向上,置于容器底部,放入上述待洗蔬菜,打开开关,运行清洗机标准程序,清洗过程中不断搅拌。清洗机清洗完毕静置10 min后用自来水冲洗1 min,无菌纱布吸干表面水分,用组织捣碎机打碎,混匀,待测。

1.2.3 样品前处理

分别准确称取上述清洗处理样品及对照组(不清洗)样品25.0 g试样放入匀浆机中,加入50 mL乙腈,在匀浆机中高速匀浆2 min后用滤纸过滤,滤液收集到装有5~7 g氯化钠的100 mL具塞量筒中,收集滤液40~50 mL,盖上盖子,剧烈震荡1 min,在室温下静置30 min。

从具塞量筒中分别吸取2份10 mL乙腈,分别放入150 mL锥形瓶,在旋转蒸发仪45℃水浴加热,蒸发至近干,1份加入2 mL正己烷,待净化;1份加入2 mL甲醇-二氯甲烷(1:99,V:V)溶解残渣,待净化;将上述正己烷备用液过活化后的弗罗里矽柱,用5 mL丙酮-正己烷(10:90,V:V)冲洗后过柱2

次,收集洗脱液,在水浴温度50℃条件下氮吹蒸发至小于5 mL,用正己烷定容至5.0 mL,在涡旋混合器上混匀,气相色谱仪(ECD检测器)待测。将上述甲醇-二氯甲烷备用液过活化后的氨基柱,用2 mL 甲醇-二氯甲烷(1:99,V:V)冲洗后过柱2次,收集洗脱液,在水浴50℃条件下氮吹蒸发至近干,用甲醇定容至2.5 mL,在涡旋混合器上混匀后过0.22 μm 滤膜,高效液相色谱仪待测。

1.2.4 仪器检测条件

气相色谱(配ECD检测器):柱温:150℃保持2 min,6℃/min升至270℃保持18 min;进样口温度:250℃;检测器温度:300℃;色谱柱流量:1.40 mL/min,色谱柱Intertcap1:0.25 μm×0.25 mm×30 m。高效液相色谱:流动相:甲醇、水、OPA 稀释溶液、0.05 mol/L NaOH;柱温箱温度:50℃;水解温度:100℃;波长:激发330 nm;发射465 nm。

1.2.5 数据处理

试验采用外标法定量,利用Excel数据表整理和计算相关数据,制作统计图表。参照NY/T 761—2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》^[4]方法,将上述处理过的样品经过测定,得到峰面积,按式(1)计算样品中农药残留量,mg/kg,并按式(2)计算不同洗涤方式各种农药的去除率。

$$w = \frac{V_1 \times A \times V_3 \times \rho}{V_2 \times A_s \times m} \quad (1)$$

式中: ρ 为标准溶液中农药的质量浓度,mg/L; A 为样品溶液中被测农药的峰面积,mAU·min; A_s 为农药标准溶液中被测农药的峰面积,mAU·min; V_1 为提取溶剂总体积,mL; V_2 为吸取出用于检测的提取溶液的体积,mL; V_3 为样品溶液定容体积,mL; m 为试样的质量,kg。

$$\text{去除率}/\% = \left(1 - \frac{\text{清洗组农药浓度}}{\text{未清洗组农药浓度}}\right) \times 100 \quad (2)$$

2 结果与分析

2.1 不同清洗方式对不同蔬菜中克百威残留的去除效果

克百威在2种蔬菜中经不同清洗方式后的去除效果如图1所示。从图1可看出,不同清洗方式对克百威的去除率受蔬菜种类的影响,叶菜的去除率明显高于果菜,去除率相差约1.9~3.6倍。樱桃番茄经3种清洗方式清洗后,克百威的去除率分别为18.93%、19.87%和14.83%,其中1%小苏打溶液浸泡

冲洗方式对樱桃番茄的克百威去除率最高,但与清水冲洗方式相比优势并不明显。菠菜经3种清洗方式清洗后,克百威的去除率分别为40.96%、37.95%和53.19%,其中便携式果蔬清洗机清洗方式对菠菜上的克百威去除率最高,相较于其他2种清洗方式优势明显。

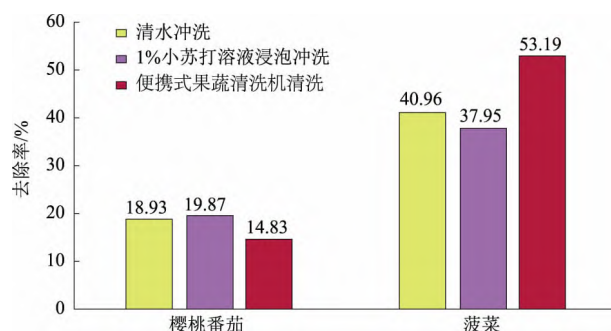


图1 不同清洗方式对克百威的去除效果

2.2 不同清洗方式对不同蔬菜中腐霉利残留的去除效果

腐霉利在2种蔬菜中经不同清洗方式后的去除效果如图2所示。不同清洗方式对腐霉利的去除率受蔬菜种类的影响,对于清水冲洗和1%小苏打溶液浸泡冲洗方式果菜明显高于叶菜,便携式果蔬清洗机清洗方式叶菜明显高于果菜,去除率相差约1.35倍。樱桃番茄经3种清洗方式清洗后,腐霉利的去除率分别为70.36%、64.32%和57.75%,其中清水冲洗方式去除率最高。菠菜经3种清洗方式清洗后,腐霉利的去除率分别为49.77%、43.19%和77.82%,其中便携式果蔬清洗机清洗方式去除率最高,相较于其他2种清洗方式优势明显。

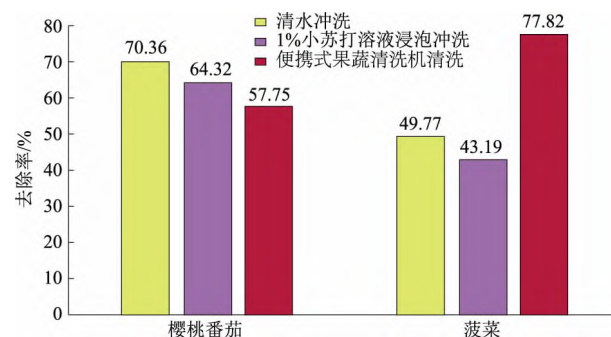


图2 不同清洗方式对腐霉利的去除效果

2.3 不同清洗方式对不同农药在同种蔬菜中残留的去除效果

不同清洗方法均对腐霉利的去除效果较好,去除率在菠菜中最高,可达77.82%;2种药剂去除效果相比,对克百威的去除效果较差,其中樱桃番茄中

的克百威去除率最低,仅14.83%;同种条件下2种农药去除率在樱桃番茄中相差较大,腐霉利去除率是克百威去除率的3.2~3.9倍。

清水冲洗方式对不同蔬菜中2种农药的平均去除率分别为44.65%和45.36%;1%小苏打溶液浸泡冲洗方式对不同蔬菜中2种农药的平均去除率分别为42.10%和40.57%,略低于清水冲洗;便携式果蔬清洗机清洗方式对不同蔬菜中2种农药的平均去除率

分别为36.29%和65.50%,对菠菜中农药残留去除效果优势明显;3种清洗方式对2种蔬菜中2种农药的总平均去除率为45.00%、41.34%和50.90%。

2.4 质控结果

对上述清洗处理样品及对照组(不清洗)样品进行农药残留检测,3个试验室检测样品的相对标准偏差(RSD)均≤19%,符合实验室间再现性要求,结果满意,质控有效,具体结果见表1。

表 1 3 个样品检测结果及评价汇总表

样品	处理方式	克百威残留量/(mg·kg ⁻¹)			RSD/%	腐霉利残留量/(mg·kg ⁻¹)			RSD/%
		样品1	样品2	样品3		样品1	样品2	样品3	
菠菜	浸泡不清洗	1.47	1.56	1.66	6.08	602	460	426	18.82
	清水冲洗	0.886	1.09	0.980	10.36	254	281	214	13.50
	1%小苏打溶液浸泡冲洗	0.982	0.971	1.03	3.16	294	272	242	9.69
	便携式果蔬清洗机清洗	0.755	0.949	0.777	12.84	103	134	94.5	18.82
樱桃番茄	浸泡不清洗	0.054 2	0.073 1	0.063 4	14.87	16.2	14.4	11.1	18.61
	清水冲洗	0.045 5	0.054 0	0.051 4	8.66	3.53	4.06	3.29	10.86
	1%小苏打溶液浸泡冲洗	0.044 1	0.049 7	0.050 8	7.45	3.09	3.95	3.96	13.62
	便携式果蔬清洗机清洗	0.046 2	0.058 5	0.054 0	11.76	4.06	4.76	4.69	8.56

3 结论与思考

本研究采用气相色谱法和高效液相色谱法测定清水冲洗、1%小苏打溶液浸泡加冲洗和利用目前市面主流的电解水技术原理的便携式果蔬清洗机清洗3种不同方式,探究对模拟果菜和叶菜类蔬菜中农药残留的去除效果,发现3种不同清洗方式均能有效去除供试蔬菜中农药的残留,3种清洗方式对蔬菜中的克百威和腐霉利残留的平均去除率分别是45.00%、41.34%和50.90%,最好的方式是便携式果蔬清洗机,但相对而言,优势并不明显,且便携式果蔬清洗机清洗方式对果菜和叶菜类的农残去除效果差异较大,对于叶菜类蔬菜的农残去除效果优势明显,对于果菜类去除效果却均不如其他2种清洗方式。试验表明,不同农药在同等清洗条件下受蔬菜种类影响差异较大,叶菜中的克百威去除率明显高于果菜,去除率相差约1.9~3.6倍,而腐霉利的去除率在3种清洗条件下受蔬菜种类影响不明显,相差的去除率较稳定,约1.3~1.5倍。腐霉利在2种蔬菜中相同清洗条件下的去除率均高于克百威,除了与农药种类相关,是否与残留浓度呈正相关也需要做进一步的验证。

任何脱离剂量谈毒性都是没有意义的,如果农药去除率与残留浓度无关,按照本次试验结果,在蔬菜农药残留达到限量值^[9]的3倍以上,不管用怎样的清洗方式,都难以将农残去除至安全范围,如果

农药残留超限量在45%以内,无论哪种清洗方式均可以满足农产品食用安全性的要求;且本次试验只验证了2种蔬菜中的2种农药,对于其他类别农药是否成相同规律,也有待进一步验证。如已有文献表明,对于有机磷类农药,碱液浸泡冲洗对农残平均去除率最高,但同类有机磷农药间不同种农药的去除率也有显著差别,清水冲洗对农残平均去除率为46%^[9],略高于本次试验结果。在日常的生活中,消费者不太可能得知所购蔬菜中含有哪类别农药,进而难以根据农药的种类选择清洗方式,只能根据农药平均去除率来选择清洗方式,在各种方式间优势不是特别显著的情况下,清水冲洗是最经济实惠的选择。

参考文献

[1] 边广, 李璐. 不同清洗方法对蔬菜农药残留去除效果研究[J]. 预防医学论坛, 2019, 25(6): 471-473.

[2] 刘炜, 刘行, 王艺多, 等. 清洗方法对葡萄中四种农药残留的去除效果分析[J]. 湖北农业科学, 2021, 60(17): 116-120.

[3] 王晓军. 比较分析不同清洗方法对东北常见蔬菜中残留有机磷农药的去除效果[D]. 延边: 延边大学, 2020.

[4] 中华人民共和国农业行业标准. NY/T 761—2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S]. 北京: 中国农业出版社, 2008.

[5] 中华人民共和国国家标准. GB 2763—2021 食品安全国家标准食品中农药最大残留量[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021.

[6] 尹丽颖, 曹劲宏, 宋洋, 等. 蔬菜农药残留模型样品制备研究[J]. 农产品质量与安全, 2022(3): 61-64; 68.

(责任编辑: 金兰)